

PACS numbers: 61.41.+e, 61.48.De, 62.23.Pq, 62.25.-g, 72.80.Tm, 73.61.Ph, 73.63.Fg

Вплив способу синтезу на електричні та механічні властивості композитів сітчастий поліуретан/вуглецеві нанотрубки

Є. В. Лобко¹, З. О. Гаголкіна¹, Ю. В. Яковлев^{1,3}, Е. А. Лисенков²,
В. В. Клепко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

²Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського,
вул. Нікольська, 24,
54030 Миколаїв, Україна

³Charles University in Prague,
V Holešovičkách 2, Prague 8,
CZ-18000 Prague, Czech Republic

Одержано композити на основі сітчастих поліуретанів, синтезованих через форполімер або аддукт, з введеними *in situ* багатошаровими вуглецевими нанотрубками. Досліджено впливи способу синтезу полімеру, порядку введення та кількості наповнювача на електропровідність, теплопровідність і механічні характеристики композитів. Показано, що композити на основі поліуретанів, синтезованих через форполімер та аддукт, характеризуються стрибкоподібним зростанням електропровідності з перколяційними переходами при вмісті нанотрубок у 0,65% та вище 2,5% відповідно. Міцність на розрив для цих систем становить 14 та 6 МПа відповідно.

The composites based on cross-linked polyurethanes with *in situ* addition of multiwalled carbon nanotubes are obtained. The polyurethanes are synthesized in two ways: at the stage of prepolymer or adduct. The influences of the synthesis way, the order of filler addition, and the content of filler on the electrical conductivity, thermal conductivity, and mechanical properties of composites are analysed. As shown, the polyurethane-based composites synthesized from prepolymer and adduct are characterized by drastic increasing of electrical conductivity with percolation threshold at the 0.65% nanotubes content and more than 2.5% one, respectively. The values of tensile strength are equal to 14 and 6 MPa, respectively.

Получены композиты на основе сетчатых полиуретанов, синтезированных через форполимер или аддукт, с введёнными *in situ* многослойными углеродными нанотрубками. Исследованы влияния способа синтеза полимера, порядка введения и количества наполнителя на электропроводность, теплопроводность и механические характеристики композитов. Показано, что композиты на основе полиуретанов, синтезированных через форполимер и аддукт, характеризуются скачкообразным ростом электропроводности с перколяционными переходами при содержании нанотрубок 0,65% и выше 2,5% соответственно. Прочность на разрыв для этих систем составляет 14 и 6 МПа соответственно.

Ключові слова: сітчастий поліуретан (СПУ), вуглецеві нанотрубки (ВНТ), поріг перколяції, електропровідність, міцність на розрив.

Key words: cross-linked polyurethane (CPU), carbon nanotubes (CNT), percolation threshold, electrical conductivity, tensile strength.

Ключевые слова: сетчатый полиуретан (СПУ), углеродные нанотрубки (УНТ), порог перколяции, электропроводность, прочность на разрыв.

(Отримано 29 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Полімерні композити, зокрема наповнені вуглецевими нанотрубками, викликають значний науковий інтерес завдяки широким можливостям їх застосування в сучасній промисловості. Такі композити, зазвичай, мають підвищену електропровідність [1–5], покращені механічні властивості [4, 6, 7], значну хімічну стабільність тощо. В більшості досліджень для створення полімерних композитів використовують традиційні лінійні полімери або зшиті епоксидні матриці. Проте, основні проблеми одержання таких систем пов'язані зі складністю введення та забезпеченням гомогенного розподілу наповнювача в полімерній матриці. Найбільш розповсюджені способи одержання таких композитів — введення наповнювача в розплав або розчин лінійного полімеру, змішування за допомогою екструдера та інші, не вирішують проблем розподілу та агрегації нанотрубок, викликаних високою поверхневою енергією наповнювача. Особливо перспективним методом введення ВНТ є полімеризація *in situ*, оскільки саме у цьому випадку забезпечується не лише ефективний розподіл вуглецевого наповнювача, а й зростає імовірність взаємодії між ним і полімерною матрицею.

