

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.37.Ps, 81.05.Zx, 81.07.Pr, 81.16.Pr, 81.70.Bt, 82.35.Np

Вплив окисненого графену на механічні властивості поліепоксидних композитів та їхню стійкість до агресивних середовищ

Д. Л. Старокадомський¹, Н. В. Сігарьова¹, С. В. Шульга¹,
Л. М. Кохтич², Н. М. Мошківська¹, А. А. Ніколайчук¹,
О. О. Ткаченко¹, М. М. Решетник³

¹*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

²*Інститут фізики НАН України,
проспект Науки, 46,
03028 Київ, Україна*

³*Національний науково-природничий музей НАН України,
вул. Богдана Хмельницького, 15,
01030 Київ, Україна*

Вивчено полімерні композитні матеріали на основі епоксидної смоли, наповненої окисненим графеном із концентрацією наповнення у 0,5–5 мас.%. Дослідження проводилися для двох типів одержаних композитів, залежно від витримки та методи одержання. Перший тип композицій витримували 20–25 діб (композити ГО'), а другий — біля 6 год (композити ГО"). Встановлено немонотонний вплив наповнювача на механічні параметри та хемічну стійкість епоксидних композитів. Показано, що стійкість композитів у суміші ацетон–етилацетат та у 25% розчині азотної кислоти HNO₃ залежить від методи одержання композицій (часу витримки перед отвердінням): композити ГО' інертніші за композити ГО". Даний ефект можна пояснити припущенням про оптимальнішу структуру композитів ГО": закручено-згорнута структура ГО у композитах ГО' має бути менш сприйнятливою за сланцеву структуру композитів ГО". Дані міркування уможливають говорити про перспективність ГО як посилювального наповнювача у разі оптимізації технології виготовлення композитів.

Polymer composite materials on the base of an epoxy resin filled with graphene oxide with concentration of 0.5–5 mass.% are studied. The research is carried out for two types of composites obtained, depending on the exposure and method of obtaining. The first type of compositions is

kept for 20–25 days (composites GO'), and the second one is kept about 6 hours (composites GO''). The nonmonotonic influence of filler on the mechanical parameters and chemical resistance of epoxy composites is revealed. As shown, the stability of composites in the acetone–ethyl acetate mixture and in the 25% solution of the nitric acid HNO_3 depends on the method of obtaining the compositions (i.e., curing time before induration); composites GO' are more inert than composites GO''. This effect can be explained by the assumption of an optimal structure of composites GO'': the curled-twisted structure of GO in composites GO' should be less susceptible to the shale structure of composites GO''. These arguments allow us to talk about the promise of GO as an enhancement filler in the case of optimizing the technology of composite fabrication.

Изучены полимерные композитные материалы на основе эпоксидной смолы, наполненной окисленным графеном в концентрации наполнения 0,5–5 масс.%. Исследования проводились для двух типов полученных композитов в зависимости от выдержки и метода получения. Первый тип композиций выдерживали 20–25 суток (композиты GO'), а второй — около 6 ч. (композиты GO''). Установлено немонотонное влияние наполнителя на механические параметры и химическую устойчивость эпоксидных композитов. Показано, что устойчивость композитов в смеси ацетон–этилацетат и в 25% растворе азотной кислоты HNO_3 зависит от метода получения композиций (времени выдержки перед отверждением): композиты GO' инертнее композитов GO''. Данный эффект можно объяснить предположением об оптимальной структуре композитов GO'': закручено-свёрнутая структура GO в композитах GO' должна быть менее восприимчивой сланцевой структуры композитов GO''. Данные рассуждения позволяют говорить о перспективности GO как усиливающего наполнителя при оптимизации технологии изготовления композитов.

Ключові слова: епоксидний композит, окиснений графен, хемічна стійкість, механічні властивості.

Key words: epoxy composite, oxidized graphene, chemical resistance, mechanical properties.

Ключевые слова: эпоксидный композит, окисленный графен, химическая стойкость, механические свойства.

(Отримано 28 березня 2019 р.; остаточна версія — 18 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

Графен як вуглецевий матеріал з двовимірною структурою є об'єктом досліджень в області матеріалознавства, що впливає на міжфазну поверхню та властивості матеріалу, особливо полімерної епоксидної структури. Згідно з роботою [2], графенова будова

являє собою моноатомові листи sp^2 -гібридизованих атомів Карбону, упакованих у двовимірні стільниковаті комірки з дистанцією зв'язку $-C-C$ у $\cong 0,142$ нм. Графенова теплопровідність ($5000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) вища, ніж у карбонатрубок ($3000\text{--}3500 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) та алмазу ($2000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) з коефіцієнтом теплопровідності графенових мембран, еквівалентним значенню для міді ($600 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [2].

