

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 58 – 63

UDC 541.183

**PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF COMPOSITE MATERIALS
ON THE BASIS OF EPOXY AND CARBON NANOMATERIALS**

B. K. Dinistanova, M.A. Bijsenbaev, N. Otarova, Z.A. Mansurov

Kazakh National University after al Farabi, Almaty

Dinistanova@mail.ru, Bijsenbaev@mail.ru, Nurzhamal_15@mail.ru, zulhavr.mansurov@kaznu.kz

Keywords: Carbon nanomaterials, polymer, composite materials, epoxy, the modification.

Abstract. In the submitted article physical and chemical basics of receiving composite materials on the basis of epoxy of carbon nanotubes are covered. During work nanomaterials have been synthesized carbon and modified by acid solutions for increase of interaction with an epoxy matrix. In work have been used the industrial epoxy ED-20 pitch containing 18% of epoxy groups and a hardener polyethylenepolyamine. The technique of introduction of nanomaterials to an epoxy matrix has been developed and optimum structures polymer - composite materials are defined. For the purpose of increase in wettability and chemical interaction of carbon with a matrix processing of carbon nanomaterials has been carried out by solutions of nitric acid. The surface of the samples modified by nitric acid is studied by an IR-spectroscopy method with Fourier transformation. Nature of distribution of carbon nanotubes in nanocomposites with the unmodified and modified nanomaterials was estimated by PEM method. Influences of carbon nanomaterials are studied.

Thus, possibilities of use of the nanomaterials synthesized by a pyrolytic method, as the modifier are investigated during creation of new composite materials on the basis of epoxy and the carbon reinforcing filler. However, despite the small maintenance of a filler, at such systems increase in conductivity, increase of durability, improvement of some other properties is observed. It is established that introduction as fillers of the carbon nanomaterials processed by nitric acid leads to increase of a breaking point at a bend for 28%, at compression for 38%.

It is shown that the hardly combustibility of composite materials increases with increase in amount of the entered nanomaterials. The epoxy filled with 3,0% of nanomaterials had the greatest resistance to ignition, at the same time the oxygen index of composite material has increased from 18,4 to 40,8%.

УДК 541.183

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Б.К. Динистанова, М.А. Бийсенбаев, Н. Отарова, З.А. Мансуров

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы

Ключевые слова: Углеродные наноматериалы, полимер, композиционные материалы, эпоксидная смола, модификация.

Аннотация. В представленной статье рассмотрены физико-химические основы получения композиционных материалов на основе эпоксидной смолы углеродных нанотрубок. В ходе работы были синтезированы углеродных наноматериалы и модифицированы кислотными растворами для повышения взаимодействия с эпоксидной матрицей. С целью увеличения смачиваемости и химического взаимодействия углерода с матрицей была проведена обработка углеродных наноматериалов растворами азотной кислоты. Поверхность образцов, модифицированных азотной кислотой, изучена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Характер распределения углеродных нанотрубок в

нанокompозитах с немодифицированными и модифицированными наноматериалами оценивали методом ПЭМ. Изучены влияния углеродных наноматериалов.

Таким образом, установлено, что введение в качестве наполнителей углеродных наноматериалов обработанных азотной кислотой приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28 %, при сжатии на 38 %.

Показано, что трудносгораемость композиционных материалов возрастает с увеличением количества вводимых наноматериалов. Наибольшую стойкость к возгоранию имела эпоксидная смола, наполненная 3,0 % наноматериалов, при этом кислородный индекс композиционного материала увеличился от 18,4 до 40,8 %.

Введение

Эпоксидные полимеры отличаются высокими статической и ударной прочностью, твердостью и износостойкостью [1-3]. Они характеризуются значительной температуро- и теплоёмкостью. Твердые поверхности многих веществ образует с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи. Все это определяет их использование в качестве клеев, лакокрасочных материалов и покрытий [3-7]. Особое место занимает композиционные, в том числе волокнистые материалы. В основном это высоконаполненные армированные пластики, несущими элементами которых служат высокомодульные и высокопрочные волокна [8-16].

