

УДК 547.495.6:621.763: 537.31:539.4.014

Влияние химического строения и геометрии углеродных нанотрубок на электрические и механические свойства нанокомпозитов на основе сетчатого полиуретана

З. А. Гаголкина¹, Н. В. Лемеш², Е. В. Лобко¹,
Ю. В. Яковлев¹, П. Е. Стрижак², В. В. Клепко¹

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина. E-mail: gagolkina_zoya@i.ua

² Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина

Установлено, что при повышении содержания углеродных нанотрубок различного химического строения и геометрии в композиционных материалах на основе сетчатых полиуретанов наблюдается увеличение электропроводности и прочности на разрыв, что сопровождается уменьшением их удлинения при разрыве. Наибольшими значениями электропроводности и прочности на разрыв во всем концентрационном диапазоне характеризуются системы с наибольшим внешним диаметром углеродных нанотрубок. Показано, что наличие атомов азота в узлах нанотрубок ухудшает электропроводность и незначительно влияет на прочность полиуретановых композитов.

Ключевые слова: полиуретаны, углеродные нанотрубки, электропроводность, прочность на разрыв, удлинение при разрыве.

Введение таких электропроводных наполнителей, как углеродные нанотрубки (УНТ), в полимерную матрицу позволяет получать электропроводящие композиты [1, 2]. При этом большую роль играет именно анизометрия наполнителя, который может не только формировать электропроводящую сетку, но и значительно армировать полимер [3—5]. Для получения композита с улучшенными прочностными характеристиками перспективным является использование сетчатых полиуретанов (СПУ), которые имеют повышенные показатели прочности и функциональные характеристики, которые можно регулировать, изменяя состав самой матрицы.

Свойства полимерных композитов с УНТ во многом определяются геометрическими характеристиками УНТ (длиной, диаметром, аспектным отношением, количеством слоев), а также их строением (наличием поверхностных групп, присутствием и количеством гетероатомов в каркасе нанотрубки). Эти параметры и будут определять свойства конечного материала.

Показано, что определяющим при создании электропроводящих полимерных материалов является

аспектное отношение и распределение УНТ в полимерной матрице [6]. Для эпоксидных композитов с УНТ с большим аспектным отношением скачок электропроводности (перколяционный переход) наблюдался при относительно низких концентрациях наполнителя [7]. Однако самыми высокими значениями прочности на разрыв, наоборот, характеризовались композиты с УНТ длиной 10 и 1 мкм по сравнению с композитами с УНТ длиной 50 мкм [7]. Следует отметить, что может наблюдаться и противоположное влияние длины на прочность композитов [8].

При введении 5 % мас. УНТ в полиэтилен для композитов с УНТ с большим внешним диаметром модуль упругости и предел текучести увеличивались на 66 и 69 % соответственно. Это обусловлено образованием лучшей дисперсии в полимерной матрице УНТ с большим диаметром [9]. Аналогичное влияние обнаружено и для бисмалеимидных композитов с УНТ в работе [10].

На механические свойства композитов также влияет и количество слоев в УНТ. Установлено, что при введении *in situ* 1 % мас. многослойных УНТ в ПУ (на основе полидиэтиленадипата 2000 и изофорон

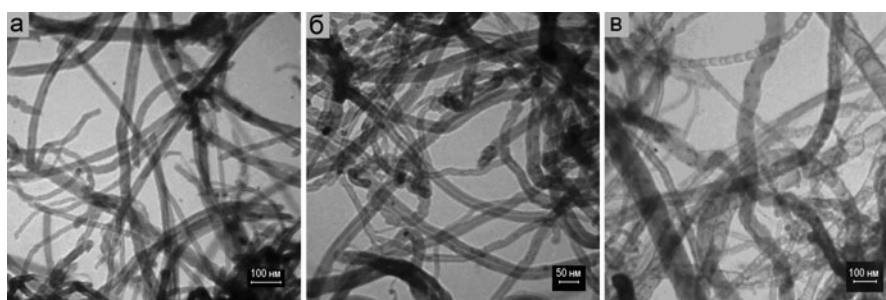


Рис. 1. ПЭМ-изображения углеродных нанотрубок УНТ-25 (а), УНТ-35 (б) и N-УНТ (в).

