

РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

*О.С. Ничипоренко¹, Т.М. Пінчук-Ругаль¹, Д.О. Ковальова¹, О.П. Дмитренко¹,
М.П. Куліш¹, Є.П. Мамуня², В.В. Левченко², В.В. Шлапацька³*

¹*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна;*

²*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна;*

³*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна*

E-mail: orenkole@gmail.com

Вивчено термомеханічні властивості поліетилену низької густини та його наноккомпозитів з 1,0 і 2,0 об.% багатостінних вуглецевих нанотрубок при високоенергетичному ($E_e = 1,8$ МеВ) електронному опроміненні дозами від 0,01 до 5 МГр. При дозах опромінення до 0,03 МГр відносна деформація зразків при температурі вище плавлення суттєвим чином відрізняється від вищих доз, тобто в залежності відносною деформації від дози опромінення існує порогове значення, яке в нашому випадку знаходиться в діапазоні 0,03...0,05 МГр. Якісна зміна вигляду термомеханічних кривих вказує на те, що утворюється суцільна сітка зшивок. При дослідженні термомеханічної поведінки зразків спостерігалась суттєва роль багатостінних вуглецевих нанотрубок в якості наповнювача. Поруч із електронним опроміненням вони приводять до підвищення стійкості зразків до деформації, а також суттєвим чином модифікують структуру композитів, що відображається на залежностях температури плавлення та ступеня кристалічності від дози опромінення.

ВСТУП

Для підвищення механічних характеристик та термостабільності поліетилену (ПЕ) широко застосовують опромінення проникаючою радіацією (γ -опромінення) або обробку прискореними електронами. Такий метод модифікації широко досліджувався [1-3], і покращення властивостей було пояснено утворенням поперекових зразків між молекулами поліетилену при опроміненні.

Додавання наповнювачів дає можливість бажаним чином змінювати властивості полімеру та розширити межі його застосування [4-7]. Вуглецеві нанотрубки завдяки своїм виключним характеристикам, таким як геометричні розміри, електропровідні та механічні властивості, широко використовуються в якості наповнювачів при створенні полімерних композитів [8-10], в тому числі і на основі ПЕ [11, 12]. Нанотрубки впливають на молекулярну структуру, термодинаміку і кінетику кристалізації полімерів внаслідок фізичної та хімічної взаємодії макроланцюгів з поверхнею наповнювачів [4, 13].

Завдяки наповнювачам є можливість змінювати поведінку систем у результаті опромінення. При цьому вони можуть впливати на розподіл радикалів, що утворюються внаслідок опромінення; процеси зшивки або розриву макроланцюгів; механічні, термічні та оптичні властивості.

Попри це вплив опромінення на ПЕ, наповнений вуглецевими нанотрубками, вивчений недостатньо, що зумовлює необхідність у детальних дослідженнях.

У даній роботі було вивчено термомеханічні властивості ПЕ низької густини та його наноккомпозитів з багатостінними вуглецевими нанотрубками (БСВНТ), опромінені високоенергетичними електронами в широкому інтервалі доз.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення наноккомпозицій використовували ПЕ низької густини, як наповнювач – БСВНТ виробництва NANOCYL (Sambreville, Belgium).

Композити були отримані методом перемішування в розплаві. При виготовленні зразків порцію порошкового ПЕ нагрівали, перемішуючи з відповідною кількістю БСВНТ (вміст наповнювача в композиціях дається в об'ємних відсотках) за допомогою двогвинтового екструдера на протязі 15 хв. Під час цього процесу підтримувалась температура 190 °С, швидкість обертання шнеків – 80 об./хв. Після видавлення матеріал помістили в сталеву форму, нагріту до 170 °С, де він піддавався тиску в 12 МПа на протязі 10 хв з подальшим охолодженням до кімнатної температури. Отримані зразки мали форму дисків товщиною ~1 мм та діаметром 15 мм. Опромінення зразків відбувалось на лінійному прискорювачі електронів ИЛУ6, енергія електронів 1,8 МеВ.