Встановлено, що хемічно активна бокова графенова структура поліпшує адгезію полімерного матеріалу до поверхонь. Наповнення епоксидних композитів підвищує термостійкість і теплопровідність, оскільки низька терморезистентність ненаповненої епоксидної смоли в інтервалі $200\text{--}250^\circ\text{C}$ обмежує її практичне застосування.

Модифікування поверхні окисненого графену відкриває значний інтерес до властивостей систем окиснений графен-епоксиолімер [3–7].

Епоксидна смола при наповненні мікронаповнювачами [8–10] і нанодобавками [2, 11, 12] змінює свої властивості завдяки хемічній взаємодії епоксигруп та груп $-OH$. Пластинчата двовимірна структура графеноксида уможливорює одержувати високі фізико-механічні та термоелектропровідні характеристики.

Мета даної роботи — встановлення кореляції між фізико-механічними властивостями та хемічною стійкістю до агресивних середовищ полімерних композитів з окисненим графеном при малому інтервалі наповнення.

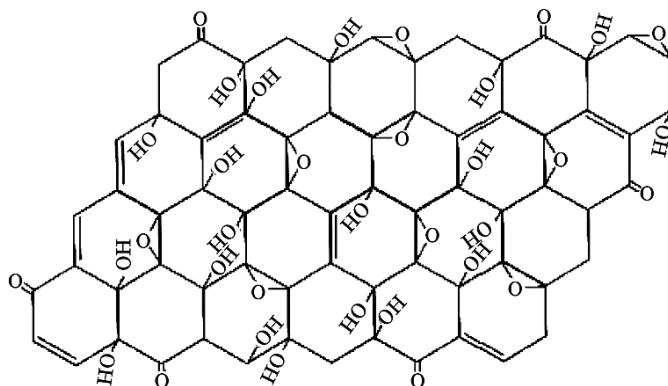
2. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Досліджено композити епоксидної смоли марки Ероху-520 (Чехія) з окисненим графеном (Китай) з концентрацією наповнення у 1,0, 2,0 та 5,0 мас.%. Окиснення бічної поверхні графену використано для варіації теплового поверхневого опору міжфазної межі в композитах. Величина питомої поверхні графену $\cong 790 \text{ м}^2/\text{г}$. Наночастинки графену представляли собою блоки, що складаються з декількох десятків слабкозв'язаних графенових шарів площею не менше 5×5 мкм.

Типову структурну формулу графеноксида зображено на рис. 1, згідно з даними роботи [5].

Виготовлення епоксиграфенокисненого композиту відбувалося з додаванням затверджувача поліетиленполіаміну ПЕПА у співвідношенні 7:1. Полімеризацію проводили за кімнатної температури 5 днів і при 55°C протягом 6 годин для видалення фізично зв'язаної води. Технологія одержання досліджуваних зразків вирізнялася часом витримки та додаванням затверджувача смоли.

Одержані композитні зразки вивчали методом рентгенострук-

Рис. 1. Структурна формула окисненого графену.¹

турної аналізи, механічними методами дослідження; також визначали їхню здатність до набухання.

Набухання — основна стадія процесу модифікації, в результаті якої відбувається доступ реагентів всередину частинок полімеру. Ступінь набухання знаходили зі співвідношення: $q = (m - m_0)/m_0$, мас.%, де m та m_0 — маси прореагованого та вихідного зразків відповідно. Розчинниками для полімерних композитів були 25% розчин азотної кислоти HNO_3 (модель сильно кислого й окислювального середовища) та суміш ацетон–етилацетат у співвідношенні 1:1 і дистилат. Досліджувані зразки були у спеціальних місткостях — бюксах з агресивною рідиною (у вигляді лінзовидних таблеток діаметром у 7–8 мм і висотою у 1–2 мм) за температури у $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Для визначення міцності на стиск (σ_0) зразки для навантажень підготували у вигляді циліндрів діаметром $d = 0,7$ см і висотою $h = 1,2$ см. Дослідження здійснювалися відповідно до ГОСТ 4651-68 на установці Shopper. Межу міцності на стиск визначали як середнє за результатами навантажень 5–7 зразків.

