

05;12

Влияние добавок фуллера C_{60} на теплопроводность пленок из полиэтилена низкой плотности

© Т.Х. Салихов,^{1,2} С.Х. Табаров,¹ Д. Рашидов,¹ Ш. Туйчиев,¹ А. Хуссейн²¹Таджикский национальный университет,
734025 Душанбе, Таджикистан²Кохатский университет науки и технологии, KUST
26000 Кохат, Пакистан
e-mail: t_salikhov@ Rambler.ru

(Поступило в Редакцию 16 сентября 2010 г.)

В диапазоне температур 20–80°C выполнено измерение теплопроводности нанокompозита ПЭНП + C_{60} при концентрациях фуллера до 10 wt.% и обнаружено ее нелинейное уменьшение с ростом концентрации фуллера. Считается, что причиной спада теплопроводности данного композита является уменьшение длины свободного пробега фононов в результате роста числа центров рассеяния. Обнаружено, что температурная зависимость теплопроводности этих систем проходит через максимум.

Экспериментальному исследованию физико-химических свойств фуллереносодержащих композитов с полимерными матрицами посвящено немало работ (см., например, [1–5]). В работах [3–5] нами было проведено систематическое исследование влияния добавок фуллера C_{60} на механические свойства полиметилметакрилата (ПММА), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полибутадиенстирольного каучука и других полимеров. Во всех случаях было обнаружено существенное улучшение механических и упругих характеристик исследованных образцов уже при содержании C_{60} , равном 1%. Так, например, для ПЭНП прочность увеличивается в 2.5 раза, а модуль упругости — в 5 раз [4]. Хорошие механические показатели указанных систем открывают возможность для их практического применения. В этой связи целесообразно исследовать и тепловые свойства этих образцов, которые также являются чрезвычайно важными характеристиками и необходимы для оптимизации теплового режима эксплуатации выпускаемых изделий в соответствии с реальными условиями их применения.

В [6] проводились измерения температурной зависимости коэффициента теплопроводности λ пленок ПММА с добавками C_{60} в пределах 1–10 wt.%. Было обнаружено резкое уменьшение ($\sim 20\%$) значения λ уже при содержании фуллера, равном 1%, которое затем сглаживается. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение температурной и концентрационной зависимостей λ для пленок фуллереносодержащего ПЭНП.

Образцы пленок фуллереносодержащего полиэтилена получали путем горячей отливки смесей растворов ПЭНП (ГОСТ 16337-77, Россия) и фуллера C_{60} чистотой 99.7% в толуоле при 80°C на стеклянную кювету с последующей сушкой при этой же температуре в течение 24 h. Толщина пленок составляла $\sim 100 \mu\text{m}$. Концентрация фуллера C_{60} в готовых пленках варьировалась в пределах 1–10 wt.%. Для измерения коэффициента теплопроводности образцов использовали цифро-

вую экспериментальную установку QTM-500 компании Kyoto Electronics (Япония), которая была специально разработана для измерения теплопроводности низкотеплопроводящих систем. Для этой цели в установке используется методика „горячей нити“ (hot wire). Образцы пленок для испытаний готовятся в виде прямоугольных полос размером $5 \times 12 \text{ cm}$. Температуру опытов варьировали в пределах 20–80°C, для чего использовался цифровой термостат фирмы Meritte (Германия), точность термостатирования которого составляет 1°C. Ошибка измерения коэффициента теплопроводности составляет не более 3%.

Следует заметить, что существующие экспериментальные данные, включая результаты сравнительно недавних измерений температурной зависимости коэффициента теплопроводности чистого ПЭНП [7–10], противоречат друг другу (рис. 1). Так, например, в [7] был обнаружен слабый рост величины λ с последующим выходом на насыщение в области температур 40–90°C,

