

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНА НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Научно исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н.Севченко» Белорусского государственного университета.  
Минск, Республика Беларусь. lab\_dozator@mail.ru

Разработана технология *IN SITU* синтеза эластомерного полиуретанового композита. Анализ спектров ИК и фотолюминесценции композитов показал, что присутствие в полиуретановой композиции таунита, шунгита и или их смесей при формировании полимерной матрицы сказывается на межмолекулярных и межфазных взаимодействиях полиуретана, что в свою очередь приводит к изменению электрофизических свойств композита. Показано, что концентрационная зависимость электропроводности композита носит пороговый характер. По сравнению с не наполненным полиуретаном электропроводность композита увеличивается на 5 порядков при суммарной концентрации наполнителя (таунит-МД + шунгит) в интервале  $\approx 0,06 \div 5,83\%$  масс.

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам нанокомпозитов на основе полимеров, изучению влияния наночастиц на их структуру и электрофизические свойства. При создании полимерного нанокомпозитного материала одним из основных условий обеспечения высоких значений функциональных свойств является обеспечение равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице и агрегативной устойчивости, образующейся композиции.

В НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ разработана лабораторная технология *IN SITU* синтеза эластомерного полиуретанового композита, согласно которой наполнитель добавляли в полиольный компонент (А), перемешивали механической мешалкой, затем в полученную композицию при интенсивном перемешивании вводили изоцианатный компонент Б (на основе дифенилметандиизоцианата). В качестве наполнителей использовали шунгит и смеси шунгит+таунит-МД. Полное отверждение композиции завершалось через  $\sim 24$  часа при комнатной температуре. Для дезинтеграции нанотрубок и равномерного объемного распределения их в полимере использовали как хлористый метилен при концентрации таунита-МД  $(0,06 \div 0,5)\%$  масс., так и шунгит при концентрации таунита-МД  $(0,5 \div 1,0)\%$  масс.

Шунгит (производитель ТОО "ГРК «Коксу»", Казахстан) природный минерал, состоящий преимущественно из силицидов, смеси углеродных нанотрубок и фуллеренов в формах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , при содержании до 90% частиц с размером  $< 20$  мкм.

Таунит-МД (производитель ООО «НаноТехЦентр», Тамбов) - коаксиальные многослойные углеродные нанотрубки: наружный диаметр 30-80 нм, длина более 20 мкм, насыпная плотность  $0,03 \div 0,05$  г/см<sup>3</sup>.

Электрофизические свойства композитов полиуретана исследовали на электрометре Keithley 6517В с приставкой для измерения сопротивления пластин диэлектриков (Model 8009 Resistivity Test Chamber) при напряжении 100, 200 и 1000В.

Анализ результатов показал:

- величина электропроводности композита при увеличении напряжения в 10 раз практически не изменяется (рисунок 1А);
- при содержании в композите до 1% шунгита электропроводность материала повышается  $\sim$  в 5 раз, но дальнейшее увеличение концентрации шунгита приводит к снижению электропроводности (рисунок 1А).
- введение в полиуретан смеси наполнителей: таунит  $(0,05 \div 1)\%$  +  $(1 \div 5)\%$  шунгита позволяет повысить электропроводность композита в  $10^5$  раз, однако увеличение концентрации шунгита выше 10% (в смесях с таунитом) сопровождается снижением электропроводности композита (рисунок 1Б) вплоть до значений характерных для не наполненного полиуретана.

