

Б. К. ДИНИСТАНОВА, Ж. Ж. СУЛУБЕКОВ, А. Ж. ЖАЛЕНОВА, З. А. МАНСУРОВ

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕР-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

**Аннотация.** В представленной статье рассмотрены физико-химические основы получения полимер-композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. В ходе работы были синтезированы углеродных наноматериалы и модифицированы различными реагентами для повышения взаимодействия с эпоксидной матрицей. Была разработана методика введения наноматериалов в эпоксидную матрицу и определены оптимальные составы полимер-композиционных материалов. Изучены влияния углеродных наноматериалов на механические свойства углепластиковых композитов на основе эпоксидных смол.

**Ключевые слова:** углеродные наноматериалы, полимер-композиционные материалы, эпоксидная смола, модификация.

**Тірек сөздер:** көміртекті наноматериалдар, полимер-композициялық материалдар, эпоксидті шайыр, түрлendіру.

**Keywords:** carbon nanomaterials, polymer-composite materials, epoxy, the modification.

**Введение.** Современное научно-техническое развитие различных отраслей экономики базируется на широком использовании полимерных материалов, особое место среди которых занимают полимерматричные композиты. Расширяющиеся области их применения ставят задачи создания композиционных материалов с повышенными эксплуатационными, в том числе, функциональными свойствами. Одним из путей решения поставленной задачи является использование в технологии композитов модифицированных углеродными волокнистыми наполнителями [1-3].

В настоящее время композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров находят все большее применение в различных областях. Широкое применение эпоксидных полимеров в технике обусловлено хорошей технологичностью эпоксидных смол и уникальным сочетанием их эксплуатационных характеристик. Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяет использовать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических

условиях [4-6]. Немаловажное значение имеют и такие особенности процессов их синтеза, как отсутствие летучих продуктов и низкая величина усадки при отверждении.

Многообразие углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, широкий диапазон их свойств и почти неограниченные возможности модифицирования позволяют говорить о них как об основе принципиально нового поколения материалов. Наиболее представительными обещают стать композиты с наноматериалами. Введение новых углеродных материалов в состав эпоксидной матрицы позволяет не только повысить механические свойства, но и значительно улучшить электрофизические свойства и термоокислительную стабильность композитов [7, 8].

### Экспериментальная часть

В ходе исследования были использованы промышленная эпоксидированная смола ЭД-20, содержащая 18 % эпоксидных групп и отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Эпоксидные композиции готовили при следующем соотношении компонентов, масс.ч.: ЭД-20 – 90 и отвердитель ПЭПА – 10, что соответствовало стехиометрическому соотношению эпоксидных и аминных групп. Процесс модификации проводили следующим образом: в подогретую до 50 °C смолу марки ЭД-20 вводили обработанные 17 % азотной кислотой углеродные наноматериалы (УНМ) и тщательно перемешивали до получения однородной смеси. Затем в полученную однородную смесь вводили ПЭПА и перемешивали. Наполнитель вводился в количестве 0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 масс. %. Введение наполнителя свыше 2 % представлялось нецелесообразным из-за значительного повышения вязкости. Полученную композицию выливали в цилиндрические формы из фторопласта диаметром 7 и высотой 10 мм для отверждения. Режим отверждения: при температуре 60 °C – 30 мин.

Пределы прочности при сжатии, при изгибе и при разрыве вычисляли как среднеарифметическое значение испытаний трех образцов. Испытания проводились на универсальной электронной испытательной установке с компьютерным управлением WDW-50E.

### Результаты и обсуждения

Необходимым условием успешного сочетания нанотрубок и полимеров является максимально однородное распределение частиц наполнителя в полимере. Однако склонность УНМ к агрегации из-за высокой поверхностной энергии и большого отношения длины к диаметру препятствует образованию стойких дисперсий УНТ в воде и в органических средах, включая полимеры. Поэтому ведется поиск эффективных методов модификации, приводящих к облегчению дезагрегации (вплоть до разделения на индивидуальные нанотрубки). Таким методам относятся химическое модифицирование УНТ низкомолекулярными соединениями и полимерами с образованием ковалентных связей между молекулами модификатора и нанотрубкой. Модифицирование позволяет снизить поверхностную энергию УНТ, уменьшить ван-дер-ваальсовое взаимодействие между трубками, способствуя тем самым дезагрегации, что обеспечивает большую доступность боковой поверхности нанотрубок для взаимодействия с реагентами и дисперской средой, в том числе полимерной. С целью увеличения смачиваемости и химического взаимодействия углерода с матрицей была проведена обработка углеродных наноматериалов парами брома и раствором азотной кислоты. При взаимодействии УНТ, как и других углеродных материалов, с бромом и кислородсодержащими кислотами происходит присоединение поверхностных функциональных групп.