Поліуретани, в тому числі сітчастої будови, є перспективною полімерною матрицею для синтезу композитів з ВНТ *in situ*. Це обумовлено як відповідними експлуатаційними властивостями

цих полімерів (еластичності, міцності, високій адгезії до різних типів поверхонь, стійкості до стирання та агресивних середовищ тощо), так і можливістю варіювати їх хімічну будову, змінюючи спосіб синтезу, природу та співвідношення вихідних реагентів тощо. Крім того, у випадку сітчастих поліуретанів можна стерично зафіксувати нанотрубки, перешкоджаючи їх вторинній агрегації.

Синтез поліуретанових нанокомпозитів може здійснюватись двома способами: через стадію форполімеру [8] або через аддукт [9, 10]. Вибір певного методу може впливати на характер розподілення нанонаповнювача, характер структурування системи і, відповідно, на властивості матеріалів. Однак дослідження впливу способу синтезу сітчастих поліуретанів на властивості вуглецевісних композитів на їх основі на сьогодні відсутні.

Тому, в даній роботі будуть досліджені розподіл наповнювача та його вплив на електричні, теплопровідні та механічні характеристики поліуретанових нанокомпозитів одержаних двома різними методами.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

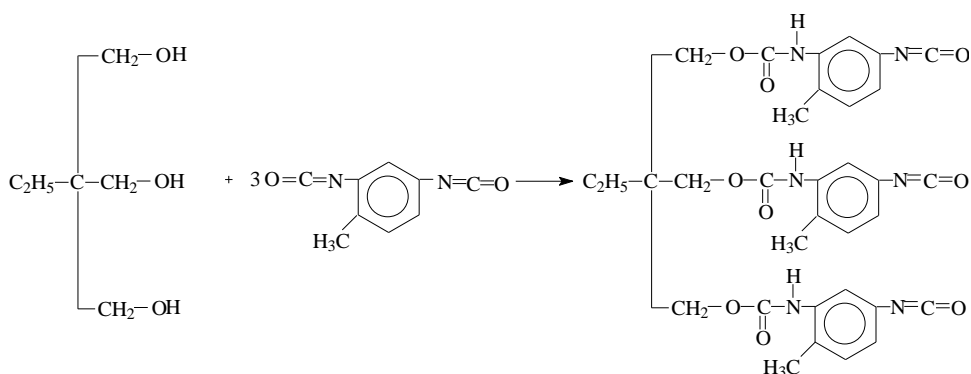
Вихідні реагенти: поліпропіленгліколь (ППГ) ($M = 1000$) (Merck) зневоднювали вакуумуванням (1-гПа) при 120°C протягом 3 год; толуїлендіізоціанат (ТДІ) — суміш 2,4-/2,6-ізомерів у процентному співвідношенні 80/20, $t_{\text{кип.}} = 101^{\circ}\text{C}/13,3$ гПа); триметилпропан (ТМП) зневоднювали вакуумуванням при $40\text{--}42^{\circ}\text{C}$. Дихлорометан (CH_2Cl_2) використовували фракцію з $t_{\text{кип.}} = 40^{\circ}\text{C}$. Як наповнювач використовували багат шарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ), виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна), довжиною 5–10 мкм, зовнішнім діаметром 20 нм, площею поверхні 190 м²/г та власною електропровідністю 10 См/см, виготовлені методом CVD.

Як полімерні матриці для ВНТ використовували сітчасті поліуретани, сформовані двома способами: через аддукт та через форполімер.

Синтез систем СПУ/ВНТ через аддукт. Реакційне формування СПУ здійснювали в дві стадії. На першій стадії синтезували аддукт на основі ТДІ та ТМП у співвідношенні 3/1 (рис. 1). Синтез аддукту проводили в етилацетаті при 60°C протягом 2 год до вмісту ізоціанатних груп $19,0 \pm 0,5\%$ ($\% \text{NCO}_{\text{теор.}} = 19,0\%$).

Вихідний СПУ, сформований через аддукт СПУад-0 синтезували, додаючи до ППГ в CH_2Cl_2 розраховану кількість аддукту протягом 20 хв.

Композити на основі СПУад з ВНТ (СПУад/ВНТ) одержували в два етапи. Спершу одержували дисперсію ВНТ в ППГ УЗ-диспергуванням за допомогою штокового диспергатора при 22

Рис. 1. Синтез аддукту на основі ТДІ та ТМП.¹

кГц протягом 2,5 хв. Далі до дисперсії ВНТ в ППГ додавали розраховану кількість аддукту в CH_2Cl_2 і продовжували диспергування ще 2,5 хв. Вводили ВНТ в кількості від 0,1 до 3% мас. Реакцію зшивання проводили при кімнатній температурі протягом 20 хвилин.

