

Новые направления использования углеродных материалов

УДК 541.64

Изменение кристаллической структуры и свойств полимерных материалов при микролегировании фуллереном C_{60}

Г. П. Окатова, Н. А. Свидунович

ГАЛИНА ПАВЛОВНА ОКАТОВА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлофизики Института порошковой металлургии НАН Беларуси. Область научных интересов: физико-химические исследования материалов.

220071 Минск, ул. Платонова, 41, ИПМ НАН Беларуси, Беларусь, тел. (+375-17)239-98-83, факс (+375-17)210-05-74, E-mail gpro@mail.ru

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ СВИДУНОВИЧ — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Металловедения и термической обработки металлов Белорусского государственного технологического университета. Область научных интересов: материаловедение и в том числе углеродсодержащих материалов.

220050 Минск, ул. Свердлова, д. 13а, БГТУ, Беларусь, тел. (+375-17)289-10-51, факс (+375-17)227-62-17, E-mail gpro@mail.ru

Целью настоящей работы было исследование влияния фуллеренсодержащих добавок на состояние полимерных материалов, изменение фазового состава, степени кристалличности и параметров тонкой структуры.

Объектами исследования являлись фуллерен C_{60} , фуллереновая сажа и ряд полимеров: полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полипропилен (ПП), сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) в исходном состоянии и с добавками порошков фуллерена и фуллереновой сажи.

Методы исследования и оборудование

В работе были использованы следующие физико-химические методы анализа. С помощью светового микроскопа исследовано микросостояние поверхности.

Рентгеновская съемка проводилась на дифрактометре общего назначения ДРОН-3,0 в CoK_{α} монохроматизированном излучении в интервале углов 2θ от 8 до 70° . Рентгенофазовый анализ осуществлялся в автоматическом режиме по программе «X-RAY» [1]. Для идентификации фаз в базу данных предварительно были введены, как эталонные, рентгеновские спектры исследованных порошков фуллерена, фуллереновой сажи, исходного полиэтилена ПЭВД.

По дифрактограмме ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена C_{60} было установлено, что исходный полимер преобразуется в новую кристаллическую фазу.

С помощью подпрограммы «SPLIT.LINE» (программа «GOR») [2] проведено разделение линий спектров с выделением «гало» аморфной фазы, выполнено прецизионное определение положения линий (угла 2θ), межплоскостных расстояний и ширины линий (β).

Методом стереологического анализа на анализаторе изображения МОП-АМО-3 измерены площади разделенных по подпрограмме «SPLIT.LINE» линий спектров кристаллической и аморфной фаз; по результатам измерения — по соотношению площадей инте-

гральной интенсивности линий — проведено определение степени кристалличности образцов исходного ПЭВД и с добавками.

Микротвердость ПЭВД в исходном состоянии и с добавкой 0,01% фуллерена измеряли при нагрузке 10 г на микротвердомере «Micromet-II» фирмы «Buehler-Met», Швейцария.

Результаты и обсуждение

В результате проведения комплекса исследований изучено влияние добавок фуллерена и фуллереновой сажи на кристаллическую структуру полимерных материалов — полиэтилена высокого и низкого давления, полипропилена и сополимера этилена с винилацетатом. Качественный рентгенофазовый анализ показал, что рентгенограммы исходного образца ПЭВД, образцов ПЭВД с добавками 0,1–1% фуллерена C_{60} и 1% фуллереновой сажи практически не отличаются. Все рентгенограммы были типичны для аморфно-микрорекристаллического состояния.

Рентгенограмма и микроструктура полиэтилена ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена существенно отличаются от исходного полимера, что может свидетельствовать об образовании новой кристаллической фазы (рис. 1).

Результаты определения степени кристалличности, размеров кристаллитов ($D_{эфф}$, нм) и областей ближнего порядка ($Z_{эфф}$, нм) показали, что полиэтилен с добавкой 0,01% фуллерена имеет наибольшую степень кристалличности — 1,04%, наименьшую степень кристалличности — 0,53% имеет полиэтилен с добавкой 1% фуллерена.

По размеру областей ближнего порядка аморфной (микрорекристаллической) составляющей получено, что $Z_{эфф}$ в ПЭВД без фуллерена в два раза больше (21,1 нм), чем в ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена (9,88 нм); для сравнения у фуллереновой сажи — 6,45 нм.

