

23. Petersen N. M. How do lipases and esterases work: the electrostatic contribution / N. M. Petersen, P. Fojan, S. B. Petersen // J. Biotechnol. – 2001. – Vol. 85. – P. 115–147.
24. Laszlo K. Analysis of active sites on synthetic carbon surface by various methods / K. Laszlo, K. Josepovits, E. Tombacz // Analytical Science. – 2001. – Vol. 17. – P. 1741–1744.
25. Lipase supported on granular activated carbon and activated carbon cloth as a catalyst in the synthesis of biodiesel fuel / J. K. Naranjo, A. Cyrdoba, L. Giraldo [et al.] // J. Mol. Catal. B : Enzymatic. – 2010. – Vol. 66. – P. 166–171.
26. Quiros M. Influence of the support surface properties on the protein loading and activity of lipase/mesoporous carbon biocatalysts / M. Quiros, A. M. Garcia, M. A. Montes-Moran // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 406–415.

Дабіжа А. А., Войтко К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т.

## ЛІПАЗОПОДІБНА АКТИВНІСТЬ НАНОПОРУВАТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено ліпазоподібну активність нанопоруватих вуглецевих матеріалів (активоване вугілля типу СКН та КАУ і їхні модифіковані форми) в реакції розкладання *p*-нітрофенілпальмітату за рН 6,0–8,0. Встановлено, що окиснені форми вугілля СКН<sub>ок</sub> та КАУ<sub>ок</sub> виявляють власну каталітичну активність, яка становить, відповідно, 25 % та 12 % від активності нативного ферменту. Ліпаза *Candida rugose*, фізично іммобілізована на поверхні нанопоруватих вуглецевих матеріалів, зберігає 30–50 % активності. Як допування вуглецевої поверхні гетероатомами, так і структурні характеристики носія впливають на активність іммобілізованого ензиму.

**Ключові слова:** нанопоруваті вуглецеві матеріали, ліпаза, іммобілізація ензиму, каталітичний гідроліз, *p*-нітрофенілпальмітат.

Матеріал надійшов 18.12.2015

УДК 547.495.6:621.763:537.31:539.4.014

Кух О. А., Лобко Є. В., Лемеш Н. В., Гаголкіна З. О., Яковлев Ю. В., Жалніна Г. Г., Стрижак П. Є., Клепко В. В.

## ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ РІЗНОЇ БУДОВИ

Досліджено електропровідність, міцність на розрив та подовження при розриві композиційних матеріалів на основі сітчастих поліуретанів з багатошаровими вуглецевими нанотрубками різної будови та геометрії залежно від концентраційного вмісту наповнювача. Встановлено, що при зростанні вмісту наповнювача спостерігається зростання електропровідності, збільшення міцності на розрив та зменшення подовження при розриві наповнених поліуретанових композитів. При цьому найвищими значеннями електропровідності та міцності на розрив в усьому концентраційному діапазоні характеризуються системи з більшим зовнішнім діаметром вуглецевих нанотрубок. Наявність атомів нітрогену у вузлах нанотрубок погіршує електропровідність та незначно впливає на міцність поліуретанових композитів.

**Ключові слова:** поліуретани, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, міцність на розрив, подовження при розриві.

Введення таких електропровідних наповнювачів, як вуглецеві нанотрубки, в полімерну матрицю дає змогу отримати електропровідні композити [1; 2]. При цьому велику роль відіграє саме анізотрія наповнювача, який завдяки цьому може не лише утворювати електропровідну сітку, але й значно армувати полімер [3–5]. Для одержання композита з покращеними міцнісними характеристиками перспективним є використання сітчастих поліуретанів (СПУ), які мають підвищені показники міцності та функціональні характеристики, які можна регулювати, змінюючи склад самої матриці.

Для надання полімерним композитам з ВНТ бажаних характеристик важливо обирати нанотрубки з оптимальними геометричними характеристиками (довжина, діаметр, аспектно відношення, кількість шарів), а також будовою (наявність поверхневих груп, наявність та кількість гетероатомів у каркасі самої нанотрубки). Ці параметри і визначатимуть властивості кінцевого матеріалу.

