

УДК 678.8

Комаров Ф.Ф., Ксенофонтов М.А., Кривошеев Р.М., Островская Л.Е., Мильчанин О.В.

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 оказывается 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 ~ 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/см³.

Электрофизические свойства композитов полиуретана исследовали на электрометре Keithley 6517B 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($0,05 \div 1\%$ _{масс.}) + (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.

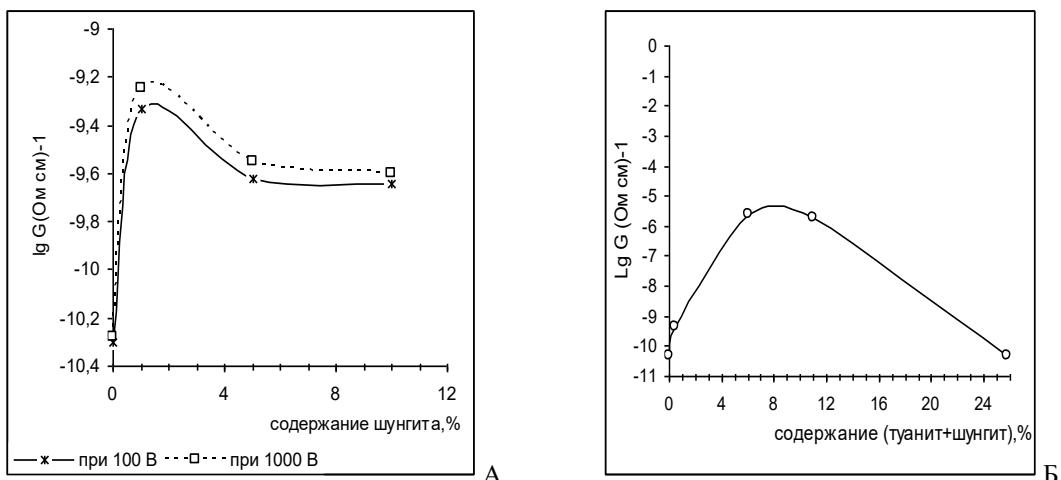


Рисунок 1 – Влияние концентрации наполнителя на электропроводность композита

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 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-2}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$, дифениметандиизоцианата *c1ccccc1Cc2ccccc2, 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 cm^{-1} (Фурье-спектрофотометр Bruker-Vertex-70 с разрешающей способностью 2 cm^{-1}).

Наиболее существенные изменения в ИК спектрах композитов наблюдаются в области 1300–1450 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].

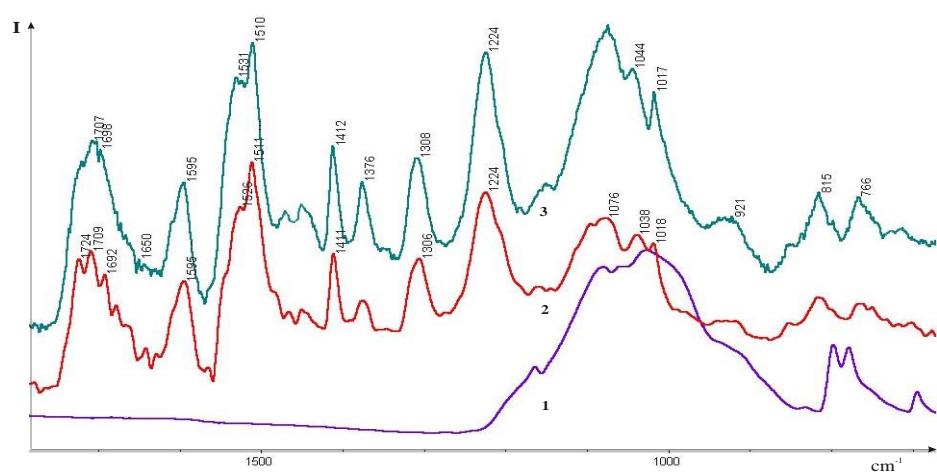


Рисунок 2 – Спектры НПВО:
1 – шунгит; 2 – исходный полиуретан; 3 – полиуретановый композит с 25 % шунгита

Изменение надмолекулярной структуры полиуретана при введении наполнителей, подтверждается ростом соотношения интенсивностей полос при 1365 и 1410 cm^{-1} . В качестве внутреннего стандарта служила полоса при 1411 cm^{-1} (ее интенсивность не зависит от вида наполнителя), которая относится к характеристическим колебаниям CH_2 групп, в то время как пикивая интенсивность полосы при 1375 cm^{-1} чувствительна к дисперсности наполнителя. Отношение пикивой 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 %_{масс.} 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.

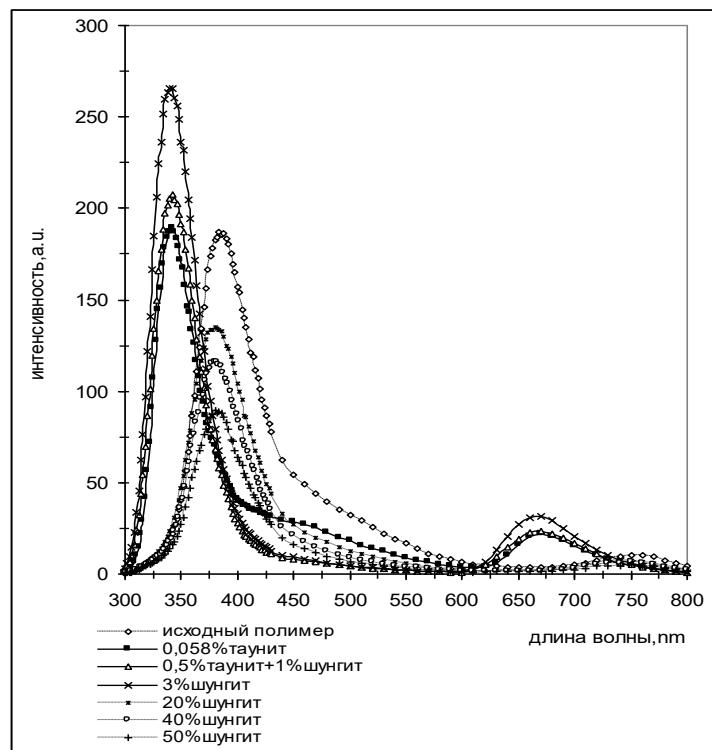


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции полиуретановых композитов

Анализ спектров ИК и фотолюминесценции полиуретановых композитов показал, что присутствие в полиуретановой композиции таунита, шунгита и или их смесей на стадии формирования полимерной матрицы оказывается 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 переколяции для исследованных композитов находятся в пределах суммарной концентрации нанонаполнителя (таунит+шунгит) 0,06 – 5,83 %_{масс.}

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