Термомеханічні дослідження проводили на обладнанні для термомеханічного аналізу Q400E (TA Instruments) у режимі здавлювання. Навантаження, прикладене до зразка з боку індентора, рівне 0,02 Н. Вимірювання методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) проводились на приладі DSC Q2000 (TA Instruments).

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено термомеханічні криві для зразків поліетилену та його композитів з БСВНТ, опромінені високоенергетичними електронами з дозами поглинання від 0,01 до 5,0 МГр.

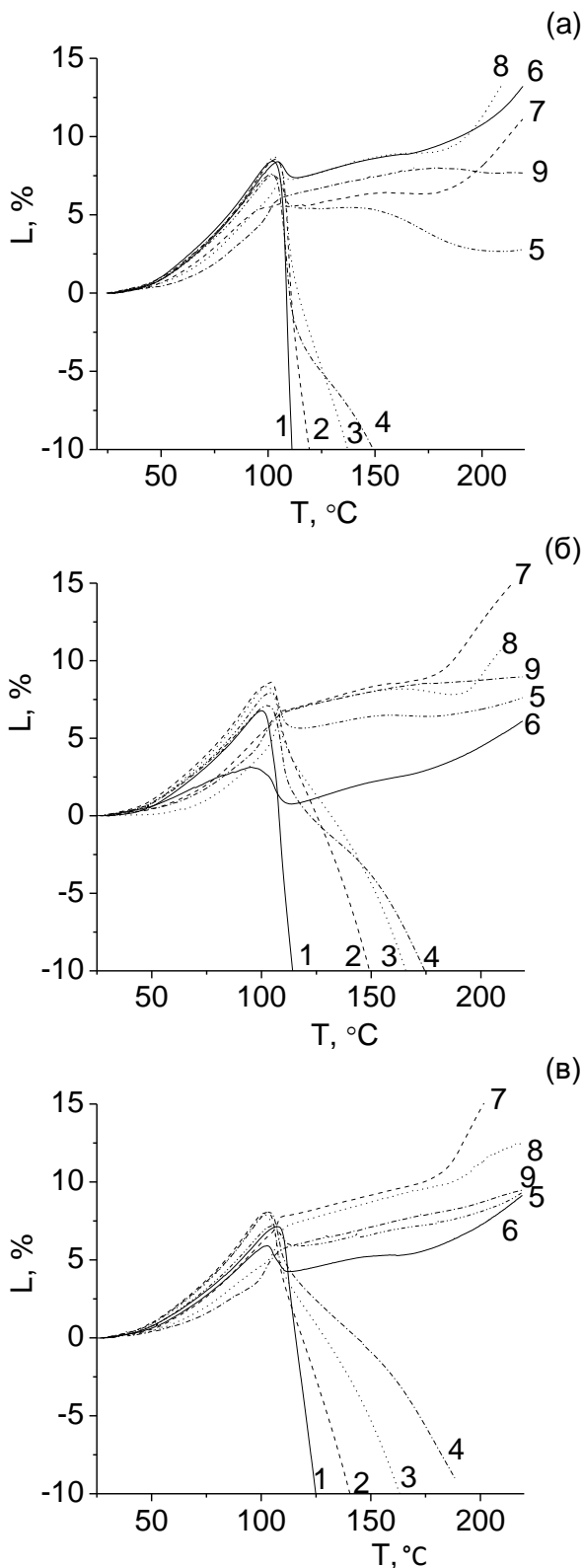


Рис. 1. Термомеханічні криві для ненаповненого ПЕ (а) та його композитів з вмістом БСВНТ1 (б) та 2 об.%. Числами позначено дози опромінення: без опромінення (1) та 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,05 (5); 0,2 (6); 0,7 (7); 2,0 (8); 5,0 МГр (9)

Відносна деформація зразків ($L, \%$) розраховувалася з виразу

$$L = 100 \cdot \Delta L / L_0,$$

де $\Delta L = L_T - L_0$ – деформація зразка; L_T – товщина зразка під навантаженням при температурі T ;

L_0 – початкова товщина зразка. Оскільки виміри проводились у режимі здавлювання, позитивні значення L означають розширення зразка, а негативні значення – деформацію матеріалу із зменшенням його товщини менше за початкове значення.

