

06

Прочностные свойства эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном

© Н.Д. Подложнюк,¹ А.А. Возняковский,¹ С.В. Кидалов,¹ А.П. Возняковский²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,
198035 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: podloznuknikita@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 октября 2024 г.

В окончательной редакции 1 октября 2024 г.

Принято к публикации 1 октября 2024 г.

Представлены результаты по исследованию эффективности малослойного графена, полученным в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в качестве модифицирующей добавки при создании полимерных композитов на основе эпоксидной смолы. Было установлено, что введение малослойного графена позволило увеличить прочность на изгиб и износостойкость эпоксидной смолы на 70 и 50% соответственно. Использование данной методики синтеза малослойного графена позволяет получать большие объемы материала, высокого качества с приемлемой себестоимостью, что позволит сделать его применение в полимерных композитах рентабельным.

Ключевые слова: графен, нанокompозиты, эпоксидные смолы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, малослойный графен.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59714.291-24

Введение

На сегодняшний день модифицирование полимеров углеродными материалами является одним из самых распространенных методов получения прочных и износостойких материалов на основе полимерных матриц. Классическим примером является введение углеродной сажи в каучуки, что позволяет получать долговечную и устойчивую к ультрафиолету резину. За последние два десятка лет наиболее популярным в этой области стало модифицирование полимеров углеродными наноматериалами, такими, как графен, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и фуллерены. Интерес к этим материалам обусловлен их высокими прочностными и теплофизическими свойствами. Например, теплопроводность графена составляет порядка $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, модуль Юнга составляет порядка 1 TPa , в то время как его удельная поверхность оценивается в $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [1]. При равномерном распределении в матрице и хорошей адгезии к ней такой наполнитель будет способствовать увеличению прочности на изгиб и разрыв, износостойкости, теплопроводности и теплоемкости.

Использование эпоксидной смолы в качестве полимерной основы в таких композитах обусловлено ее химической стойкостью к щелочам и кислотам, а также высокой адгезией к металлам, что позволяет использовать ее в качестве антикоррозионных покрытий [2]. Также эпоксидные смолы используются при создании углепластиков и уже показано, что модифицирование графеновыми частицами композитов состава эпоксидная

смола/углеродное волокно приводит к увеличению прочности на изгиб этих композитов [3].

Целью настоящей работы было исследование прочностных и теплофизических свойств композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном. Для получения малослойного графена был выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Этот метод позволяет получать малослойный графен в больших объемах при минимальных затратах.

1. Экспериментальная часть

Малослойный графен был синтезирован методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глюкозы (99.9%, Sigma-Aldrich, № 9004-34-6) по методике [4]. Изображения образца были получены методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira-3M (TESCAN). Для получения СЭМ изображений образец малослойного графена в виде порошка наносили на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч шириной 8 mm Carbon conductive tape (TED PELLA, INC.). Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 ($\text{CuK}\alpha$, длина волны $\lambda = 0.154051 \text{ nm}$). ИК-спектры малослойного графена были получены с использованием спектрометра Инфралюм ФТ-08 (ООО „Люмэкс-маркетинг“). Рамановский спектр малослойного графена изучался с использованием спектрометра Confotec NR500 (Белоруссия) с

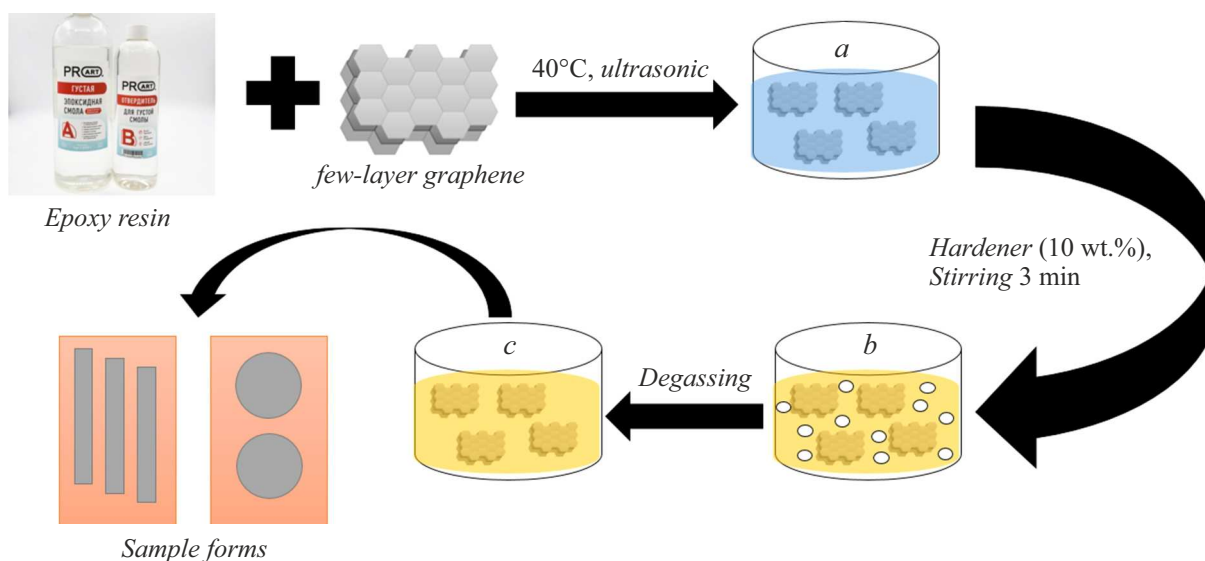


Рис. 1. Схема получения композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном.

