



ЛОГИНОВА Мария Борисовна

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Калужском филиале федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент **Белов Юрий Сергеевич**

Официальные оппоненты: **Мелик-Шахназаров Владимир Алексеевич**
доктор физико-математических наук, в.н.с.,
НИЦ "Космическое материаловедение" ФИК
РАН

Горбунов Александр Константинович,
доктор физико-математических наук,
профессор, КФ МГТУ им. Н.Э.Баумана,
зав.кафедрой «Физика»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нацио-
нальный исследовательский технологичес-
кий университет «МИСиС», г.Москва

Защита состоится « 11 » декабря 2013 г. в 16⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.141.17 при ФГБОУ ВПО «Московский
государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу:
248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский
филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э.
по адресу: г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5.

Автореферат разослан « 08 » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



С.А.Лоскутов



2901

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Композиционные материалы широко применяются в различных производственных сферах. Современные технологии предъявляют высокие требования к свойствам и характеристикам конструкционных материалов, что обуславливает необходимость совершенствования известных и разработку новых композиционных материалов. В Калужском филиале МГТУ им. Н.Э. Баумана, под руководством д.т.н., профессора И.В. Федосеева, была разработана новая технология получения нитевидных кристаллов алмаза (НКА). Уникальные физико-химические свойства алмаза хорошо известны. С учетом относительно невысокой себестоимости возможного промышленного получения НКА, их применение в качестве армирующего материала представляется очень перспективным.

В классических моделях расчета механических характеристик композиционных материалов с неизбежностью принимается целый ряд упрощающих предположений, которые в значительной мере отдалают исследуемые вопросы от реальных ситуаций. В связи с этим, адекватное прогнозирование физических характеристик композиционных материалов требует проведения компьютерного моделирования соответствующих процессов.

Настоящая работа посвящена разработке моделей и методов исследования характеристик композиционных материалов и анализу влияния функционализации НКА на характеристики связывания их поверхности с полимерной матрицей.

Целями диссертационной работы являлись:

- построение физических моделей и методик моделирования процессов взаимодействия полимерной матрицы со свободной и функционализированной поверхностью НКА;
- исследование средствами моделирования процессов взаимодействия полимерной матрицы со свободной и функционализированной поверхностью НКА.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- разработана оригинальная нейро-классификационная модель (НКМ) для расчета взаимодействия молекул полимеров с поверхностью НКА;
- разработан программно-вычислительный комплекс, интегрирующий НКМ в программную среду AMBER для исследований процессов взаимодействия полимерной матрицы со свободной и функционализированной поверхностью НКА;
- методом составного резонансного пьезоэлектрического осциллятора, для образцов НКА с различными геометрическими

параметрами, определены физические и статистические характеристики механических свойств НКА;

- проведены аналитические расчеты и экспериментальные измерения механических характеристик композиционных материалов на основе полимерной матрицы, армированной НКА; показано, что классические подходы, основанные на априорном введении характеристик межкомпонентной связи дают неточные оценки механических свойств композиционного материала и не позволяют адекватно исследовать особенности взаимодействия полимерной матрицы с поверхностью НКА;
- для различных полимерных молекул проведено моделирование процессов их взаимодействия со свободной поверхностью НКА, получены основные характеристики данных процессов и проведен анализ их зависимости от геометрических параметров системы;
- проведено исследование влияния функционализации поверхности НКА на характеристики связывания полимерной матрицы с поверхностью НКА; для четырех групп хемосорбентов определены основные характеристики связывания молекул полимеров с поверхностью НКА и их зависимости от временных параметров системы и поверхностной концентрации хемосорбентов;
- установлено, что наилучшие характеристики связывания полимерных молекул с поверхностью НКА реализуются в случае функционализации поверхности фенильными группами с относительной пяти процентной плотностью поверхностного покрытия, что приводит к более чем четырех кратному улучшению показателей связывания.

