

УДК 547.495.6:621.763:537.31:539.4.014

Електричні та механічні властивості систем на основі сітчастих поліуретанів, модифікованих багат шаровими вуглецевими нанотрубками

З.О. Гаголкіна¹, Є.В. Лобко¹, Ю.В. Яковлев¹, Е.А. Лисенков², В.В. Клепко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна. E-mail: GagolkZoya@i.ua

²Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського

24, вул. Нікольська, Миколаїв, 54030, Україна

Досліджено електропровідність, міцність на розрив і подовження при розриві композиційних матеріалів на основі сітчастих поліуретанів з багат шаровими вуглецевими нанотрубками залежно від концентрації наповнювача. Встановлено, що за вмісту наповнювача 0,0034 об. ч. спостерігається різка зміна електропровідності від 10^{-10} (для поліуретанової матриці) до 10^{-6} См/см (за вмісту наповнювача 0,0052 об. ч.), яка пов'язана з перколяційним переходом. Встановлено, що введення вуглецевих нанотрбок приводить до збільшення міцності на розрив і зменшення подовження при розриві наповнених поліуретанових композитів. Зокрема, показано, що міцність на розрив зростає до 14,3 МПа, порівняно з вихідною матрицею (4,3 МПа), досягаючи максимуму за вмісту наповнювача 0,0042 об. ч. Значення подовження при розриві зі збільшенням концентрації наповнювача зменшуються (від 837 % для вихідного поліуретану до 423 % за вмісту наповнювача 0,0047 об. ч.), що пояснюється зміцненням поліуретанової матриці вуглецевими нанотрубками.

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

Вступ.

Унікальний комплекс фізичних властивостей разом із високою анізотрією форми робить вуглецеві нанотрубки (ВНТ) перспективним наповнювачем для створення полімерних композитів з бажаними функціональними характеристиками [1–3]. Завдяки високим механічній міцності та електропровідності, великому значенню аспектного відношення нанотрбок можна досягнути істотного покращення електричних і механічних властивостей полімерних композитів вже за малих концентрацій наповнювача [4–6].

Основною проблемою, яка виникає при отриманні таких композитів, є досягнення рівномірного розподілу ВНТ у полімерній матриці, що ускладнюється здатністю ВНТ до утворення агрегатів під впливом ван-дер-Ваальсових сил [6]. Ще одним завданням є зменшення кількості наповнювача при збереженні достатнього рівня електропровідності та міцності матеріалів. Використання як діелектричної полімерної матриці поліуретану (ПУ), який має підвищені показники міцності та функціональні характеристики, які можна регулювати, змінюючи склад самої матриці, на наш погляд, дуже перспективне.

На сьогодні відомо про використання ПУ різної

будови для створення композитів з нанотрубками. Так, автори роботи [7] для модифікованих ПУ одношаровими ВНТ за вмісту наповнювача 20 % мас. спостерігали збільшення рівня електропровідності від $1,2 \cdot 10^{-14}$ до $2,2 \cdot 10^{-4}$ См/см. У роботі [8] виявлено перколяційний перехід та досліджено вплив температури формування ПУ/ВНТ на концентрацію, за якої досягається поріг перколяції. Зокрема, показано, що формування композитів за вищих температур веде до зменшення порогу перколяції (за температури 210 і 190 °С поріг перколяції досягається відповідно при введенні 3 та 4 % мас. ВНТ). У цьому випадку електропровідність за кімнатної температури за різних концентрацій коливається в межах 10^{-5} – 10^{-6} См/см.

Для композитів на основі ПУ та багат шарових модифікованих алкільними групами ВНТ, рівні електропровідності за вмісту ВНТ 0,5 і 10,0 % мас. становлять $8,9 \cdot 10^{-10}$ та $1,2 \cdot 10^{-6}$ См/см відповідно [9].

У роботах [9–11] вивчали вплив введення багат шарових та одношарових ВНТ на механічні показники поліуретанових композитів.

Встановлено [10], що при введенні *in situ* 1 % мас. багат шарових ВНТ у ПУ (на основі полідіетиленадипату

2000 та ізофорон діізоціанату) міцність на розрив, подовження при розриві та модуль Юнга зростають на 75, 500 і 90 % відповідно. Також показано, що введення багатшарових ВНТ у полімерну матрицю значно впливає на модуль еластичності, збільшуючи його, а введення одношарових ВНТ покращує значення міцності на розрив і подовження при розриві [10]. Міцність на розрив композитів із вмістом 5 і 10 % мас. ВНТ, модифікованих ОН-групами (ВНТ-ОН), збільшується на 103,81 і 70,17 % відповідно [9]. Тобто, таке зменшення значень міцності на розрив за достатньо великого вмісту ВНТ (10 %) обмежується агрегацією нанотрубок [9].