длинной волны лазера, равной 532 nm. Размеры частиц малослойного графена были определены методом лазерной дифракции на Mastersizer 2000 (Великобритания), для этого 50 mg малослойного графена диспергировали в 50 ml деионированной воды путем взбалтывания или ультразвукового воздействия с мощностью излучателя 60 или 100 W в течение 15 min.

Для исследования взаимодействия малослойного графена с эпоксидной смолой был проведен отжиг в вакууме малослойного графена с целью удаления всех функциональных групп с поверхности. 1 g малослойного графена помещали в вакуумную печь (ВТШ-К52-250, Оксан), после чего откачивали атмосферу до давления $6.6 \cdot 10^{-3}$ Pa. Затем печь нагревали до 1100°C при нагреве со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{min}$, образец отжигали при 1100°C в течение 2 h.

Композиты на основе эпоксидной смолы были получены согласно схеме на рис. 1. Исходная эпоксидная смола KER 828 (Южная Корея) (массовая доля эпоксидных групп 0.53 mol/g) смешивалась с малослойным графеном в ультразвуковой ванне при 40°C (рис. 1, a), после чего добавлялся отвердитель тетраэтилентетрамин (ТЭТА) (рис. 1, b). Смесь перемешивалась на верхнеприводной мешалке, затем дегазировалась при откачке воздуха до полного удаления пузырьков (15 min) (рис. 1, c). Далее смесь разливалась по формам для получения образцов на изгиб ($80 \times 12 \times 2$ mm), на трение ($d = 40$ mm, $h = 4$ mm), теплопроводность ($50 \times 50 \times 10$ mm) и твердость ($d = 30$ mm, $h = 6$ mm). Измерение прочности на изгиб проводилось, согласно ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010), трехточечным методом с использованием испытательной машины ПМ-МГ4, скорость нагружения 15 mm/min. Твердость по Бринеллю определялась путем измерения отпечатка оставленного от вдавливания сферического индентора ($d = 5$ mm) в

образец при нагрузке 62.5 kgf в течение 60 s с использованием твердомера ИТБ-3000-АМ (Россия). Твердость по Шору определялась путем вдавливания конического индентора в образец с использованием твердомера Shore C Durometr модель LX-C-Y (Китай).

Теплопроводность определялась методом горячего диска по ГОСТ 34374.2-2017 (ISO 22007-2:2015) с использованием Thermal conductivity tester модель HS-DR001 (Китай). Суть метода заключается в том, что датчик температуры в виде тонкого диска, который скомбинирован с источником нагрева, помещается в середину исследуемого образца. Электрический ток, протекающий через датчик, создает тепловой импульс в форме ступенчатой функции, который генерирует в образце динамическое температурное поле. Измеряют увеличение температуры датчика во времени [5]. Износостойкость и коэффициент трения (сталь/полимер) определялись на универсальной машине трения УМТ-200 (Россия), схема трения диск-цилиндр. Верхнее тело вращения прижимается к нижнему телу (им является испытываемый образец), которое жестко установлено на основании. При вращении верхнего тела начинает вращаться нижнее тело и основание, которое давит на тензодатчик, из данных которого рассчитывается момент силы M . Далее коэффициент трения рассчитывался по формуле

$$\mu = (M/F \times R_1/R_2),$$

где M — момент силы, F — сила прижатия верхнего тела к нижнему, R_1 — радиус образца, R_2 — радиус отпечатка трения, оставленного верхним телом вращения. Износостойкость определялась по уменьшению силы прижатия во времени.

