

МОРФОЛОГІЯ ТА СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ПІД ОПРОМІНЕННЯМ

*Т.М. Пінчук-Ругаль¹, О.С. Ничипоренко², О.П. Дмитренко³, М.П. Куліш⁴,
Ю.Є. Грабовський⁵, М.А. Заболотний⁶, О.Г. Ругаль⁷, Є.П. Мамуня^{**}, В.В. Левченко^{**},
В.В. Шлапацька^{***}, В.М. Ткач^{****}*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Київ, Україна*

¹E-mail: Pinchuk_Tatiana@ukr.net, ²E-mail: orenkole@gmail.com,

³E-mail: o_dmytrenko@univ.kiev.ua, ⁴E-mail: n_kulish@univ.kiev.ua,

⁵E-mail: grayu@bigmir.net, ⁶E-mail: zabolotny@univ.kiev.ua, ⁷E-mail: rugal@univ.kiev.ua;

*^{**}Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна;*

*^{***}Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,*

Київ, Україна;

*^{****}Інститут надтвердих матеріалів ім. Бакуля НАН України, Київ, Україна*

E-mail: tkach@ism.kiev.ua

Досліджено поліетилен високого тиску та наноккомпозити на його основі з багатостінними вуглецевими нанотрубками з концентраціями 0, 1, 2 об.%. Одержано морфологію та структуру для чистого поліетилену та наноккомпозитів ПЕ-MWCNT в інтервалі поглинутих доз 0...4.72 МГр. Показано, що при опроміненні електронами композитів ПЕ-MWCNT з дозами поглинання вище 0.2 МГр спостерігається активація взаємодії як окремих макромолекул полімеру, так і наповнювача з молекулами полімеру. При подальшому збільшенні дози поглинання до 4.72 МГр переважають процеси руйнування утворених кристалітів полімеру.

ВСТУП

Використання наповнювачів призводить до значного покращення їх властивостей при виготовленні композитних матеріалів на основі полімерів. Одним з найбільш перспективних для широкого технічного застосування є поліетилен (ПЕ), завдяки його високим ізоляційним і механічним властивостям, а також низькій чутливості, в порівнянні з іншими полімерами, до радіаційної обробки. Фізико-хімічні властивості цього полімеру значно розширюються при використанні різноманітних наповнювачів [1, 2]. Значна модифікація фізико-хімічних властивостей ПЕ може бути досягнута шляхом створення його композитів з вуглецевими наноструктурними наповнювачами [3, 4]. Такими наповнювачами, як правило, вибирають одно- та багатостінні вуглецеві нанотрубки (SWNT, MWCNT), що характеризуються сукупністю унікальних фізико-механічних та електротранспортних властивостей [5, 6]. Завдяки своїм визначним властивостям вже при низьких концентраціях нанотрубок (до 2 ваг.%) вони можуть в широких межах змінювати структуру, коливні та термомеханічні властивості полімерних наноккомпозитів [7, 8]. Разом з тим, властивості полімерних композитів з нанотрубками сильно залежать від розподілу наповнювача в полімерній матриці. Оскільки нанотрубки можуть утворювати агрегати в полімерній матриці, то отримати рівномірний розподіл наповнювача в матриці досить складно.

Іншою важливою проблемою є низька ступінь спряження між макромолекулами полімеру та вуглецевими нанотрубками внаслідок незначної міжмолекулярної взаємодії між компонентами наноккомпозиту. Підвищення такої взаємодії досягається шляхом хімічної функціоналізації нанотрубок [9]. Водночас така функціоналізація призводить до пошкоджень нанотрубок, оскільки останні є надзвичайно крихкими. За рахунок високоенергетичного опромінення можна досягти додаткової взаємодії між вуглецевими нанотрубками та молекулами полімерної матриці.

