

05;12

Влияние добавок фуллерена C₆₀ на структуру и механические свойства тонких пленок из органического стекла

© Б.М. Гинзбург, С.Х. Табаров, Ш. Туйчиев, А.А. Шепелевский

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

Поступило в Редакцию 10 апреля 2007 г.

Исследовано влияние добавок фуллурена C₆₀ на показатели механических свойств (прочность, модуль Юнга, разрывное удлинение) тонких пленок из органического стекла при их одноосном растяжении.

PACS: 82.60.Lf

Для наполненных полимеров, при достижении определенного малого размера частиц наполнителя, происходит качественный скачок в показателях механических свойств материала, который становится нанокompозитом [1]. Реально переход от композита к нанокompозиту должен быть „размазан“ вследствие различных причин, в первую очередь из-за обычно имеющегося распределения частиц наполнителя по размерам и из-за их агрегации. Молекулы фуллерена C₆₀ (диаметром ~ 0.7 nm [2]), используемые в качестве наполнителя, позволяют избежать, по крайней мере, первой из указанных причин.

Выбор органического стекла в качестве матрицы был продиктован простотой и однородностью его структуры на надмолекулярном уровне: на малоугловых рентгенограммах обычно наблюдается постоянство интенсивности во всем доступном для измерений интервале углов рассеяния [3].

В качестве органического стекла использовали атактический полиметилметакрилат (ПММА) с $M_{[\eta]} = 8.5 \cdot 10^4$, получаемый методом радикальной полимеризации в блоке.

Фуллереновую сажу синтезировали в дуговом разряде по методу Krätschmer–Huffman [4]. Из фуллереновой сажи экстрагировали толуо-

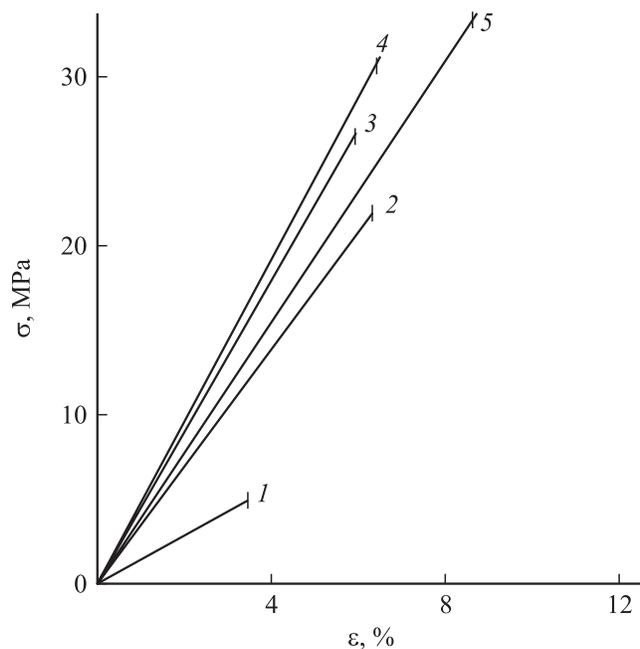


Рис. 1. Деформационные кривые одноосного растяжения неориентированных пленок ПММА с различным содержанием фуллерена C_{60} : 0 (1); 1 (2); 3 (3); 5 (4) и 10% (5).

лом 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].

Объектами исследования служили пленки толщиной 10–12 μm , отлитые из растворов ПММА, и общие растворы C_{60} и ПММА в толуоле. Долю C_{60} в пленках варьировали от 1 до 10%.

Механические характеристики образцов — разрывную прочность σ_b , разрывное удлинение ε_b , модуль упругости E — определяли из усредненных деформационных кривых $\sigma(\varepsilon)$, получаемых для 5–6 образцов на разрывной машине ВРПС-1 при скорости растяжения образцов 12 mm/min; образцы имели форму двойной лопатки, рабочую длину 22 mm, ширину — 1.9–2.0 mm.

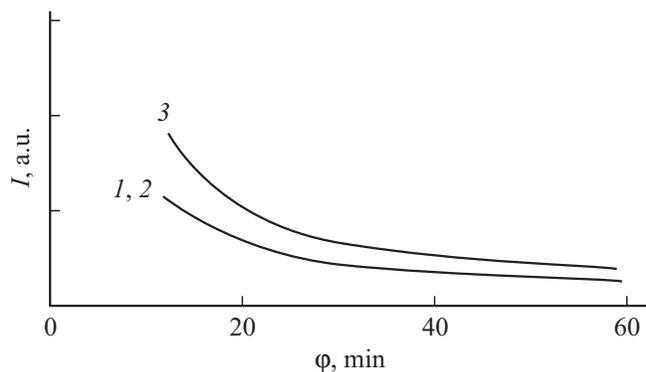


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы пленок из ПММА с различным содержанием C₆₀: 1 — 0% (чистый ПММА); 2 — 1 и 5%; 3 — 10% C₆₀.