Теоретическая и практическая ценность работы состоят в том, что в работе предложен новый подход к решению задачи взаимодействия полимерной матрицы со свободной и функционализированной поверхностью НКА на основе интеграции авторской нейроклассификационной модели в программно-вычислительную среду AMBER. Развитые в работе методы моделирования позволяют учитывать пространственно-геометрические характеристики системы, адекватно воспроизводить специфику межатомарного взаимодействия и более чем на порядок сокращать необходимые вычислительные ресурсы. Практическая ценность работы заключается также в том, что полученные в ней результаты и развитые методы могут быть использованы для количественного анализа широкого круга вопросов физики свободной поверхности, тонкопленочной техники и стимулируют постановку и

проведение новых вычислительных и экспериментальных исследований граничных межфазных взаимодействий.

Достоверность результатов работы обусловлена корректной постановкой задачи, применением математически обоснованных методов ее решения, сравнением результатов с известными аналитическими и экспериментальными данными.

На защиту выносятся следующие положения:

- нейро-классификационная модель расчета взаимодействия молекул полимеров с поверхностью НКА, основанная на методологии кластеризации и динамической реконфигурации РБФ нейросетей;
- методика моделирования процессов взаимодействия полимерных молекул со свободной и функционализированной НКА на основе интеграции и разработанной нейро-классификационной модели с молекулярно-динамическими методами;
- результаты исследования средствами моделирования процессов взаимодействия полимерной матрицы со свободной и функционализированной поверхностью НКА.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались на семи конференциях:

1. Общеуниверситетская научно-техническая конференция «Студенческая весна -2009» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2009).
2. 7-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (ВГУ, Суздаль, 2010);
3. Региональный конкурс молодежных инновационных научно-технических проектов по программе «У.М.Н.И.К.» (Обнинск, ФСР МФП НТС, 2011);
4. Региональных научно-технических конференциях «Наукоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе» (МГТУ им.Н.Э.Баумана, Москва, 2009, 2010);
5. Всероссийских научно-технических конференциях «Наукоемкие технологии, в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе» (МГТУ им.Н.Э.Баумана, Москва, 2009, 2012).

Публикации. Тема диссертации отражена в 15 научных работах, в том числе 4 статьи в журналах из Перечня ВАК РФ.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 133 страницах текста, содержит 52 рисунка, 16 таблиц, 162 библиографических названия.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, ее практическое значение, формулируются основные цели исследования и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы. В ней проводится рассмотрение и анализ результатов современных теоретических и экспериментальных исследований по разработке композиционных материалов на основе полимерных матриц, армированных углеродными волокнами и нанотрубками.

Вторая глава диссертации посвящена рассмотрению методических особенностей получения НКА и изучению их физических свойств. В соответствии с методикой, разработанной профессором И.В. Федосеевым, образование НКА происходит в результате деструкции карбонильных кластеров платины и палладия. Исследования структуры синтезируемых НКА методами катодolumинесценции и спектроскопией комбинационного рассеяния позволили получить распределения валентных углов и межатомных расстояний, которые свидетельствуют о преимущественной sp^3 -гибридизации углеродных связей синтезируемых НКА, характерной для монокристаллического алмаза. Наличие дисперсии в отмеченных распределениях свидетельствует о не полном совершенстве структуры синтезируемых НКА, что может в определенной степени проявиться в характеристиках их свойств. Исследование механических свойств НКА проводилось на основании методики составного резонансного пьезоэлектрического осциллятора. Пьезоэлектрический осциллятор состоял из пьезокварца, исследуемого образца и соединительного слоя, обеспечивающего акустический контакт. При приложении к кварцу знакопеременного электрического поля в нем возбуждаются механические колебания, которые через соединительный слой передаются образцу. Резонансный способ возбуждения колебаний, используемый в методе составного вибратора, позволяет варьировать амплитуду относительной деформации в стоячей волне в широких пределах, при этом оптимальным для составного пьезоэлектрического осциллятора является диапазон частот от 10 до 200 кГц.

