

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ МИКРОЛЕГИРОВАНИИ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Свидуневич Н. А., Никольская Н. А., Прудникова Е. И.
Белорусский государственный Технологический университет,
Минск, Беларусь, root@bstu.unibel.by

Окатова Г. П.

НИИ порошковой металлургии с ОП, г. Минск, Беларусь,
gppo@mail.ru

Активность фуллеренов позволяет применять их в технологических процессах, связанных с получением совершенно новых материалов. Возможных областей применения фуллеренов может быть множество [1]. Авторы обзорной книги по фуллеренам [1] предложили возможные направления использования углеродных наноматериалов, одним из которых является направление «Модификация полиэтиленов» с повышением прочности и эластичности, сроков эксплуатации и хранения.

Объектами настоящего исследования являлись фуллерен, фуллереновая сажа и полимерные материалы с их добавками. Целью исследования было изучение влияния фуллерена и фуллерен содержащих добавок на изменение свойств полимерных материалов.

Материалом исследования послужили: пластины полиэтилена высокого давления - ПЭВД без добавок и с различным количеством добавок фуллерена C₆₀ и фуллереновой сажи Фуллерен и фуллереновая сажа вводились в полимерные материалы по специально разработанной методике.

Определялись фазовый состав, рентгеновская степень кристалличности и параметры тонкой структуры, в световом микроскопе высокого разрешения изучалось микросостояние поверхности, замерялась микротвердость.

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на автоматизированном на базе компьютера IBM PC дифрактометре ДРОН-3.0 в $\text{SiK}\alpha$, монохроматизированном излучении [2]. Исследование тонкой структуры и рентгеновской степени кристалличности полимеров выполнялось с использованием пакета программ [3] анализа профилей рентгеновских линий. Рентгеновская съемка проводилась в непрерывном режиме в интервале углов $2\theta = 8...70^\circ$.

На первом этапе исследования в образце ПЭВД с малой добавкой фуллерена был получен эффект изменения кристаллической структуры.

С целью проверки воспроизводимости полученного эффекта исследования были продолжены на образцах: повторно — ПЭВД и полиэтилене низкого давления - ПЭНД, полипропилене - ПП, сополимере этилена с винилацетатом — СЭВА.

В результате проведения комплекса исследований получено.

1. Исследование в световом микроскопе пластин ПЭВД в исходном состоянии и с добавками 0,01.. 1 % фуллерена показало, что:

- благодаря прозрачности полиэтилена, на изображении видно не только микросостояние его поверхности, но и структура полиэтилена по глубине;
- имеется существенное отличие структуры полиэтилена ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена от полиэтилена исходного и с добавками фуллереновой сажи и 0,1... 1 % фуллерена;
- структура ПЭВД исходного и с добавками фуллереновой сажи 0,1... 1 % и 1 % фуллерена имеет неопределенную форму; добавка 0,1 % фуллерена несколько упорядочивает структуру.
- структура ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена имеет упорядоченное строение; состоит из равномерно распределенных частиц разной степени дисперсности.

2. Замеры микротвердости показали:

- на поверхности пластин ПЭВД без добавки грани отпечатка индентора четко видны только в центре отпечатка микротвердости, что не позволяет определить величину микротвердости;

- на поверхности пластин ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена грани индентора четко видны по всему отпечатку, микротвердость на поверхности - 76 МПа; под поверхностной пленкой - 117 МПа, что подтверждает особое состояние новой структуры ПЭВД в результате добавления 0,01 % фуллерена.

3. Рентгенофазовый анализ показал:

- рентгенограммы ПЭВД исходного, с добавками фуллереновой сажи и 0,1... 1% фуллерена по виду практически, не отличаются - они типичны для аморфно-микрорекристаллического состояния;

- рентгенограмма ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена существенно отличается появлением нескольких новых кристаллических пиков.

4. По степени кристалличности ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена имеет наибольшую степень кристалличности - 0,51 %, наименьшую - ПЭВД с добавлением 1 % фуллерена - 0,35 %.

5. Размер областей ближнего порядка - $2\alpha_{\text{ф}}$ нанокристаллической фазы в ПЭВД без фуллерена в два раза больше (21 nm), чем в ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена (10 nm); для сравнения у фуллереновой сажи - 6,45 nm.

6. Размер кристаллитов кристаллической фазы $\alpha_{\text{ф}}$ в ПЭВД без фуллерена почти в два раза меньше (118 nm), чем в ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена (200 nm), что подтверждает его большую степень кристалличности.

7. Проведенное исследование воспроизводимости эффекта изменения кристаллической структуры, полученного в ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена, на других полимерах показало, что:

- на СЭВА добавление 0.01 % фуллерена практически не оказывает влияния;

- в ПЭНД лишь несколько повышается степень кристалличности,

8. Исследованием полипропилена выявлены особые кристаллические изменения.

- рентгенограмма *полипропилена* в исходном состоянии по положению ряда линий кристаллической фазы практически совпадает с рентгенограммой полиэтилена высокого давления ПЭВД с добавкой 0,01 % порошка фуллерена.

Анализ совмещенного изображения рентгенограмм (рис. 1) показал, что линии кристаллической фазы ПЭВД (обозначены стрелками на рис. 1):

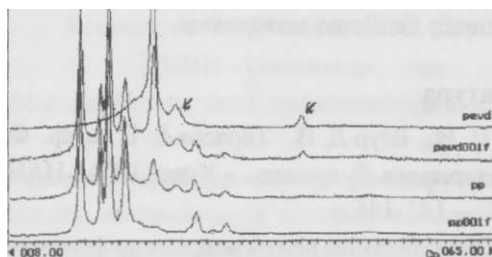


Рис. 1 Совмещенное изображение рентгенограмм полиэтилена высокого давления и полипропилена без добавок и с добавками фуллерена С60: pevd — полиэтилен высокого давления (ПЭВД) в исходном состоянии; pevd001f — ПЭВД с добавкой 0,01 % порошка фуллерена С60; pp - полипропилен (ПП) в исходном состоянии; pp001f — ПП с добавкой 0,01 % порошка фуллерена С60

- присутствуют в ПЭВД с добавкой 0,01 % порошка фуллерена С60 измененной кристаллической решеткой, но их интенсивность уменьшена;

- присутствуют в полипропилене (ПП) в исходном состоянии, но их интенсивность существенно ниже, чем в ПЭВД исходном и с добавкой 0,01 % С₆₀;

- практически отсутствуют в полипропилене (ПП) с добавкой 0,01 % С₆₀.

Такой вид рентгенограммы свидетельствует о выраженном влиянии добавления 0,01 % фуллерена С₆₀ на кристаллическую решетку полипропилена и повышении степени его кристалличности.

Разработана методика ввода фуллеренсодержащих порошков в полимерные материалы.

В результате исследования выявлена область малого содержания С₆₀ (эффект фуллереновой «гомеопатии»), где существенно изменяется кристаллическая структура полиэтилена высокого давления, резко улучшаются его свойства. Увеличение добавки ухудшает свойства материала.

Литература

1. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены - основа материалов будущего. - Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН, 2001.- 141-146 с.
2. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа X-Ray, версия 2.0. М. МГУ, 1995.
3. Протасова Н. А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Диссертация на соискание степени к. т. н. Москва, ВИАМ, 1993г.