

УДК 669.017

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ
ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ****А.К. Микитаев, Г.В. Козлов***Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия*

E-mail: i_dolbin@mail.ru

*Статья поступила 10 июня 2014 г.**С доработки — 6 июля 2015 г.*

Предложена структурная трактовка каталитического действия углеродных нанотрубок на процесс сшивания эпоксиполимеров, использующая представления фрактального анализа. По существу единственным фактором, определяющим кинетику этого процесса, является структура микрогелей, характеризуемая ее фрактальной размерностью. Наиболее важным выводом из полученных результатов является тот факт, что зависимости скорости реакции от структурных параметров описываются одной и той же корреляцией для реакции сшивания эпоксиполимеров как в присутствии углеродных нанотрубок, так и при их отсутствии. Это означает, что каталитический эффект углеродных нанотрубок заключается в изменении структуры микрогелей.

DOI: 10.15372/JSC20160121

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время хорошо известно [1–3], что наличие углеродных нанотрубок 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 нанонаполнителя. Иначе говоря, ускорение реакции сшивания объясняется 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 [4]. Очевидно, что такой общий эффект требует и общего объяснения. Базой такого объяснения может стать структурный анализ реакций полимеризации, в котором формирующийся макромолекулярный клубок (микрогель в случае сетчатых полимеров) является фрактальным объектом и его структура определяет кинетику любой реакции полимеризации [5, 6]. Целью настоящей работы является описание базовых физических следствий, обусловленных изменением структуры сшиваемого макромолекулярного клубка (микрогеля), и их влияния на кинетику реакции сшивания эпоксиполимера при вариации температуры сшивания и введении в реакционную систему углеродных нанотрубок.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Как хорошо известно [7], в полимерных многофазных системах межфазные взаимодействия играют определяющую роль в формировании структуры и свойств этих систем. Этот общий постулат в полной мере распространяется и на случай нанокompозитов полимер/углерод-

ные нанотрубки, поскольку в указанных наноматериалах сильные взаимодействия полимер—нанонаполнитель реализуются даже для углеродных нанотрубок с немодифицированной поверхностью [8, 9]. В твердофазном состоянии эти взаимодействия выражаются, например, в том, что нанотрубки видоизменяют полимерную матрицу на большие расстояния, на порядок и более превышающие размер собственно нанотрубок [9, 10], или являются нуклеатором кристаллизации указанной матрицы [11]. Очевидно, что следует ожидать взаимодействий эпокси-полимер—углеродные нанотрубки и в процессе сшивания эпоксиполимера. Взаимодействия макромолекулярный клубок—твердая поверхность представляют собой общее явление и изменения конфигурации макромолекулярного клубка в результате этих взаимодействий зависят от структуры твердой поверхности [12]. В рамках фрактального анализа это означает изменение структуры макромолекулярного клубка (микроголя), которая характеризуется ее фрактальной размерностью D_f [13]. Отметим, что получение количественных соотношений структура—свойства является основной задачей физики полимеров [14].

Оценить размерность D_f можно с помощью следующего уравнения [15]:

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

где t — продолжительность реакции сшивания; c_1 — константа, определяемая из граничных условий; k_1 — константа скорости реакции; Q — степень конверсии (сшивания), соответствующая времени t .

Константа c_1 может быть определена следующим образом. При достижении кинетической кривой $Q(t)$ плато, т.е. точки гелеобразования, определяются значения t (t_g) и Q (Q_g), соответствующие этому эффекту, при $k_1 = \text{const}$. Величины t_g и Q_g могут быть получены из экспериментальных кинетических кривых $Q(t)$, приведенных в работе [2], где также даны значения k_1 . Как показано теоретически [16] и экспериментально [17], структура макромолекулярного клубка (микроголя) в точке гелеобразования характеризуется размерностью $D_f = 2,5$. Используя эти данные и уравнение (1), можно оценить величину c_1 как равную 0,033.

