

УДК 541.64:543.422.4

**Кузнецова Л.М.** – старший преподаватель

E-mail: [kharakhash@mail.ru](mailto:kharakhash@mail.ru)

**Потапова Л.И.** – кандидат химических наук, доцент

E-mail: [ludmilapo@mail.ru](mailto:ludmilapo@mail.ru)

**Ягунд Э.М.** – кандидат химических наук, доцент

E-mail: [yagund1962@mail.ru](mailto:yagund1962@mail.ru)

**Яхин Р.Г.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [rojyakhin@yandex.ru](mailto:rojyakhin@yandex.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

### **Изучение влияния углеродных нанотрубок на конверсию эпоксидных групп в эпоксиаминных композициях**

#### **Аннотация**

Методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии исследовано влияние нативных и функционализированных углеродных нанотрубок на кинетику формирования и степень конверсии эпоксигрупп в эпоксиаминных композициях. Показано, что в системах с функционализированными нанотрубками достигается более высокая конверсия эпоксидных групп, чем в немодифицированной композиции и в композициях с нативными нанотрубками.

**Ключевые слова:** эпоксидные олигомеры, углеродные нанотрубки, метод ИК-спектроскопии.

#### **Введение**

В настоящее время эпоксидные смолы широко используются при производстве конструкционных и функциональных композитных материалов различного назначения, адгезивов, герметиков. В связи с этим, задача повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик является крайне актуальной. Одним из направлений, в рамках которого может быть решена поставленная задача, является модификация эпоксидных матриц углеродными нанотрубками (УНТ) [1-4]. Эффективного влияния УНТ на полимерную матрицу и полного раскрытия их потенциальных свойств можно добиться только при условии равномерного распределения их в матрице полимера и при обеспечении максимальной прочности связи полимер-УНТ, для чего применяются различные способы модификации внешней поверхности нанотрубок [2]. При этом существенным оказывается влияние модифицированных УНТ на кинетику отверждения эпоксидных олигомеров и степень конверсии функциональных групп в образующихся композитах.

#### **Экспериментальная часть**

В данной работе методом ИК-спектроскопии исследовано влияние нативных (необработанных) и функционализированных многослойных углеродных нанотрубок (ф-УНТ) на кинетику формирования и конечную степень конверсии эпоксигрупп в композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20, отверждаемого аминным отвердителем – полиэтиленполиамином (ПЭПА). В работе были использованы три типа нанотрубок: нативные нанотрубки, полученные на лабораторном плазмотроне, описанном в работе [5] (УНТ-1), промышленные нативные многослойные нанотрубки марки «Таунит» (производитель ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) (УНТ-2) и функционализированные многослойные нанотрубки производства французской корпорации Arkema (УНТ-3). Образец УНТ-1 представлял собой комковатый порошок черного цвета, а УНТ-2 являлись сыпучим порошком черного цвета. УНТ-3 представляли из себя черные гранулы, поставляемые под торговой маркой «Graphistrength CS1-25». По данным ресурса [gusnanonet.ru](http://gusnanonet.ru), углеродный наноматериал «Таунит» (УНТ-2) представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита длиной более 2 мкм с наружными диаметрами от 15 до 40 нм, с

преимущественно конической формой графеновых слоев. Общий объем примесей, в том числе аморфный углерод, менее 1,5 %, насыпная плотность 0,4-0,6 г/см<sup>3</sup>. Характеристики УНТ-3 приведены на интернет-ресурсе graphistrength.com. По данным сайта, гранулы содержат 25 масс.% функционализированных многослойных нанотрубок, предварительно диспергированных в среде диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА), что делает их совместимыми с большинством эпоксидно-диановых смол. Поскольку нанотрубки изначально диспергированы в среде мономера, то при введении их в композиты отпадает необходимость в применении ультразвуковых диспергирующих устройств, а достаточно смесителя с достаточно большой частотой вращения.

