

DOI: 10.15593/2224-9400/2019.1.9

УДК 541.182

Л.Б. АтлухановаДагестанский государственный медицинский университет,
Махачкала, Россия**Г.В. Козлов**Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия**СШИВАНИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК:
ЭФФЕКТ АВТОУСКОРЕНИЯ**

Введение углеродных нанотрубок в реакционную среду может привести как к повышению, так и снижению скорости реакции сшивания. Иначе говоря, в процессе сшивания могут наблюдаться как автоускорение, так и автозамедление указанной реакции. Ранее этот эффект объяснялся только частными причинами.

В настоящей работе изменение скорости реакции объясняется в рамках структурной (фрактальной) модели синтеза полимеров. В указанной модели основным структурным фактором, контролирующим процесс сшивания, является структура микрогеля (сшитого макромолекулярного клубка), характеризующаяся его фрактальной размерностью. Оценка этого параметра показала, что повышение содержания углеродных нанотрубок в реакционной среде определяет снижение указанной размерности аналогично увеличению температуры сшивания в интервале 1,92–1,04. Указанная вариация размерности микрогелей означает переход от их структуры в идеальном θ -растворителе к структуре протекаемого клубка, что приводит к существенному ускорению реакции сшивания, которое характеризуется величиной константы скорости реакции. Этот эффект можно описать характеристикой автоускорения реакции, которой служит разность фрактальных размерностей микрогеля при отсутствии и наличии углеродных нанотрубок. Показано, что характеристика автоускорения является линейной функцией указанной разности размерностей, что предполагает структурную основу эффекта автоускорения в процессе сшивания эпоксиполимеров.

Зависимость фрактальной размерности микрогелей от температуры сшивания для эпоксиполимера и системы эпоксиполимер/углеродные нанотрубки обнаружила, что указанная зависимость выражена сильнее в первом из указанных случаев. Это означает, что роль поверхности углеродных нанотрубок состоит в фиксации структуры микрогелей и этот эффект сильнее влияния повышения температуры сшивания. Это взаимодействие резко снижает фрактальную размерность микрогеля, что дает эффект «псевдоускорения» реакции сшивания. Такой вывод подтверждается практическим слиянием кинетических кривых сшивания для обеих рассматриваемых систем при температуре реакции 493 К.

Ключевые слова: эпоксиполимер, углеродные нанотрубки, сшивание, микрогель, структура, фрактальная размерность.

L.B. Atlukhanova

Dagestan State Medical University,
Makhachkala, Russian Federation

G.V. Kozlov

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
Nal'chik, Russian Federation

CURING OF EPOXY POLYMERS IN THE PRESENCE OF CARBON NANOTUBES: EFFECT OF AUTOACCELERATION

The introduction of carbon nanotubes in reactive medium can be lead to both enhancement and reduction of rate of curing reaction. In other words, in curing process both autoacceleration and autodeceleration of the indicated reaction can be observed. This effect earlier was explained by special causes only.

In present work the change of reaction rate is explained within the framework of structural (fractal) model of polymers synthesis. In the indicated model structure of microgel (cured macromolecular coil), characterized by its fractal dimension, is the main structural factor, controlling curing process. Estimation of this parameter was shown that enhancement of carbon nanotubes contents in reactive medium defines reduction of the indicated dimension by analogy with curing temperature increasing within the range of 1.92-1.04. The indicated variation of microgels structure means transition from their structure in ideal θ -solvent to structure of transparent coil, that leads to essential acceleration of curing reaction, which characterizes by the value of constant of reaction rate. This effect can be described by characteristic of reaction autoacceleration, which serves the difference of microgels fractal dimension at absence and presence of carbon nanotubes. It has been shown that autoacceleration characteristic is a linear function of the indicated difference of dimensions, that assumes the structural basis of autoacceleration effect in process of curing of epoxy polymers.