З рис. 1 видно, що нижче температури плавлення поліетилену відносна деформація всіх зразків зростає, що обумовлено термічним розширенням полімеру. В температурній області вище $T_{пл}$ криві групуються в два сімейства: перше для доз 0...0,03 МГр, а друге – для доз 0,05...5,0 МГр. Отже існує порогове значення дози, яке знаходиться в діапазоні 0,03...0,05 МГр.

На рис. 2 показано значення відносної деформації при $T = 80^\circ\text{C}$ у залежності від дози опромінення для різного вмісту нанотрубок.

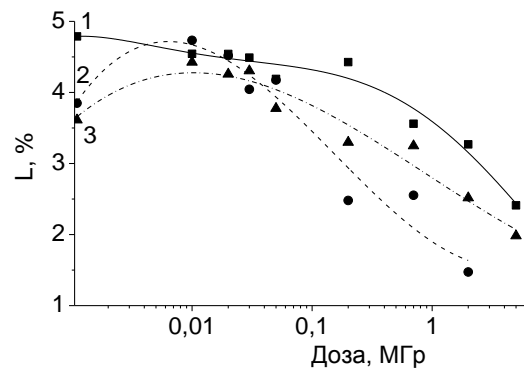


Рис. 2. Залежність відносної деформації від дози опромінення при температурі 80°C для зразків ненаповненого ПЕ (1); з вмістом БСВНТ1 (2) та 2 об.%. (3)

Деформація неопромінених зразків з нанотрубками є меншою, порівняно із ПЕ без нанотрубок. Даний ефект може пояснюватись армуванням полімерної матриці вуглецевими нанотрубками. При опроміненні з дозою 0,01 МГр відносна деформація наповнених зразків зростає і наближається до значення ненаповненого ПЕ. Це може відбуватись за рахунок деградації полімеру під опроміненням, яка підсилюється за наявності наповнювача, оскільки для ненаповненого зразка такого зростання не спостерігається. Зростання дози виникнення зшивок між ланцюгами молекул приводить до збільшення числа зачеплень між ними і зменшення довжини вільного сегмента, що приводить до зменшення величини відносної деформації. Тому відносна деформація для зразків, опромінених з дозами вище 0,01 МГр, зменшується при зростанні дози опромінення. При цьому відносна деформація наповнених зразків порівняно із чистим ПЕ є меншою для всіх доз, що зумовлено армуванням нанотрубками, а також сприяттям реакціям зшивання зі сторони наповнювача. Отже, наявність нанотрубок сприяє протіканню реакцій, які відповідають як за процеси деструкції при малих дозах, так і за зшивання при вищих дозах.

При досягненні області плавлення термомеханічна крива починає спадати для зразків, опромінених з дозами 0...0,03 МГр, і при подальшому зростанні температури відносні

деформації набувають від'ємних значень (див. рис. 1). Щоб охарактеризувати деформацію зразка після температури плавлення в залежності від дози опромінення, в якості параметра була взята температура, при якій відносна деформація L дорівнює -10% (рис. 3).

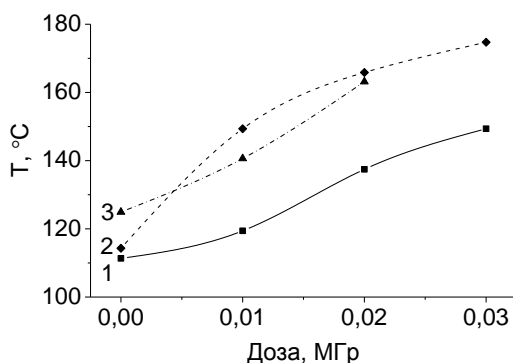


Рис. 3. Залежність температури плавлення від дози опромінення, при якій відносна деформація L приймає значення -10% для ненаповненого ПЕ (1), композиту ПЕ з 1,0 (2) та 2,0 об.% БСВНТ (3)

Як видно з рис. 3, величина L залежить як від вмісту БСВНТ, так і від дози опромінення. Вплив опромінення полягає в тому, що при збільшенні доз зростає температура, яку необхідно досягнути, щоб деформувати зразок до значення $L = -10\%$. Зшивки, які відбуваються в зразках під дією опромінення, стримують вільний рух ланцюгів.