В інших випадках відбувається лінійне зростання міцності на розрив і подовження при розриві за збільшення концентрації ВНТ від 1 до 5 % мас. Цю закономірність автори [12] пояснюють армуючим впливом ВНТ на матрицю ПУ. При цьому при досягненні критичного рівня концентрації наповнювача міцність на розрив не змінюється.

Також відзначено [11], що для композитів з багатшаровими ВНТ міцність на розрив і подовження при розриві зі збільшенням концентрації наповнювача зростають, а при досягненні певної критичної концентрації ВНТ ці показники зменшуються. Автори пояснюють цей ефект утворенням великої кількості кластерів, що відіграють роль дефектів композиційного матеріалу. При цьому висловлюється припущення, що критична концентрація ВНТ для кожного типу матриці та для різних типів ВНТ відрізняється, і це питання потребує подальшого дослідження.

Тому, в цій роботі запропоновано отримання композитів на основі сітчастих ПУ певного складу з багатшаровими ВНТ вітчизняного виробника, і наведені результати найбільш важливих, на нашу думку, властивостей такого типу композитів як електропровідність і механічні характеристики залежно від кількості модифікатора (до 0,00524 об.ч. (1 % мас.)).

Експериментальна частина.

Реакційне формування сітчастих поліуретанів (СПУ) здійснювали через стадію форполімеру (макродіізоціанату – МДІ) взаємодією поліпропіленгліколю (ППГ) (ММ = 1000) та толуїлендіізоціанату ((ТДІ) за співвідношення 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20), взятих за співвідношення 1:2. Для синтезу МДІ ППГ осушували вакуумуванням (тиск 300 Па) за температури 393 К протягом 3 год.

Зшивання ПУ проводили триметилпропаном (ТМП). Розчинення ТМП у МДІ проводили на масляній бані за температури 346–348 К протягом 20 хв. Співвідношення МДІ:ТМП = 3:2. Попередньо ТМП осушували вакуумуванням. Реакцію утворення СПУ проводили в атмосфері осушеного аргону. Перебіг реакції контролювали методом відбору проб з наступним титруванням.

Після цього реакційну суміш охолоджували до

кімнатної температури (для запобігання передчасного і нерівномірного видалення низькокиплячого розчинника) протягом 15–20 хв. і вводили ВНТ у кількості від 0,00053 до 0,0054 об. ч.

Для перешкодження утворення агрегатів введення ВНТ проводили в розчиннику дихлорометані (CH_2Cl_2) (використовували фракцію з температурою кипіння 313 К). Також проводили двостадійне диспергування ВНТ. На першій стадії до необхідної наважки ВНТ додавали CH_2Cl_2 (50 % від маси зразка) і диспергували протягом 2,5 хв. у CH_2Cl_2 . На другій стадії після введення ВНТ у розчині до реакційної суміші продовжували диспергування ще протягом 2,5 хв.

Використання розчинника для введення ВНТ обґрунтовується тим, що для систем з низькою в'язкістю поріг перколяції завжди досягається за нижчих концентрацій [13].

Реакційне формування СПУ з введеними ВНТ проводили на скляних формах за температури 318 К для видалення залишків розчинника.

Дослідження електричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при постійному струмі $\sigma_{DC} = d/SR_{DC}$, де S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [14]. Виміри проводили за температури 293 К у частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц.

Механічні дослідження проводили згідно з ГОСТ [15] на розривній машині Р-50, швидкість розтягнення становила 25 мм/хв.

Результати дослідження та їх обговорення.

Дослідження електричних властивостей (рис. 1) показує нелінійний характер електропровідності

