

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ СШИВАНИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов, Е.В. Румянцев, И.В. Долбин

Луиза Бремовна Атлуханова

Кафедра биофизики, информатики и медаппаратуры, Дагестанский государственный медицинский университет, пл. Ленина, 1, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367000

E-mail: bremovna77@mail.ru

Георгий Владимирович Козлов, Игорь Викторович Долбин *

Управление научно-исследовательской и инновационной деятельности, Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: i_dolbin@mail.ru*

Евгений Владимирович Румянцев

Ректорат, Ивановский государственный политехнический университет, ул. 8 Марта, 20, Иваново, Российская Федерация, 153002

E-mail: evr@isuct.ru

Предложена структурная (фрактальная) модель, описывающая зависимость каталитической способности углеродных нанотрубок в процессе сшивания эпоксиполимеров. Повышение температуры сшивания эпоксиполимеров приводит к росту константы скорости реакции как для исходных эпоксиполимеров, так и для систем эпоксиполимер/углеродные нанотрубки, но для последних этот эффект выражен гораздо сильнее. Это означает существование каталитического эффекта углеродных нанотрубок, который усиливается по мере повышения температуры при их постоянной концентрации. Было обнаружено, что константа скорости катализа второго порядка пропорциональна разности констант скоростей реакции сшивания системы эпоксиполимер/углеродные нанотрубки и исходного эпоксиполимера. Это обстоятельство предполагает, что каталитическая способность углеродных нанотрубок в процессе сшивания связана с их структурой и конкретно – со структурой поверхности агрегатов этого нанонаполнителя. Снижение фрактальной размерности этой поверхности приводит к увеличению катализирующей способности углеродных нанотрубок. Указанная способность является также функцией структуры продукта реакции – микрогеля, т.е. сшитого макромолекулярного клубка эпоксиполимера. Повышение фрактальной размерности микрогеля определяет увеличение константы скорости катализа. Это означает, что эффективность катализа отверждения эпоксиполимеров углеродными нанотрубками контролируется разностью фрактальных размерностей микрогелей рассматриваемых систем. Рассмотрен критерий прекращения каталитического действия углеродных нанотрубок в рамках предложенной модели – этот эффект реализуется при равенстве фрактальных размерностей микрогелей обеих рассматриваемых систем. Существует предельная температура отверждения, при которой катализирующее действие углеродных нанотрубок прекращается. Дальнейшее повышение указанной температуры может привести к автозамедлению реакции сшивания. Следовательно, каталитическая способность углеродных нанотрубок определяется двумя структурными факторами: структурой поверхности катализатора (углеродных нанотрубок) и структурой формирующегося в процессе сшивания микрогеля эпоксиполимера.

Ключевые слова: эпоксиполимер, углеродные нанотрубки, микрогель, поверхность, структура, каталитическая способность

**ANALYSIS OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF CATALYTIC ACTIVITY
OF CARBON NANOTUBES AT EPOXY POLYMERS CURING WITHIN FRAMEWORKS
OF FRACTAL ANALYSIS**

L.B. Atlukhanova, G.V. Kozlov, E.V. Rumyantsev, I.V. Dolbin

Luiza B. Atlukhanova

Department of Biophysics, Informatics and Medical Devices, Dagestan State Medical University, Lenin sq., 1, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367000, Russia

E-mail: bremovna77@mail.ru

Georgii V. Kozlov, Igor V. Dolbin *

Management of Research and Innovation Activities, Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360004, Russia

E-mail: i_dolbin@mail.ru*

Evgeniy V. Rumyantsev

Rectorate, Ivanovo State Polytechnic University, 8 March st., 20, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: evr@isuct.ru