Згідно з ГОСТ 14760-69 проводилися механічні випробування на відрив сталевих круглих площ із площею склейки у 5 см^2 установкою УММ-10 Армавір. Виготовлені пластини розміром $1 \times 5 \times 0,185$ см з епоксидною смолою ЕД-520 та окисненим графеном піддавали випробуванню на вигин. Схему дослідів подано на рис. 2.

Рентгеноструктурну аналізу окисненого графену представлено на рис. 3. На рентгенограмі зразку спостерігається сигнал при $\Theta = 25^\circ$, що характерний для окисненого графену. Сигнал при $\Theta \approx 43^\circ$ відповідає, напевно, структурним чи домішковим дефектам. Наявність двох рефлексів свідчить про двовимірну структуру графенових площин (рис. 3) [13].

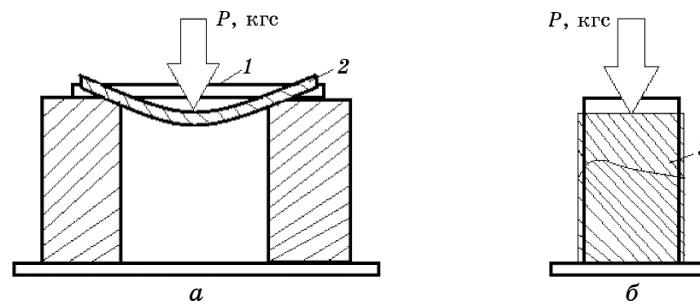


Рис. 2. Схема випробування межі міцності на вигин (а) та на стиск (б): 1 — пластина; 2 — деформована пластина; 3 — зразок після руйнування.²

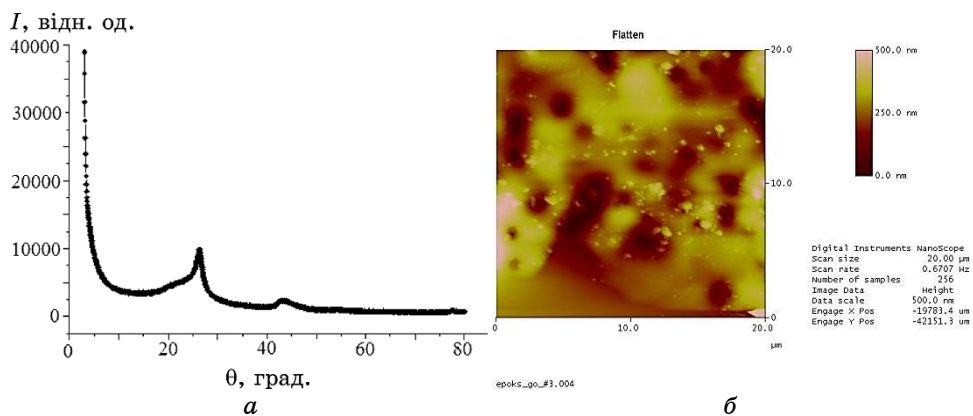


Рис. 3. (а) Рентгенограма частинки окисненого графену; (б) АСМ-зображення композиту з 2 мас.% окисненого графену.³

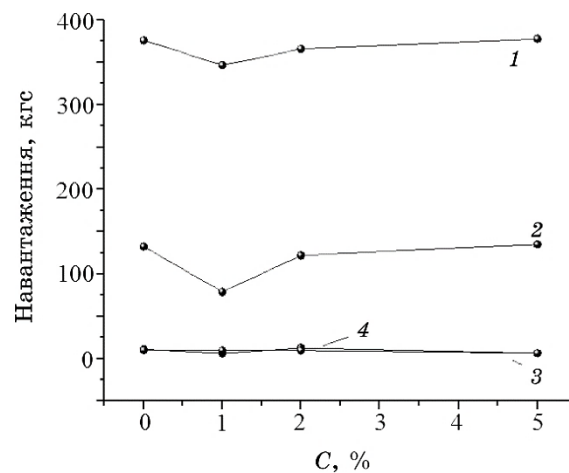
2.1. Вплив витримки та методу одержання композитних матеріалів на хемічну стійкість і набухання в агресивних рідинах

2.1.1. Набухання в 35% H_2O_2 . Перекис водню навіть у аптечних концентраціях (3%) є сильним окиснювачем. У висококонцентрованому ж вигляді це дуже агресивне середовище, й навіть епоксидний полімер деструктує в ньому протягом 2–3 тижнів. При цьому епоксидка мутніє чи біліє та покривається сіткою мікротріщин.

