

DOI: 10.15593/2224-9400/2019.1.10

УДК 541.182

Л.Б. Атлуханова

Дагестанский государственный медицинский университет,
Махачкала, Россия

Г.В. Козлов

Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

**СШИВАНИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК:
МУЛЬТИФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ**

В настоящее время хорошо известно, что введение углеродных нанотрубок в реакционную систему изменяет кинетику сшивания эпоксиполимеров. Этот эффект приписывается ряду частных физических и/или химических факторов. Однако такой же эффект наблюдался и в случае реакций в присутствии других нанонаполнителей, что предполагает необходимость его общего объяснения. В настоящей работе такое объяснение дано в рамках фрактального (мультифрактального) анализа, поскольку и шитые микрогели эпоксиполимеров, и кольцеобразные формирования углеродных нанотрубок являются фрактальными объектами. В качестве теоретической базы использовано дробное уравнение процессов переноса, позволяющее учесть эффекты памяти (показатель α) и нелокальности (показатель β) в контексте единого математического формализма. Это уравнение вводит понятие активного времени реакции t^α как функцию номинальной длительности реакции сшивания t . Активное время реакции в зависимости от величины показателя α может быть как меньше (антиперсистентный или субдиффузионный процесс переноса), так и больше номинального (персистентный или супердиффузионный процесс). Указанная величина α определяется структурой микрогеля эпоксиполимера, характеризуемой ее фрактальной размерностью – повышение этой размерности приводит к уменьшению α и снижению активного времени сшивания как исходных эпоксиполимеров, так и систем эпоксиполимер/углеродные нанотрубки. Для всех рассматриваемых систем величина $\alpha < 0,5$, т.е. процессы сшивания являются субдиффузионными. Тип аномальной диффузии определяет кинетику реакции сшивания: для $\alpha < 0,5$ кинетические кривые имеют автозамедленный характер, а для $\alpha > 0,5$ – автоускоренный (субдиффузионный и супердиффузионный процесс переноса, соответственно). Постоянный коэффициент в базовом уравнении реакции характеризует химическую активность реагентов. Для рассматриваемых систем активное время сшивания невелико и составляет 0,4–5,3 % от номинальной длительности этого процесса.

Ключевые слова: эпоксиполимер, углеродные нанотрубки, сшивание, мультифрактальная модель, активное время, дробная производная.

L.B. Atlukhanova

Dagestan State Medical University,
Makhachkala, Russian Federation

G.V. Kozlov

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

A CURING OF EPOXY POLYMERS IN THE PRESENCE OF CARBON NANOTUBES: MULTIFRACTAL ANALYSIS

It is well-known at present that introduction of carbon nanotubes in reactive system changes the kinetics of epoxy polymers curing. This effect was attributed to number of partial physical and/or chemical factors. However, the same effect was observed and in the case of reactions in the presence of other nanofillers, that assumes necessity of its general explanation. In present work such explanation is given within the frameworks of fractal (multifractal) analysis, since both cross-linked microgels of epoxy polymers and annual formations of carbon nanotubes are fractal objects. The fractional equation of transport processes, allowing to taken into account effects of memory (the exponent α) and nonlocality (the exponent β) within the context of unified mathematical formalism, is used as theoretical basis. This equation introduces concept of active time of reaction t^α as a function of nominal duration of curing reaction t . The active time of reaction depending on the value of exponent α can be both smaller (antipersistent or subdiffusive transport process) and larger (persistent or superdiffusive one) than nominal duration. The indicated value α is defined by structure of epoxy polymer microgel, characterized by its fractal dimension – enhancement of this dimension leads to α reduction and decreasing of active time of curing for both initial epoxy polymers and systems epoxy polymer/carbon nanotube. For all considered systems the value $\alpha < 0.5$, i.e. curing processes are subdiffusive. The type of anomalous diffusion defined kinetics of curing reaction – for $\alpha < 0.5$ the kinetic curves have autodecelerated character and for $\alpha > 0.5$ – autoaccelerated one (subdiffusive and superdiffusive transport processes, correspondingly). The constant coefficient in the basic equation of reaction characterizes chemical activity of reagents. For considered systems active time of curing is small and makes up of 0.4-5.3 % of nominal duration of this process.

