

05;12

Влияние многостенных углеродных нанотрубок на деформационные кривые при растяжении полимерных аморфно-кристаллических термопластов

© Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Д. Рашидов,
С.Х. Табаров, П.И. Иващенко

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
Таджикский Национальный Университет, Душанбе,
Республика Таджикистан

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

E-mail: bmginzburg@gmail.com

В окончательной редакции 22 апреля 2010 г.

Исследовано влияние добавок многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на деформационные кривые при одноосном растяжении тонких пленок из полиэтилена низкой плотности и поливинилового спирта. В случае полиэтилена введение МУНТ, полученных термokatалитическим методом, уменьшает пластичность материала, тогда как в случае поливинилового спирта значительно увеличивает. Полученные результаты можно объяснить, если принять, что структурными элементами, обеспечивающими большую пластическую деформацию, являются кристаллиты. Для реализации пластичности кристаллитов необходимо высокоэластическое состояние аморфных участков. Эти два вывода представляются нам важными для механики аморфно-кристаллических термопластов.

Известно, что в плазме дуги между графитовыми электродами, в зависимости от давления буферного газа (гелия или аргона), получают либо фуллереновую сажу (при давлениях порядка 100–200 mm Hg) [1], либо многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) [2] (при давлениях, близких к нормальному). При указанной технологии получения МУНТ представляют собой слои графита, свернутые в цилиндрические образования, прочность и жесткость которых в продольном направлении чрезвычайно высоки. Поэтому естественно, что в литературе появились

сообщения о введении МУНТ в матрицы различных полимеров с целью увеличения прочности и жесткости образующихся композитов, а также их износостойкости при трении [3,4].

Однако широкое использование МУНТ в качестве „упрочняющих“ добавок к различным материалам сдерживалось дороговизной плазменной технологии их получения. Поэтому вскоре были развиты альтернативные, более дешевые способы получения МУНТ, в частности основанные на их термокаталитическом синтезе из простых углеводородных газов (метана, пропана, бутана и др.) [5,6]. Имеющиеся в литературе данные касаются влияния МУНТ на отдельные показатели механических свойств (прочность, модуль Юнга и др.) [4]. Однако характер деформационных кривых в целом несет, по нашему мнению [7–9], более богатую информацию. Поэтому цель данной работы состояла в изучении влияния МУНТ на характер деформационных кривых при одноосном растяжении образцов двух типичных полимерных аморфно-кристаллических термопластов — полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и поливинилового спирта (ПВС). Насколько нам известно, такое исследование проведено впервые.

Исследованные МУНТ получали методом каталитического пиролиза CH_4 на Fe–Ni катализаторе [5,6]. Непосредственно после синтеза препараты МУНТ представляли собой порошки черного цвета. Порошки очищали от сажи и других примесей различными растворителями.

В качестве полимерной матрицы использовали ПЭНП (ГОСТ 16337-77) и ПВС (ГОСТ 17537-72). Указанные термопласты сильно отличаются значениями температуры стеклования: в случае ПВС температура стеклования составляет 85°C [10], а в случае ПЭНП она находится в области $-100 - -120^\circ\text{C}$ [11]. Таким образом, в первом случае температура стеклования находилась выше температуры эксперимента (25°C), а во втором — значительно ниже.

Вначале порошок МУНТ диспергировали в одном из ароматических растворителей с помощью ультразвука. Затем в полученную взвесь добавляли определенное количество порошка ПЭНП. Полученную смесь помещали в термостат, нагретый до $80-90^\circ\text{C}$, что приводило к растворению полимера и образованию взвеси МУНТ в этом растворе. Взвесь отливали на стеклянной подложке и выдерживали в термостате вплоть до неизменности массы и формирования однородной пленки с заданной концентрацией МУНТ.

Показатели механических свойств пленок из ПВХ и ПЭ

№	Образец	Прочность σ , МПа	Разрывное удлинение ε , %	Модуль упругости, МПа
1	ПВХ	130	13	2400
2	ПВХ+0.1% МУНТ	125	155	1600
3	ПВХ+0.5% МУНТ	145	155	1600
4	ПЭ	18	260	70
5	ПЭ+0.1% МУНТ	12	160	160
6	ПЭ+0.5% МУНТ	12	160	160

Аналогичным образом получали пленки ПВХ, с той только разницей, что в качестве дисперсионной среды для МУНТ и растворителя полимера использовали дистиллированную воду.

