

Туйчиев Лутфидин

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

Специальность: 02.00.06- Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Душанбе-2017

Работа выполнена в отделе физики конденсированных сред НИИ Таджикского национального университета.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, доцент Рашидов Д.; кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Табаров С.Х.

Официальные оппоненты: Халиков Джурабой Халикович - академик АН РТ, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан;

Бронников Сергей Васильевич - доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией физической химии Института высокомолекулярных соединений Российской Академии наук.

Ведущая организация: ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В.Лебедева РАН», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «19» декабря 2017 г. в 10-00 часов на заседании объединённого диссертационного совета Д 999.188.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки 17, факс (992-372) 21-77-11. Зал заседаний Учёного совета ТНУ.

Отзывы направлять по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки 17, диссертационный совет Д 999.188.02, E.mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТНУ.

Автореферат разослан « 8 » *ноября* 2017 г.

Ученый секретарь объединённого диссертационного совета Д 999.188.02 кандидат физ.-мат. наук, СНС



Табаров С.Х.

Общая характеристика работы

Актуальность. Фуллерены и другие углеродные наночастицы (УНЧ) представляют интерес для широкого круга исследователей в связи с их уникальной структурой и ценными свойствами. Успешно развивается новое научное направление – наноуглеродсодержащие полимерные композиции, объединяющие уникальные свойства УНЧ с полезными свойствами полимеров.

Анализ литературных данных по модификации полимеров малыми концентрациями УНЧ позволяет оценить возможность их использования в качестве добавок для полимерных систем с целью получения нового поколения материалов.

Исследованию структуры, тепловых и механических свойств, характера структурной трансформации полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях при внешних воздействиях (механическое поле, тепло, модификация наночастицами и др.) посвящено много работ. Однако вопросы исследования влияния технологии получения и концентрации УНЧ, в частности фуллеренов C_{60} и C_{70} , на структуру, теплофизические и механические свойства полимеров, их изменения в сложных условиях испытаний недостаточно полно исследованы. Поэтому выбранная тема диссертационного исследования актуальна и с научной и с прикладной точек зрения.

Цель работы заключается в комплексном исследовании влияния технологии формования и наноуглеродных частиц (фуллеренов C_{60} , C_{70}) на структуру, тепловые и механические свойства полимерных плёнок. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выбор наиболее информативных методов исследования структуры наноуглеродсодержащих полимеров при раздельном и комбинированном воздействии внешних факторов (механические поля, тепло и др.);

2. Исследование структурной морфологии, теплового и деформационного поведения кристаллических полимерных нанокомпозиций в зависимости от концентрации наполнителей C_{60} и C_{70} ;

3. Исследование влияния добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} на тепловое и деформационное поведение структурных элементов образцов из аморфных полимерных нанокомпозиций;

4. Анализ уравнения Миязавы, разработка программы и алгоритма его решения для расчёта модулей упругости спиральных макромолекул.

Новые научные результаты:

-проведено структурноморфологическое исследование углеродных наночастиц (фуллеренов C_{60} и C_{70});

-проведено комплексное исследование структуры, тепловых и механических свойств полимеров при их модификации углеродными наночастицами (фуллеренами C_{60} и C_{70});

-показано, что на механические характеристики плёнок полимерных нанокомпозитов, получаемых из растворов, оказывают влияние как природа растворителя, так и технология их литья; из смесей растворов полимеров и фуллеренов в хороших растворителях получают плёнки с лучшими механическими свойствами;

-установлено, что рост концентрации УНЧ в композите сопровождается однотипными изменениями его микроструктуры и свойств; при малых добавках наблюдается улучшение механических свойств, а при больших- их ухудшение;

-обнаружено, что в кристаллических полимерных нанокомпозитах, полученных из растворов в бромбензоле, образуются кристаллосольваты;

-впервые обнаружено образование гигантских сферолитоподобных пачечных и линейных супраструктур в аморфных нанокомпозитах; показано, что образующиеся супраструктуры не оказывают существенного влияния на механические и тепловые свойства получаемых полимерных нанокомпозитов;

-впервые применена атомносиловая микроскопия (АСМ-топография) для изучения особенностей деформационного поведения элементов структуры аморфных полимеров, включая эластомер СКИ-3;

-сконструировано уравнение Миязавы для молекулярной цепи из произвольного числа атомных групп, созданы алгоритм решения и программа расчета параметров по уравнению Миязавы.

Научная и практическая значимость. С научной точки зрения полученные результаты несомненно внесут важный вклад в структурную механику, физику прочности и пластичности поли-

мерных нанокомпозитов, а также в материаловедение. С практической точки зрения результаты работы важны для прогнозирования свойств и оценки работоспособности полимерных нанокомпозитов в сложных условиях их испытания. Практическую значимость также имеют результаты по влиянию УНЧ на их эксплуатационные характеристики. Результаты работы могут быть использованы при чтении специальных курсов по физике полимеров, нанотехнологиям, наноматериалам и др.

Защищаемые положения.

-влияние малых добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} на структуру, теплофизические и механические свойства полимерных нанокомпозитов;

-влияние природы растворителя на надмолекулярную морфологию, механические и тепловые свойства полимерных нанокомпозитов, полученных из растворов и расплавов, образование кристаллосольватов в нанокомпозитах из кристаллизующихся полимеров;

-общность поведения молекулярной и надмолекулярной морфологий, теплофизических и механических свойств аморфных и кристаллизующихся нанокомпозитов в зависимости от концентрации внедренных наночастиц (фуллеренов C_{60} и C_{70}).

-найденно компактное уравнение Миязавы для молекулярной цепи из произвольного числа атомных групп, алгоритм и программа расчета параметров по уравнению Миязавы.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и доложены на следующих конференциях: Международная научная конференция «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе, ТНУ, 2011); Международная конференция «Нано-2012» (С.-Петербург, Россия, 2012); Международная конференция «10-е Нумановские чтения. Актуальные вопросы физики и химии полимеров» (Душанбе, 2013); Международная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния», посвященная 85-летию академика А.А.Адхамова (Душанбе, 2013); Международная конференция «Наноструктура в конденсированных средах» (Минск, 2014); Республиканская конференция по ядернофизическим методам анализа состава биологических, геологических, химических и

медицинских объектов, посвященная 55-летию кафедры ядерной физики. (Душанбе, ТНУ, 2014); Республиканская научная конференция «Современные проблемы естественных и социально гуманитарных наук», посвященная 10-летию НИИ ТНУ (Душанбе, 2014); Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. (Душанбе, 2015); 33-я Международная конференция МНТЦ–Корея NANOCON, 2015; Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. (Душанбе, 2016, 2017).

