

М.А. Хасков, В.А. Большаков, Ю.И. Меркулова, Т.А. Гребенева

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ПРИМЕРЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

(Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов)  
e-mail: [khaskovma@viam.ru](mailto:khaskovma@viam.ru))

*С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что реакция отверждения эпоксидных смол в кинетически-контролируемом режиме в присутствии углеродных нанотрубок (УНТ) ускоряется на начальном этапе, однако замедляется при высоких степенях конверсии терморезактивного полимера, что, как предположено, может быть связано с высоким аспектным соотношением УНТ. В диффузионно-контролируемом режиме присутствие УНТ частично замедляет реакцию отверждения вследствие увеличения хрупкости полимерной матрицы и повышения скорости физического старения полимера.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, эпоксидные смолы, кинетика отверждения

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время наблюдается отчетливая тенденция увеличения доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) во многих отраслях промышленности, науки и техники [1,2]. Несмотря на то, что различают два класса ПКМ – на основе термопластичных высокомолекулярных соединений [3] и на основе терморезактивных полимеров [4] – наибольшую распространенность получили последние, получаемые посредством отверждения различных прекурсоров, например, эпоксидных смол [5], фенолформальдегидных смол [6], фталонитрилов [7], бисмалеинимидных смол, циановых эфиров, и многих других [1]. В качестве наполнителей в ПКМ в зависимости от условий эксплуатации могут быть использованы углеродные и арамидные волокна, стекловолокна, волокна на основе бора и многие другие [8]. Помимо «классических» ПКМ на основе волокнистых или тканевых наполнителей, одним из перспективных [9] классов ПКМ являются композиционные материалы, модифицированные различными наноразмерными наполнителями [10-12]. Так, добавление углеродных нанотрубок (УНТ) может приводить к улучшению теплофизических, электрофизических и механических свойств модифицированного нанокомпозита [13-16].

Получение ПКМ на основе терморезактивных связующих подразумевает их отверждение под действием различных факторов, таких как температура [17], СВЧ-излучение [18] и т.д. Добавление нанотрубок при этом приводит не только к изменению свойств конечного композита, но и кинетики отверждения реактопластов [19]. Известно [20], что полимеризация терморезактивных

полимеров является сильно экзотермическим процессом и неконтролируемое отверждение может приводить к локальным перегревам, что в свою очередь может послужить причинами потери важных физико-химических свойств, неполной сшивки полимера или его разложения [1]. В этой связи, представление о возможном изменении кинетики отверждения связующего при добавлении наноразмерных модификаторов является одной из важных задач для получения качественного ПКМ с заданным набором физико-химических, теплофизических и механических свойств.

В литературе имеются данные, указывающие на изменение кинетики отверждения терморезактивных полимеров [21,22] после добавления УНТ, при этом подчеркивается их каталитический эффект. Авторы в обзоре [19] утверждают, что основной каталитический эффект УНТ при отверждении эпоксидных смол связан с остатками наноразмерных частиц катализатора синтеза УНТ или с функциональными группами на поверхности УНТ, например гидроксильными или аминными группами [19]. Похожая ситуация, по-видимому, справедлива и для отверждения циановых эфиров в присутствии УНТ [22]. Другой возможной причиной каталитического действия УНТ на отверждение эпоксидных смол [23] является увеличенная теплопроводность композиционного материала. При этом согласно [24] добавки углеродных нанотрубок к эпоксидной смоле замедляют процесс полимеризации после витрификации вследствие увеличенной хрупкости образца, а также вследствие повышенной скорости физического старения полимерной матрицы.