Keywords: epoxy polymer, carbon nanotubes, curing, multifractal model, active time, fractional derivative.

В настоящее время хорошо известно [1–4], что присутствие углеродных трубок в реакционной системе при сшивании эпоксиполимеров ускоряет эту реакцию. Как правило, этот каталитический эффект углеродных нанотрубок приписывается наличию гидроксильных групп (-ОН) на их поверхности и очень высокой теплопроводности этого на-

нонаполнителя. Иначе говоря, ускорение реакции сшивания объясняется только частными и присущими только углеродным нанотрубкам особенностями. Тем не менее эффект ускорения реакций полимеризации в присутствии нанонаполнителя наблюдался и в других случаях, например, в случае реакции имидизации в присутствии органоглины [5]. Очевидно, что такой общий эффект требует и общего объяснения. Базой такого объяснения может стать структурный анализ реакций полимеризации, в котором формирующийся макромолекулярный клубок (микроргель в случае сетчатых полимеров) является фрактальным объектом и его структура определяет кинетику любой реакции полимеризации [6–9]. Целью настоящей работы является описание кинетики сшивания эпоксиполимеров в присутствии углеродных нанотрубок и без них с использованием представлений аномальной диффузии и мультифрактального анализа в рамках единой модели.

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 нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с диаметром 10–40 нм [2].

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 нанокompозитов ЭП/МУНТ содержали 5 мас.% углеродных нанотрубок [2].

Для исследования кинетики сшивания эпоксиполимера ЭП и ЭП/МУНТ использована дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Испытания выполнены на приборе Perkin-Elmer Pyris DSC, снабженном компьютером. Изотермические сканы сшивания получены при температурах 453–493 К [2].

Результаты и их обсуждение. Авторы [10, 11] сформулировали детальное уравнение процессов переноса, имеющее следующий вид:

$$\frac{\partial^\alpha \psi}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^{2\beta}}{\partial r^{2\beta}} (B\psi), \quad (1)$$

где $\psi = \psi(t, r)$ – функция распределения частиц; $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ – оператор Лапласа в d -мерном евклидовом пространстве; B – отношение обоб-

щенного коэффициента переноса и размерности d . Введение дробных производных $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$ и $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ позволяет учесть эффекты памяти (α) и не-локальности (β) в контексте единого математического формализма [11].

Введение дробной производной $\partial/\partial t^\alpha$ в кинетическое уравнение (1) позволяет учесть случайные блуждания во фрактальном времени (СБФВ) – «временную составляющую» странных динамических процессов в турбулентных средах [7]. Отличительной особенностью СБФВ служит отсутствие каких-либо заметных скачков в поведении частиц; при этом среднеквадратичное смещение $\langle r^2(t) \rangle$, где t – время, растет t^α . Параметр α имеет смысл фрактальной размерности «активного» времени, в котором реальные блуждания частиц выглядят как случайный процесс; интервал активного времени пропорционален t^α [11].

В свою очередь показатель 2β в уравнении (1) учитывает мгновенные скачки частиц («полеты Леви») из одной области турбулентности в другую. Наличие зон турбулентности в реакции сшивания эпоксиполимеров с необходимостью следует как из механического перемешивания реагентов, так и из обработки ультразвуком. Таким образом, отношение показателей α/β дает отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величину β в первом приближении можно принять постоянной и тогда отношение α/β будет обратно пропорционально времени ожидания реализации химической реакции.

В зависимости от конкретного значения α различают персистентные (супердиффузионные, $1 < \alpha \leq 2$) и антиперсистентные (субдиффузионные, $0 \leq \alpha < 1$) процессы. В случае антиперсистентного процесса активное время представляет собой канторово множество ($0 \leq \alpha < 1$), содержащее разрывы в каждой точке луча t . Разрывы соответствуют тем моментам времени, в которые частица очередной раз «застревает» в турбулентном поле. Напротив, персистентные процессы предполагают более быстрое течение ($1 < \alpha \leq 2$) активного времени по сравнению с реальным временем t [12].