Работа выполнена в соответствии с планом НИР, проводимых в отделе физики конденсированных сред Таджикского национального университета, зарегистрированных за номером №01.04.ТД104 при поддержке Международного научнотехнического центра (проект МНТЦ Т-1145) в течение 2011-2017 гг.

Личный вклад автора состоит в его прямом участии на всех этапах исследования, подготовке образцов и проведении экспериментов, активном участии в обсуждении и интерпретации полученных результатов, выработке ключевых выводов и положений, подготовке научных статей и докладов к публикации.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного сертифицированного экспериментального оборудования с обоснованными калибровками и хорошей воспроизводимостью результатов в различных внешних условиях, достаточным количеством взаимодополняющих экспериментальных результатов, согласованностью с результатами исследований других авторов.

Публикации. По результатам работы опубликовано 35 статей в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК РФ и 21 тезисов докладов на республиканских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, приложения, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 150 страницах, включая 80 рисунков, 18 таблиц и 148 библиографических ссылок.

Ключевые слова: наноуглероды, фуллерен, полимер, композит, структура, прочность, деформация, топография, сферолит, растворитель, термограмма.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов исследования, защищаемые положения и др.

В первой главе дан краткий аналитический обзор современных представлений о молекулярной и надмолекулярной структуре НУЧ (фуллеренов C_{60} и C_{70}), о методах получения и физических свойствах НУЧ, а также о композиционных материалах на основе полимеров и НУЧ. На основе литературного обзора сформулирована постановка задачи диссертационной работы.

Во второй главе кратко описаны некоторые теоретико-методические вопросы дифракции рентгеновских лучей, их информативность и практическое применение, аппаратуры для проведения оптикомеханических, рентгенографических, АСМ и тепловых исследований. В данной главе также даны краткие характеристики использованных в работе объектов исследования.

В третьей главе изложены результаты исследований по изучению структуры фуллеритов C_{60} и C_{70} , влиянию малых добавок фуллерена C_{60} и C_{70} на структурноморфологические, теплофизические и механические свойства кристаллических полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и изотактического полипропилена (ИПП).

В исследованиях структуры порошков фуллеритов C_{60} и C_{70} был применен метод малоугловой (МР) и большеугловой (БР) рентгенографии, из которых получены сведения о размерах рассеивающих элементов. Необходимо отметить, что подобного рода работы в литературе отсутствуют. Было установлено, что порошки фуллеритов C_{60} и C_{70} состоят из частиц кристаллитов размером ~20 нм, конгломератов из двух и отдельных молекул фуллеренов. Показано, что все рефлексы от кристаллических структур C_{60} и C_{70} являются мультиплетными и разрешаются довольно четко. Полученные дифрактограммы свидетельствуют о наличии смеси различных кристаллических модификаций фуллеритов C_{60} и C_{70} .

Особый интерес представляет возможность формирования композитных фуллеренополимерных пленок из растворов фуллеренов и полимера в общих растворителях. Для этой цели был выбран ряд одноядерных ароматических растворителей: бензол, толуол, кси-

лол, хлорбензол, бромбензол и дихлорбензол. Показано, что решающую роль в формировании механических свойств пленок, отлитых из совместных растворов ПЭНП и фуллеренов, очевидно, играет природа растворителя. Выбор конкретных условий формирования пленок играет подчиненную роль. Специфика растворителей проявляется в механических свойствах получаемых композитных пленок. Например, для пленок чистого ПЭНП, отлитых из растворов в толуоле, получали самые низкие значения предела текучести σ_y (~1 МПа). С ростом концентрации фуллерена C_{60} в ПЭНП до $C=1\%$ деформационные кривые образцов не меняются. При $C \geq 1\%$ наблюдаются следующие характерные изменения деформационных кривых: резко уменьшается пластичность образцов – уже при переходе от пленки чистого ПЭНП к пленке с 1% C_{60} величина разрывного удлинения ϵ_b падает с ~300 % до ~70%, далее ϵ_b уменьшается до ~20% при $C=10\%$; одновременно с изменениями ϵ_b значения прочности σ_b увеличиваются в ~2.5 раза, модуля Юнга E – в ~5 раз; величина σ_y увеличивается в ~2.5 раза и достигает 6 МПа. Для пленок, отлитых из растворов в толуоле и во всех изомерах ксилола, величина $\sigma_y \approx 5$ МПа и наблюдаются примерно однотипные изменения деформационных кривых: с ростом C уменьшается эластичность всех пленок.

Оптические микрофотографии пленок, отлитых из растворов в бромбензоле при всех концентрациях – от 0 до 10% C_{60} , показывают, что все образцы имеют сферолитную морфологию. В них появляются образования сферической формы диаметром ~80-100 мкм, имеющие морфологию типа "ядро-оболочка", при этом диаметр оболочки в 3 раза превышает диаметр ядра. Если исходить из факта образования кристаллосольватов (КС), то ядро двцветных образований составляют агрегаты фуллерена, а оболочку – КС. Кроме сфероподобных образований в пленках наблюдаются крупные дендритоподобные агрегаты КС C_{60} с морфологией, близкой к фрактальной.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показывают, что в исходном образце ПЭНП имеются мелкие сферолиты диаметром ~1.5-2.0 мкм. С увеличением концентрации C_{60} обнаруживается сферолитная структура диаметром 13÷15 мкм и высотой ~700-800 нм (рис. 1а,г). В то же время на границе между сферолитами наблюдаются дендритные образования, представ-

ляющие собой КС агрегаты. На основании данных АСМ можно сделать вывод, что микрофазовое расслоение и выделение новой фазы (фуллерена или его КС с растворителем) в виде частиц различной морфологии наблюдается уже при введении в ПЭНП 1% C_{60} , при этом обнаружено, что эти частицы локализуются как в межламельном, так и в межсферолитном пространствах.