Целью данной работы являлось изучение кинетических аспектов отверждения эпоксидных

смола в присутствии углеродных нанотрубок до процесса витрификации, когда реакция протекает в кинетически контролируемой области, и после витрификации, когда полимерное связующее застекловывается и реакция протекает в диффузионно-контролируемой области.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовалась модельная система продуктов взаимодействия бисфенола А и эпихлоргидрина (DER330, Dow Chemical) и трехфункциональный первичный амин (Jeffamine T-300, Huntsman), а также эпоксиальное связующее для инфузии (ВСЭ-21, ВИАМ). В качестве наполнителя использовали нанотрубки ТАУНИТ-М (НаноТехЦентр, CVD, катализатор Ni/Mg) представляющие собой карбоксилированные (1,5 ммоль/г) многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с 6-8 слоями, внешним диаметром от 8 до 15 нм, длиной больше 2 мкм и неуглеродными примесями в количестве не более 1 масс. %.

Для определения температур стеклования ( $T_g$ ) [25], степени отверждения и построения кинетических моделей использовали данные ДСК (NETZSCH, DSC 204 F1 Phoenix, динамическая атмосфера азота, скорости нагревания: 5, 10 и 20 К/мин). Для кинетических расчетов использовали программное обеспечение Netzsch Thermokinetics version 3.1.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены типичные кривые ДСК для исходного связующего ВСЭ-21 и связующего ВСЭ-21, модифицированного УНТ.

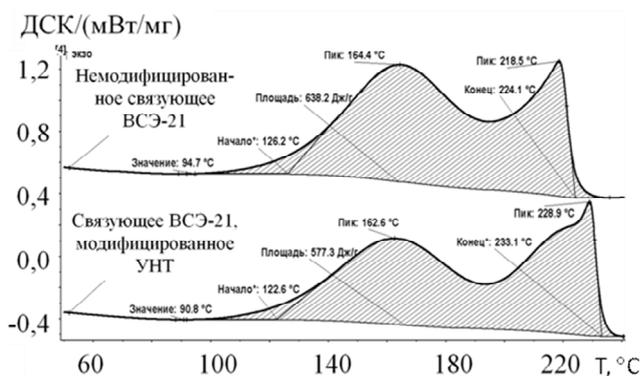


Рис. 1. ДСК-кривые немодифицированного связующего ВСЭ-21 и связующего ВСЭ-21, модифицированного углеродными нанотрубками (скорость нагревания 5 К/мин)

Fig. 1. DSC curves of initial VSE-21 binder and VSE-21 binder modified with CNT (heating rate is 5 K/min)

Кинетические расчеты из результатов ДСК измерений основаны на предположении, что скорость реакции пропорциональна скорости изменения теплового потока [26], поэтому, проводя из-

мерения при различных скоростях нагревания, можно рассчитать различные кинетические параметры реакции отверждения, построить модель отверждения и т.д.

Экспериментальные результаты ДСК измерений, проведенных при различных скоростях, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные ДСК отверждения образцов  
Table 1. DSC results of samples curing

Образец	СН, К/мин	$T_{\text{Начало}}$ , °C	$T_{\text{Пик1}}$ , °C	$T_{\text{Пик2}}$ , °C	$\Delta H$ , Дж/г	$E_{a1}$ , кДж/моль	$E_{a2}$ , кДж/моль
Исх-ВСЭ-21	5	125,3	164,4	218,5	673	55	95
	10	142,1	183,5	236,1	659		
	20	158,2	207,1	254,9	645		
МУНТ-ВСЭ-21	5	120,9	162,6	228,9	601	52	105
	10	135,5	181,7	245,1	599		
	20	151,5	211,1	262,8	571		

Примечание: Исх-ВСЭ-21 – исходное связующее; МУНТ-ВСЭ-21 – МУНТ-модифицированное связующее; СН – скорость нагревания;  $T_{\text{Начало}}$  – экстраполированная температура начала реакции;  $T_{\text{Пик1}}$  – температура максимума первого пика;  $T_{\text{Пик2}}$  – температура максимума второго пика;

$\Delta H$  – энтальпия отверждения;  $E_{a1}$  – рассчитанная энергия активации реакции, сопровождающейся низкотемпературным экзотермическим пиком на кривой ДСК;  $E_{a2}$  – рассчитанная энергия активации реакции, сопровождающейся высокотемпературным экзотермическим пиком на кривой ДСК