Бромирование осуществлялось воздействием паров брома при комнатной температуре в течение 2 недель (83 % Br<sub>2</sub>). После этого волокна выдерживались на воздухе при комнатной температуре для десорбции брома 2–3 месяца, при этом образовывался устойчивый состав с приблизительно 20 % мас. Br<sub>2</sub>.

Обработка 17 % водным раствором азотной кислоты поверхности УНТ проводилась при температуре 90 °C в течение 2 часов. По истечении времени активации растворы отделялись от УНТ фильтрацией через бумажный фильтр, промывались дистиллированной водой. Отмытые УНТ сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °C.

Ковалентное модифицирование создает условие для образования ковалентных связей между УНТ и матрицей. В то же время следует иметь в виду, что в отличие от нековалентного ковалентное модифицирование вносит в структуру УНТ дефекты и тем самым снижает его механические характеристики. Окисление групп -COOH приводят к искривлению трубы (рисунок 1).

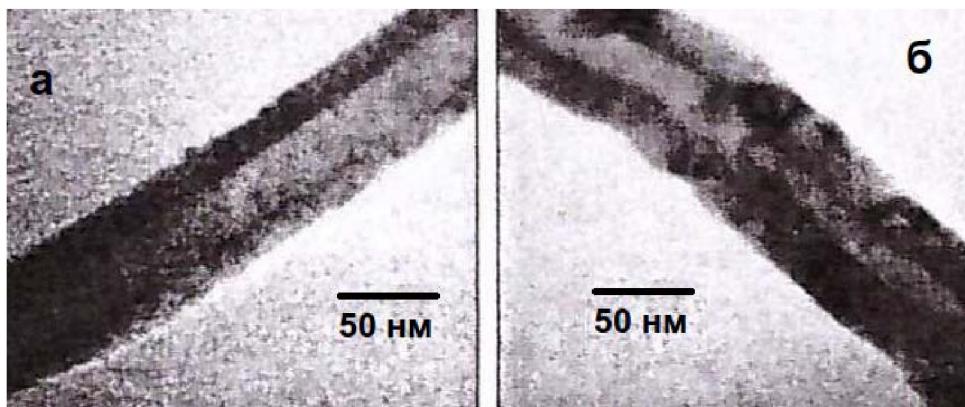


Рисунок 1 – Микрофотографии «чистой» (а) и окисленной (б) многослойной УНТ

Поверхность образцов, модифицированных азотной кислотой, изучена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рисунок 2). ИК-спектры образцов показывают образование карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп.