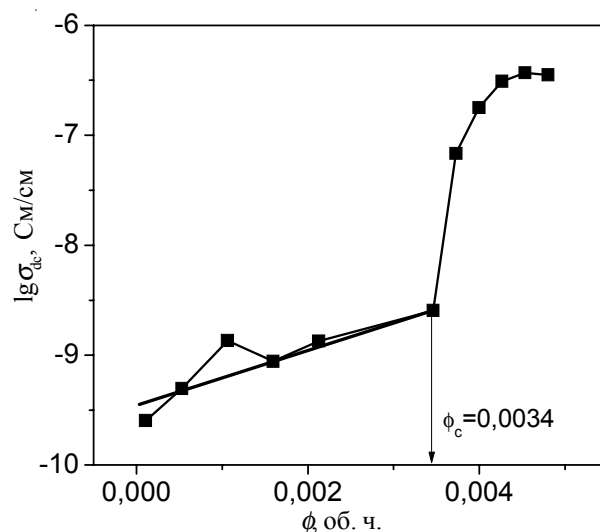


Рис. 1. Залежність рівня постійного струму від концентрації ВНТ у композиті

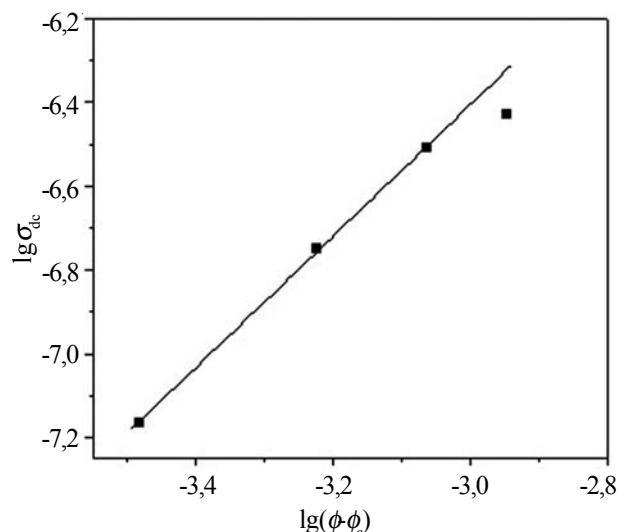


Рис. 2. Аналіз даних провідності за допомогою скейлінгового рівняння

композитів ПУ/ВНТ. При збільшенні вмісту наповнювача електропровідність систем повільно зростає до концентрації наповнювача 0,0034 об. ч. У діапазоні концентрацій ВНТ від 0,0034 до 0,0052 об. ч. спостерігали різкий стрибок електропровідності, що можна пояснити утворенням перколяційної сітки ВНТ.

Перехід діелектрик–провідник, який спостерігається на рис. 1, можна описати у рамках перколяційної теорії, яку, зазвичай, використовують для встановлення відношення між мікроструктурою таких систем і їхніми фізичними властивостями [14, 16]. Згідно з перколяційною теорією, у системах вище порогу перколяції співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача описується за допомогою такого скейлінгового закону [16]:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \text{ за } \phi > \phi_c, \quad (1)$$

де: σ – електропровідність системи; ϕ – масова частка електропровідного нанонаповнювача; ϕ_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції); t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери, та від їх взаємодії.

Застосовуючи метод найменших квадратів і рівняння (1) для опису експериментальних даних (рис. 1), визначали значення порогу перколяції (ϕ_c) та критичного індексу t . Результати апроксимації наведені на рис. 2. Розраховані значення $t = 1,62$ та $\phi_c = 0,0034$ об. ч. Критичний індекс електропровідності $t = 1,62$ корелює з теоретично розрахованими значеннями $t = 1,6 - 2,0$ [14, 16] для 3D перколяційної сітки. Це вказує на те, що для композитів СПУ/ВНТ характерне формування тривимірної сітки з ВНТ, яка забезпечує такий характер провідності. Подальше зростання концентрації наповнювача незначною мірою впливає на рівень провідності досліджуваних систем.

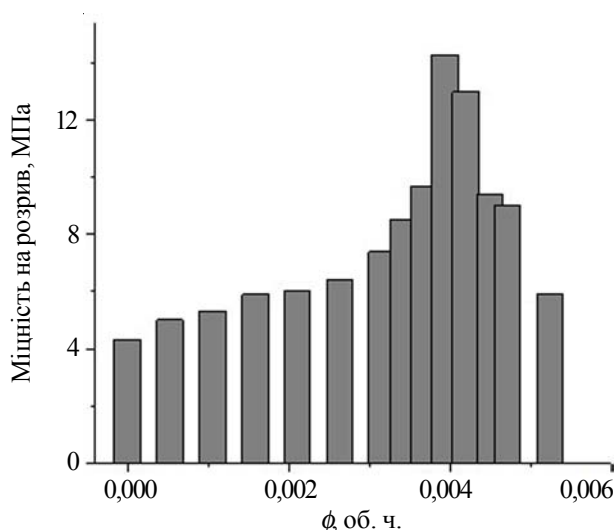


Рис. 3. Міцність на розрив СПУ з вмістом ВНТ від 0 до 0,0054 об. ч.

