

УДК: 678.8

**Бобкова Е.Ю., Ксенофонтов М.А., Комаров Ф.Ф.,
Островская Л.Е., Меньяйлова Д.Н., Шундалов М.Б.**

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВОГО КОМПОЗИТА

Производство полиуретанов (ПУ) – в настоящее время одна из наиболее динамично развивающихся отраслей промышленности, что связано с возможностью получения на их основе разнообразных технически ценных материалов. Тем не менее, широкому использованию полиуретанов, являющихся диэлектриками, препятствует их низкая электропроводность, способствующая накоплению статического электричества. Это повышает риск возникновения пожаров и является возможной причиной нарушения работы электронного оборудования. Использование в качестве наноразмерных наполнителей углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет создавать полимерные композиты с существенно улучшенными физико-механическими характеристиками. Причем даже небольшие добавки УНТ (1-2 %, а иногда и на уровне 0,1-0,3 %) значительно увеличивают модуль упругости и разрывную прочность полимера с одновременным увеличением теплопроводности и электропроводности композита. Однако создание таких композитов сопровождается рядом проблем, вызванных большой удельной поверхностью УНТ и их склонностью к образованию агломератов. В связи с тем, что полиуретаны относятся к сшитым полимерам (не плавятся и не растворяются) наиболее подходящим способом получения композитов на их основе является совместная (*in situ*) поликонденсация.

Используя данный способ получения композита, разработана лабораторная технология и получены образцы эластомерного полиуретанового композита. В качестве связующего использовали литьевой двухкомпонентный полиуретановый компаунд Адваформ, изделия из которого производят при комнатной температуре смешиванием компонента А (олигоэфирный компонент) и компонента Б (изоцианатный компонент), в соотношении по весу 1:1. В качестве наполнителя использовали таунит-МД (нанотрубки). Для снижения агрегации наночастиц, наполнитель разбавляли хлористым метиленом (смешивание в жидкой фазе) или шунгитом (смешивание порошков). По разработанной технологии ультрадисперсные наполнители вводили (при перемешивании механической мешалкой) в компонент А, затем добавляли в полученную промежуточную композицию компонент Б, реакционную смесь выливали в открытую форму, где осуществлялась реакция поликонденсации, процесс образования композита завершается в течение 24 часов при комнатной температуре.

Для направленного синтеза высокоэффективных полимерных материалов необходимо развитие представления о физико-химических процессах формирования микро- и макромолекулярной структуры. Ранее [1] для выяснения влияния наполнителей на структуру полиуретана исследованы ИК спектры (ИКС) НПВО композитов в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (Фурье-спектрофотометр Bruker-Vertex-70 с разрешающей способностью 2 см^{-1}) и спектры фотолюминесценции при комнатной температуре (установка Cary Eclipse (Agilent) с ФЭУ R3896 в качестве фотоприемника и возбуждении при 280 нм). Электропроводность образцов композита исследовали с помощью электрометра Keithley 6517В с приставкой Model 8009 Resistivity Test Chamber при напряжении 100, 200 и 1000 В.

Анализ ИКС и фотолюминесценции композитов показал, что присутствие в полиуретановой композиции таунита, шунгита 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. Концентрационная зависимость электропроводности композита носит пороговый характер, значения порога перколяции для исследованных композитов находятся в пределах суммарной концентрации нанонаполнителя (таунит+шунгит) $0,06 - 5,83\%_{\text{масс.}}$.

Анализ спектров фотолюминесценции позволил установить, что в спектрах композитов с концентрацией смеси наполнителя (таунит-МД +шунгит) от $0,058\%$ до 10% основная полоса полиуретана (386 нм) смещается к 334 нм , а мало интенсивная полоса от 750 к 644 нм при росте интенсивности обеих полос (в указанном интервале концентрации наполнителя). Однако, увеличение концентрации (шунгита) выше 10% приводит к смещению полосы 334 нм обратно к 386 нм , характерной для исходного полиуретана. Интенсивность полос (386 и 644) снижается с увеличением концентрации шунгита в композите.

Анализ электросопротивления композитов с наполнителями (смесь таунит-МД + 10% шунгита) показал, что при увеличении количества шунгита в композите в пределах $1-10\%$ сопротивление композита, снижается почти на 5 порядков (от 10^{10} до 10^5 Ом/см). Однако при дальнейшем увеличении концентрации шунгита в полимерном материале наблюдается рост сопротивления вплоть до значений характерных для исходного полиуретана (без наполнителей).