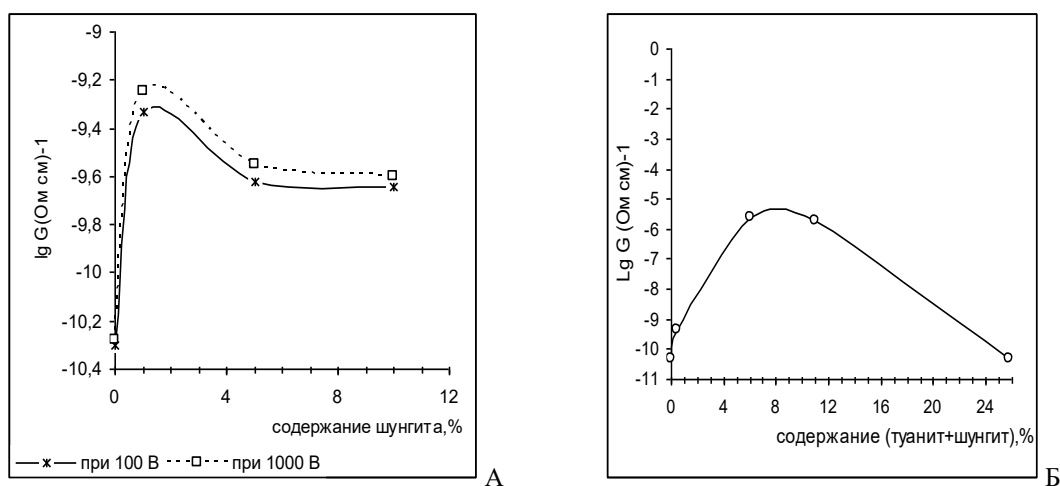


Рисунок 1 – Влияние концентрации наполнителя на электропроводность композита

Свойства полимеров определяются не только химическим составом макромолекул, взаимным расположением и строением функциональных групп, разной энергией взаимодействия между ними, но и сложной надмолекулярной структурой. В состав макромолекул полиуретана входят как нуклеофильные концевые  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{OH}$  группы, так и фрагменты олигоэфира  $\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ , дифениметандиизоцианата  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ , соединенных между собой уретановыми  $\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ , аллофанатными  $\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  и др. группами.

Для выяснения влияния наполнителей на структуру полиуретана исследованы ИК спектры композитов НПВО в области  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  (Фурье-спектрофотометр Bruker-Vertex-70 с разрешающей способностью  $2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Наиболее существенные изменения в ИК спектрах композитов наблюдаются в области  $1300-1450 \text{ cm}^{-1}$  (рисунок 2). Известно, что в этой области проявляются маятниковые, крутильные и веерные колебания групп  $\text{CH}_2$  структурного фрагмента  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)-$  полиуретана [1].

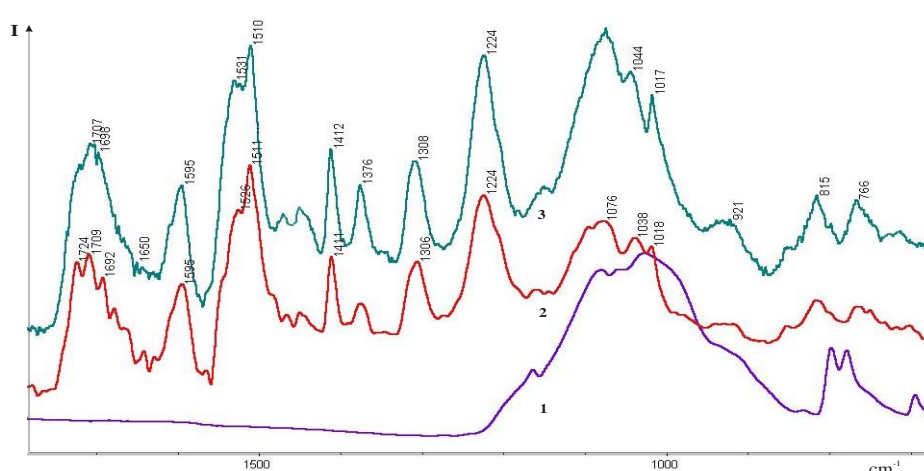


Рисунок 2 – Спектры НПВО:

1 – шунгит; 2 – исходный полиуретан; 3 – полиуретановый композит с 25 % шунгита

Изменение надмолекулярной структуры полиуретана при введении наполнителей, подтверждается ростом соотношения интенсивностей полос при  $1365$  и  $1410 \text{ cm}^{-1}$ . В качестве внутреннего стандарта служила полоса при  $1411 \text{ cm}^{-1}$  (ее интенсивность не зависит от вида наполнителя), которая относится к характеристичным колебаниям  $\text{CH}_2$  групп, в то время как пиковая интенсивность полосы при  $1375 \text{ cm}^{-1}$  чувствительна к дисперсности наполнителя. Отношение пиковой интенсивности данной полосы к интенсивности стандартной полосы для исследованных композитов составляло 0,7, а исходного полимера – 0,5.