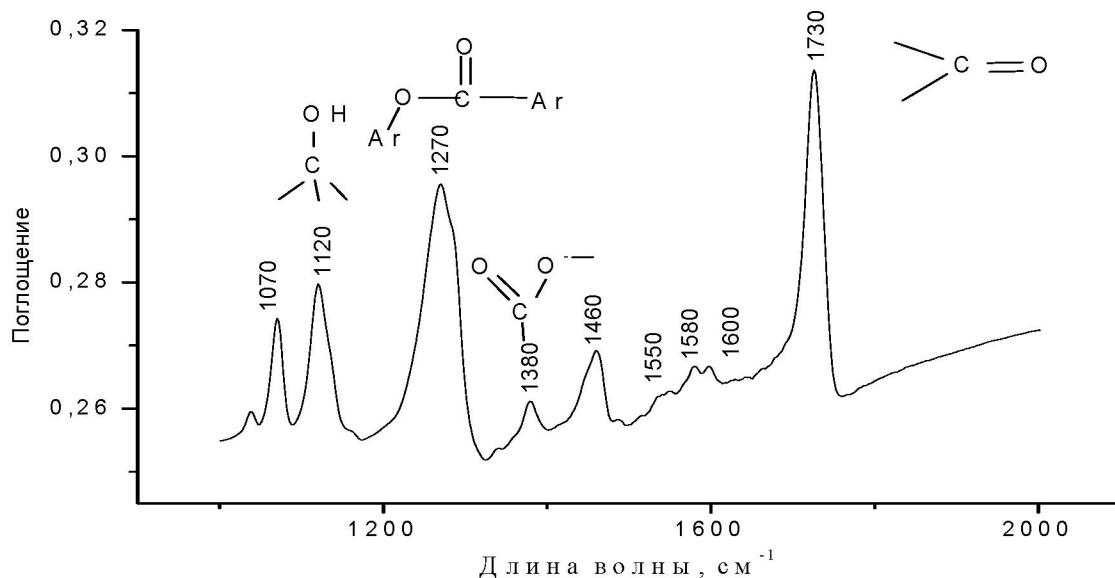


Рисунок 2 – ИК-спектр модифицированных УНМ

В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения  $\text{C}=\text{O}$  ( $1730,00 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}$  ( $1270,00 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{OH}$  ( $1120,00 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{COO}^-$  ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ar}-\text{COO}-\text{Ar}$  ( $1270 \text{ cm}^{-1}$ ). А также на спектрах образцов наблюдаются полосы  $1560-1600 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  ароматических колец.

Полученные ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о том, что модификация углеродных материалов приводит к существенным изменениям природы их поверхности.

Прививка функциональных групп к поверхности УНМ хорошо изучена. Разработано несколько методов введения кислородсодержащих групп на их поверхность. Установлено, что окисленная поверхность УНМ покрывается карбоксильными, карбонильными, гидроксильными группами в примерном отношении 4:2:1 (рисунок 3).

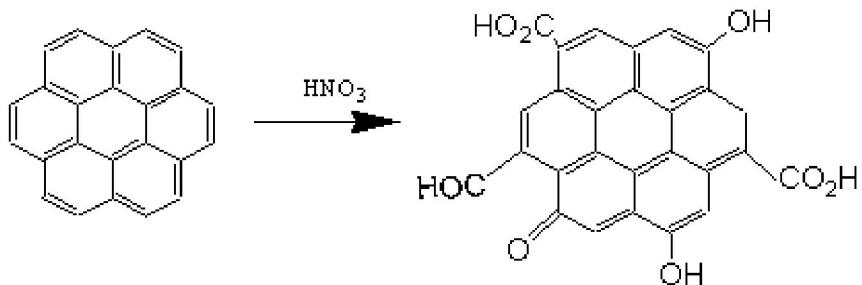
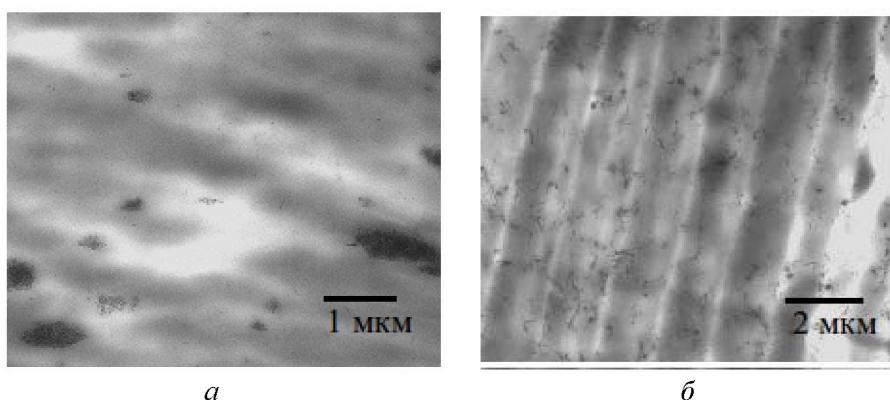


Рисунок 3 – Механизм образования функциональных групп

Дальнейшая цель работы – получение углепластиковых композитов из связующего на основе эпоксидных олигомеров, отвердителя полиэтиленполамина и пиролитических УНМ и изучение влияния УНМ на свойства полимер-композиционных материалов.

Прочность модифицированного полимера будет зависеть от прочности связи функциональных групп компонентов матрицы с поверхностью УНМ. При недостаточной прочности связей полимера с внедренными в их структуру УНМ при растяжении эти связи разрушаются раньше, чем остальной полимер, вследствие чего прочность материала снижается.

Характер распределения МУНТ в нанокомпозитах с немодифицированными и модифицированными УНМ оценивали методом ПЭМ (рисунок 4).

Рисунок 4 – ПЭМ фотографии нанокомпозитов ЭС/УНМ:  
а – немодифицированные УНМ, б – модифицированные УНМ

Были исследованы прочностные свойства разных по составу композиционных материалов. В качестве добавок применялись УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ.

Наибольшее усиление полимеров наблюдаются при модификации полимеров УНМ обработанными растворами азотной кислоты (рисунок 5, 6). Кислородсодержащие группы могут реагировать с различными реагентами и присоединяться к УНМ множество других функциональных групп.