диизоцианата) прочность на разрыв, удлинение при разрыве и модуль Юнга возрастают на 75, 500 и 90 % соответственно [11]. При этом введение многослойных УНТ в полимерную матрицу значительно увеличивает модуль эластичности, а добавление однослойных УНТ улучшает значения прочности на разрыв и удлинения при разрыве [11]. В других случаях происходит линейный рост прочности на разрыв и удлинения при разрыве при увеличении концентрации УНТ от 1 до 5 % мас. Эту закономерность объясняют армирующим влиянием нанотрубок на матрицу ПУ [12].

Целью настоящей работы было выяснение влияния концентрации, структурных параметров и строения наполнителя, в качестве которого выступали углеродные нанотрубки, на электропроводность и механические характеристики композитов на основе полиуретанов.

Синтез сетчатых полиуретанов (СПУ) осуществляли через стадию форполимера (макродиизоцианат (МДИ)) взаимодействием полипропиленгликоля (ППГ) ($M = 1000$) и толуилنديзоцианата ((ТДИ) соотношение 2,4/2,6-изомеров = 80/20), взятых в соотношении 1 : 2. Для синтеза МДИ ППГ осушали вакуумированием (давление 300 Па) при 393 К в течение 3 ч.

Сшивание СПУ проводили триметилпропаном (ТМП). Растворение ТМП в МДИ проводили на масляной бане при 346—348 К в течение 20 мин. Соотношение МДИ : ТМП = 3 : 2. Предварительно ТМП осушали вакуумированием. Реакцию образования СПУ проводили в атмосфере осушенного аргона. Ход реакции контролировали методом отбора проб с последующим титрованием.

После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение 15—20 мин и вводили УНТ в количестве от 0,1 до 5 % мас.

Для предотвращения образования агрегатов введение УНТ проводили в растворителе дихлорметане (CH_2Cl_2) (использовали фракцию с температурой кипения 313 К). Также проводили двухстадийное диспергирование нанотрубок. На первой стадии к

необходимой навеске УНТ добавляли CH_2Cl_2 (50 % от массы образца) и диспергировали в течение 2,5 мин в CH_2Cl_2 . На второй стадии после введения дисперсии УНТ в реакционную смесь продолжали диспергирование еще 2,5 мин.

Использование для ввода УНТ растворителя также обосновывается тем, что для систем с низкой вязкостью порог перколяции всегда достигается при более низких концентрациях [13].

Реакционное формирование СПУ с введенными УНТ проводили на стеклянных формах при температуре 318 К для удаления остатков растворителя.

Для введения в СПУ использовали УНТ и N-УНТ различной геометрии и строения, синтезированные методом CVD из этилена и ацетонитрила на никель-содержащих катализаторах [14]. Образцы УНТ с внешними диаметрами 25 и 35 нм (далее УНТ-25 и УНТ-35 соответственно) синтезировали из этилена. Из ацетонитрила был синтезирован образец азотсодержащих нанотрубок (N-УНТ) с гетероатомами азота в их структуре.

Образцы нанотрубок были проанализированы методом ПЭМ. Для каждого образца делали 10 ПЭМ-микрофотографий и по ним рассчитывали распределения УНТ по внешним и внутренним диаметрам. Из распределений рассчитывали значения средних диаметров УНТ, среднеквадратические отклонения диаметров, а также количество слоев УНТ.

Исследование электрических свойств композитов на основе СПУ с УНТ проводили, используя метод импедансной спектроскопии, реализованной на базе импедансметра Z-2000 (Россия). Образец помещали между электродами ячейки, при этом измеряли его действительную (Z') и мнимую (Z'') части импеданса. Из зависимостей комплексного импеданса была определена электропроводность при постоянном токе:

$$\sigma_{dc} = l/(SR_{dc}),$$

где S — площадь образца; l — толщина образца; R_{dc} — объемное сопротивление материала, определенное из зависимостей комплексного импеданса

Таблица 1

Параметры распределения УНТ по внешним и внутренним диаметрам

Тип углеродных нанотрубок	$\langle d_{\text{внут}} \rangle$	$\langle d_{\text{внеш}} \rangle$	$\Delta_{\text{внут}}$	$\Delta_{\text{внеш}}$	Среднее количество графеновых слоев в стенках УНТ
УНТ-25	10	25	3	8	32
УНТ-35	13	35	4	13	45
N-УНТ	25	35	17	19	26

$Z'' = f(Z')$ (диаграммы Коул — Коула), как значение Z' , которое соответствует минимумам Z'' [15]. Измерения проводили при температуре 293 К в частотном диапазоне 1 Гц — 2 МГц.