Синтез систем СПУ/ВНТ через форполімер. Реакційне формування СПУ здійснювали через стадію форполімеру взаємодією ППГ та ТДІ (рис. 2), взятих у співвідношенні 1:2. Синтез форполімеру проводили при 120°C протягом 1,5 год. Проходження реакції контролювали за зменшенням кількості ізоціанатних груп за методикою [11]. Реакцію продовжували до вмісту ізоціанатних груп $6,0 \pm 0,1\%$ ($\% \text{NCO}_{\text{теор.}} = 6,2\%$).

Зшивання форполімеру з утворенням СПУ проводили ТМП. Співвідношення форполімер:ТМП = 3:2. Розчинення ТМП в форполімері проводили на масляній бані при $63\text{--}64^\circ\text{C}$ протягом приблизно 20 хв. (до вмісту $\% \text{NCO} \approx 13 \pm 2\%$). Після цього реакційну масу охолоджували до кімнатної температури. Вихідний СПУ, синтезований через форполімер (СПУфор-0) синтезували, доливаючи до охолодженої реакційної маси CH_2Cl_2 при перемішуванні, протягом 15 хв. Реакцію зшивання та фрагмент вузла зшивання СПУфор представлено на рис. 3.

Композити на основі СПУфор з введеними ВНТ (СПУфор/ВНТ) одержували введенням ВНТ до реакційної маси *in situ* на стадії зшивання. ВНТ вводили у вигляді дисперсії в CH_2Cl_2 . Дисперсію одержували УЗ-диспергуванням за допомогою штокового диспергатора при 22 кГц протягом 2,5 хв. Після введення дисперсії ВНТ до реакційної маси диспергування проводили ще 2,5 хв. Вводили ВНТ в кількості від 0,1 до 3% мас.

Варто зазначити, що СПУ, сформований як через форполімер, так і через аддукт, хоч і сформовані в різний спосіб, мають одна-

проводили при температурі 293 К у частотному діапазоні 1 Гц–2 МГц.

Механічні дослідження проводились на розривній машині 1925 ПА–10 М при навантаженні 0,5 кН за методикою [12]. Швидкість розтягування — 40 мм/хв.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Концентраційні залежності електропровідності композитів СПУад/ВНТ (рис. 4, крива 1) та СПУфор/ВНТ (рис. 4, крива 2) мають нелінійний характер. Для систем СПУад/ВНТ (рис. 4, крива 1) перколяційний перехід спостерігається при концентрації ВНТ вище 2,5 %. Це пов'язано з формуванням «неперервного» електропровідного кластера з ВНТ у зазначеному діапазоні концентрацій. Електропровідність при цьому зростає на 6 порядків від $2 \cdot 10^{-11}$ (для СПУад-0) до $1 \cdot 10^{-5}$ См/см (для СПУад/3% ВНТ).

Натомість, для систем СПУфор/ВНТ (рис. 4, крива 2) перколяційний перехід спостерігається при вмісті ВНТ 0,65%. Електропровідність для систем СПУфор/ВНТ зростає більше, ніж на 4 порядки від $4,5 \cdot 10^{-11}$ (для СПУфор-0) до $7,8 \cdot 10^{-7}$ См/см (для СПУфор/3% ВНТ).

Отже, для систем СПУфор/ВНТ перколяційний стрибок електропровідності спостерігається при суттєво нижчих концентраціях, ніж для систем СПУад/ВНТ. Такий ефект пов'язаний зі способом одержання композитів та порядком введення ВНТ в полі-