В даній роботі досліджено морфологію та кристалічну структуру чистого ПЕ та наноккомпозитів ПЕ-MWCNT з концентраціями 0,1, 2 об.% під дією високоенергетичного електронного опромінення ($E_e = 1.8 \text{ MeV}$) з дозами поглинання 0...4.72 МГр.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наноккомпозити ПЕ з вуглецевими нанотрубками були отримані методом перемішування компонент в розплаві. Використовувались багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT) виробництва NANOCYL (Sambreville, Belgium). Діаметр вуглецевих нанотрубок d становив 9,5 нм, а довжина l – 1,3 мкм. Відношення l/d складає 7307. При виготовленні зразків порція порошкового поліетилену нагрівалась, перемішуючись з відповідною кількістю (MWCNT) за допомогою двогвинтового міні-екструдера на протязі 15 хв. Під час цього процесу підтримувалась температура

190 °С, швидкість обертання гвинта дорівнювала 80 об/хв. Після екструзії матеріал розміщувався в сталевій формі, нагрітій до 170 °С. В цій формі він стискався при 12 МПа на протяжні 10 хв з подальшим охолодженням до кімнатної температури. Отримані зразки мали форму дисків товщиною ≈ 1 мм. Одна половина зразків мала діаметр 15 мм, інша половина – 30 мм, оскільки використовувалися дві різні форми для пресування зразків.

Морфологію композитів досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO 60, для створення електронного пучка в якому використовувався вольфрамовий катод та система прискорення електронів (від 0.1 до 40 кеВ). В залежності від енергії налітаючих електронів результатом взаємодії є: відбиті електрони (область генерації $1/3$ довжини пробігу електрона в зразку); вторинні електрони, що емітуються в результаті непружного розсіяння первинного пучка з глибини $1/100$ в порівнянні з відбитими; характеристичне рентгенівське випромінювання. Прикладена напруга змінювалася від 3 до 20 кВ, глибина проникнення електронів становила від 0.2 до 5.1 мкм відповідно.

Кристалічна структура вивчалась методом рентгенівської дифракції з використанням $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) випромінювання. Вимірювання проводились за схемою фокусування по Бреґу-Брентано з дискретним режимом запису, крок 0.1° , складав час 20 с. Вимірювання проводилися в інтервалі кутів $2 \dots 60^\circ$.

Радіаційне опромінення зразків електронами проводилося за допомогою лінійного електронного прискорювача ИЛУ-6. Енергія електронів становила $E_e = 1.8 \text{ MeV}$. Дози поглинання вибиралися рівними 0.01, 0.05, 0.2, 0.7, 2, 4.72 МГр. Температура зразків у процесі опромінення не перевищувала 333 К.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

2.1. СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ ПЕ-MWCNT

Вуглецеві нанотрубки схильні до агрегації з утворенням в'язок, в яких вони перебувають у переплутаному стані. Дійсно, як видно з рис. 1, синтезовані багатостінні вуглецеві нанотрубки знаходяться в стані в'язок, який має місце внаслідок встановлення між індивідуальними нанотрубками ван-дер-ваальсівської взаємодії [4].

Разом з тим, дослідження покращення властивостей полімерних нанокompозитів з нанотрубками, виконані останнім часом при використанні для змішування компонент двогвинтового мікроекструдера, показали, що основними чинниками підвищення характеристик композитів виступають їх кристалічність та орієнтація нанотрубок [10]. При цьому, особливо в явищах перколяції, меншу роль відіграє гомогенна дисперсія наповнювача, а більш важливим є структурований розподіл орієнтованих нанотрубок [11].

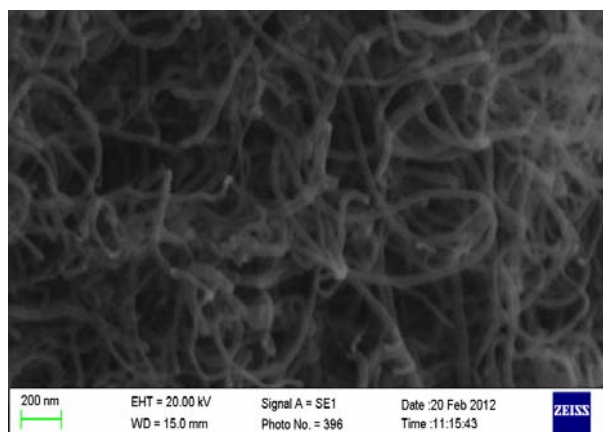


Рис. 1. SEM-зображення MWCNT, синтезованих методом хімічного осадження парів (CVD)

На рис. 2. показано структуру сферолітичних ламелей блоків кристалів чистого поліетилену (а), та нанокompозитів ПЕ-MWCNT з 1 (б) та 2 об. % (в).