В работе изучалась кинетика реакции отверждения композиций, содержащих от 0 до 1 масс.% УНТ в среде эпоксиолигомера ЭД-20, отверждаемого стехиометрическим количеством ПЭПА, в течение суток при комнатной температуре, после чего образцы доотверждались в термошкафу при 100 °С в течение 4 часов. При подготовке образцов на основе УНТ-1 и УНТ-2 сухие нанотрубки предварительно перетирались вручную в агатовой ступке до полной ликвидации комочков, после чего необходимое их количество по массе вводилось в ЭД-20 на водяной бане при 80 °С в течение 6 часов. При подготовке образцов на основе УНТ-3 масса гранул, пересчитанная на необходимое количество УНТ, вводилась в ЭД-20 и выдерживалась в термошкафу при 80 °С в течение 12 часов. За это время происходило полное набухание и частичное растворение гранул в эпоксидной смоле. После этого композиция перемешивалась также на водяной бане при 80 °С в течение 6 часов. Стехиометрическое количество ПЭПА вводилось в охлажденную до комнатной температуры композицию непосредственно перед измерением ИК-спектров.

Регистрация ИК-спектров производилась на Фурье ИК-спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, модель Spectrum 65, с помощью приставки НПВО Miracle ATR (кристалл ZnSe) в области 4000-650 см<sup>-1</sup> при стандартных условиях регистрации. Жидкие композиции (до затвердевания) наносились непосредственно на элемент НПВО. Твердые отвержденные образцы в виде дисков диаметром 2 см и толщиной около 2 мм прижимались к кристаллу специальным прижимом, входящим в комплект приставки. Для подготовки твердых образцов жидкая композиция, включающая олигомер, УНТ и отвердитель отливалась в специальную форму из фторопласта и затем отверждалась по указанному выше режиму. Поскольку адгезия эпоксиолигомера к фторопласту практически отсутствует, образцы легко извлекались из форм после отверждения. Эти же образцы использовались и для проведения микроскопических исследований. Кинетические измерения проводились по методике [6]. Долю непрореагировавших эпоксидных групп определяли нормированием интегральной интенсивности (площади) полосы 915 см<sup>-1</sup> эпоксидного кольца [7] в момент  $t_i$  на интенсивность этой же полосы в момент  $t_0$ . За  $t_0$  принималось время первого измерения (приблизительно 5 мин после введения отвердителя в смесь ЭД-20 с УНТ). Для контроля оптического контакта образца с кристаллом, от которого сильно зависит качество спектра НПВО, использовали полосу «внутреннего стандарта» – характерный дублет 1606-1581 см<sup>-1</sup> бензольных ядер эпоксиолигомера [7]. Эта полоса имела равную интенсивность во всех измеренных спектрах. Математическая обработка спектров производилась с помощью прилагаемого программного обеспечения. После регистрации автоматически осуществлялась НПВО-коррекция и перевод спектра в шкалу оптической плотности. Интегральная интенсивность (площадь) полосы поглощения эпоксидных групп 915 см<sup>-1</sup> рассчитывалась в границах 890-926 см<sup>-1</sup> для всех измеренных спектров.

Для оценки степени агломерации УНТ в композициях были проведены микроскопические исследования предельно отвержденных образцов на оптическом микроскопе Биомед-4, снабженном цифровой приставкой DCM-510 разрешением 5 Мпкс для получения микрофотографий.

### Результаты и их обсуждение

Кинетика отверждения эпоксиаминных композиций содержащих УНТ, в том числе и с применением метода ИК-спектроскопии в средней и ближней области, ранее изучалась в ряде работ [8-11]. Однако эти исследования в значительной мере ограничивались модельными системами на основе ДГЭБА и низкомолекулярных ди- или моноаминов [9-11].

В нашей работе были использованы промышленные продукты: эпоксиолигомер ЭД-20 и аминный отвердитель ПЭПА, широко применяемые на практике.