The dependence of fractal dimension of microgels on curing temperature for epoxy polymer and system epoxy polymer/carbon nanotubes was found, that the indicated dependence is expressed stronger in the first from the indicated cases. This means, that role of carbon nanotubes surface consists in fixing of microgels structure and this effect is stronger then influence of curing temperature enhancement. This interaction reduces sharply fractal dimension of microgel, that gives effect of "pseudo-acceleration" of curing reaction. Such conclusion is confirmed by practical merging of kinetic curves of curing for both considered systems at reaction temperature of 493 K.

Keywords: epoxy polymer, carbon nanotubes, curing, microgel, structure, fractal dimension.

Формальная кинетика процесса отверждения сетчатых полимеров может быть описана следующим уравнением [1–4]:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_p(1-Q), \quad (1)$$

где Q – степень конверсии (сшивки); t – продолжительность реакции; k_p – константа скорости реакции.

Кроме того, существуют два модифицированных варианта указанного уравнения, учитывающие протекание реакции сшивания с автоускорением или автозамедлением [5, 6]:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_p(1-Q)(1+cQ), \quad (2)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -k_p(1-Q)(1-\xi Q), \quad (3)$$

где c и ξ – характеристики эффектов автоускорения и автозамедления, соответственно.

Как показано в работах [7–12], введение углеродных нанотрубок в реакцию приводит к ускорению реакции сшивания, т.е. наблюдается эффект автоускорения. Целью настоящей работы является описание влияния углеродных нанотрубок на кинетику процесса сшивания эпоксиполимеров в рамках предложенной выше модели с использованием представлений фрактального анализа.

Экспериментальная часть. В качестве матричного полимера использован тетраглицидил-4,4'-диаминодифениленметан (ТГДДМ) марки AG-80 с массой на эпоксидный эквивалент 120 г/экв, сшиваемый 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) с молекулярной массой 248,31 и степенью очистки >99 %. В качестве наноуплотнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с диаметром 10–40 нм [7].

Смесь эпоксидная смола/углеродные нанотрубки (ЭП/МУНТ) обрабатывалась ультразвуком в течение 2 ч перед сшиванием. Затем к ТГДДМ добавлялся ДДС при стехиометрическом отношении компонентов и непрерывном механическом перемешивании. Образцы нанокомпозитов ЭП/МУНТ содержали 5 мас.% углеродных нанотрубок [7].

Для исследования кинетики сшивания эпоксиполимера ЭП и нанокомпозита ЭП/МУНТ использована дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Испытания выполнены на приборе Perkin-Elmer Pyris DSC, снабженном компьютером. Изотермические сканы сшивания получены при температурах отверждения 453–493 К [7].

Результаты и их обсуждение. Как известно [13, 14], процессы полимеризации могут быть описаны общим фрактальным соотношением

$$Q \sim t^{(3-D_f)/2}, \quad (4)$$

где D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка (микроделя в случае сетчатых полимеров [15]).

Дифференцируя соотношение (4) по времени t и приравнявая производную dQ/dt к имеющимся в уравнениях (2) и (3) аналогичным производным, получим фрактальные аналоги указанных уравнений [15]:

$$t^{(D_f-1)/2} = \frac{c_1}{k_p(1-Q)(1+cQ)}, \quad (5)$$

$$t^{(D_f-1)/2} = \frac{c_1}{k_p(1-Q)(1-\xi Q)}, \quad (6)$$

где c_1 – константа, определяемая из граничных условий и равная 0,033 в рассматриваемом случае.

Поскольку для систем ЭП и ЭП/МУНТ введение углеродных нанотрубок приводит к ускорению реакции сшивания [7], то для анализа кинетики этих реакций будет использовано уравнение (5), описывающее эффект автоускорения реакции. Величины k_p приняты согласно данным работы [7], а размерность D_f можно определить с помощью следующего уравнения [1]:

$$t^{(D_f-1)/2} = \frac{c_1}{k_p(1-Q)}. \quad (7)$$

Оценка размерности D_f согласно указанному уравнению показала, что увеличение температуры отверждения $T_{от}$ и введение 5 мас.% углеродных нанотрубок дают аналогичный эффект, а именно снижение величины D_f в интервале 1,962–1,072 для ЭП и 1,348–1,037 для ЭП/МУНТ. Как следует из рассмотрения кинетических кривых для указанных систем, это снижение D_f сопровождается увеличением скорости реакции сшивания [7]. Отметим также, что различие между кинетическими кривыми $Q(t)$ для ЭП и ЭП/МУНТ при каждой $T_{от}$ уменьшается по мере роста температуры отверждения. Оценки согласно уравнению (5) показали снижение параметра c в указанном уравнении, т.е. ослабление эффекта автоускорения по мере роста $T_{от}$ в интервале 453–493 К от 3,30 до 0,66. Поскольку согласно соотношению (4)

