

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

¹Власов Р.Р.*, ¹Рябов С.А., ²Бузаева М.В.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

²Ульяновский государственный технический университет

*vlasovruslan.hs@yandex.ru

Получена серия полиуретановых покрытий при использовании функционализированных многослойных углеродных нанотрубок (фМУНТ) с различной химической модификацией поверхности. Проанализировано влияние добавок на физико-механические и эксплуатационные характеристики синтезированных материалов. На основании полученных результатов установлено, что введение МУНТ в композицию для получения полиуретановых покрытий способствует существенному улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик итоговых материалов.

Ключевые слова: полиуретановые покрытия, функционализированные многослойные углеродные нанотрубки (фМУНТ), эксплуатационные характеристики, прочность на разрыв, износостойкость.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE POLYURETHANE COATINGS MODIFIED WITH FUNCTIONALIZED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

¹Vlasov R.R., ¹Ryabov S.A., ²Buzaeva M.V.

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

²Ulyanovsk State Technical University

A series of polyurethane coatings was obtained using functionalized multilayer carbon nanotubes (fMWCNTs) with various chemical surface modifications. The effect of additives on the physical-mechanical and operational characteristics of the synthesized materials was studied. Based on the results obtained, the introduction of fMWCNTs into the composition for obtaining polyurethane coatings contributes to a significant improvement in the physical-mechanical and operational characteristics of the resulting materials.

Keywords: polyurethane-polyacrylate coatings, functionalized multiwalled carbon nanotubes (fMWNTs), performance characteristics, tensile strength, wear resistance.

Введение

В современном мире полимеры нашли множество применений в повседневной жизни человека. Одним из самых крупнотоннажных полимеров является полиуретан. Полиуретаны представляют собой универсальный класс полимеров, структура и свойства которых могут быть подобраны в зависимости от каждого отдельно взятого применения [1]. В частности, полиуретановые покрытия демонстрируют хорошее сочетание эстетических, физико-механических и эксплуатационных характеристик [2-4]. Они широко применяются в морской [5], текстильной [6] и медицинской [7] промышленности.

Тем не менее, в связи с наличием постоянно возрастающих требований, предъявляемых к свойствам подобных полиуретановых материалов, актуален вопрос улучшения их характеристик. Одним из наиболее перспективных путей решения данной задачи является синтез нанокomпозиционных материалов. Существует множество различных нанопополнителей, на фоне которых особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальной совокупностью свойств и завоевывающие все больший интерес как в научной, так и в промышленной сферах [8]. УНТ обладают сверхвысокой прочностью на растяжение, высоким аспектным соотношением, высокой термостабильностью и проводимостью [9-14]. Отмечается, что введение УНТ способствует повышению механической прочности и увеличению стойкости к истиранию композиционных покрытий [15]. Отмечается, что введение МУНТ в рецептуры для получения полимерных покрытий повышает коррозионную стойкость итоговых материалов [16, 17].

Важно отметить возникающую при использовании УНТ проблему агломерации, ограничивающую широко применение данных добавок [18, 19]. Распределение УНТ по полиольной композиции затруднено, поскольку высокие поверхностная энергия, аспектное соотношение и Ван-дер-Ваальсовы силы способствуют самоагломерации [9, 10]. Отмечается, что подходящая химическая модификация нанонаполнителя способствует облегчению их взаимодействия с полимерными цепями и предотвращает агломерацию [20].

В рамках данного исследования предлагается решение данных проблем посредством химической функционализации поверхности многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) метилдиэтаноломином и триэтаноломином и последующего ультразвукового диспергирования последних в полиольной композиции. Исследовано влияние содержания МУНТ на физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых покрытий.

Экспериментальная часть

Для получения нанокomпозиционных полиуретановых покрытий использовалась модельная композиция гидроксил-функциональных полиэфирных смол на основе оксида этилена и полиметакриловой кислоты, а также алифатического полиизоцианата. Использованные при выполнении работы функционализированные (метилдиэтаноломином (МДЭА) и триэтаноломином (ТЭА)) и нефункционализированные многослойные углеродные нанотрубки были получены от представителей Ульяновского государственного технического университета. Средняя длина используемых МУНТ составляет 1–10 мкм, внешний диаметр 40–60 нм, внутренний диаметр 10–30 нм, общее количество примесей <2 %, степень функционализации <4 %.