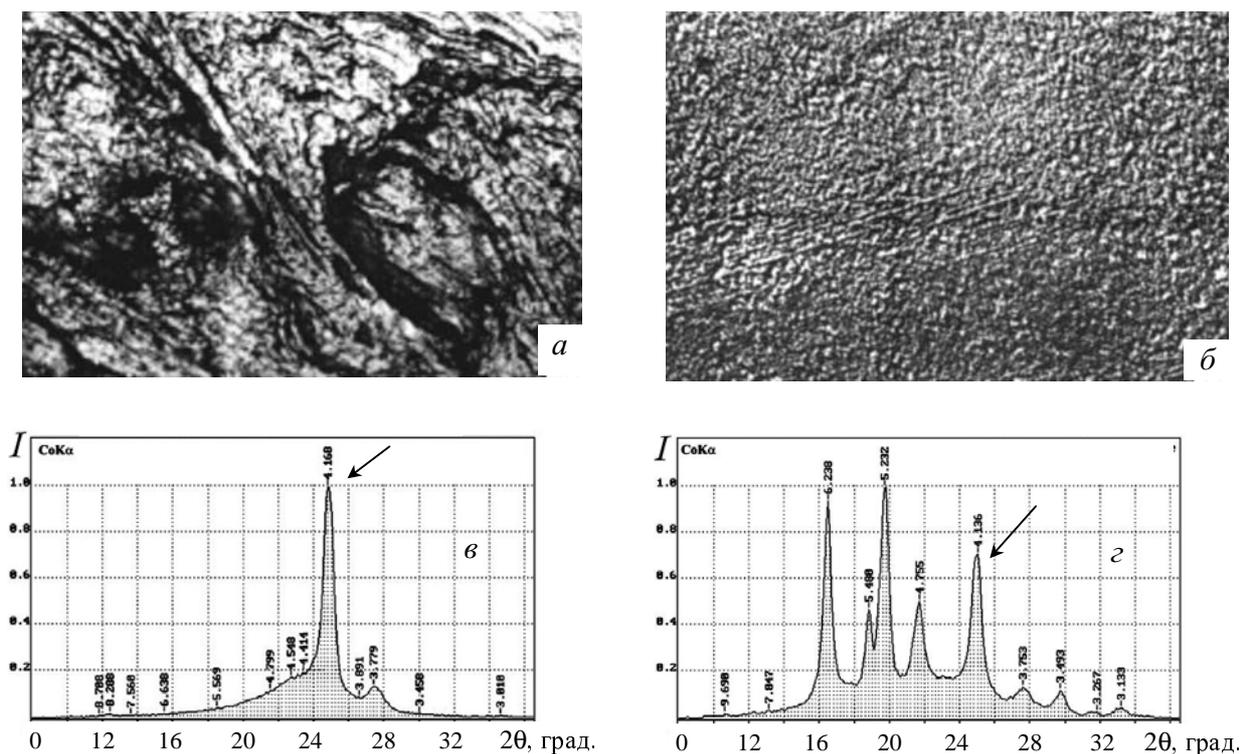


Рис. 1. Микроструктура и дифрактограммы полиэтилена высокого давления:
 а, в — исходный ПЭВД; б, г — ПЭВД с добавкой 0,01% C₆₀, x500

Проведенные замеры микротвердости на поверхности пластин ПЭВД в исходном состоянии показали, что на поверхности пластин ПЭВД грани индентора четко видны только в центре отпечатка микротвердости, далее их след теряется, что не позволяет определить величину микротвердости полиэтилена. На поверхности пластин ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена грани индентора четко видны по всему отпечатку микротвердости, средняя величина микротвердости составляет на поверхности 7,75 кгс/мм²; под поверхностной пленкой — 11,9 кгс/мм², что подтверждает особое состояние его новой структуры.

Проведенное исследование воспроизводимости эффекта изменения кристаллической структуры ПЭВД при добавлении 0,01% фуллерена подтвердило полученные результаты, а на других полимерах показало, что на сополимере этилена с винилацетатом этот эффект не наблюдается. В полиэтилене низкого давления без изменения кристаллической структуры повышается степень кристалличности. Рентгенограмма полипропилена в исходном состоянии по положению линий кристаллической фазы практически совпадает с рентгенограммой ПЭВД с добавкой 0,01% порошка фуллерена (рис. 2б). При добавлении этого количества

