

На правах рукописи

СОДИКОВ ФИРУЗДЖОН ХОДИХОДЖАЕВИЧ

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕННАПОЛНЕННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Специальность: 01.04.07- физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Душанбе – 2017

Работа выполнена в отделе физики конденсированных сред НИИ и на кафедре физики твёрдого тела Таджикского национального университета.

**Научный
руководитель:**

Табаров Саади Холович- кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

**Научный
консультант:**

Туйчиев Шарофиддин-доктор физико-математических наук, профессор.

**Официальные
оппоненты:**

Шевелев Валентин Владимирович-доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры высшей и прикладной математики Московского Института тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова Московского технологического университета;

Мухидинов Зайниддин Камарович-доктор химических наук, профессор, директор Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Ведущая организация: Горно-металлургический институт Таджикистана

Защита состоится « 16 » января 2018 г. в 10⁰⁰ часов на заседании объединенного 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 Ученого совета ТНУ.

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

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТНУ.

Автореферат разослан « ____ » _____ 20 ____ г.

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

Табаров С.Х.

Общая характеристика работы

Актуальность. Необычные физико-химические свойства растворов фуллеренов, связанные, с одной стороны, с экзотической структурой молекул самих фуллеренов, а с другой с возможностью образования кластеров, делают их интересными для исследования объектами, проявляющими необычные оптические, термодинамические, кинетические и другие свойства. Технологические особенности разделения и очистки фуллеренов, как важных нанотехнологических материалов, определяются как свойствами применяемых при этом сорбентов, так и поведением молекул фуллеренов в среде различных растворителей. Очевидно, что для полной реализации всех возможностей методов получения, разделения и очистки фуллеренов необходимо не только глубокое понимание особенностей их поведения в растворах, но и знание их теплофизических свойств. Другим, не менее важным, аспектом исследования свойств фуллеренов является их поведение в твёрдых средах, в частности, в полимерных матрицах, как частный случай поведения в растворах, имеющий прямой выход в производство полимерных композиционных материалов. Поэтому выбранная тематика исследования диссертации актуальна как с научной, так и с прикладной точек зрения.

Цель работы. Основной целью работы являлось исследование влияния фуллеренов C_{60} и C_{70} на структуру и физические свойства ароматических растворителей, полимерные матрицы из аморфных и аморфно-кристаллических полимеров. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

1. Исследование концентрационных зависимостей молекулярной и надмолекулярной структур растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в ароматических и некоторых других растворителях методами большеугловой и малоугловой рентгенографии;

2. Исследование концентрационных зависимостей плотности, температур плавления, кипения, скорости испарения, коэффициента поверхностного натяжения растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в ароматических и некоторых

других растворителях;

3. Исследование концентрационных зависимостей оптической плотности растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в четырёххлористом углероде;

4. Исследование молекулярной и надмолекулярной структуры, деформационно-прочностных и тепловых свойств полимерных композитов на основе полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и фуллеренов C_{60} и C_{70} .

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

-исследованы изменения структуры ароматических растворителей (п-ксилола, толуола, бензола и др.) под действием малых добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} ; обнаружен эффект упорядочения растворителей под действием фуллеренов;

-предложен механизм концентрационных изменений надмолекулярной структуры растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в ароматических растворителях, включающий конкуренцию процессов роста флуктуаций электронной плотности и подавления тепловых флуктуаций плотности в объеме растворителя в разных концентрационных диапазонах, что находится в хорошем согласии с экзотермическими эффектами при растворении фуллеренов;

-исследованы концентрационные зависимости температур кипения и плавления, плотности, скорости испарения, коэффициента поверхностного натяжения растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в ряде ароматических растворителей;

-установлено, что концентрационные зависимости температур кипения и плавления, плотности, скорости испарения, коэффициента поверхностного натяжения растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} подчиняются общим закономерностям концентрационных зависимостей свойств идеальных растворов и, в дополнение, имеют двухстадийный (быстрая и медленная) характер, связанный с разными концентрационными диапазонами;

-исследованы концентрационные зависимости структуры и физико-механических свойств фуллереннаполненных (C_{60} , C_{70}) нанокомпозитов из

аморфных и аморфно-кристаллических полимеров; установлен экстремальный характер этих зависимостей, связанный с изменением физического состояния аморфной матрицы-переходом аморфных участков из высокоэластического состояния в стеклообразное и наоборот;

-при формовании пленок из общих растворов кристаллического ПЭНП и фуллерена C_{60} в бромбензоле образуются т.н. кристаллосольваты состава $C_{60} \cdot 2C_6H_5Br$, а в случае матриц из аморфных ПММА и ПС-нет.

-установлена двухстадийная концентрационная зависимость физических свойств фуллеренсодержащих конденсированных систем-растворов фуллеренов и фуллереннаполненных полимерных композитов.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что полученные результаты могут быть реально использованы в практике синтеза и выделения фуллеренов из растворов фуллереновой сажи в ароматических растворителях, а также в практике создания полимерных нанокомпозитов самого широкого назначения; результаты работы также могут быть использованы в учебном процессе при чтении специальных курсов по нанотехнологическим дисциплинам.

Рекомендации по использованию результатов. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных исследованиях в академических институтах РФ, АН Республики Таджикистан, в Таджикском национальном университете и других НИИ, а также в учебном процессе при чтении специальных курсов.

Защищаемые положения:

-двухстадийность концентрационных зависимостей физических параметров растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} (температур кипения и плавления, плотности, скорости испарения, коэффициента поверхностного натяжения), заключающаяся в том, что концентрационное изменение указанных параметров имеет две стадии-быстрая (первая) и замедленная (вторая);

-механизм концентрационных изменений надмолекулярной структуры, заключающийся в образовании областей с нулевой плотностью в растворах

фуллерена C_{60} в ароматических растворителях;

-влияние структурной изомерии и симметрии молекул растворителя на температурные границы фазовых переходов в растворах фуллеренов, заключающееся в том, что с ростом порядка симметрии молекул растворителя растёт величина приращения температурных границ фазовых переходов в растворах;

-в фуллереннаполненных аморфно-кристаллических полимерных композитах частицы наполнителя сосредоточиваются, главным образом, в межламеллярном и межсферолитном аморфных пространствах, не затрагивая при этом кристаллическую решётку матрицы, но сильно изменяя при этом физическое состояние аморфных областей;

-влияние природы растворителя и технологии получения на механические свойства и двухстадийность концентрационных зависимостей физических свойств фуллереннаполненных полимерных нанокомпозитов.