Варто зауважити, що (див. рис. 3) для зразків з нанотрубками величина деформації $L = -10\%$ досягається при вищих температурах, ніж для ненаповненого ПЕ. Модифікація термомеханічних властивостей є наслідком взаємодії між нанотрубками і макроланцюгами, а саме можливості блокування рухливості молекулярних сегментів завдяки цій взаємодії. Причинною такої дії наповнювачів у полімері можуть бути фізична (адсорбційна) і хімічна взаємодії обох компонент композиту на границі розділу фаз наповнювача і полімеру. Загалом, у залежності від активності наповнювачів, навіть за їх незначної концентрації, у результаті адсорбційної взаємодії підвищується в'язкість композитів [4, 12]. При дії навантаження на композит із вищою в'язкістю деформація відбувається менш інтенсивно. Як і для ненаповненого ПЕ, більшим дозам опромінення відповідає вища температура, яку необхідно досягнути для отримання однакового ступеня ($L = -10\%$) відносної деформації (див. рис. 3).

Для доз опромінення 0,05 МГр і вище характер термомеханічної кривої вже відрізняється від менших доз. Хоча спостерігається зменшення відносної деформації після температури плавлення ПЕ, від'ємних значень вона не набуває (див. рис. 1). Для ненаповненого ПЕ крива, що відповідає дозі 0,05 МГр, повністю знаходиться в області додатних значень, хоча і лежить нижче кривих, що відповідають більшим дозам (див. рис. 1,а). Можна

зробити висновок, що зростання концентрації зшивок за доз більше 0,05 МГр формує суцільну просторову сітку зшитих макромолекул. Водночас наявність такої сітки приводить до стабілізації механічних властивостей і зниження здатності до деформації під навантаженням. Як показано на рис. 4, вище температури плавлення дані зразки знаходяться у в'язкопружному стані, що забезпечує стійкість їх розмірів [2].

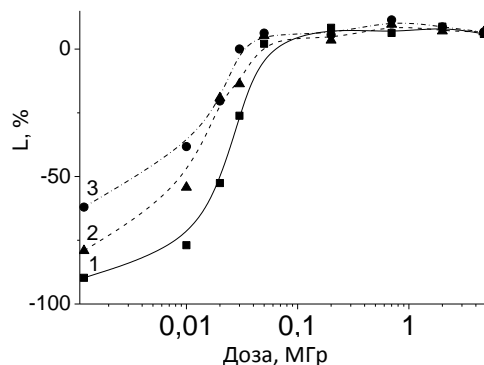


Рис. 4. Залежність відносної деформації від дози опромінення при температурі 200 °C для зразків ненаповненого ПЕ (1), з вмістом БСВНТ 1 (2) та 2 об. % (3)

Ступінь відносної деформації неопромінених зразків і опромінених з дозами 0,01...0,03 МГр при 200 °C показує вплив концентрації наповнювача, при якому вищій концентрації відповідає менша деформація. У даному діапазоні доз ступінь відносної деформації проявляє значне зменшення зі зростанням дози опромінення. При дозах вище порогової (0,03...0,05 МГр) деформація зразків мало залежить від вмісту наповнювача і дози опромінення. Малі значення відносної деформації при цій температурі вказує на те, що при дозах більших порогового значення, утворення суцільної сітки зшивок приводить до зникнення здатності до деформації.

Дослідження впливу опромінення на температуру плавлення ($T_{пл}$) та кристалічність (x) для ненаповненого ПЕ та композитів виконувалось за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Температури плавлення неопроміненого ПЕ і нанокompозиту ПЕ+2 об. % БСВНТ для неопромінених та опромінених з дозами 0,03 та 0,2 МГр показані на рис. 5.

Як видно з рис. 5, для зразків ненаповненого ПЕ та з вмістом БСВНТ 2,0 об.% вищій дозі відповідають нижча температура плавлення і вища ступінь кристалічності. Можна бачити, що залежність від дози є для цих величин протилежною. Можна припустити, що ступінь кристалічності підвищується завдяки збільшенню числа кристалітів, при цьому розмір їх зменшується, і зростає їх дефектність, що приводить до падіння температури плавлення.