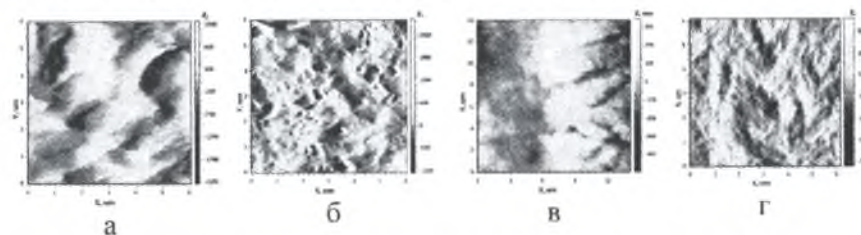


Рис.1. АСМ изображения поверхности пленок ПЭНП+ C_{60} , полученных из раствора в бромбензоле: а-0; б-1; в-3; г-10% C_{60} .

Для пленок, полученных из растворов в бромбензоле БР (интенсивность рефлексов, их положение, полуширина) практически не зависят от концентрации фуллерена. Это означает, что фуллерен не затрагивает кристаллиты ПЭ, а располагается в межкристаллитном пространстве. Для сравнения в образцах, полученных из расплава при $C=10\%C_{60}$ фуллереновая фаза проявляется совершенно четко (рис. 2а, кривая 2). Размеры кристаллитов ПЭНП+ C_{60} составляет 4.0-4.5 нм.

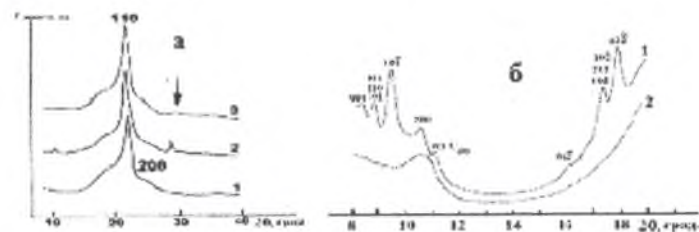


Рис.2. Большеугловые рентгенограммы ПЭНП+ C_{60} . а: 1-исходный ПЭНП из расплава; 2-ПЭНП+10% C_{60} из расплава; 3-ПЭНП+10% C_{60} из раствора в дихлорбензоле; стрелкой показан наметавющийся рефлекс от решетки C_{60} . б: 1-ПЭНП+ 10% C_{60} из раствора в бромбензоле; 2 – ПЭНП+10% C_{60} из раствора в дихлорбензоле.

В пленках, полученных из бромбензола, весь вводимый фуллерен, очевидно, идет на построение КС $C_{60} \cdot 2C_6H_5Br$. На БР плёнки с 10% C_{60} , кроме обычных рефлексов от решетки ПЭНП, наблюдаются дополнительные рефлексы от КС.

На кривых ДСК для образцов пленок ПЭНП+ C_{60} (из растворов в бромбензоле с разным содержанием C_{60}) в первом цикле нагрева наблюдается слабый эндотермический пик $62^{\circ}C$, который следует отнести к процессам разрушения и плавления малых и более дефектных кристаллитов. В результате перекрытия различных процессов, в том числе образования КС, появляется пик при $\sim 90-93^{\circ}C$, а при $C=10\%$ остается только пик плавления ПЭНП.

Далее, методом оптической микроскопии было установлено, что в композите ПЭНП+ C_{70} основной морфологической формой надмолекулярной структуры композита является сферолитная, что подтверждается и АСМ измерениями. Размеры сферолитов составляют 1-5 мкм. БР композитов ПЭНП+ C_{70} (рис.3а) показали наличие в структуре кристаллических агрегатов с размерами в 5-6 нм.

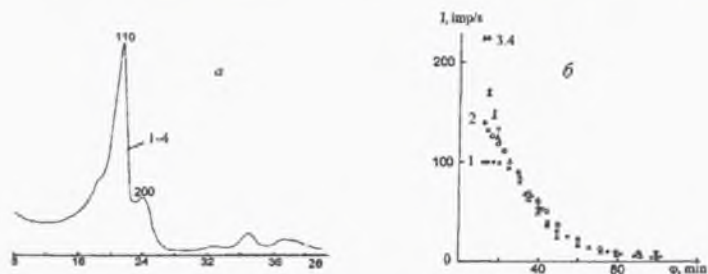


Рис.3. Большеугловые (а) и малоугловые (б) рентгенограммы композита ПЭНП+ C_{70} . Концентрация фуллерена: 1- $C=0$; 2-1; 3-3; 4-5%.

При внедрении C_{70} в пределах $C=0-5\%$, на картинах БР происходит изменение положений 2θ и радиальных полуширин $\Delta 2\theta$ рефлексов. Следовательно, молекулы фуллерена C_{70} не взаимодействуют с кристаллитами полимера и не входят в их кристаллические решетки. На МР композитов (рис.3б) наблюдается дискретное рассеяние, которое соответствует тангенциальной перио-

дичности 25-30 нм. В композите ПЭНП+ C_{70} на рентгеновском уровне не обнаружено образование КС.

Тепловые испытания показали, что на термограммах 1 цикла нагрева образцов ПЭНП+ C_{70} наряду с основным пиком плавления при $107^{\circ}C$ возникают ряд пиков разной интенсивности и положения в температурной шкале, которые, по-видимому, соответствуют разным структурным организациям, в том числе и КС (рис.4). С ростом концентрации фуллерена C_{70} мультиплетность термограммы постепенно исчезает (рис.4а, кривая 4), сохраняется основной пик плавления при $107^{\circ}C$; во 2-ом цикле теплового воздействия на термограммах наблюдается только лишь синглетный пик плавления при $107^{\circ}C$ (рис.4б).