величина Q контролируется размерностью D_f , то на рис. 1 приведена зависимость параметра c , характеризующего интенсивность эффекта автоускорения, от разности размерностей ΔD_f , определяемой следующим образом [15]:

$$\Delta D_f = D_{f1} - D_{f2}, \quad (8)$$

где D_{f1} и D_{f2} – фрактальные размерности микрогеля для систем ЭП и ЭП/МУНТ, соответственно, при одной и той же температуре отверждения.

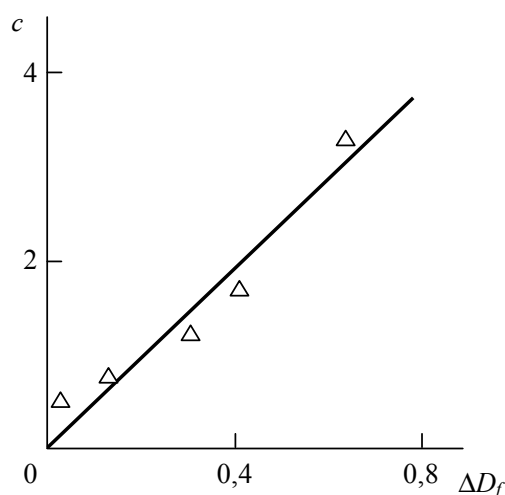


Рис. 1. Зависимость характеристики автоускорения c от разности фрактальных размерностей микрогелей ЭП и ЭП/МУНТ ΔD_f для системы ЭП/МУНТ

Расчет параметра c был выполнен по следующей схеме. Для системы ЭП/МУНТ при каждой $T_{от}$ использована только соответствующая ей величина Q , а значения D_f и k_p принимались для ЭП при этой же $T_{от}$. Величины t приняты равными 300 с.

Как видно на рис. 1, наблюдается линейная зависимость $c(\Delta D_f)$, проходящая через начало координат, которая показала рост c по мере увеличения ΔD_f . Такой тип зависимости $c(\Delta D_f)$ предполагает, что увеличение скорости сшивания систем ЭП/МУНТ по сравнению с ЭП обусловлено степенью снижения D_{f2} по отношению к D_{f1} при введении углеродных нанотрубок. Аналогичная линейная зависимость

$c(\Delta D_f)$ была получена для эпоксиполимера на основе галоидсодержащего олигомера, отвержденного 4,4'-диаминодифенилметаном [1, 15].

Но наиболее интересной представляется другая особенность расчета параметра c для каждой из систем ЭП и ЭП/МУНТ в отдельности. Для такого расчета c использована величина Q для соответствующей $T_{от}$, а значения D_f и k_p принимались для предыдущей $T_{от}$. Величина t вновь была выбрана равной 300 с. Как показали эти оценки, величина параметра c при вариации $T_{от}$ для ЭП практически равна соответствующему параметру для системы ЭП/МУНТ, а для системы ЭП/МУНТ параметр c равен нулю при вариации $T_{от}$. Это означает, что эффект автоускорения для систем ЭП и ЭП/МУНТ определяется только повышением температуры отверждения, а введение углеродных нанотрубок не дает указанного эффекта.