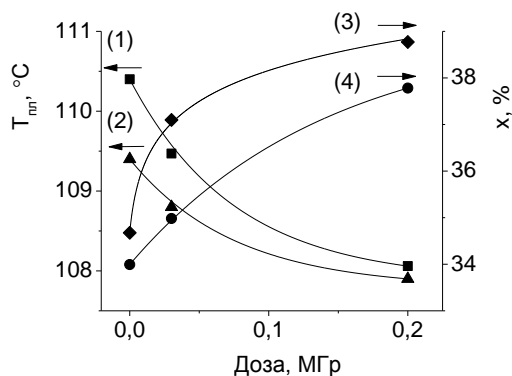


Рис. 5. Залежності температури плавлення зразків чистого ПЕ (1) та ПЕ, наповненого 2,0 об.% БСВНТ (2), кристалічності зразків чистого ПЕ (3) та ПЕ, наповненого 2,0 об.% БСВНТ (4), від дози опромінення, визначені за результатами досліджень ДСК

Разом з тим, порівнюючи зразки ненаповненого ПЕ з наповненим 2 об.% БСВНТ, видно, що чистий ПЕ, маючи більший ступінь кристалічності для всіх трьох значень доз, має також вищі температури плавлення. Це можна пояснити тим, що внесення нанотрубок, які виступають центрами кристалізації, приводить до того, що змінюється тип кристалітів. Якщо в ненаповненому ПЕ кристаліти організовані в сферолітну форму, то кристаліти, які зароджуються в присутності наповнювача, мають більш двовимірну структуру [12, 13].

ВИСНОВКИ

Дослідження термомеханічних кривих для поліетилену низької густини та його нанокомпозитів з 1,0 і 2,0 об.% багатостінних вуглецевих нанотрубок в широких межах температур від 25 до 220 °С показує суттєву зміну в їх поведінці в залежності від дози опромінення та вмісту нанотрубок.

Виходячи з характеру впливу на термомеханічну поведінку зразків, інтервал доз можна розбити на діапазони низьких (0,01...0,03 МГр) і високих (0,05...5,0 МГр) доз опромінення, яким відповідають два сімейства кривих. Для першого сімейства кривих характерним є наявність високих деформацій. Друге сімейство кривих характеризується малими величинами деформації, що вказує на підвищення опору зразків до деформації при дії зовнішнього навантаження. Отже, в діапазоні доз 0,03...0,05 МГр існує порогове значення, при якому утворюється суцільна просторова сітка зшивок.

Відносна деформація нижче температури плавлення для наповнених неопромінених зразків є меншою внаслідок армуючої дії нанотрубок. При дозі 0,01 МГр спостерігається підвищення відносної деформації, зумовлене підсиленням нанотрубками деструктивного впливу опромінення. Для вищих доз обернена залежність між відносною деформацією та величиною дози опромінення є результатом збільшення густини зшивок.

Зразки, опромінені з дозами, які не перевищують 0,03 МГр, вище температури плавлення проявляють

зростання стійкості до деформації при збільшенні дози опромінення. Додавання нанотрубок також збільшує їх стійкість до деформації. Це зумовлено армуючою дією нанотрубок та їх здатністю покращувати перебіг реакції зшивки.

