

06

## Влияние фуллерена $C_{60}$ и $\gamma$ -излучения на механические свойства и радиационную стойкость полиэтилена низкой плотности

© Б.М. Гинзбург,<sup>1,2</sup> Д. Рашидов,<sup>3</sup> Ш. Туйчиев,<sup>3</sup> С. Табаров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Таджикский государственный национальный университет,  
734016 Душанбе, Таджикистан  
e-mail: bmginzburg@gmail.com

(Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Исследовано совместное влияние добавок фуллерена  $C_{60}$  и  $\gamma$ -излучения  $^{60}Co$  на механические свойства и радиационную стойкость полиэтилена низкой плотности.

Для улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов широко применяют различные физико-химические методы, в том числе и радиационные [1–4]. Однако сведения о совместном влиянии  $C_{60}$  и  $\gamma$ -излучения на структуру и свойства полимерных материалов, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. В некоторой степени восполнить этот пробел — задача настоящей работы.

### Материалы и методика получения образцов

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16337-77 с молекулярной массой  $M = 6 \cdot 10^4$ . Выбор одного из типов ПЭ в качестве объекта исследования был определен, во-первых, простотой химического строения ПЭ, а во-вторых, тем, что по распространенности использования ПЭ стоит на первом месте в мире среди всех полимерных пластиков (примерно 35% от общего выпуска) и составляет по данным Интернета от 4.5 до 8 млн. т в год.

В качестве нанокремнистого наполнителя использовали фуллерен  $C_{60}$  с химической чистотой 99.7% (производства ООО НПФ „Энергосберегающие технологии и углеродные материалы“, Санкт-Петербург, Россия). В качестве растворителя использовали один из наиболее сильных для фуллерена  $C_{60}$  — бромбензол марки ХЧ после 2-кратной перегонки. Наноккомпозитные пленки получали из смешанных растворов полимера и  $C_{60}$  в бромбензоле [5–8]. Концентрацию  $C$  добавок  $C_{60}$  в получаемых композитах меняли в интервале 0.1–10 wt.%.

Вначале готовили 3–5%-ный раствор ПЭНП на водяной бане при температуре 80–90°C. Затем в образцы раствора добавляли необходимые объемы насыщенного раствора  $C_{60}$ . Смесь растворов помещали в термокамеру и прогревали при  $\sim 80$ –90°C в течение 1.5–2 ч. Далее после непродолжительного перемешивания и обработки УЗ при тех же температурах проводили отлив-

ку пленок на сухой стеклянной подложке, подогретой до  $\sim 80$ –90°C, и проводили сушку при той же температуре в течение 8 ч. Толщина образующихся пленок составляла 0.04–0.05 мм.

Радиационную стойкость  $R$  материалов оценивали как отношение предела текучести облученных образцов к пределу текучести необлученных. Отметим, что при дозе облучения  $D$  больше 1 МГу все образцы держали лишь очень малые нагрузки и практически рассыпались под нагрузкой.

### Методика механических испытаний

Из полимерных пленок вырезали образцы в форме двойной лопатки с рабочей длиной 22 мм и шириной 3 мм. Механические испытания проводили по ГОСТ 1262-68 на разрывной машине РМ-1. Скорость движения нижнего зажима —  $12 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  (относительная скорость деформации —  $0.0125 \text{ s}^{-1}$ ).

Для каждого типа образцов снимали минимум семь деформационных кривых, полученные при этом данные о пределе текучести и разрывном удлинении определяли как средние арифметические значения при некоторых характеристических значениях удлинения. Из всех кривых для иллюстрации поведения того или иного типа образцов выбирали кривые с максимальным значением разрывного удлинения.

Образцы облучали гамма-лучами на установке РХМ- $\gamma$ -20 от источника излучения  $C_{60}$  с энергией гамма-квантов 1.172 MeV, дозу облучения  $D$  меняли в пределах 0–1 МГр.