На рис.1 представлены фотография, отвечающая первой резонансной частоте вынужденных колебаний (рис. 1(а)) и зависимости амплитуды колебаний свободного конца нитевидного кристалла А от частоты вибратора ν (рис. 1(а) – 1(ж)). Значения модуля Юнга E и соответствующие значения резонансных частот, отвечающих первой резонансной гармонике, для образцов характеризуемых различными значениями геометрических параметров приведены в табл. 1. На основании полученных результатов значение модуля Юнга синтезируемых НКА составило $E = (345 \pm 42)$ ГПа.

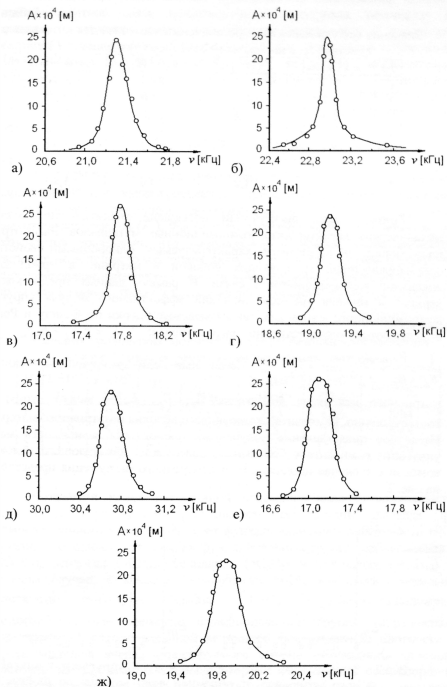


Рис.1. Зависимость амплитуды колебаний НКА от частоты

Таблица 1.

Значения модуля Юнга (E) и резонансных частот (ν) для нитевидных кристаллов, с поперечным сечением (h) и длиной (L)

№	$h \times 10^4$ [м]	$L \times 10^3$ [м]	$\nu \times 10^{-3}$ [Гц]	$E \times 10^{11}$ [Па]
1.	3,5	5,4	21,3	3,67
2.	2,7	4,6	23,0	3,89
3.	4,4	6,2	17,8	2,96
4.	3,7	5,7	19,2	3,34
5.	3,3	4,2	30,7	3,29
6.	3,7	6,1	17,1	3,51
7.	2,3	4,4	19,9	3,40

Третья глава диссертации посвящена аналитическим оценкам механических характеристик композиционных материалов. Рассмотрение проводилось для композитов, характеризующихся однородными свойствами однонаправленных армирующих волокон в матрице, в приближении идеальной межкомпонентной связи. В рамках данных предположений верхняя и нижняя границы значений эффективного модуля упругости композиционного материала, так называемые оценки по Фойгту и Рейссу, определяются соответственно выражениями: $E_c = E_f V_f + E_m V_m$ и

$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m}$, где V_f , V_m – объемные доли армирующего волокна и

матричного материала композита, E_c , E_f , E_m – модуль упругости, соответственно, композита, армирующего волокна и матричного материала. Наглядное представление полученных оценок, для зависимости модуля упругости композита от объемного содержания армирующего волокна в композите в случае продольного и поперечного нагружения представлены на рис. 2.

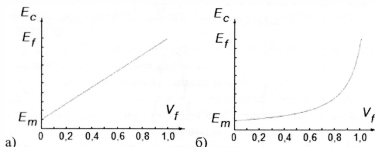


Рис.2. Зависимости эффективного модуля упругости композиционного материала от объемной доли волокна по Фойгту (а) и Рейссу (б)

Важным вопросом является правомерность приближения идеальной межкомпонентной связи композиционного материала, поскольку, как правило, скольжение между армирующим материалом и полимерной матрицей практически не наблюдается лишь при очень малых деформациях. Для анализа данного вопроса было проведено дополнительное экспериментальное исследование механических характеристик композиционных образцов, которые изготавливались на основе полиэтилена, армированного НКА. Образцы приготавливались в виде прямоугольных параллелепипедов, характеризующихся длиной L и поперечным сечением h . Испытания проводились путем возбуждения резонансных колебаний по методике составного пьезоэлектрического вибратора.