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. Введение новых углеродных материалов в состав эпоксидной матрицы позволяет не только повысить механические свойства, но и значительно улучшить электрофизические свойства и термоокислительную стабильность композитов [17-21].

Методы исследования

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 °С 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. %. Полученную композицию выливали в цилиндрические формы из фторопласта диаметром 7 и высотой 10 мм для отверждения. Режим отверждения: при температуре 60 °С – 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

Нами были были приготовлены образцы эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА, и полимер-композиционных материалов, модифицированных различными количествами УНМ. Наполнение полимеров - один из основных способов создания полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Обработка водными растворами азотной кислоты поверхности армирующих УНМ проводилась при температуре 90 °С в течение 2 часов. По истечении времени активации растворы отделялись от УНМ фильтрацией через бумажный фильтр, промывались дистиллированной водой. Отмытые образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

Поверхность образцов, модифицированных азотной кислотой, изучена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рисунок 1). ИК-спектры образцов показывают образование карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп. В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения C=O (1730,00 см⁻¹), C–O (1270,00 см⁻¹), C–OH (1120,00 см⁻¹), COO⁻ (1380 см⁻¹), Ag –COO –Ag (1270 см⁻¹). А также на спектрах образцов наблюдаются полосы 1560-1600 см⁻¹, относящиеся к колебаниям C=C ароматических колец.

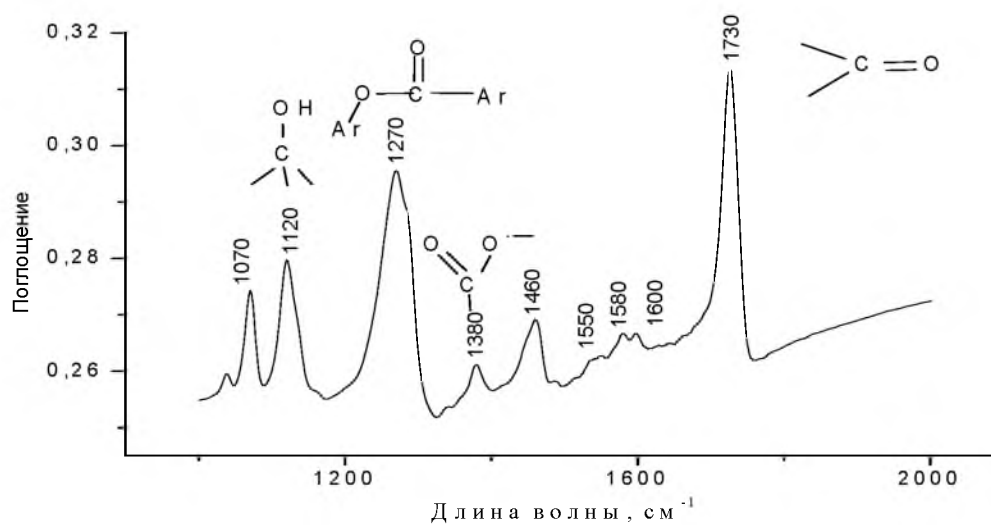


Рисунок 1 - ИК-спектр модифицированных углеродных наноматериалов

Характер распределения МУНТ в нанокompозитах с немодифицированными и модифицированными УНМ оценивали методом ПЭМ (рисунок 2).