Дослідження механічних властивостей показало поступове зростання міцності на розрив (σ_p) з підвищенням концентрації введених ВНТ (рис. 3). Найбільше значення σ_p досягається за концентрації ВНТ 0,0039 об. ч. Міцність на розрив зростає від 4,3 МПа (для вихідного поліуретану) до 14,3 МПа (за вмісту ВНТ 0,0039 об. ч.).

Таке підвищення значень σ_p для отриманих композитів, очевидно, пов'язане з армуванням поліуретанової матриці анізотропними наповнювачами, де ВНТ цілком можуть запобігати утворенню мікротріщин у полімерній матриці і виконувати роль армуючих мостів, що відмічено також у [12].

За вмісту ВНТ 0,0042 об. ч. спостерігали поступове зменшення значень σ_p , що може бути пов'язано з утворенням агрегатів ВНТ, які можна розглядати як дефекти композитів СПУ/ВНТ, що зазначено також в [11].

На відміну від значень σ_p , введення ВНТ у СПУ

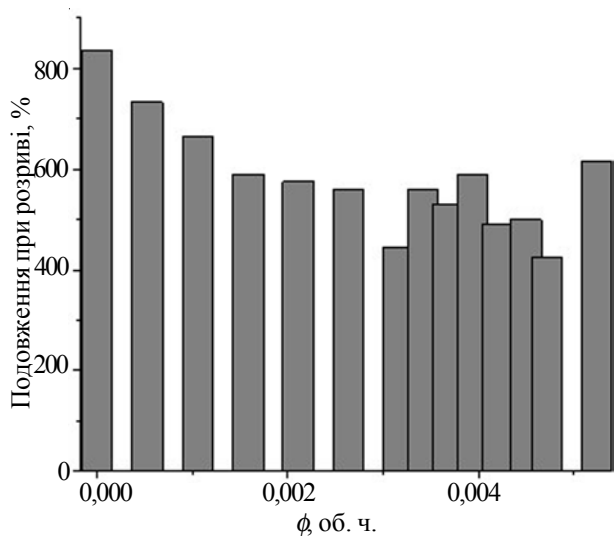


Рис. 4. Подовження при розриві СПУ з вмістом ВНТ від 0 до 0,0054 об. ч.

матрицю веде до протилежного впливу на значення подовження при розриві (ϵ_p) (рис. 4). Зі збільшенням вмісту наповнювача від 0 до 0,0032 об. ч. відбувається поступове зниження значень ϵ_p від 837 до 443 %. У діапазоні концентрацій ВНТ 0,0032 – 0,0047 об. ч. відбуваються незначні коливання значень ϵ_p . За концентрації 0,0052 об.ч. ВНТ відбувається підвищення значень ϵ_p до 616 %. Таке зниження значень ϵ_p , яке характеризує еластичність композитів, підтверджує армуючий вплив наповнювача.

Потрібно зазначити, що використовуючи як полімерну матрицю поліуретан, можна отримати композиційні матеріали з високими показниками міцності та значно підвищити рівень електропровідності системи при введенні невеликої кількості нанотрубок (до 0,0054 об. ч.)

(що набагато менше, ніж у досліджуваних в літературі системах [1–12]), за таких же функціональних характеристик композитів.

Отже, введення таких анізотропних нанопоповнювачів як багатопарові вуглецеві нанотрубки приводить до істотних змін електричних і механічних властивостей досліджуваних композитів. Різке зростання електропровідності за критичного рівня концентрації наповнювача (0,0034 об. ч.) пов'язане з формуванням провідної сітки з ВНТ. Значення електропровідності за вмісту наповнювача тільки 0,0052 об. ч. становить 10^{-6} См/см. Зростання міцності на розрив (на 340 % за вмісту ВНТ 0,0039 об. ч.) і зниження подовження при розриві пов'язано з армуючими властивостями ВНТ при введенні їх у поліуретанову матрицю.