В табл.2 для композиционных образцов с различными параметрическими характеристиками, приведены значения продольного модуля Юнга полученные экспериментально (E_3) и на основании аналитических оценок (E_T). Фактически десятикратное расхождение данных результатов показывает, что приближение идеальной межкомпонентной связи композиционного материала, является достаточно грубым и адекватное прогнозирование физических свойств композиционных материалов требует проведения дополнительных исследований соответствующих процессов.

Таблица 2.

Значения продольного модуля Юнга (E) и резонансных частот (ν) для различных образцов композиционного материала

№	$h \times 10^3$ [м]	$L \times 10^3$ [м]	ν_f	$\nu \times 10^{-3}$ [Гц]	$E_3 \times 10^{-9}$ [Па]	$E_T \times 10^{-10}$ [Па]	$\Delta E = \frac{E_T - E_3}{E_3}$
1.	1,2	5,3	0,24	13,6	9,14	8,26	8,04
2.	0,9	5,1	0,29	12,1	10,34	9,97	8,64
3.	1,3	5,9	0,32	14,7	12,54	11,04	7,80

Четвертая глава диссертации посвящена анализу возможностей улучшения характеристик связывания на границе раздела фаз композиционного материала за счет функционализации поверхности НКА. Анализ проводился для четырех функциональных групп: карбоксильная ($-\text{COOH}$), этиловая ($-\text{CH}_3$), фенильная ($-\text{C}_6\text{H}_5$) и алкильная ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$). В каждом случае, в качестве поверхности НКА, выбиралась идеальная плоскость структуры алмаза $[\bar{1}10]$, а месторасположение хемосорбируемого элемента функциональной группы определялось случайным образом с заданной величиной поверхностной плотности ρ . Трансляционная ячейка моделируемого объема нитевидного кристалла состояла из 224 атомов углерода. Стороны ячейки вдоль осей координат выбирались равными $L_x H_x L$, $L=4 \cdot H=16 \cdot a \cdot \sin(\Theta/2)$, где a и Θ – параметры

решетки алмаза, соответственно равные 1,54Å и 1,9 рад. Моделируемый объем нитевидного кристалла формировался путем трансляции модельной ячейки в необходимых направлениях, с целью обеспечения исследуемой области соседними атомами в пределах диапазона влияния межатомарного потенциала взаимодействия. Полимерной матрицей композиционного материала являлся полиэтилен. Молекулы полиэтилена представлялись в двух модификациях с числом звеньев $n=12$ и $n=18$. В первом случае число атомов молекулы составляло 38 (12 атомов углерода и 26 атомов водорода), во втором – 56 (18 атомов углерода и 38 атомов водорода). Исследование межмолекулярных взаимодействий проводилось на основе градиента полной энергии, в молекулярно-динамическом приближении, на основе разработанного метода динамической кластеризации в нейросетевом базисе. Кинематические уравнения движения для взаимодействующих атомов решались на основе алгоритма Верлета, при этом временной шаг Δt выбирался равным 2фс; термодинамические условия ($T=300^\circ\text{C}$) поддерживать в соответствии с алгоритмом Берендсена. Поскольку при анализе исследуемых процессов межатомарные взаимодействия на расстояниях превышающих 2Å могут иметь существенное значение, анализ проводился на основе комбинированного потенциала, задаваемого соотношением:

$$E_{ij}(r_{ij}) = \varsigma(r_{ij})E_{ij}^{BT} + \xi(r_{ij})E_{ij}^{MM}(r_{ij}), \quad (1)$$

где E_{ij}^{BT} и $E_{ij}^{MM}(r_{ij})$ – соответственно потенциал Бреннера-Терсоффа и модифицированный потенциал Морзе.