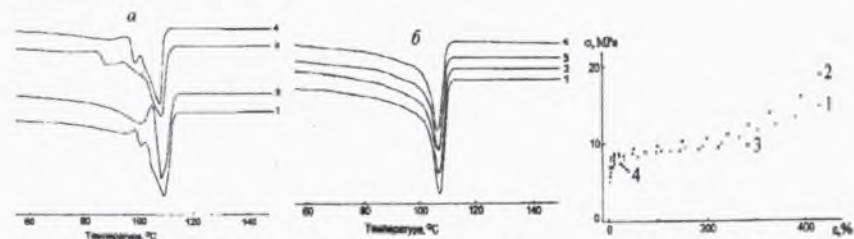


Рис.4. ДСК ПЭНП+ C_{70} в первом цикле (а) и во втором цикле (б) нагрева. Концентрация фуллерена: 1- $C=0$; 2-1; 3-3; 4-5%.

Рис.5. Кривые деформации композитов ПЭНП+ C_{70} . Концентрация фуллерена: 1- $C=0$; 2-1; 3-3; 4-5%.

На рис.5 представлены кривые деформации композитов ПЭНП+ C_{70} , откуда можно заметить некоторые общие черты изменения механических свойств композитов с ростом концентрации C_{70} . При малых содержаниях наполнителя в интервале $C=0-1\%$ происходит повышение прочности композитов, сохранение деформируемости и температуры плавления. При больших концентрациях C_{70} (более $C>1\%$) наблюдается резкое уменьшение деформируемости при сохранении или медленном снижении прочности, изменении температуры плавления и размягчения композитов. Такое изменение механических свойств композитов с ростом содержания фуллерена C_{70} , по-видимому, связано с изменением физического

состояния аморфных областей, т.е. переходом их из высокоэластического состояния в стеклообразное.

В четвертой главе изложены результаты исследований по изучению влияния малых добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} на структурно-морфологические, теплофизические и механические свойства аморфных полимеров ПММА, ПС, СМС и тройные системы полимер-фуллерен-растворитель.

Тройные системы ПММА/ C_{60} /бромбензол и ПС/ C_{60} /бромбензол. В этих системах КС не обнаруживается. На БР ПММА с добавками 1, 3 и 5 % C_{60} никаких изменений не наблюдается. Лишь при $C=10\%$ C_{60} наблюдается усиление второго "горба" в аморфном гало. Такая же БР наблюдается на пленках ПММА, отлитых из растворов в дихлорбензоле. Проведенная оценка показала, что появление второго горба соответствует зародышам кристаллической фазы фуллерена, содержащей примерно 100 молекул.

В случае пленок ПС КС тоже не образуются; на БР ПС+5% C_{60} и ПС+10% C_{60} проявляется кристаллическая фаза выделяющегося фуллерена. Отсутствие КС косвенно означает, что взаимодействие полимер-фуллерен сильнее взаимодействия полимер-полимер. Такое положение согласуется с изменениями механических и оптических свойств пленок.

Таким образом, при формировании пленок из общих растворов полимера и фуллерена C_{60} в бромбензоле в случае кристаллизующихся полимеров – ПЭНП, ПЭВП и ПП образуются КС, а в случае аморфных ПММА и ПС – не образуются. В случае пленок, отлитых из общих растворов ПЭНП и C_{60} в дихлорбензоле образуются "жидкокристаллосольваты". Анализ результатов позволяет предположить, что в кристаллизующихся нанокompозитах КС образуются на затравках кристаллитах; в аморфных нанокompозитах из-за отсутствия затравки КС не образуются, а формируются макроскопические супраструктуры.

В пленках из аморфных полимеров, получаемых методом "холодной" отливки из растворов в бромбензоле при наличии достаточного количества фуллерена (5%) образуются гигантские сферолиты диаметром более 5 см (рис.6 а,б). На фотографиях также видны фуллереновые агрегаты фрактального вида; на микрофотографиях поверхности пленок ПП, отлитых из растворов в бромбензо-

ле, видны сферолиты диаметром 80-100 мкм (рис.6 в,г). При наличии в исходном растворе фуллерена (1%) кристаллизующийся ПП вытесняет растворитель и фуллерен на поверхность пленки, где они формируют образования типа "ядро-оболочка" (рис.6 в,г). Так же, как и при формировании пленок ПЭНП в аналогичных условиях, "ядро" можно приписать фуллерену, а "оболочку" – КС.

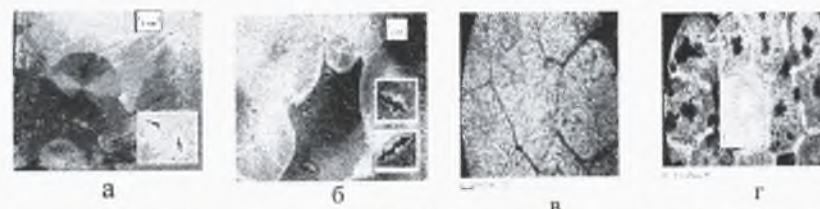


Рис.6. Фотографии пленок ПММА+ C_{60} , (а) и ПС+ C_{60} (б), полученных из раствора в БрБ методом "холодной" отливки. Концентрация фуллерена C_{60} – 5%; микрофотографии пленок ПП+1% C_{60} (в) и ПП+1% C_{60} (г), полученные из раствора в БрБ методом "горячей" отливки. В центре рисунка проведено обращение цветов.

На примере пленок композита ПММА+ C_{60} , отлитых из бромбензола было обнаружено, что наибольшими показателями предела текучести и предела прочности обладают пленки, отлитые из растворов в галогеносодержащих растворителях (ГСР) (рис.7 и рис.8).

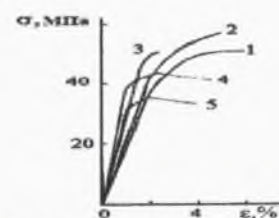


Рис.7. Деформационные кривые пленок ПММА+ C_{60} из раствора в бромбензоле: 1 – чистый ПММА, $C=0$; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10% C_{60} .

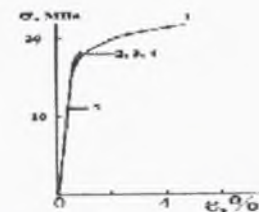


Рис.8. Деформационные кривые пленок ПС+ C_{60} , отлитых из растворов в толуоле. 1 – чистый ПС, $C=0$; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10% C_{60} .