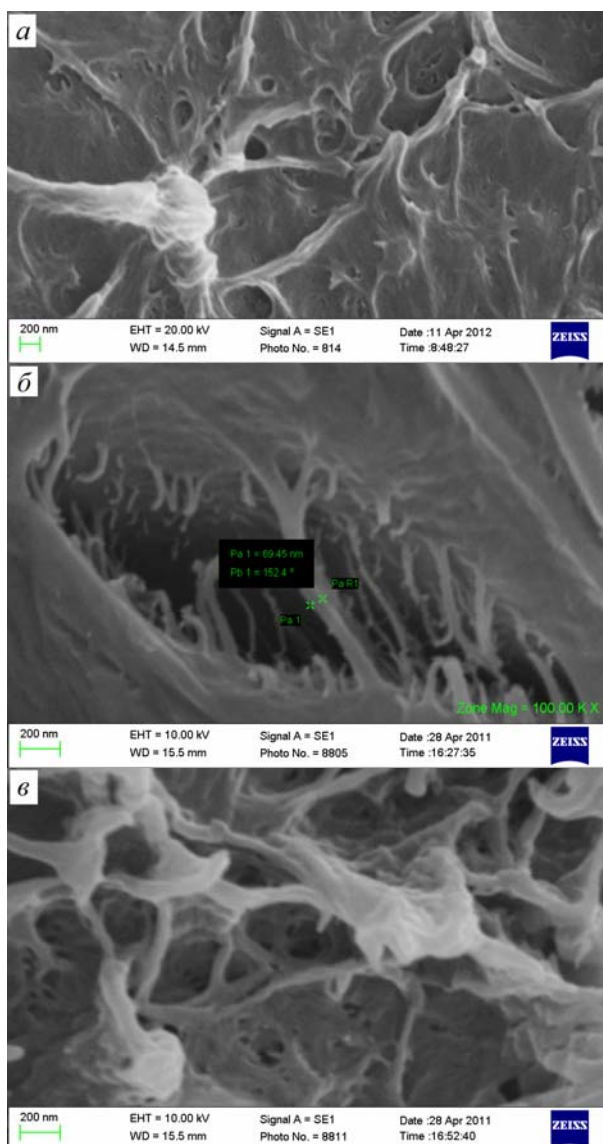


Рис. 2. SEM-зображення кріозламаної поверхні чистого поліетилену (а) та нанокompозитів ПЕ-MWCNT з концентраціями нанотрубок: 1 об. % (б) та 2 об. % (в) при збільшенні $x=200 \text{ nm}$

Видно, що має місце рівномірна структура з близькими розмірами сферолітних ламелей, які змінюються в межах 1...5 мкм. Кристаліти полімеру ізотропно розорієнтовані і відрізняються за формою.

Для нанокompозиту ПЕ-MWCNT з 1 об.% нанотрубок розміри кристалітів, які зберігають сферолітну ламелярну структуру, значно зменшуються, а в деяких областях вона взагалі втрачається (див. рис. 2,б). З підвищенням концентрації нанотрубок до 2 об.% аморфно-дрібнокристалічна структура зберігається, але вони в більшій мірі пронизана нанотрубками (див. рис. 2,в). Таким чином, нанотрубки пригнічують кристалізацію полімерної матриці через зменшення рухливості макромолекул в розплаві.

Водночас ступінь агрегації нанотрубок при даній концентрації значно перевищує її величину для композитів з 1 об.% трубок. Змочення нанотрубок залишається значним. Сферолітна ламельна структура чистого поліетилену зберігається при дозах поглинання 0.01; 0.05; 0.7 МГр (рис. 3,а). У випадку зростання дози поглинання до 2 та 4,72 МГр спостерігається руйнування структури, як наслідок деградації макромолекул поліетилену (див. рис. 3,б). Лише окремі кристаліти зберігаються, основна ж частина зразка включає пошкоджені кристалічні ділянки ламелей.