Возможную агрегацию молекул фуллерена в матрице ПММА контролировали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии соответственно на дифрактометрах КРМ-1 и ДРОН-2. Применяли методику съемки на просвет. При этом использовали CuK_α-излучение ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$), фильтрованное Ni.

На рис. 1 представлена серия усредненных деформационных кривых, соответствующих одноосному растяжению пленок ПММА с различным содержанием C₆₀. Видны следующие особенности изменений показателей механических свойств. Наиболее резкие изменения наблюдаются уже при 1%-ном содержании введенного фуллерена — все основные характеристики значительно увеличиваются: прочность — в ~ 5 раз, а модуль упругости и разрывное удлинение в ~ 2 раза. При дальнейшем увеличении концентрации фуллерена прочность продолжает расти, хотя и не так резко. Заметные изменения прочности и модуля упругости наблюдаются при увеличении доли фуллерена до 3%. При переходе к 5% C₆₀ изменений свойств почти нет, а при 10% C₆₀ обращает на себя внимание уменьшение модуля упругости при сохранении высоких значений разрывного удлинения. Малоугловые (рис. 2) и широкоугловые (рис. 3) рентгенограммы в пределах чувствительности методов не меняются вплоть до 5%-ного содержания фуллерена включительно.

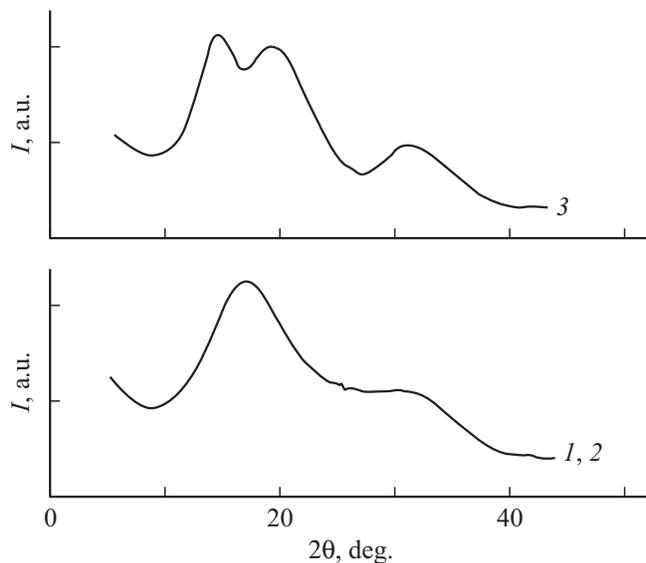


Рис. 3. Широкоугольные рентгенограммы пленок из ПММА с различным содержанием C_{60} : 1 — 0% (чистый ПММА); 2 — 1 и 5%; 3 — 10% C_{60} .

Отсутствие видимых изменений 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.

Только при 10%-ном содержании C_{60} на малоугловых рентгенограммах наблюдается повышение интенсивности со стороны первичного пучка, показывающее увеличение неоднородности системы. На широкоугольных рентгенограммах наблюдается появление двух острых гало (или диффузных рефлексов), свидетельствующих об образовании зародышей кристаллической фазы фуллерена.

Оценка межплоскостных расстояний, соответствующих указанным диффузным максимумам, дает 0.7 и 0.5 nm. В таблице указаны межплоскостные расстояния, соответствующие наиболее близким из рассчитанных для кристаллических решеток C_{60} . Только второе из указанных расстояний проявляется на реальной дифрактограмме фуллерита C_{60} в

Сравнение экспериментальных данных для агрегатов C₆₀ в матрице ПММА и кристаллитов чистого фуллерена C₆₀. CuK_α-излучение

Положение рефлексов $2\theta_m$ для агрегатов C ₆₀ , deg.	Межплоскостное расстояние в агрегатах C ₆₀ , nm	Рассчитанное положение ближайших рефлексов ГЦК-решетки C ₆₀ , deg.	Рассчитанное межплоскостное расстояние в ГЦК-решетке C ₆₀ , nm
13	0.7	12.47 (200)	0.709
18	0.5	17.17 (220)	0.501

виде сильного рефлекса 220 гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки (или 110 гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки). Другое расстояние на дифрактограмме кристаллического C₆₀ не проявляется, несмотря на то что соответствует расчетным рефлексам 200 ГЦК-решетки [6–10]; отсутствие этих рефлексов при комнатных температурах объясняется хаотическим вращением молекул C₆₀ при температурах > 260 К [7–10].

Поскольку, согласно расчетам, рефлексы 200 ГЦК-решетки C₆₀ относятся к числу наиболее интенсивных [6], это означает, что соответствующие кристаллографические плоскости являются структурообразующими — с них начинается зародышеобразование кристаллической решетки C₆₀. Этот процесс, очевидно, имеет место и при зародышеобразовании в растворах, однако наличие матрицы ПММА „замораживает“ дальнейший рост и структуру зародышей и препятствует хаотичному ориентационному вращению молекул C₆₀, что, по-видимому, и приводит к проявлению рассеяния вблизи рефлекса 200 ГЦК-решетки, „невидимого“ для кристаллитов чистого C₆₀ в комнатных условиях.

