

УДК 541.64:539.2

Х.М.Абдуллаев, Э.Шаимов, Ф.Табаров

**СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИСХОДНОЙ И ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЁНОК
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ
В ОРТО-КСИЛОЛЕ**

*Таджикский национальный университет**(Представлено академиком АН Республики Таджикистан Р.М.Маруповым 20.05.2011 г.)*

Изучены структура, вязкостные, деформационно-прочностные и электрофизические свойства фуллеренсодержащих плёнок полиметилметакрилата (ПММА), полученных из растворов в орто-ксилоле. Показано пластифицирующее действие фуллерена C_{60} на структуру ПММА. В результате пластификации диэлектрические и деформационно-прочностные свойства композитов ухудшаются; при этом наибольшие изменения вышеуказанных показателей наблюдаются при малых концентрациях (1%) внедрённого фуллерена. Полученные результаты объясняются на основе глобулярной формы надмолекулярной структуры полиметилметакрилата.

Ключевые слова: полиметилметакрилат – орто-ксилол – фуллерен C_{60} .

Известно, что при протекании процесса структурообразования в растворе молекулы полимера в разных растворителях приобретают различные формы [1,2]. Агрегация макромолекул при испарении растворителя может привести к разнообразию форм надмолекулярных структур вследствие различий в конформациях макромолекул. Характер этих структур, определяемый формой и размерами надмолекулярных образований с различными типами связей вдоль цепи и между соседними цепями, оказывает существенное влияние на распределение молекул низкомолекулярного вещества в полимерной матрице и определяет физико-механические свойства композиционного материала.

В работах [3,4] были изучены структура, деформационно-прочностные и диэлектрические свойства фуллеренсодержащих плёнок ПММА, полученных из растворов в толуоле и бромбензоле. Было показано, что механизм действия фуллерена C_{60} на структуру и свойства композитов един; он зависит от концентрации внедрённого фуллерена, определяющей характер распределения частиц наполнителя в матрице полимера и обуславливающей деформационное, релаксационное и электрофизическое поведение материала.

Орто-ксилол наряду с толуолом и бромбензолом является общим растворителем как для ПММА, так и для фуллерена C_{60} . Исследования показали, что при комнатной температуре орто-ксилол по сравнению с двумя вышеуказанными растворителями обладает существенно меньшей растворяющей способностью ПММА; даже при длительной выдержке в среде орто-ксилола (более 30

Адрес для корреспонденции: Абдуллаев Хасан Муминджонов. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: eshoimov@mail.ru

суток), полного растворения полимера не происходит. Из кинетических кривых набухания ПММА в орто-ксилоле следует, что коэффициент набухания образцов в данном растворителе более чем на порядок ниже, по сравнению с толуолом и бромбензолом.

В связи с вышесказанным растворы ПММА в орто-ксилоле были получены при температуре 40°C. Исследование концентрационной зависимости приведённой вязкости разбавленных растворов ПММА в данном растворителе, согласно известным аналитическим выражениям [5], показало, что константам Хаггинса, характеризующим взаимодействие молекул полимера и растворителя, соответствуют существенно меньшие значения константы K' (0.202) и, соответственно, большие K'' (0.163) по сравнению с подобными значениями для растворов ПММА в толуоле и бромбензоле [4]. Следовательно, при данных условиях получения раствора полиметилметакрилата в орто-ксилоле, последний является более лучшим растворителем для ПММА, чем толуол и бромбензол [6].

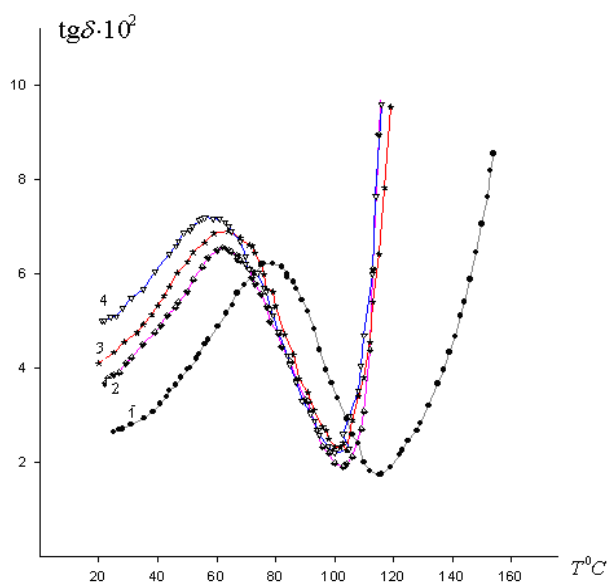


Рис.1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь фуллереносодержащих плёнок ПММА, полученных из растворов в орто-ксилоле: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5% C_{60} .

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь исходной и фуллереносодержащих плёнок ПММА, полученных из растворов в орто-ксилоле. На приведенной зависимости можно отметить следующие особенности:

1. Температура стеклования исходного ПММА, определяемая по максимальному значению $tg\delta$ дипольно-сегментальных потерь, составляет 74°C, что на ~10°C ниже по сравнению с пленками, полученными в толуоле и бромбензоле [3,4].