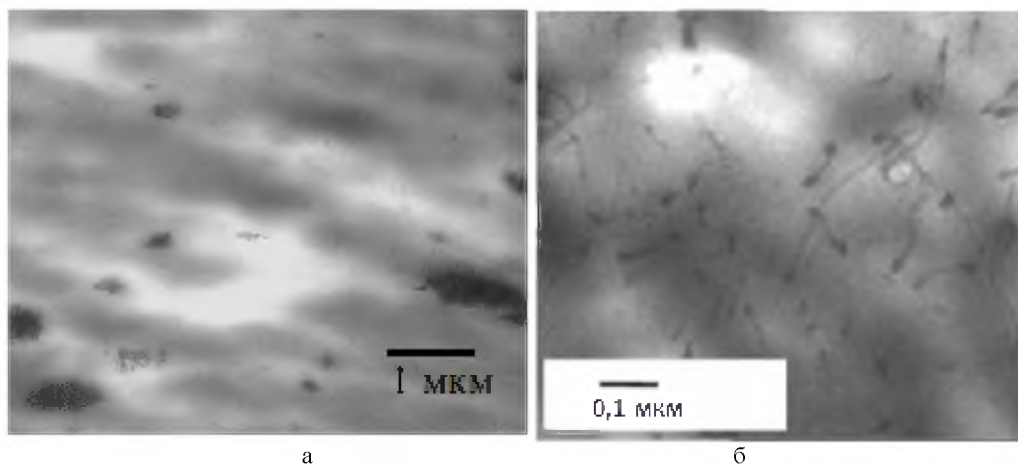


Рисунок 2 - ПЭМ фотографии нанокompозитов ЭС/УНМ:
а – немодифицированные УНМ, б-модифицированные УНМ

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 модифицировании полимеров УНМ обработанными растворами азотной кислоты (Рисунок 3).

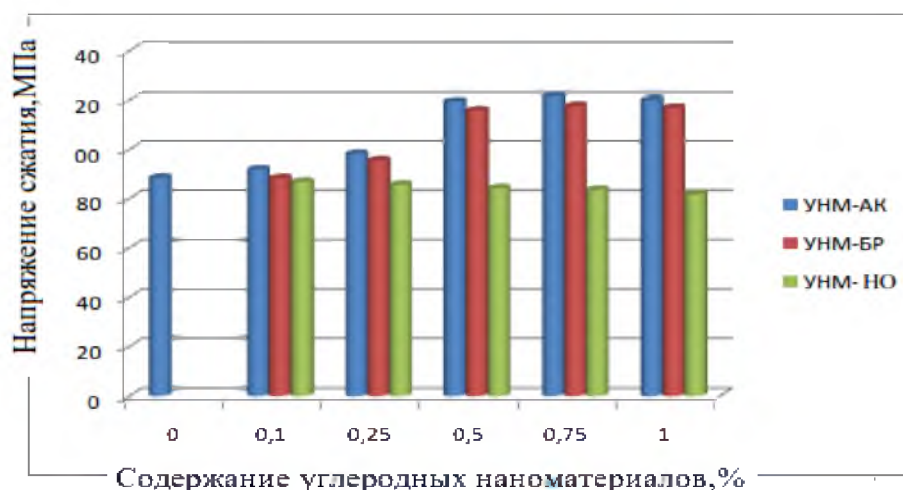


Рисунок 3 - Зависимость предела прочности при сжатии образцов ПКМ от содержания добавок углеродных наноматериалов: УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ

Обладая комплексом положительных свойств, эпоксидные смолы имеют существенные недостатки – высокие горючесть и жесткость. Введение наноструктур в ПКМ позволяет повысить прочность образующегося кокса. Быстрое создание закоксованного поверхностного слоя, имеющего хорошую адгезию к основной массе материала, препятствует при воздействии одного и того же огневого источника развитию процесса горения (таблица 1).

Таблица 1 - Показатели горючести наполненных эпоксидных композиций, отвержденных ПЭПА (10 масс.ч.)

Состав материала, на 100 масс. ч. ЭД-20	Кислородный индекс КИ, %
ЭД-20	18,4
ЭД-20 + 0,1 % УНМ	19,6
ЭД-20 + 0,5 % УНМ	23,9
ЭД-20 + 1,0 % УНМ	27,8
ЭД-20 + 2,0 % УНМ	35,3
ЭД-20 + 3,0 % УНМ	40,8

Таким образом, исследованы возможности использования УНМ, синтезированных пиролитическим методом, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе эпоксидной смолы и углеродного армирующего наполнителя.