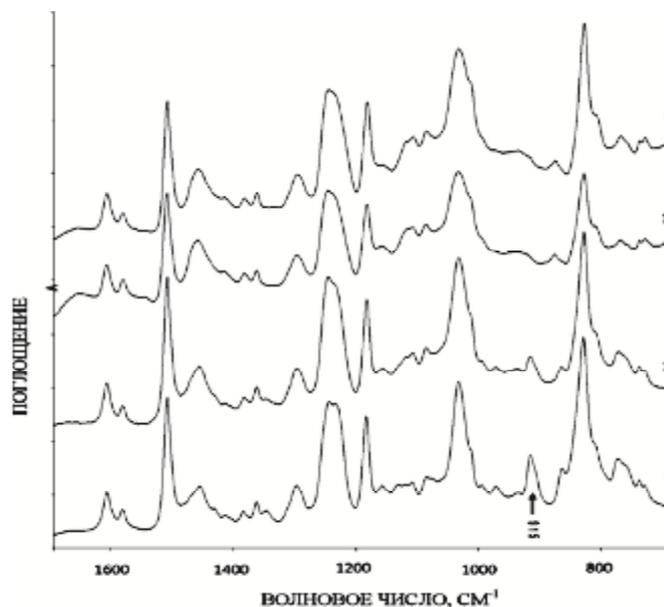


Рис. 1. ИК-спектры системы, содержащей 0,2 масс.% УНТ-3: от отверждения (1); после отверждения в течение 4 час. (2); 1 сут. (3); после доотверждения при 100 °С в течение 4 час. (4)

Качественные изменения в ИК-спектрах при отверждении композиции, содержащей 0,2 масс.% УНТ-3 показаны на рисунке 1. Как видим, за сутки отверждения при комнатной температуре происходит весьма значительное уменьшение интенсивности полосы  $915\text{ см}^{-1}$ , а после доотверждения при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  практически полное исчезновение ее в спектре, что говорит о высокой степени конверсии эпокси групп. В то же время, для композиции, не содержащей нанотрубок, степень конверсии эпокси групп через сутки не превышала 60 %, о чем можно судить по конверсионной кривой, приведенной на рисунке 2б (график 1). По приведенным графикам (рис. 2б) видно, что увеличение концентрации УНТ-3 от 0 до 0,5 % приводит к монотонному увеличению степени раскрытия эпокси групп. Дальнейшее увеличение концентрации УНТ-3 до 1 масс.% уже не оказывает значительного влияния на протекание реакции, т.к. графики 3 и 4 на рисунке 2б практически совпадают. При этом степень конверсии эпокси групп остается высокой (не менее 90 % через сутки при комнатной температуре для всех систем с УНТ-3 и практически 100 % для термотвержденных образцов).

Однако полученный результат был характерен только для образцов с функционализированными УНТ-3. При введении в системы сухих нативных УНТ-1 и УНТ-2 конверсионные кривые практически совпадали друг с другом и с кривой для системы без УНТ (рис. 2а, графики 2, 3 и рис. 2б, график 1). Конверсии функциональных групп в предельно отвержденных образцах не была полной и составляла около 64 % для систем с УНТ-1 и 75 % для систем с УНТ-2. Это свидетельствовало о том, что нативные нанотрубки не оказывают заметного влияния на кинетику реакции отверждения при комнатной температуре и даже в ряде случаев препятствуют полному раскрытию эпокси групп в термоотвержденных образцах. Известны работы [12-14], где обнаружено влияние УНТ на скорость и конечную конверсию эпокси групп при отверждении эпоксидных смол. В частности, в работе [12] методом ДСК показано, что при отверждении эпоксидных смол в присутствии 0-5 % многослойных функционализированных УНТ, конверсия, соответствующая максимальной скорости, возростала с повышением концентрации УНТ, т.е. с увеличением общей площади поверхности модификатора. Похожий результат был получен в работе [13], в которой изучалось влияние малых добавок ф-УНТ на свойства эпокси полимера, отвержденного диаминодифенилсульфоном.