Для ненаповненого поліетилену та композиту з 2,0 об.% при дозах опромінення 0; 0,03 та 0,20 МГр спостерігається зменшення температури плавлення із підвищенням дози, при цьому значення кристалічності зростає. Така протилежна поведінка ступеня кристалічності та температури плавлення свідчить про підвищення частки кристалітів та збільшення їх дефектності під дією опромінення.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Ф.А. Махлис. *Радиационная физика и химия полимеров*. М.: «Атомиздат», 1972, с. 328.
2. Э.Э. Финкель, С.С. Лещенко, Р.П. Брагинский. *Радиационная химия и кабельная техника*. М.: «Атомиздат», 1968, с. 313.
3. J.G. Drobny. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton: CRC Press, 2010, p. 310.
4. T. McNally, P. Potschke, P. Halley, et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites // *Polymer*. 2005, v. 46, p. 8222-8232.
5. T.M. Tawalbeh, S. Saq'An, S.F. Yasin, et al. Low temperature electrical conductivity of low-density polyethylene/carbon black composites // *J. Mater. Sc.: Mater in Electronics*. 2005, v. 16, p. 351-354.
6. K.-M. Jager, S.S. Eggen. Scaling of the viscoelasticity of highly filled carbon black polyethylene composites above the melting temperature // *Polymer*. 2004, v. 45, p. 7681-7692.
7. Sh. Tuichiev, S.Kh. Tabarov, Dzh. Rashidov, et al. Effect of C60 fullerene additives on the mechanical properties of low-density polyethylene films // *Technical Phys. Lett.* 2008, v. 34, p. 50-57.
8. M.M. Shokrieh, R. Rafiee. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites // *Mechanics of Composite Materials*. 2010, v. 46, p. 155-172.
9. E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Compos. Sc. Technol.* 2001, v. 62, p. 1899-1912.
10. R.F. Gibson, E.O. Ayorinde, Y.-F. Wen. Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review // *Compos. Sc. Technol.* 2007, v. 67, p. 1-28.
11. A. Mierczynska, J. Friedrich, H.-E. Maneck, G. Boiteux, J.K. Jeszka. Segregated network polymer/carbon nanotubes composites // *Centr. Eur. J. Chem.* 2004, v. 2, p. 363-370.
12. K.Q. Xiao, L.C. Zhang, I. Zaduri. Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites // *Compos. Sc. Technol.* 2007, v. 67, p. 177-182.
13. K. Jeon, L. Lumata, T. Tokumoto, et al. Low electrical conductivity threshold and crystalline morphology of single-walled carbon nanotubes – high density polyethylene nanocomposites characterized by SEM, Raman spectroscopy and AFM // *Polymer*. 2007, v. 48, p. 4751-4764.

Статья поступила в редакцию 19.05.2014 г.

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

О.С. Ничипоренко, Т.Н. Пинчук-Ругаль, Д.А. Ковалева, О.П. Дмитренко, М.П. Кулиш, Е.П. Мамуня, В.В. Левченко, В.В. Шлапацкая

Изучены термомеханические свойства полиэтилена низкого давления и его нанокomпозитов с 1,0 и 2,0 об.% многостенных углеродных нанотрубок при высокоэнергетическом ($E_e = 1,8$ МэВ) электронном облучении дозами от 0,01 до 5 МГр. При дозах облучения до 0,03 МГр относительная деформация образцов при температуре выше плавления существенным образом отличается от высших доз, т. е. в зависимости относительной деформации от дозы облучения существует пороговое значение, которое в нашем случае находится в диапазоне 0,03...0,05 МГр. Качественное изменение вида термомеханических кривых указывает на то, что образуется сплошная сетка сшивок. При исследовании термомеханического поведения образцов наблюдалась существенная роль многостенных углеродных нанотрубок в качестве наполнителя. Рядом с электронным облучением они приводят к повышению стойкости образцов к деформации, а также существенным образом модифицируют структуру композитов, что отображается на зависимостях температуры плавления и степени кристалличности от дозы облучения.

RADIATION MODIFICATION OF POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES WITH MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

O.S. Nychyporenko, T.M. Pinchuk-Rugal', D.O. Kovalyova, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, V.V. Shlapatska

It was studied thermomechanical properties of low density polyethylene and its nanocomposites with 1.0 and 2.0 vol.% of multiwalled carbon nanotubes treated by high energy electronic irradiation ($E_e = 1.8$ MeV) with doses from 0.01 to 5.0 MGy. For doses above 0.03 MGy the relative change of the length essentially differ from lower doses in the range above melting temperature of polyethylene. Therefore, within the range of 0.03...0.05 MGy of absorption dose it exists a threshold value, above which the qualitative change of thermomechanical curves behavior points out the creation of continuous network of crosslinks. The role of fillers, which were multiwalled carbon nanotubes, was studied. Nanotubes enhance the effect of electronic irradiation, leading to an increase of dimensional stability of samples. Also, they affect dependences of crystallinity degree and melting temperature on absorption dose for nanocomposites.