Исходные пленки из чистого ПС намного прочнее аналогичных пленок из ПММА, однако введение в них фуллерена C_{60} только ухудшает показатели их механических свойств, тогда как свойства пленок из ПММА намного улучшаются и становятся такими же, как свойства пленок из ПС. По-видимому, различие откликов ПММА и ПС на введение фуллерена связано с различием числа образующихся мономерных звеньев при одном разрыве цепи.

Исследования топографии поверхности образцов ПММА+ C_{60} из растворов в бромбензоле при изменении концентрации $C=0-10\%$ проводили на АСМ (рис.9). Введение в пленку 3% C_{60} приводит к существенным изменениям в топографии поверхности (рис.9б). Наблюдаются отдельные микроскопические супраструктуры (СС), хаотически распределенные по поверхности. Форма СС—эллипсоиды, длина которых варьирует от 80 до 440 нм, ширина от 30 до 165 нм. Размеры "зерен" матрицы не превышают 30 нм. При $C=5\%$ и 10% C_{60} в пленках наблюдается микрофазное расслоение с выделением наночастиц C_{60} с размерами порядка 25-30 нм. При этом видны как отдельные СС, так и крупные конгломераты с размерами в нескольких микронов и состоящими из десятков мелких СС с размерами от 30 до 260 нм.

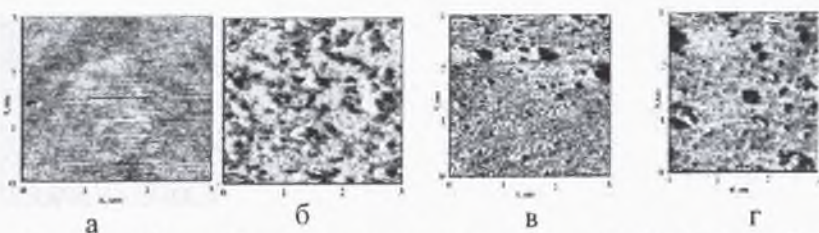


Рис.9. АСМ-изображения поверхности пленки ПММА+ C_{60} из БрБ. Концентрация C_{60} : а- 0; б- 1; в- 3; г-10%. Площадь сканирования - $3 \times 3 \text{ мкм}^2$.

Для композита ПММА+ C_{70} (рис.10а) кривые деформации аналогичны кривым для ПС+ C_{70} (рис.10б). С ростом C в интервале $C=0-5\%$ наблюдается агрегация молекул C_{70} в виде фрактальных образований различных форм, а на оптическом уровне обнаруживаются макроструктуры типа вееров, веток и пр. (рис.11); отметим, что в этих композитах КС не образуются.

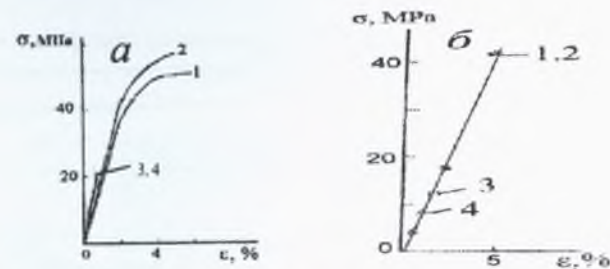


Рис.10. Кривые деформации композитов ПММА+ C_{70} (а) и ПС+ C_{70} (б). Концентрация фуллерена: 1- $C=0$; 2-1; 3-3; 4-5%.

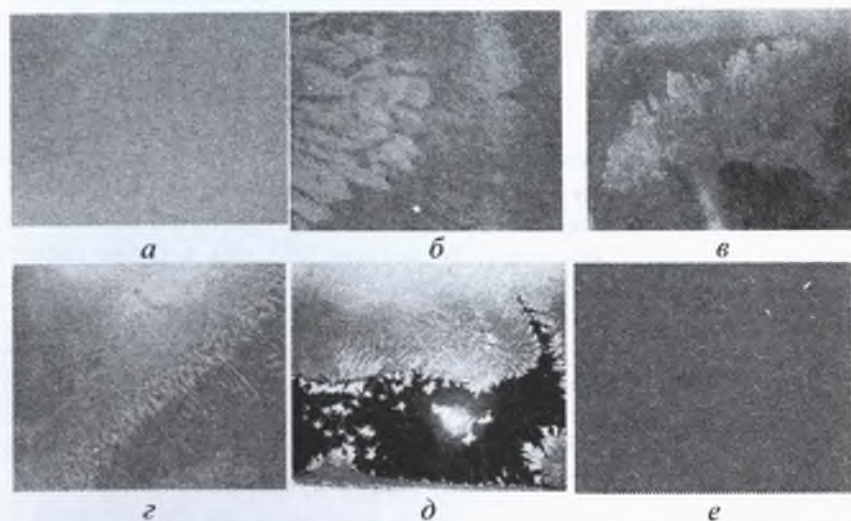


Рис.11. Оптические микрофотографии ПММА+ C_{70} (а-в) и ПС+ C_{70} (г-е). Концентрация фуллерена: а, г-1; б, д-3; в, е-5% C_{70} .

На термограммах композитов ПММА+ C_{70} (рис.12а) и ПС+ C_{70} (рис.12б) с ростом содержания фуллерена C_{70} наблюдается уменьшение температуры перехода T_n (размягчения или стеклования) от 75° до 66° для ПММА+ C_{70} , для ПС+ C_{70} вначале в интервале $C=0-1\%$ происходит снижение T_n от 78° до 63° , а затем ее увеличение до 74° в интервале $C=1-5\%$.

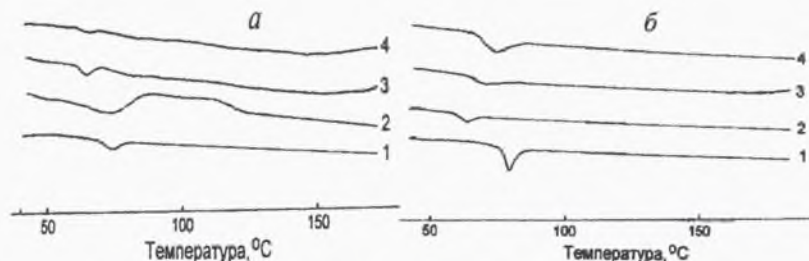


Рис.12. ДСК композитов ПММА+С₇₀ (а) и ПС+С₇₀ (б).
Концентрация фуллерена: 1-С=0; 2-1; 3-3; 4-5%.