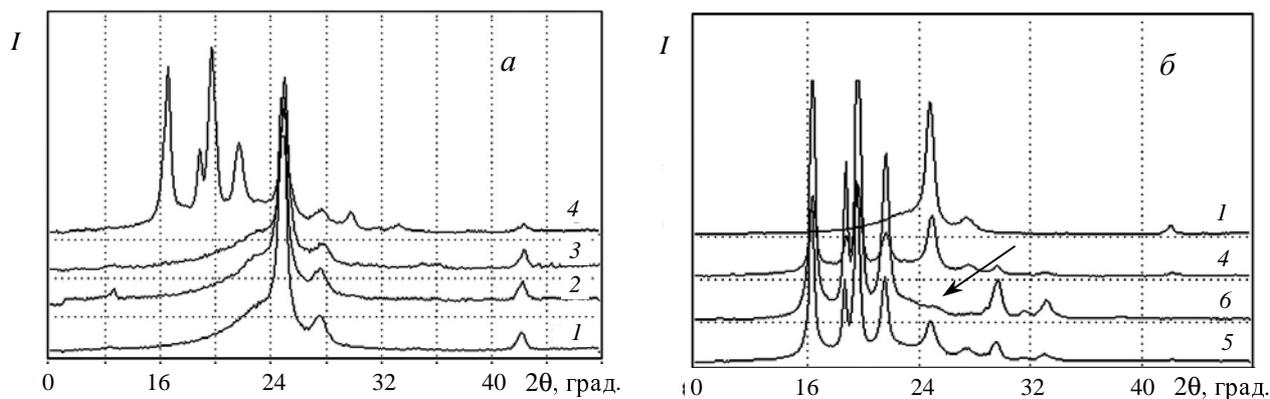


Рис. 2. Дифрактограммы исходных полимеров и с добавками фуллерена C₆₀:
 ПЭВД (1); ПЭВД с добавками C₆₀: 1% (2), 0,1% (3), 0,01% (4); ПП (5), ПП + 0,01% C₆₀ (6)

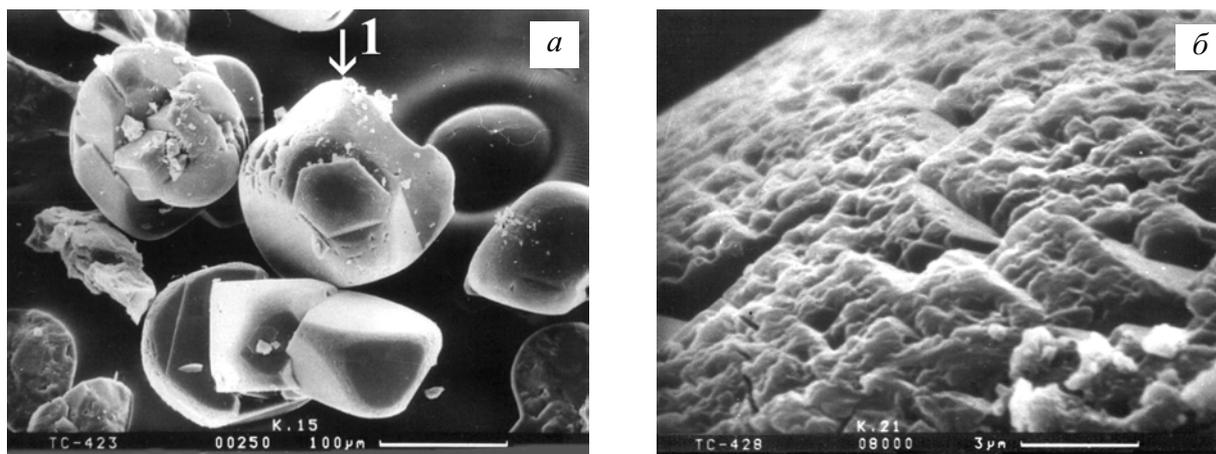


Рис. 3. Топограммы поверхности исходных кристаллитов фуллерена C_{60} :

a — группа частиц; *б* — поверхность кристаллита по стрелке 1

порошка фуллерена в полипропилен пропадает линия, совпадающая с линией максимума исходного ПЭВД, в то время как в случае ПЭВД аналогичное изменение приводит к повышению интенсивности линии.

При добавлении в полиэтилен высокого давления фуллереновой сажи в количестве 1% обнаружено некоторое упорядочение структуры полиэтилена высокого давления, уменьшение степени его аморфности, появление признаков наличия фуллеренов на рентгенограмме.

Проведенные нами исследования исходных кристаллитов фуллерена C_{60} (рис. 3а) производства ЗАО «Фуллерен-Центр» Нижний Новгород (Россия) показали, что кристаллы имеют высокоразвитую поверхность (рис. 3б). Такая развитость поверхности может, по нашему мнению, являться активным стимулятором преобразования структуры полиэтилена.

Заключение

В результате исследования влияния добавок фуллерена C_{60} и фуллереновой сажи на кристаллическую структуру полимерных материалов был выявлен эф-

фект изменения кристаллической структуры полиэтилена высокого давления и полипропилена при введении фуллерена C_{60} в количестве 0,01%. Отмечено повышение микротвердости ПЭВД при введении малых количеств фуллерена. Этот эффект назван нами «фуллереновой гомеопатией».

Добавление в полиэтилен высокого давления 0,01% порошка фуллерена переводит полиэтилен высокого давления в состояние, близкое к полипропилену, но с большей степенью аморфности.

Добавление в полиэтилен высокого давления фуллереновой сажи в количестве 1% приводит к некоторому упорядочению структуры полиэтилена высокого давления и уменьшению степени его аморфности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН» Программа X-Ray, версия 2.0. Руководство пользователя. М., МГУ, 1995, 44 с.
2. Протасова Н.А. Дис. ... канд. техн. наук. Москва, ВИАМ, 1993.