

0.5;12

Влияние добавок фуллерена C₆₀ на механические свойства пленок из полиэтилена низкой плотности

© Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров, Дж. Рашидов,
У. Шоимов, Б.М. Гинзбург

Таджикский государственный национальный университет,
Душанбе, Республика Таджикистан
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru

Поступило в Редакцию 21 мая 2007 г.

Исследовано влияние добавок фуллерена C₆₀ на показатели механических свойств (прочность, модуль Юнга, разрывное удлинение) тонких пленок из полиэтилена низкой плотности при их одноосном растяжении.

PACS: 82.60.Lf

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние добавок фуллерена C₆₀ на показатели механических свойств (прочность, модуль Юнга, разрывное удлинение) тонких пленок (толщиной 10–12 μm) из полиметилметакрилата (ПММА), или органического стекла. Выбор органического стекла в качестве матрицы был продиктован простотой и однородностью его структуры на надмолекулярном уровне [1,2]. Введение 1–5% фуллерена C₆₀ в пленки органического стекла, отлитые из общих растворов ПММА, и C₆₀, не приводило к заметным изменениям малоугловых и широкоугловых рентгенограмм [1], что позволяло сделать вывод о более или менее однородном распределении фуллерена в полимерной матрице.

Этот фактор плюс заведомая однородность наполнителя (молекул фуллерена) по размерам и, наконец, электроноакцепторные свойства фуллереновых молекул, превращающие их в „ловушки“ свободных радикалов, должны были, по нашему мнению, придать пленкам свойства нанокомпозитов, обладающих повышенной прочностью [3]. Действительно, уже при 1%-ном содержании фуллерена прочность пленок повысилась в ~ 5 раз.

Цель данной работы — исследование влияния малых концентраций (1–10%) фуллерена C_{60} на механические свойства простейшего и наиболее распространенного термопласта — полиэтилена (ПЭ). Несмотря на простоту своего химического строения, образцы ПЭ являются, как правило, аморфно-кристаллическими и обладают развитой морфологией с различными иерархическими уровнями. Химическая инертность ПЭ позволяла предположить, что присутствие фуллерена не помешает кристаллизации ПЭ при приготовлении образцов. Таким образом, предполагалось, что наиболее вероятной будет локализация фуллерена в аморфных участках ПЭ. Скажется ли это на механическом поведении пленок ПЭ, предстояло выяснить в данной работе.

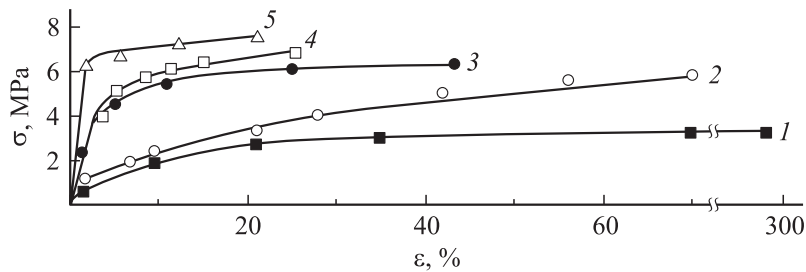
Использовали фуллереновую сажу (СФ), синтезированную в дуговом разряде по методу Krätschmer–Huffman [4]. Из СФ экстрагировали толуолом смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} ; после разделения C_{60} и C_{70} методом препаративной хроматографии получали C_{60} , доля которого в продукте составляла 99.7% [5]¹.

Использовали ПЭ низкой плотности (ПЭНП) (ГОСТ 16337-77) с молекулярной массой 60 000. К определенной навеске сухого порошка ПЭНП приливали раствор 0.3%-ного раствора C_{60} в толуоле, в количестве, необходимом для получения заданного соотношения полимер/фуллерен. Полученную смесь грели при температуре 96°С с периодическим механическим перемешиванием. ПЭНП полностью растворялся в течение 20–30 min. Готовый раствор наливали в плоскую стеклянную кювету с температурой подогреваемой поверхности 75–80°С. После полного испарения растворителя пленка ПЭНП легко снималась с поверхности кюветы. Толщина пленок составляла 0.13 mm.

Механические характеристики образцов — разрывную прочность σ_b , разрывное удлинение ε_b , модуль упругости E — определяли из деформационных кривых $\sigma(\varepsilon)$, получаемых для 4–6 образцов на стандартной разрывной машине РМ-1. Образцы для механических испытаний вырезали в форме двойной лопатки с длиной рабочей части 20 mm, шириной 5 mm. Испытания проводили при 20°С; скорость подвижного зажима составляла 12 mm · min⁻¹ (относительная скорость деформации — 0.0125 s⁻¹).