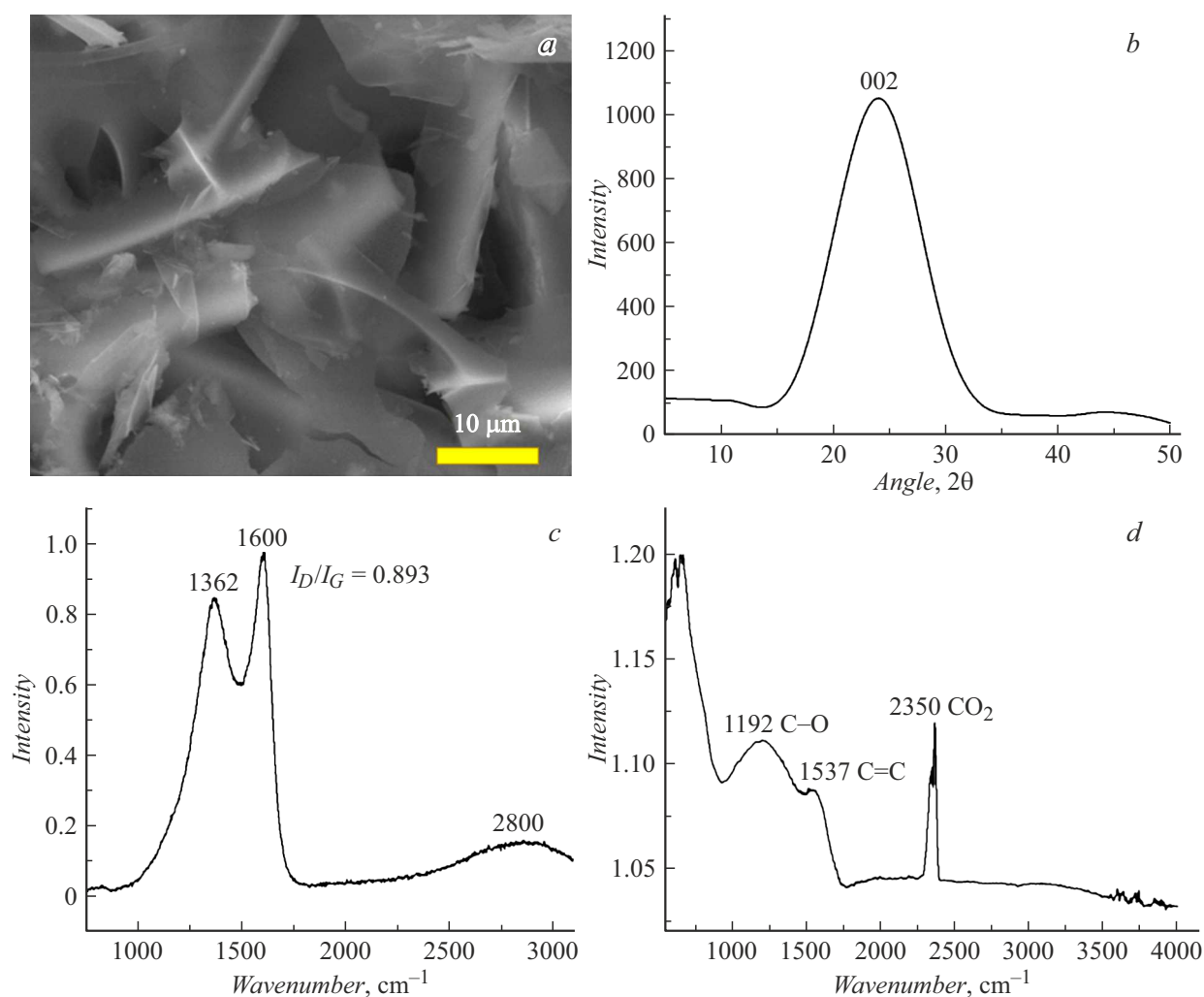


Рис. 2. *a* — изображение СЭМ, *b* — рентгенограмма, *c* — КР-спектр и *d* — ИК-спектр малослойного графена.

2. Обсуждение результатов

Структура малослойного графена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, была многократно продемонстрирована в наших предыдущих работах [6–8]. В настоящей работе малослойный графен был получен из глюкозы. Из рис. 2, *a* видно, частицы малослойного графена представляют собой пластинки с ровными краями. Также можно отметить и то, что в образце присутствуют частицы, по своей форме сильно отличающиеся от пластинок. Методом EDX-анализа на поверхности малослойного графена были обнаружены атомы кислорода (12 at.%) и азота (15 at.%). Их наличие обусловлено методикой получения малослойного графена, так как в ходе синтеза выделяется большое количество азота и кислорода при разложении нитрата аммония. Рентгенограмма малослойного графена (рис. 2, *b*) содержит стандартное для графена [9] рентгеноаморфное гало с максимумом при $2\theta = 23^\circ$. Спектр комбинационного рассеяния (рис. 2, *c*) содержит три основные полосы: *D* — при 1362 cm^{-1} , *G* — при

1600 cm^{-1} и *2D* — при 2800 cm^{-1} , характерные для оксида графена или восстановленного оксида графена [10]. Такой вид спектра свидетельствует о наличии различных дефектов в структуре малослойного графена, в число которых входят sp^3 -гибридизованные атомы углерода, гетероатомы, дислокации. На ИК-спектре малослойного графена (рис. 2, *d*) видны полосы, отвечающие за колебание связей C–O (1192 cm^{-1}) и C=C (1537 cm^{-1}), также присутствует полоса при 2350 cm^{-1} , отвечающая за колебания в молекуле углекислого газа, который находится в воздухе.

При добавлении порошка малослойного графена в эпоксидную смолу происходит снижение прочности на изгиб (рис. 3, *a*), и чем выше концентрация малослойного графена, тем ниже прочность конечного композита в сравнении с чистой эпоксидной смолой. При застывании эпоксидной смолы на границе раздела фаз могут возникать напряжения, что, в свою очередь, приводит к образованию трещин.