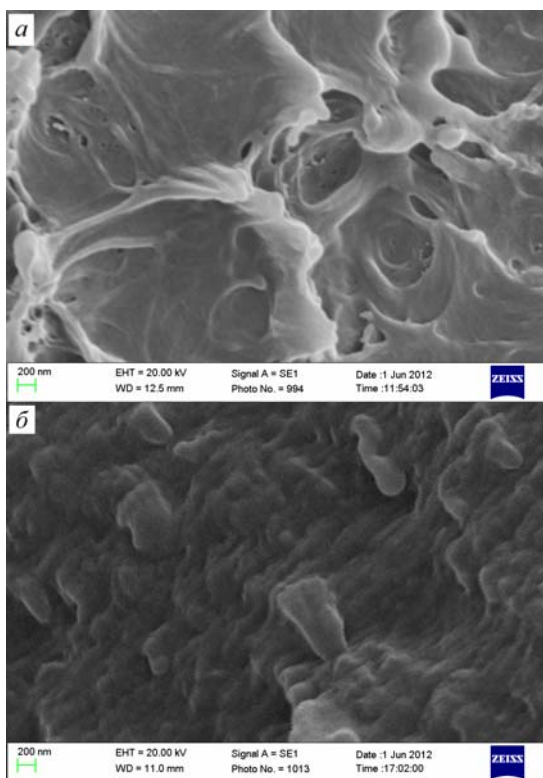


Рис. 3. SEM-зображення чистого поліетилену, опроміненого електронами ($E_e=1.8 \text{ MeV}$) з дозами поглинання: 0.7 МГр (а); 2 МГр (б) при збільшенні $x=200 \text{ нм}$

Навіть за незначних доз поглинання 0.01; 0.05; 0.2; 0.7 МГр в нанокompозитах поліетилену з 1 об.% нанотрубок з'являється суттєва їх агрегація. Агрегація ще в більшій мірі зростає у випадку збільшення дози поглинання до 2 МГр (рис. 4,б).

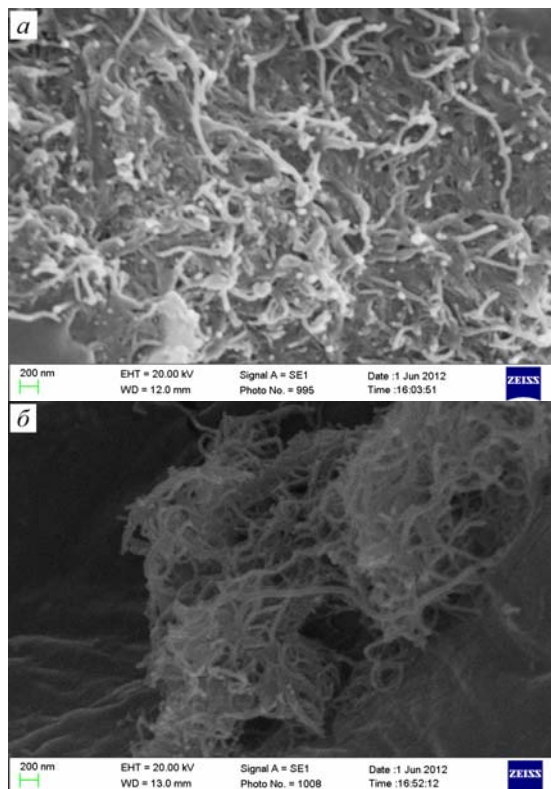


Рис. 4. SEM-зображення нанокompозиту поліетилену з 1 об.% нанотрубок, опроміненого електронами ($E_e=1.8 \text{ MeV}$) з дозами поглинання 0.7 МГр (а); 2 МГр (б)

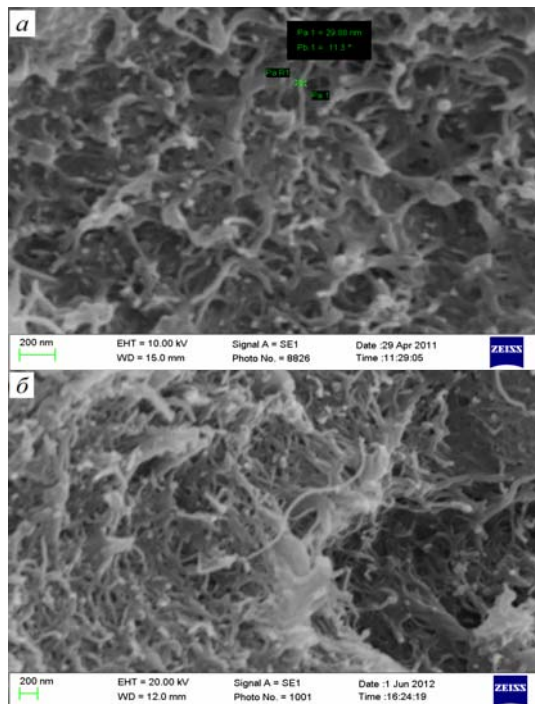


Рис. 5. SEM-зображення нанокompозиту поліетилену з 2 об.% нанотрубок, опроміненого електронами ($E_e=1.8 \text{ MeV}$) з дозою поглинання 0.7 МГр