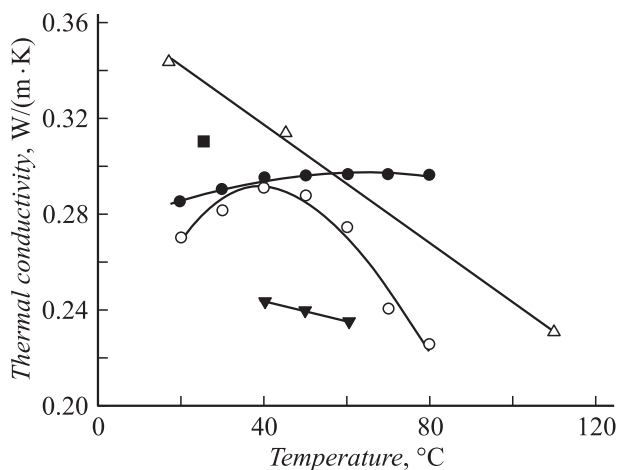


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности ПЭНП от температуры, согласно измерениям разных авторов: ● — [7], Δ — [8], ∇ — [9], \blacksquare — [10], \circ — наши измерения.

в то время как в [8] показано уменьшение теплопроводности ПЭНП в области температур 40–110°C. В [9] также обнаружено падение λ в интервале температур 40–60°C, но ее абсолютное значение значительно меньше по сравнению с данными [8]. С другой стороны, значение λ , полученное в [10], примерно на 20% больше по сравнению с данными [9]. Результаты наших измерений показали, что теплопроводность чистого ПЭНП в области 20–40°C слабо растет, а затем проходит через пологий максимум и плавно падает. Эти различия, по-видимому, связаны с технологией приготовления образцов, различием в их степени кристалличности и др.

На рис. 2 показаны температурные зависимости λ ПЭНП при различных концентрациях фуллерена C_{60} , полученные из наших измерений. Из этих зависимостей видно, что общая картина температурной зависимости λ для всех образцов сохраняется, хотя значение температур, при которых теплопроводность имеет максимальное значение, растет с ростом концентрации. Концентрационная зависимость теплопроводности полученных образцов при различных температурах показана на рис. 3, из которых виден нелинейный спад λ с ростом концентрации фуллерена. Обнаруживается, что с ростом температуры скорость спада λ несколько уменьшается, и при концентрации 10% все кривые практически сходятся в одну точку. С учетом того что в области температур 20–80°C для C_{60} величина $\lambda = 0.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [11,12] и слабо чувствительна к температуре, тогда, очевидно, с последующим ростом концентрации C_{60} зависимость теплопроводности ПЭНП + C_{60} будет проходить через минимум, асимптотически стремясь к теплопроводности чистого фуллерена.

Для объяснения обнаруженных нами особенностей температурной и концентрационной зависимости λ воспользуемся формулой $\lambda = C_V u_s l / 3$, где C_V — эффективная теплоемкость единицы объема, u_s и l — скорость распространения и длина свободного пробега фононов соответственно. Ввиду того что ПЭНП является кристаллизующимся полимером, то, вероятно,

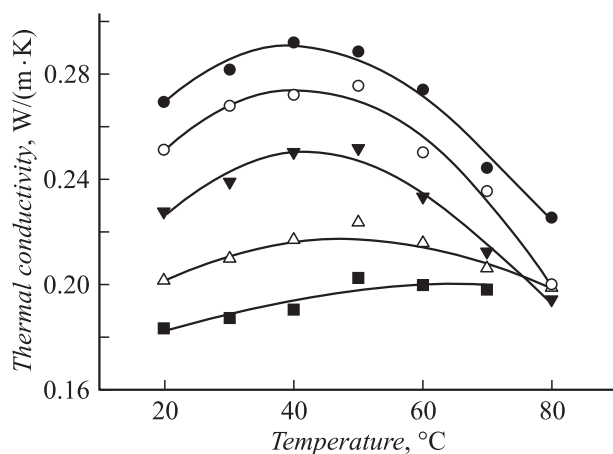


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности нанокompозита ПЭНП + C_{60} при различных значениях концентрации фуллерена C_{60} : ● — 0, ○ — 1, ▼ — 3, △ — 5, ■ — 10%.