Авторы [7, 12] предложили следующее уравнение для определения показателя α (при условии $\beta = \text{const} = 0,25$):

$$\alpha = 0,5(2 - D_f), \quad (2)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры микрогеля, которая в свою очередь определяется с помощью уравнения [12]

$$t^{(D_f-1)/2} = \frac{c_1}{k_1(1-Q)}, \quad (3)$$

где c_1 – константа, оцениваемая из граничных условий и принятая в настоящей работе равной 0,033; k_1 – константа скорости реакции первого порядка, чьи значения приведены в работе [2]; Q – степень конверсии (сшивания).

Альтернативный вариант представления реакции сшивания дает мультифрактальный анализ [13–15], в рамках которого химическую реакцию можно представить как процесс на «чертовой лестнице», где горизонтальные участки соответствуют протеканию химической реакции, а вертикальные – ее остановке. В этом случае реальное (активное) время реакции существенно отличается от номинального t и может быть определено как t^α [12]. Из сказанного выше следует, что в случае субдиффузионных процессов $t^\alpha < t$, а в случае супердиффузионных процессов $t^\alpha > t$. Расчет согласно уравнению (2) показал, что величина α для рассматриваемых систем варьируется в пределах 0,019–0,464 для ЭП и 0,326–0,481 для ЭП/МУНТ, т.е. все процессы аномальной диффузии в рассматриваемых реакциях являются субдиффузионными. Отметим важную особенность уравнения (2), которое получено при условии $\beta = \text{const} = 0,25$: увеличение β приводит к росту α [12], что демонстрирует большую роль «полетов Леви» в кинетике химических реакций. Так, увеличение β от 0,25 до 0,50 приводит к резкому (в разы) ускорению реакции сшивания. Тип аномальной диффузии определяет тип кинетической кривой степени сшивания–продолжительность реакции ($Q-t$): для антиперсистентной диффузии ($0 \leq \alpha < 1,0$) кривые $Q-t$ имеют автозамедленный характер, для персистентной ($1,0 < \alpha \leq 2,0$) – автоускоренный.

На рисунке приведена зависимость степени сшивания Q от фрактального (активного) времени t^α для рассматриваемых систем. Как можно видеть, эта зависимость линейна и аналитически выражается следующим уравнением:

$$Q = 0,035t^\alpha. \quad (4)$$

Рассмотрим уравнение (4) более подробно. Ранее соотношения, аналогичные формуле (4), при таких же условиях ($\beta = 0,25$) были получены для реакции трансэтерификации, но с постоянными коэффициентами 0,108 и 0,138 [12]. Это означает, что если активное время t^α опре-

деляется структурной компонентой реагирующих веществ, то постоянный коэффициент в уравнении (4) характеризует химическую активность реагентов. Кроме того, для рассматриваемых реакций активное время t^α невелико и составляет 0,4–4,7 % для ЭП и 2,7–5,3 % для ЭП/МУНТ от номинального времени t .

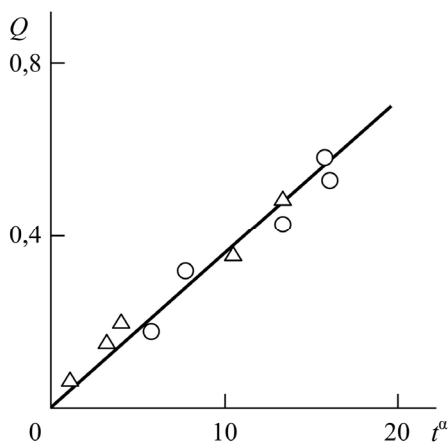


Рис. Зависимость степени сшивания Q от активного времени t^α (при номинальном времени $t = 300$ с) для систем ЭП (Δ) и ЭП/МУНТ (\circ)

Таким образом, результаты настоящей работы показали сильное влияние структуры микрогеля, характеризуемой ее фрактальной размерностью, на кинетику реакции сшивания эпоксиполимеров как в присутствии углеродных нанотрубок, так и без них. При этом химическая активность реагентов не изменяется при введении углеродных нанотрубок. Важным фактором ускорения реакции сшивания может стать интенсификация «полетов Леви».

