

УДК 541.64:539.2

Член-корреспондент АН Республики Таджикистан Ш.Туйчиев,

Д.Рашидов, С.Х.Табаров, Л.Туйчиев

**МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТАХ***Таджикский национальный университет*

Исследованиями установлено, что в тройной системе полимер-растворитель-фуллерен в зависимости от природы полимера, растворителя, фуллерена и характера их взаимодействия в наноконкомпозитах образуются различные типы супра- и макроструктур: в кристаллических полимерах образуются кристаллосольваты малых размеров, а в аморфных – макроскопические структуры.

Ключевые слова: *раствор, растворитель, фуллерен, полимер, наноконкомпозит, структура, оптические наблюдения.*

В исследованиях растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в разных растворителях было обнаружено образование различных кристаллических модификаций и супраструктур фуллеренов [1,2]. На характер изменения супраструктур фуллеренов оказывают влияние внешние факторы (температура, давление, примеси и др.) [1,2]. Однако сведения об образовании супра- и макроструктур в тройных системах полимер-растворитель-фуллерен в литературе отсутствуют.

В данной работе проведены исследования образования супра- и макроструктур в тройных системах при изменении типов полимера, растворителя и фуллеренов. Объектами исследования служили кристаллические (ПЭНП, ПЭВП, ИПП), аморфные (ПММА, ПС, блок-сополимер стирола (70%) с метилметакрилатом (30%)- СМС) полимеры, фуллерены C_{60} и C_{70} с химической чистотой 99.7%, растворители: бензол, толуол, изомеры ксилола, хлорбензол (ХБ), дихлорбензол (ДХБ) и бромбензол (БрБ) марок «ХЧ», которые являются общими растворителями для полимеров и фуллеренов. Концентрацию фуллеренов в композитах варьировали в интервале $C=0 - 10\%$. Методы получения полимерных наноконкомпозитов описаны в работах [3-5]. Структуру композитов изучали на микроскопе МИН-8 и прямыми визуальными наблюдениями. Рентгенографические исследования проводили на установках ДРОН-2 и КРМ-1 с использованием медного излучения, фильтрованного никелем, термографические исследования проводили на установке ДСК 204 F1 фирмы Netzsch со скоростью нагрева и охлаждения $10^\circ/\text{мин}$. Во всех исследованиях температура была 20°C .

В растворах бинарной системы (фуллерен-растворитель) C_{60} в БрБ образуются стабильные кристаллосольваты (КС) $C_{60}\cdot 2\text{БрБ}$ [6]. В тройной системе полимер-растворитель-фуллерен вопрос формирования макро-структур остается открытым. В работах [4,7,8] показано, что образование структур в тройных системах с участием аморфных и кристаллических полимеров происходит по-разному, то есть возникают макроструктуры разной морфологии, различающихся формой и размера-

Адрес для корреспонденции: Туйчиев Шарофиддин. 734025, Республика Таджикистан, г.Душанбе, пр.Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E.mail:tuichiev@mail.ru

ми. Например, в кристаллизующихся полимерах (ПЭНП, ПЭВП, ИПП) образуются кристаллосольваты вида $C_{60} \cdot 2BrB$ размерами 30 нм, существование которых надежно регистрируется методами рентгенографии, оптики и термографии. Кристаллосольваты сосуществуют с агломератами фуллеренов C_{60} и C_{70} , точечного и фрактального характера разной формы, субмикронного и миллиметрового размеров [4,8]. Образование кристаллосольватов косвенно означает, что взаимодействие полимер-фуллерен слабее взаимодействия полимер-полимер.

Следует отметить, что в пленках, полученных из растворов кристаллических полимеров в ДХБ, картина образования КС становится нечеткой [4,7,8]. В тройных системах при переходе от растворителя бензола к толуолу, ксилолу и его изомерам, хлорбензолу при изменении концентрации C_{60} в интервале $C=0-15\%$ в кристаллических полимерах образование КС и макроструктур нами не обнаружено. То же самое относится и к исходным бинарным системам кристаллический полимер-растворитель в отсутствие фуллерена C_{60} .