В формализме суммирования по i - j связям потенциал Бреннера-Терсоффа имеет вид:

$$E_{ij}^{BT} = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})], \quad (2)$$

где V_R и V_A отталкивающая и притягивающая части взаимодействия:

$$V_R = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(c)}}{S_{ij} - 1} e^{-\left(\sqrt{2/S_{ij}} B_{ij} (r - R_v^{(c)})\right)} \quad (3)$$

$$V_A = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(c)} S_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\left(\sqrt{2/S_{ij}} B_{ij} (r - R_v^{(c)})\right)}, \quad (4)$$

где $D_y^{(e)}$ – глубина потенциальной ямы; S_y , β_y , $R_y^{(e)}$ – эмпирические параметры. Функция отсечения $f_y(r_y)$ имеет вид:

$$f_y(r_y) = \begin{cases} 1, & r < R_y^{(1)} \\ \left[1 + \cos \frac{\pi(r - R_y^{(1)})}{R_y^{(2)} - R_y^{(1)}} \right] \frac{1}{2}, & R_y^{(1)} < r < R_y^{(2)} \\ 0, & r < R_y^{(2)} \end{cases} \quad (5)$$

Для углеводородов, B_y – функция порядка связи, может быть записана в виде:

$$B_y = \left[1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_{jk}) f_{ik}(r_{ik}) \right]^{-\delta_s}, \quad (6)$$

где θ_{jk} – угол между связями $i-j$ и $i-k$, а функция G задается выражением:

$$G(\theta_{jk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos(\theta_{jk}))^2} \right), \quad (7)$$

где a_0 , c_0 , d_0 – эмпирические параметры.

Модифицированный потенциал Морзе представляется в виде:

$$E_{ij}^{MM}(r_{ij}) = E_{np} + E_{ye}, \quad (8)$$

с компонентами:

$$E_{np} = D_{ij}^{(e)} \{ [1 - e^{-\beta_y(r - R_y^{(e)})}]^2 - 1 \}, E_{ye} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{(e)})^2 [1 + k_s (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{(e)})^4], \quad (9)$$

а ступенчатые функции $\zeta(r_y)$ и $\xi(r_y)$ задают доминирующее влияние потенциала Бреннера-Терсоффа при $r_y < 1,7 \text{ \AA}$, доминирующее влияние модифицированному потенциалу Морзе при $2 \text{ \AA} < r_y < 9 \text{ \AA}$ и обеспечивают гладкость перехода потенциала Бреннера-Терсоффа в модифицированный потенциал Морзе в интервале $1,7 \text{ \AA} < r_y < 2 \text{ \AA}$.

При моделировании параметрические значения выбирались равными:
 $R_y^{(e)} = 1,315 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $D_y^{(e)} = 9,325 \cdot 10^{-19} \text{ н} \cdot \text{м}$, $\delta_y = 0,80469$, $S_y = 1,29$,
 $\beta_y = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, $R_y^{(1)} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R_y^{(2)} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\theta_{jk}^{(e)} = 2,094 \text{ рад}$,
 $k_\theta = 0,9 \cdot 10^{-18} \text{ н} \cdot \text{м} / \text{рад}^2$, $k_s = 0,754 \text{ рад}^{-4}$, $a_0 = 0,011304$, $c_0 = 19$, $d_0 = 2,5$.

Расчет величины энергии взаимодействия между молекулами полиэтилена и поверхностью НКА, проводился на основании выражения:

$$E_{\text{вз}} = E_K - (E_{\text{НКА}} + E_{\text{ПЭ}}), \quad (10)$$

где E_K – суммарная потенциальная энергия исследуемого объема композиционного материала, $E_{\text{НКА}}$ и $E_{\text{ПЭ}}$ – потенциальные энергии соответствующих компонент НКА и полиэтилена.