The structural (fractal) model, describing the dependence of catalytic ability of carbon nanotubes in process of epoxy polymers curing, was proposed. Enhancement of epoxy polymers curing temperature leads to growth of constant of reaction rate for both initial epoxy polymers and systems epoxy polymer/carbon nanotubes, but for the last this effect is expressed much stronger. This means existence of catalytic effect of carbon nanotubes, which intensifies at temperature enhancement at their constant concentration. It has been found that constant of catalysis rate of second order is proportional to the difference of constants of curing reactions rate for system epoxy polymer/carbon nanotubes and initial epoxy polymer. This circumstance assumes that catalytic ability of carbon nanotubes in curing process is connected with their structure and specifically – with surface structure of these nanofiller aggregates. Reduction of this surface fractal dimension leads to increasing of catalytic ability of carbon nanotubes. The indicated ability is also a function of structure of reaction product – microgel, i.e. cross-linked macromolecular coil of epoxy polymer. Enhancement of microgel fractal dimension defines increasing of constant of catalysis rate. This means that efficiency of catalysis of epoxy polymers curing by carbon nanotubes is controlled by difference of fractal dimensions of microgels for the considered systems. The criterion of cessation of catalytic action of carbon nanotubes within the framework of the proposed model was considered – this effect is realized at equality of fractal dimensions of both considered systems. The limiting temperature of curing exists, at which catalyzing action of carbon nanotubes ceases. Further enhancement of the indicated temperature can be lead to autodeceleration of curing reaction. Hence, two structural factors are defined catalytic ability of carbon nanotubes: by structure of catalyst (carbon nanotubes) surface and structure of forming in curing process microgel of epoxy polymer.

Key words: epoxy polymer, carbon nanotubes, microgel, surface, structure, catalytic ability

Для цитирования:

Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Румянцев Е.В., Долбин И.В. Анализ температурной зависимости каталитической способности углеродных нанотрубок при сшивании эпоксиполимеров в рамках фрактального анализа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 64–69

For citation:

Atlukhanova L.B., Kozlov G.V., Rumyantsev E.V., Dolbin I.V. Analysis of temperature dependence of catalytic activity of carbon nanotubes at epoxy polymers curing within frameworks of fractal analysis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 64–69

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные полимерные материалы с улучшенными свойствами находят широкое применение в современной технике. Одним из наиболее прогрессивных направлений создания наполненных материалов, где наполнитель определяет кинетику синтеза, структуру и свойства конечного продукта и одновременно выполняет роль катализатора, является синтез полимеров в присутствии неорганических наполнителей [1-5].

В настоящее время хорошо известно [6-8], что присутствие углеродных нанотрубок в реакционной системе при сшивании эпоксиполимеров ускоряет эту реакцию. Как правило, этот каталитический эффект углеродных нанотрубок приписывается наличию гидроксильных групп ($-\text{OH}$) на их поверхности и очень высокой теплопроводности этого нанонаполнителя. 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 [9]. Очевидно, что такой общий эффект требует и общего объяснения. Базой такого объяснения может стать структурный анализ реакций полимеризации, в котором формирующийся макромолекулярный клубок (микродель в случае сетчатых полимеров) является фрактальным объектом, и его структура определяет кинетику любой реакции полимеризации [10-14]. Целью настоящей работы является структурный анализ температурной зависимости каталитической активности углеродных нанотрубок в процессе сшивания эпоксиполимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе выполнен анализ экспериментальных результатов, полученных авторами работы [7]. В качестве матричного полимера использован тетраглицидил-4,4'-диаминодифениленметан (ТГДДМ) марки AG-80 с массой на эпосидный эквивалент 120 г/экв, сшиваемый 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) с молекулярной массой 248,31 и степенью очистки $>99\%$. В качестве нанонаполнителя применялись 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 масс. % 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 453-493 К [7].

Как показано в работе [7], по мере роста температуры отверждения T_{om} в интервале 453-493 К наблюдается рост константы скорости реакции k_1 в пределах 0,00167-0,05765 мин^{-1} для системы ЭП и в пределах 0,01791-0,11086 мин^{-1} для системы ЭП/МУНТ. Из приведенных данных следует, что разность значений $k_1(\Delta k_1)$ для указанных систем возрастает по мере роста T_{om} от 0,0162 до 0,0532 мин^{-1} . Это означает повышение каталитической активности углеродных нанотрубок по мере увеличения температуры отверждения эпоксиполимеров. Указанную каталитическую активность углеродных нанотрубок можно оценить с помощью константы скорости катализа второго порядка k_{2KT} , определяемой согласно формуле [1]:

$$k_{2KT} = \frac{k_1 - k_{1HK}}{c_{KT}}, \quad (1)$$

где k_{1HK} – некаталитическая константа скорости реакции первого порядка, c_{KT} – концентрация катализатора.

Поскольку в рассматриваемом случае величина c_{KT} , т.е. концентрация углеродных нанотрубок постоянна ($c_{KT}=\text{const}$), то из уравнения (1) следует соотношение:

$$k_{2KT} \sim \Delta k_1 \quad (2)$$

Структурный анализ величины k_{2KT} дает следующее уравнение для ее определения [1]:

$$k_{2KT} \sim t^{(1-d_n)/2}, \quad (3)$$

где t – продолжительность участка кинетической кривой, на котором справедлива реакция первого порядка, d_n – фрактальная размерность поверхности катализатора.