Достоверность полученных в работе 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 общеп физическими моделями поведения конденсированных сред.

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.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на: республиканской научно-теоретической конференции «Современные проблемы физики и астрофизики» (Душанбе, ТГНУ, 2005 г.); научно-теоретической конференции «Проблемы современной физики» (Душанбе, ТГНУ, 2006 г.); научно-теоретической конференции «Современные пробле-

мы физики конденсированных сред» (Душанбе, ТГНУ, 2007 г.); международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе, ТНУ, 2011 г.); третьей международной научной конференции «Нано-2012» (С.-Петербург, 2012 г.); седьмом международном симпозиуме по фундаментальным и прикладным проблемам науки (Миасс, 2012 г.); научно-теоретической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния» (Душанбе, ТНУ, 2012 г.); международной конференции по физике конденсированного состояния, посвященной 85-летию академика А.А.Адхамова (Душанбе, ФТИ им. С.У.Умарова, 2013 г.); шестой международной научно-теоретической конференции «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов» (Куляб, 2014 г.); республиканской конференции по ядерной-физическим методам анализа состава биологических, геологических химических и медицинских объектов (Душанбе, ТНУ, 2014 г.); международной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Белоруссия: Минск, 2014 г.).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Отдела физики конденсированных сред НИИ Таджикского национального университета, зарегистрированного за номером № 01.04.ТД 104 при поддержке Международного научно-технического центра (проект Т-1145) в течение 2005-2016 гг.

Публикации. По результатам работы опубликовано 15 статей в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК РФ и 16 тезисов докладов на республиканских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, включая 49 рисунков, 15 таблиц и 132 библиографических ссылок.

Ключевые слова: фуллерен, растворитель, раствор, кипение, плотность, параметр кооперативности, поверхностное натяжение, полимер, ком-

позит, прочность, деформация, кристаллит, сферолит.

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

В первой главе дан краткий аналитический обзор современных представлений о молекулярной и надмолекулярной структуре наночастиц, приведены сведения о поведении фуллеренов в растворах и их термодинамических и теплофизических свойствах, о влиянии наночастиц на структуру и физические свойства полимеров. На основе критического анализа литературного обзора сформулирована постановка задачи диссертационной работы.

Во второй главе кратко описаны экспериментальные основы рентгенографии жидкостей и аморфных тел, некоторые методические вопросы рассеяния рентгеновских лучей под малыми и большими углами и их информативность, аппаратура для рентгеновского исследования растворов фуллеренов и полимерных нанокомпозитов, методика определения теплофизических и оптических параметров растворов фуллеренов, объекты исследования и методика приготовления образцов растворов фуллеренов и образцов пленок полимерных нанокомпозитов.

В третьей главе изложены результаты исследований по изучению структуры, теплофизических и оптических свойств растворов фуллеренов.

Для выяснения природы межмолекулярного взаимодействия в растворах веществ особое внимание уделяется таким физическим параметрам, как вязкость, плотность и энергия активации вязкого течения. В связи с этим в предлагаемой работе методами капиллярной вискозиметрии и пикнометрии проведено исследование температурных и концентрационных зависимостей кинематической вязкости η и плотности ρ растворов фуллерена C_{60} в бромбензоле и четырёххлористом углероде в диапазоне концентраций $C=0-0,1$ масс. %.

В таблице приведены результаты измерения концентрационных зависи-

мостей плотности и вязкости (кинематической и динамической) растворов фуллерена C_{60} в бромбензоле и четырёххлористом углероде.

Таблица

Раствор C_{60}	T, К	C, масс. %	τ , сек	ρ , г/мл	η , Па·с	η_k , M^2/c
в бромбензоле	293	0	82,4	1,4956	1,2324	0,824
		0,0001	81,2	1,4958	1,2145	0,812
		0,0005	83,4	1,4956	1,2473	0,834
		0,001	85,2	1,4945	1,2733	0,852
		0,005	86,7	1,4935	1,2948	0,866
		0,01	88,5	1,4937	1,3219	0,885
		0,05	93,5	1,4967	1,3995	0,933
		0,10	97,4	1,5001	1,4618	0,974
в CCl_4	293	0	62,5	1,6040	0,9660	0,612
		0,0001	61,72	1,6035	0,9493	0,595
		0,0005	61,2	1,6036	0,9462	0,590
		0,001	62,0	1,6032	0,9583	0,598
		0,005	64,3	1,6026	0,9931	0,620
		0,01	64,9	1,6019	1,0024	0,623
		0,02	65,2	1,6016	1,0063	0,629

Как видно из таблицы, для растворов C_{60} в бромбензоле концентрационная зависимость плотности носит экстремальный характер с минимумом при $C=0,005$ масс.%. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается рост плотности вплоть до плотности чистого растворителя при концентрации 0,1 масс. %.

На рис.1 приведены концентрационные изменения кинематической вязкости растворов C_{60} бромбензоле в полулогарифмическом масштабе при разных температурах, а на рис.2 представлены температурные зависимости кинематической вязкости $lg\eta_{кип} = f(10^3/T)$ этих растворов для трёх значений концентраций. Из рис. 1 видно, что, во-первых, с ростом концентрации фуллерена при всех температурах наблюдается рост вязкости, во-вторых, с ростом температуры при одной и той же концентрации происходит падение вязкости. Зависимости $lg\eta_{кип} = f(10^3/T)$ представляют собой прямые линии, т.е. являются экспоненциальными.

Энергия активации вязкого течения растворов U , рассчитанная по тан-

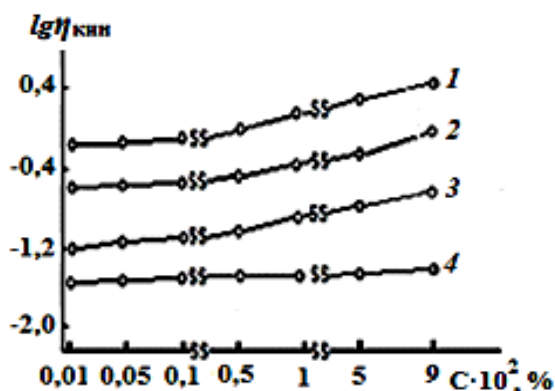


Рис.1. Концентрационная зависимость кинематической вязкости растворов C_{60} в бромбензоле при: 1-283К; 2-293К; 3-303К; 4-313К.