Толщина пленок из обоих полимеров составляла 0.03–0.07 мм.

Из полимерных пленок вырезали образцы в форме двойной лопатки с рабочей длиной 22 мм и шириной 4–5 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 s^{-1}).

Для каждого типа образцов снимали минимум семь деформационных кривых; полученные при этом данные о прочности, начальном модуле Юнга и разрывном удлинении определяли как средние арифметические значения. Обычно после усреднения этих показателей приводят одну кривую, наиболее типичную. В выборе наиболее типичной кривой, как нам представляется, есть некоторый произвол. Поэтому сами кривые мы также усредняли: при некоторых выбираемых значениях удлинения вычисляли средние значения напряжения; затем кривые усредняли по длине платообразных участков.

На термоанализаторе 204F1 фирмы Netzsch (Germany) методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли температуру плавления исходных термопластов и композитных пленок с добавками МУНТ. Структуру пленок контролировали методами широкоугольной и малоугольной рентгенографии, оптической поляризационной микроскопии, малоугольной дифракции линейно поляризованного света.

На рис. 1 представлены деформационные кривые, а в таблице — результаты их обработки.

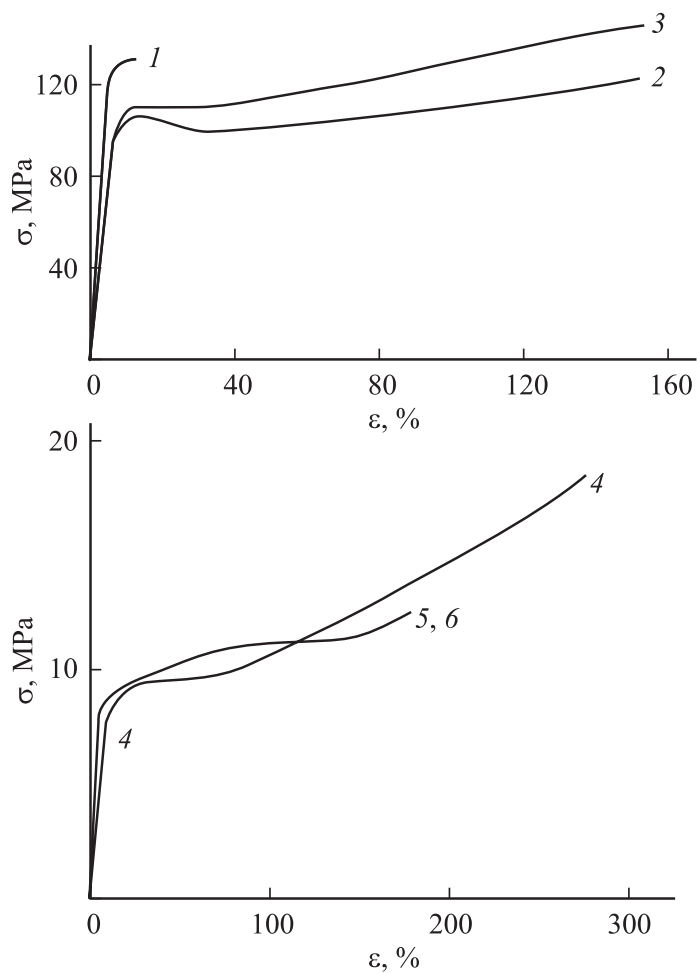


Рис. 1. Деформационные кривые пленок: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ+0.1% МУНТ, 3 — ПВХ+0.5% МУНТ, 4 — ПЭ, 5 — ПЭ+0.1% МУНТ, 6 — ПЭ+0.5% МУНТ.

Для пленок из чистого ПВХ характерны довольно высокие значения прочности и малая пластичность, что согласуется со справочными данными ($\sigma = 60\text{--}120$ МПа, $\varepsilon = 0\text{--}3\%$ [10]). Такие показатели обуслов-

лены, с одной стороны, сильным межмолекулярным взаимодействием (благодаря наличию межмолекулярных водородных связей), а с другой — застеклованным состоянием аморфной фазы.

Введение небольшого количества МУНТ (0.1 и 0.5 mass%) в матрицу ПВХ резко увеличивает пластичность пленок. На деформационных кривых наблюдаются „зуб“ текучести, образование шейки и соответствующие платообразные участки. В целом пленки растягиваются более чем на 150 %; при этом на треть уменьшается их начальный модуль упругости при заметном уменьшении предела текучести (см. рис. 1 и таблицу).