Оценки согласно уравнению (1) с использованием данных работы [2] показали, что размерность D_f снижается по мере роста температуры сшивания T_p в интервале 453—493 К от 1,962 до 1,070 для ненаполненного эпоксиполимера (ЭП) и от 1,348 до 1,032 для системы эпокси-полимер/многослойные углеродные нанотрубки (ЭП/МУНТ) (см. таблицу). Из приведенных данных следует, что введение в реакционную систему углеродных нанотрубок приводит к снижению D_f при одинаковых T_p . Напомним, что базовое фрактальное уравнение для описания кинетики реакции имеет следующий вид [15]:

$$Q = c_0 \eta_0 t^{(3-D_f)/2}, \quad (2)$$

где c_0 — исходная концентрация реагентов; η_0 — исходная вязкость реакционной среды.

Из уравнения (2) следует, что при $c_0 = \text{const}$ и $\eta_0 = \text{const}$ кинетика реакции полностью определяется величиной размерности D_f (в рассматриваемом случае — размерностью структуры

Характеристики процесса сшивания систем ЭП и ЭП/МУНТ

T_p , К	k_1 , мин ⁻¹ [2]	D_f	n	ρ_m , кг/м ³	N_i	T_p , К	k_1 , мин ⁻¹ [2]	D_f	n	ρ_m , кг/м ³	N_i
Система ЭП						Система ЭП/МУНТ					
453	0,00167	1,962	1,7	320	0,145	453	0,01791	1,348	10,6	110	0,300
463	0,00641	1,625	4,1	160	0,235	463	0,02752	1,302	13,0	100	0,310
473	0,01022	1,495	6,1	130	0,265	473	0,04783	1,070	77,2	95	0,355
483	0,03160	1,164	28,8	95	0,340	483	0,06893	1,032	179,0	92	0,380
493	0,05765	1,072	73,6	90	0,380	493	0,11086	1,037	155,0	80	0,403

Примечание: T_p — температура реакции сшивания; k_1 — константа скорости реакции; D_f — размерность микроголя; n — среднее число частиц олигомера и отвердителя, реагирующих с микроголем; ρ_m — плотность микроголя; N_i — число указанных выше частиц в активной зоне микроголя.

Зависимость константы скорости реакции k_1 от фрактальной размерности микрогелей D_f для систем ЭП (1) и ЭП/МУНТ (2)

микрогеля), и зависимость Q от D_f будет достаточно сильной из-за степенного характера функции $Q(t)$. Этот вывод полностью подтверждается экспериментально: цитированное выше снижение D_f приводит к увеличению k_1 примерно в 66 раз [2].

На рисунке приведена зависимость константы скорости реакции k_1 от размерности микрогеля D_f в логарифмических координатах для процесса сшивания рассматриваемых систем. Как и следовало ожидать, уменьшение D_f в интервале $\sim 1-2$ приводит к сильному росту k_1 почти на два порядка (см. таблицу), что аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_1 = -[1,12 + 1,88(D_f - 1)], \quad (3)$$

или

$$\lg k_1 = -(1,88D_f - 0,76). \quad (4)$$

Величина D_f может изменяться от 1,0 (полностью вытянутая полимерная цепь) до 3,0 (компактная глобула) [13]. При $D_f = 1,0$ величина k_1 максимальна и равна $\sim 0,11 \text{ мин}^{-1}$, а при $D_f = 3,0$ величина k_1 снижается до своего минимального значения и равна $1,58 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, т.е. вариация D_f от 1,0 до 3,0 приводит к снижению k_1 примерно в 7000 раз (практически на три порядка).

График рисунка предполагает очень важный принципиальный факт: поскольку зависимость $\lg k_1(D_f)$ для систем ЭП и ЭП/МУНТ описывается одной общей прямой, то это означает, что единственной причиной изменения кинетики реакции сшивания при введении в реакционную среду углеродных нанотрубок является изменение структуры микрогеля, характеризуемой размерностью D_f , которая, в свою очередь, определяется межфазными взаимодействиями в двухфазной реакционной среде [12].

