УДК 536.42+532.64

# ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

**Э. М. Шпилевский[1], Г. Б. Лисовская[1], Л. И. Сальников[2], Л. П. Регенец[2]**

[1]Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь; shpilevsky@itmo.by

[2]Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – "Сосны" НАН Беларуси, Минск, Беларусь, salnikov@sosny.bas-net.by

Установлена зависимость поверхностной энергии сплава титан – фуллерен от долевого состава компонентов, которая имеет два максимума и три минимума, что, по-видимому, обусловлено образованием титан-фуллереновых фаз {$TiC_{60}$, $Ti_3(C_{60})_2$, $Ti_3C_{60}$, $Ti_6C_{60}$, $Ti_8C_{60}$}. Модификация пленок полистирола углеродными наночастицами вызывает уменьшение поверхностной энергии. Последующее облучение электронами образцов полистирола, полистирола, модифицированного фуллеренами, уменьшает их поверхностную энергию, а для пленки полистирол – углеродные нанотрубки наблюдается увеличение поверхностной энергии.

**Введение.** Поверхностная энергия в значительной степени определяет форму кристаллов, работу образования новой фазы, прочность твердых тел, поверхностные явления, устойчивость дисперсных систем. Состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль при сильно развитой поверхности, например в тонких

пленках, когда сфера действия поверхностных сил соизмерима с толщиной образца, в капиллярных явлениях. В случае создания новых материалов, особенно композиционных, проблема поверхностной энергии и возможности её изменения для компонентов структуры являются первостепенными, поэтому до настоящего времени работы по исследованию поверхностной энергии материалов актуальны [1–3].

Методом покоящейся капли [2] изучалась смачиваемость водой и глицерином наноструктурированных кластерных углеродных пленок толщиной 0,1–20 мкм. Установлено увеличение контактного угла смачивания водой с ростом толщины и шероховатости пленки.

В данной работе исследовалось изменение поверхностной энергии при введении углеродных наночастиц в пленки полистирола и титана, а также при радиационных воздействиях на указанные структуры.

Эксперименты проводились на пленках полистирола (ПС), полистирол – углеродные нанотрубки (ПС–УНТ), полистирол – фуллерен (ПС–$C_{60}$) до и после радиационного воздействия (ускоренные электроны и гамма-кванты).

**Методика эксперимента**

1. Пленочные структуры ПС–$C_{60}$, ПС–УНТ образованы методом полива раствора или суспензии на горизонтальную стеклянную поверхность с последующей сушкой на воздухе.

В качестве исходных компонентов использовались фуллереновый порошок $C_{60}$, углеродные нанотрубки, полистирол и толуол. Для получения композиционного состава растворяли полистирол в толуоле (30 мас. %) и добавляли порошок фуллерита или углеродных нанотрубок в

количестве 1 мас. % полистирола. Гомогенизацию раствора фуллеренов и взвеси УНТ проводили в ультразвуковой ванне 75 мин при комнатной температуре. Затем однородные растворы ПС, ПС–$C_{60}$ и взвесь ПС–УНТ равномерно распределялись с помощью медицинского шприца на подложки заданной площади. Потом пленки сушили на воздухе в течение суток.

2. Плёнки чистого фуллерита $C_{60}$ формировали конденсацией в вакууме на подложке $Al_2O_3$ сублимированных паров $C_{60}$.

3. Образцы Ti–$C_{60}$ получали из совмещенных потоков молекул фуллерена и атомов титана в вакууме. При изменении плотности атомарного и молекулярного потоков образцы имели разные долевые соотношения титана и фуллерена.

4. Облучение проводили на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10 с энергией 7 МэВ. Суммарные дозы облучения составляли 22,5 и 45 кГр.