Так, у роботі [6] доводиться, що ключовими при створенні електропровідних полімерних матеріалів є аспектно відношення та розподіл ВНТ у полімерній матриці. Для епоксидних композитів з ВНТ з більшим аспектним відношенням стрибок електропровідності (перколяційний перехід) спостерігався при значно нижчих концентраціях наповнення [7]. Але при цьому найвищі значення міцності на розрив, навпаки, мали композити з ВНТ з довжиною 10 мкм і 1 мкм, у порівнянні з композитами з ВНТ з довжиною 50 мкм [7]. Проте в [8] спостерігався протилежний вплив довжини ВНТ на міцність композитів.

При введенні 5 % мас. ВНТ у поліетилен для композитів з більшим зовнішнім діаметром ВНТ модуль пружності та межа плинності зростали на 66 % та 69 % відповідно. Це пов'язувалося з утворенням кращої дисперсії ВНТ з більшим діаметром у полімерній матриці [9]. Аналогічний вплив спостерігається і для бісмалеїмідних композитів з ВНТ у [10].

На механічні властивості композитів також впливає кількість шарів у ВНТ. Так, встановлено [11], що при введенні *in situ* 1 % мас. багатшарових ВНТ до ПУ (на основі полідіетиленадипату 2000 та ізофорон діізоціанату) міцність на розрив, подовження при розриві та модуль Юнга зростають на 75 %, 500 % та 90 % відповідно. При цьому введення багатшарових ВНТ у полімерну матрицю значно збільшує модуль еластичності, а додавання одношарових ВНТ покращує значення міцності на розрив та подовження при розриві [11]. В інших випадках відбувається лінійне зростання міцності на розрив та

подовження при розриві при збільшенні концентрації ВНТ від 1 до 5 % мас. Цю закономірність автори [12] пояснюють армувальним впливом нанотрубок на матрицю ПУ.

Тому в цій роботі запропоновано отримання композитів на основі сітчастих ПУ з багатшаровими ВНТ різної геометрії та будови і наведено результати дослідження впливу цих факторів на електропровідність та механічні характеристики композитів залежно від кількості наповнювача.

Реакційне формування сітчастих поліуретанів (СПУ) здійснювали через стадію форполімеру (макродіізоціанату (МДІ)) взаємодією поліпропіленгліколю (ППГ) ( $M = 1000$ ) та толуїлендіізоціанату (ТДІ) (співвідношення 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20), взятих у співвідношенні 1:2. Для синтезу МДІ ППГ осушували вакуумуванням (тиск 300 Па) при 393 К протягом 3 год.

Зшивання ПУ здійснювали триметилпропаном (ТМП). Розчинення ТМП у МДІ проводили на масляній бані при 346–348 К протягом 20 хв. Співвідношення МДІ:ТМП = 3:2. Попередньо ТМП осушували вакуумуванням. Реакцію утворення СПУ проводили в атмосфері осушеного аргону. Перебіг реакції контролювали методом відбору проб з подальшим титруванням.

Після цього реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури (для запобігання передчасному і нерівномірному видаленню низькокиплячого розчинника) протягом 15–20 хв та вводили ВНТ у кількості від 0,1 до 5 % мас.

Для перешкодження утворенню агрегатів введення ВНТ відбувалося в розчиннику – дихлорометані ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (використовувалась фракція з температурою кипіння 313 К). Також проводили двостадійне диспергування нанотрубок. На першій стадії до необхідної наважки ВНТ додавали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 % від маси зразка) і диспергували протягом 2,5 хв у  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . На другій стадії після введення ВНТ у розчині до реакційної суміші продовжували диспергування ще протягом 2,5 хв.

Використання для введення ВНТ розчинника також обґрунтовується тим, що для систем з низькою в'язкістю поріг перколяції завжди досягається за нижчих концентрацій [13].

Реакційне формування СПУ з введеними ВНТ проводили на скляних формах за температури 318 К для видалення залишків розчинника.

Для введення в СПУ використовувалися виготовлені методом CVD ВНТ різної геометрії та будови.

Використовувалися ВНТ трьох типів. Перший тип ВНТ (ВНТ-30) має діапазон зовнішніх діаметрів 10–40 нм, діапазон внутрішніх

діаметрів до 20 нм, середній внутрішній діаметр 13 нм,  $\sigma_{\text{внутр}} = 3$  нм, середній зовнішній діаметр 30 нм,  $\sigma_{\text{зовн}} = 8$  нм.

Другий тип ВНТ (ВНТ-35) має діапазон зовнішніх діаметрів 5–80 нм, діапазон внутрішніх діаметрів до 20 нм, середній внутрішній діаметр 10 нм,  $\sigma_{\text{внутр}} = 3$  нм, середній зовнішній діаметр 35 нм,  $\sigma_{\text{зовн}} = 13$  нм.