Подібними до змін в композитах з 1 об.%, опроміненних електронами, є відмінності, які з'являються з підвищенням дози поглинання в поліетилені, наповнених 2 об.% нанотрубок (рис. 5).

2.2. РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ПЕ-MWCNT

Основну роль у кристалізації беруть зигзагоподібні макромолекули з транс-конформацією [12]. Полімерні ланцюги утворюють щільну молекулярну упаковку. Розміри елементарної комірки: $a = 7.40 \text{ \AA}$; $b = 4.93 \text{ \AA}$; $z = 2.534 \text{ \AA}$ [13].

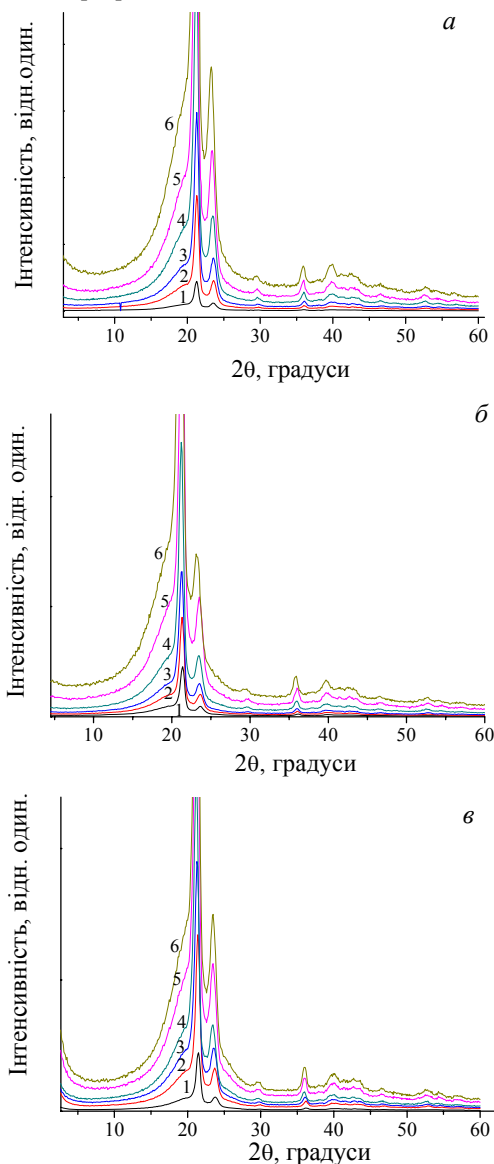


Рис. 6. Рентгенівські дифрактограми наноккомпозитів ПЕ з вмістом MWCNT 0 (а), 1 (б) та 2 об. % (в) при різних дозах високоенергетичного електронного опромінення: 1 – 0 МГр; 2 – 0.05 МГр; 3 – 0.2 МГр; 4 – 0.7 МГр; 5 – 2 МГр; 6 – 4.72 МГр

Графіки залежності інтенсивності від кута розсіяння є практично ідентичні для всіх зразків, це свідчить про незначні зміни в параметрах упорядкування макромолекул поліетилену при його опроміненні та введенні вуглецевих нанотрубок обраних концентрацій. На рис. 6 показано рентгенівські дифрактограми наноккомпозитів ПЕ з вмістом MWCNT 0, 1 та 2 об. %.

Спостерігаються два вузьких максимуми з центрами 21 та 23°. Це є проявом досить високого

ступеню кристалічності композитів. Для аналізу дифрактограм, використовуючи програмний пакет CrystalDiffract, розраховано теоретичну дифрактограму кристалічного поліетилену. Експериментальні данні досить добре описуються при моделюванні. Параметри кристалічної ґратки в такому випадку становлять відповідно: $a = 7.52 \text{ \AA}$; $b = 4.975 \text{ \AA}$; $c = 2.55 \text{ \AA}$.