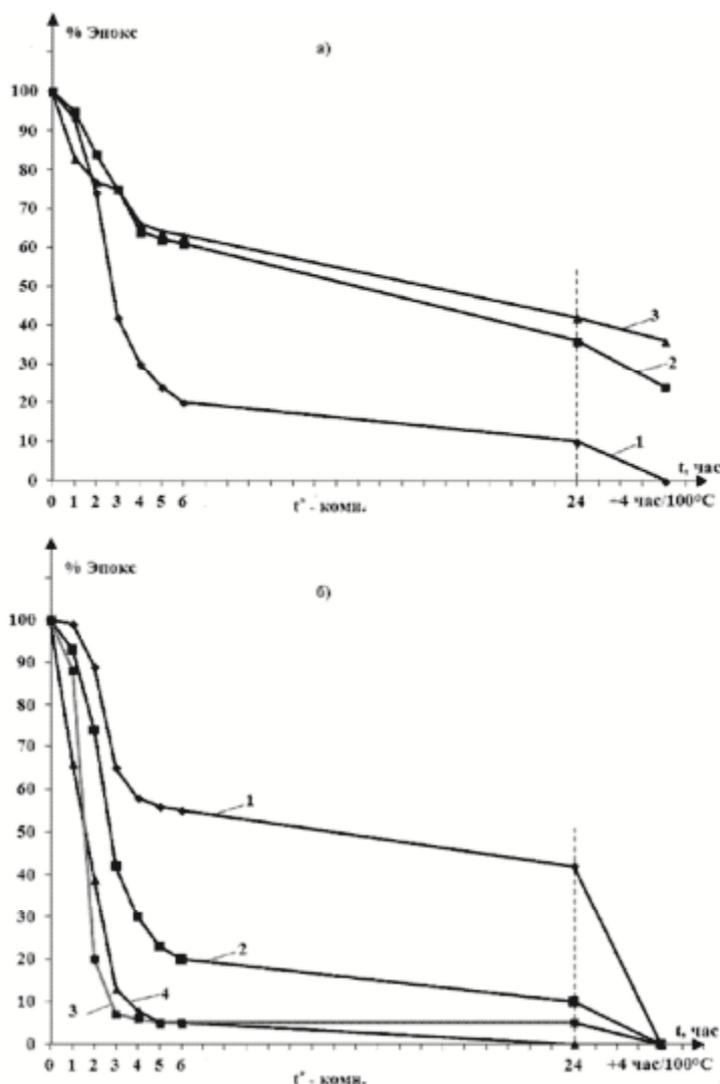


Рис. 2. Временные зависимости концентрации эпоксигрупп в системе, содержащей:  
 1 – 0,2 % УНТ-3, 2 – 0,2 % УНТ-2 и 3 – 0,2 % УНТ-1 (а);  
 1 – 0 %, 2 – 0,2 % УНТ-3, 3 – 0,5 % УНТ-3 и 4 – 1 % УНТ-3 (б)

Установлено, что в области концентраций УНТ 0,01 – 0,5 масс.% обнаруживается экстремальная зависимость динамического модуля упругости и температуры стеклования от концентрации модификатора. Объясняется такое выраженное влияние функционализированных УНТ на процессы отверждения в [13] тем, что благодаря наличию на поверхности ф-УНТ большого количества кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбоксильных и др.) реакция отверждения приобретает каталитический характер, и скорость ее может быть в 3-4 раза выше, чем не каталитической [15]. Другим дополнительным фактором, влияющим на скорость реакции и конверсию эпоксигрупп согласно [8], может быть образование большого числа Н-связей между функциональными группами эпоксиолигомера с поверхностью модификатора. Напротив, необработанные нанотрубки, вследствие большой поверхностной энергии и, возможно, статического заряда, склонны к образованию агломератов. Нативные нанотрубки могут образовывать лишь слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия с эпоксиолигомером и не способны катализировать реакцию. Агломераты нанотрубок способны также оказывать стерические затруднения аминолиту эпоксигрупп при повышенных температурах. Функционализированные же УНТ имеют на поверхности значительное количество активных групп (преимущественно карбоксильных), непосредственно участвующих в реакции с эпоксигруппами, что и обуславливает более высокую глубину протекания реакции как при комнатной температуре, так и при термоотверждении систем.