Введение фМУНТ в полиэфирную композицию производили при помощи ультразвукового диспергатора Инлаб И100-6/4, оборудованного ультразвуковым генератором И10-2.0 при частоте 22,5 кГц с мощностью 2000 Вт.

Далее в пластиковый стакан объемом 100 см³ помещали необходимые навески полиольного и изоцианатного компонентов, после чего композиция перемешивалась в течение трех минут при помощи автоматического смесителя. Впоследствии полученную реагирующую смесь выливали на фторопластовую форму в виде тонких пленок. Извлекались из формы полученные образцы через 24 часа.

Физико-механические характеристики (разрывное напряжение, удлинение при разрыве) полученных покрытий определяли на разрывной машине Roell/Zwick Z005 при скорости растяжения 10 мм/мин. Испытания производили на образцах размером 100×10×1 мм.

Эксплуатационные характеристики (стойкость к истиранию) определяли на ротационном абразиметре Taber 5135, оборудованном абразивными роликами Calibrase CS-10, при скорости вращения платформы 60 об./мин. Испытания производили на образцах размером 100×100×1 мм.

Приводимые в публикации данные являются средними, рассчитанными по результатам анализов семи образцов каждой из исследуемых рецептур нанокomпозиционных полиуретановых покрытий.

Результаты и обсуждение

Данные о влиянии рассматриваемых добавок функционализированных и нефункционализированных МУНТ на физико-механические свойства полученных нанокomпозиционных полиуретановых покрытий представлено в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики исследуемых покрытий

Тип функционализации МУНТ (стандарт)	ω (МУНТ), %	σ , МПа	δ , %
Нефункционализированные	0	12,13	16,02
	0,001	14,27	20,11
	0,005	15,34	24,48
	0,01	17,61	25,40
	0,05	20,53	31,19
МДЭА	0,001	13,81	22,84
	0,005	17,01	29,05
	0,01	21,09	45,17
	0,05	25,74	54,80
ТЭА	0,001	15,21	21,42
	0,005	19,25	37,31
	0,01	25,11	56,82
	0,05	29,20	69,01

Таким образом, отмечаются тенденции к увеличению значения разрывного напряжения и удлинения при разрыве с увеличением содержания МУНТ в образце. Более наглядно эти зависимости представлены на рис. 1 и 2.