На основі відомих максимумів, що відповідають кристалічній фазі полімеру, для експериментальних дифрактограм в програмному пакеті PeakFit виконано розклад дифрактограми на компоненти (рис. 7).

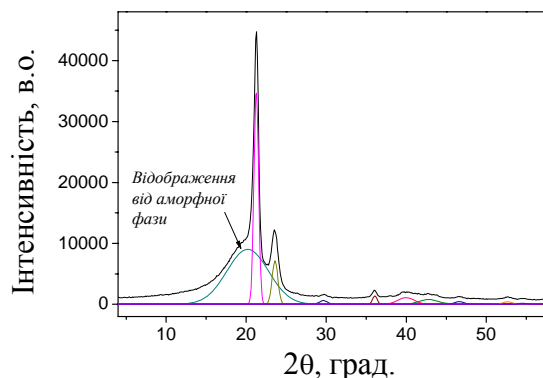


Рис. 7. Розклад дифрактограми на компоненти зразка чистого ПЕ

Широкий пік з центром 20° є відображенням від аморфної частини полімеру. Його положення характеризує радіус першої координаційної сфери для атомів полімеру.

За співвідношенням Шерера, використовуючи пік, що відповідає відображенню від сімейства площин (110), знайдено характерний розмір кристалітів $\sim 140 \text{ \AA}$. Отже, ділянки макромолекул довжиною до 100 ланок $-\text{CH}_2-$ є просторово впорядковані.

Відношення інтегральної площі дифракційних піків, що відповідають аморфній та кристалічній фазам є пропорційним до відносного вмісту цих компонент у полімері [14]. Графік залежності ступеня кристалічності для чистого полімеру та наноккомпозитів ПЕ-MWCNT від дози опромінення показано на рис. 8.

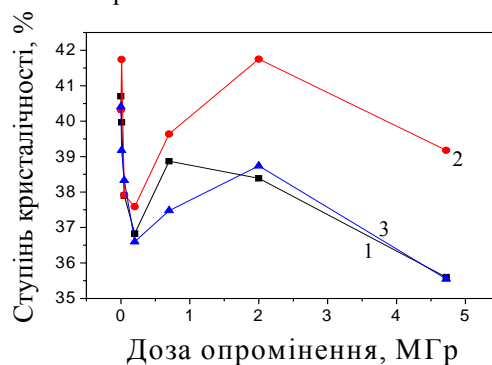


Рис. 8. Ступінь кристалічності наноккомпозитів ПЕ-MWCNT: 1 – неопромінений ПЕ; 2 – ПЕ+1 об. % MWCNT; 3 – ПЕ+2 об. % MWCNT від дози опромінення

Характерну особливість має область з дозами опромінення до 0.2 МГр, при якій загальна ступінь кристалічності полімеру у всіх зразках нанокомпозитів спадає. Це свідчить про руйнування кристалітів поліетилену, що спричинене розривом зв'язків між полімерними ланцюгами, їх дезорієнтацією. При дозах опромінення до 2 МГр переважає механізм зшивання полімерних ланцюгів, як наслідок – збільшення кількості кристалітів, при подальшому збільшенні дози опромінення до 4.72 МГр спостерігається спадання ступеня кристалічності, що може вказувати на деструкцію утворених кристалітів полімеру. Після порогу перколяції, для нанокомпозитів з 2 об.% MWCNT залежність ступеня кристалічності є ідентичною залежності для чистого полімеру без нанотрубок, оскільки після порогу перколяції трубки зосереджені переважно на границях зерен полімерної матриці [15].