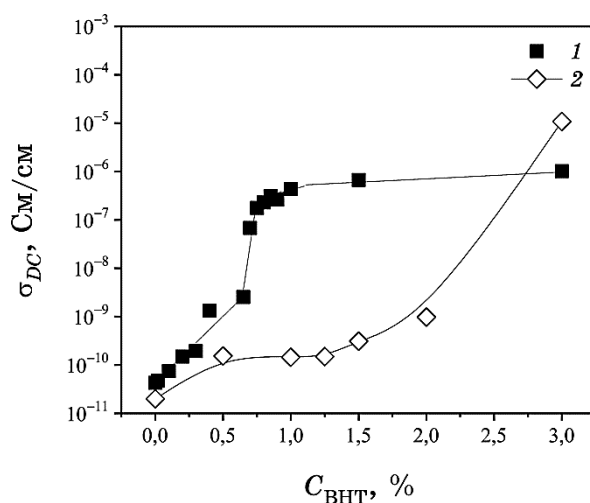


Рис. 4. Залежність електропровідності при постійному струмі від концентрації ВНТ для систем СПУ(ад)/ВНТ (1) та СПУ(фор)/ВНТ (2).⁴

мерну матрицю. А саме, у випадку одержання композитів на основі СПУфор дисперсія ВНТ вводиться *in situ* на стадії зшивання полімеру, що супроводжується швидким зростанням в'язкості реакційної маси та створенням стеричних перешкод між кластерами нанотрубок за рахунок формування полімерної сітки. Таким чином, суттєво уповільнюється процес вторинної агрегації ВНТ, що дає можливість одержати системи з більш рівномірним розподілом наповнювача. В той час як при формуванні СПУ через аддукт ВНТ агрегують більшою мірою за рахунок повільнішого утворення сітки полімеру.

В цей час при найбільшій з досліджуваних концентрації ВНТ (3%) значення електропровідності для систем СПУад/ВНТ є на 1,5 порядки вище, ніж для СПУфор/ВНТ. Можливим поясненням даного ефекту є те, що в системі зі значним ступенем агрегації наповнювача (СПУад/ВНТ) в даній області концентрацій переважають прямі контакти між частинками. В той час як для системи з більш рівномірним розподілом (СПУфор/ВНТ) тонкі прошарки матриці між частинками можуть перешкоджати проходженню струму.

Залежність коефіцієнтів теплопровідності (λ) для досліджуваних композитів від концентрації ВНТ наведено на рис. 5. Видно, що для композитів СПУад/ВНТ (рис. 5, крива 1) значення λ не суттєво зростають з додаванням ВНТ. Разом з тим, для СПУфор/ВНТ (рис. 5, крива 2) ця залежність має нелінійний характер. До концентрації ВНТ 0,7% теплопровідність систем майже не змінюється і знаходиться на рівні полімерної матриці. Даний ефект пов'язаний з тим, що в системах формується невелика кі-

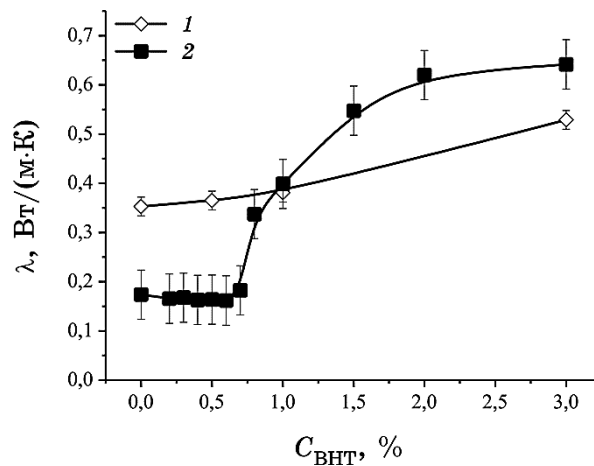


Рис. 5. Залежність коефіцієнта теплопровідності від концентрації ВНТ для систем СПУ(ад)/ВНТ (1) та СПУ(фор)/ВНТ (2).⁵

лькість вторинних агрегатів ВНТ, по яких відбувається основне перенесення фононів. Проте, вже при вмісті ВНТ 0,8% відбувається зростання значень λ , що пов'язано з вкладом більш теплопровідної фази ВНТ у загальну теплопровідність систем. При концентрації ВНТ 2–3% спостерігається вихід значень λ на плато ($\approx 0,6$ Вт/м·К). При концентраціях ВНТ до 1% рівень теплопровідності для СПУад/ВНТ вище, ніж для СПУфор/ВНТ.