Note: Исх-ВСЭ-21 – initial binder; МУНТ-ВСЭ-21 – CNT modified binder; СН – heating rate;  $T_{\text{Начало}}$  – onset temperature;

$T_{\text{Пик1}}$  – peak temperature of the first peak;  $T_{\text{Пик2}}$  – peak temperature of the second peak;

$\Delta H$  – enthalpy of curing;  $E_{a1}$  – calculated activation energy of the reaction accompanied by low temperature exo-peak;  $E_{a2}$  – calculated activation energy of the reaction accompanied by high temperature exo-peak

Как можно видеть из рис. 1 и табл. 1, добавки нанотрубок приводят к ускорению реакции полимеризации на начальном этапе (понижаются температуры первоначального отклонения от базовой линии, экстраполированное начало реакции, а также температура максимума экзотермического пика), что совпадает с литературными данными [19]. Стоит, однако, отметить, что добавление нанотрубок приводит к замедлению реакции на конечном этапе отверждения, на что, возможно, указывают повышение экстраполированного окончания реакции и увеличение температуры максимума последнего экзотермического пика. Более того, при проведении на основании полученных результатов модель-независимого анализа по Фридману (табл. 1), энергия активации первой стадии (низкотемпературного экзотермического пика на кривых ДСК) уменьшается при добавлении УНТ, а на второй стадии (высокотемпературный пик на кривой ДСК) повышается.

Первоначальное ускорение реакции отверждения может быть обусловлено каталитическим действием примесей частиц катализатора или функциональными группами на поверхности УНТ [19]. Замедление реакции на конечном этапе может быть связано со стерическими затруднениями, возникшими вследствие высокого аспектного соотношения углеродных нанотрубок, затрудняющего образование трехмерно сшитой полимерной структуры на последнем этапе полиприсоединения. Как было показано ранее методами динамического механического анализа, добавки углеродных нанотрубок приводят к уменьшению степени сшивки трехмерной полимерной матрицы и, как следствие, к понижению температуры стеклования конечного полностью отвержденного материала [24].

Для сравнительного анализа отверждения УНТ-модифицированного и исходного связующего ВСЭ-21 было проведено их отверждение при различных режимах отверждения – при конечной температуре, которая ниже, чем температура стеклования отвержденного образца ( $T < T_C$ ) и при конечной температуре  $T > T_C$ . Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики образцов после различных режимов отверждения  
Table 2. Characteristics of the samples after different regimes of curing

Система	Исходная		РО с $T < T_C$		РО с $T > T_C$		$T_C$ , °C
	$\Delta H$ , Дж/г	x	$\Delta H$ , Дж/г	x	$\Delta H$ , Дж/г	x	
Исходная эпоксидная композиция	638	0	49.0	92	27.2	96	166, 3
УНТ-модифицированная эпоксидная композиция	596	0	51.8	91	24.3	96	167

Примечание:  $\Delta H$  – энтальпия реакции отверждения (доотверждения); x – степень отверждения; РО – режим отверждения;  $T_C$  – температура стеклования полностью отвержденного связующего

Note:  $\Delta H$  – enthalpy of curing reaction (post-curing); x – degree of curing; РО – regime of curing;  $T_C$  – glass transition temperature of the fully cured binder

Как видно из табл. 2, при температурах отверждения ниже температуры стеклования отвержденного образца степень отверждения немодифицированного связующего выше, чем УНТ-модифицированного, тогда как при температурах отверждения выше  $T_C$ , степени отверждения конечного материала одинаковы. Для попытки объяснения наблюдаемых явлений были проведены кинетические расчеты.

Для описания кинетики отверждения эпоксидных смол в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах предлагается использовать уравнение Рабиновича [17]:

$$\frac{1}{k_{СУММ}} = \frac{1}{k_{ХИМ}} + \frac{1}{k_{ДИФФ}}, \quad (2)$$

где  $k_{СУММ}$  – суммарная константа скорости реакции,  $k_{ХИМ}$  – константа скорости химической реакции в кинетически-контролируемом режиме,  $k_{ДИФФ}$  – константа скорости в диффузионно-контролируемом режиме.