З рисунку 5 видно, що активність набухання помітно зростає після наповнення графенокисидом навіть у дуже малій концентрації (0,1 мас.%). Наповнені зразки демонструють приблизно однакову швидкість набухання, вдвічі вищу, ніж для ненаповненого полімера.

ТАБЛИЦЯ. Механічні параметри смоли.⁴

Концентрація наповнення C , мас.%	Межа міцности на стиск P , кгс	P^{cp} , кгс	P/P_0 , %
0	350-350-360-370-380-380-400-420	376,25	100
1	280-290-340-380-390-400	346,6	92,1
2	350-370-370-370-370-380	365,7	97,1
5	340-370-380-400-400	378	100,4
C , мас.%	Адгезія до сталі при відриві Q , кгс	Q^{cp} , кгс	Q/Q_0 , %
0	100-100-110-130-135-140-150-150-155-165	132,5	100
1	40-60-80-95-120	79	59,6
2	80-110-110-150-160	122	92
5	60-90-100-130-150-160-160-230	135	101,8
C , мас.%	Знос W при стиранні, мг	W^{cp} , кгс	W/W_0 , %
0	10-10-11	10,3	100
1	9-10-11	10	97
2	10-10-10	10	97
5	4-8-8	6,7	65

Рис. 4. Механічні властивості смоли, наповненої окисненим графеном: 1 — межа міцности на стиск; 2 — адгезія до сталі при відриві; 3 — знос W при стиранні; 4 — межа міцности на вигин.⁵

2.1.2. Ацетон та етилацетат у співвідношенні 1:1 є достатньо використовуваними в якості розчинників і рідин для зняття лаку та є агресивними до поліепоксидів. Як видно з рис. 6, ненаповнений композит в перші години дослідження дуже набухає. В 1-й

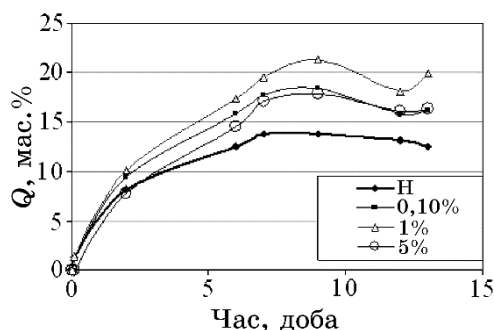


Рис. 5. Криві набухання (при 8–12°C) зразків з 0,1, 1 і 5 мас.% графеноксида та без нього (зразок Н).⁶

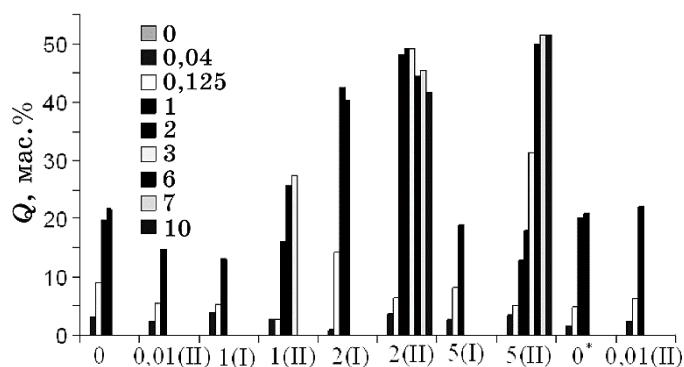


Рис. 6. Ступінь набухання в залежності від часу витримки (0,04–10 днів; див. легенду гістограми) у суміші ацетон:етилацетат композитів — ненаповнених (0%) та з окисненим графеном (0,01, 1, 2, 5 мас.%) витриманих (ГО') та свіжозмішаних (ГО").⁷

день витримки з'являються візуальні ознаки розкладу (шерехатість, крайові відколи), й епоксиполімер набухає на 20%, а на 2-й день, ще трохи набухнувши, повністю деструктує (саморозвалюється на кілька частин). Після висушування розчинник майже весь покидає полімер, однак деструкція є необоротною.