Для того чтобы убрать возникшие после застывания эпоксидной смолы напряжения, образцы были помеще-

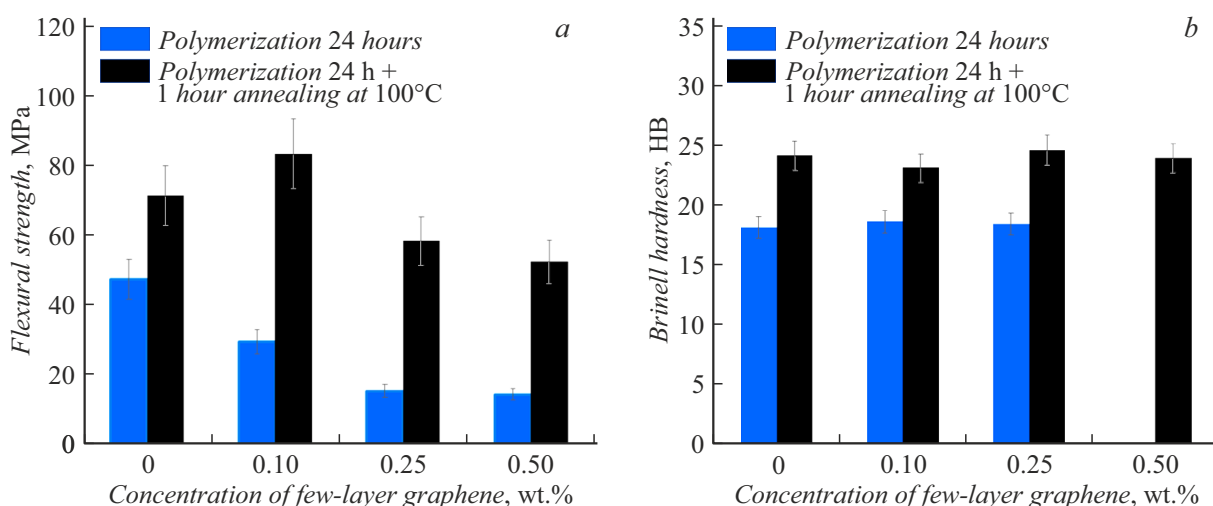


Рис. 3. Зависимость прочности на изгиб (а) и твердости по Бринеллю (b) от концентрации малослойного графена в эпоксидной смоле.

ны в муфельную печь и отжигались 1 h при 100°C. В результате удалось получить небольшой рост прочности на изгиб при концентрации малослойного графена, равной 0.1 wt.%. Дальнейшее увеличение концентрации малослойного графена при отжиге не приводит к значительному падению прочности, в отличие от не отожженных образцов. Также стоит отметить общее увеличение прочности на изгиб после отжига в печи, что обусловлено дополнительной сшивкой эпоксидной смолы отвердителем [11]. На рис. 3, b видно, что введение малослойного графена не влияет на твердость эпоксидной смолы, а отжиг в печи увеличивает твердость всех образцов по причине, указанной выше.

За счет высокой поверхностной энергии частицы малослойного графена могут слипаться [12], и при вводе порошка малослойного графена в эпоксидную смолу на самом деле вводятся агрегаты частиц малослойного графена, в результате чего не удается получить ожидаемый рост прочности для композитов в сравнении с чистой эпоксидной смолой.

Для решения этой проблемы малослойный графен был диспергирован в изопропиловом спирте (ч.д.а) с помощью ультразвуковой обработки разной мощности (60 или 100 W). Затем полученная суспензия добавлялась в эпоксидную смолу с последующим выпариванием спирта под вакуумом. После выпаривания спирта процесс полимеризации смолы проводился, как описано в экспериментальной части, с последующим отжигом образцов в печи. Схема данного процесса изображена на рис. 4: малослойный графен добавляется в эпоксидную смолу в виде порошка (рис. 4, a), малослойный графен диспергировался в спирте с помощью ультразвуковой ванны (60 W) (рис. 4, b), малослойный графен диспергировался в спирте с помощью зондового ультразвукового излучателя (100 W) (рис. 4, c).

В результате наибольший прирост прочности на изгиб удалось получить при использовании более мощного ультразвукового воздействия для диспергации малослойного графена. Из рис. 5, a видно, что при концентрации малослойного графена, равной 0.1 wt.%, и использовании зондового ультразвука мощностью 100 W удалось увеличить прочность на изгиб эпоксидной смолы с 70 до 120 МПа. При более высоких концентрациях наблюдается рост прочности в сравнении с чистой эпоксидной смолой. На твердость эпоксидной смолы введение дезагрегированного малослойного графена не оказывает заметного влияния.

Были измерены размеры агрегатов малослойного графена до и после ультразвуковой обработки при разных мощностях. Увеличение мощности ультразвуковой обработки приводит к уменьшению средних размеров частиц малослойного графена (рис. 6). Максимум распределения размеров агрегатов малослойного графена без ультразвуковой обработки находится в диапазоне от 0.75 до 0.8 μm . Также на графике распределения частиц малослойного графена по размерам присутствует широкое плечо от 1 до 5 μm , что говорит о наличии частиц данного размера в порошке. Ультразвуковая обработка порошка малослойного графена при мощности излучателя 60 W привела к смещению максимума распределения средних размеров частиц до диапазона 0.39–0.41 μm , также сильно уменьшилось количество частиц с размерами более 1 μm . Увеличение мощности излучателя до 100 W еще сильнее сместило максимум распределения средних размеров частиц — до диапазона 0.25–0.26 μm . Таким образом, увеличение прочности композита с малослойным графеном, обработанным ультразвуком (100 W), можно связать с разрушением крупных агрегатов частиц, что, в свою очередь, увеличивает долю поверхности малослойного графена, доступную для взаимодействия с эпоксидной матрицей.