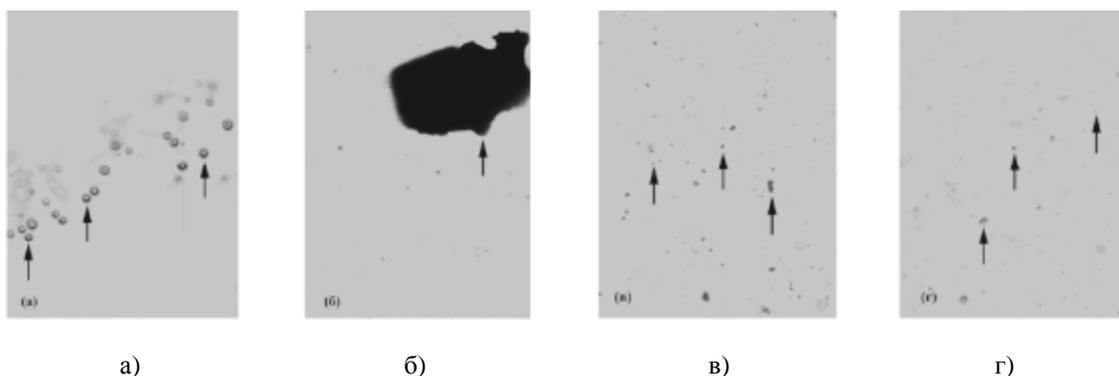


Рис. 3. Микрофотографии композиций, содержащих 0 % (а); 0,1 % УНТ-1 (б); 0,1 % УНТ-2 (в); 0,1 % УНТ-3 (г)

Для оценки степени агломерации функционализированных и нативных нанотрубок в композитах были проведены микроскопические исследования образцов. Образцы с содержанием УНТ свыше 0,3 % являлись практически непрозрачными, поэтому измерения были ограничены системами, содержащими 0, 0,1 и 0,2 масс.% УНТ. Микрофотографии с увеличением  $400\times$  немодифицированной композиции и систем, содержащих 0,1 % УНТ каждого типа, показаны на рисунке 3. Для немодифицированной композиции, представленной на рисунке 3(а), на фото видны микропузырьки воздуха (отмечены стрелками). Для систем, содержащих УНТ, на фото хорошо различимы агломераты нанотрубок, причем размер агломератов для нативных УНТ-1 был гораздо (рис. 3б), а для УНТ-2 существенно больше (рис. 3в), чем для функционализированных УНТ-3 (рис. 3г). Очевидно, функционализация нанотрубок положительно сказывается на степени их диспергирования в полимерной матрице, что в конечном итоге приводит к более высокой конверсии эпоксигрупп.

### Заключение

Таким образом, в работе проведено исследование влияния концентрации и функционализации углеродных нанотрубок на степень конверсии эпоксидных групп в эпоксиаминных композициях на основе ЭД-20 и ПЭПА. Показано, что увеличение концентрации функционализированных УНТ от 0 до 0,5 % приводит к увеличению степени конверсии эпоксигрупп при отверждении при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение концентрации до 1 % не сказывается на кинетике реакции. Для нативных УНТ не установлено такой зависимости. Объясняется такое выраженное влияние ф-УНТ на кинетику реакции аминолита и конечную степень конверсии эпоксигрупп, по-видимому, каталитическим влиянием кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбоксильных и др.), привитых к поверхности УНТ, и их непосредственным участием в реакции. Методом оптической микроскопии показано, что размеры агломератов нанотрубок были существенно выше в системах с нативными, чем в системе с функционализированными нанотрубками. Данные результаты могут быть существенны при разработке рецептур эпоксикомпозитов, модифицированных наночастицами.

Авторы выражают благодарность Ш.М. Хакимову за помощь при проведении и представлении результатов микроскопических измерений.

### Список библиографических ссылок

1. Irzhac V.I. Epoxy Composite Materials with Carbon Nanotubes // Russ.Chem.Rev., 2011, V. 80, № 8. – P. 787-806.
2. Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I. Modification of Carbon Nanotubes and Synthesis of Polymeric Composites Involving the Nanotubes // Russ.Chem.Rev., 2010, V. 79, № 11. – P. 945-979.
3. Du J-H., Bai J., Cheng H-M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites // J. Express Polym. Letters, 2007, V. 1, № 5. – P. 253-273.