Спектры фотолюминесценции регистрировали при комнатной температуре, на установке Cary Eclipse (Agilent) с ФЭУ R3896 в качестве фотоприемника и возбуждении при 280 нм.

Как видно из рисунка 3, в исходном полиуретане и в образцах композита с 20%, 40% и 50% шунгита наблюдается: сложная интенсивная полоса с максимумом при 386 нм и малоинтенсивная полоса при 750 нм, причем с увеличением концентрации шунгита в композите интенсивность этих полос снижается. В образцах композита: с 0,06 %<sub>масс.</sub> таунита, (таунита 0,5%+1% шунгита) и 3% шунгита полоса полиуретана с максимумом при 386 нм смещается в коротковолновую область к 334 нм, появляется полоса 644 нм, а интенсивность обеих полос возрастает с увеличением концентрации наполнителя.

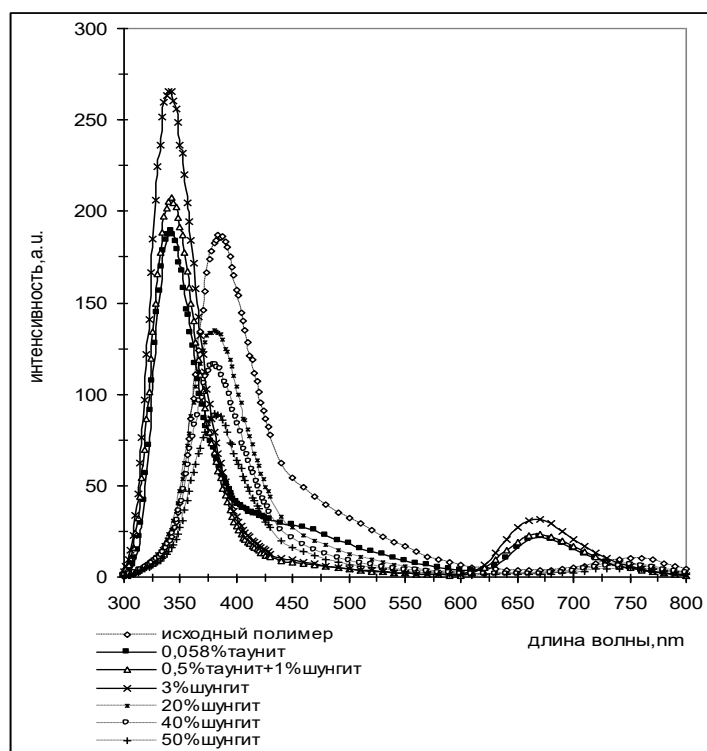


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции полиуретановых композитов

Анализ спектров ИК и фотолюминесценции полиуретановых композитов показал, что присутствие в полиуретановой композиции таунита, шунгита и или их смесей на стадии формирования полимерной матрицы сказывается на изменении межмолекулярных и межфазных взаимодействий в полиуретане, что в свою очередь приводит к изменению электрофизических свойств композитов. Для образцов композита, у которых наблюдается сдвиг основной полосы полиуретана от 386 нм к 334 нм и появляется новая полоса при 644 нм, характерно повышение электропроводности в  $10^5$  раз в сравнении с не наполненным полиуретаном. Концентрационная зависимость электропроводности композита носит пороговый характер, значения порога перколяции для исследованных композитов находятся в пределах суммарной концентрации нанонаполнителя (таунит+шунгит) 0,06 – 5,83 %<sub>масс.</sub>

#### Список литературы

1. Ксенофонтов, М.А. Межфазные взаимодействия пенополиуретановых систем с неорганическими наполнителями [Текст] / М.А. Ксенофонтов и др. //Полимерные материалы и технологии, 2016, Т. 2, № 2, С. 49-53