

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*Т.Н. Пинчук¹, Т.П. Диденко², О.П. Дмитренко³, Н.П. Кулиш⁴,
Ю.И. Прилуцкий⁵, Ю.Е. Грабовский^{6*},
Ю.И. Семенцов^{**}, В.В. Шлапацкая^{***}*

** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина*

¹E-mail: Pinchuk_Tatiana@ukr.net, ²E-mail: Didenko_T@ukr.net,

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

⁵E-mail: prylut@biocc.univ.kiev.ua, ⁶E-mail: grayu@bigmir.net;

*** Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина*

E-mail: ysementsov@tmsm.com.ua;

**** Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Киев, Украина*

Рассмотрены механизмы повышения микротвердости нанокомпозитов изотактического полипропилена с различным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) при электронном облучении ($E_e=1,8$ МэВ) с дозами поглощения 0,2; 0,5 и 1,0 МГр. Изучены кристаллическая структура и микротвердость нанокомпозитов при концентрации нанотрубок 0,1; 0,05; 0,5; 1,0; 3,0 и 5,0 вес.%. Показано, что изменения степени кристалличности полимерной матрицы, параметров решетки, микротвердости свидетельствуют о сопряжении между компонентами композитов при их облучении. Важную роль играют при этом сшивки внутренних слоев многостенных УНТ, что способствует повышению прочностных свойств полимерных нанокомпозитов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Механические свойства полимерных композитов существенно улучшаются при использовании различных армирующих веществ, с помощью которых можно сенсibilизировать прочностные, упругие и электрические свойства, повышать ударную вязкость композитов [1].

Одним из перспективных армирующих веществ являются волокна углеродных нанотрубок (УНТ), которые обладают уникальными физико-механическими свойствами. Так, теоретические модели для одностенных УНТ предсказывают высокое значение модуля Юнга (~1000 ГПа), сопоставимое с аналогичной величиной для базисных плоскостей графита. Также УНТ обладают высокой прочностью на разрыв, которая в несколько десятков раз превышает соответствующее значение для высокопрочных сталей [2].

Повышение прочностных свойств полимерных нанокомпозитов при наполнении матрицы УНТ достигается лишь в случае возникновения между их составляющими обменного взаимодействия, превышающего взаимодействие Ван-дер-Ваальса [3]. Это относится и к случаю использования в качестве матрицы изотактического полипропилена.

Следует отметить, что вследствие создания радиационных повреждений, которые возникают в результате высокоэнергетического облучения ионизирующими частицами, можно ожидать появление дополнительного химического взаимодействия, которое реализуется за счет

межузельных атомов углерода, как на границе составляющих нанокомпозитов, так и в их объеме.

В данной работе изучено влияние электронного облучения на характер сопряжения между компонентами нанокомпозитов “многостенные УНТ-изотактический полипропилен”. При различном содержании УНТ (0,05...5 вес.%) энергия электронного облучения составляла $E_e=1,8$ МэВ. Доза поглощения изменялась в пределах от 0,2 до 1 МГр. Температура облучения не превышала 323 К.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления нанокомпозитов полипропилена с многостенными УНТ использовался порошок изотактического полипропилена марки А7.

Синтез многостенных УНТ осуществлялся в цилиндрическом кварцевом реакторе при подаче в него и сжигании газовой смеси этилена и водорода с использованием катализаторов. Для перемешивания диспергированных катализаторов, которыми являлись железосодержащие смешанные гидроксиды металлов, реактор вращался со скоростью 60...90 с⁻¹. Ось поворота реактора выбиралась с наклоном 8° к горизонту. Нагревание реактора проводилось в электропечи с регулируемой температурой.

Изготовленные УНТ очищались от минеральных примесей путем протравливания полученной смеси в растворе $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$ с соотношением компонент 150/120/300 мл и последующего ее промывания в дистиллированной воде до

нейтральной величины рН. Смеси полипропилена с нанотрубками, концентрация которых составляла 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5 вес.%, перемешивались в горячем эструдере при температуре 450 К со скоростью вращения 50 об/мин в течение 0,5 ч. Аналогичным образом перемешивался порошок чистого изотактического полипропилена. В дальнейшем расплавы чистого полипропилена и нанокompозита пропускались через фильтры с нержавеющей стали, что позволяло получать цилиндрические образцы толщиной ~2 мм.