Функционализация позволяет разделить спутанные УНТ и играет важную роль при получении композитов, поскольку обеспечивает более сильное взаимодействие наполнителя с матрицей и, таким образом, улучшает механические свойства материала. Полимерная матрица присоединяется к модифицированным УНМ с образованием прочных ковалентных и водородных связей. Улучшение механических свойств при армировании полимерной матрицы механически прочными УНМ обусловлено их способностью воспринимать напряжения. При добавлении необработанных УНМ наблюдается уменьшение прочностных характеристик ПКМ, из-за того что УНМ образуют агломераты и распространяются неравномерно по образцу.

Таким образом, исследованы возможности использования УНМ, синтезированных пиролитическим методом, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе эпоксидной смолы и углеродного армирующего наполнителя. Проведены углубленные материаловедческие исследования. Композиционные материалы, включающие в состав УНМ, демонстрируют интересные

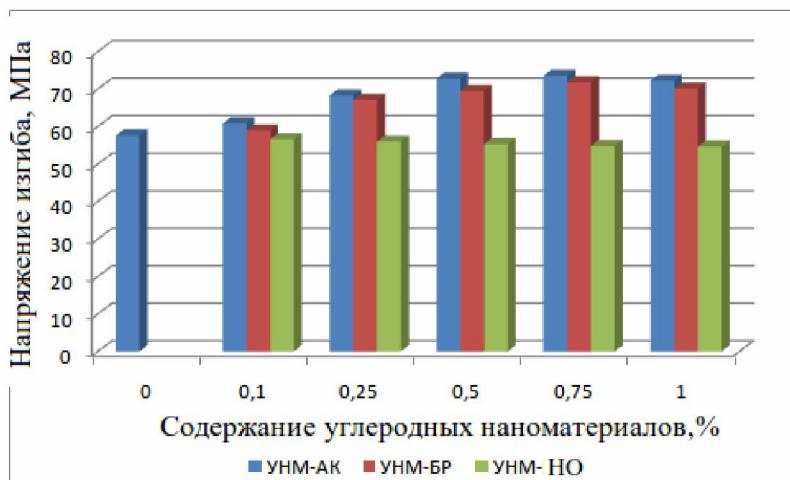


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания добавок углеродных наноматериалов: УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ

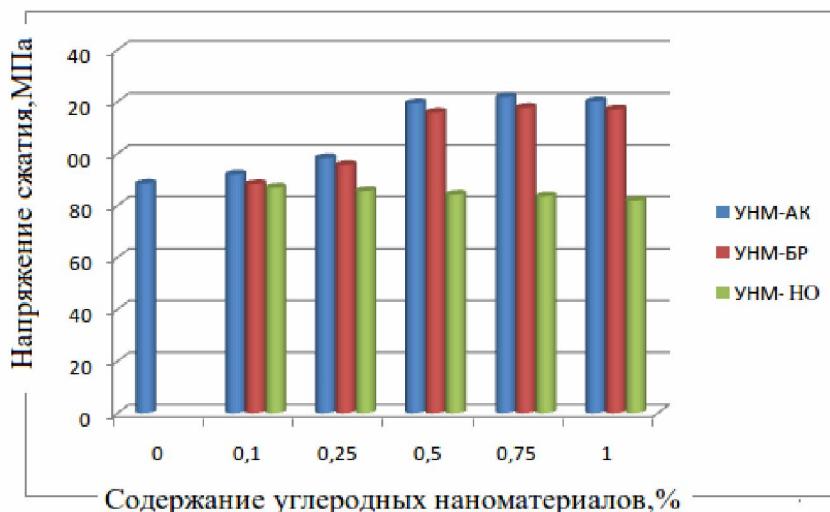


Рисунок 6 – Зависимость предела прочности при сжатии образцов ПКМ от содержания добавок углеродных наноматериалов: УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ

физико-механические свойства уже при малых концентрациях наполнителя (до 1 % масс.), что выгодно отличает материалы этого типа от «традиционных» композиционных материалов. Однако, несмотря на малое содержание наполнителя, у таких систем наблюдается увеличение электропроводности, повышение прочности, улучшение ряда других свойств. Установлено, что введение в качестве наполнителей УНМ обработанных азотной кислотой приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28 %, при сжатии на 38 %.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Зубова Н.Г., Устинова Т.П. Исследование химической стойкости эпоксидных композитов на основе ПАН волокон // Мат-лы междунар. конф. «Пластмассы со специальными свойствами». – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – С. 280-282.
- 2 Dinistanova B.K., Ablayhanova N.T., Tanirbergenova S.K., Bijsenbaev M.A., Mansurov Z. A. Syntesis of carbon nanomaterials Abstract Book // 2<sup>nd</sup> QNano Integrating Conference «Quality in nanosafety assessment – driving best practice and innovation». – 2013. – Р. 90.
- 3 Баннов А.Г., Варенцов В.К., Чуканов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон // Физико-химия поверхности и защиты материалов. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 1-9.