На рис. 4 представлена предположительная модель взаимодействия образующейся при деформации микротрещины с молекулой фуллерена. Эта модель может, на наш взгляд, объяснить увеличение показателей механических свойств.

Известно, что при механическом разрушении полимеров в устье образующихся микротрещин происходит механодеструкция полимерных цепей. На поверхности микротрещины сосредоточиваются свободные полимерные радикалы (рис. 4, а). Часть из них, достигшая поверхности фуллерена, образует с ним ковалентные связи, поскольку фуллерен

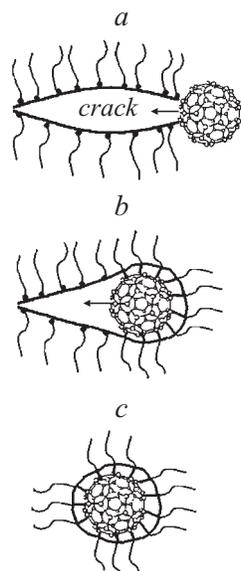


Рис. 4. Схема продвижения микротрещины через полимерную матрицу, модифицированную молекулами C_{60} : *a* — начальная стадия; *b* — образование ковалентных связей и частичное втягивание молекулы C_{60} в микротрещину; *c* — полное втягивание молекулы C_{60} в микротрещину и ее „залечивание“.

является акцептором электронов и соответственно ловушкой свободных радикалов. При дальнейшем увеличении сил, раскрывающих трещину, эти связи разрываются, происходит втягивание молекулы C_{60} в микротрещину (рис. 4, *b*), сопровождающееся образованием большого количества новых ковалентных связей макрорадикалов с фуллереном, что приводит в конечном итоге к „залечиванию“ микротрещины (рис. 4, *c*).

Для обнаружения и идентификации ковалентных связей фуллерен-ПММА, образующихся при деформации, был использован метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). Ранее было обнаружено, что ковалентное соединение полимера с C_{60} приводит к смещению температуры деструкции полимера (и соответствующих масс-спектрометрических пиков) в сторону низких температур [11]. Для увеличения концентрации указанных ковалентных связей были

использованы процессы деформации и разрушения ПММА при трении. Действительно, при трении имеет место образование многочисленных микротрещин, приводящих к образованию частиц износа. Очевидно, при трении ПММА, содержащего C_{60} , на „берегах“ микротрещин должен идти процесс формирования ковалентных связей, аналогичный описанному выше. Известно, что масс-термограмма деструкции ПММА, полученного методом свободно-радикальной полимеризации, имеет три температурных пика выделения мономера [12]: первый, самый низкотемпературный пик, соответствует разрушению макромолекул в местах дефектов типа голова-к-голове, второй — разрушению, обусловленному наличием концевых групп, и третий пик — разрушению основной цепи.

Исследование пленок, перенесенных при трении на стальное контртело, показало, что наблюдается смещение второго масс-спектрометрического пика в сторону низких температур [13], что является одним из признаков образования ковалентной связи ПММА—фуллерен. То, что смещается именно второй пик, указывает на ковалентное присоединение C_{60} на конце радикала (макромолекулы).

Работа выполнена в рамках научной программы № 13 (координатор — акад. Н.Ф. Морозов) фундаментальных исследований Отделения ЭММПУ РАН и проекта МНТЦ Т-1145.

Список литературы

- [1] Мошев В.В., Гаришин О.К. // Успехи механики. 2005. Т. 3. № 2. С. 3–36.
- [2] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
- [3] Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2005. V. 44. N 4. P. 517–530.
- [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. Санкт-Петербург: Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. В. 1. С. 13.
- [6] Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1933–1940.
- [7] Heiney P.A., Fisher J.E., Mc Ghie A.R., Romanow W.J., Denenstein A.M., Mc Cauley J.P. Jr., Smith III A.B. // Phys. Rev. Letters. 1991. V. 66. N 22. P. 2911–2914.

- [8] *Heiney P.A.* The Fullerenes / Ed. by Kroto H.W., Fischer J.E., Cox D.E. London: Pergamon Press, 1993. P. 163.
- [9] *Fleming R.M., Hessen B., Siegrist T., Kortan A.R., Marsh P., Tycko R., Dabbagh S., Haddon R.C.* Crystalline fullerenes. Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters / Ed. by Hammond G.S., Kuck V.J. (Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1992. V. 481). P. 25–39.
- [10] *Heiney P.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. P. 1333–1352.
- [11] *Ginzburg B.M., Shibaev L.A., Melenevskaja E.Yu., Pozdnjakov A.O., Pozdnjakov O.F., Ugolkov V.L., Sidorovich A.V., Smirnov A.S., Leksovskii A.M.* // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2004. V. 43. N 6. P. 1193–1230.
- [12] *Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 81–86.
- [13] *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Иванов М.А., Степанов С.В., Поздняков О.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 11. С. 26–33.