2. С возрастанием процентного содержания фуллерена кривые $tg\delta(T)$ композитов всё более смещаются в сторону более низких температур. При этом наибольшее смещение значений $tg\delta$ по температурной шкале наблюдается для образцов, содержащих 1% фуллерена C_{60} (рис.1). Для сравнения укажем, что в образцах, полученных из растворов в толуоле и бромбензоле, наблюдалась иная картина – смещение $tg\delta$ в сторону высоких температур при малых концентрациях C_{60} (1-3%) и обратное смещение максимума диэлектрических потерь в область низких температур при больших кон-

центрациях C_{60} (5 и 10%) [3]. Отсюда следует, что во всей области концентраций фуллереновые частицы оказывают пластифицирующее действие на структуру ПММА, полученного в орто-ксилоле.

3. С увеличением процентного содержания наночастиц диэлектрические свойства образцов ухудшаются, о чем свидетельствует возрастание значений тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости по мере роста C_{60} (рис.2).

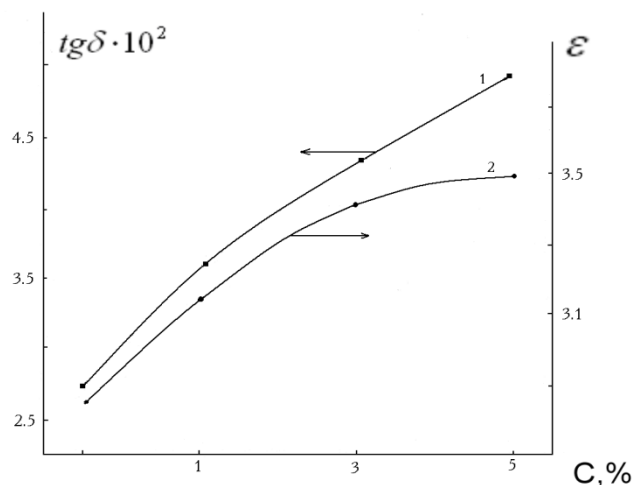


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) фуллеренсодержащего ПММА от концентрации C_{60} ($T=25^{\circ}\text{C}$).

4. Положение возрастающей ветви кривых $tg\delta(T)$, не зависящее от процентного содержания C_{60} и обусловленное электропроводностью полимера [7], более чем на 20°C ниже для фуллеренсодержащих образцов, по сравнению с чистым ПММА.

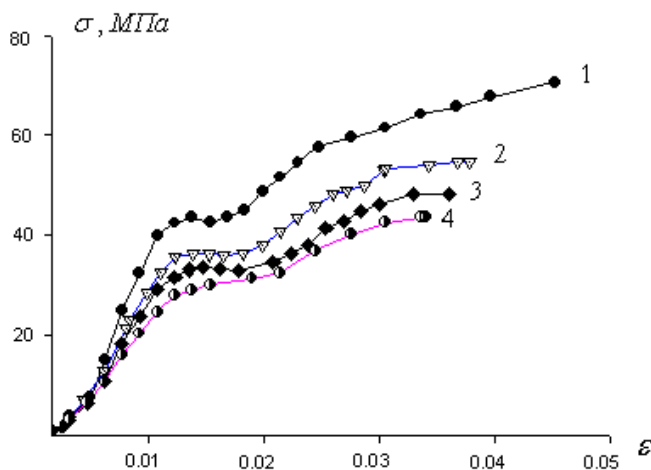


Рис.3. Кривые деформации фуллеренсодержащих пленок ПММА, полученных из растворов в орто-ксилоле: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5% C_{60} .

Зависимости $\sigma(\varepsilon)$ исходной и фуллеренсодержащих образцов ПММА (рис. 3) представляют собой кривые с явно выраженным участком вынужденно-эластической деформации, характерным для стеклообразного полимера. С возрастанием процентного содержания C_{60} предел вынужденной эластичности, прочность и деформация разрыва композитов уменьшаются. При этом наибольшее падение механических показателей наблюдается для образцов, содержащих 1% фуллерена C_{60} . Этот

результат находится в хорошем согласии с результатами температурной зависимости диэлектрической релаксации (рис.1), согласно которым наибольший пластифицирующий эффект наблюдается для композита, содержащего 1% C_{60} . По мере дальнейшего увеличения концентрации пластификатора его влияние на T_c и на механические показатели ПММА уменьшается.

Следует отметить, что влияние условий формирования плёнок на механические свойства полимеров связано с характеристиками разнообразных надмолекулярных структур. Согласно [8], наиболее распространёнными типами надмолекулярных структур аморфных полимерных стекол являются пачки и глобулы, которые в определённых условиях, зависящих от условий формования, способны переходить одна в другую.

Образование глобулярных и фибриллярных структур зависит от гибкости макромолекул и их взаимодействия друг с другом, а следовательно, от степени диссоциации макромолекул в растворе [6, 8]. В «хорошем» растворителе, каким является орто-ксилол для ПММА (при данных условиях формирования плёнок), по всей видимости, наблюдается высокая степень диссоциации макромолекул в растворе, способствующая возникновению глобулярной формы надмолекулярной структуры, состоящей из скрученных жёстких макромолекул.