Із введенням 0,01 мас.% окисненого графену (ГО) стійкість композиту помітно погіршується; наприклад, деструкція відбувається вже в 1 день. При додаванні 1 та 5 мас.% ГО ефект той самий, однак лише для композитів з тривалою витримкою перед отвердінням. Щодо композитів ГО'' (де ГО вводився прямо перед додаванням затверджувача), то їхня стійкість у суміші є значно вищою, ніж у ненаповненого. Стійкість їх зростає в ряду $0,01 < 1 < 2 < 5\%$ ГО. Так, для 0,01 мас.% час життя у розчиннику не перевищує 1 дня (менше за ненаповнений), для 1 мас.% вже

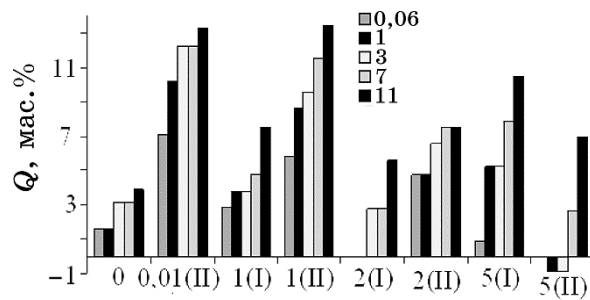


Рис. 7. Ступінь набухання в залежності від часу витримки (0,06–11 днів; див. легенду гістограми) у 25% HNO_3 композитів — ненаповнених (0%) та з окисненим графеном (0,01, 1, 2, 5 мас.%) витриманих (ГО') та свіжозмішаних (ГО'').⁸

перевищує, а для 2 та 5 мас.% сягає 10 днів (при цьому зразок з 5 мас.% виглядає менш пошкодженим, ніж з 2 мас.%). Ступені набухання для них сягають 50% і вище, що говорить про підвищену структурну еластичність таких композитів.

Зразки композитів ГО' епоксид-ГО не показують таких результатів, хоча серед них виділяється порівняно стійкий з 2 мас.% ГО (рис. 6). Це говорить про різне формування композитів в цих випадках. Композити ГО'', очевидно, формують структуру з розгорнутих нанопластинок ГО (оптимальний варіант для структури). Композити ГО', напевно, мають достатньо згорнуту з часом та «звалюну в стружку» структуру наночастинок ГО, що не дає їм проявити себе у структуризації.

2.1.3. Такі припущення цікаво перевірити на стійкість у іншій агресивній рідині, наприклад 25% азотній кислоті. Тут немає швидких деструкцій, але характерним є поступове, за тиждень набухання на 3–10%. Композити ГО' в цьому випадку, очевидно, мають бути трохи інертнішими за композити ГО'', оскільки закручено-згорнута структура ГО в композитів ГО' буде менш сприйнятливою за сланцеву структуру композитів ГО''.

Дійсно, як видно з рис. 7, набухання композитів ГО'' виявилось більш активним, ніж композитів ГО'; при цьому в ряду 0,01 > 1 > 2 > 5% «свіжоуведеного» ГО набухання знижується (тобто резистентність зростає). Щодо композитів ГО', закономірностей не проглядається, крім (як і в ацетон-етилацетаті) високої резистентності зразка з 2 мас.% ГО (рис. 6). В цілому, введення ГО не сприяє росту стійкості в кислоті.

ВИСНОВКИ

Вплив ГО на фізико-механічні властивості, — міцність на стиск

(моделює об'ємні властивості компаунду), адгезію до сталі при відриві (модель адгезійних властивостей) та стійкість до стирання, — є незначним при 1–2 мас.% ГО. Щодо 5 мас.% ГО, то має місце, як правило, підсилення показників. Це говорить про появу певної оптимальної структури лише за порівняно великих концентрацій ГО.

Введення ГО (за певних умов приготування композитів) може дати збільшення стійкості в агресивних розчинниках, що показано на прикладі ацетону–етилацетату. Щодо стійкості в кислому середовищі (на прикладі азотної кислоти), то вплив ГО не є посилювальним.