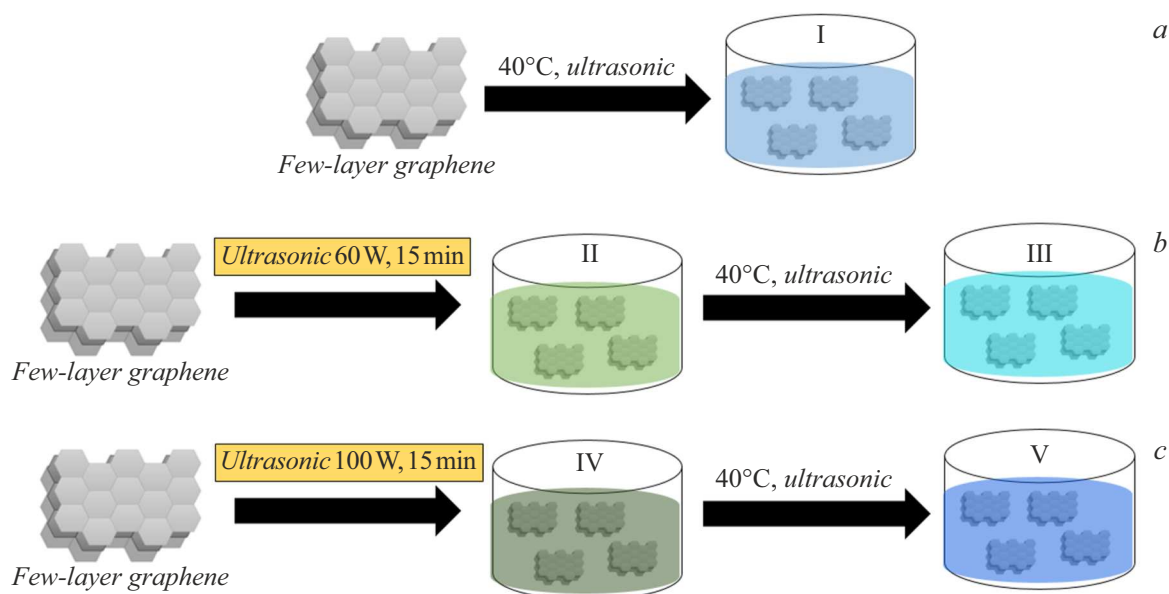


Рис. 4. Схема введения дезагрегированного малослойного графена в эпоксидную смолу: *a* — без использования дезагрегации, *b* — дезагрегация в ультразвуке мощностью 60 Вт, *c* — дезагрегация в ультразвуке мощностью 100 Вт.

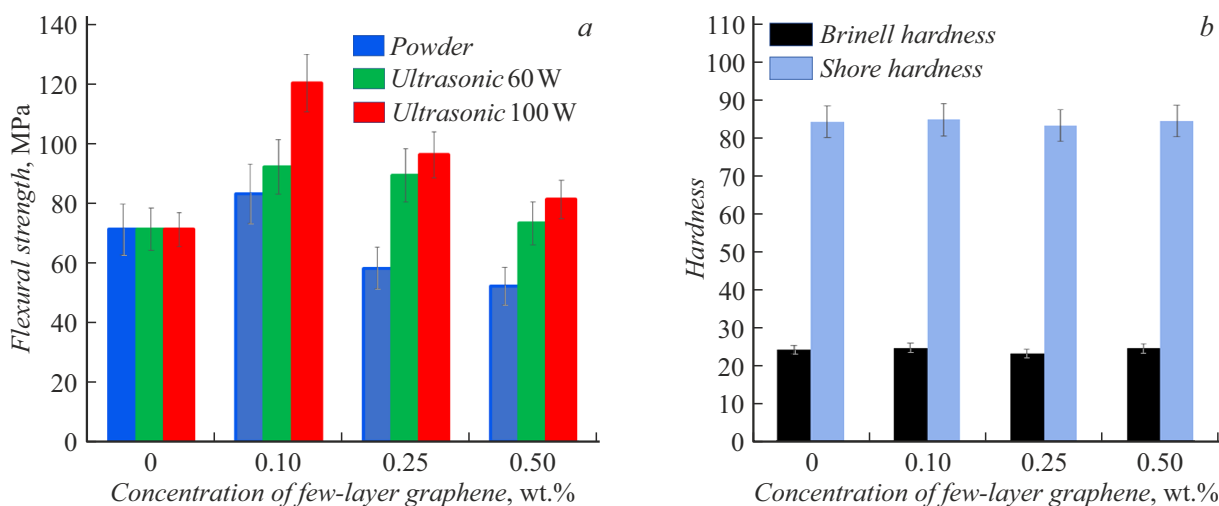


Рис. 5. Зависимость прочности на изгиб (*a*) и твердости (*b*) от концентрации малослойного графена в эпоксидной смоле.