В тройной системе кристаллический полимер-растворитель-фуллерен C_{70} наблюдается аналогичная картина.

В тройной системе аморфный полимер-растворитель-фуллерен C_{60} отмечается иная ситуация. В пленках из ПММА+ C_{60} , ПС+ C_{60} , СМС+ C_{60} в интервале концентрации фуллерена C_{60} $C=0-15\%$ кристаллосольваты не образуются. Отсутствие кристаллосольватов, по-видимому, означает, что взаимодействие полимер-фуллерен, сильнее взаимодействия полимер-полимер. Для того чтобы образовались КС, нужна затравка, а именно, существование областей кристаллического порядка. В кристаллических полимерах роль затравок играют кристаллиты, а в аморфных полимерах они отсутствуют.

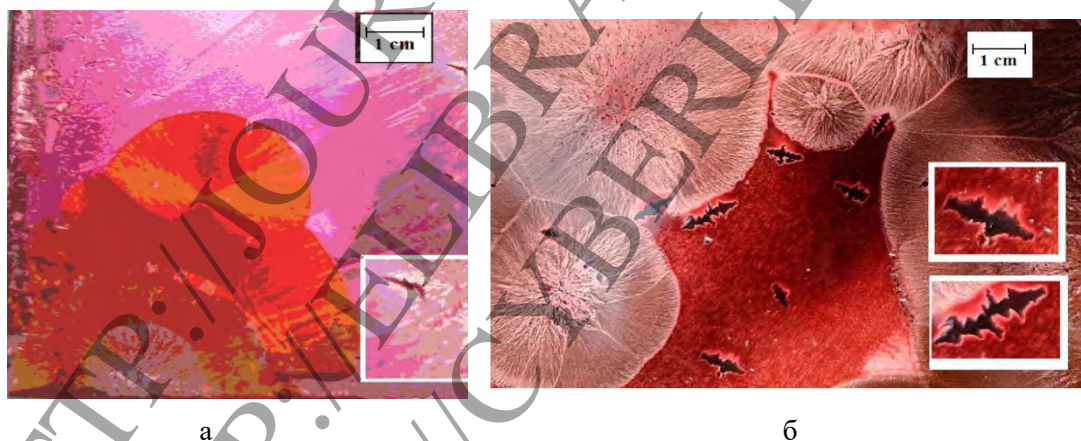


Рис.1. Фотографии пленок ПММА+5% C_{60} (а) и ПС+5% C_{60} (б), полученных из растворов в БрБ методом "холодной" отливки. На врезках в правой части рисунков представлены образования фрактального типа.

В аморфных полимерах (рис.1а,б) с ростом концентрации C_{60} образуются макроструктуры дисковидной формы размерами 1-5 см, подобные сферолитным структурам [4, 8].

Они имеют ядра, из которых исходят лучи, состоящие из частиц фуллерена (темные лучи), которые чередуются со светлыми лучами, состоящими из кристалликов БрБ в виде бусинок и др.

На оптическом микроскопе с увеличением 320^{\times} и 1600^{\times} хорошо видны различия в деталях лучей (рис.2).

Наряду с макроструктурами также образуются кластеры фуллерена фрактального характера (см. врезки на рис.1а и 1б).

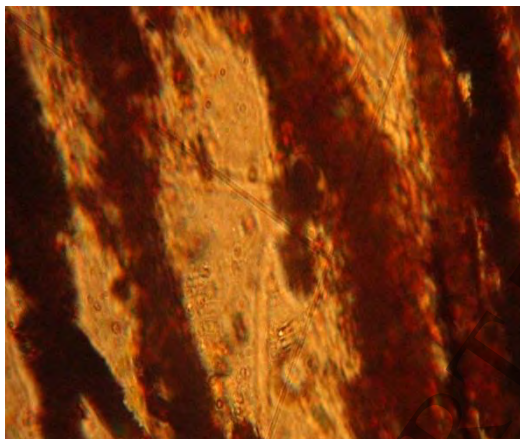


Рис.2. Микрофотография лучей макроструктуры ПС+5%С₆₀ (рис.1б) при увеличении x1600.