Были исследованы структура и свойства аморфного блок-сополимера метилметакрилата со стиролом (СМС). Наблюдениями установлено, что исходный СМС прозрачен и микронеоднородностей типа загрязнений и примесей в нём нет (рис.13а). С ростом концентрации С₆₀ наблюдаются уже сформировавшиеся конгломераты макроскопических структур типа дисков с размерами 5-6см, подобные сферолитам, имеющим исходящие лучи из центрального ядра (рис.13б), а также одиночные и двойные линейчатые нитеподобные (длиной 0,4 - 9см, диаметром 0,01 см), а также параллельно-упакованные линейчатые структуры с поперечными и продольными размерами 0,4-2см и 1-4 см, соответственно (рис.13в). Наряду с точечными кластерами С₆₀ (0,1-3 мм) наблюдаются крупные структуры сердцевидной формы с размерами 10,5-15см и её осколки с размерами 1-4см со смесью точечных кластеров С₆₀ с размерами 0,1-3 мм. Эти структурные образования из-за крупных размеров можно отнести к классу супраструктур (СС) (рис.13г).

Основу СС составляют смеси кристаллитов бромбензола с фуллереном С₆₀. При термообработке (80-100°C) растворитель испаряется, остаются точечные кластеры С₆₀, ориентированные вдоль взаимно пересекающихся под углами 30-45° линий, которые образуют такие СС. Образцы СМС получались хрупкими, механические испытания показали, что с ростом концентрации С₆₀ происходит слабое падение разрывной прочности ($\sigma=30$ МПа) и модуля упругости ($E=1,2-1,0$ ГПа) при практическом постоянстве деформации ($\epsilon=3\%$). Термографическими исследованиями установлено наличие СС в области 85-90°C, по достижении которой происходит

их разрушение или плавление. Рост концентрации С₆₀ не приводит к существенному изменению температуры стеклования и размягчения сополимера.

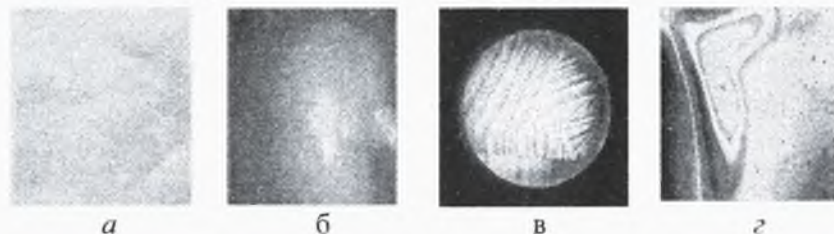


Рис.13. Микрофотографии композита СМС+С₆₀ (а-г).
Концентрация фуллерена С₆₀: а - С=0; б - 1; в - 3; г - 5%.

Пятая глава посвящена исследованию изменений в надмолекулярной морфологии эластомеров (СКИ-3, СБС) при внешних воздействиях (одноосное растяжение, тепло, модификация частицами С₆₀ и С₇₀, γ -радиация и др.).

На рис.14 представлены АСМ картины исходного недеформированного СКИ-3, снятые в четырех точках образца, удалённых друг от друга на 100 мкм. Как видно из рис.14, структура поверхности образца резко не однородная. Заметно, что она состоит из конгломерата дискретных элементов сферической и овальной формы разных размеров, вкрапленных в аморфную матрицу. При деформации растяжения на $\epsilon=200\%$ (рис.15б) происходит слабая ориентация и взаимное перемещение дискретных элементов в направлении растяжения. Кроме того, наблюдаются неориентированные блоки, состоящие из дисковидных и овальной формы элементов, столбчатых структур, тяжёлой и др. С ростом деформации до $\epsilon=600\%$ в направлении растяжения возникают игольчатые структуры и периодичные полосы сдвига, составляющие угол $\sim 30-45^\circ$ с направлением растяжения; величины игольчатых структур в поперечном и продольном направлениях составляют $\sim 5-10$ нм и $\sim 12-15$ нм, соответственно. Дальнейшее растяжение до $\epsilon=800\%$ сопровождается исчезновением полос сдвига, формированием игольчатых и нитевидных структур, их полной ориентацией вдоль направления растяжения. Разгрузка приводит к восстановлению исходной структуры поверхности образца.

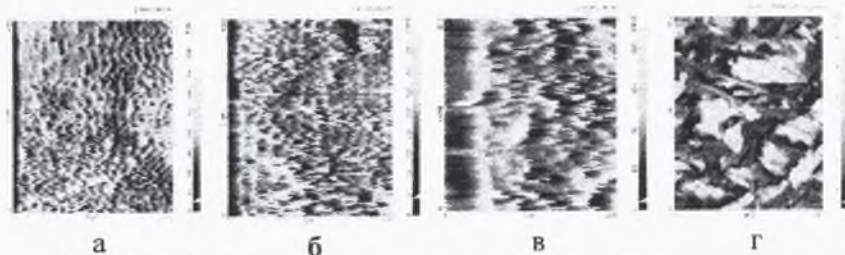


Рис.14. АСМ картины исходного недеформированного СКИ-3.

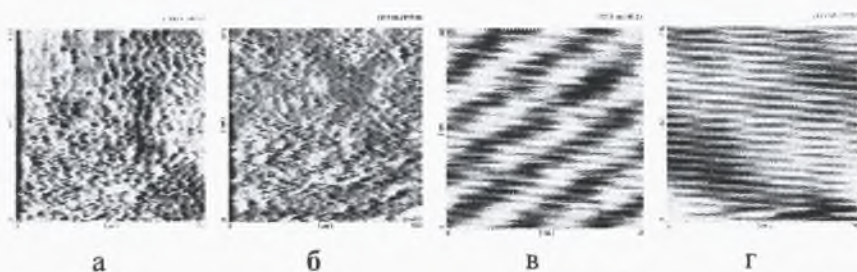


Рис.15. АСМ исходного и деформированного СКИ-3. а – $\epsilon=0$; б – 200; в – 600; г – 800%. Ось растяжения горизонтальная.