Выводы

1. Была разработана методика введения наноматериалов в эпоксидную матрицу и определены оптимальные составы полимер-композиционных материалов;
2. Установлено, что введение в качестве наполнителей УНМ обработанных азотной кислотой приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28 %, при сжатии на 38 %;
3. Наибольшую стойкость к возгоранию имела эпоксидная смола, наполненная 3,0 % УНМ, при этом кислородный индекс композиционного материала увеличился от 18,4 до 40,8 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асеева Р.М., Заиков. Г.Е. Горение полимерных материалов: учебник -М. : Химия, – 1981. – 280 с.
- [2] М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие– СПб.: Профессия, 2008. – 560с.
- [3] Под ред. А.Н. Праведникова. Полимерные материалы с пониженной горючестью. – М.: Химия, 1986. – 224 с.

- [4] Brent Кэри, К. Прабир Патра, Г. Глаура Сильва. Наблюдение динамического деформационного упрочнения в полимерных нанокомпозитах. *ACS Nano*, 2011, 5 (4), с 2715-2722.
- [5] Фиалков А.С. Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
- [6] Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы: «XXI век», 2001. – 180 с.
- [7] Зубов Н.Г. Н.А. Щербина, Т.П. Устинова. Перспективные армирующие системы для эпоксидных композитов технического назначения. *технол. ин-т Саратов. гос. техн. ун-та.-Энгельс*, 2010.-10с.
- [8] Берлин А.А. Углеродные волокна и углекомпозиты. – М.: Мир, 1988. – 331 с.
- [9] Зубова Н.Г. Т.П. Устинова. Изучение влияния модифицированных ПАН-волокон на процесс отверждения эпоксидного связующего. *Вестник Саратовского государственного технического университета.-2011.-№4.-вып. 1.-С.108-111.*
- [10] 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 защита материалов*. 2012. Т. 48. №2. С. 1-9.
- [11] А.В. Макунин, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева, А.А. Сердюков, М.А. Тимофеев, Н.Г. Чеченин. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2011, №4, с. 66-70.
- [12] А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин, А.А. Сердюков, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2010, №6, с. 38-41.
- [13] Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, № 1. – С. 56-63.
- [14] 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.
- [15] Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. - С. 120-134.
- [16] Пул Ч. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
- [17] А.В. Макунин, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева, А.А. Сердюков, М.А. Тимофеев, Н.Г. Чеченин. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2011, №4, с. 66-70.
- [18] Углов В.В., Кулешов А.К., Самцов М.П., Деменченков А.Н. Термическая стабильность углеродных композиционных покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. - 2001. - № 1. - С. 55-60.
- [19] Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. - М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
- [20] Мансурова Р.М., Мансуров З.А. Углеродные композиции, содержащие // *Труды на электротехнических и электронных материалов*. - 2001. - №2. - С. 5-15.
- [21] Мамедов А.А., Котов Н.А., Плато М., Гульди Д.М. Молекулярный дизайн сильных одностенных углеродных нанотрубок / полиэлектролита многослойных композитов . - 200. - С. 190-194.

REFERENCES

- [1] Aseeva R.M., Zaikov G.E. Burning plastics textbook. M: *Chemistry*, **1981**, 280 p. (in Russ.).
- [2] M.L. Kerber, V. Vinogradov, G. Golovkin, etc, ed. A.A. Berlin. Polymeric composites: structure, properties, technology: the manual. SPb.: *Occupation*, **2008**. 560с. (in Russ.).
- [3] Ed. A.N. Pravednikova. Polymer materials with low flammability, M.: *Chemistry*, **1986**. 224 p. (in Russ.).
- [4] Brent Carey, K. Prabir Patra, G. Glaura Silva. Observation of dynamic strain hardening in polymer nanocomposites. *ACS Nano*, **2011**, 5 (4), pp 2715-2722. (in Eng.).
- [5] Fialkov A.S. Carbon: interlayer compounds and composites on its basis. - M.: *Aspekt Press*, **1997**. 718 p. (in Russ.).
- [6] R.M. Mansurov Physical and chemical bases of synthesis of carbon-containing compositions. Almaty: "XXI Century", **2001**. 180 p. (in Russ.).
- [7] N.G. Zubov, N.A. Shcherbina, T.P. Ustinova, , tehnol. Inst Sarat. state. tehn. University ta. *Engels*, **2010**, 10 p.
- [8] A.A. Berlin Carbon fiber and uglekompozity. M.: *Mir*, **1988**. - 331 p. (in Russ.).
- [9] N.G. Zubov, T.P. Ustinova. The influence of the modified PAN fiber on the process of curing epoxy adhesive. *Bulletin of Saratov State Technical University*.-**2011**. №4. no. 1.-S.108-111. (in Russ.).
- [10] Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Jars G.G. Comparative analysis of the oxidative modification of carbon nanofibers. *Physical chemistry and surface protection materials*. **2012**. Т. 48. №2. Pp 1-9. (in Russ.).
- [11] A.V. Makunin, K.E. Bachurin, E.A. Vorobyov, A.A. Serdyukov, M.A. Timofeev, N.G. Chechenin. Morphological differences in the structure of carbon nanostructures synthesized by different methods *physics and chemistry of materials processing*, **2011**, №4, p. 66-70. (in Russ.).