Исследования структуры нанокompозитов проводились с использованием метода рентгеновской дифракции при кобальтовом излучении ($\lambda_{Co} = 0,1790$ нм). Прочностные свойства нанокompозитов определялись путем измерения микротвердости с использованием прибора ПМТ-3 с увеличением $\times 487$ и нагрузке на алмазную пирамидку величиной 100 г.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотактический полипропилен характеризуется присутствием двух фаз: кристаллической и аморфной. Кристаллическая составляющая этого полимера встречается в двух формах α и β . Для α -кристаллической фазы структура описывается моноклинной решеткой Браве с параметрами $a=0,665$ нм, $b=2,096$ нм, $c=0,650$ нм и углом $\beta=99,3$ град [4].

На рис.1 показано, что с изменением концентрации УНТ изменяются соотношения интенсивностей отдельных дифракционных отражений и смещения пиков. Последнее проявляется в изменении параметров кристаллической структуры полипропилена.

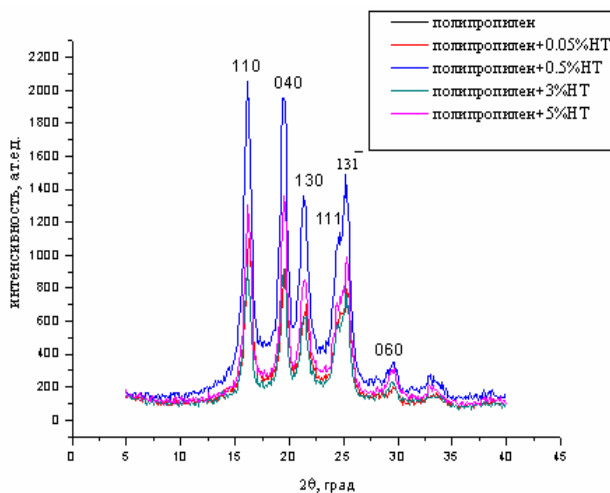


Рис.1. Рентгеновская дифракция от нанокompозитов изотактического полипропилена, заполненного многослойными УНТ с концентрациями 0; 0,05; 0,5; 3; 5 вес.%

В таблице показано изменение параметров моноклинной решетки, которое наблюдается при возрастании содержания УНТ.

Известно, что поверхности УНТ являются эффективными центрами зарождения и роста

кристаллической фазы [5]. Наличие УНТ в случае кристаллизации полипропилена также приводит к заметному росту ее скорости.

Параметры решетки нанокompозитов при различном содержании УНТ

Многослойные УНТ, вес.%	a , нм	b , нм	c , нм
0	0,6758	2,117	0,6607
0,05	0,6723	2,104	0,6537
0,1	0,6777	2,116	0,6574
0,5	0,6777	2,116	0,6588
3,0	0,6776	2,112	0,6597
5,0	0,6760	2,113	0,6560

Видно, что с внедрением УНТ наблюдается заметное уменьшение параметров a , b и c решетки нанокompозитов. Кроме того, наблюдается заметное уменьшение всех параметров решетки для образцов, содержащих 0.05 вес.% многослойных УНТ. Такое поведение параметров решетки обусловлено влиянием УНТ на организацию макромолекул полипропилена вследствие возникновения взаимодействия на границе раздела “полимер-нанотрубка”.

Следует отметить, что степень кристалличности и ориентация молекул в полимерной матрице существенным образом влияет на механические, оптические и другие свойства полимеров [6]. Изменение степени кристалличности в зависимости от содержания УНТ и различных доз поглощения электронного облучения показано на рис.2.

Видно, что для необлученных образцов степень кристалличности равна 55,0%. С внедрением УНТ (0,05 вес.%) ее величина падает до 42,0% при концентрации MWCNT 0,05 вес.%. При дальнейшем увеличении содержания УНТ в композитах до 5 вес.% степень кристалличности возрастает до 64,0%.

Таким образом, несмотря на увеличение степени кристалличности нанокompозитов при росте концентрации УНТ, наполнение нанотрубками матрицы приводит к снижению содержания упорядоченной фазы. С воздействием радиационного облучения наблюдаются сложные радиационные превращения степени кристалличности для полипропилена. Так, при малых дозах электронного облучения (0,2 МГр) наблюдается увеличение степени кристалличности до 72% при концентрации УНТ 0.05 вес.%. При дальнейшем увеличении концентрации УНТ до 5 вес.% степень кристалличности составляет 70%. С увеличением дозы поглощения до 0,5 МГр наблюдаются сложные зависимости степени кристалличности от концентрации УНТ. При данной дозе поглощения максимальное

значение степени кристалличности наблюдается при концентрации УНТ 1 вес.% и составляет 60%. При дозе поглощения 1,0 МГр значение степени кристалличности для чистого полипропилена составляет 55% и резко увеличивается до 70% при концентрации УНТ 0,5 вес.%. Максимальное

значение степени кристалличности наблюдается при концентрации УНТ 3 вес.% и составляет 77%, что свидетельствует о зависимости радиационных повреждений в этом полимере от дозы поглощения.