Определение поверхностной энергии осуществлялось методом краевого угла капель жидкостей различной полярности (глицерина и воды). Капли диагностических жидкостей диаметром 1–2 мм формировались медицинским шприцем. С помощью камеры видеонаблюдения (тип «VideoCAM Series») и персонального компьютера фиксировался профиль капель. По изображению профиля капли на фотографии графически определялись краевые углы смачивания для обеих жидкостей. Поверхностная энергия рассчитывалась по формуле

$$W_a = \sqrt{\gamma^d_{тг}\gamma^p_{жг}} + \sqrt{\gamma^p_{тг}\gamma^p_{жг}},$$

где $W_a$ – поверхностная энергия материала, $\gamma^d_{mг}$ – дисперсионный компонент поверхностной энергии, $\gamma^p_{mг}$ – полярный компонент поверхностной энергии.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Исследования показали, что для сплава титан – фуллерен зависимость поверхностной энергии от долевого состава компонентов имеет нелинейный характер (рис. 1).

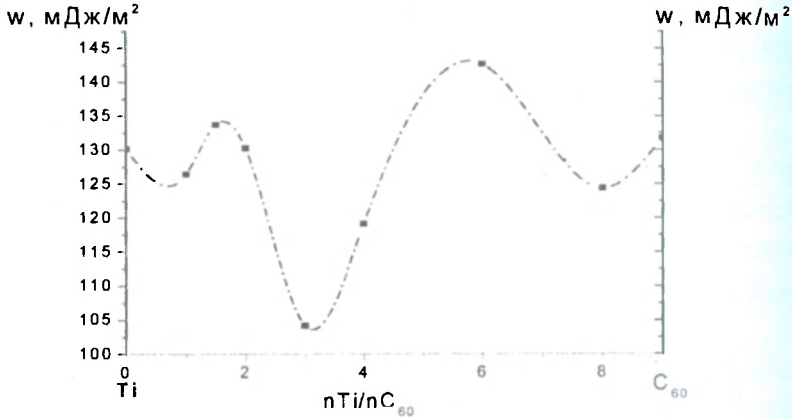



Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии от долевого состава сплава титан – фуллерен

Данная зависимость содержит два максимума и три минимума. Их яркое проявление нельзя отнести к какой-либо случайности, тем более что долевые соотношения титана и фуллерена в экстремальных точках с высокой степенью достоверности соответствуют составам химических соединений $TiC_{60}$, $Ti_3(C_{60})_2$, $Ti_3C_{60}$, $Ti_6C_{60}$, $Ti_8C_{60}$. Естественно напрашивается предположение о возможном образовании титан-фуллереновых фаз в процессе конденсации пленок с указанным соотношением компонентов. На образование новых фаз в системе $Ti–C_{60}$ при совместной конденсации и отжиге обращалось внимание в работах [4, 5],

однако полной идентификации выявленных новых фаз не проводилось.

Значения поверхностной энергии пленок ПС, ПС–УНЧ до и после облучения электронами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения поверхностной энергии пленок ПС, ПС–$C_{60}$, ПС–УНТ до и после облучения электронами

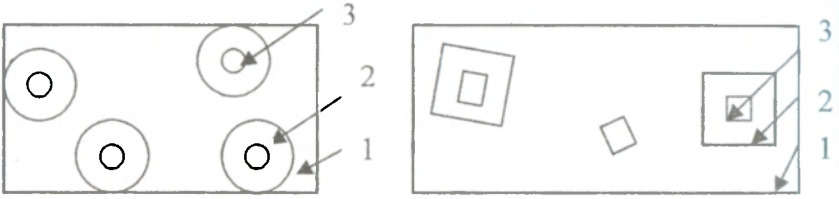
| Пленка | Без облучения | Доза облучения электронами, кГр | |
|---|---|---|---|
| | | 22,5 | 45,0 |
| | Поверхностная энергия W, мДж/м$^2$ | | |
| ПС | 145 | 124 | 138 |
| ПС–УНТ | 83 | 130 | 132 |
| ПС – $C_{60}$ | 132 | 127 | 121 |

Как следует из табл. 1, введение 1 мас. % УНТ приводит к снижению поверхностной энергии практически в два раза, в то время как такое же количество $C_{60}$ незначительно (на 12 мДж/м$^2$) уменьшает эту характеристику полистирола.