Понять причину такого различия позволяют зависимости $D_f(T_{от})$ для рассматриваемых систем (рис. 2). На рис. 2 видно, что влияние температуры отверждения на размерность микрогелей гораздо сильнее для ЭП по сравнению с ЭП/МУНТ. По существу, поверхность углеродных нанотрубок, взаимодействуя с микрогелями ЭП, фиксирует их структуру и этот эффект сильнее повышения $T_{от}$. Само по себе это взаимодействие резко снижает величину D_f , что приводит к эффекту «псевдоускорения» реакции сшивания эпоксиполимера в присутствии углеродных нанотрубок. Этот вывод подтверждается практическим слиянием кинетических кривых $Q(t)$ для ЭП и ЭП/МУНТ при наибольшей $T_{от} = 493$ К [7].

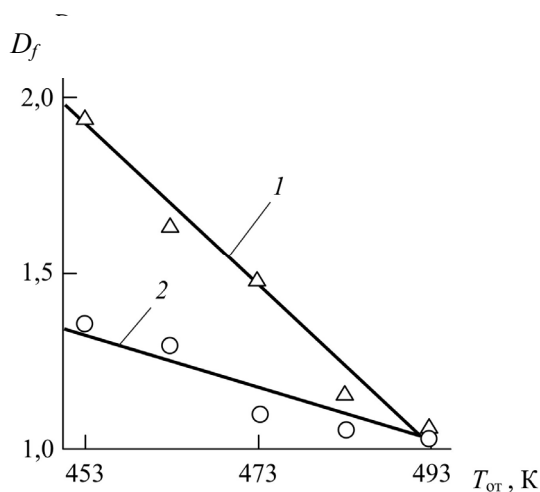


Рис. 2. Зависимости фрактальной размерности микрогелей D_f от температуры отверждения $T_{от}$ для систем ЭП (1) и ЭП/МУНТ (2)

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что одновременное действие повышения температуры отверждения и введения углеродных нанотрубок создает эффект автоускорения, который приводит к росту скорости реакции. Раздельное описание влияния температуры отверждения и присутствия углеродных нанотрубок показало, что наличие эффекта автоускорения определяется только первым из указанных факторов. Это обусловлено сильными взаимодействиями поверхности углеродных нанотрубок и микрогеля эпоксиполимера и соответствующей жесткой фиксацией структуры микрогеля, что создает эффект «псевдоавтоускорения».

Список литературы

1. Magovedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure and Properties of Cross-Linked Polymers. – Shawbury: A Smithers Group Company, 2011. – 492 p.
2. Kozlov G.V., Bejev A.A., Lipatov Yu.S. The fractal analysis of curing processes of epoxy resins // J. Appl. Polymer Sci. – 2004. – Vol. 92, № 4. – P. 2558–2568.
3. Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E. The fractal and scaling analysis of chemical reactions // J. Appl. Polymer Sci. – 2004. – Vol. 93, № 5. – P. 2343–2347.
4. Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The Fractal Analysis of Gas Transport in Polymers. The Theory and Practical Applications. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009. – 238 p.
5. Морган П.У. Поликонденсационные методы синтеза полимеров. – М.: Химия, 1970. – 376 с.
6. Autoacceleration in the process of radical polymerization: fractal analysis / G.V. Kozlov, S. Ozden, Yu.A. Malkanduev, G.E. Zaikov // Fractals and Local Order in Polymeric Materials. – Huntington, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – P. 11–19.
7. Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry / H. Xie, B. Liu, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. – 2004. – Vol. 42, № 20. – P. 3701–3712.
8. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Roman spectroscopy // J. Appl. Polymer Sci. – 2003. – Vol. 88, № 2. – P. 452–458.
9. Pseudoreinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites / G.S. Zhuang, G.X. Sui, Z.S. Sun, R. Yang // J. Appl. Polymer Sci. – 2006. – Vol. 102, № 5. – P. 3664–3672.
10. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites / K. Tao, S. Yang, J.C. Grunlan, Y.S. Kim, B. Dang, Y. Deng,

R.L. Thomas, B.L. Wilson, X. Wei // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2006. – Vol. 102, № 6. – P. 5248–5254.

11. Долбин И.В., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структурная модель огнестойкости нанокompозитов полимер-органоглина // *Теплофизика высоких температур.* – 2015. – Т. 53, № 4. – С. 585–588.

12. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. Эпоксидные нанокompозиты // *Высокомолекулярные соединения А.* – 2017. – Т. 59, № 6. – С. 485–522.

13. Kozlov G.V., Bejev A.A., Zaikov G.E. The physical reasons for the homogeneous and nonhomogeneous reactions of haloid-containing epoxy polymer curing // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2003. – Vol. 90, № 5. – P. 1202–1205.

14. Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E. *Fractal Physics of Polymer Synthesis.* – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. – 359 p.

15. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Effect of microgel structure on epoxy polymer curing in the presence of carbon nanotubes // *Theor. Foundations of Chem. Engineering.* – 2016. – Vol. 50, № 4. – P. 444–448.

References

1. Magovedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Structure and Properties of Cross-Linked Polymers.* Shawbury, A Smithers Group Company, 2011, 492 p.

2. Kozlov G.V., Bejev A.A., Lipatov Yu.S. The fractal analysis of curing processes of epoxy resins. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2004, vol. 92, no. 4, pp. 2558–2568.

3. Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E. The fractal and scaling analysis of chemical reactions. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2004, vol. 93, no. 5, pp. 2343–2347.

4. Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. *The Fractal Analysis of Gas Transport in Polymers. The Theory and Practical Applications.* New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009, 238 p.

5. Morgan P.U. *Polikondensatsionnye metody sinteza polimerov [Polycondensation methods of polymers sybthesis].* Moscow, Khimiia, 1970, 376 p.

6. Kozlov G.V., Ozden S., Malkanduev Yu.A., Zaikov G.E. Autoacceleration in the process of radical polymerization: fractal analysis. In book: *Fractals and Local Order in Polymeric Materials.* Huntington, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2001, pp. 11–19.

7. Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R. Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.*, 2004, vol. 42, no. 20, pp. 3701–3712.

8. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Roman spectroscopy. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2003, vol. 88, no. 2, pp. 452–458.

9. Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R. Pseudoreinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2006, vol. 102, no. 5, pp. 3664–3672.

10. Tao K., Yang S., Grunlan J.C., Kim Y.S., Dang B., Deng Y., Thomas R.L., Wilson B.L., Wei X. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2006, vol. 102, no. 6, pp. 5248–5254.

11. Dolbin I.V., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Strukturnaia model' ognestoikosti nanokompozitov polimer-organoglina [Fire resistance structural model of polymer-organoclay composites]. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 2015, vol. 53, no. 4, pp. 554–557.

12. Irzhak T.F., Irzhak V.I. Epoksidnye nanokompozity [Epoxy nanocomposites]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia A*, 2017, vol. 59, no. 6, pp. 485–522.

13. Kozlov G.V., Bejev A.A., Zaikov G.E. The physical reasons for the homogeneous and nonhomogeneous reactions of haloid-containing epoxy polymer curing. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2003, vol. 90, no. 5, pp. 1202–1205.

14. Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E. Fractal Physics of Polymer Synthesis. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014, 359 p.

15. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Effect of microgel structure on epoxy polymer curing in the presence of carbon nanotubes. *Theor. Foundations of Chem. Engineering*, 2016, vol. 50, no. 4, pp. 444–448.

Получено 23.11. 2018

Об авторах

Атлуханова Луиза Бремовна (Махачкала, Россия) – кандидат педагогических наук, доцент кафедры биофизики, информатики и медаппаратуры Дагестанского государственного медицинского университета (367000, г. Махачкала, пл. Ленина, 1; e-mail: bremovna77@mail.ru).

Козлов Георгий Владимирович (Нальчик, Россия) – старший научный сотрудник УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173; e-mail: i_dolbin@mail.ru).

About the authors

Luiza B. Atlukhanova (Makhachkala, Russian Federation) – Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of the Department of Biophysics, Informatics and Medical Equipment of Dagestan State Medical University (1, Lenin Square, Makhachkala, 367000; e-mail: i_dolbin@mail.ru).

Georgy V. Kozlov (Nalchik, Russian Federation) – Senior Researcher UNIID Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University (173, Chernyshevsky Str., Nalchik, 360004; e-mail: i_dolbin@mail.ru).