Чтобы выяснить механизм взаимодействия малослойного графена с эпоксидной смолой, был произведен отжиг малослойного графена в вакууме при 1100°C. На рис. 7 видно, что ИК-спектр отожженного в вакууме малослойного графена поглощает практически во всей области снимаемого спектра, в отличие от ИК спектра малослойного графена, где четко видны полосы, отвечающие за колебания С–О- и С=C-связей. Также методом EDX было обнаружено, что содержание атомов кислорода и азота в малослойном графене уменьшилось с 12 до 4 at.% и с 15 до 0 at.% соответственно после отжига в вакууме. Таким образом, с поверхности малослойного графена удаляются практически все функциональные группы.

Введение в качестве наполнителя отожженного малослойного графена не приводит к значительному росту прочности на изгиб эпоксидной смолы (рис. 8). Можно предположить, что наличие атомов кислорода и азота на поверхности малослойного графена обеспечивает межфазовое взаимодействие между молекулами полимера и частицами наполнителя. Это взаимодействие может быть обусловлено образованием водородных связей между гидроксильными группами эпоксидной смолы и атомами кислорода и азота на поверхности малослойного графена.

Износостойкость является еще одним параметром, характеризующим полимерный материал. В настоящей работе определялся износ образцов эпоксидной смолы

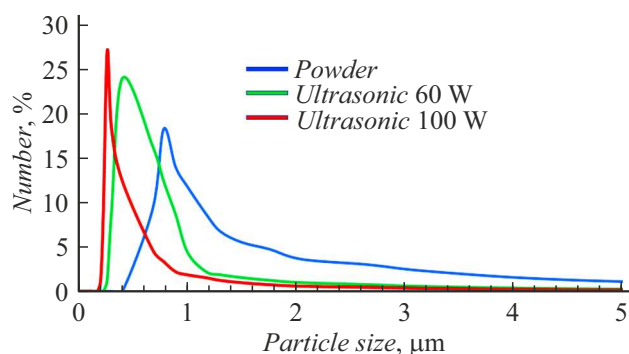


Рис. 6. Распределение частиц малослойного графена по размерам до и после ультразвуковой обработки при мощности излучателя 60 и 100 W.

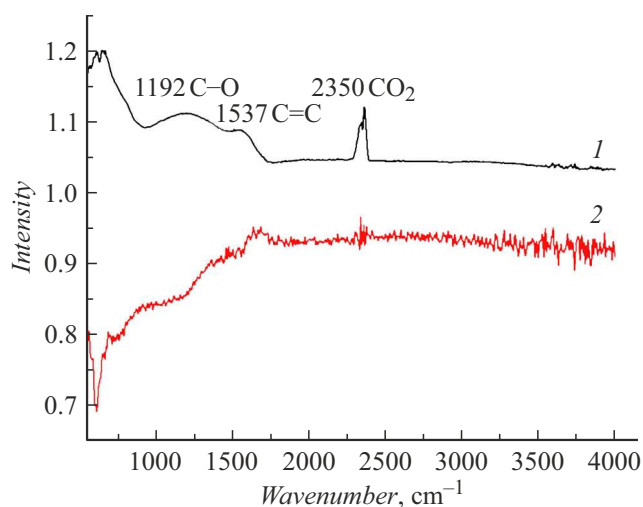


Рис. 7. ИК спектр малослойного графена (1) и малослойного графена после отжига в вакууме при 1100°C (2).

и композитов на ее основе путем вращения стального цилиндра на поверхности полимера. Рис. 9 демонстрирует результаты изменения коэффициента трения (μ) и аксиального давления, оказываемого стальным цилиндром на поверхность полимера, от времени трения. Скачкообразное изменение на кривых коэффициента трения и аксиального давления сигнализирует о разрушении образца. На рис. 9,а представлены зависимости для чистой эпоксидной смолы. Видно, что по истечении 140 s начинает увеличиваться μ , что говорит о начале разрушения образца, которое происходит при 190 s. Увеличение концентрации малослойного графена от 0 до 0.5 wt.% (рис. 9, b–d) приводит к смещению времени начала разрушения с 140 до 190 s и времени фактического разрушения образца с 190 до 280 s.

Увеличение износостойкости полимеров, модифицированных графеновыми материалами, чаще всего объясняется, как следствие образования графеновой пленки на поверхности верхнего тела трения. За счет возникновения такой пленки уменьшается коэффициент

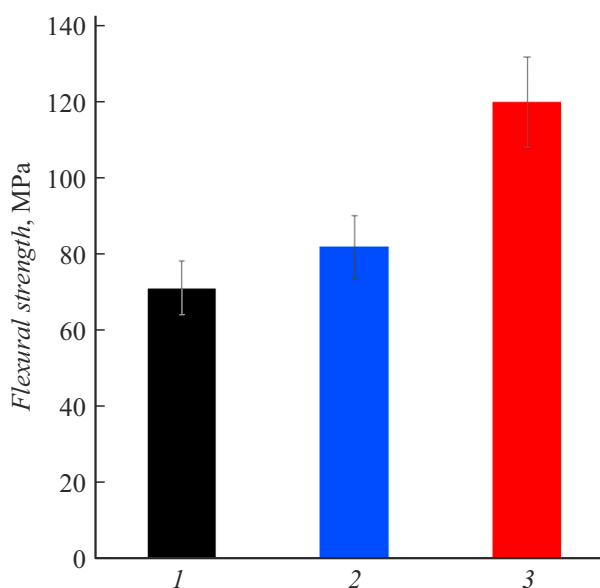


Рис. 8. Прочность на изгиб эпоксидной смолы (1), эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном, отожженной в вакууме при 1100°C (0.1 wt.%) (2), эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном (0.1 wt.%) (3).