Данные АСМ показывают, что одноосное растяжение СКИ-3 сопровождается ориентацией и взаимным перемещением крупномасштабных элементов, их трансформацией в игольчатые и нитевидные структуры с периодичным расположением вдоль и поперек оси растяжения. По-видимому, игольчатые структуры представляют собой кристаллические образования, которые регистрируются методами рентгенографии; размеры этих образований по АСМ и БР весьма близки и составляют 10-12нм.

Для идентификации структуры при одноосном растяжении СКИ-3 проведено сравнение картин АСМ с результатами рентгенографических исследований. На рис.16 представлены БР образцов СКИ-3, подвергнутых ступенчатой деформации (через каждые $\epsilon=200\%$) до предразрывного состояния. Как видно из рис.16 (кривая 1), на БР исходного образца наблюдается широкое симметричное аморфное гало с максимумом на угле $2\theta=18^\circ$, радиальной полушириной $\Delta 2\theta=10^\circ$; среднее межмолекулярное расстояние состав-

ляет $\sim 0,49$ нм, а размеры областей когерентного рассеяния $\sim 0,4$ нм. С ростом деформации растяжения в интервале $\epsilon=0-300\%$ форма профиля аморфного гало не меняется, максимум несколько смещается в сторону больших значений 2θ при неизменных $\Delta 2\theta$ и интенсивности рассеяния в максимуме гало $I_{\text{ма}}$ (рис.16, кривая 2). Это свидетельствует о том, что с ростом деформации происходит некоторое уменьшение межмолекулярного расстояния при постоянстве величин и числа областей когерентного рассеяния. В интервале $\epsilon=400-800\%$ происходит кристаллизация системы, на БР возникают экваториальный $2\theta_1$, $2\theta_2$ и меридиональный $2\theta_3$ рефлексы на углах $2\theta_1=14^\circ$, $2\theta_2=20^\circ$ и $2\theta_3=63,7^\circ$, соответственно.

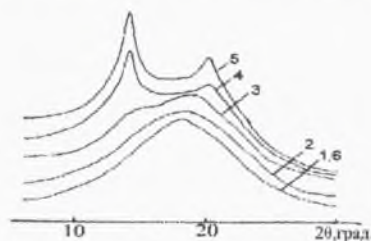


Рис.16. Большеугловые рентгенограммы СКИ-3 при деформировании. 1 - $\epsilon=0$; 2 - 200; 3 - 400; 4 - 600; 5 - 800%; 6 - разгрузка.

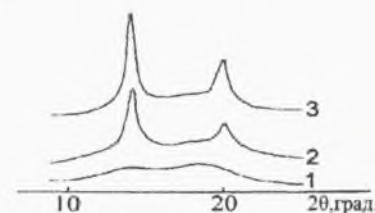


Рис.17. Большеугловые рентгенограммы деформированного СКИ-3 после вычета аморфного фона. 1 – $\epsilon=400$; 2 - 600; 3 - 800%.

До настоящего времени сведения о механическом поведении кристаллических решеток эластомеров, в частности СКИ-3 в литературе отсутствуют. Проведенные нами исследования показали, что механическое поведение рефлексов $2\theta_1$ и $2\theta_2$ различаются. При деформировании рефлекс $2\theta_1$ смещается в сторону малых 2θ , а рефлекс $2\theta_2$ смещается в сторону больших 2θ (см. рис.16 и рис.17). Кристаллическая решетка в направлении $2\theta_1$ расширяется, а в направлении $2\theta_2$ сжимается. Величины продольной и поперечной деформаций расширения и сжатия решетки практически одинаковы и составляют $\epsilon_k=\pm 1,5\%$. Величины модулей аморфных E_a , кристаллических E_k участков и самих образцов E изменяются во всем

диапазоне растяжения: например, $E_a=2 \cdot 10^2-50 \cdot 10^2$ МПа, $E_k=20 \cdot 10^2-120 \cdot 10^2$ МПа, $E=1-10$ МПа. Видно, что E_a и E_k являются величинами одного порядка, но они на один-два порядка больше, чем макро модуль E образца. Следовательно, кристаллиты СКИ-3 представляют собой достаточно «жесткие» образования, но они в 10^2-10^3 раз мягче и/или податливее, чем кристаллиты других кристаллизующихся полимеров.

Дополнительным подтверждением концепции структурных превращений в СКИ-3 при деформации могут быть результаты исследований температурного и термодформационного поведения структурных элементов эластомера. Механическое воздействие проявляет кристаллическую структуру, а тепловое может либо уменьшать, либо увеличивать отклик структуры на это воздействие. В опытах образцы из СКИ-3 предварительно деформировали до некоторого $\epsilon = \text{const}$ ($\epsilon=400; 700; 800\%$), а затем производили цикл нагревание-охлаждение. С ростом температуры в интервале $10-90^\circ$ интенсивность рефлексов монотонно уменьшается до нуля, а при охлаждении они возникают вновь, т.е. тепловые эффекты плавления и рекристаллизации обратимы. Результаты опытов показывают на общность механизма структурных превращений эластомеров и других кристаллических полимеров при тепловых испытаниях.

Показано, что коэффициент теплового расширения неориентированного эластомера СКИ-3 составляет $\alpha_a=6,5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, для ориентированных аморфных областей образца СКИ-3 $\alpha_{\text{амор}}=3,1 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, для кристаллической решетки в поперечном направлении $\alpha_1=2,9 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $\alpha_2=-1,6 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ и в продольном направлении $\alpha_3=-0,8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Тепловое воздействие не влияет на механическое поведение решетки, т.к. сохраняется величина и знак деформации решетки в поперечном и продольном направлениях. Величины деформации расширения и сжатия, тепловые константы расширения и сжатия кристаллических решеток исходных и наполненных фуллереном C_{60} образцов, обратимые изменения структуры оказались аналогичными. Влияние фуллерена C_{60} и гамма-облучения на термодформационное поведение СКИ-3 идентично.