Величину d_n для МУНТ можно определить следующим образом. Сначала оценивается удельная поверхность S_u углеродных нанотрубок согласно формуле [15, 16]:

$$S_u = \frac{4}{\rho_{\text{УНТ}} D_{\text{УНТ}}}, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{УНТ}}$ и $D_{\text{УНТ}}$ – плотность и диаметр углеродных нанотрубок, соответственно.

Величина $\rho_{\text{УНТ}}$ в случае наночастиц определяется следующим образом [17]:

$$\rho_{\text{УНТ}} = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (5)$$

где величина $D_{\text{УНТ}}$ принята равной ее максимальному значению, т.е. 40 нм [7].

Затем определяется размерность d_n с помощью следующего уравнения [17]:

$$S_u = 410 \left(\frac{D_{\text{УНТ}}}{2} \right)^{d_n - d}, \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

На рис. 1 приведено сравнение параметров Δk_1 и k_{2KT} , определенного согласно уравнению (3) для системы ЭП/МУНТ. Как и следовало ожидать, выполняется соотношение (2), т.е. величина константы скорости катализа второго порядка k_{2KT} зависит от структуры поверхности катализатора [18-19], в рассматриваемом случае – поверхности углеродных нанотрубок. Для исследуемых МУНТ величина $d_n = 2,68$ согласно оценке по уравнению (6). Отметим, что снижение d_n приводит к увеличению k_{2KT} . Так, при $d_n = 2,0$, т.е. совершенно гладкой поверхности катализатора, величина k_{2KT} увеличивается в среднем в 2,5 раза по сравнению с рассматриваемыми МУНТ при сравнимых значениях t .

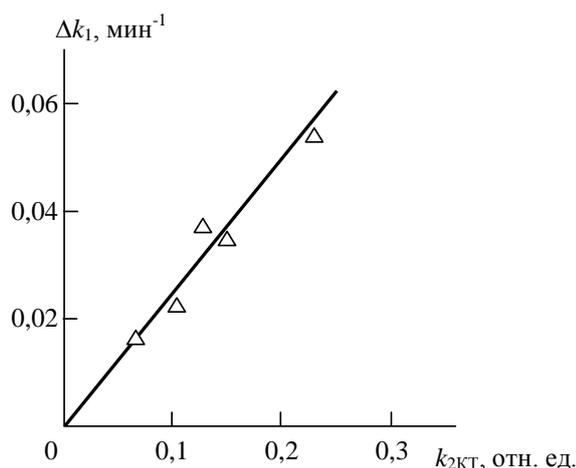


Рис. 1. Зависимость параметра Δk_1 от константы скорости катализа второго порядка k_{2KT} для системы ЭП/МУНТ

Fig. 1. The dependence of parameter Δk_1 on rate constant of catalysis of second order k_{2KT} for system EP/MCNT

Константа скорости катализа второго порядка k_{2KT} зависит не только от характеристик поверхности катализатора, но и от структуры продукта реакции, т.е. структуры микрогеля, характеризующей ее фрактальной размерностью D_f . Величину D_f можно определить с помощью следующего уравнения [20]:

$$t^{(D_f - 1)/2} = \frac{c_1}{k_1(1 - Q)}, \quad (7)$$

где t – продолжительность реакции сшивания, c_1 – константа, Q – степень сшивания (конверсии), соответствующая времени t .

Для оценки константы c_1 были выбраны следующие граничные условия реакции отверждения: $t = 1200$ с, что примерно соответствует наименьшему экспериментальному значению этого параметра [7], $D_f = 1,50$, поскольку эта величина D_f соответствует «протекаемому» макромолекулярному клубку, через который свободно проходят любые реагенты [20], $k_1 \approx 0,15$ мин⁻¹ и $Q \approx 0,96$ приняты в качестве максимально возможных величин этих параметров на основе оценки экспериментальных данных [7]. При таких условиях оценка c_1 согласно уравнению (7) дает величину 0,035.