Структуру пленок контролировали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии соответственно на дифрактометрах КРМ-1

¹ Авторы признательны В.П. Будтову за предоставление фуллерена C_{60} .



Деформационные кривые для пленок ПЭНП с различным содержанием фуллерена C_{60} : 0 (1); 1 (2); 3 (3); 5 (4) и 10% (5). Точки на кривых соответствуют усредненным значениям σ из 4–6 кривых при данном значении деформации.

и ДРОН-2. Применяли методику съемки на просвет. При этом использовали CuK_{α} -излучение, фильтрованное Ni.

На рисунке представлена одна из типичных серий деформационных кривых, соответствующих одноосному растяжению пленок ПЭНП с различным содержанием C_{60} . С ростом концентрации фуллерена C_{60} в пленках наблюдаются следующие характерные изменения деформационных кривых.

Резко уменьшается пластичность образцов — уже при переходе от пленки чистого ПЭНП к пленке с 1% C_{60} величина ϵ_b падает с ~ 300 до $\sim 70\%$; далее ϵ_b уменьшается до $\sim 20\%$ при 10%-ном содержании фуллерена. Одновременно с изменениями ϵ_b значения σ_b увеличиваются в ~ 2.5 раза, предел текучести — в ~ 2.5 раза, E — в ~ 5 раз.

Наблюдения в поляризационный микроскоп показали, что основная форма надмолекулярной структуры пленок — сферолиты со средним диаметром $16 \mu m$. Как и предполагалось, на широкоуголовых рентгенограммах всех образцов в равной степени проявляются наиболее сильные рефлексы 110 и 200 от орторомбической решетки ПЭ; размеры кристаллитов, определенные по их радиальной ширине, составляют 5–6 nm.

Отсутствие видимых изменений широкоуголовых рентгенограмм при введении 1–5% C_{60} , по-видимому, обусловлено либо слабым агрегированием молекул фуллерена, либо полным его отсутствием, т. е. наибольшая часть молекул C_{60} диспергирована до молекулярного уровня.

Неизменность кристаллитов ПЭ подтверждается неизменностью температуры плавления ПЭ — 105°C , определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии на анализаторе фирмы Netzsch.

При концентрации фуллерена 10% наряду с рефлексами от решетки ПЭ наблюдаются слабые и размытые рефлексы от решетки C_{60} , свидетельствующие об образовании агрегатов фуллерена.

На малоугловых рентгенограммах образцов чистого ПЭНП наблюдается рефлекс, соответствующий большим периодам. Интенсивность рефлекса в максимуме I_m слегка возрастает при концентрациях фуллерена $\leq 3\%$ (за счет раздвижения лучей сферолитов молекулами фуллерена), затем с ростом концентрации фуллерена остается постоянной.

Анализ этих результатов показывает, что лишь малая часть фуллерена размещается в межлучевом сферолитном пространстве, подавляющая же его часть ($\sim 90\%$) располагается в межсферолитных областях. Очевидно, именно эта часть фуллерена ответственна за изменения механического поведения пленок ПЭНП, поскольку доля фуллерена в межлучевом пространстве перестает расти, а свойства продолжают заметно меняться.

Можно предположить, что образующиеся в процессе деформации разрывы макромолекул и соответственно свободные радикалы замыкаются на молекулах фуллерена, уменьшая пластичность пленок ПЭ и увеличивая показатели других механических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект Т-1145) и Отделения ЭММПУ РАН в рамках Научной программы фундаментальных исследований № 13 (координатор — акад. Н.Ф. Морозов).

Список литературы

- [1] Гинзбург Б.М., Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Шепелевский А.А. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 23. С. 43–50.
- [2] Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2005. V. 44. N 4. P. 517–530.
- [3] Мошев В.В., Гаришин О.К. // Успехи механики. 2005. Т. 3. № 2. С. 3–36.
- [4] Krätschmer W., Huffman D.R. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1993. V. 343. N 1667. P. 33–38.
- [5] Будтов В.П. Проект „Хромотрон“. Российская научно-техническая программа „Фуллерены и атомные кластеры“. Указатель проектов. СПб.: Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. В. 1. С. 13.