

05;12

Влияние добавок фуллерена C_{60} на механические свойства полибутадиенстирольного каучука

© Ш. Туйчиев,¹ С.Х. Табаров,¹ Б.М. Гинзбург²¹Таджикский государственный национальный университет, 734016 Душанбе, Таджикистан,²Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru

(Поступило в Редакцию 15 ноября 2007 г.)

Исследовано влияние малых добавок фуллерена C_{60} на показатели механических свойств (при одноосном растяжении) и структуру полибутадиенстирольного каучука.

PACS: 82.35.Lg

В работе [1] было исследовано влияние добавок фуллерена C_{60} 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 C_{60} в пленки органического стекла, отлитые из общих растворов ПММА и C_{60} , 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, 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 нанокмозитов, обладающих повышенной прочностью [3]. Действительно, уже при 1%-ном содержании фуллерена прочность пленок повысилась в ~ 5 раз. Была предложена молекулярная модель, объясняющая улучшение ПММА [1].

В работе [4] исследовалось влияние малых добавок C_{60} на механические свойства 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. Исследованный нами ПЭ низкой плотности содержал в основном сферолиты среднего диаметра 16 μm . Судя по данным рентгенографии, подавляющая часть фуллерена ($\sim 90\%$) сосредоточивалась в межсферолитном пространстве. При этом с ростом концентрации фуллерена резко уменьшалось разрывное удлинение образцов при одновременном увеличении прочности (в ~ 2.5 раза), предела текучести (в ~ 2.5 раза) и модуля Юнга (в ~ 5 раз).

Цель настоящей работы — исследовать влияние малых добавок фуллерена C_{60} на механические свойства

полимерной системы третьего типа, полибутадиенстирольного сополимера, относящегося к классу наиболее распространенных синтетических каучуков. При этом был выбран каучук на основе регулярного блоксополимера стирол–бутадиен–стирол (СБС) марки „Карифлекс TP-1102“ (фирма Шелл) с общей молекулярной массой 80 000 и 30%-ным содержанием стирола. Структура блоксополимера СБС, судя по литературным данным [5], представляет собой жесткие цилиндрические домены полистирола (ПС), упакованные в гексагональную макрорешетку в эластичной матрице полибутадиена (ПБ), т.е. сополимер обладает аморфной структурой на молекулярном и регулярной структурой на надмолекулярном уровне.

Фуллереновую сажу (СФ) синтезировали в дуговом разряде по методу Krätschmer–Huffman [6]. 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% [7].

Из грануловидных частиц СБС готовили несколько образцов маточных 60%-ных растворов СБС в толуоле. Одновременно готовили насыщенный раствор фуллерена C_{60} в этом же растворителе. Растворы как полимера, так и C_{60} , готовили при 20°C. Затем путем добавления определенного объема раствора C_{60} в маточные растворы СБС получали растворы смесей СБС + C_{60} . После тщательного перемешивания растворов смесей и выдержки при комнатной температуре в течение 24 h проводили отливку пленок при 20°C. Предварительно сушку получаемых таким образом пленок проводили также в течение 24-x h при 20°, а затем для полного удаления остаточного растворителя пленки сушили дополнительно при 50°C в течение 10 h. Толщину пленок варьировали в пределах 20–60 μm .

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 30 mm и шириной 5 mm. Испытания проводили при 20°C; скорость подвижного зажима составляла 30 mm/min (относительная скорость деформации — 0.016 s^{-1}).

Структуру пленок исследовали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии соответственно на дифрактометрах КРМ-1 и ДРОН-2. Применяли методику съемки на просвет. При этом использовали CuK_{α} -излучение, фильтрованное никелем.

На рис. 1 представлены широкоугловые рентгенограммы образцов сополимера. При всех исследованных концентрациях фуллерена — от 0.0005 до 0.05% — рентгенограммы не отличаются друг от друга и от рентгенограммы чистого сополимера. Отсюда следует, что фуллерен в сополимере более или менее заметных агрегатов не образует.

На рис. 2 представлены малоугловые рентгенограммы образцов. Все образцы обнаруживают максимум ин-

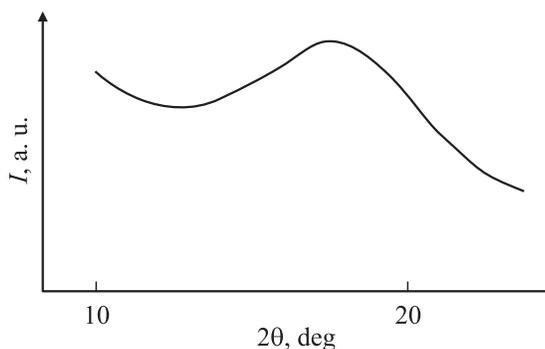


Рис. 1. Широкоугловые рентгенограммы образцов сополимера ПС–ПБ–ПС. Толщина пленок 40 μm . Концентрации фуллерена C_{60} : 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5%.