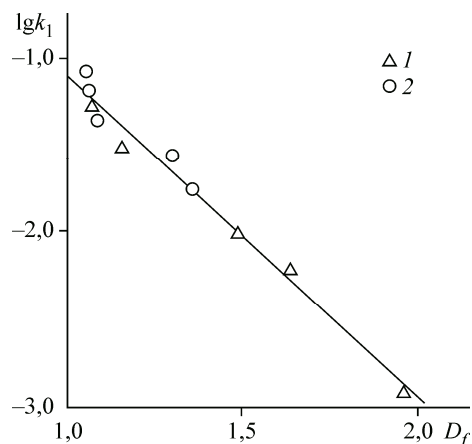
График рисунка и уравнения (3) и (4) дают общую фундаментальную картину зависимости константы скорости реакции и, следовательно, кинетики этой реакции от структуры микрогеля. Отметим, что знание взаимосвязанных параметров D_f и k_1 позволяет прогнозировать кинетическую кривую $Q(t)$ согласно уравнению (1). Тем не менее для более ясного понимания зависимости кинетики сшивания эпоксиполимеров от структуры микрогеля рассмотрим некоторые физические следствия изменения указанной структуры, характеризуемой размерностью D_f , для реакции сшивания эпоксиполимеров как в присутствии углеродных нанотрубок, так и в их отсутствие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных результатов, полученных в работе [2], где в качестве матричного полимера использовали тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан (ТГДДМ) марки AG-80 с массой на эпоксидный эквивалент 120 г/экв (ЭП), сшиваемый 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) с молекулярной массой 248,31 и степенью очистки $>99\%$. В качестве наноуплотнителя использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с диаметром 10—40 нм.

Смесь эпоксидная смола/МУНТ обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч перед сшиванием. Затем к ТГДДМ добавляли ДДС при стехиометрическом отношении компонентов и непрерывном механическом перемешивании. Образцы нанокомпозитов ЭП/МУНТ содержали 5 мас.% углеродных нанотрубок.

Для исследования кинетики сшивания ЭП и ЭП/МУНТ использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Испытания выполняли на приборе Perkin-Elmer Pyris 1 DSC, снабженном компьютером. Изотермические сканы сшивания получены при температурах



453, 473, 483 и 493 К. Реакцию сшивания считали законченной, когда сигнал ДСК выравнялся относительно базовой линии. Общую площадь под экзотермической кривой, основанную на экстраполяции к базовой линии, использовали для расчета изотермической теплоты реакции ΔH_i при данной температуре. После каждого изотермического сканирования образец быстро охлаждали в ячейке ДСК до 323 К и затем нагревали повторно со скоростью 10 К/мин до 573 К для определения остаточной теплоты реакции ΔH_r .

В предположении пропорциональности между степенью конверсии Q и теплотой, выделяемой вплоть до времени t , можно определить величину Q согласно уравнению [2]:

$$Q = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_i + \Delta H_r}, \quad (5)$$

где ΔH_t — теплота, выделяемая до определенного времени в изотермическом эксперименте.

Константа скорости реакции k_1 была рассчитана графически как начальная скорость реакции при $t = 0$, задаваемая пересечением кривых скорость реакции в функции времени [2].

Авторы [18] предложили следующее уравнение для теоретического определения размерности D_f :

$$D_f = \frac{d^2 + \eta(d_w - 1)}{d + \eta(d_w - 1)}, \quad (6)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$); d_w — размерность случайного блуждания на фрактале.

Параметр η в уравнении (6) авторы [18] интерпретировали как отношение n/m (n, m — целые положительные числа), характеризующее химическую реакцию n статистически блуждающих частиц с m местами периметра кластера (микрогеля). В свою очередь, величину размерности d_w можно определить согласно правилу Аарони—Штауффера [19]