Третій тип ВНТ (N-ВНТ) синтезований з ацетонітрилу на каталізаторі Ni/MgO і містить атоми нітрогену в каркасі. Цей тип ВНТ має діапазон зовнішніх діаметрів до 90 нм, діапазон внутрішніх діаметрів до 80 нм, середній внутрішній діаметр 25 нм,  $\sigma_{\text{внутр}} = 17$  нм, середній зовнішній діаметр 35 нм,  $\sigma_{\text{зовн}} = 19$  нм.

Використовували ВНТ з довжиною ( $l$ ) до 1 мкм та зовнішнім діаметром ( $d_{\text{зовн}}$ ) 35 нм (ВНТ-35), 25 нм (ВНТ-25) та азотовмісні нанотрубки з діаметром 25 нм (N-ВНТ).

Дослідження електричних властивостей проводили, використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок вміщували між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну ( $Z'$ ) та уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу було визначено електропровідність при постійному струмі  $\sigma_{DC} = d/SR_{DC}$ , де  $S$  – площа зразка;  $d$  – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [14]. Виміри проводили за температури 293 К у частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц.

Механічні дослідження проводились згідно з ГОСТ [15] на розривній машині Р-50, швидкість розтягнення становила 25 мм/хв.

Результати визначення електропровідності композитів СПУ/ВНТ з наповнювачами різної

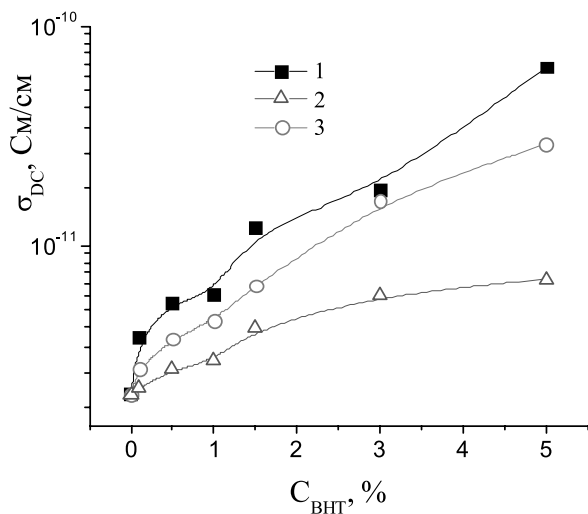


Рис. 1. Електропровідність при постійному струмі СПУ/ВНТ композитів з ВНТ-35 (1), ВНТ-30 (2) та N-ВНТ (3)

геометрії та будови наведено на рис. 1. З рис. 1 видно, що залежність електропровідності при постійному струмі ( $\sigma_{DC}$ ) від концентрації ВНТ у всіх випадках має лінійний характер. При збільшенні вмісту наповнювача електропровідність систем повільно зростає. Причому електропровідність композитів в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій зростає в ряду: N-ВНТ < ВНТ-30 < ВНТ-35.

Тобто найвищі значення електропровідності мають ВНТ з більшим зовнішнім діаметром. При цьому найнижчі значення електропровідності мають ВНТ з атомами азоту, що може бути пов'язано з утрудненням струмопереносу через атоми нітрогену у вузлах N-ВНТ. Потрібно зазначити, що хоча й спостерігається зростання значень електропровідності систем, проте такої концентрації наповнення СПУ недостатньо для значного стрибка в електропровідності (перколяційного переходу). Можливе також часткове руйнування ВНТ під час ультразвукової обробки при отриманні композитів, що також знижуватиме електропровідність систем за однакової концентрації наповнення.

Дослідження механічних властивостей показало зростання значень міцності на розрив ( $\sigma_p$ ) із введенням ВНТ (рис. 2). Проте чіткої залежності значень  $\sigma_p$  від концентрації ВНТ різних типів не спостерігається. Така поведінка пов'язана з армуванням ВНТ полімерної плівки. Найбільше значення  $\sigma_p$  11,6 МПа досягається для системи СПУ/ВНТ-35 у порівнянні з 4,6 МПа для вихідного СПУ-0. Найнижчі показники міцності (на рівні СПУ-0) характерні для композитів з N-ВНТ, що, можливо, зумовлено тим, що, на відміну від інших досліджуваних ВНТ, вони мають бамбукоподібну структуру.