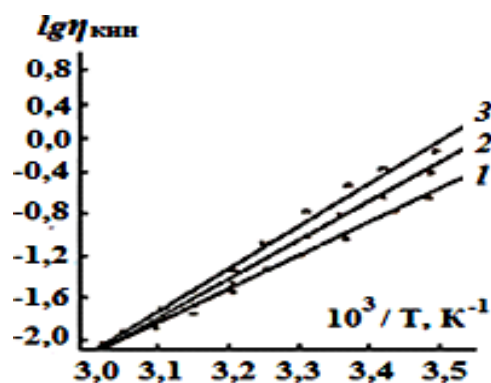


Рис. 2. Температурная зависимость кинематической вязкости растворов C_{60} в бромбензоле при концентрациях: 1-0,001%; 2- 0,01%; 3 -0,1 %.

генсам углов наклонов зависимостей $lg\eta_{кин} = f(10^3 / T)$, лежит в пределах 29,4-33,6 кДж/ моль. Полученные результаты показывают, что фуллереновые растворы, в целом, ведут себя как простые жидкости.

Сам факт относительно хорошей растворимости фуллеренов в ароматических растворителях свидетельствует о достаточно сильном межмолекулярном взаимодействии между компонентами раствора. Это позволяет предположить, что структура ароматического растворителя может меняться под действием растворенного в нем фуллерена.

На рис.3 представлены малоугловые рентгенограммы растворов фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле и п-ксилоле. Видно, что на всех кривых значение интенсивности рассеяния I сначала монотонно падает с ростом угла рассеяния (диапазон I), затем выходит на постоянное значение I_c (диапазон II). Для чистых бензола, толуола и п-ксилола заметное повышение I в первом диапазоне может быть связано с наличием флуктуаций плотности, представляющих собой зародыши новой фазы.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости температур объёмного кипения $T_{кип}$ растворов фуллерена C_{60} в шести ароматических растворителях -бензоле, толуоле, о- и п-ксилоле, хлорбензоле, о-дихлорбензоле. Во всех случаях концентрационные зависимости $T_{кип}$ могут быть разделены

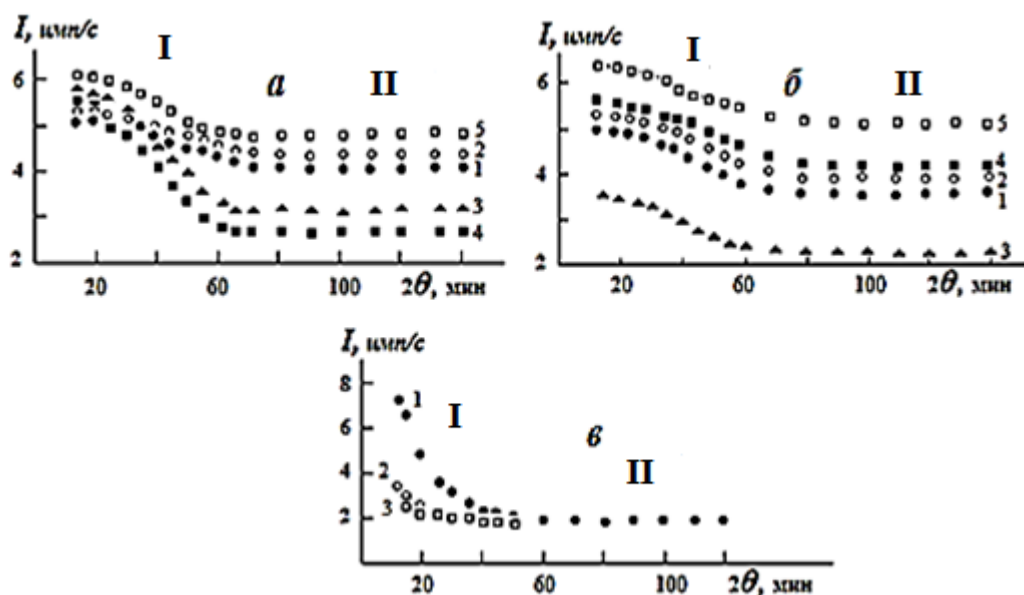


Рис.3. Малоугловые рентгенограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) растворов фуллерена C_{60} при 25°C : (а)-в толуоле, концентрации 0% (1); 0,001% (2); 0,01% (3); 0,1% (4) 0,2% (5); (б)-в п-ксилоле, концентрации 0% (1); 0,001% (2); 0,01% (3); 0,1% (4) 0,5% (5); (в)- в бензоле, концентрации 0% (1); 0,001% (2); 0,075% (3).

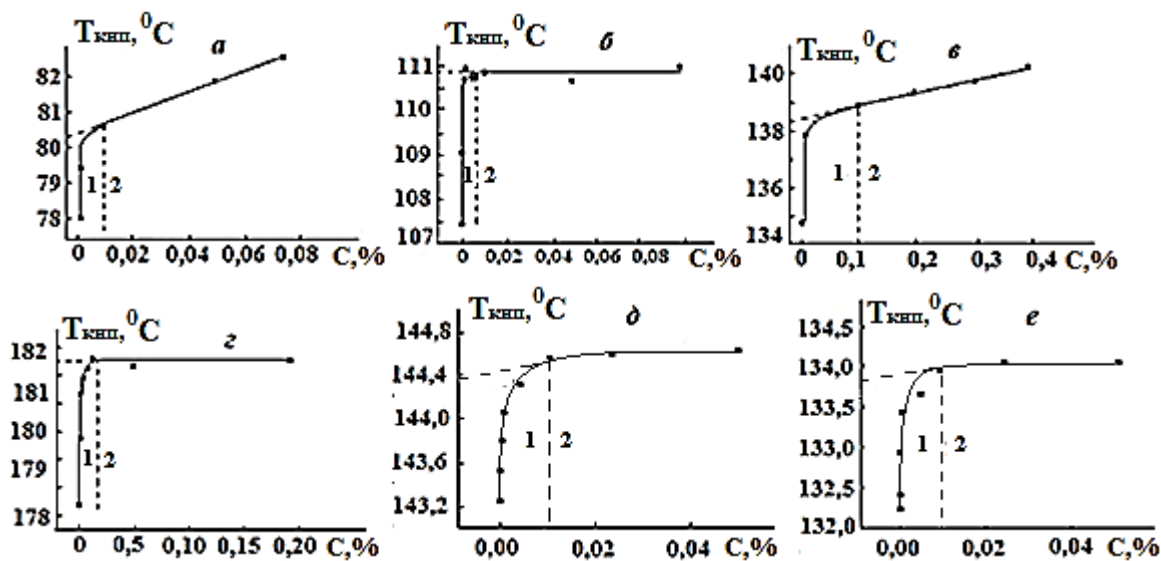


Рис.4. Концентрационные зависимости температур кипения растворов фуллерена C_{60} в различных растворителях: а- в бензоле; б- в толуоле; в- в п-ксилоле; г- в о-дихлорбензоле; д- в орто-ксилоле; е-в хлорбензоле.