трения и износ образцов [13]. На рис. 9 не обнаруживается заметного уменьшения коэффициента трения пары сталь/полимер при увеличении концентрации малослойного графена. Это возможно из-за малой концентрации малослойного графена в эпоксидной смоле. Увеличение износостойкости при увеличении концентрации малослойного графена можно было бы объяснить увеличением теплопроводности композитов, что также является частым явлением при введении графена в полимерные матрицы [14]. Увеличение теплопроводности может способствовать лучшему отводу тепла из зоны контакта трущихся тел и, как следствие, уменьшению термического разрушения материала. Однако введение малослойного графена в эпоксидную смолу не привело к увеличению теплопроводности (рис. 10). Таким образом, механизм изменения износостойкости композитов на основе эпоксидной смолы нуждается в дальнейшем исследовании.

Заключение

В результате работы удалось увеличить прочность на изгиб эпоксидной смолы марки KER-828 на 70% путем введения 0.1 wt.% малослойного графена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Было показано, что прочность на изгиб сильно зависит от распределения малослойного графена в объеме полимерной матрицы и от размеров частиц малослойного графена. Для достижения наилучшего распределения малослойный графен можно вводить в эпоксидную смолу через суспензию в изопропиловом спирте с последующим его выпариванием. Также прочностные

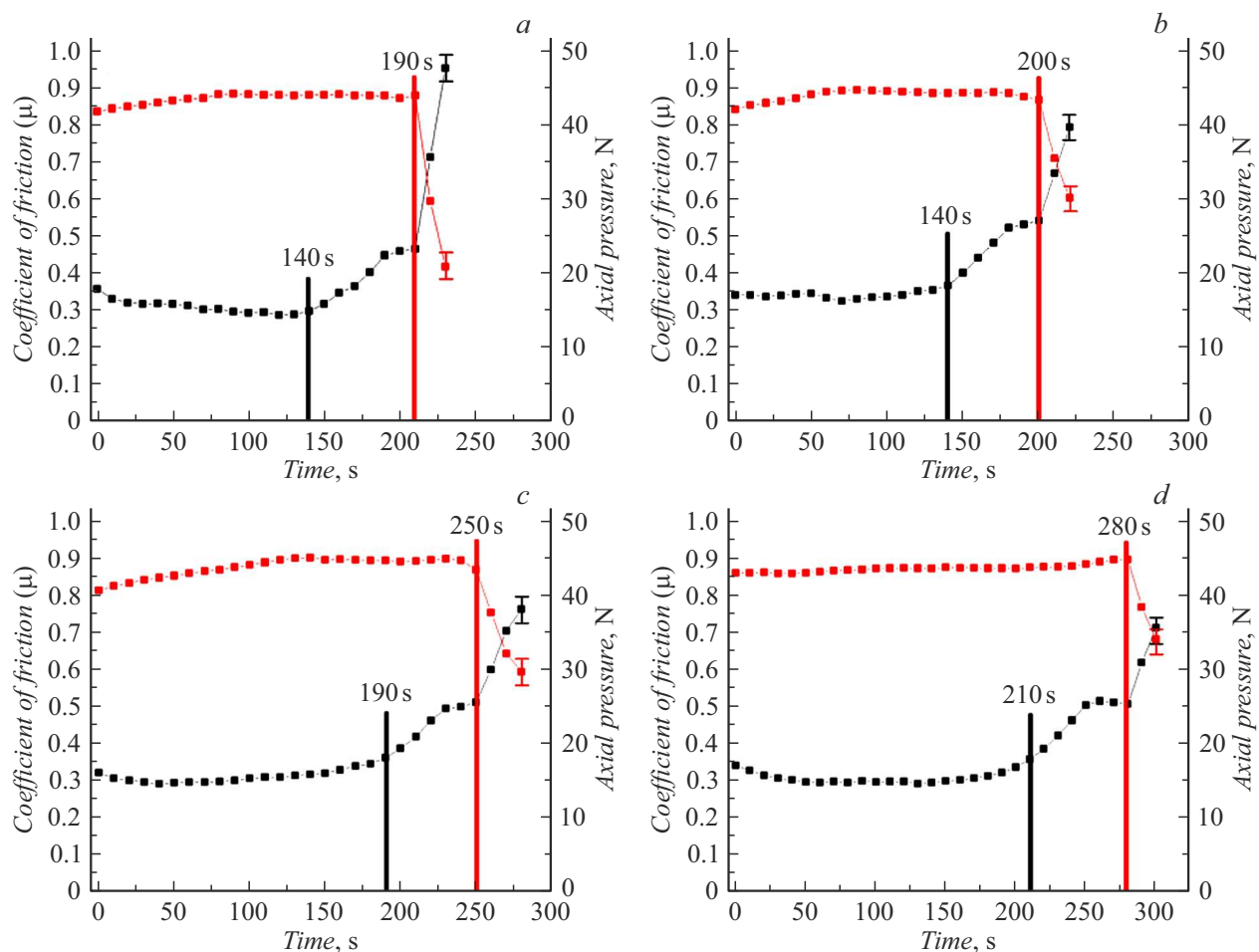


Рис. 9. Зависимости коэффициента трения (μ) и аксиального давления, оказываемого на образец, от времени трения: *a* — исходная эпоксидная смола, *b* — 0.1 wt.% малослойного графена, *c* — 0.25 wt.% малослойного графена, *d* — 0.5 wt.% малослойного графена.

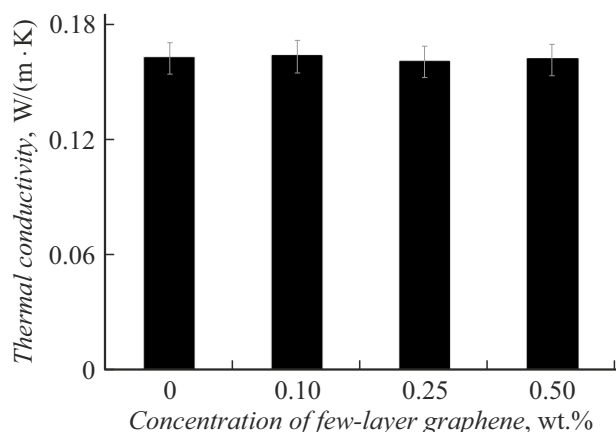


Рис. 10. Зависимость теплопроводности композита на основе эпоксидной смолы от концентрации малослойного графена.

свойства зависят от содержания функциональных групп на поверхности малослойного графена — уменьшение количества функциональных групп приводит к ухудшению межфазового взаимодействия и, как следствие, к

уменьшению прочности. Введение малослойного графена до 0.5 wt.% в эпоксидную смолу приводит к увеличению износостойкости композита на 50%. Механизм данного явления требует дальнейшего исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-79-10254.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Yan, D.L. Nika, A.A. Balandin. IET Circuits Devices Syst, **9** (1), 4 (2015). DOI: 10.1049/iet-cds.2014.0093