Расчет величин E_K , $E_{\text{НКА}}$ и $E_{\text{ПЭ}}$ входящих в выражение (10) связан с нахождением месторасположения взаимодействующих атомов, которое обеспечивает минимизацию суммарной потенциальной энергии системы. В свою очередь вычислительные затраты при расчете потенциальной энергии $E_y(r_y)$ для отдельно взятого атома существенно зависят от принадлежности атома конкретной компоненте системы и от особенностей пространственной локализации атома. С учетом отмеченных особенностей, в целях экономии вычислительных ресурсов, был разработан нейро-классификационный метод моделирования, основанный на применении методологии кластеризации с последующим классификационным моделированием на основе РБФ сетей. Метод моделирования разбивался на три этапа. На первом этапе формировалась совокупность взаимодействующих атомов, которая кластеризовалась на четыре класса: 1 – внутренние атомы НКЛ, 2 – поверхностные атомы НКЛ, 3 – атомы ПЭ, 4 – атомы хемосорбента. На втором этапе для каждого класса атомов, на основании результатов МД анализа, проводилась настройка РБФ сетей, позволяющая по входным сигналам (координаты и классификаторы атомов ближайшего окружения) определять проекции перемещений анализируемого атома $\Delta r_i(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$. На третьем этапе, на основании РБФ нейросетей, проводилось непосредственное моделирование перемещений атомов системы, обеспечивающих минимизацию суммарной потенциальной энергии с заданной точностью на уровне $\Delta E < 0,03$. Следует отметить, что отличительной особенностью функционирования РБФ сетей является одношаговая настройка ее весовых коэффициентов, что позволяет резко повысить эффективность решаемых задач. С учетом введенного разбиения совокупности взаимодействующих атомов на классы, производительность, при определении перемещения $\Delta r_i(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$ на основе разработанного нейро-кластерного метода моделирования для атомов первого и второго класса, возросла более чем на три порядка. Вместе с тем, специфика и

большое разнообразие возможных комбинаций окружения соседними атомами атомов третьего и четвертого класса приводит к необходимости использования больших вычислительных ресурсов при настройке РБФ сетей. С учетом отмеченного при определении перемещений для атомов третьего и четвертого классов результаты, полученные на основе РБФ сетей, корректировались методами МД моделирования до заданного уровня минимизации ошибки ΔE .

На рис.3 представлена временная зависимость энергии взаимодействия $E_{вз}$ в системе НКА-ПЭ при функционализации поверхности НКА различными группами при одинаковых значениях ρ , равных 3%.

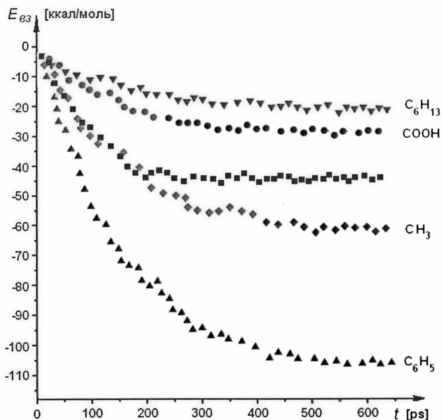


Рис.3. Зависимость энергии взаимодействия от времени при функционализации поверхности НКА различными группами

Полученные результаты показывают, что функционализация поверхности НКА, в зависимости от типа хемосорбента, может приводить как к увеличению энергии взаимодействия молекул ПЭ с поверхностью НКА, так и к ее уменьшению. Усредненные значения величины $E_{\text{в}}$, полученные для различных типов хемосорбентов, представлены в табл.3, в которой также представлены значения величины $\Delta E = \left| \frac{E_{\text{в}}^{\Phi} - E_{\text{в}}}{E_{\text{в}}} \right|$, где $E_{\text{в}}^{\Phi}$ – энергии взаимодействия молекул ПЭ с функционализированной поверхностью НКА, $E_{\text{в}}$ – энергии взаимодействия молекул ПЭ с нефункционализированной поверхностью НКА ($|E_{\text{в}}| = (43,4 \pm 1,7) [\text{ккал/моль}]$). Увеличение свойств адгезии обозначено стрелками, направленными вверх, уменьшение – стрелками, ориентированными вниз.

Результаты, приведенные в табл. 3 показывают, что функционализация поверхности НКА карбоксильными и алкильными группами приводит к уменьшению показателей адгезии соответственно на 35,5% и 53,7%, в то время как функционализация поверхности этиловыми и фенильными группами сопровождается увеличением показателей соответственно на 38,5% и 141,5%.