Для описания отверждения в кинетически-контролируемой области, т.е. до витрификации, используют, например, уравнение Камала, учитывающее автокаталитический эффект гидроксильных групп при раскрытии эпоксидного кольца [17]. Константу скорости в диффузионно-контролируемом режиме часто описывают с использованием теоретической температурной зависимости коэффициента диффузии [26], который, согласно выражениям Дебая-Стокса-Эйнштейна, обратно пропорционален времени релаксации полимерной матрицы [27]. При этом до температуры стеклования считают, что температурная зависимость коэффициента диффузии изменяется по закону Арениуса [26]:

$$k_D(T) = k_D(T_C) \cdot e^{-\frac{C_1 \cdot T_C^2}{C_2} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_C} \right]} \quad (3)$$

А выше  $T_C$  по закону Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) [25]:

$$k_D(T) = k_D(T_C) \cdot e^{\frac{C_1 \cdot (T - T_C)}{C_2 + T - T_C}}, \quad (4)$$

где  $k_D(T_C)$  – коэффициент диффузии при температуре стеклования  $T_C$ ,  $C_1$  и  $C_2$  – коэффициенты уравнения Вильямса-Ландела-Ферри.

Для нахождения изменения коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$  в уравнении ВЛФ при добавлении углеродных нанотрубок использовали ДСК [24] и измерение характеристик процесса стеклования после охлаждения с различными скоростями. При этом использовали модельную систему с одной эпоксидной смолой и избытком трехфункционального аминного отвердителя, куда были предварительно добавлены и тщательно диспергированы нанотрубки.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Рассчитанные по формулам (3) и (4) с помощью полученных коэффициентов ВЛФ температурные зависимости приведенного коэффициента диффузии представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, ниже температуры стеклования расчетные коэффициенты диффузии для УНТ-модифицированной композиции меньше

для одной и той же температуры по сравнению с немодифицированной.

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения Вильямса – Ландела – Ферри

Table 3. Calculated values of the Williams-Landel-Ferry equation

Система	m	T <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Исходная эпоксидная композиция	64	85.3	17.44	23.24
УНТ-модифицированная эпоксидная композиция	80	79.3	17.44	17.29

Примечание: m – индекс фрагильности; T<sub>C</sub> – температура стеклования; C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> – коэффициенты уравнения ВЛФ  
 Note: m – fragility index; T<sub>C</sub> – glass transition temperature; C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> – coefficients of Williams-Landel-Ferry equation

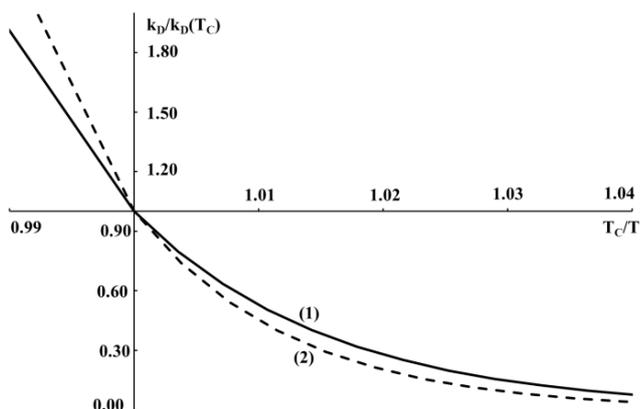


Рис. 2. Зависимости рассчитанных приведённых коэффициентов диффузии для немодифицированной эпоксидной композиции (1) и УНТ-модифицированной эпоксидной композиции (2)

Fig. 2. The dependences of the calculated normalized diffusion coefficients for initial epoxy resin (1) and CNT modified with epoxy resin (2)

Таким образом, можно предположить, что после витрификации, когда отверждаемое связующее находится в стеклообразном состоянии, присутствие углеродных нанотрубок способствует замедлению реакции отверждения по сравнению с немодифицированным связующим, на что указывают данные таблицы 1 и некоторые литературные данные [24]. Данная тенденция может быть объяснена понижением значений коэффициента диффузии, замедлением реакции отверждения при высоких степенях конверсии эпоксидных групп вследствие стерических затруднений, а также повышенной скоростью физического старения полимерной матрицы в присутствии УНТ [24].