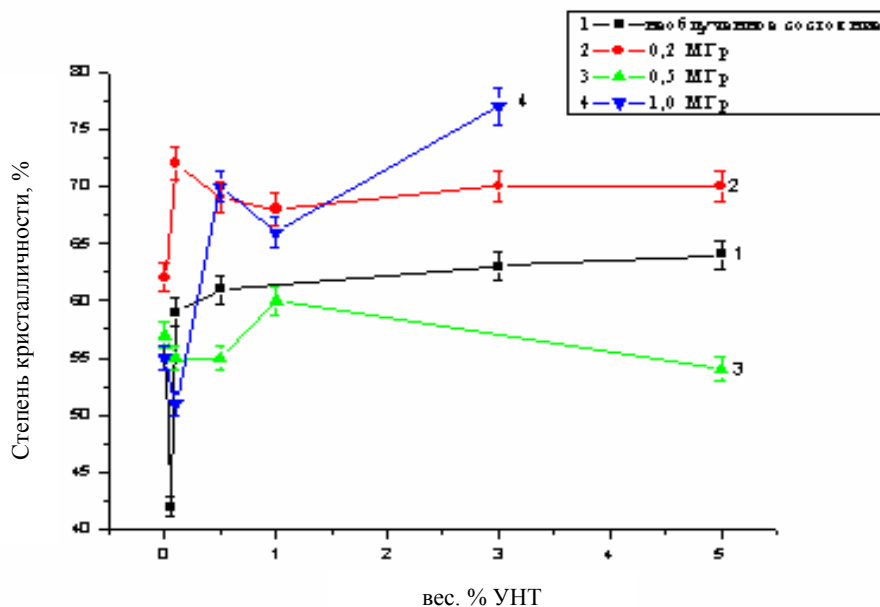


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности нанокмозитов «изотактический полипропилен-УНТ» от содержания многостенных УНТ при различных дозах поглощения электронного облучения

На рис. 3 показана зависимость микротвердости нанокмозитов от содержания УНТ для исходного (необлученного) состояния и после облучения. Изучение поведения величины микротвердости от состава нанокмозитов показывает его сложный характер в зависимости от концентрации УНТ и дозы поглощения. Так, при дозе поглощения 0,2 МГр наблюдается увеличение микротвердости до 0,23 ГПа при концентрации УНТ 0,5 вес.%. При

дальнейшем увеличении концентрации УНТ до 3 вес.% наблюдается диградационный эффект облучения и падение микротвердости до 0,18 ГПа. Для дозы поглощения 0,5 МГр максимальное значение микротвердости составляет 0,22 ГПа при концентрации нанотрубок 0,05%. Максимальное значение микротвердости наблюдается при дозе поглощения 1,0 МГр и составляет 0,26 ГПа.

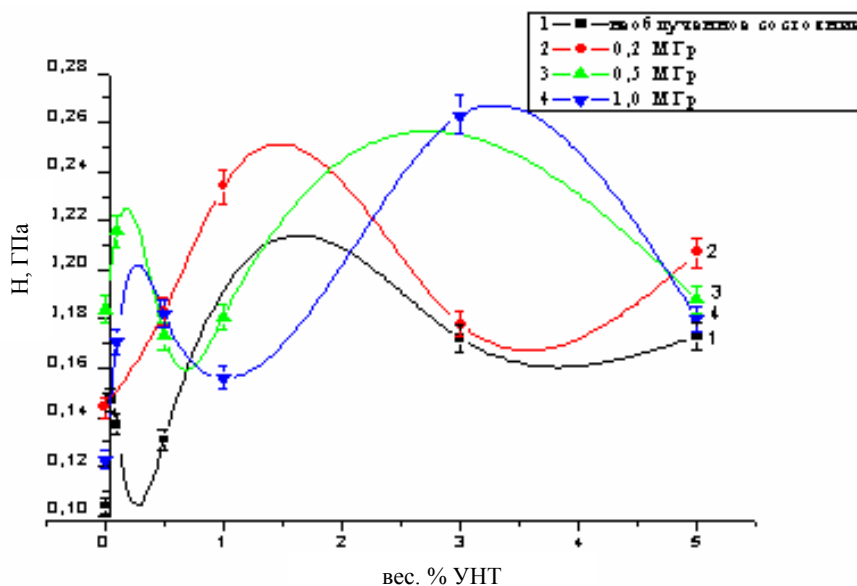


Рис. 3. Зависимость микротвердости нанокмозитов от содержания многостенных УНТ для исходного (необлученного) состояния и после облучения