- 4 Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymercomposites // Carbon. – 2006. – Vol. 44, N 9. – P. 1624-1652.
- 5 Макунин А.В., Бачурин К.Е., Воробьев А.А., Серджуков А.А., Тимофеев М.А., Чеченин Н.Г. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 66-70.
- 6 Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы: «XXI век», 2001. – 180 с.
- 7 Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лапидус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 52-66.
- 8 Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // Applied physics letters. – 2000. – Vol. 76. – P. 2868-2870.

#### REFERENCES

- 1 Zubova N.G., Ustinova T.P. Issledovanie himicheskoy stojkosti jepoksidnyh kompozitov na osnove PAN volokon. Mat-ly mezhunar. konf. «Plastmassy so special'nymi svojstvami». SPb: COP «Professija», 2011. S. 280-282.
- 2 Dinistanova B.K., Ablayhanova N.T., Tanirbergenova S.K., Bijsenbaev M.A., Mansurov Z. A. Syntesis of carbon nanomaterials Abstract Book. 2nd QNano Integrating Conference «Quality in nanosafety assessment – driving best practice and innovation». 2013. P. 90.
- 3 Bannov A.G., Varencov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G. Sravnitel'nyj analiz sposobov okislitel'noj modifikacii uglerodnyh nanovolokon. Fiziko-himija poverhnosti i zashchita materialov. 2012. T. 48, N 2. S. 1-9.
- 4 Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymercomposites. Carbon. 2006. Vol. 44, N 9. R. 1624-1652.
- 5 Makunin A.V., Bachurin K.E., Vorob'eva E.A., Serdjukov A.A., Timofeev M.A., Chechenin N.G. Morfologicheskie razlichija stroenija uglerodnyh nanostruktur, sintezirovannyh razlichnymi metodami. Fizika i himija obrabotki materialov. 2011. N 4. S. 66-70.
- 6 Mansurova R.M. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza uglerodsoderzhahhih kompozicij. Almaty: «HHI vek», 2001. 180 s.
- 7 Francuzov V.K., Petrusenko A.P., Peshnev B.V., Lapidus A.L. Voloknistyj uglerod i oblasti ego tehnicheskogo primenenija. Himija tverdogo topliva. 2000. N 2. S. 52-66.
- 8 Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. Applied physics letters. 2000. Vol. 76. P. 2868-2870.

#### Резюме

Б. К. Діністанова, Ж. Ж. Сұлубеков, А. Ж. Жаленова, З. А. Мансуров

(Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жану мәселелері институты, Алматы, Қазақстан)

#### ЭПОКСИДТІ ШАЙЫР НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕР-КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Ұсынылған мақалада эпоксидті шайыр негізіндеғі полимер-композициялық материалдарды алудың физика-химиялық негіздері қарастырылған. Жұмыс барысында көміртекті наноматериалдар алынды және эпоксидті матрицамен әрекеттесуін арттыру үшін әртүрлі реагенттермен түрлендірілді. Наноматериалдарды эпоксидті матрицаға енгізу әдістемесі жасалды және композиттердің онтайлы құрамдары анықталды. Көміртекті материалдардың полимер-композициялық материалдардың механикалық касиеттеріне әсері зерттелді.

**Тірек сөздер:** көміртекті наноматериалдар, полимер-композициялық материалдар, эпоксидті шайыр, түрлендіру.

#### Summary

B. K. Dinistanova, Zh. Zh. Sulubekov, A. Zh. Zhalenova, Z. A. Mansurov

(Kazakh national university of a name of al-Farabi, Institute of problems of burning, Almaty, Kazakhstan)

#### PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF RECEIVING POLIMER-KOMPOZITSIONNYH OF MATERIALS ON THE BASIS OF EPOXY

In presented article physical and chemical basics of receiving polymer - composite materials on the basis of epoxy are covered. During work nanomaterials were synthesized carbon and modified by various reagents for interaction increase with an epoxy matrix. The technique of introduction of nanomaterials in an epoxy matrix was developed and optimum structures polymer - composite materials are defined. Influences of carbon nanomaterials on mechanical properties of carbon fiber composites on the basis of epoxies are studied.

**Keywords:** carbon nanomaterials, polymer-composite materials, epoxy, the modification.

Поступила 01.04.2014г.