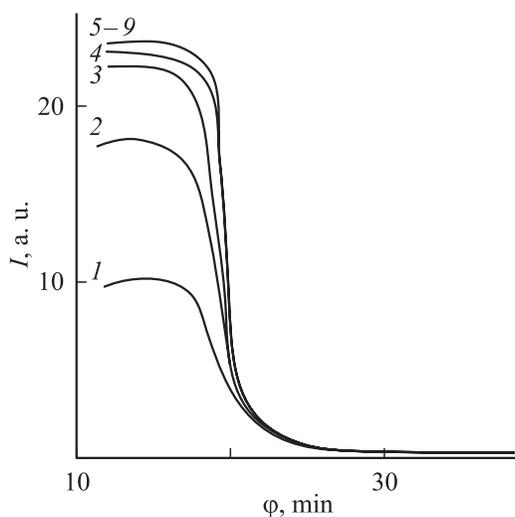


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы образцов сополимера ПС–ПБ–ПС. Толщина пленок 40 μm . Концентрации фуллерена C_{60} : 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01, 4 — 0.025, 5 — 0.05, 6 — 0.1, 7 — 0.2, 8 — 0.3, 9 — 0.5%.

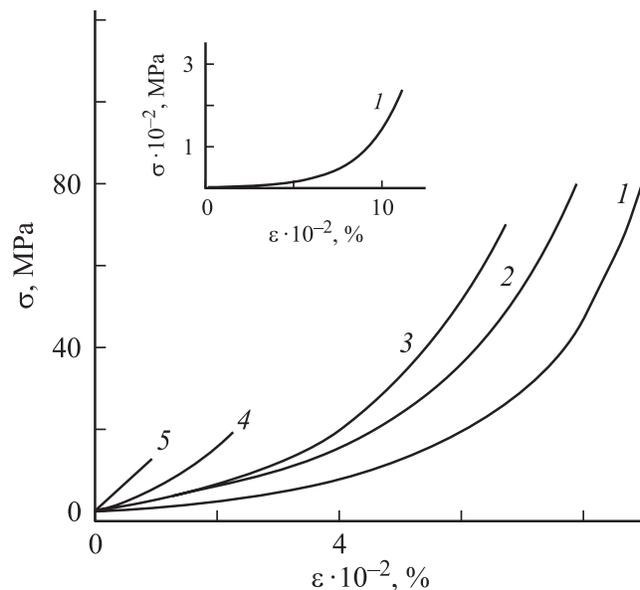


Рис. 3. Деформационные кривые для пленок ПС–ПБ–ПС с различным содержанием фуллерена C_{60} : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.05, 4 — 0.1, 5 — 0.5%.

тенсивности, соответствующий периоду в $\sim 350 \text{ \AA}$, что согласуется с литературными данными [5].

Интенсивность в максимуме увеличивается с ростом концентрации фуллерена, что, очевидно, связано с входением фуллерена в ПБ-матрицу, содержащую двойные связи, и увеличением контраста между матрицей и ПС-доменами.

Одновременно фуллерен должен играть роль вулканизата, образуя сшивки между цепями ПБ. Поскольку матрица ПБ обеспечивает высокоэластические свойства каучука в целом, введение фуллерена должно снижать эластичность, постепенно превращая каучук в резину и эбонит.

Это подтверждается результатами механических испытаний образцов (рис. 3). С ростом концентрации фуллерена C_{60} наблюдается резкое уменьшение разрывного удлинения (с одновременным уменьшением прочности). Разрывное удлинение падает от 1100 для чистого каучука до 680% для наполненного 0.05% фуллерена. Особенно резко снижаются прочность и удлинение при достижении концентрации фуллерена 0.1% и выше. При этом следует отметить, что концентрация фуллерена на порядки меньше концентраций обычно применяемых вулканизаторов (серного и др.) [8], однако уменьшение прочности делает пока проблематичным использование фуллерена в этом качестве. Причины уменьшения прочности будут исследованы в последующей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект Т-1145) и отделения ЭММПУ РАН в рамках Научной программы фундаментальных исследований (координатор — ак. Н.Ф. Морозов).

Список литературы

- [1] *Гинзбург Б.М., Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Шепелевский А.А.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 23. С. 43–50.
- [2] *Ginzburg B.M., Tuichiev Sh.* // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2005. Vol. 44. N 4. P. 517–530.
- [3] *Мошев В.В., Гаришин О.К.* // Успехи механики. 2005. Т. 3. № 2. С. 3–36.
- [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] *Keller A., Pedemon E., Willmouth F.M.* // Kolloid Z. and Z. Polym. 1970. Vol. 238. N 1–2. P. 385–389.
- [6] *Krätschmer W., Huffman D.R.* // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1993. Vol. 343. N 1667. P. 33–38.
- [7] *Будтов В.П.* // Росс. науч.-технич. программа „Фуллерены и атомные кластеры“. Указатель проектов. СПб: Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. Вып. 1. С. 13.
- [8] *Радченко И.И.* и др. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 339–350.