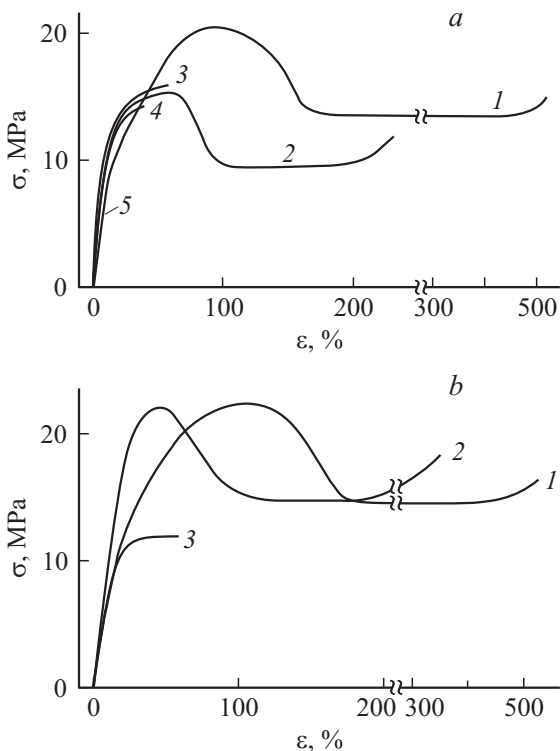
### Результаты механических испытаний и их обсуждение

На рис. 1, а показаны деформационные кривые необлученных образцов с различным содержанием фуллерена  $C$ . При  $C=0$  (кривая 1) деформация при зубе

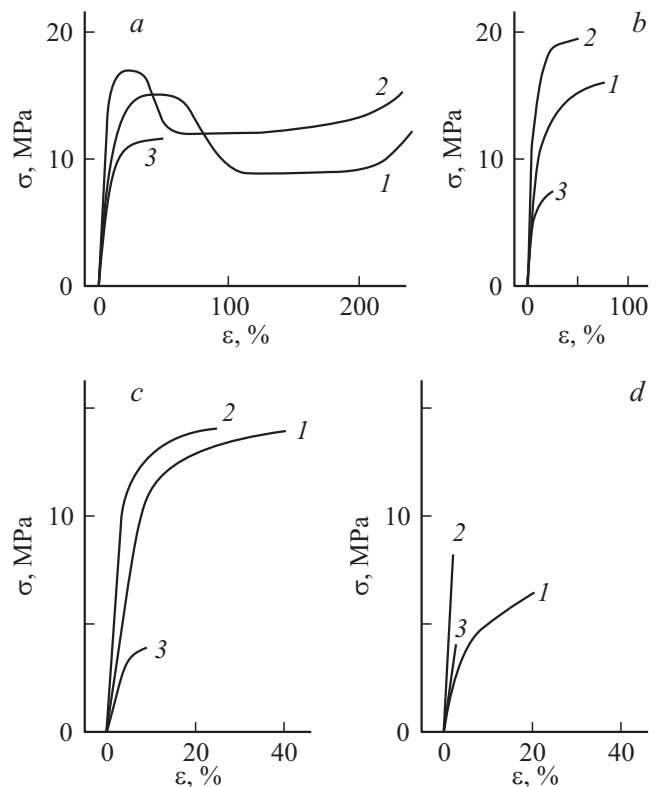
текучести довольно велика и составляет  $\sim 100\%$ . Вид кривой свидетельствует о сильном пластифицирующем действии остатков растворителя.

Отметим, что пленки, отлитые из общих растворов ПЭНП и фуллера в бромбензоле, уникальны, так как в них образуются кристаллосольваты  $C_{60}2C_6H_5Br$  [9]. По-видимому, введение фуллера в пленки и формирование кристаллосольватов связывает остатки растворителя, производя дополнительную сушку пленок как бы „изнутри“, и тем самым влияет на механическое поведение пленок, ликвидируя пластифицирующее действие остатков бромбензола — сначала лишь незначительно уменьшая предел текучести с ростом концентрации фуллера (кривые 2–4), затем — довольно резко снижая его (кривая 5).