Нами были исследованы структура и свойства аморфного блок-сополимера метилметакрилата со стиролом (СМС). Прямыми визуальными и оптическими наблюдениями установлено, что исходный СМС прозрачен, чист и в нём отсутствуют микронеоднородности типа загрязнений, примеси и др. (рис.3а). С ростом концентрации $C=0.1-1\% C_{60}$ на пленках из СМС видны уже сформировавшиеся конгломераты рыхлых макроскопических структур типа дисков размерами 5-6 см, имеющих исходящие лучи из центрального ядра.

При концентрации $C=3\% C_{60}$ на пленках наблюдаются одиночные и двойные линейчатые нитеподобные (длиной 0.4-9 см, диаметром 0.01 см), а также параллельно упакованные линейчатые структуры с поперечными и продольными размерами 0.4-2 см и 1-4 см, соответственно (рис.3б,в). При концентрации $C=5\% C_{60}$, наряду с точечными кластерами C_{60} (размерами 0.1-3 мм) наблюдаются крупномасштабные структуры сердцеподобной формы с размерами 10.5 – 15 см их осколками размерами 1 – 4 см со смесью точечных кластеров C_{60} с размерами 0.1-3 мм (рис.3г).

При малых концентрациях (до 1%) C_{60} образуются рыхлые макроструктуры типа сферолитов, с ростом концентрации C_{60} (1-5%), по-видимому, в результате взаимодействия и агрегации этих структур происходит дробление сферолитов и формирование макроструктур различных форм и размеров.

Основу макроструктур составляют смеси кристаллитов БрБ с фуллеренном C_{60} . При термообработке при 80-100°C растворитель БрБ испаряется, остаются точечные кластеры C_{60} , ориентированные вдоль взаимно пересекающихся под углами 30-45° линий (рис.3в).

Отметим, что образцы СМС получались хрупкими; механические испытания в случае одноосного растяжения образцов показали, что с ростом концентрации C_{60} происходит слабое падение разрывной прочности ($\sigma=30$ МПа) и модуля упругости ($E=1,2-1,0$ ГПа) при практическом постоянстве деформации ($\varepsilon=3\%$).