4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии, 2013, Т. 8, № 3-4. – С. 24-42.
5. Ганиева Г.Р., Тимеркаев Б.А., Яхин Р.Г., Ягунд Э.М., Потапова Л.И. Технология разложения тяжелых углеводородов дуговым разрядом // Инновационная наука. Уфа. Изд-во ООО «Аэтерна», 2015, Т. 2, № 4. – С. 14-16.
6. Ягунд Э.М., Маклаков Л.И., Строганов В.Ф., Савченко В.Н. Определение степени превращения функциональных групп непосредственно в зоне контакта адгезива с субстратом // Тезисы докладов VI Всесоюзного координационного совещания по спектроскопии полимеров. Минск, 1989. – С. 140.
7. Mertz E., Koenig J. // Epoxy Resins and Composites. Part II. Application of FT-IR and NMR to Epoxy Resins. – Berlin, 1986, V. 2. – P. 73-112.
8. Semoto T., Tsuji Y., Tanaka H., Yoshizawa K. Role of Edge Oxygen Atoms on the Adhesive Interaction between Carbon Fiber and Epoxy Resins // J. Phys.-Chem., Part C, 2013, V. 117. – P. 24830-24835.
9. Rigail-Cedeno A., Sung Chong S.P. Fluorescence and IR Characterization of Epoxy Cured with Aliphatic Amines // Polymer, 2005, V. 46, № 22. – P. 9378-9384.
10. Gonzales M.G., Cabanelas J.C., Baselga J. Application of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake // Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology, 2012, Ch. 13. – P. 261-284.
11. Nolic G., Zlatovic S., Cacic M., Cacic S., Lacnjevac C., Rajic Z. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic Polyamine Adducts // Sensors, 2010, V. 10. – P. 684-696.
12. Xongfeng Xie, Binghua Liu, Zuanru Yuan, Jianyi Shen, Rongshi Cheng. Cure kinetics of carbon nanotube-tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal scanning calorimetry // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics. 2004, V. 42. – P. 3701-3712.
13. Кондрашов С.В., Грачев В.П., Акатенков Р.В., Алексахин В.Н., Деев И.С., Аношкин И.В., Раков Э.Г., Иржак В.И. Модифицирование эпоксидных полимеров малыми добавками углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед., Сер. А, 2014, Т. 56, № 3. – С. 316-322.
14. Visco A., Calabrese L., Milone C. Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBA Epoxy Resins Modified with Carbon Nanotubes // J. Reinforced Plastics and Composites, 2009, V. 28. – P. 937-949.
15. Rozenberg B.A. Donor-Acceptor Interactions in Polycondensation Processes // Russ. Chem. Rev., 1991, V. 60, № 7. – P. 751-761.

**Kuznetsova L.M.** – senior lecturer

E-mail: [kharakhash@mail.ru](mailto:kharakhash@mail.ru)

**Potapova L.I.** – candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: [ludmilapo@mail.ru](mailto:ludmilapo@mail.ru)

**Yagund E.M.** – candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: [yagund1962@mail.ru](mailto:yagund1962@mail.ru)

**Yakhin R.G.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: [rojyakhin@yandex.ru](mailto:rojyakhin@yandex.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### **Research of the influence of carbon nanotubes on the conversion of epoxy groups in epoxy-aminogen compositions**

#### **Resume**

The effects of the concentration and functionalization of carbon nanotubes on the degree of conversion of epoxy groups in epoxy-aminogen compositions based on ED-20 and the PEPA are studied. It has been shown that increasing the concentration of functionalized carbon nanotubes

(CNT) from 0 to 0,5 % increases the degree of conversion of the epoxy groups during curing at a room temperature. Further increase in concentration CNT of up to 1 % does not affect the reaction kinetics. For native CNT such a relationship is not established. Explains such a pronounced effect on the f-CNT aminolysis reaction kinetics and ultimate degree of conversion of epoxy groups, apparently, the catalytic effect of oxygen-containing groups (hydroxyl, carboxyl, and others) grafted to the surface of CNTs and their direct involvement in the reaction. By optical microscopy showed that the size of the agglomerates of nanotubes were substantially higher than in the native systems than in the system with the functionalized nanotubes. These results may be important in the development of creation epoxycomposites modified by nanoparticles.