ВИСНОВОК

При опроміненні електронами композитів ПЕ-MWCNT з дозами опромінення вище 0.2 МГр, взаємодія як окремих макромолекул полімеру, так і наповнювача з молекулами полімеру (зшивка) активується. При подальшому збільшенні дози переважають процеси руйнування утворених кристалітів полімеру, ступінь кристалічності зменшується з ~ 40 до ~ 35% при поглинутій дозі 4.72 МГр.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. S. Balabanova, K. Velitchkovab, K. Krezhov. Photoluminescence of carbon-implanted ultra-high molecular weight polyethylene composite and its modification by gamma irradiation // *Vacuum*. 2003, v. 69, p. 107-112.
2. Giuliana Gorrasi, Roberta Di Lieto, Giovanni Patimo, etc. Structure-property relationships on uniaxially oriented carbon nanotube/polyethylene composites // *Polymer*. 2011, v. 52, p. 1124-1132.
3. Б.В. Романовский, Е.В. Макшина. Нанокомпозиты как функциональные материалы // *Соросовский образовательный журнал* (8). 2004, №2, с. 50.
4. Tony McNally, Peter Halley, Michael Murphy, etc. Polyethylene multi-walled carbon nanotube composites // *Polymer*. 2005, v. 46, p. 8222-8232.
5. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // *УФН*. 1997, т. 167, №9, с. 945-972.
6. А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *УФН*. 2007, т. 177, №3, с. 233-274.
7. Olga Valentinoa, Maria Sarnoad, Nicola G. Rainone, et al. Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites // *Physica E*. 2008, v. 40, p. 2440-2445.
8. A. Mierczynska, J. Friedrich, et al. Segregated network polymer/carbon nanotubes composites // *Centr Europ J Chem*. 2004, v. 2, p. 2363-370.
9. M. Bystrzejewski, M.H. Ru`mmeli, T. Gemming, et al. Functionalizing Single-Wall Carbon Nanotubes in Hollow Cathode Glow Discharges // *Plasma Chem Plasma Process*. 2009, v. 29, p. 79-90.
10. A.R. Bhattacharya, T.V. Sreekumar, et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene /single wall carbon nanotube composite // *Polymer*. 2003, v. 44, p. 2373-2377.
11. Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, A. Rybak. Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based of PVC and multiwalled carbon nanotubes // *Journal of non-crystalline solids*. 2010, v. 356, p. 635-641.
12. A.A. Turetskii, S.N. Chvalun, et al. Defects in the crystalline lattice of highly oriented polyethylene and their changes during irradiation // *Polymer Science U.S.S.R*. 1990, v. 32, issue 12, p. 2525-2531.
13. А.А. Тареп. *Физико-химия полимеров*. М.: «Химия», 1978, 544 с.
14. Z. Mo. The Degree of Crystallinity in Polymers by Wide-Angle X-Ray Diffraction (WAXD) // *Macromol. Chem. Phys*. 1995, N 35(4), p. 555-580.
15. M.O. Lisunova etc. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites // *European Polymer Journal*. 2007, v 43, N 43, p. 949-958.

Статья поступила в редакцию 07.12.2012 г.

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА НАНОКОМПЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Т.Н. Пинчук-Ругаль, О.С. Ничипоренко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.Е. Грабовский, М.А. Заболотный, А.Г. Ругаль, Е.П. Мамуня, В.В. Левченко, В.В. Шлапацкая, В.Н. Ткач

Исследован полиэтилен высокого давления (ПЭ) и нанокомпозиты на его основе с многостенными углеродными нанотрубками (MWCNT) с концентрациями 0, 1, 2 об.%. Получена морфология и структура для чистого полиэтилена и нанокомпозитов ПЭ-MWCNT в интервале поглощенных доз 0...4.72 МГр. Показано, что при облучении электронами композитов ПЭ-MWCNT с дозами поглощения выше 0.2 МГр наблюдается активация взаимодействия как отдельных макромолекул полимера, так и наполнителя с молекулами полимера. При дальнейшем увеличении дозы поглощения до 4.72 МГр преобладают процессы разрушения кристаллитов полимера.

MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES UNDER IRRADIATION

T.M. Pinchuk-Rugal', O.S. Nychyporenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, Yu.Ye. Grabovskyy, M.A. Zabolotnyy, O.G. Rugal', Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, V.V. Shlapatskaya, V.M. Tkach

High-density polyethylene (PE) and nanocomposites based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) with concentrations 0, 1, 2 vol.% were investigated. The morphology and structure of pure polyethylene and PE-MWCNT nanocomposites in the range of absorbed doses of 0...4.72 MGy were obtained. It is shown that under electron irradiation of PE-MWCNT composites with doses above 0.2 MGy absorption, there is activation of the interaction of individual macromolecules of the polymer and the filler with the polymer molecules. With a further increase of absorption dose to 4.72 MGy dominate the destruction processes of polymer crystallites.