Рост микротвердости нанокомпозитов свидетельствует об увеличении их прочностных свойств, которое является следствием возникновения сопряжения УНТ с макромолекулами полимерных звеньев. Возникновение дополнительных связей, которое стимулируется за счет радиационных повреждений, может быть также результатом сшивок внутренних слоев многостенных УНТ. С возрастанием дозы поглощения, при котором число межузельных атомов углерода увеличивается, оба механизма появления дополнительных химических связей способствуют улучшению прочностных свойств, что сопровождается ростом микротвердости.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокомпозиты изотактического полипропилена с многостенными УНТ в области концентраций 0,05 вес.% УНТ характеризуются наличием кристаллической α -фазы.

Электронное облучение ($E_e=1,8$ МэВ) приводит главным образом к увеличению степени кристалличности и росту микротвердости исследуемых нанокомпозитов как в результате возникновения дополнительных связей, обеспечивающих сопряжение на границе раздела, так и за счет сшивки внутренних слоёв многостенных УНТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.H. Barber, Q. Zhao, H.D. Wagner, C.A. Bailic. Characterization of E-glass-polypropylene interfaces using carbon nanotubes of strain sensors // *Compos. Sci. Technol.* 2004, v. 64, p. 1915-1919.
2. M-F. Yu, B.S. Files, S. Arepali, R.S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties // *Phys. Rev. Lett.* 2000, v. 84, № 24, p. 5552-5555.
3. А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *УФН.* 2007, т. 177, № 3, с. 223-274.
4. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // *УФН.* 2004, т. 174, № 11, с. 1192 – 1200.
5. J. Sandler, G. Broza, M. Nottle, K. Schulte, Y.-M. Lam, M.S.P. Shaffer. Crystallization of carbon nanotube and nanofiber polypropylene composites // *J. Macrom. Scien B. Physica.* 2003, v. 42, № 3-4, p. 474-488.
6. R.J. Young, S.J. Eichhorn. Deformation mechanism in polymer fibres and nanocomposites // *Polymer.* 2007, v. 48, p. 2-18.

Статья поступила в редакцию 05.09.2008 г.

РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОТАКТИЧНОГО ПОЛІПРОПІЛЕНА З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

*Т.Н. Пінчук, Т.П. Діденко, О.П. Дмитренко, Н.П. Куліш, Ю.І. Прилуцький, Ю.Є. Грабовський,
Ю.І. Семенцов, В.В. Шлапацька*

Розглянуто механізми підвищення микротвердості нанокомпозитів ізотактичного поліпропілена з різним вмістом багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) при електронному опроміненні ($E_e=1,8$ МеВ) з дозами поглинання 0,2; 0,5 та 1,0 МГр. Вивчено кристалічну структуру та микротвердість нанокомпозитів при концентрації нанотрубок 0,1; 0,05; 0,5; 1,0; 3,0 і 5,0 ваг.%. Показано, що зміна ступеню кристалічності полімерної матриці, параметрів ґратки, микротвердості свідчать про спряження між компонентами композитів при їх опроміненні. Важливу роль відіграють при цьому сшивки внутрішніх шарів багатостінних ВНТ, що сприяє підвищенню властивостей міцності полімерних нанокомпозитів.

RADIATION MODIFICATION OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE WITH MULTIWALL CARBON NANOTUBES

*T.N. Pinchuk, T.P. Didenko, O.P. Dmitrenko, N.P. Kulish, Yu.P. Prilutsky, Yu.Ye. Grabovsky,
Yu.I. Sementsov, V.V. Shlapatskaya*

Consideration has been given to the mechanisms of enhancing the nanocomposite microhardness of isotactic polypropylene having different content of multiwall carbon nanotubes (CNT) by means of electron irradiation ($E_e=1.8$ MeV) to absorption doses of 0.2, 0.5 and 1.0 MGy. The crystal structure and the microhardness of nanocomposites were investigated at nanotube concentrations 0.1, 0.005, 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 wt.%. It is shown that the changes in the degree of polymeric matrix crystallinity, lattice parameters, microhardness give evidence for the conjugation between the composite components during their irradiation. In this case, of importance are the joints of inner layers of multiwall CNT that contribute to the improvement in the strength properties of polymer nanocomposites.