

Фуллерены и Фуллериты В Полимерной и Керамической Матрицах

С. А. Жданок¹, Э. М Шпилевский¹, Г. Шилагарди², Х.Цоохуу², Р.Галбадрах²,
Л.Энхтур², Ж.Ванчинхуу³

¹ИТМО им. А.А. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, shpilevsky@itmo.by

²Монгольский национальный университет, г. Улан-Батор, gshilagardi@yahoo.com

³Ховдонский пединститут, г. Ховд, jvanchinkhuu@yahoo.com

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены являются уникальными углеродными наночастицами. С их открытием в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования материалов и структур и управления их свойствами. За короткое время появились тысячи публикаций как по методам синтеза фуллеренов, так и их использованию в разработке новых материалов [1, 2].

Фуллерены получали на разработанном с участием автора технологическом комплексе, базирующемся на использовании в качестве сырья спектрально чистого графита и принципе электродугового разряда [3]. Изготавливались и исследовались структуры: фуллерита C₆₀, Al₂O₃ - C₆₀, полиэтилен высокого давления (ПЭВД) - C₆₀. Пленки с различной концентрацией фуллеренов, осаждённые в вакууме (или высаженные из раствора) на подложку из монокристаллического или окисленного кремния, стекла, титана, поваренной соли, исследовались методами рентгенографии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, а так же механических и триботехнических испытаний.

ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРИТЫ

Большое число разнообразных соединений углерода обусловлено способностью атомов углерода изменять состояния своих внешних электронов. Четыре внешних электрона углерода не одинаковы – они соответствуют различным орбиталям; два электрона не спарены. В связанном

(валентном) состоянии один из электронов 2s переходит на p-орбиталь (для этого понадобится около 96 ккал/моль) так, что состояние атома может быть выражено: 1s²2s¹2p³. В результате получим атом с тремя 2p и одним 2s-электронами. Возможны несколько типов гибридизации: sp, sp² и sp³. При гибридизации типа sp смешиваются атомные орбитали s и p.

Тип гибридизации внешних электронов определяет структурную форму аллотропного соединения углерода. Для получения той или другой аллотропной формы углерода важно создать соответствующие состояния валентных электронов. Известны [1] несколько типов фуллеренов C₆₀, C₇₀, C₈₀, C₈₄, при конденсации которых формируются полупроводниковые кристаллы с разными кристаллографическими решётками. Представленные в данной статье результаты получены на пленках фуллерита C₆₀ или пленках веществ, содержащих фуллерены C₆₀.

Установлена способность фуллерита C₆₀ полимеризоваться при повышенных температурах и давлениях, а также при воздействии излучений. Показано, что механические свойства фуллерита C₆₀ нелинейно зависят от температуры, нанотвердость фуллеритовой пленки, осажденной на непогреваемую подложку из окисленного кремния, составляет 0,8 ГПа.

Полученные в вакууме пленки фуллерита C₆₀ имели поликристаллическую структуру с характерным размером зёрен 80-100нм. На рис. 1 приведена структура поверхности пленки фуллерита C₆₀, сформированной на кремни при 160°C

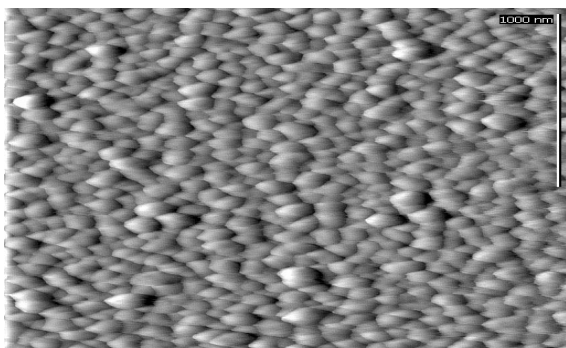


Рис.1. АСМ-изображение поверхности пленки фуллерита C₆₀, сформированной на кремни при 160°С

Фуллерены в полимерах. Полученные в последние годы фуллеренсодержащие полимеры можно разделить условно на четыре типа: звёздообразные (у таких полимеров молекула фуллерена выполняет роль ядра, к

которому присоединены линейные цепочки матрицы); «жемчужное ожерелье» (такие полимеры сдержат молекулы фуллерена в основной цепи); «браслет с подвесками» (такие полимеры содержат молекулы фуллерена в боковых заместителях и являются, разновидностью гребнеобразных полимеров); - «нерегулярная сетка» (в таких полимерах содержащие молекулы фуллерена цепочки замкнуты). Физико-механические свойства композитов, сформированных из растворов, определяли на разрывной машине «Инстрон» при скорости движения подвижных захватов 60 мм/мин. Деформационно-прочностные характеристики наполненных полимеров - приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Физико-механические свойства композита ПЭВД+C₆₀

| Массовая доля C ₆₀ , % | Предел упругости при растяжении, σ_y , МПа | Прочность при разрыве, σ_p , МПа | Относительное удлинение при пределе упругости, ϵ_y , % | Модуль упругости, E, МПа |
|-----------------------------------|---|---|---|--------------------------|
| 0,0 | 5,2 | 8,8 | 4,1 | 131 |
| 0,01 | 7,4 | 10,1 | 5,0 | 147 |
| 0,05 | 6,6 | 10,6 | 4,1 | 166 |
| 0,1 | 5,2 | 9,0 | 3,6 | 147 |
| 0,25 | 6,0 | 9,4 | 5,6 | 113 |