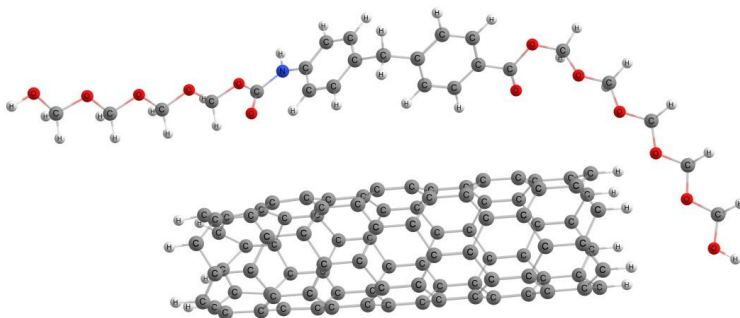
Известно, что электронная структура УНТ чувствительна к локальному окружению. Исследования зонной

структуры УНТ, допированной калием, методом DFT [2] показали, что характеристические длины связей при допировании изменяются, в результате чего спектры допированной и не допированной трубок сильно отличаются. Допирование УНТ атомами калия вызывает ее переход в металлическое состояние. Можно предположить, что взаимодействие с поверхностью нанотрубки молекулы полимера также приводит к изменению его электронной структуры и к изменению квантовых характеристик самой нанотрубки.

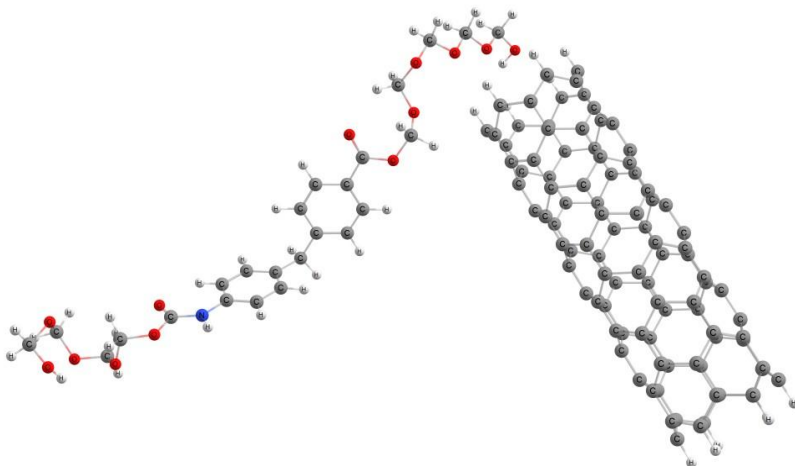
Квантовохимическим методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программы GAMESS-US проведено моделирование системы фрагмент молекулы полиуретана – нанотрубка. Моделирование проводили в приближении CAM-B3LYP/ + cc-pVDZ. Предварительно выполнены квантовохимические расчеты равновесных структур фрагмента ППУ и нанотрубок – ахиральных ((0,4) и (4,4)) и хиральных ((2,4) и (4,2)). Исходные модели представляли собой фрагмент полимерной цепи с расположенной вдоль нее нанотрубкой. В качестве граничных условий использовали насыщение атомами водорода связей атомов углерода, находящихся на концах нанотрубок. Оптимизация геометрии приводила к повороту фрагмента полимера, с расположением его со стороны открытого конца нанотрубки (рисунок).

Для изолированной молекулы, представляющей собой фрагмент полимерной цепи, значение HOMO-LUMO зазора составило 4,63 эВ, что характерно для изоляторов. Для полупроводниковых нанотрубок (2,4) и (4,2) получены значения 0,61 и 0,88 эВ соответственно (для большинства нанотрубок различной хиральности данное значение не превышает 1 эВ). Анализ результатов расчета системы фрагмент полимера – нанотрубка показал, что для всех случаев происходит понижение значений энергетического

зазора HOMO-LUMO по сравнению с исходным фрагментом. Рассчитанные значения в этом случае находятся в диапазоне 2,05–3,49 эВ.



a)



б)

Рисунок – Фрагмент ППУ – нанотрубка: *a)* исходная, *б)* оптимизированная геометрия

Известно, что ширина запрещенной зоны УНТ, которая определяется значением НОМО-LUMO зазора, является монотонно спадающей функцией радиуса нанотрубки ($\Delta E=1/R$), поэтому можно ожидать, что расчеты систем фрагмент полимера – УНТ для большего радиуса нанотрубок будут приводить к еще меньшим значениям ширины НОМО-LUMO зазора. Учитывая вышесказанное логично предположить, что за увеличение проводимости композиционного материала могут отвечать как сами нанотрубки, так и сверхмолекулярные структуры, образованные взаимодействием полимер – нанотрубка.

[1] Ксенофонов М.А., Комаров Ф.Ф., Островская Л.Е., Васильева В.С. Эластомерный полиуретан с углеродными нанотрубками // Сборник статей X Международной научной конференции “Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах”, Минск, 2018, С. 30–35.

[2] Горбочев Е.В., Киселев М.Г. Колкер А.М. Фомина Н.А. / Влияние нанотрубок различной хиральности на структуру растворителя // Журн. Физич. Химии 2012, Т.86, №8, с. 1411–1416.