На рис. 2 приведена зависимость фрактальной размерности микрогеля D_f от температуры отверждения T_{om} для рассматриваемых систем ЭП и ЭП/МУНТ. Как следует из данных этого рисунка, поведение размерности D_f для указанных систем существенно различается. Если для системы ЭП наблюдается достаточно сильное снижение размерности D_f по мере роста температуры отверждения T_{om} , то для системы ЭП/МУНТ величина $D_f \approx \text{const}$, т.е., не зависит от T_{om} . Объяснение этого различия достаточно очевидно: между углеродными нанотрубками и отверждаемым полимером всегда существует достаточно сильное взаимодействие, которое гораздо сильнее влияния температуры отверждения и приводит к фиксации структуры микрогеля на поверхности нанотрубки при условии $D_f = \text{const}$, тогда как в отсутствие нанотрубок рост температуры отверждения определяет снижение D_f и, как следствие, интенсификацию реакций отверждения согласно основному соотношению фрактальной физики процессов синтеза [20]:

$$Q \sim t^{(d - D_f)/2}. \quad (8)$$

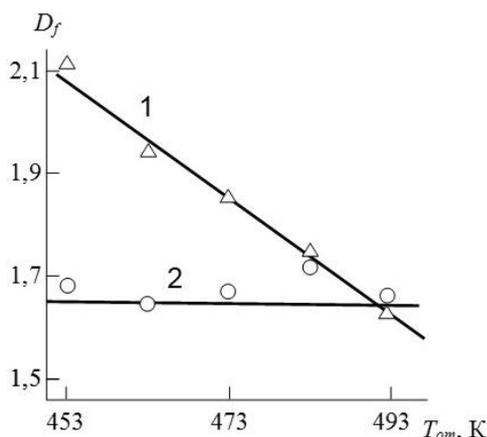


Рис. 2. Зависимости фрактальной размерности микрогелей D_f от температуры отверждения T_{om} для систем ЭП (1) и ЭП/МУНТ (2)

Fig. 2. The dependences of fractal dimension of microgels D_f on curing temperature T_{cur} for systems EP (1) and EP/MCNT (2)

При $T_{om} \approx 495$ К реализуется равенство величин D_f для рассматриваемых систем, и кинетические кривые $Q(t)$ при этой температуре близки по форме друг к другу [7]. Отметим, что при дальнейшем повышении T_{om} каталитический эффект нанотрубок может стать отрицательным – вследствие снижения размерности D_f для системы ЭП и ее фиксации для системы ЭП/МУНТ величина D_f для первой из указанных систем станет меньше, чем для второй, что приведет к исчезновению каталитического действия МУНТ и реакция отверждения для системы ЭП/МУНТ будет протекать медленнее, чем для системы ЭП. Таким образом, достижение одинаковых значений D_f для обеих указанных систем означает прекращение каталитического действия углеродных нанотрубок в реакции отверждения эпоксиполимеров. Укажем, что экспериментально подтверждено как положительное, так и отрицательное влияние углеродных нанотрубок на скорость отверждения эпоксиполимеров [6-8].

Из сказанного выше следует, что константа скорости катализа второго порядка k_{2KT} должна быть функцией разности размерностей D_f (ΔD_f) для

систем ЭП и ЭП/МУНТ (рис. 2). Это заключение подтверждается приведенной на рис. 3 зависимостью $k_{2KT}(\Delta D_f)$, которая показала увеличение k_{2KT} по мере повышения ΔD_f .

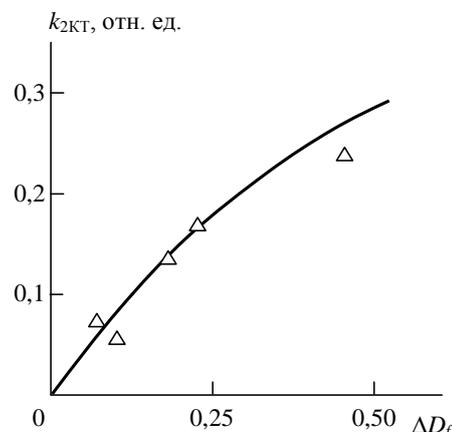


Рис. 3. Зависимость константы скорости катализа второго порядка k_{2KT} от разности фрактальных размерностей микрогелей систем ЭП и ЭП/МУНТ ΔD_f для системы ЭП/МУНТ
Fig. 3. The dependence of rate constant of catalysis of second order k_{2KT} on difference of fractal dimensions of systems EP and EP/MCNT ΔD_f for system EP/MCNT