В принципе, плато, характеризующее распространение шейки, в структурном аспекте интерпретируется как процесс плавления кристаллитов (образовавшихся при температуре приготовления пленок) при их сдвиговой деформации с последующей рекристаллизацией (при температуре растяжения). Это показано на примере ПЭНП в работах [7–9]. Большая деформация кристаллитов ПЭ возможна благодаря тому, что аморфные участки находятся в высокоэластическом состоянии. Вклад деформации кристаллитов (а не аморфных участков) в общую деформацию образца становится определяющим. Введенные МУНТ, очевидно, не затрагивают кристаллиты (что следует из неизменности широкоугольных рентгенограмм и неизменности температуры плавления) и локализуются в аморфных участках; при этом в случае ПЭ они, по-видимому, снижают подвижность макромолекул в аморфных участках и тем самым уменьшают пластичность образца в целом.

Напротив, в случае ПВХ аморфные участки изначально находятся в застеклованном состоянии (ниже температуры стеклования) и не позволяют деформироваться кристаллитам; по-видимому, деформируется только весьма малая их часть, что обеспечивает начало пластического разрушения образцов [11]. Введение МУНТ, очевидно, переводит аморфные участки ПВХ в высокоэластическое состояние, т.е. эквивалентно повышению температуры растяжения. Это, в свою очередь, позволяет реализоваться сдвиговой деформации кристаллитов. Важнейшая роль кристаллитов подтверждается опытами с влиянием МУНТ на деформационные кривые полиметилметакрилата и полистирола, находящихся при комнатной температуре в застеклованном состоянии. В этом случае пластическая деформация не развивается. Аналогичное поведение полимерных стекол наблюдается при введении в них фуллерена C_{60} [12].



Рис. 2. Изображение очищенных многослойных углеродных нанотрубок, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 2 представлен снимок МУНТ, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии. На снимке хорошо видны сами трубки и их многостенность. Однако главное, что надо отметить, — это „войлокоподобная“ надмолекулярная структура каталитических трубок, совершенно отличная от вида „палочкообразных“ одностенных трубок. „Войлокоподобная“ структура может объяснить возникновение пластичности пленок ПВХ и в то же время уменьшение пластичности пленок ПЭ, что проявляется в изменениях характера деформационных кривых.

Отсюда следует вывод, важный, как нам кажется, для всей механики полимеров, а именно: основным элементом структуры, обеспечивающим большие значения пластической деформации аморфно-кристаллических термопластов, являются кристаллиты; при этом необходимым условием реализации пластической деформации кристаллитов является высокоэластическая деформация аморфных участков.

Работа выполнена в рамках научной программы № 13 фундаментальных исследований отделения ЭММПУ РАН (координатор акад. И.Г. Горячева) и гранта РФФИ 09-08-01076-а.

Список литературы

- [1] *Krätschmer W., Huffman D.R.* // *Phil. Trans. Royal Soc. London. A.* 1993. V. 1667. N 343. P. 33–38.
- [2] *Iijima S.* // *Nature.* 1991. V. 354. N 6349. P. 56.
- [3] *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
- [4] *Елецкий А.В.* // *УФН.* 2007. Т. 177. В. 3. С. 233–274.
- [5] *Томишко М.М., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Путилов А.В., Демичева О.В., Шклярова Е.И., Чмутин И.А., Балаклиенко Ю.М., Мармер Э.И., Шило Д.В.* // *Нанотехника.* 2004. № 1. С. 10–15.
- [6] *Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.Е.* // *РХЖ.* 2008. Т. 52. № 39–43. С. 10–15.
- [7] *Гинзбург Б.М.* // *Пластические массы.* 2004. № 6. С. 7–14.
- [8] *Гинзбург Б.М.* // *Пластические массы.* 2004. № 9. С. 41–45.
- [9] *Geil Ph.H., Ginzburg V.M.* // *J. Macromol. Sci. B. Physics.* 2006. V. 45. N 2. P. 291–323.
- [10] *Энциклопедия полимеров.* М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 87–92.
- [11] *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров / Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1975. 358 с.
- [12] *Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Рашидов Д., Шоимов У., Гинзбург Б.М.* // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. В. 2. С. 28–31.