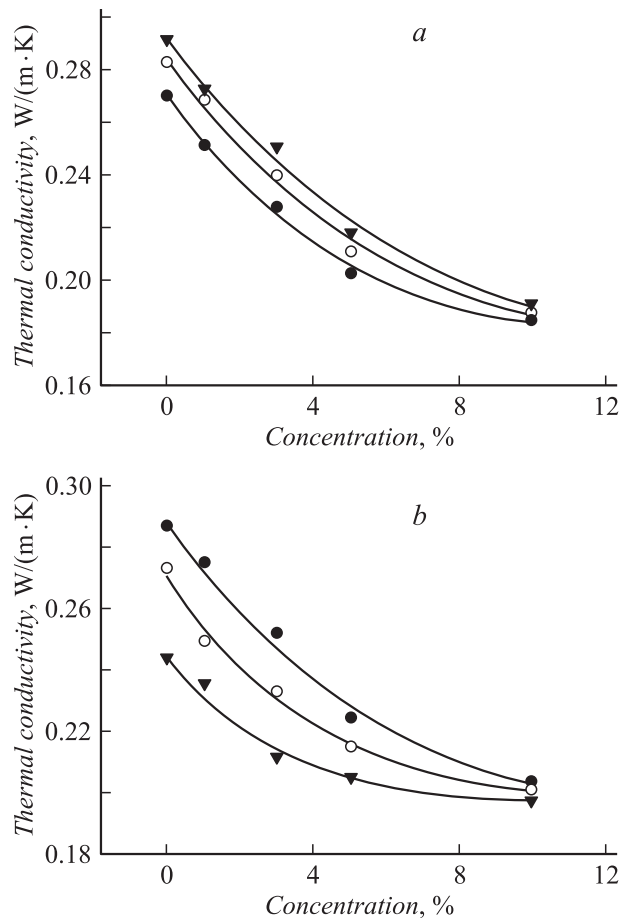


Рис. 3. Зависимость теплопроводности нанокompозита ПЭНП + C_{60} от концентрации фуллерена C_{60} при температуре: а — 20 (◆), 30 (◇), 40°C (▼); б — 50 (◆), 60 (◇), 70°C (▼).

в процессе формирования пленки ПЭНП + C_{60} как с ростом концентрации C_{60} , так и с повышением температуры в интервале 20–50°C, происходит увеличение степени кристалличности, т.е. числа рассеивающих центров-кристаллитов при постоянстве их размеров ($\sim 5\text{--}6 \text{ nm}$) [4], благодаря чему уменьшается длина пробега фононов. В свою очередь, эти обстоятельства могут служить также причиной уменьшения и величины C_V . Следовательно, причиной уменьшения теплопроводности системы ПЭНП + C_{60} является одновременное уменьшение эффективной теплоемкости и длины пробега фононов в исследованных образцах.

Работа выполнена в рамках проекта МНЦТ-1145 и плана НИР Таджикского национального университета.

Список литературы

- [1] Гладченко С.В., Полоцкая Т.А., Грибанов В.Н., Згонник В.Н. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 105–109.
- [2] Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Туйчиев Ш., Шепелевский А.А. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 20. С. 88–94.

- [3] Гинзбург Б.М., Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Шепелевский А.А. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 23. С. 43–50.
- [4] Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Рашидов Дж., Шоимов У., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 2. С. 28–31.
- [5] Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Гинзбург Б.М. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 140–142.
- [6] Салихов Т.Х., Табаров С.Х., Рашидов Д., Туйчиев Ш., Хусейн А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 21. С. 75–78.
- [7] Kalaprasad G., Pradeep P., Mathew G., Pavithran C., Thomas S. // Compos. Sci. Technol. 2000. Vol. 60. P. 2967–2977.
- [8] Wilson N.S. // Polym. Test 2005. Vol. 24. N 3. P. 932–941.
- [9] Sombatsompop N., Wood A.K. // Polym. Test. 1997. Vol. 16. N 3. P. 203–223.
- [10] Luyt A.S., Molefi J.A., Krump H. // Polym. Degrad. Stabil. 2006. Vol. 91. N 7. P. 1629–1636.
- [11] Tea N.H., Yu R.C., Salamon M.B., Lorents D.C., Malhotra R., Ruoff R.S. // Appl. Phys. A. 1993. Vol. 56. P. 219–225.
- [12] Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Физматкнига, 2006. 374 с.