**Keywords:** epoxy oligomers, carbon nanotubes, IR-spectroscopy method.

### Reference list

1. Irzhac V.I. Epoxy Composite materials with carbon nanotubes // *Russ. Chem. Rev.*, 2011, V. 80, № 8. – P. 787-806.
2. Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymeric composites involving the nanotubes // *Russ.Chem.Rev.*, 2010, V. 79, № 11, – P. 945-979.
3. Du J-H., Bai J., Cheng H-M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites // *J. Express Polym. Letters*, 2007, V. 1, № 5. – P. 253-273.
4. Cablov E.N., Condrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon nanoparticles in the polymeric binders for composite materials // *Rossiskie Nanotecnologii*, 2013, V. 8, № 3-4. – P. 24-42.
5. Ganieva G.R., Timerkaev B.A., Yakhin R.G., Yagund E.M., Potapova L.I. Technology decomposition of heavy hydrocarbons arc discharge. // *Innovative Science*. – Ufa.: Publishers «Aeterna Ltd», 2015, V. 2, № 4. – P. 14-16.
6. Yagund E.M., Maklakov L.I., Stroganov V.F., Savchenko V.N. Determining the degree of conversion of functional groups directly into the zone of contact with substrate and adhesive // *Proceedings of VI All-Union Coordination Meeting for the Spectroscopy of Polymers*. – Minsk, 1989. – P. 140.
7. Mertz E., Koenig J. // *Epoxy resins and composites. Part II. Application of FT-IR and NMR to epoxy resins*. – Berlin, 1986, V. 2. – P. 73-112.
8. Semoto T., Tsuji Y., Tanaka H., Yoshizawa K. Role of edge oxygen atoms on the adhesive interaction between carbon fiber and epoxy resins // *J. Phys.-Chem., Part C*, 2013, V. 117. – P. 24830-24835.
9. Rigail-Cedeno A., Sung Chong S.P. Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines // *Polymer*, 2005, V. 46, № 22. – P. 9378-9384.
10. Gonzales M.G., Cabanelas J.C., Baselga J. Application of FTIR on epoxy resins – identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake // *Infrared spectroscopy // Materials science, Engineering and technology*, 2012, Ch. 13. – P. 261-284.
11. Nolic G., Zlatovic S., Cacic M., Cacic S., Lacnjevac C., Rajic Z. Fast fourier transform ir characterization of epoxy systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic polyamine adducts // *Sensors*, 2010, V. 10. – P. 684-696.
12. Xiongfeng Xie, Binghua Liu, Zuanru Yuan, Jianyi Shen, Rongshi Cheng. Cure kinetics of carbon nanotube-tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal scanning calorimetry // *J. Polym.Sci., Part B. Polym.Physics*, 2004, V. 42. – P. 3701-3712.
13. Kondrashov S.V., Grachev V.P., Akatenkov R.V., Aleksashin V.N., Deyev I.S., Anoshkin I.V., Rakov E.G., Irzhak V.I. Modification of epoxy polymers small additions of carbon nanotubes // *Visokomolek. soed., Ser. A*, 2014, V. 56, № 3. – P. 316-322.
14. Visco A., Calabrese L., Milone C. Cure rate and mechanical properties of a dgeba epoxy resins modified with carbon nanotubes // *J. Reinforced plastics and composites*, 2009, V. 28. – P. 937-949.
15. Rozenberg B.A. Donor-Acceptor interactions in polycondensation processys // *Russ. Chem. Rev.*, 1991, V. 60, № 7. – P. 751-761.