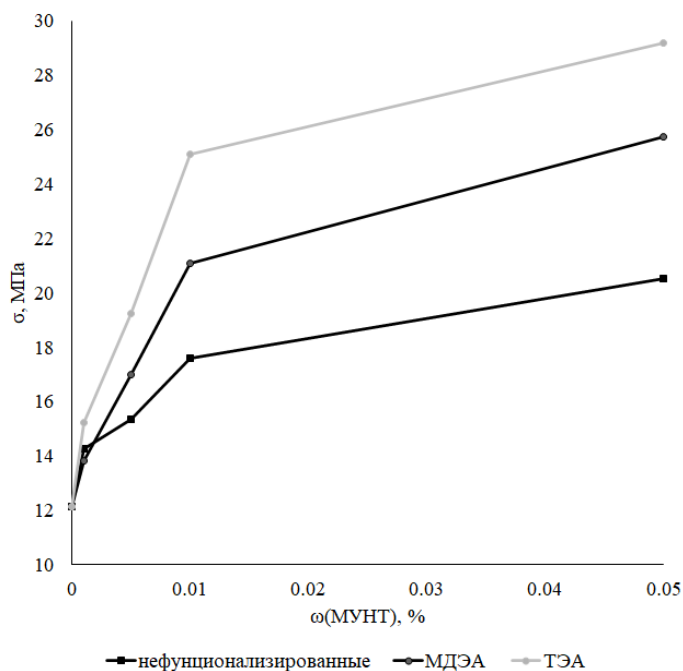


Рис. 1. Зависимость разрывного напряжения от МУНТ в образце

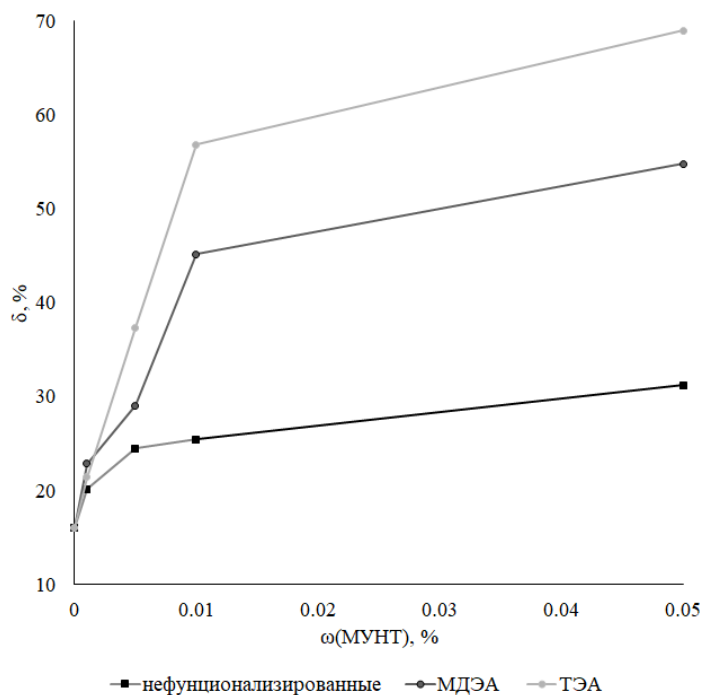


Рис. 2. Зависимость удлинения при разрыве от содержания МУНТ в образце

Из представленных данных следует, что разрывное напряжение и удлинение при разрыве увеличиваются по мере увеличения содержания МУНТ в образце. При этом эффект, оказываемый нанотрубками, усиливается в зависимости от типа функционализации: нефункционализованные < МДЭА < ТЭА. Судя по всему, в данном случае ключевую роль играет количество содержащихся на поверхности МУНТ гидроксильных групп, потенциально способных к взаимодействию в ходе процесса смешения с изоцианатным компонентом.

Результаты испытания полученных покрытий на стойкость к истиранию представлены в табл. 2.

Таблица 2

Стойкость полученных покрытий к истиранию

Тип функционализации МУНТ	$\omega(\text{МУНТ}), \%$	Среднее значение показателя износа, мг/1000 циклов
(стандарт)	0	92,13
Нефункционализованные	0,05	69,21
МДЭА	0,05	66,74
ТЭА	0,05	64,18

Таким образом, среднее значение показателя износа полученных покрытий изменяется в соответствии с выявленной ранее тенденцией, уменьшаясь при увеличении количества гидроксильных групп на поверхности МУНТ.

Заключение

В рамках данного исследования изучалось влияние добавок функционализированных метилдиэтанолмином и триэтанолмином, а также нефункционализованных многослойных углеродных нанотрубок на разрывное напряжение, удлинение при разрыве и стойкость к истиранию композиционных полиуретановых покрытий.

1. Показано, что покрытия, полученные с использованием рассматриваемых добавок, характеризовались значительным увеличением разрывного напряжения, удлинением при разрыве и стойкостью к истиранию при увеличении содержания МУНТ. В случае композиции с добавкой ТЭА-МУНТ в количестве 0,05 масс. %, данные показатели увеличились на 240, 430 и 30 % соответственно.

2. Выявлена тенденция к улучшению характеристик полученных покрытий в зависимости от типа функционализации МУНТ. Судя по всему, ключевую роль в данном случае играет количество гидроксильных групп на поверхности МУНТ. Таким образом, с увеличением числа потенциально способных к взаимодействию гидроксидов локализованных на поверхности нанотрубок, возрастает качество дисперсии МУНТ в формирующемся полимере и количество химических связей типа «МУНТ-полимер».