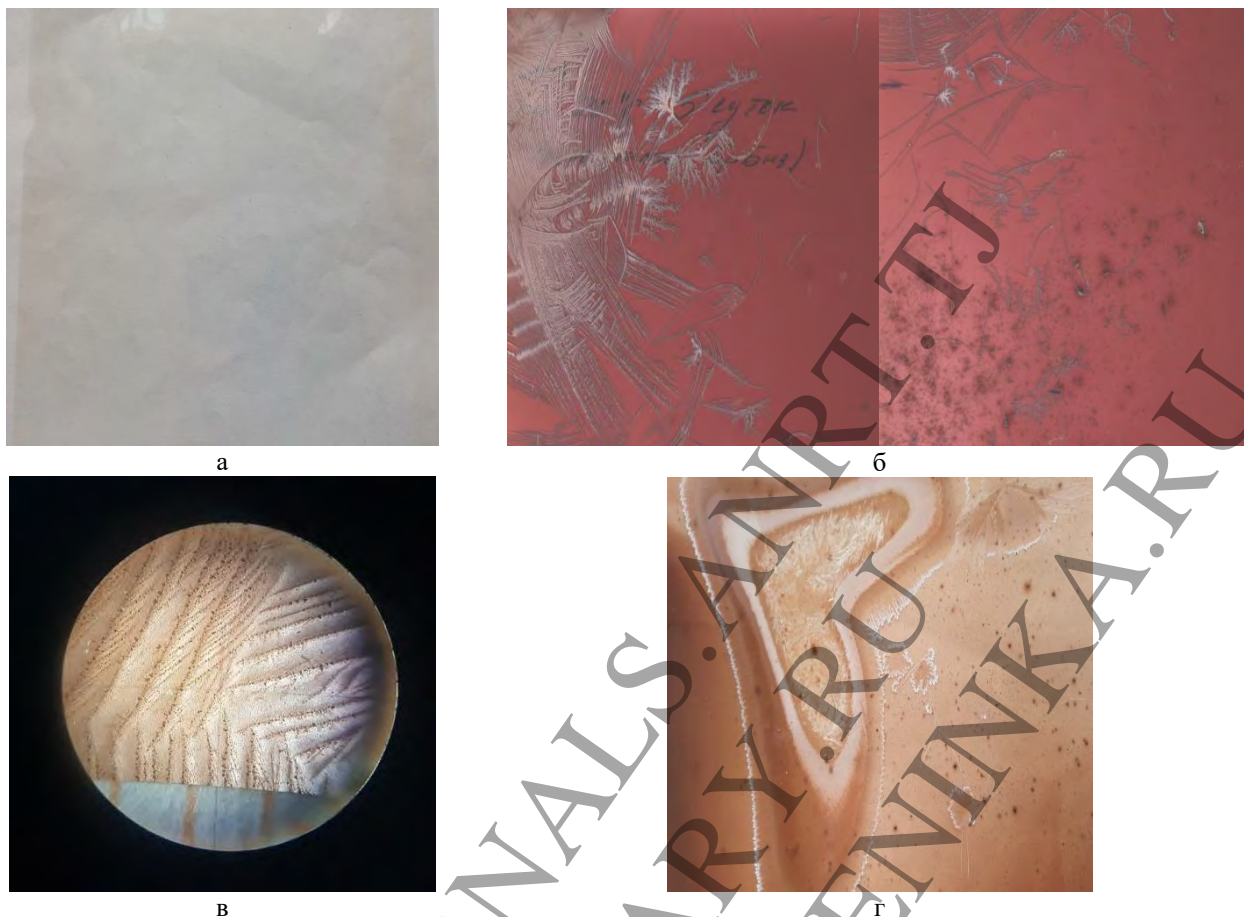


Рис.3. Оптические микрофотографии композита СМС+С₆₀ (а-г).
Концентрация фуллерена С₆₀: а – С=0 и 1; б, в – 3; г – 5%.

На рис.4 приведены термограммы СМС+С₆₀. Как видно из рисунка, на термограмме исходного образца СМС наблюдается изгиб кривой при температуре 88°C, что, по-видимому, соответствует температуре стеклования (или размягчения T_c) стирола. С ростом концентрации фуллерена в интервале С=0-3% происходит вначале уменьшение T_c от 88° до 62°C (кривые 1-3), а при С=5% происходит падение T_c до 72°C. Такое поведение T_c, по-видимому, связано со структурированием и структурообразованием в композитах СМС+С₆₀ [8].

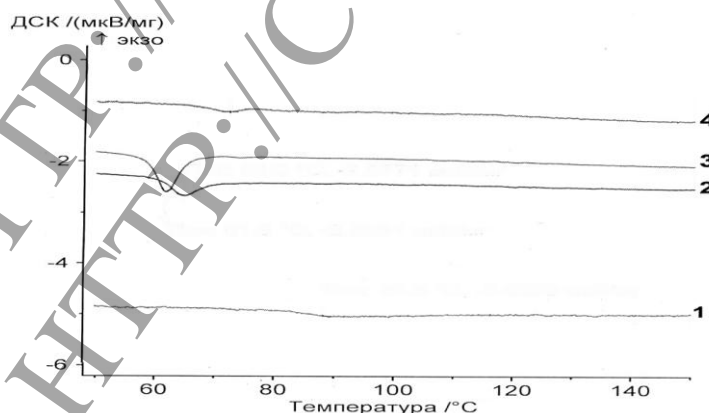


Рис.4. Термограммы композитов СМС+С₆₀.
Концентрация фуллерена С₆₀: 1 – С=0; 2 – 1; 3- 3; 4 -5%.