На рис. 1, *b* представлены деформационные кривые образцов чистого ПЭНП — исходного (кривая 1) и облученных (кривые 2, 3). Небольшая доза (кривая 2) приводит к увеличению жесткости образцов, заметно увеличивается модуль Юнга, примерно в 2 раза уменьшается удлинение при верхнем пределе текучести и при разрыве — и все это при сохранении или даже легком повышении самого предела текучести. Качественно такие изменения согласуются со сшивкой образцов при малых дозах (до  $D = 10\text{--}20\text{ Mrad}$ ) [8]. При высоких дозах облучения механические свойства ПЭНП ухудшаются (рис. 1, *b*, кривая 3).



**Рис. 1.** Деформационные кривые ПЭНП +  $C_{60}$ : *a* — 1 —  $C = 0$ , 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 10 wt.%  $C_{60}$ ; *b* — при  $C = 0$  wt.% и облучении 1 —  $D = 0$ , 2 — 0.1 MGy, 3 — 1 MGy.



**Рис. 2.** Деформационные кривые ПЭНП при разных концентрациях  $C_{60}$ : *a* — 1, *b* — 3, *c* — 5, *d* — 10 wt.%. На всех рисунках кривая 1 соответствует необлученному образцу, кривая 2 — дозе облучения 0.1 MGy, кривая 3 — 1 MGy.

Наконец, на рис. 2 показаны деформационные кривые образцов ПЭНП, содержащих различную долю фуллера — от 1 до 10 wt.% — и подвергнутых облучению. При концентрации  $C = 1$  wt.% малые дозы облучения приводят к сужению зуба текучести и заметному росту пределов текучести как верхнего (в пике), так и нижнего (плато) (рис. 2, *b*, кривая 2). При больших дозах зуб текучести вообще исчезает.

При концентрации  $C = 3$  wt.% облучение приводит к восстановлению значений предела текучести (рис. 2, *b*). При  $C = 5$  wt.% значение предела текучести заметно падает, несмотря на облучение (рис. 2, *c*). При  $C = 10$  wt.% (рис. 2, *d*) механические свойства образцов необратимо ухудшаются. Такое поведение образцов ПЭНП с ростом  $C$  можно связать с локализацией молекул  $C_{60}$  в аморфных и межсферолитных участках ПЭНП [5]. Повышение  $R$  свидетельствует о развитии процесса структурирования (сшивания), а снижение  $R$  — деструкции цепных молекул матрицы [3,10,11].

Таким образом, совместное влияние добавки  $C_{60}$  и  $\gamma$ -облучения на радиационную стойкость ПЭНП носит положительный характер только в одном варианте — когда доля добавки не превышает 1 wt.%, а доза предварительного облучения не превышает 0.1 MGy. При этом повышение радиационной стойкости составляет не более 10%.

Б.М. Гинзбург признателен руководству Института проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Россия) и Санкт-Петербургского государственного политехнического университета за поддержку работы.

Работа выполнена в рамках Программы П-12 Отделения ММПУ РАН (куратор программы — чл.-кор. Р.В. Гольдштейн).

## Список литературы

- [1] *Чарльзби А.* Ядерные излучения и полимеры. М.: ИИЛ, 1962. 522 с.
- [2] *Бовей Ф.* Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: ИИЛ, 1959. 295 с.
- [3] *Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А.* и др. // Доклады РАН. 2002. Т. 63. № 4. С. 510–511.
- [4] *Иванов В.С.* Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
- [5] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С.Х.* и др. ВМС. Сер. А. 2011. Т. 53. № 6. С. 883–896.
- [6] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С.Х.* и др. ВМС. Сер. А. 2012. Т. 54. № 8. С. 1283–1296.
- [7] *Гинзбург Б.М., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В.* и др. ВМС. Сер. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 295–303.
- [8] *Виноградская Е.Л., Вдовина А.Л., Перлова Н.А.* // Пластмассы. 1977. № 1. С. 23–27.
- [9] *Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V.* // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 3712–3717.
- [10] *Туйчиев Ш., Кузнецова А.М., Мухаммадиева А.М.* ВМС. Сер. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 375–376.
- [11] *Вершинина М.П., Регель В.Р., Черный Н.Н.* // ВМС. 1964. Т. 6. № 8. С. 1450–1457.