Рентгенографические исследования показали, что введение фуллерена в матрицу ПММА приводит к слабому изменению межцепных расстояний и степени упорядоченности звеньев макромолекул в пределах самой глобулы: независимо от процентного содержания C_{60} на рентгенограммах ПММА два порядка аморфного гало соответствуют межмолекулярному расстоянию $d \sim 6 \text{ \AA}$, а их полуширины изменяются незначительно. Следует также отметить, что при всех изученных концентрациях следов отражений от агрегатов фуллерена на рентгенограммах композитов не обнаруживается, что свидетельствует о высокой степени дисперсности молекул C_{60} .

Глобулярное строение характеризуется отсутствием сильного межмолекулярного взаимодействия между отдельными глобулами и большим внутримолекулярным взаимодействием. Слабая связь между элементами структуры способствует разрушению полимера по границам глобулярных образований. Присутствие пластифицирующего вещества (молекул фуллерена) приводит к ещё большему ослаблению связи между отдельными глобулами. Это обуславливает снижение предела вынужденной эластичности, уменьшение прочности и деформируемости фуллеренсодержащего ПММА с возрастанием процентного содержания C_{60} .

Известно, что электропроводность полимеров имеет преимущественно ионный характер и движение ионов происходит по границам раздела структурных элементов [7, 9]. Свойства этой среды, окружающей ионные носители заряда и влияющей на проводимость полимера, определяются межглобулярными расстояниями и величиной потенциального барьера между ближайшими глобулами. Пластифицирующее действие фуллерена может быть связано с экранирующим влиянием C_{60} на полярные группы ПММА и, возможно, с возрастанием межглобулярных расстояний. Поэтому можно полагать, что смещение возрастающей ветви кривых $tg\delta(T)$ фуллеренсодержащих образцов по сравнению с чистым ПММА в сторону низких температур связано с уменьшением величины потенциального барьера между глобулами, способствующей возрастанию электропроводности композитов.

Поступило 20.05.2011 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф. – Коллоид. журн., 1957, т.19, с.133.
2. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф., Рыжов В.В. – Высокомолек.соед., 1959, т.1, с.182.
3. Абдуллаев Х.М., Шаимов Э. – ДАН РТ, 2009, т.52, с.950-954.
4. Абдуллаев Х.М., Шаимов Э. – ДАН РТ, 2010, т.53, с.117-121.
5. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977, 256 с.
6. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974, т.1, 1224 с.
7. Сажин Б.И. Электропроводность полимеров. – М.-Л.: Химия, 1965, 160 с.
8. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия, 1973, 448 с.
9. Wang Y., Mohite S.S., Bridwell L.B. et. al. – J. Mater. Res., 1993, v.R10, pp. 85-140.

Х.М.Абдуллоев, Э.Шаимов, Ф.Табаров

**СОХТОР, ХОСИЯТҲОИ ДИЭЛЕКТРӢ ВА МЕХАНИКИИ ЛАВҲАҲОИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТИ ТОЗА ВА ФУЛЛЕРЕНДОШТАИ ДАР ОРТО-
КСИЛОЛ ҲОСИЛШУДА**

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Сохтор, часпакӣ, хосиятҳои деформатсионӣ-мустаҳкамӣ ва диэлектрии лавҳаҳои полиметилметакрилати фуллерендошта, ки дар орто-ксилол ҳосил шудаанд, омӯхта шуданд. Нишон дода шудааст, ки фуллерени C_{60} ба сохтори ПММА ҳамчун пластификатор таъсир мерасонад, ки дар натиҷа хосиятҳои диэлектриӣ ва мустаҳкамӣ-деформатсионии композитҳо бад мешаванд; дар айни ҳол тағйиротҳои калонтарини хосиятҳои номбаршуда дар концентратсияҳои пасти фуллерени воридшуда (1%) рӯй медиҳанд. Натиҷаҳои ҳосилшуда дар асоси шакли калобагӣ доштани сохтори боломолекулии полиметилметакрилат фаҳмонида шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: *полиметилметакрилат – орто-ксилол – фуллерен C_{60} .*

Kh.M.Abdullaev, E.Shaimov, F.Tabarov

**STRUCTURE AND DIELECTRIC AND MECHANICAL PROPERTIES
OF INITIAL AND FULLERENE C_{60} CONTAINING FILMS
OF POLYMETHYLMETHACRYLATE RECEIVED IN ORTO-XYLOLE**

Tajik National University

The structure, viscosity, strength-strain and electrophysical properties of fullerene containing films of polymethylmethacrylate, received of solutions in orthoxylole are studied. Plasticization action of fullerene C_{60} on structure of PMMA is shown. As a result of plasticization dielectric and strength-strain properties of composites became worsen; thus the greatest changes of the above-stated indicators are observed at small concentration (1 %) of introduced fullerene. The received results are explained on a basis glodular forms supramolecular structures of polymethylmethacrylate.

Key words: *polymethylmethacrylate – orthoxylole – fullerene C_{60} .*