Механические исследования композитов проводили согласно ГОСТ [16] на разрывной машине Р-50, скорость растяжения составляла 25 мм/мин.

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения углеродных нанотрубок различных типов. Из данных рис. 1, а, б следует, что УНТ-25 и УНТ-35 имеют цилиндрическую морфологию и относительно узкое распределение по внешним диаметрам. Морфология N-УНТ (рис. 1, в) является преимущественно бамбукоподобной, а их диаметр наиболее неоднородный. На основании анализа данных ПЭМ-микроскопии было также установлено, что длина нанотрубок во всех трех образцах достигает 1 мкм.

В табл. 1 приведены параметры распределений УНТ по внутренним и внешним диаметрам, такие как диапазон распределений, средние значения внутренних и внешних диаметров ($\langle d \rangle$), среднеквадратические отклонения диаметров (Δ), а также количество слоев в стенках УНТ. Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод, что распределение N-УНТ по диаметрам является наиболее широким, при этом значение их $\langle d_{\text{внеш}} \rangle$ является таким же, как и у УНТ-35 и равняется 35 нм. Их $\langle d_{\text{внут}} \rangle$ является наибольшим среди всех образцов — 25 нм. При этом наиболее узкими распределениями внешних и внутренних диаметров и, соответственно, наименьшими их средними значениями характеризуются УНТ-25. Из данных таблицы также следует, что наибольшее количество слоев имеют УНТ-35, в то время как их количество является наименьшим у N-УНТ.

Собственная электропроводность спрессованных в таблетку нанотрубок (при давлении 150 МПа) УНТ-35, УНТ-25 и N-УНТ равна 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно.

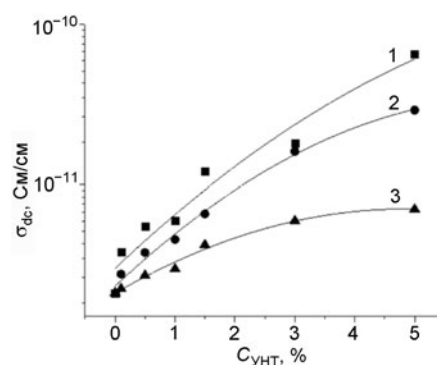


Рис. 2. Электропроводность при постоянном токе композитов СПУ/УНТ с УНТ-35 (1), УНТ-25 (2) и N-УНТ (3).

Результаты определения электропроводности композитов СПУ/УНТ с наполнителями различной геометрии и строения приведены на рис. 2. Из данных рис. 2 следует, что зависимость электропроводности при постоянном токе (σ_{dc}) от концентрации УНТ во всех случаях имеет линейный характер. При увеличении содержания наполнителя электропроводность систем медленно увеличивается, что связано с электрическими свойствами углеродных нанотрубок, поскольку они имеют в структуре делокализованные электроны [17]. Электропроводность композитов во всем исследуемом диапазоне концентраций увеличивается в ряду N-УНТ < УНТ-30 < УНТ-35. Другими словами, наиболее высокими значениями электропроводности характеризуются УНТ с наибольшим внешним диаметром и наибольшим количеством слоев, а также композиты с этими УНТ. Это связано с тем, что УНТ с большим диаметром имеют большую контактную площадь. Кроме этого, при обработке ультразвуком более вероятно разрушение нанотрубок с меньшим диаметром. При этом самые низкие значения электропроводности имеют азотсодержащие УНТ и композиты на их основе. Это может быть связано с затруднением токопереноса через атомы азота в узлах N-УНТ, а также наименьшим количеством графеновых слоев в их стенках.