на две области: область (1)- область резкого возрастания $T_{\text{кип}}$ при самых малых концентрациях фуллерена; область (2)-область более медленного возрастания или неизменности $T_{\text{кип}}$. Область (1) связана со структурированием рас-

творителей под действием фуллерена.

Различия в характере зависимостей в области (2) предположительно связывали с различиями в упорядочении и симметрии молекул растворителя. Более симметричные молекулы (бензол, п-ксилол) дают возрастающие зависимости (рис.4а,в); менее симметричные молекулы (толуол, о-ксилол, хлорбензол, о-дихлорбензол) дают неизменность $T_{кип}$ (рис. 4.б,з,д,е).

В связи со структурными характеристиками растворов фуллеренов для сравнения были изучены концентрационные изменения плотности для растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в бензоле, толуоле, о- и п-ксилоле, хлорбензоле и дихлорбензоле. Для всех растворителей указанные зависимости имеют немонокотный характер: сначала плотность падает, далее проходит через минимум, а затем возрастает, иногда достигая значений, чуть более высоких, чем плотность чистого растворителя (рис 5).

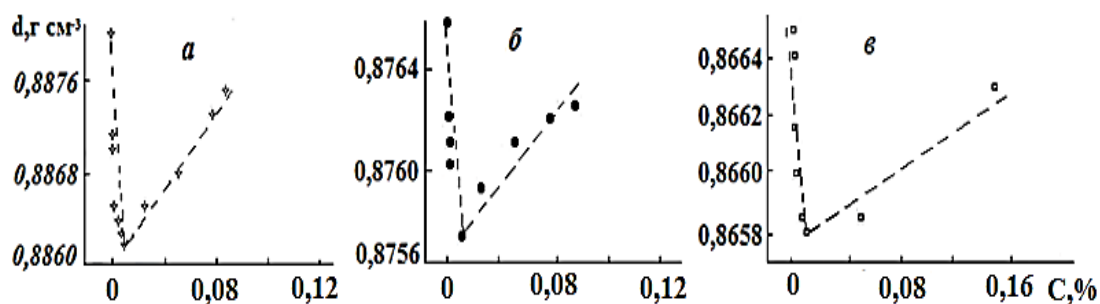


Рис. 5. Зависимости плотности растворов от концентрации фуллерена C_{70} в: бензоле (а); толуоле (б); п-ксилоле (в). Температура 24°C.

Из рис.5 видно, что минимальное значение плотности достигается при концентрациях -0,005-0,01% и практически не зависит от природы растворителя, в отличие от растворов C_{60} , что согласуется с примерно одинаковой растворяющей способностью растворителей (бензол- $1,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, толуол - $2,8 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$). Очевидно, характер изменения надмолекулярной структуры растворов фуллерена C_{70} (образование оболочек пониженной плотности и структурирование растворителя) должен влиять на различные свойства растворов.

Спектроскопия оптического поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне электромагнитного излучения является удобным методом ко-

личественного определения фуллеренов в растворах в силу его высокой чувствительности. В связи с этим были проведены исследования концентрационных зависимостей оптической плотности растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в четырёххлористом углероде (CCl_4).

На рис. 6 *а, б* представлены кривые зависимостей оптической плотности от длины волны падающего света для растворов C_{60} и C_{70} в CCl_4 с различными концентрациями C . Как видно из рис. 6*а*, оптическая плотность рас-

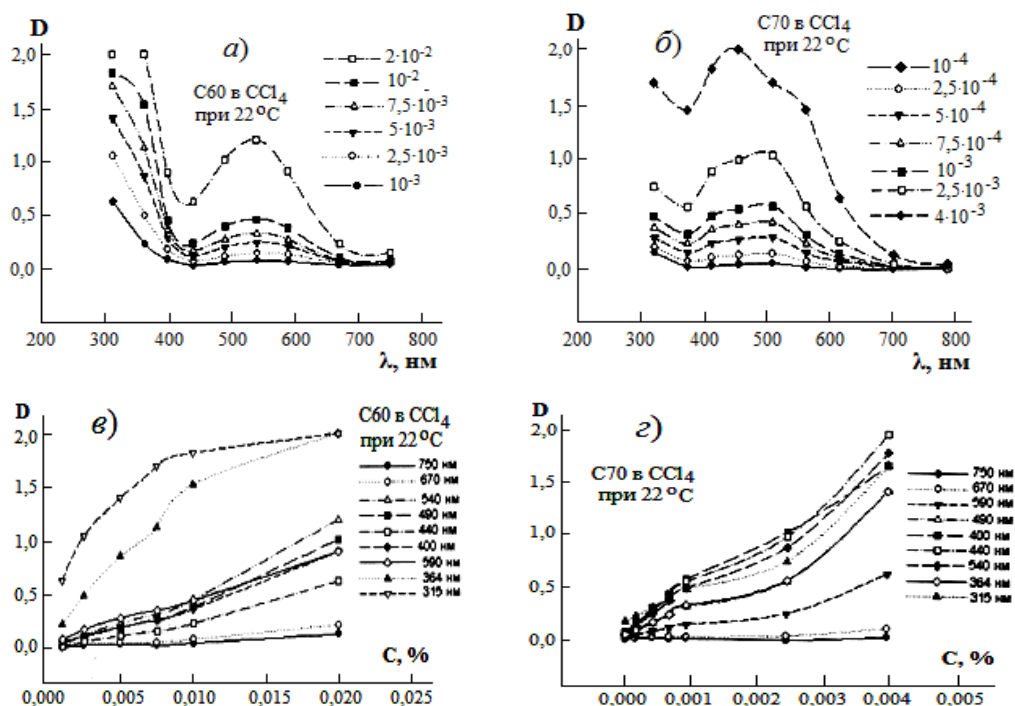


Рис.6. Волновые (*а* и *б*) и концентрационные (*в* и *з*) зависимости оптической плотности растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в CCl_4 .