В цілому, незначні добавки ГО уможливають одержувати високопрістайні композити з прийнятними або поліпшеними показниками міцності та стійкості до рідин.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Шумилин, *Наука и техника*, 5, № 120: 4 (2016).
2. B. M. Gorelov, A. M. Gorb, O. I. Polovina, A. B. Nadtochiy, D. L. Starokadomskiy, S. V. Shulga, and V. M. Ogenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, 14, No. 4: 527 (2016).
3. B. Qi, S. R. Lu, X. E. Xiao et al., *Express Polymer Letters*, 8, No. 7: 467 (2014); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.51>.
4. Li Chen, S. Chai, K. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, No. 8: 4398 (2012); <https://doi.org/10.1021/am3010576>.
5. D. W. Lee, V. L. De Los Santos, J. W. Seo et al., *J. Phys. Chem. B*, 114, Iss. 17: 5723 (2010); doi: 10.1021/jp1002275.
6. В. Е. Мурадян, А. А. Арбузов, Е. А. Соколов и др., *Письма в ЖТФ*, 39, № 18: 1 (2013).
7. M. Reshetnyk, D. Starokadomsky, and A. Ishenko, *American Journal of Physics and Applications*, 11: 120 (2017).
8. S. V. Shulga, D. L. Starokadomsky, A. M. Levina et al., *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverkhni*, 6, No. 3: 380 (2015).
9. D. L. Starokadomsky, *American Journal of Polymer Science*, 2, No. 5: 109 (2012); <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20120205.05>.
10. Д. Л. Старокадомский, *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*, 1: 75 (2015).
11. D. Starokadomsky and I. Telegeev, *American Journal of Polymer Science*, 3, No. 5: 90 (2013); <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20130305.02>.
12. Д. Л. Старокадомский, *Украинский химический журнал*, 7–8: 89 (2010).
13. С. А. Неділько, П. П. Попель, *Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи* (Київ: Либідь: 2001).

REFERENCES

1. S. Shumilin, *Nauka i Tekhnika*, 5, No. 120: 4 (2016) (in Russian).
2. B. M. Gorelov, A. M. Gorb, O. I. Polovina, A. B. Nadtochiy,

- D. L. Starokadomskiy, S. V. Shulga, and V. M. Ogenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **14**, No. 4: 527 (2016).
3. B. Qi, S. R. Lu, X. E. Xiao et al., *Express Polymer Letters*, **8**, No. 7: 467 (2014); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.51>.
 4. Li Chen, S. Chai, K. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, No. 8: 4398 (2012); <https://doi.org/10.1021/am3010576>.
 5. D. W. Lee, V. L. De Los Santos, J. W. Seo et al., *J. Phys. Chem. B*, **114**, Iss. 17: 5723 (2010); doi: 10.1021/jp1002275.
 6. V. E. Muradyan, A. A. Arbuzov, E. A. Sokolov et al., *Pis'ma v Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **39**, No. 18: 1 (2013) (in Russian).
 7. M. Reshetnyk, D. Starokadomsky, and A. Ishenko, *American Journal of Physics and Applications*, **11**: 120 (2017).
 8. S. V. Shulga, D. L. Starokadomsky, A. M. Levina et al., *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverkhni*, **6**, No. 3: 380 (2015).
 9. D. L. Starokadomsky, *American Journal of Polymer Science*, **2**, No. 5: 109 (2012); <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20120205.05>.
 10. D. L. Starokadomskiy, *Visnyk Ukrainського materialoznavchoho tovarystva*, **1**: 75 (2015) (in Russian).
 11. D. Starokadomsky and I. Telegeev, *American Journal of Polymer Science*, **3**, No. 5: 90 (2013); <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20130305.02>.
 12. D. L. Starokadomskiy, *Ukrainskiy Khimicheskiy Zhurnal*, **7–8**: 89 (2010).
 13. S. A. Nedilko and P. P. Popel, *Zahalna i Neorhanichna Khimiya. Zadachi ta Vpravy* (Kyiv: Lybid': 2001) (in Ukrainian).

*O. O. Chuyko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov, Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Structural formula of oxidized graphene.

² Fig. 2. Diagram of test for ultimate bending strength (*a*) and ultimate compression strength (*b*): 1—plate; 2—deformed plate; 3—sample after destruction.

³ Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the oxidized graphene particles (*a*); AFM image of oxidized graphene (*b*).

⁴ TABLE. Mechanical parameters of the resin.

⁵ Fig. 4. Mechanical properties of resin filled with oxidized graphene: 1—ultimate compression strength; 2—adhesion to steel at tearing-off; 3—wear *W* at detrition; 4—ultimate bending strength.

⁶ Fig. 5. Swelling curves (at 8–12°C) for samples with 0.1, 1 and 5 wt.% of graphene oxide and without it (sample H).

⁷ Fig. 6. The degree of swelling, depending on the curing time (0.04–10 days; see the legend of the histogram) in the mixture of acetone:ethyl acetate, for composites non-filled (0%), with oxidized graphene (0.01, 1, 2, 5 wt.%) (GO') and freshly mixed (GO'').

⁸ Fig. 7. The degree of swelling, depending on the curing time (0.06–11 days; see the legend of the histogram) in 25% HNO₃, for composites non-filled (0%), with oxidized graphene (0.01, 1, 2, 5 wt.%) (GO') and freshly mixed (GO'').