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что величина константы скорости катализа второго порядка зависит от двух структурных факторов: размерности поверхности углеродных нанотрубок и размерности формируемого микрогеля. Оба указанных фактора могут быть описаны в рамках фрактального анализа. Повышение температуры отверждения приводит к уменьшению фрактальной размерности микрогеля и снижению эффективности углеродных нанотрубок как катализатора отверждения эпоксиполимеров. Существует определенная температура отверждения, выше которой углеродные нанотрубки оказывают отрицательное влияние на скорость отверждения систем эпоксиполимер/углеродные нанотрубки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Fractal Analysis and Synergerics of Catalysis in Nanosystems. New York: Nova Biomedical Books. 2008. 163 p.
2. **Auad M.L., Mosiewicki M.A., Usunpinar C., Williams R.J.J.** Functionalization of carbon nanotubes and carbon nanofibers used in epoxy/amine matrices that avoid partitioning of the monomer at the fiber interphase. *Polymer Eng. Sci.* 2010. N 1. P. 183-190. DOI: 10.2002/pen.
3. **Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C.** Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 116. N 1. P. 191-202. DOI: 10/1002/app.31122.

REFERENCES

1. **Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Fractal Analysis and Synergerics of Catalysis in Nanosystems. New York: Nova Biomedical Books. 2008. 163 p.
2. **Auad M.L., Mosiewicki M.A., Usunpinar C., Williams R.J.J.** Functionalization of carbon nanotubes and carbon nanofibers used in epoxy/amine matrices that avoid partitioning of the monomer at the fiber interphase. *Polymer Eng. Sci.* 2010. N 1. P. 183-190. DOI: 10.2002/pen.
3. **Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C.** Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 116. N 1. P. 191-202. DOI: 10/1002/app.31122.

4. **Huang X., Wang S., Zhu M., Yang K., Jiang P., Bando Y., Goldberg D., Zhi C.** Thermally conductive, electrically insulating and melt-processable polystyrene/boron nitride nanocomposites prepared by in situ reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *Nanotechnology*. 2015. V. 26. N 1. Article number 015705. DOI: 1088/0957-448/26/1/015705.
5. **Wang Y., Jabarin S.A.** Novel preparation method for enhancing nanoparticle dispersion and barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and poly(m-xylylene adipamide). *J. Appl. Polymer Sci.* 2013. V. 129. N 3. P. 1455-1465. DOI: 10.1002/app.38853.
6. **Puglia D., Valentini L., Kenny J.M.** Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy. *J. Appl. Polymer Sci.* 2003. V. 88. N 2. P. 452-458. DOI: 10.1002/app.11745.
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. V. 42. N 20. P. 3701-3712. DOI: 10.1002/polb.20220.
8. **Tao K., Yang S., Grunlan J.S., Kim Y.-S., Dang B., Deng Y., Thomas R.L., Wilson B.L., Wei X.** Effect of carbon nanotube fibers on the curing process of epoxy resin-based composites. *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. V. 102. N 6. P. 5248-5254. DOI: 10.1002/app.24773.
9. **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. V. 40. N 20. P. 4877-4886. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00716-2.
10. **Kozlov G.V., Bashorov M.T., Mikitaev A.K., Zaikov G.E.** Transition nanoreactor-nanoparticle in curing process of epoxy polymers. *J. Balkan Tribolog. Associat.* 2008. V. 14. N 2. P. 215-220.
11. **Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E.** The fractal analysis of copolymerization processes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2009. V. 111. N 6. P. 3026-3030. DOI: 10.1002/app.29334.
12. **Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E.** The fractal and scaling analysis of chemical reactions. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. V. 93. N 5. P. 2343-2347. DOI: 10.1002/app.20715.
13. **Naphadzokova L.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Role of diffusion processes in a model reaction of reesterification. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. V. 105. N 5. P. 2837-2840. DOI: 10.1002/app.25992.
14. **Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Structure and Properties of Cross-Linked Polymers. Shawbury: A Smithers Group Company. 2011. 492 p.
15. **Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Солома-тов В.И.** Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС. 1994. 154 с.
16. **Gao Y., Chen H., Ge J., Zhao J., Li Q., Tang J., Cui Y., Chen L.** Direct Intertube Cross-Linking of Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Nano Letters*. V. 16. N 10. P. 6541-6547. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03184.
17. **Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York: Science Publishers, Inc. 2008. 319 p.
18. **Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.-J., Loh K.P., Zhang H.** The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chem.* 2013. V. 5. N 4. P. 263-275. DOI: 10.1038/nchem1589.
19. **Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х., Пахомов С.И.** Странная (аномальная) диффузия как способ управления кинетикой химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 79-81.
20. **Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E.** The Fractal Physics of Polymer Synthesis. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press. 2014. 359 p.

Поступила в редакцию (Received) 18.05.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 25.12.2018