Це також вказує на формування меншої кількості вторинних

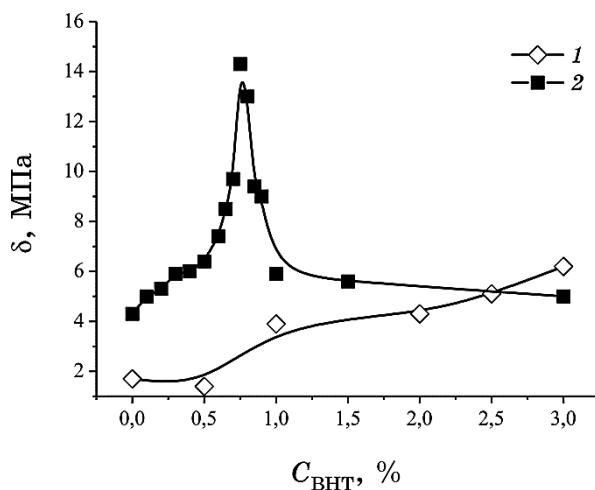


Рис. 6. Міцність на розрив для систем СПУад/ВНТ (1) та СПУфор/ВНТ (2).⁶

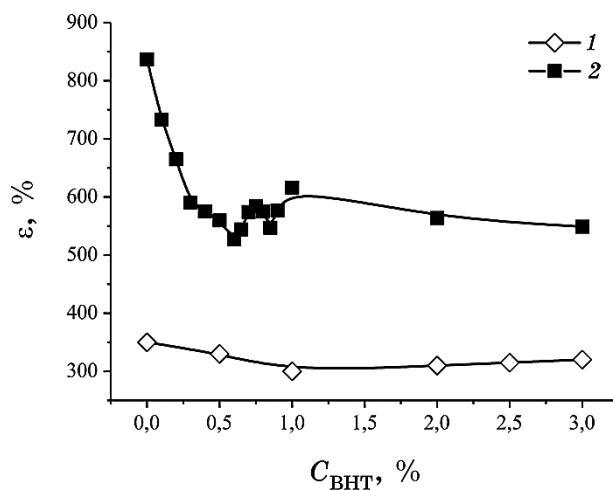


Рис. 7. Подовження при розриві для систем СПУад/ВНТ (1) і СПУфор/ВНТ (2).⁷

агрегатів ВНТ при меншому вмісті наповнювача у випадку формування СПУ через форполімер.

Також відомо, що введення ВНТ сприяє армуванню полімерних систем [13, 14]. Це залежить як від типу самого наповнювача, так і від полімерної матриці. Механічні властивості для систем СПУад/ВНТ та СПУфор/ВНТ наведено на рис. 6, 7.

Для систем СПУад/ВНТ значення міцності на розрив (δ) (рис. 6, крива 1) з додаванням ВНТ зростають від 1,7 МПа (для СПУад-0) до 6,2 МПа (для СПУад/3% ВНТ). Це пов'язано з армуванням поліуретанової матриці ВНТ [13, 14]. Проте, варто зазначити, що загальний рівень δ_p не високий. Це може бути зумовлено наявністю вторинних агрегатів ВНТ, які можуть виступати як механічні дефекти систем [14, 15].

Концентраційна залежність δ для систем СПУфор/ВНТ (рис. 6, крива 2) має нелінійний характер і проходить через максимум при 0,75% ВНТ. Така поведінка пов'язана з армувальним ефектом ВНТ до концентрації 0,75%. Вище зазначеної концентрації відбувається помітне зниження δ , що також пов'язано з утворенням агрегатів ВНТ, які виступають механічними дефектами матриці. Значення δ зростає від 4,3 МПа (для СПУфор-0) до 14 МПа (при вмісті ВНТ 0,5%).

Системи СПУад/ВНТ (рис. 7, крива 1) є менш еластичними у порівнянні з СПУфор/ВНТ (рис. 7, крива 2). Значення подовження при розриві (ϵ) СПУад/ВНТ при введенні ВНТ змінюються мало і знаходяться на рівні вихідної СПУад-0 (~350%). Для СПУфор/ВНТ введення ВНТ в матрицю веде до зниження значень ϵ (до 550%) (рис. 7, крива 2).