Таблица 3.
Значения энергии взаимодействия $E_{\text{в}}$ и величины ΔE при
функционализации поверхности НКА различными хемосорбентами

Тип хемосорбента	(-COOH)	(-CH ₃)	(-C ₆ H ₅)	(-C ₆ H ₁₃)
$ E_{\text{в}}^{\Phi} $ [ккал/моль]	28,0±1,8	60,1±1,7	104,8±2,3	20,1±2,1
ΔE [%]	35,5±3,2 (↓)	38,5±2,8 (↑)	141,5±4,3 (↑)	53,7±6,2 (↓)

Поскольку наилучшие результаты, связанные с изменением энергии взаимодействия поверхности НКА с молекулами ПЭ наблюдаются в случае функционализации поверхности фенильными группами, определенный интерес представляет анализ влияния поверхностной плотности данного хемосорбента на исследуемые характеристики. Временная зависимость энергии взаимодействия $E_{\text{в}}$ при различных значениях поверхностной плотности фенильных групп на поверхности НКА представлена на рис. 4. Усредненные значения величин $E_{\text{в}}$ и ΔE , полученные при функционализации поверхности НКА фенильными группами при

различных значениях поверхностной плотности приведены в табл. 4. Можно видеть, что наилучшие показатели, связывания молекул ПЭ с функционализированной поверхностью НКА достигаются, когда значение поверхностной плотности фенильных групп оказывается равным 5%; дальнейшее увеличение поверхностной плотности хемосотбента сопровождается ухудшением характеристик связывания.

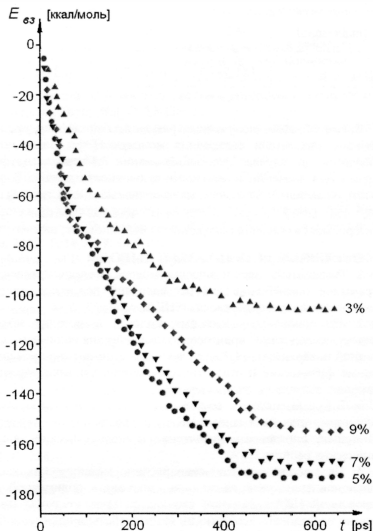


Рис.4. Зависимости энергии взаимодействия от времени при различных значениях поверхностной плотности ρ фенильных групп на поверхности НКА

Таблица 4.

Значения энергии взаимодействия E_{π} и величины ΔE при различных значениях поверхностной плотности ρ фенильных групп на поверхности НКА

ρ [%]	3	5	7	9
$ E_{\pi}^{\circ} $ [ккал/моль]	104,8±2,3	174,1±3,7	167,6±4,2	155,0±3,4
ΔE [%]	141,5±4,3	301,1±7,5	286,2±8,2	257,1±7,6

Таким образом, полученные результаты позволили установить, что наилучшие показатели связывания молекул ПЭ с поверхностью НКА реализуются в случае функционализации поверхности фенильными группами при значении поверхностной плотности $\rho = 5\%$. В этом случае относительная величина изменения энергии взаимодействия E_{π} превышает 300%, что соответствует более чем четырех кратному увеличению характеристик связывания поверхности НКА с полимерной матрицей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана математическая модель, методика моделирования и программное обеспечение для исследований процессов взаимодействия молекул полимеров с поверхностью НКА.

2. На основе разработанных моделей и методик моделирования проведено исследование процессов взаимодействия полимерных молекул со свободной поверхностью НКА; получены и всесторонне проанализированы основные физические и статистические характеристики рассматриваемых процессов.

3. Впервые, методом составного резонансного пьезоэлектрического осциллятора, для образцов НКА с различными геометрическими параметрами, определены физические и статистические характеристики механических свойств НКА.

4. Проведены аналитические расчеты механических характеристик композиционных материалов на основе полимерной матрицы, армированной НКА; показано, что классические подходы не позволяют адекватно исследовать особенности взаимодействия полимерной матрицы с поверхностью НКА.