На МР исходного СБС четко наблюдается малоугловой рефлекс без диффузного составляющего на угле $\varphi=15$ угл. мин., вели-

чина большого периода составляет $d=35$ нм. Такая картина соответствует неориентированной системе, состоящей из скрученных в спираль нитевидных образований, вдоль оси которых имеет место относительно регулярное чередование областей различной электронной плотности.

При одноосном растяжении в направлении меридиана МР интенсивность малоуглового рефлекса вначале до $\epsilon=100\%$ постепенно возрастает, а затем до деформации $\epsilon \sim 600-800\%$ монотонно снижается, но не исчезает. При разгрузке исходные картины БР и МР восстанавливаются. При всех растяжениях микродеформации ϵ_d намного меньше, чем макродеформация образца ϵ , тогда соотношение $\epsilon_d \ll \epsilon$ свидетельствует о наличии взаимного перемещения фибрил при отсутствии кристаллизационных эффектов. Показано, что с ростом концентрации C_{60} и дозы гамма-облучения разрывная прочность σ , удлинение ϵ и тепловые свойства (температура стеклования и теплоемкость) образцов СБС постепенно уменьшаются, что свидетельствуют о происходящей сшивке цепных молекул. Сравнение деформационного поведения, структуры облученных и наполненных образцов СБС показывает, что постэффекты облучения и допирования наночастицами аналогичны.

Известно, что определение конформации полимерных цепей в кристаллической решетке основано на знании периода идентичности вдоль оси макромолекулы и атомных параметров спирали (длины связей, валентные углы, углы внутреннего вращения и др.). Отношения между параметрами молекулярных спиралей могут быть описаны уравнениями Миязавы. Их форма зависит от числа и соединений атомных групп.

Уравнения Миязавы являются наиболее удобными для описания конформации макромолекул и до настоящего времени были составлены лишь для ограниченного числа атомов в спиральном цикле ($n=1+6$). Попытки создания формул Миязавы для случаев $n > 6$ сталкивались с большими вычислительными затруднениями. В настоящей работе впервые разработан алгоритм и программа расчета уравнений Миязавы для произвольного числа атомов n в цепи молекулярной спирали (Приложение к диссертации).

Выводы

1. Исследования композитов из кристаллических полимеров ПЭНП, ПЭВП, ИПП с наночастицами (фуллерены C_{60} и C_{70}) показали, что наблюдаются концентрационные зависимости механических показателей полимерных нанокомпозитов: при малых содержаниях C_{60} и C_{70} наблюдается повышение, а при больших концентрациях снижение прочностных и деформационных свойств композитов. Аналогичная картина изменения механических свойств при изменении концентрации фуллеренов C_{60} и C_{70} наблюдается также для аморфных полимеров таких, как атактические ПММА, ПС и СМС.

2. Методами АСМ и рентгенографии показано, что наночастицы в композитах, главным образом, сосредотачиваются в межламеллярном и межсферолитном аморфном пространстве; они не входят в кристаллические решетки матрицы, но изменяют физическое состояние аморфных областей.

3. Впервые применена атомно-силовая микроскопия для установления механизма деформации эластомера СКИ-3;

4. При исследовании отдельного и комбинированного воздействия механического поля и тепла на элементы структуры СКИ-3, СБС и ПУ как исходных, так и допированных фуллеренами установлено, что их тепловые и упругие свойства, а также механизм изменения структуры при тепловых и деформационных испытаниях не различаются от обычных полимеров; определены тепловые константы расширения (сжатия) кристаллических решеток и аморфных участков исходных и допированных наночастицами эластомеров СКИ-3.

5. Установлено, что в кристаллических нанокомпозитах, полученных из растворов в бромбензоле образуются кристалло-сольваты, а в аморфных нанокомпозитах формируются макроскопические супраструктуры различных видов. Они не оказывают существенного влияния на механические и тепловые свойства нанокомпозитов.

Список основных публикаций по диссертации

1. Махмудов И., Туйчиев Ш., **Туйчиев Л.**, Шерматов Д., Акназарова Ш., Дустов А., Аловиудинов А., Хосейн Ободи С.З. Термодинамическое поведение элементов структуры блок-сополимера СБС при допировании фуллеренов C_{60} и гамма-облучении // Вестник ТНУ. Серия естественных наук, 2011.- №7/(71).-С.9-12.

2. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., **Туйчиев Л.**, Акназарова Ш., Бобоев Т, Содиков Ф. Исследование влияния фуллерена C_{60} на структуру и свойства полиэтилена // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012.-Т.55.-№2.-С.150-155.

3. Туйчиев Ш., Мухаммад А., Табаров С., **Туйчиев Л.**, Акназарова Ш. О структуре фуллеритов C_{60} и C_{70} // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013.-Т.56.-№4.-С.310-312.

4. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., **Туйчиев Л.**, Содиков Ф.Х. Кристалло-сольваты в тройных системах полимер – фуллерен – растворитель // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013.-Т.56.-№10.-С.801-804.

5. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., **Туйчиев Л.**, Содиков Ф.Х. Исследование влияния фуллерена C_{70} на структуру, механические и тепловые свойства полимеров // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013.-Т.56.-№11.-С.903-906.

6. Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М., **Туйчиев Л.**, Рашидов Д., Акназарова Ш., Табаров С., Дустов А., Содиков Ф.Х. Влияние фуллерена C_{60} и гамма-облучения на структуру и свойства полимеров // Наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск, 2014.-С.116-121.

7. Tuichiev Sh., Rashidov D., Aknazarova Sh., **Tuichiev L.**, Sodikov F., Dustov A., Khusein Obodi S.Z. "Nanocarbon materials and polymers". The 33rd ISTCKOREA WORKSHOP. Nanotechnology for deeper understanding of today's challenge. Korea, 2015. -PP.21-32.

8. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Шоимов У., **Туйчиев Л.**, Акназарова Ш. Изменение надмолекулярной морфологии эластомеров при внешних воздействиях // Известия АН Республики Таджикистан, 2016.-№2(163).-С.47-56.

Поступило в печать 12.10.2017. Подписано в печать
17.10.2017. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 265

Отпечатано в типографии ООО «ЭР-граф».
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.
Тел.: (+992 37) 227-39-92. E-mail: r-graph@mail.ru