$$d_w = D_f + 1. \quad (7)$$

Оценки согласно уравнениям (6) и (7) показали увеличение параметра η при повышении температуры реакции сшивания T_p от 453 до 493 К в исследуемом интервале от 1,65 до 75,1 для системы ЭП и от 10,7 до 155 для системы ЭП/МУНТ. С целью физической трактовки параметра η применительно к условиям исследуемых реакций рассмотрим их скейлинговую модель. Как показано в работе [5], сшивание эпоксиполимеров на начальной стадии может рассматриваться как реакция, в которой частицы **P** химического вещества диффундируют в реакционной среде, содержащей случайно расположенные статические ненасыщаемые ловушки **T**. При контакте частицы **P** с ловушкой **T** частица аннигилирует (исчезает). Ненасыщаемость ловушки означает, что реакция $\mathbf{P} + \mathbf{T} \rightarrow \mathbf{T}$ может повторяться бесконечное число раз [20]. Очевидно, что постулат бесконечной повторяемости реакции $\mathbf{P} + \mathbf{T} \rightarrow \mathbf{T}$ является чисто теоретическим в силу того обстоятельства, что любая реальная реакционная система содержит хотя и большое, но конечное число частиц и ловушек, под которыми в рассматриваемом случае подразумеваются молекулы отвердителя и эпоксидного олигомера (или кластеры молекул олигомера — микрогели) соответственно. В такой модели параметр η можно трактовать как число частиц n , захваченных m ловушками, т.е. $\eta = n/m$ на одну ловушку. Следовательно, чем больше частиц (молекул отвердителя) n может захватить один микрогель ($m = 1$), тем выше должна быть скорость реакции k_1 . Этот постулат подтверждается приведенными в таблице данными, которые показали рост k_1 по мере увеличения n , что аналитически описывается следующим эмпирическим соотношением:

$$k_1 = 7,2 \times 10^{-4} n, \text{ мин}^{-1}. \quad (8)$$

Вторым следствием изменения размерности микрогеля D_f является вариация его плотности ρ_m . Очевидно, что чем компактнее микрогель или чем выше его плотность ρ_m , тем медленнее протекает реакция сшивания, что обусловлено затруднением доступа молекул отвердителя в микрогель в силу чисто стерических факторов [5, 15]. Величину ρ_m можно оценить согласно следующему уравнению [5]:

$$\rho_M = \rho_{пл} \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f - d}, \quad (9)$$

где $\rho_{пл}$ — плотность микрогеля в состоянии плотной упаковки, под которой понимается плотность эпоксиполимера в стеклообразном состоянии, равная примерно 1300 кг/м^3 [5]; R_g — радиус инерции микрогеля; a — нижний линейный масштаб фрактального поведения структуры микрогеля, который в дальнейшем принят постоянным и равным 0,05 отн. ед.

Величину R_g можно оценить следующим образом. Как известно [15], общее фрактальное соотношение между R_g и молекулярной массой микрогеля M имеет вид:

$$R_g \sim M^{1/D_f}, \quad (10)$$

а величина M может быть оценена согласно соотношению [5]:

$$M \sim Q^{2/(d - D_f)}. \quad (11)$$

Как показано в работе [5], формирование микрогелей (первая точка гелеобразования согласно концепции [21]) завершается при $Q = 0,19$ и именно это значение Q было выбрано для оценки M согласно уравнению (11). Данные таблицы показали ожидаемую и очень сильную зависимость k_1 от ρ_M : при увеличении ρ_M примерно в 3 раза величина k_1 снижается в 66 раз. Отметим очень важное обстоятельство: оценка величины R_g согласно соотношениям (10) и (11) показала очень слабую общую вариацию этого параметра в пределах 0,191—0,228 отн. ед. Следовательно, практически все изменение ρ_M и, следовательно, k_1 определяется вариацией D_f , упомянутой выше, или изменением структуры микрогелей.

Как известно [22], проникновение частиц внутрь фрактальных кластеров очень затруднено в силу специфических особенностей их структуры и присоединение новых частиц к уже существующему кластеру реализуется в его поверхностной (активной) зоне. Очевидно, что это правило должно выполняться и в случае присоединения молекул отвердителя к микрогелю. Число присоединяющихся в активной зоне частиц N_i масштабируется с числом частиц кластера (микрогеля) N следующим образом [23]:

$$N_i \sim N^\delta, \quad (12)$$

где показатель δ равен 0,6 [23].