4. ВИСНОВКИ

Отже, спосіб синтезу сітчастого поліуретану та порядок введення вуглецевих нанотрубок в систему значною мірою впливають на розподіл наповнювача та властивості композитів. Так, були одержані композити на основі сітчастих поліуретанів, синтезованих двома способами (через аддукт та через форполімер), та вуглецевих нанотрубок. Показано, що для систем СПУфор/ВНТ спостерігаються нижчі значення стрибка електропровідності при перколяційному переході (0,65%) та вищі значення міцності на розрив (14 МПа), порівняно з відповідними значеннями для композитів на основі СПУад/ВНТ (вище 2,5% та 6 МПа).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. A. Eletskiy, A. A. Knizhnik, B. V. Potapkin, and Kh. M. Kenny, *Uspekhi*

- Fizicheskikh Nauk*, **185**, No. 3: 225 (2015) (in Russian).
2. M. H. Jomaa, K. Masenelli-Varlot, L. Seveyrat, L. Lebrun, M. C. Dib Jawhar, E. Beyou, and J. Y. Cavaillé, *Compos. Sci. Technol.*, **121**, No. 2: 1 (2015).
 3. T. Chen, L. Pan, M. Lin, B. Wang, L. Liu, Y. Li, J. Qiu, and K. Zhu, *Polym. Test.*, **47**, No. 3: 4 (2015).
 4. M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, and M. Chitsazzadeh, *Polym. Test.*, **30**, No. 5: 548 (2011).
 5. D. S. Bangarusampath, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, J. K. W. Sandler, D. Garray, and M. S. P. Shaffer, *Chem. Phys. Lett.*, **482**, No. 8: 105 (2009).
 6. D. C. Davis, J. W. Wilkerson, J. Zhu, and V. G. Hadjiev, *Compos. Sci. Technol.*, **71**: 1089 (2011).
 7. B. Fernández-d'Arlas, U. Khan, L. Rueda, L. Martin, J. A. Ramos, J. N. Coleman, M. L. González, A. Valea, I. Mondragon, M. A. Corcuera, and A. Eceiza, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, No. 2: 235 (2012).
 8. H. Jin Yoo, Y. Chae Jung, N. Gopal Sahoo, and J. Whan Cho, *J. Macromol. Sci. Part B*, **45**, No. 4: 441 (2006).
 9. H. Xia and M. Song, *Soft Matter.*, **1**, No. 5: 386 (2005).
 10. S. Jiang, Q. Li, Y. Zhao, J. Wang, and M. Kang, *Compos. Sci. Technol.*, **110**: 87 (2015).
 11. *Izotsianaty. Metod Opredeleniya Massovoy Doli Izotsianatnykh Grupp. Tekhnicheskie Usloviya* (Dzerzhinskiy Filial GIAP: 1989) (in Russian).
 12. *GOST 14236-81. Plyonki Polimernyye. Metod Ispytaniya na Rastyazhenie*, (Moscow: Gos. Kom. po Standartam: 1981) (in Russian).
 13. S. Guo, C. Zhang, W. Wang, T. Liu, W.C. Tjiu, C. He, and W.-D. Zhang, *Polym. Polym. Compos.*, **16**, No. 8: 501 (2008).
 14. W. Chen, X. Tao, and Y. Liu, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, No. 15: 3029 (2006).
 15. M. Wong, M. Paramsothy, X.J. Xu, Y. Ren, S. Li, and K. Liao, *Polymer*, **44**, No. 25: 7757 (2003).

¹*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48 Kharkivs'ke Shose,
02160 Kyiv, Ukraine*

²*V. O. Sukhomlyns'ky Mykolayiv National University,
Nikols'ka Str. 24,
54030 Mykolayiv, Ukraine*

³*Charles University in Prague,
V Holešovičkách 2, Prague 8,
CZ-18000 Prague, Czech Republic*

¹ Fig. 1. The synthesis of the adduct based on TDI and TMP.

² Fig. 2. The synthesis of prepolymer based on PPG and TDI.

³ Fig. 3. The reaction of the cross-linking of the prepolymer; fragment of cross-linkage of CPU.

⁴ Fig. 4. The dependence of electrical conductivity on the CNTs content for the CPU(ad)/CNT (1) and CPUprep/CNT (2) systems.

⁵ Fig. 5. The dependence of thermal conductivity coefficient on the CNTs content for the CPU(ad)/CNT (1) and CPUprep/CNT (2) systems.

⁶ Fig. 6. The tensile strength for the CPU(ad)/CNT (1) and CPUprep/CNT (2) systems.

⁷ Fig. 7. The elongation at break for the CPU(ad)/CNT (1) and CPUprep/CNT (2) systems.