творов фуллерена C_{60} в интервале 315-750 нм, независимо от концентрации, характеризуется одним максимумом поглощения при длине волны 540 нм.

Что касается растворов фуллерена C_{70} , то в этой системе наблюдается максимум поглощения при 490 нм с левым плечом при 440 нм. Причём с ростом концентрации (особенно для предельной) наблюдается сильное перераспределение интенсивности поглощения в сторону коротковолнового плеча (440 нм).

На рис. 6*в* и 6*з* приведены концентрационные зависимости оптической плотности растворов C_{60} и C_{70} в CCl_4 для различных длин волн. Видно, что

для растворов C_{60} наблюдается примерно два линейных участка зависимости с границей в районе 0,01 %, в то время как для растворов C_{70} линейность зависимости практически на всех длинах волн сохраняется только до концентраций $C \approx 0,001\%$. Выше этой концентрации наблюдается отклонение от линейности, особенно для волн 315-590 нм.

Отклонения от основного закона светопоглощения (ОЗСП) для растворов C_{60} в CCl_4 следующие: отрицательное для 315 нм и 364 нм; положительное для 440 нм, 490 нм, 540 нм, 590 нм. Отклонения от ОЗСП для растворов C_{70} в CCl_4 : практическая линейность (сохранение ОЗСП) во всём диапазоне концентраций наблюдается только для длин волн 670 нм и 750 нм. Для всех остальных волн имеет место нелинейный рост оптической плотности. Отклонение от ОЗСП вероятнее всего связано с отклонением растворов от истинности, т.е. с образованием фрактальных структур типа кластеров.

До настоящего времени в литературе практически отсутствуют данные по поверхностным свойствам растворов фуллеренов. Подобные исследования имеют чрезвычайно важное научное и практическое значение. С научной точки зрения это выявление типов и механизмов образования ассоциатов (кластеров) в растворах и их влияние на свойства границы раздела фаз раствор-среда, с практической - получение новых поверхностно-активных веществ (ПАВ). Проведенные исследования концентрационных зависимостей коэффициента поверхностного натяжения растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в бензоле, толуоле, орто-ксилоле, бромбензоле и четырёххлористом углероде при комнатных условиях выявили следующие особенности (рис. 7 а-е).

Из рисунков видно что, зависимости $\sigma = f(C)$ для всех исследованных систем состоят из трёх участков: участок резкого падения σ в интервале $C=0 \div 0,001$ %, более плавного падения в интервале $C=0,001-0,01$ % и участок практически линейного падения σ при $C > 0,01\%$. Только для растворов C_{60} и C_{70} в CCl_4 эти участки смещены в сторону меньших C ввиду значительно более слабой растворимости C_{60} и C_{70} в этом растворителе. Кроме того, практически для всех исследованных систем растворов модуль $|-d\sigma/dC|$ для раство-

ров C_{70} несколько больше, чем для растворов C_{60} , т.е. фуллерен C_{70} является более поверхностно-активным по сравнению с фуллереном C_{60} . Падение σ (C) раствора, прежде всего, связано с уменьшением сил, испытываемых молекулами поверхностного слоя, направленных внутрь жидкости, частицы фуллеренов действуют как поверхностно-активное вещество, снижая при этом равнодействующую сил межмолекулярного притяжения в поверхностном слое раствора.

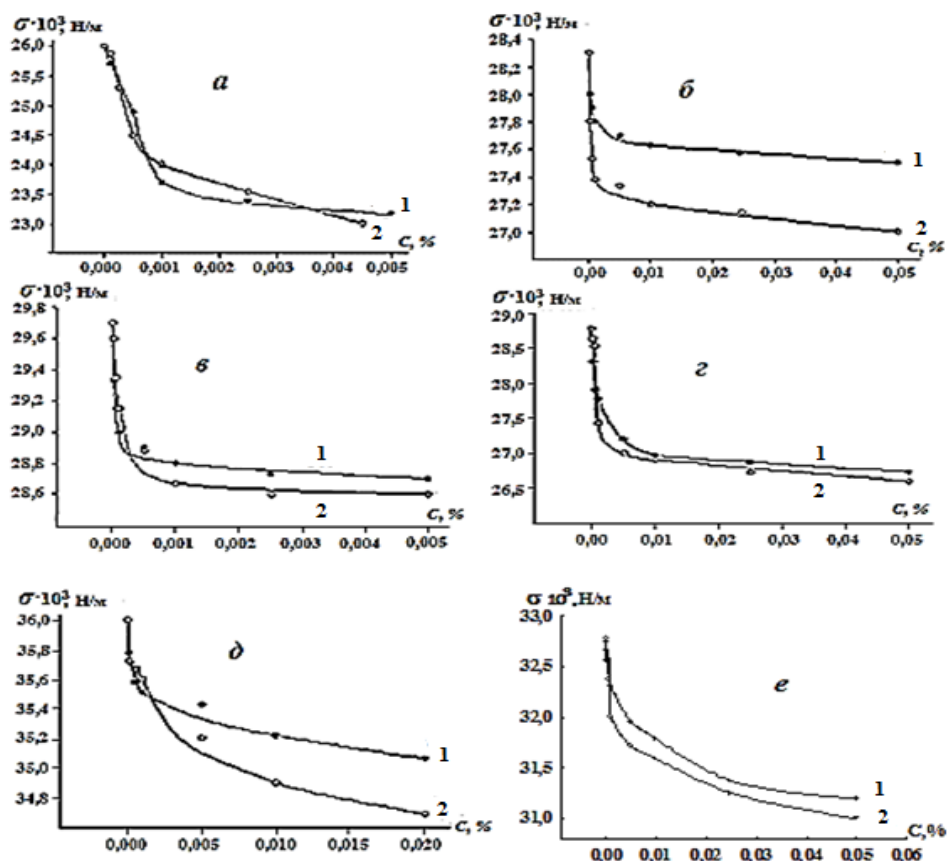


Рис.7. Концентрационные зависимости коэффициента поверхностного натяжения растворов фуллеренов C_{60} (1) и C_{70} (2) в: *a* - CCl_4 ; *б*-бензоле; *в*-*о*-ксилоле; *г*-толуоле; *д*-бромбензоле, *е*-хлорбензоле. При $T=22^\circ C$.