На основании полученных данных добавка функционализированных многослойных углеродных нанотрубок является весьма эффективным способом улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик полиуретановых покрытий. Таким образом, можно ожидать, что подобные композиционные материалы в перспективе будут использованы в промышленности.

Библиография

- Engels H.W., Pirkl H.-G., Albers R., Albach R.W., Krause J., Hoffmann A., Casselmann H., Dormish J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52, N 36. P. 9422–9441.
- Cheng Z., Li Q., Yan Z., Liao G., Zhang B., Yu Y., Yi C., Xu Z. Design and synthesis of novel aminosiloxane crosslinked linseed oil-based waterborne polyurethane composites and its physicochemical properties // *Prog. Org. Coat.* 2019. V. 127. P. 194–201.
- Zhang Y., Maxted J., Barber A., Lowe C., Smith R. The durability of clear polyurethane coil coatings studied by FTIR peak fitting // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98, N 2. P. 527–534.
- Wang X., Hu J., Li Y., Zhang J., Ding Y. The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings // *J. Fluorine Chem.* 2015. V. 176. P. 14–19.
- Ma C., Zhang W., Zhang G., Qian P.-Y. Environmentally friendly antifouling coatings based on biodegradable polymer and natural antifoulant // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5, N 7. P. 6304–6309.
- Wang C., Ma C., Mu C., Lin W. Tailor-made zwitterionic polyurethane coatings: microstructure, mechanical property and their antimicrobial performance // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 27522–27529.
- Wang C., Yi Z., Sheng Y., Tian L., Qin L., Ngai T., Lin W. Development of a novel biodegradable and anti-bacterial polyurethane coating for biomedical magnesium rods // *Mater. Sci. Eng., C.* 2019. V. 99. P. 344–356.

8. Lukawski D., Lekawa-Raus A., Lisiecki F., Koziol K., Dudkowiak A. Towards the development of superhydrophobic carbon nanomaterial coatings on wood // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 125. P. 23–31.
9. Lee C.J., Park J., Kang S.Y., Lee J.H. Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 326, N 1. P. 175–180.
10. Calvert P. Nanotube composites: a recipe for strength // *Nature.* 1999. V. 399. P. 210–211.
11. Song H., Qi H., Li N., Zhang X. Tribological behaviour of carbon nanotubes/polyurethane nanocomposite coatings // *Micro Nano Lett.* 2011. V. 6, N 1. P. 48–51.
12. Shen W., Feng L., Liu X., Luo H., Liu Z., Tong P., Zhang W. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 90. P. 139–146.
13. Li G., Feng L., Tong P., Zhai Z. The properties of MWCNT/polyurethane conductive composite coating prepared by electrostatic spraying // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 90. P. 284–290.
14. Ge J.J., Hou H., Li Q., Graham M.J., Dreiner A., Reneker D.H., Harris F.W., Cheng S.Z.D. Assembly of well-aligned multi walled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: electrospun composite nanofiber sheets // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126, N 48. P. 15754–15761.
15. Chen W.X., Li F., Han G., Xia J.B., Wang L.Y., Tu J.P., Xu Z.D. Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composite // *Tribol. Lett.* 2003. V. 15. P. 27–278.
16. Song D., Yin Z., Liu F., Wan H., Gao J., Zhang D., Li X. Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 110. P. 182–186.
17. Gu B.-E., Huang C.-Y., Shen T.-H., Lee Y.-L. Effects of multiwall carbon nanotube addition on the corrosion resistance and underwater acoustic absorption properties of polyurethane coatings // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 121. P. 226–235.
18. Li J., Wong P.-S., Kim J.-K. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets // *Mater. Sci. Eng., A.* 2008. V. 483, N 1. P. 660–663.
19. Gojny F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study // *Compos. Sci. Technol.* 2005. V. 65, N 15–16. P. 2300–2313.
20. Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schulte K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 370, N 5–6. P. 820–824.