Изменением состава композиционного материала на основе полимера и углеродных наночастиц можно управлять его свойствами. При этом все получаемые материалы имеют низкую плотность и повышенную температурную устойчивость. Допирование полимерного материала фуллеренами и фуллереноподобными частицами приводит к значительному повышению прочности материала, снижению коэффициента трения, изменению упругих характеристик и других

свойств материала. Свойства полимеров в большой степени зависят от долевого содержания фуллеренов. В области невысоких концентраций взаимодействие поверхности фуллеренов с полимерными молекулами происходит повышение эффективной плотности полимера. Связи макромолекул с поверхностью частиц можно рассматривать как дополнительные узлы пространственной структуры.

Таблица 2

Значения коэффициентов трения ПЭВД, модифицированного различными методами (нагрузка – 13 кПа, путь трения – 120-130 м)

| Метод модифицирования и наполнитель | Время процесса, ч | Коэффициент трения | |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------|-----------|
| | | без отжига | с отжигом |
| Исходный ПЭВД | - | 0,66 | 0,55 |
| Пропитка (Ф) | 0,5 | 0,55 | 0,44 |
| | 1 | 0,42 | 0,40 |
| | 24 | 0,57 | 0,44 |
| Электролитическое осаждение (УНТ) | 0,25 | 0,59 | 0,53 |

Наполнитель влияет на условия надмолекулярного структурообразования матрицы, изменяя состояние полимера на поверхности наполнителя. Кроме того, фуллереновые кластеры проявляют способность сами структурироваться в полимерной матрице.

Фуллерены в керамиках. Модифицирование керамик фуллеренами приводит к увеличению износостойкости и снижению коэффициента трения. Кроме того, происходит коренное изменение характера

изнашивания: увеличивается несущая способность более чем в четыре раза, износ покрытий уменьшается многократно [4].

В настоящей работе исследовались триботехнические характеристики оксидокерамики Al_2O_3 с различной массовой долей введенных в поверхностный слой фуллеренов C_{60} . На рис.2 приведены зависимости износа стали 65 Г от пути трения по оксидо-керамике с различной концентрацией в ней фуллеренов.

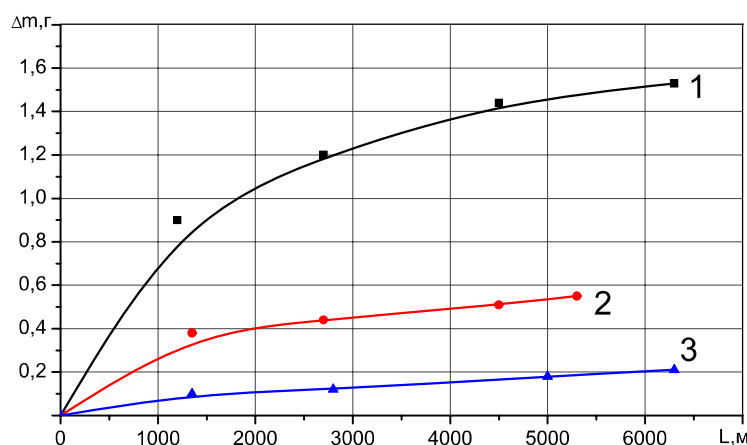


Рис. 2. Зависимость износа стали 65 Г от пути трения по оксидо- керамике с различной концентрацией в ней фуллеренов: 1 – без наполнения фуллереном C_{60} , 2 – $0,45 \text{ мг/см}^2$, 3 – $0,15 \text{ мг/см}^2$

В нашем случае введение фуллеренов в керамику с концентрацией $0,15 \text{ мг/см}^2$ сопровождается уменьшением коэффициента

Повышение концентрации фуллеренов до $0,45 \text{ мг/см}^2$ приводит к дальнейшему снижению коэффициента трения (до 2 раз), более интенсивному выглаживанию контактирующих поверхностей. При этом менее выражен эффект повышения износостойкости стали (в 3 раза).

трения в 1,5 раза, износа стали - в 8 раз и существенной интенсификацией стадии приработки.

Рисунок 3 иллюстрирует виды микроструктуры поверхностей пар трения покрытие – сталь для немодифицированного и модифицированного C_{60} оксидо-керамических покрытий.