- [2] Z. Yang, J. Che, Z. Zhang, L. Yu, M. Hu, W. Sun, W. Gao, J. Fan, L. Wang, G. Liu. Composites Part A, **181**, 108152 (2024). DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108152
- [3] A. Kumar, K. Sharma, A.R. Dixit. Polym. Bull., **80**, 7469 (2023). DOI: 10.1007/s00289-022-04413-w

- [4] A. Voznyakovskii, A. Vozniakovskii, S. Kidalov. *Nanomater.*, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [5] A. Ohayon-Lavi, M. Buzaglo, S. Ligati, S. Peretz-Damari, G. Shachar, N. Pinsk, M. Riskin, Y. Schatzberg, I. Genish, O. Regev. *Carbon*, **163**, 333 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.03.026.
- [6] A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov, A.P. Voznyakovskii, N.D. Podlozhnyuk, S.I. Titova, E.V. Auchynnikau. *J. Adv. Mater. Technol.*, **8** (2), 103 (2023). DOI: 10.17277/jamt.2023.02.pp.103-110
- [7] A.A. Vozniakovskii, E.A. Smirnova, R.V. Apraksin, S.V. Kidalov, A.P. Voznyakovskii. *Nanomater.*, **13**, 2368 (2023). DOI: 10.3390/nano13162368
- [8] A. Voznyakovskii, A. Vozniakovskii, S. Kidalov. *Nanomater.*, **12**, 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [9] L. Stobinski, B. Lesiaka, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapk. *J. Electron Spectr. Related Phenomena*, **195**, 145 (2014). DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.003
- [10] X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. de Andrés. *J. Mater. Chem. C*, **1** (41), 6905 (2013). DOI: 10.1039/C3TC31124D
- [11] L.C. Tang, Y.J. Wan, D. Yan, Y.B. Pei, L. Zhao, Y.B. Li, L.B. Wu, J.X. Jiang, G.Q. Lai. *Carbon*, **60**, 16 (2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.03.050
- [12] J. Zhao, Z. Wang, J.C. White, B. Xing. *Environ. Sci. Technol.*, **48** (17), 9995 (2014). DOI: 10.1021/es5022679
- [13] H. Xia, J. Li, K. Wang, H. Xinguang, T. Yang, J. Hu, Z. Shi. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **5**, 173 (2022). DOI: 10.1007/s42114-021-00259-4
- [14] C.C. Teng, C.C.M. Ma, C.H. Lu, S.Y. Yang, S.H. Lee, M.C. Hsiao, M.Y. Yen, K.C. Chiou, T.M. Lee. *Carbon*, **49** (15), 5107 (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.06.095