Наличие двух, практически линейных, участков зависимостей $\sigma = f(C)$, связано, по-видимому, с кластерным строением растворённых частиц фуллеренов в растворах: при $C \leq 0,001$ %, преобладают кластеры меньших размеров с большей подвижностью и способностью проникать в межмолекулярные пространства поверхностных слоев, тем самым, резко снижая величину σ ; при $C \geq 0,001$ % в процессе участвуют кластеры больших размеров с малой

подвижностью, что и обуславливает более слабое падение σ на этом участке.

В **четвёртой главе** приведены результаты исследований по влиянию малых добавок фуллеренов на структуру, механические и теплофизические свойства аморфных и кристаллических полимеров.

Введение в полимерные пленки фуллерена C_{60} приводит к резкому уменьшению их пластичности, выражающемуся в уменьшении разрывного удлинения при растяжении и увеличении начального модуля упругости (рис.8). По-видимому, достигнутые значения эксплуатационных характеристик образцов не являются оптимальными. При соответствующем подборе

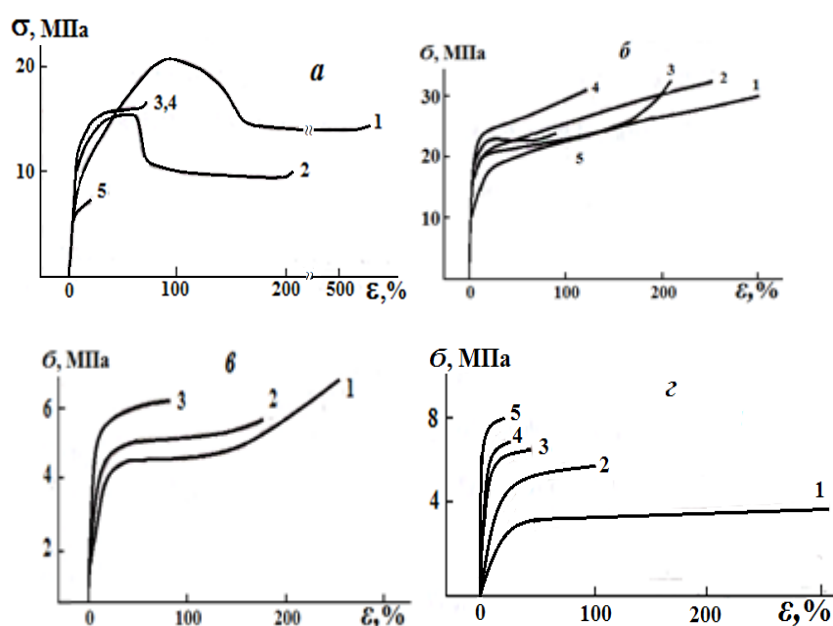


Рис. 8. Кривые растяжения композитных плёнок (ПЭНП- C_{60}), отлитых из растворов в бромбензоле (а), ДХБ (б), п-ксилоле (в), толуоле (г) при концентрациях фуллерена C_{60} : 1 - $C=0$; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 10 %.

технологических параметров взаимодействующих компонент в исходной смеси и технологии формования (из раствора или из расплава) можно получать композиты с довольно высокими механическими характеристиками.

Решающая роль в формировании механических свойств пленок, отлитых из совместных растворов ПЭНП и фуллерена C_{60} , очевидно, принадлежит природе растворителя. Наименее прочные пленки получаются из растворов в толуоле и ксилолах (1-10МПа). Пленки с наибольшей прочностью

(20-30МПа) получают из растворов в 1,2-дихлорбензоле и бромбензоле.

Исследования, проведенные методами рентгенографии, оптической поляризационной микроскопии и калориметрии показали, что фуллерен C_{60} локализуется, в первую очередь, в аморфных межламеллярном, затем межсферолитном пространствах ПЭНП и не влияет на структуру кристаллической решетки полимера.

При формировании пленок из общих растворов полимеров и фуллерена C_{60} в бромбензоле в случае кристаллизующегося ПЭНП образуются т.н. кристаллосольваты, а в случае аморфных ПММА и ПС-нет. В пленках, отлитых из общих растворов ПЭНП и C_{60} в дихлорбензоле, образуются т.н. "жидкокристаллосольваты". Только в пленках, полученных "холодной" отливкой из общих растворов аморфных полимеров и фуллерена C_{60} в бромбензоле (при $C > 5\%$) образуются гигантские сферолиты диаметром более 5 см.

Исследование деструкционных процессов, в частности термической деструкции, в полимерах является весьма эффективным инструментом для выявления атомно-молекулярной структуры и энергетических параметров внутримолекулярных химических связей в высокополимерах. В связи с этим в работе методом масс-спектрометрии были изучены особенности термической деструкции фуллереннаполненных (C_{60}) полимеров на примере полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС).

Опыты показали, что основным и единственным летучим продуктом термодеструкции ПММА с различным массовым содержанием фуллерена C_{60} (от 0,05 до 0,1 %) в интервале температур 250-350⁰С является мономер метилметакрилат (ММА), что совпадает с составом летучих продуктов термодеструкции чистого ПММА. При этом выход наполнителя-фуллерена C_{60} из образцов происходит при более высоких температурах, только после полного испарения полимерной фазы. Аналогичная картина наблюдается и для фуллереннаполненного ПС.

Смещение температуры выхода фуллерена C_{60} из образца в сторону более высоких, по-видимому, связано со следующим: при температурах термо-

разложения ПММА и ПС их матрицы находятся в жидком состоянии, что облегчает процесс ассоциирования равномерно распределенных в них частиц фуллерена; для выхода молекул C_{60} в газовую фазу необходима дополнительная тепловая энергия для расщепления образованных ассоциатов. Отсюда и более высокие температуры выхода C_{60} .

Важнейшей, наряду с химическим составом продуктов, характеристикой любой реакции является ее кинетика, позволяющая определять энергетические параметры процесса. Так, на рис. 9 *а,б* приведены кинетические кривые термодеструкции исходного и наполненного фуллереном C_{60} ПММА, снятые по масс-спектрометрическому пику с $m/e = 100$ (мономер ММА).