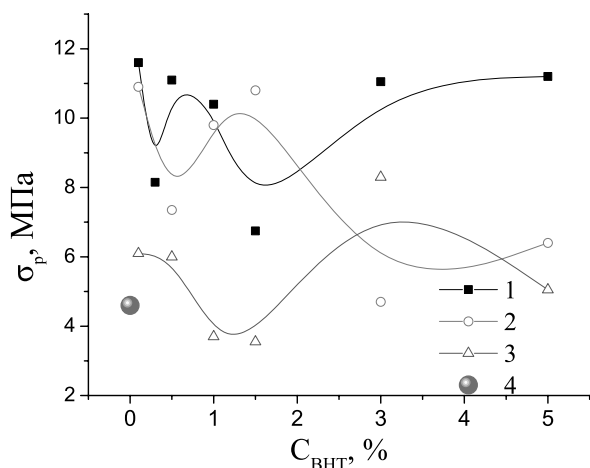


Рис. 2. Міцність на розрив СПУ/ВНТ композитів з ВНТ-35 (1), ВНТ-30 (2), N-ВНТ (3) та СПУ-0 (4)

При цьому подовження при розриві ( $\epsilon_p$ ) (рис. 3) для всіх систем знижується, а модуль Юнга ( $E$ ) (рис. 4) зростає в порівнянні з СПУ-0, що також пов'язано з армувальним ефектом ВНТ.

Отже, введення таких анізотричних наповнювачів, як багат шарові вуглецеві нанотрубки, приводить до змін електричних та механічних властивостей досліджуваних композитів. Зростання концентрації ВНТ спричиняє зростання електропровідності в системах. Найвищі

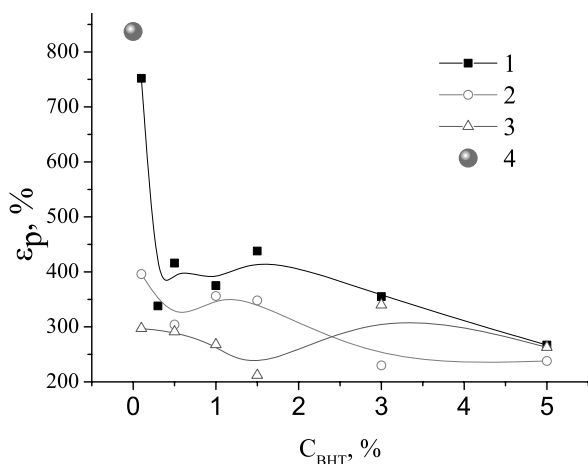


Рис. 3. Відносне подовження при розриві композитів СПУ/ВНТ з ВНТ-35 (1), ВНТ-30 (2), N-ВНТ (3) та СПУ-0 (4)

значення електропровідності мають ВНТ з більшим зовнішнім діаметром. Композити з нітрогеновмісними ВНТ мають найнижчі значення електропровідності. Зростання міцності на розрив та зниження подовження при розриві пов'язано з армувальними властивостями ВНТ при введенні їх до поліуретанової матриці. При цьому найвищі значення міцності на розрив (до 11,6 МПа) спостерігаються для ВНТ з більшим зовнішнім діаметром.

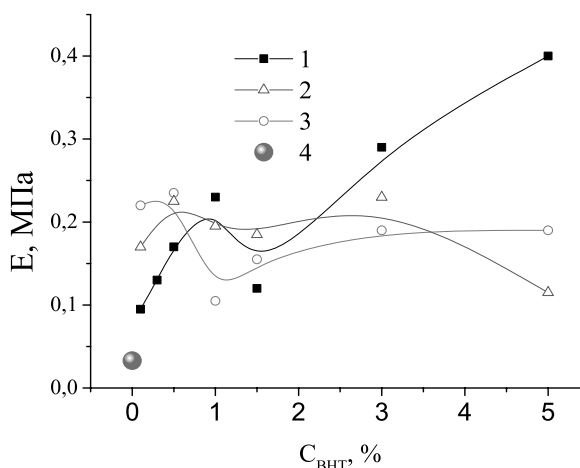


Рис. 4. Модуль Юнга композитів СПУ/ВНТ з ВНТ-35 (1), ВНТ-30 (2), N-ВНТ (3) та СПУ-0 (4)