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Role of diffusion processes in a model reaction of reesterification // *J. Appl. Polimer Sci.* – 2007. – Vol. 105, № 5. – P. 2837–2840.

5. Tyan H.-L., Liu Y.-Ch., Wei K.H. Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites // *Polymer.* – 1999. – Vol. 40, № 20. – P. 4877–4886.

6. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе. – М.: Академия естествознания, 2010. – 464 с.

7. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Fractal Analysis and Synergetics of Catalysis in Nanosystems.* – New York: Nova Biomedical Books, 2008. – 163 p.

8. Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Description of the model transesterification reaction within the framework of a strange diffusion concept // *J. Appl. Polimer Sci.* – 2008. – Vol. 109, № 5. – P. 2791–2794.

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

10. Oldham K., Spanier J. *Fractional Calculus.* – London, New York: Academic Press, 1973. – 425 p.

11. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. // *Успехи физических наук.* – 2004. – Т. 174, № 8. – С. 809–852.

12. Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Fractal-like kinetics of re-esterification reaction in catalyst presence // *J. Balkan Tribologic. Assoc.* – 2007. – Vol. 13, № 3. – P. 301–305.

13. Feder F. *Fractals.* – New York: Academic Press, 1990. – 291 p.

14. Fractal measures and their singularities: the characterization of strange sets / T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia, B.I. Shraiman // *Phys. Rev. A.* – 1986. – Vol. 33, № 2. – P. 1141–1151.

15. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *The Structural Stabilization of Polymers: Fractal Models.* – Leiden, Boston: Brill Academic Publishers, 2006. – 345 p.

References

1. 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.

2. 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.

3. 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.
4. Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Role of diffusion processes in a model reaction of reesterification. *J. Appl. Polimer Sci.*, 2007, vol. 105, no. 5, pp. 2837-2840.
5. Tyan H.-L., Liu Y.-Ch., Wei K.H. Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 1999, vol. 40, no. 20, pp. 4877-4886.
6. Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure and Properties of Cross-Linked Polymers. Shawbury, A Smithers Group Company, 2011, 492 p.
7. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Fractal Analysis and Synergetics of Catalysis in Nanosystems. New York, Nova Biomedical Books, 2008, 163 p.
8. Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Description of the model transesterification reaction within the framework of a strange diffusion concept. *J. Appl. Polimer Sci.*, 2008, vol. 109, no. 5, pp. 2791-2794.
9. Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E. The fractal Physics of Polymer Synthesis. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, 359 p.
10. Oldham K., Spanier J. Fractional Calculus. London, New York, Academic Press, 1973, 425 p.
11. Zelenyi L.M., Milovanov A.V. Fractal'naya topologiya i strannaya kinetika: ot teorii percolyatsii k problemam kosmicheskoi elektrodinamiki. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 2004, vol. 174, no. 8, pp. 809-852.
12. Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Fractal-like kinetics of reesterification reaction in catalyst presence. *J. Balkan Tribologic. Assoc.*, 2007, vol. 13, no. 3, pp. 301-305.
13. Feder F. Fractals. New York, Academic Press, 1990, 291 p.
14. Halsey T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P., Procaccia I., Shraiman B.I. Fractal measures and their singularities: the characterization of strange sets. *Phys. Rev. A.*, 1986, vol. 33, no. 2, pp. 1141-1151.
15. Kozlov G.V., Zaikov G.E. The Structural Stabilization of Polymers: Fractal Models. Leiden. Boston, Brill Academic Publishers, 2006, 345 p.

Получено 09.02.2019

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).