Література

1. Romero D.B., Carrard M., de Heer W.A., Zuppiroli L. // *Adv. Mater.* - 1996. - № 4. - P. 899-902.
2. Curran S.A., Ajayan P.M., Blau W.J., Carroll D.L., Coleman J.N., Dalton A.B., Davey A.P., Drury A., McCarthy B., Maier S., Strevens A.A. // *A. Adv. Mater.* - 1998. - **10**, № 11. - P. 1091-1098.
4. Calvert P., Min Xu, Tao Zhang, Bing Gu, Jieli Wu, Qun C. // *Nature.* - 1999. - **45**, № 3. - P. 210-217.
5. Qian D., Dickey E.C., Andrews R, Rantell T. // *Applied Physics Lett.* - 2000. - 76. - P. 2868-2879.
6. Jingrong W., Haiping X., Dandan Y., Yihua Wu. // *Fibers and Polymers.* - 2013. - **14**, № 4. - P. 571-577.
7. Zunfeng L., Gang B., Yi H., Yanfeng M., Feng D., Feifei L., Tianying G., Yongsheng C. // *Carbon.* - 2007. - 45. - P. 821 - 827.
8. Zhang R., Dowden A., Deng H., Baxendale M., Peijs T. // *Composites Sci. and Technology.* - 2009. - 69. - P. 1499 - 1504.
9. Wang J., Xu H., Yang D., Wu Y. // *Composites Fibers and Polymers.* - 2013. - **14**, № 4. - P. 571 - 577.
10. Shuzhong Guo, Chao Zhang, Weizhi Wang, Tianci Liu, Wuiwui Chauhari Tjiu, Chaobin He, Wei-De Zhang. // *Polymers & Polymer Composites.* - 2008. - **16**, № 8. - P. 423 - 430.
11. Chen W., Tao X., Liu Y. // *Composites Sci. and Technology.* - 2006. - № 66. - P. 3029 - 3034.
12. Koerner H., Liu W., Max A., Mirau P., Dowty H., Richard V. // *Polymer* - 2005. - № 46. - P. 4405 - 4420.
13. Kovacs J., Velagala B., Schulte K., Bauhofer W. // *Compos. Sci. Technol.* - 2007. - № 67. - P. 922 - 931.
14. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // *Reviews of Modern Physics.* - 1973. - **45**, No. 4. - P. 574.
15. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. - М.: Гос. ком. по стандартам, 1981. - 9 с.
16. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. - London: Taylor & Francis, 2003.

Надійшла до редакції 24 лютого 2015р.

Электрические и механические свойства систем на основе сетчатых полиуретанов, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками

З.А. Гаголкина¹, Е.В. Лобко¹, Ю.В. Яковлев¹, Э.А. Лысенков², В.В. Кленко¹

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

²Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

Исследованы электропроводность, прочность на разрыв и удлинение при разрыве композиционных материалов на основе сетчатых полиуретанов с многослойными углеродными нанотрубками в зависимости от концентрации наполнителя. Установлено, что при содержании наполнителя 0,0034 об. ч. наблюдается резкое изменение электропроводности от 10^{-10} (для полиуретановой матрицы) до 10^{-6} См/см (при содержании наполнителя 0,0052 об. ч.), которая связана с перколяционным переходом. Установлено, что введение углеродных нанотрубок приводит к увеличению прочности на разрыв и уменьшению удлинения при разрыве наполненных полиуретановых композитов. В частности, показано, что прочность на разрыв увеличивается до 14,3 МПа по сравнению с исходной матрицей (4,3 МПа), достигая максимума (при содержании наполнителя 0,0042 об. ч.). Значения удлинения при разрыве с увеличением концентрации наполнителя уменьшаются (от 837 % для исходного полиуретана до 423 % при содержании наполнителя 0,0047 об. ч.), за счет укрепления полиуретановой матрицы углеродными нанотрубками.

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

Electrical and mechanical properties of the systems based on the cross-linked polyurethanes modified with multiwalled carbon nanotubes

Z.O. Gagolkina¹, E.V. Lobko¹, Y.V. Yakovlev¹, E.A. Lysenkov², V.V. Klepko¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: GagolkZoya@i.ua

²Mykolayiv National University named after V.O. Sukhomlynskiy
24, Nikolska str., Mykolayiv, 54030, Ukraine

Electrical conductivity, tensile strength and elongation at break of the composites on the base of cross-linked polyurethanes with multiwalled carbon nanotubes were investigated depending on the concentration of fillers. It was shown at the filler content of 0,0034 vol. the electrical conductivity was increased from 10^{-10} (for polyurethane matrix) to 10^{-6} S/cm (with filler content of 0,0052 vol.). This effect caused of electrical percolation threshold. It was shown that the introduction of carbon nanotubes leads to growing of tensile strength and decreasing of elongation at break of polyurethane composites. In particular, the increasing of tensile strength passes through the maximum with filler content 0,0042 vol.. And at this point the value of tensile strength is equal to 14,3 MPa (the tensile strength for original polyurethane matrix is equal to 4,3 MPa). In contrast, the elongation at break decreases with increasing of filler concentration (from 837 % for original polyurethane to 423 % at the filler content is equal 0,0047 vol.) that causes by reinforcing effect of carbon nanotubes in polyurethane matrix.

Keywords: polyurethanes, carbon nanotubes, electrical conductivity, tensile strength, elongation at break.