5. Впервые, проведено исследование влияния функционализации поверхности НКА на характеристики связывания полимерной матрицы с поверхностью НКА; для четырех групп хемосорбентов определены

основные характеристики связывания молекул полимеров с поверхностью НКА и их зависимости от временных параметров системы и поверхностной концентрации хемосорбентов.

6. Установлено, что наилучшие характеристики связывания полимерных молекул с поверхностью НКА реализуются в случае функционализации поверхности фенильными группами с относительной пяти процентной плотностью поверхностного покрытия, что приводит к более чем четырех кратному улучшению показателей связывания.

Основные результаты диссертации отражены в работах:

1. Логинова, М.Б. Анализ метода восстановления полностью случайных информационных пропусков на основе динамической кластеризации / М.Б. Логинова, В.В. Аюев // Системы управления и информационные технологии. 2010. №2. С. 12-17.
2. Логинова, М.Б. Распределенный метод восстановления полностью случайных информационных пропусков на основе динамической кластеризации / М.Б. Логинова, В.В. Аюев // Вестник компьютерных и информационных технологий. 2011. № 5. С. 46-51.
3. Логинова, М.Б. Моделирование процессов синтеза нитевидных кристаллов алмаза в мягких условиях / М.Б. Логинова, А.П. Коржавый, Б.М. Логинов, К.В. Марамыгин, И.В. Федосеев // Научные технологии. 2013. Т. 14, № 7. С. 4-19.
4. Loginova, M.B. The Quick Dynamic Clustering Method for Mixed-type Data / M.B. Loginova, V.V. Ayuyev, A. Thura, N.N. Hlaing // Automation and Remote Control. 2013. Vol. 72, №1. P. 345-350.
5. Логинова, М.Б. Сравнительный анализ эффективности функционирования нейросетей при классификации объектов пересекающихся множеств // Актуальные проблемы фундаментальных наук: студенческий научный вестник / Под ред. проф. К.Е. Демихова. М.: НТА 2009. Т.8, Ч.1. С. 307-308.
6. Логинова, М.Б. Разработка программного комплекса восстановления пропусков данных // Научные технологии, в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции. М., 2009. Т.1. С. 224.
7. Логинова, М.Б. Алгоритм динамической кластеризации // Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2009. Т. 2. С. 203-207.
8. Логинова, М.Б. Метод on-line обучения распределённых классификаторов на больших выборках бинарных данных // Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие

инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции. М., 2010. Т. 1. С. 160-163.

9. Логинова, М.Б. Синтез гибридного метода обучения сетей РБФ на основе эрозийной кластеризации // Сборник научных работ лауреатов конкурса им. Е.Р.Дашковой. Калуга: МОиНКО, 2010. Вып. 4. С. 24-33.
10. Логинова, М.Б. Ультразвуковая методика определения модуля упругости нитевидных кристаллов алмаза // Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2012. Т. 2. С. 162-164.
11. Логинова, М.Б. Моделирование изгибных колебаний стержня // Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2012. Т. 2. С. 154-157.
12. Логинова, М.Б. Физико-механические свойства нитевидных кристаллов алмаза // Сборник научных работ лауреатов конкурса им. Е.Р. Дашковой. Калуга: МОиНКО, 2012. Вып. 6. С. 55-62.
13. Логинова, М.Б. Методология определения и расчета физико-механических свойств и характеристик нитевидных кристаллов алмаза / М.Б. Логинова, Г.М. Зиненкова, Г.А. Стефаненко // Труды МГТУ. 2012. Т. 604. С. 125-135.
14. Логинова, М.Б. Расчет прочностных характеристик полиимидов, армированных нитевидными кристаллами алмаза / М.Б. Логинова, Г.А. Стефаненко // Труды МГТУ. 2012. Т. 604. С. 136-146.
15. Логинова, М.Б. Методология моделирования и анализа образования химических связей в гетерогенных системах / М.Б. Логинова, Ю.С. Белов, К.В. Марамыгин, А.В. Пономарев // Труды МГТУ. 2012. Т. 604. С. 159-167.