#### Список літератури

1. A Carbon nanotube/organic semiconducting polymer heterojunction / D. B. Romero, M. Carrard, W. A. Heer, L. Zuppiroli // *Advanced Materials*. – 1996. – Vol. 8, № 11. – P. 899–902.
2. A composite from poly(phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics / P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll [et al.] // *Advanced Materials*. – 1998. – Vol. 10, № 11. – P. 1091–1098.
3. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review / L. Bokobza // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48, № 17. – P. 4907–4920.
4. Load Transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites / D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell // *Applied Physics Lett.* – 2000. – Vol. 76. – P. 2868–2879.
5. Preparation and properties of alkaline functionalized carbon nanotubes reinforced polyurethane composites / W. Jingrong, X. Haiping, Y. Dandan, W. Yihua // *Fibers and Polymers*. – 2013. – Vol. 14, № 4. – P. 571–577.
6. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites / F. H. Gojny, M. G. Wichmann, B. Fiedler [et al.] // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47, № 6. – P. 2036–2045.
7. Bai J. B. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation / J. B. Bai, A. Allaoui // *Composites: Part A*. – 2003. – Vol. 34, № 8. – P. 689–694.
8. Cho J. Effects of block copolymer dispersant and nanotube length on reinforcement of carbon/epoxy composites / J. Cho, I. M. Daniel, D. A. Dikin // *Composites: Part A*. – 2008. – Vol. 39, № 12. – P. 1844–1850.
9. Morcom M. The effect of carbon nanotube properties on the degree of dispersion and reinforcement of high density polyethylene / M. Morcom, K. Atkinson, G. P. Simon // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51, № 15. – P. 3540–3550.
10. The effects of the variations of carbon nanotubes on the micro-tribological behavior of carbon nanotubes/bismaleimide nanocomposite / L. N. Liu, A. J. Gu, Z. P. Fang [et al.] // *Composites: Part A*. – 2007. – Vol. 38, № 9. – P. 1957–1964.
11. Preparation and characterization of polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites / S. Guo, Ch. Zhang, W. Wang [et al.] // *Polymers & Polymer Composites*. – 2008. – Vol. 16, № 8. – P. 423–430.
12. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites / H. Koerner, W. Liu, A. Max [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, № 12. – P. 4405–4420.
13. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites / J. Kovacs, B. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67, № 5. – P. 922–931.
14. Kirkpatrick S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // *Reviews of Modern Physics*. – 1973. – Vol. 45, № 4. – P. 574.
15. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М. : Гос. ком. по стандартам, 1981. – 9 с.

O. Kuh, Eu. Lobko, N. Lemesh, Z. Gagolkina, Y. Yakovlev, G. Zhalnina, P. Stryzhak, V. Klepko

## **ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYURETHANE COMPOSITES WITH DIFFERENT STRUCTURE CARBON NANOTUBES**

*This paper discusses polymer composites synthesized on the base of cross-linked polyurethanes with immobilized in situ multi-walled carbon nanotubes with different structure and geometry were. The study focused on electrical conductivity, tensile strength and elongation at break of such polymer composite materials depending on concentration, structure and geometry of the filler. The results established increasing electrical conductivity, tensile strength, and decreasing elongation at break of the composites with increasing filler content in polyurethane matrix.*

*The rising concentration of carbon nanotubes accompanies the electrical conductivity levels. The composites, modified with carbon nanotubes with the largest diameters, have the highest values of electrical conductivity. On the other hand, the presence of nitrogen atoms in epy carbon nanotubes structure impairs their electrical conductivity. This lower value of electrical conductivity of polyurethane composites with carbon nanotubes with nitrogen atoms may be caused by the difficulties of current transport through the nitrogen atoms in the nodes of nanotubes.*

*The observed growing values of tensile strength and decreasing values of elongation at break of polyurethane composites is associated with the reinforced effect of carbon nanotubes in cross-linked polyurethane matrix. In addition, the systems filled with the largest outer diameter carbon nanotubes had higher values of tensile strength. The highest values of tensile strength is 11.6 MPa. The value of tensile strength for clear cross-linked polyurethanes without carbon nanotubes is 4.6 MPa. The presence of nitrogen atoms in carbon nanotubes structure has not significantly influenced tensile strength of polyurethane composites.*

**Keywords:** polyurethanes, carbon nanotubes, electrical conductivity, tensile strength, elongation at break.

*Матеріал надійшов 21.12.2015*