Общее фрактальное соотношение между параметрами N и R_g имеет следующий вид [24]:

$$N \sim R_g^{D_f}. \quad (13)$$

Сочетание выражений (12) и (13) позволяет получить следующее соотношение для определения параметра N_i :

$$N_i \sim R_g^{\delta D_f}. \quad (14)$$

В таблице приведены значения N_i для рассматриваемых систем. Из сравнения величин N_i и k_1 следует ожидаемый рост k_1 по мере увеличения N_i , который аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_1 = 6,5N_i - 3,68. \quad (15)$$

Из уравнения (14) следует, что в силу указанного выше слабого изменения R_g и постоянной величины показателя δ ($\delta = 0,6$) увеличение параметра N_i и, следовательно, k_1 снова практически полностью определяется упомянутым выше снижением D_f , т.е. изменением структуры микрогелей.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе предложена структурная трактовка каталитического действия углеродных нанотрубок на процесс сшивания эпоксиполимеров, использующая представления фрактального анализа. Показано, что фундаментальной основой этого эффекта являются межфазные взаимодействия полимер—углеродные нанотрубки и по существу единственным фактором, определяющим кинетику этого процесса сшивания, является структура микро-

гелей, характеризуемая ее фрактальной размерностью. Наиболее важным выводом из полученных результатов является тот факт, что зависимости скорости реакции от структурных параметров описываются одной и той же корреляцией для реакции сшивания эпоксиполимеров как в присутствии углеродных нанотрубок, так и при их отсутствии. Это означает, что каталитический эффект углеродных нанотрубок заключается в изменении структуры микрогелей. Рассмотрен ряд примеров определяющего влияния указанной структуры на конкретные характеристики процесса сшивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Puglia D., Valentini L., Kenny J.M.* // J. Appl. Polymer Sci. – 2003. – **88**, N 2. – P. 452.
2. *Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R.* // J. Polymer Sci., B: Polymer Phys. – 2004. – **42**, N 20. – P. 3701.
3. *Tao K., Yang S., Grunlan J.S., Kim Y.-S., Dang B., Deng Y., Thomas R.L., Wilson B.L., Wei X.* // J. Appl. Polymer Sci. – 2006. – **102**, N 6. – P. 5248.
4. *Tuan H.-L., Liu Y.-Ch., Wei K.-H.* // Polymer. – 1999. – **40**, N 20. – P. 4877.
5. *Магомедов Г.М., Козлов Г.В.* Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и наноккомпозитов на их основе. – М.: Изд-во "Академия Естественных наук", 2010.
6. *Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В.* Фрактальный анализ и синергетика катализа в наносистемах. – М.: Изд-во "Академия Естественных наук", 2009.
7. *Лунатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова Думка, 1980.
8. *Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nady J.B., Szostak K., Beguin F., Blau W.J.* // Nano Letters. – 2004. – **4**, N 2. – P. 353.
9. *Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В.* // Высокомолекул. соед. А. – 2011. – **53**, № 6. – С. 897.
10. *Jeong W., Kessler M.R.* // Chem. Mater. – 2008. – **20**, N 22. – P. 7060.
11. *Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S.* // Polymer. – 2006. – **47**, N 23. – P. 8556.
12. *Пфейфер П.* // В кн.: Фракталы в физике. / Ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. – М.: Мир, 1988.
13. *Vilgis T.A.* // Physica A. – 1988. – **153**, N 2. – P. 341.
14. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990.
15. *Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E.* The Fractal Physics of Polymer Synthesis. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014.
16. *Botet R., Jullien R., Kolb M.* // Phys. Rev. A. – 1984. – **30**, N 4. – P. 2150.
17. *Kobayashi M., Yoshioka T., Imai M., Itoh Y.* // Macromolecules. – 1995. – **28**, N 22. – P. 7376.
18. *Matsushita M., Honda K., Toyoki H., Hayakawa Y., Kondo H.* // J. Phys. Soc. Japan. – 1986. – **55**, N 8. – P. 2618.
19. *Стенли Х.* Фрактальные поверхности и модель "термита" для двухкомпонентных случайных материалов. // В кн.: Фракталы в физике. / Ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. – М.: Мир, 1988.
20. *Джорджевич З.* Наблюдение скейлинга в реакции с ловушками // В кн.: Фракталы в физике. / Ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. – М.: Мир, 1988.
21. *Лунатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. – Киев: Наукова Думка, 1974.
22. *Halsey T.C., Meakin P., Procaccia I.* // Phys. Rev. Lett. – 1986. – **56**, N 8. – P. 854.
23. *Meakin P.* // Phys. Rev. A. – 1985. – **32**, N 1. – P. 453.
24. *Федер Е.* Фракталы. – М.: Мир, 1991.