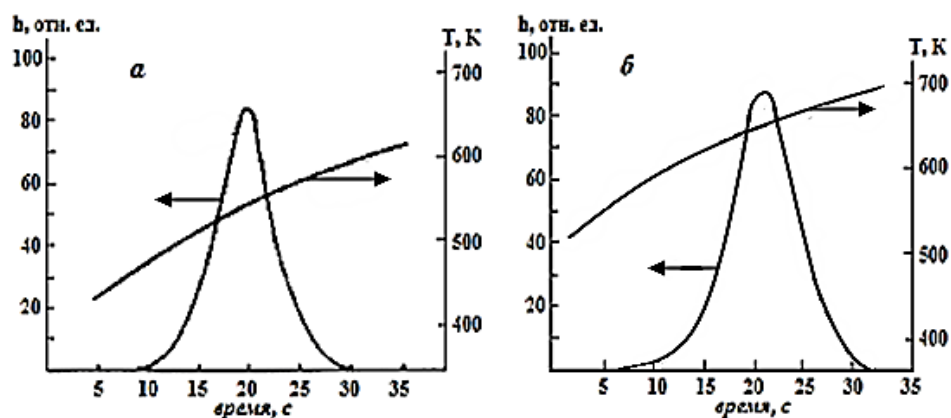


Рис.9. Кинетика образования мономера ММА при термодеструкции ПММА:
а)- исходный; *б*) наполненный 0,05 % C_{60}).

Из сравнения рисунков 9*а* и 9*б* видно, что кривые термодеструкции исходного и фуллереннаполненного ПММА смещены друг от друга по температурному диапазону. Так, если температура начала и максимума термодеструкции исходного образца составляют соответственно 180 и 260°C, то для фуллереннаполненного - это температуры 230 и 370°C. Смещение температурного интервала термораспада фуллеренсодержащего ПММА в сторону больших значений как бы свидетельствует о термостабилизирующем действии фуллерена на полимер.

Однако температурные зависимости скоростей образования мономера ММА для этих двух образцов в координатах $lg h_{100} = f(10^3 / T)$, что приведены

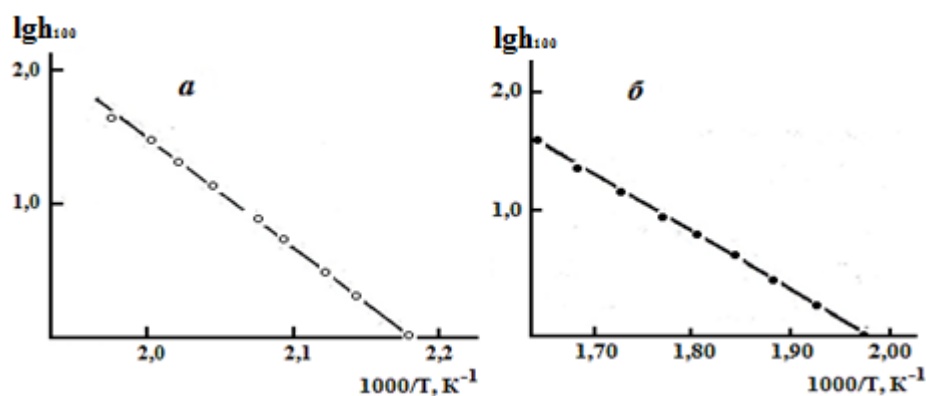


Рис. 10. Температурная зависимость скорости образования MMA при термодеструкции ПММА: а)- исходный; б)- с 0,05 масс.% C₆₀.

на рис. 10а,б, говорят о другом. Расчеты показывают, что величина энергии активации термодеструкции E_a исходного ПММА лежит в пределах 163,8-168 кДж/моль, в то время как для фуллереннаполненного она значительно ниже и лежит в пределах 88,2-92,4 кДж/моль. Снижение энергии активации E_a свидетельствует о каталитическом действии фуллерена C₆₀ на процесс термодеструкции полимера. Катализ термодеструкции ПММА обусловлен, по-видимому, наличием специфического взаимодействия между электронодонорными эфирными группами макромолекул полимера и электроноакцепторными гексагональными структурами поверхности фуллерена C₆₀.

В случае ПС такого различия в кинетике термодеструкции исходного и фуллереннаполненного образцов практически не наблюдается. Оба образца показывают одинаковые кинетические характеристики. Инертность фуллерена C₆₀ по отношению к реакции терморазложения ПС, вероятно, связана с наличием в макромолекулах этого полимера аналогичных электроноакцепторных центров, роль которых играют боковые бензольные привески, компенсирующие акцепторное влияние гексагональных структур фуллереновых сфер.

При анализе результатов исследования по влиянию фуллеренов C₆₀ и C₇₀ на структуру и физические свойства конденсированных систем (растворы, твердые полимеры) обнаруживается проявление двухстадийности изменения их параметров: первая стадия (в случае растворов) охватывает ин-

тервал концентраций $C=0-10^{-2}\%$, в котором происходит резкий рост или снижение параметров, а в области $C=10^{-2}-1\%$ наблюдается их слабое увеличение, снижение или постоянство.

Например, концентрационные зависимости величин $\sigma(C)$ растворов фуллеренов показывают двухстадийность (рис.7а,д): в области $C=0-0,001\%$ наблюдается резкое линейное снижение $\sigma(C)$, а при $C\geq 0,001-0,1\%$ происходит её слабое линейное уменьшение или постоянство. Наличие двух, почти линейных, интервалов изменения $\sigma(C)$, по-видимому, связано с кластерной природой фуллеренов в растворах.

Двухстадийность концентрационных зависимостей физических величин наблюдается также при изучении электрофизических свойств (диэлектрическая проницаемость, электропроводность) растворов фуллеренов в разных растворителях, механических свойств (прочность, деформация, модуль упругости) фуллереннаполненных кристаллических и аморфных полимеров, получаемых из смешанных с фуллеренами растворов.

Видимо, двухстадийность концентрационных зависимостей физических параметров фуллереннаполненных конденсированных систем является общей закономерностью, а её проявление связано с симметрией молекул растворителя и кластерной природой растворения молекул фуллеренов.