Нужно отметить, что хотя и наблюдается рост значений электропроводности систем, однако такой концентрации наполнения СПУ недостаточно для значительного скачка в электропроводности (перколяционного перехода). Очевидно, что перколяционный переход будет наблюдаться выше 5 % содержания УНТ в композитах. Однако введение такого количества УНТ в полиуретан *in situ* проблематично в связи со значительным увеличением вязкости систем.

Исследование механических свойств показало рост значений прочности на разрыв (δ_p) с введением УНТ (табл. 2). Однако четкой зависимости значений

Таблица 2

Механические свойства композитов СПУ/УНТ

$C_{\text{УНТ}}, \%$	Прочность на разрыв δ_p , МПа			Удлинение при разрыве ϵ_p , %			Модуль Юнга E , МПа		
	УНТ-25	УНТ-35	N-УНТ	УНТ-25	УНТ-35	N-УНТ	УНТ-25	УНТ-35	N-УНТ
	$\delta_p(\text{СПУ-0}) = 4,6$ МПа			$\epsilon_p(\text{СПУ-0}) = 837$ %			$E(\text{СПУ-0}) = 0,03$ МПа		
0,1	11,6	10,9	6,1	752	396	297	0,10	0,22	0,15
0,5	11,1	7,4	6,0	416	304	291	0,17	0,24	0,23
1	10,4	9,8	3,7	375	356	268	0,23	0,11	0,20
1,5	6,8	10,8	3,6	438	348	212	0,12	0,16	0,19
3	11,1	4,7	8,3	355	230	340	0,29	0,19	0,23
5	11,2	6,4	5,1	267	238	263	0,40	0,19	0,12

δ_p от концентрации УНТ разных типов не наблюдается.

Повышение значений механической прочности композитов связано с армирующим эффектом УНТ полимерной пленки, в то время как понижение этого параметра обусловлено наличием агрегатов УНТ, которые являются механическими дефектами в структуре композита. Для более детального изучения подобной зависимости необходимо исследовать механическую прочность композитов с содержанием УНТ выше 5 %.

Наибольшее значение δ_p 11,6 МПа достигается для системы СПУ/УНТ-35 по сравнению с 4,6 МПа для исходного СПУ-0. При этом удлинение на момент разрыва (ϵ_p) для всех систем снижается, а модуль Юнга (E) возрастает по сравнению с СПУ-0, что также связано с армирующим эффектом УНТ. Самые низкие показатели механических свойств характерны для композитов с N-УНТ, что, возможно, обусловлено тем, что, в отличие от других исследуемых УНТ, они имеют бамбукоподобную структуру и тонкие стенки с наименьшим количеством слоев.

Таким образом, введение таких изометрических наполнителей, как многостенные углеродные нанотрубки, приводит к изменениям электрических и механических свойств исследуемых композитов. Рост концентрации УНТ ведет к увеличению электропроводности в системах, что может быть обусловлено собственной проводимостью углеродных нанотрубок.

Также наблюдается пропорциональный рост значений электропроводности с увеличением количества слоев УНТ и их внешнего диаметра. Композиты с азотсодержащими УНТ имеют наиболее низкие значения электропроводности, что может быть также обусловлено затруднением токопереноса через атомы азота в узлах N-УНТ. Рост прочности на разрыв и снижение удлинения при разрыве связано с

армирующими свойствами УНТ при введении их в полиуретановую матрицу. При этом наиболее высокие значения прочности на разрыв (до 11,6 МПа) наблюдаются для УНТ-35, что может быть обусловлено наибольшим количеством слоев в их стенках среди исследуемых образцов.

Полученные данные указывают на то, что введение УНТ в полиуретановую матрицу приводит к улучшению ее характеристик, а именно электрических и механических свойств, и это делает возможным их применение в различных отраслях химической промышленности, в частности для создания новых полимерных нанокомпозитов.