После облучения пленок полимер – углеродные наночастицы электронами поверхностная энергия пленки ПС – УНТ увеличивается значительно даже при дозе облучение 22,5 кГр, а при дозе облучения 45 кГр по сравнению с предыдущей дозой изменяется несущественно. Для пленки ПС характерно уменьшение поверхностной энергии при облучении дозой 22,5 кГр, однако увеличение дозы в два

раза привело к росту поверхностной энергии. После облучения пленок ПС–УНТ и ПС–$C_{60}$ дозой 22,5 кГр поверхностная энергия незначительно увеличилась по сравнению с поверхностной энергией ПС, а доза облучения в 45 кГр уменьшила поверхностную энергию этих пленок.

Изменения поверхностной энергии модифицированных пленок можно объяснить возможностью образования связи между полистиролом и углеродными наночастицами. Не исключено, что углеродные наночастицы внедряются в структуру полистирола, образуя связь ПС–УНЧ. Углеродные наночастицы вызывают структурирование прилегающих к ним областей полистирола. Схематическое изображение структуры пленок полистирола, модифицированного углеродными наночастицами, иллюстрирует рис. 2.




а б

Рис. 2. Схематическое изображение модифицированного материала: а) пленка полистирол – фуллерен, б) пленка полистирол – углеродные нанотрубки. 1 – исходный полистирол (матрица), 2 – полистирол, структурированный углеродными наночастицами, 3 – углеродная наночастица

Таким образом, при введении УНЧ в полистирол углеродные нанотрубки образуют более слабую связь с матрицей, чем фуллерены. Облучение электронами приводит к усилению этой связи, в то время как связь ПС–$C_{60}$ под воздействием электронного пучка несколько ослабевает.

**Выводы**

1. Зависимость поверхностной энергии сплава титан – фуллерен от долевого состава компонентов имеет два максимума и три минимума, что, по-видимому, связано с образованием титан-фуллереновых фаз {$TiC_{60}$, $Ti_3(C_{60})_2$, $Ti_3C_{60}$, $Ti_6C_{60}$, $Ti_8C_{60}$}.

2. Введение углеродных наночастиц приводит к уменьшению поверхностной энергии пленок полистирол – углеродные наночастицы. Воздействие электронами на пленки полистирола и полистирола, модифицированного фуллеренами, и далее уменьшает поверхностную энергию, а для пленки полистирола, модифицированного углеродными нанотрубками, наблюдается увеличение поверхностной энергии.

**Литература**


1. Золкин И. П. Физико-химические основы получения УГП для медицины // Мир химии. 2005. № 6. С. 120–125.
2. Ostrovskaya L. Yu, Perevertailo V. M., Matveeva L. A., Litvin O. S., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E. Surface energy of metal-fullerene films // Порошковая металлургия. 2003. № 1/2. С. 1–10.
3. Шпак А. П., Коржик В. Н., Куницкий Ю. А., Шматко О. А. Материалы с нано- и квазикристаллической структурой. Киев: ИМФ НАН Украины. 2004. 110 с.
4. Talyzin A. V., Jasson U., Burlakov V. V., Novikov Y. N. Comparative Raman study of the Ti complex $Cp_2Ti(\eta^2\text{-}C_{60})C_6H_5CH_3$ and $Ti_xC_{60}$ films // ФТТ. 2002. Т. 44, вып. 3. С. 483–485.

5. Баран Л. В., Шпилевский Э. М., Шмегер Р. С., Дуб С. Н. Изменение структуры и твердости слоистых пленок титан–фуллерит при отжиге // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2005. С. 275–283.

## SURFACE ENERGY FOR MATERIALS, CONTAINING CARBON NANOPARTICLES

**E. M. Shpilevsky[1], G. B. Lisovskaya[1]**
**L. I. Salnikov[1], L. P. Regenec[2]**

[1]A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, shpilevsky@itmo.by
[2]Energy and nuclear research united institute and nuclear research – "Sosny"of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Dependence of surface energy of alloy components was determined part content components, it has two maximum and three minimums. The reason of that is apparently titanium – fulleren phase formations.

Modification polystyrene films by carbon nanoparticles result to decrease surface energy. The subsequent irradiation by electron samples of polystyrene – fulleren reduces polystyrene of their surface energy, and for a film polystyrene – carbon nanotubes is observed increase in surface energy.