ЛИТЕРАТУРА

- Strong A.B. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. Dearborn: SME. 2008. 620 p.
- Каблов Е.Н. // Авиац. мат. технол. 2012. № 5. С. 7–17; Kablov E.N. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 5. P. 7–17 (in Russian).

- Бейдер Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. // Труды ВИАМ. 2013. № 11. Ст. 1; Beiyder Ya., Petrova G.N., Izotova T.F., Gureeva E.V. // Trudy VIAM. 2013. N 11. Art. 1 (in Russian).
- Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. // Авиац. мат. технол. 2011. № 2. С. 38–42; Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2011. N 2. P. 38–42 (in Russian).
- Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. // Авиац. мат. технол. 2014. № 1. С. 39–41; Merkulova Yu.I., Mukhametov R.R. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2014. N 1. P. 39–41 (in Russian).
- Краснов Л.Л., Кирина З.В., Елисеев О.А. // Труды ВИАМ. 2014. № 8. Ст. 5; Krasnov L.L., Kiryna Z.V., Eliseev O.A. // Trudy VIAM. 2014. N 8. Art. 5 (in Russian).
- Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. // Авиац. мат. технол. 2013. № S2. С. 58–61; Zheleznyak V.G., Mukhametov R.R., Chursova L.V. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2013. N S2. P. 58–61 (in Russian).
- Campbell F.C. Structural Composite Materials. ASM International. 2010. 612 p.
- Каблов Е.Н. // Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7; Kablov E.N. // Nauka I Zhizn. 2010. N 4. P. 2–7 (in Russian).
- Esteves M., Ramalho A., Ferreira J.A.M., Nobre J.P. // Tribol. Lett. 2013. V. 52. P. 1–10.
- Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik E., Yan C. // Graphene. 2012. V. 1. P. 30–49.
- Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. N 2. P. 733–737.
- Yamamoto N., Panzer M.A., Warde B.L., Goodson K.E. // ACS Nano. 2011. V. 5. N 6. P. 4818–4825.
- Pillai S.K., Ray S.S. In: Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Publisher: InTech, Edited by Boreddy Reddy. 2011. Chapter 32. P. 727–792.
- Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В., Богатов В.А., Дьячкова Т.П., Куцевич К.Е., Кондрашов С.В., Романов А.М., Широков В.В., Хоробров Н.В. // Авиац. матер. технол. 2011. № 1. С. 35–42; Akatenkov R.V., Anoshkin I.V., Belyaev A.A., Bitt V.V., Bogatov V.A., D'yachkova T.P., Kutsevich K.E., Kondrashov S.V., Romanov A.M., Shirokov V.V., Khorobrov N.V. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2011. N 1. P. 35–42 (in Russian).
- Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. // Росс. нанотех. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 28–46; Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. // Ross. Nanotekh. 2013. V. 8. N 3–4. P. 28–46 (in Russian).
- Pascualt J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J. Thermosetting polymers. NY.: Marcel Dekker AG. 2002. 477 p.
- Papargyris D.A., Day R.J., Nesbitt A., Bakavos D. // Compos. Sci. Tech. 2008. V. 68. N 7–8. P. 1854–1861.
- Allaoui A., Bounia N.E. // Express Pol. Let. 2009. V. 3. N 9. P. 588–594.
- Menczel J.D., Prime R.B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons. 2009. 688 p.
- Jahan N., Narteh A.T., Hosur M., Rahman M., Jeelani S. // Open J. Compos. Mater. 2013. V. 3. P. 40–47.
- Lin Y., Stone C.A., Shaw S.J. // J. Pol. Res. 2013. V. 20. N 3. Art. 106. P. 1–12.
- Chen S., Hsu S.-H., Wu M.-C., Su W.F. // J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys. 2011. V. 49. N 4. P. 301–309.

24. Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н. // Наностр. композ. 2014. Т. 6. № 1. С. 49–64;  
 Khaskov M.A., Grebeneva T.A., Babin A.N. // Nanostr. Kompos. 2014. V. 6. N 1. P. 49–64 (in Russian).
25. Хасков М.А. // Вопр. матер. 2014. Т. 3(79). С. 138–144;  
 Khaskov M.A. // Vopr. Mater. 2014. V. 3(79). P. 138–144 (in Russian).
26. Flammersheim H.-J., Opfermann J.R. // Macromol. Mat. Eng. 2001. V. 286. N 3. P. 143–150.
27. Corezzi S., Fioretto D., Santucci G., Kenny J.M. // Polymer. 2010. V. 51. N 24. P. 5833–5845.

УДК 665.777

Э.Р. Валинурова, Ф.Х. Кудашева

## СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

(Башкирский государственный университет)  
 e-mail: valinurova\_elvira@mail.ru, kudashеваFH@mail.ru

*Определен групповой состав волокнообразующих нефтяных пеков с различной способностью к формованию. Выделены узкие фракции асфальтенов. Определены молекулярные массы, элементный состав, основные структурные параметры узких фракций асфальтенов.*

**Ключевые слова:** нефтяной пек, асфальтены, узкие фракции, структурные параметры

### ВВЕДЕНИЕ

Нефтяные пеки являются доступным и дешевым сырьем для получения углеродных волокон, определение их состава и строения является одной из важнейших задач нефтехимии. Сведения о составе и свойствах нефтяных пеков обобщены в работах [1-4]. Однако не представлены сведения о структурно-групповом составе наиболее важной и представительной фракции пеков – асфальтенов.

Пеки представляют собой сложную смесь органических соединений различного состава и разного строения. Селективной экстракцией органическими растворителями пеки принято разделять на фракции: нейтральные смолы или мальтены, растворимые в легком бензине и насыщенных углеводородах –  $\gamma$ -фракция; асфальтены, нерастворимые в предельных углеводородах, но растворимые в горячем бензоле –  $\beta$ -фракция; карбены, нерастворимые в бензоле, но растворимые в хинолине, пиридине –  $\alpha_1$ -фракция; карбоиды – практически нерастворимые в известных растворителях –  $\alpha_2$ -фракция [5]. От соотношения фракций дисперсной системы нефтяных пеков существенно зависят их волокнообразующие свойства [2,3,5]. Поэтому исследование группового и структурно-группового состава наиболее представительных фракций полученных нефтяных пеков

очень важно для подбора условий формования углеродных волокон.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был изучен групповой и структурно-групповой состав трех нефтяных пеков, различающихся по формуемости углеродного волокна. Навеску нефтяного пека (0,5 г) последовательно обрабатывали кипячением в гексане, толуоле,  $\alpha$ -метилнафталине, выделяя при этом фракции мальтенов, асфальтенов, карбенов и карбоидов. Асфальтены кипячением в циклогексане были разделены на две части: растворимую ( $A_p$ ) и нерастворимую ( $A_n$ ). Полученные экстракты асфальтенов подвергали дальнейшему фракционированию на более узкие фракции жидкостной адсорбционной хроматографией с использованием силиохлама С-120, растворителей и их смесей. Схема экстракционно-хроматографического разделения асфальтенов приведена на рисунке. Содержание углерода и водорода в выделенных фракциях определяли по методу Прегля, молекулярную массу – методом криоскопии в нафталине, протонодефицитность – рассчитывали по формуле:  $Z=2C-H$ . Определение структурно-группового состава асфальтенов проводили методом парамагнитного резонанса.  $^1H$  ЯМР-спектры растворов фракций асфальтенов в дейтерохлороформе снимали при