Литература

1. Romero D. B., Carrard M., Heer W., Zuppiroli L. // Adv. Mater. — 1996. — **8**, N 11. — P. 899—902.
2. Curran S. A., Ajayan P. M., Blau W. J. et al. // Ibid. — 1998. — **10**, N 14. — P. 1091—1093.
3. Celzard A., McRae E., Deleuze C. et al. // Phys. Rev. B. — 1996. — **53**, N 10. — P. 6209—6214.
4. Bokobza L. // Polymer. — 2007. — **48**, N 17. — P. 4907—4920.
5. Qian D., Dickey E. C., Andrews R., Rantell T. // Appl. Phys. Lett. — 2000. — **76**. — P. 2868—2879.
6. Jingrong W., Haiping X., Dandan Y., Yihua W. // Fibers and Polymers. — 2013. — **14**, N 4. — P. 571—577.
7. Gofny F. H., Wichmann M. G., Fiedler B. et al. // Polymer. — 2006. — **47**, N 6. — P. 2036—2045.
8. Bai J. B., Allaoui A. // Composites A. — 2003. — **34**, N 8. — P. 689—694.
9. Cho J. // Ibid. — 2008. — **39**, N 12. — P. 1844—1850.
10. Morcom M., Atkinson K., Simon G. P. // Polymer. — 2010. — **51**, N 15. — P. 3540—3550.
11. Liu L. N., Gu A. J., Fang Z. P. et al. // Composites A. — 2007. — **38**, N 9. — P. 1957—1964.
12. Guo S., Zhang Ch., Wang W. et al. // Polym. and Polym. Compos. — 2008. — **16**, N 8. — P. 423—430.

13. Koerner H., Liu W., Alexander M. et al. // Polymer. — 2005. — 46, N 12. — P. 4405—4420.
14. Лемеш Н. В., Трипольський А. І. // Теорет. і експерим. химія. — 2014. — 50, № 5. — С. 295—298. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — 50, N 5. — P. 299—303 (Engl. Transl.)].
15. Kovacs J. Z., Velagala B. S., Schulte K., Bauhofer W. // Compos. Sci. and Technol. — 2007. — 67, N 5. — P. 922—928.
16. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. — М. : Гос. ком. по стандартам, 1981.
17. Paradise M., Goswami T. // Mater. and Design. — 2007. — 28, N 5. — P. 1477—1489.

Поступила в редакцию 5 февраля 2016 г.

Вплив хімічної будови і геометрії вуглецевих нанотрубок на електричні та механічні властивості нанокомпозитів на основі сітчастого поліуретану

З. О. Гаголкіна¹, Н. В. Лемеш², Є. В. Лобко¹, Ю. В. Яковлев¹, П. Є. Стрижак², В. В. Клепко¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, Київ 02160, Україна. E-mail: gagolk_zoya@i.ua

² Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна

Встановлено, що при підвищенні вмісту вуглецевих нанотрубок різної хімічної будови та геометрії в композиційних матеріалах на основі сітчастих поліуретанів спостерігається збільшення електропровідності і міцності на розрив, що супроводжується зменшенням їх подовження при розриві. Найбільшими значеннями електропровідності і міцності на розрив у всьому концентраційному діапазоні характеризуються системи з найбільшим зовнішнім діаметром вуглецевих нанотрубок. Показано, що наявність атомів азоту у вузлах нанотрубок погіршує електропровідність і мало впливає на міцність поліуретанових композитів.

Ключові слова: поліуретани, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, міцність на розрив, подовження при розриві.

Effect of the Chemical Structure and Geometry of the Carbon Nanotubes on the Electrical and Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Cross-Linked Polyurethane

Z. O. Gagolkina¹, N. V. Lemesh², E. V. Lobko¹, Yu. V. Yakovlev¹, P. E. Strizhak², V. V. Klepko¹

¹ Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkivske Shose, 48, Kyiv 02160, Ukraine. E-mail: gagolk_zoya@i.ua

² L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine

It is found that by increasing the carbon nanotubes content of different chemical structure and geometry in composite materials based on cross-linked polyurethanes the increase of conductivity and tensile strength is observed, which is accompanied by a decrease in elongation at break. The system with maximum external diameter of carbon nanotubes characterized by the highest values of conductivity and tensile strength at all concentration range. It is shown that the presence of nitrogen atoms in the nanotube structure degrades conductivity and has not a significant influence on tensile strength of polyurethane composites.

Key words: polyurethanes, carbon nanotubes, conductivity, tensile strength, elongation at break.