Выводы

1. Предложен механизм концентрационных изменений надмолекулярной структуры растворов фуллерена в ароматических растворителях. При увеличении концентрации фуллерена идет два конкурирующих процесса: (1) рост концентрации флуктуаций электронной плотности, обусловленный тем, что фуллерен генерирует дополнительные устойчивые флуктуации пониженной электронной плотности; (2) подавление тепловых флуктуаций плотности в общем объеме растворителя. При очень малых концентрациях ($\sim 0,001\%$) преобладает первый процесс, возникают рассеивающие центры в виде молекул фуллерена, окруженных лиофобной оболочкой пониженной плотности.

При последующем увеличении концентрации превалирует второй процесс; вокруг лиофобных оболочек диаметром 2,5 - 3,0 нм возникают лиофильные оболочки повышенной плотности, размер которых растет с ростом концентрации фуллерена и достигает ~25 нм, характеризуя дальное действие фуллерена в исследованных ароматических растворителях.

2. При растворении фуллеренов на начальных этапах вокруг молекул фуллеренов образуются области с нулевой плотностью. Соответствующий свободный объем объясняет падение плотности растворов и ряд аномальных изменений их физических свойств. Большой радиус дальнего действия фуллеренов вполне согласуется с предположением о физическом вакууме в фуллереновых полостях.

3. Исследования свойств композитов из аморфных и аморфно-кристаллических полимеров ПЭНП, ПЭВП, ПММА и ПС с фуллереном C_{60} показали, что наблюдаются концентрационные зависимости механических показателей нанокристаллоукрепленных полимеров: при малых содержаниях C_{60} наблюдается повышение, а при больших концентрациях - снижение прочностных и деформационных свойств композитов.

4. Методами рентгенографии и оптической микроскопии показано, что молекулы фуллерена C_{60} в аморфно-кристаллических полимерных композициях, главным образом, сосредотачиваются в межламеллярном и межсферолитном аморфном пространстве; они не входят в кристаллические решетки матрицы, но изменяют физическое состояние аморфных областей.

5. Показано, что природа растворителя и технология получения полимеров существенно влияет на механические свойства композитов; из растворов композитов в хороших растворителях получают пленки с лучшими механическими показателями.

6. Установлена двухстадийность концентрационных зависимостей физических свойств фуллереносодержащих конденсированных систем-растворов фуллеренов и фуллереннаполненных полимерных композитов.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Табаров С., Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М. Осава Е., **Содилов Ф.**, Аловиддинов А. Концентрационные изменения температуры кипения растворов C_{60} в ароматических растворителях // Доклады АН Республики Таджикистан, 2007.- Т.50.-№8.-С.689-692.
2. Туйчиев Ш., Табаров С., Гинзбург Б.М. Осава Е., Аловиддинов А., **Содилов Ф.** Исследование концентрационного изменения плотности растворов C_{60} в бензоле и его производных // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008.- Т.51.-№2.-С.130-132.
3. **Содилов Ф.Х.**, Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М., Табаров С.Х. Оптическая плотность растворов C_{60} и C_{70} в четыреххлористом углероде // Мат. междунар. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», посвященной 50-летию кафедры оптики и спектроскопии ТНУ (г. Душанбе, 2011 г.).-С.128-131.
4. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., Шерматов Д., Истамов Ф., **Содилов Ф.Х.** Влияние нанолуглеродных материалов на структуру и свойства полимеров // Программа и материалы III Международной научной конференции «Нано-2012». С.-Петербург, 2012.-С.473.
5. Туйчиев Ш., Рашидов Д., **Содилов Ф.**, Акназарова Ш., Шерматов Д., Истамов Ф. Влияние нанолуглеродных материалов на структуру и свойства полимеров // Материалы VII Международного симпозиума «Фундаментальные и прикладные проблемы науки». Том 3. Москва, 2012.-С.8-14.
6. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., Акназарова Ш., Туйчиев Л., Бобоев Т., Шоимов У., **Содилов Ф.** Исследование влияния фуллерена C_{60} на структуру и свойства полиэтилена // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012.- Т.55.-№2.-С.150-155.
7. **Содилов Ф.Х.**, Табаров С.Х., Табаров Ф.С., Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М. Масс-спектрометрическое исследование термодеструкции фуллеренсодержащих полиметилметакрилата и полистирола // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2012.-№1/1.-С.80-86.

8. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., Туйчиев Л., **Содиқов Ф.** Исследование влияние фуллерена C_{70} на структуру, механические и тепловые свойства полимеров//Доклады АН Республики Таджикистан, 2013.-Т.56.-№11.-С.903-906.
9. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., Туйчиев Л., **Содиқов Ф.** Кристалло-сольваты в тройных системах полимер-фуллерен-растворитель // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013.-Т.56.-№10.-С.801-804.
- 10.Sh.Tuichiev, B.M. Ginzburg, D. Rashidov, **F.Sodikov**, S.Tabarov, A.A. Shepelevskii. Step-wise concentration influence of fullerenes C_{60} and C_{70} on the various parameteres of condensed systems // Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics, 2015.-Т.54.-№5.-PP.533-543.
- 11.**Содиқов Ф.**, Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Акназарова Ш., Туйчиев Л. Исследование влияния фуллерена C_{60} на теплофизические свойства ортоксилола и хлорбензола // Доклады АН Республики Таджикистан, 2016.-Т.59.-№5-6.-С.218-222.
12. **Содиқов Ф.**, Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М., Табаров С.Х., О двухстадийности концентрационных зависимостей физических свойств фуллеренсодержащих конденсированных сред // Доклады АН Республики Таджикистан, 2015.-Т.58.-№10.-С.922-928.
13. **Содиқов Ф.Х.**, Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Акназарова Ш.И., Туйчиев Л. // Влияние фуллерена C_{60} на теплофизические свойства хлорбензола // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2016.-№1-2(196).-С.107-110.
14. **Содиқов Ф.**, Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Акназарова Ш.И., Туйчиев Л. Влияние фуллерена C_{60} на теплофизические свойства орто-ксилола // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2016.-№1-2(196).-С.133-136.
15. **Содиқов Ф.**, Табаров С., Туйчиев Ш., Акназарова Ш.И., Туйчиев Л. Фуллерены C_{60} и C_{70} -поверхностно-активные вещества//Вестник Таджикского национального университета. Серия естеств. наук, 2016.-№1-3(200).-С.88-90.