- [12] A.V. Makunin, N.G. Chechenin, A.A. Serdyukov, K.E. Bachurin, E.A. Vorobyov. Technological aspects of the synthesis of nanostructures and gazopiroliticheskim arc methods. *The physics and chemistry of materials processing*, **2010**, №6, p. 38-41. (in Russ.).
- [13] Yezhov J.K. Poverhnostnye Nanostructures - the prospects for the synthesis and use of. *Soros Educational Journal*. **2000**. T. 6, number 1. S. 56-63. (in Russ.).
- [14] Francuzov V.K., Petrusenko A.P., Successfully B.V., Lapius A.L. The fibrous carbon and its technical application area. *Solid Fuel Chemistry*. **2000**. № 2. S.52-66. (in Eng.).
- [15] Butyrin G.M. Highly porous carbon materials. M.: *Chemistry*, **1976**. 120-134. (in Russ.).
- [16] C. Poole Nanotechnology. M.: *Technosphere*, **2006**. 336 p. (in Russ.).
- [17] A.V.Makunin, K.E.Bachurin, E.A.Vorobeva, A.A.Serdyukov, M.A.Timofeev, N.G.Chechenin *physics and chemistry of materials processing*, **2011**, №4, p. 66-70. (in Russ.).
- [18] Points V.V., Kuleshov A., Male M.P., A.N. Demenshenok. *The physics and chemistry of materials processing*. **2001**. № 1. S. 55-60. (in Russ.).
- [19] Brandon D., Kaplan U. The microstructure of materials. Methods of research and monitoring. M.: *Technosphere*, **2004**. 384 p. (in Eng.).
- [20] Mansurova R.M., Mansurov Z.A. Carbon compositions comprising. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. **2001**. - №2. - P. 5-15. (in Russ.).
- [21] Mamedov A.A., Kotov N.A., Prato M., Guldi D.M. Molecular Design of strong single-wall carbon nanotube / polyelectrolyte multilayer composites **2002**. -P. 190-194. (in Eng.).

ЭПОКСИДТІ ШАЙЫР ЖӘНЕ КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР

Б.Қ. Діністанова, М.А. Бийсенбаев, Отарова Н., З.А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы

Кілт сөздер: Көміртекті наноматериалдар, полимер, композиттік материалдар, эпоксидті шайыр, түрлендіру.

Аннотация. Ұсынылған мақалада эпоксидті шайыр мен көмтекті наноматериалда негізіндегі композициялық материалдарды алудың физика-химиялық негіздері қарастырылған. Жұмыс барысында көміртекті наноматериалдар алынды және эпоксидті матрицамен әрекетесуін арттыру үшін әртүрлі қышқыл реагенттермен түрлендірілді. Наноматериалдарды эпоксидті матрицаға енгізу әдістемесі жасалды және композиттердің оптималды құрамдары анықталды. Көміртекті материалдардың полимер-композициялық материалдардың механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді.

Поступила 23.05.2016 г.