Почти аналогичная картина наблюдается в аморфных нанокompозитах ПММА+ C_{70} и ПС+ C_{70} (рис.5а-е). Из рисунков видно, что с ростом концентрации фуллерена C_{70} в интервале $C=0-1\%$ вначале наблюдается довольно рыхлая и размытая структура дисковидной формы (5-9 см). Затем при $C=3-10\%$ постепенно появляются гребнеобразные, веточные и крупные сферические образования (~5 см), точечные кластеры фуллеренов и др. Необходимо отметить, что исходные пленки аморфных полимеров (бинарная система: полимер-растворитель) в отсутствие фуллерена C_{70} довольно прозрачны, в них отсутствуют какие-либо инородные примеси и др.



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

В присутствии фуллеренов и по мере роста их концентрации происходит формирование макроструктур различных форм и размеров. Существование этих структур надежно регистрируется оптическими методами и прямыми визуальными наблюдениями, а также методами термографии, на рентгеновском уровне они не проявляются. Природа образования индивидуальных макроструктур пока ещё неизвестна, они практически не оказывают существенного влияния на механические характеристики, но несколько изменяют тепловые свойства нанокompозитов [8].

Таким образом, в тройной системе полимер-растворитель-фуллерен в зависимости от природы полимера, растворителя, фуллерена и характера их взаимодействия в нанокompозитах могут образоваться различные типы макроструктур.

Поступило 26.02.2018 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. – УФН, 1995, т.165, с. 977-1009.

2. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. – УФН, 1998, т.168, №11, с.1195-1216.
3. Гинзбург Б.М., Туйчиев Т., Табаров С.Х. Свойства растворов фуллерена C₆₀ в бромбензоле. – ДАН РТ, 2009, т.52, №3, с.212-216.
4. Акназарова Ш.И. Влияние нанокуглеродных частиц на структуру, механические и теплофизические свойства полимеров: Дисс... к.ф.-м.н., Душанбе, 2015, 147 с.
5. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Акназарова Ш. Исследование влияния нанокуглеродных частиц на структуру, механические и тепловые свойства полиамида-6. – Вестник ТНУ, 2015, №1/1(156), с.75-79.
6. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V. Crystallographic and thermochemical studies and their Relationship to C₆₀, solubility in Brombenzene. – J. Phys. Chem. Part B., 1998, v.102, pp.3712-3717.
7. Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М., Табаров С. Кристаллосольваты фуллерена C₆₀ в некоторых полимерах. – Сб. научных статей «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». – Минск, 2011, с.117-121.
8. Туйчиев Л. Структурно-морфологические, механические и тепловые исследования полимерных наноккомпозитов: Дисс... к.ф.-м.н. – Душанбе, 2017, 150 с.

Ш.Туйчиев, Д.Рашидов, С.Х.Табаров, Л.Туйчиев

СОХТОРҶОИ МАКРОСКОПИЌ ДАР НАНОКОМПЗИТҶОИ ПОЛИМЕРЌ

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Дар мақола пайдоиши сохторҳои боломолекули наноккомпозитҳои полимерии аморфию кристалли, ки аз маҳлулҳои дар ҳалқунандаҳои гуногуни ароматӣ ҳосил шуда, омӯхта шудаанд. Нишон дода шудааст, ки дар наноккомпозитҳои кристалли кристаллосольватҳо ва дар наноккомпозитҳои аморфи сохторҳои макроскопии гуногунранг бунёд мешаванд, фуллеренҳо омилҳои эҳёи ин сохторҳо мебошанд.

Калимаҳои калидӣ: маҳлул, ҳалқунанда, фуллерен, полимер, наноккомпозит, сохтор, мушоҳидаҳои оптикӣ.

Sh.Tuichiev, D.Rashidov, S.Kh.Tabarov, L.Tuichiev

THE MACROSCOPIC STRUCTURES IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Tajik National University

The origin of the supramolecular structure of amorphous and crystalline nanocomposites obtained from solutions in various aromatic solvents has been studied. It is shown that in crystalline nanocomposites crystalline solvates are formed, and various macroscopic structures appear in amorphous nanocomposites. In these cases the fullerenes play the role of a factor conducive to the formation of suprastructures.

Key words: solution, solvent, fullerene, polymer, nanocomposite, structure, optical observations.