

А.Б. Надточій¹, Б.М. Горєлов², О.І. Половина¹, С.В. Шульга²,
О.О. Коротченков¹, А.М. Горб¹

Швидкість звуку в епоксидних нанокompозитах на основі графена

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, nadtku@univ.kiev.ua
²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, Київ, Україна, bgorel@ukr.net

Пружні властивості нанокompозитів на основі епоксидної смоли (ЕНК), наповнених «чистими» багатошаровими графеновими нанопластинами (БШГ) та «гібридними» БШГ, на які осаджено наночастинки діоксиду титана, було тестовано за допомогою фазо-частотного ультразвукового зондування в режимі неперервного збудження (УЗЗ). Полімерною матрицею для цих нанокompозитів слугувала діанова епоксидна смола СНS-ЕРОХУ 520, що затверджувалася діетилтриаміновим затверджувачем (ДЕТА). Графенові наночастинки з питомою площею поверхні $S_f \sim 790 \text{ м}^2/\text{г}$ склалися з декількох десятків слабо зв'язаних моноатомних шарів і мали базові поверхні середнього розміру $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Масове навантаження ($\varphi_{f,m}$) нанокompозитів «чистими» БШГ варіювалося в межах від 0.1% до 5.0%. Наночастинки TiO_2 у формі анатазу мали середній діаметр 50 нм та питому площу поверхні $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ і додавалися до БШГ-нанокompозитів у кількості 1% по масі.

Пружні модулі БГШ-ЕНК та БГШ: TiO_2 -ЕНК (а саме, сталі Ламе, модуль Юнга, модуль всебічного стиснення та коефіцієнт Пуассона) показали незначні зміни зі зміною $\varphi_{f,m}$, незалежно від типу нанопластинок. Однак, вплив гібридних БГШ: TiO_2 -нанопластинок на пружні модулі смоли виявився більш сильним, ніж вплив «чистих» БГШ. Цей результат показує можливість змінювати молекулярну структуру епоксидних смол шляхом впливу на реакційну здатність поверхні БГШ, які додаються у смолу.

Ключові слова: багатошарові графенові нанопластинки, наночастинки анатазу, епоксидні нанокompозити, ультразвукове зондування, пружні модулі.

Подано до редакції 27.10.2021; прийнято до друку 26.04.2022.

Вступ

Полімерні нанокompозити (ПНК), наповнені або частинками графена, або його похідними (такими як багатошаровий графен, оксид графена або графен з прищепленим оксидом), як і раніше привертають значну увагу через можливість адаптації фізичних та хімічних властивостей таких ПНК, які виникають лише за невеликої кількості наповнювача, доданого у матрицю полімеру. З іншого боку, унікальні механічні, термічні властивості та зарядоперенесення графена, його надзвичайно велика площа поверхні та газонепроникність, роблять графен перспективним нанорозмірним наповнювачем для модифікації молекулярної структури полімерів і, як наслідок, для

поліпшення його механічних, електричних, теплових та газобар'єрних властивостей [1–11].

Графен – це шар товщиною в один атом sp^2 -гібридизованих атомів карбону, щільно упакованих у двовимірну (2D) гратку з відстанню між сусідніми атомами вуглецю 0,142 нм [12]. Було теоретично показано [13], що він має велику площу поверхні близько $2630 \text{ м}^2/\text{г}$. Експериментальна оцінка, проведена за допомогою наноінденторних вимірювань, окремого моношару графена дійсно підтвердила прогнозовані надзвичайні пружні параметри, а саме 2D модуль Юнга $E_{2D} = 340 \pm 50 \text{ Н/м}$ та 2D межа міцності на розрив $\sigma_{2D} = 42 \pm 4 \text{ Н/м}$, що призводить до ефективних 3D величин $E_{eff} = 1.0 \pm 0.1 \text{ ТПа}$ та $\sigma_{eff} = 130 \pm 20 \text{ НПа}$ (з

урахуванням товщини графена 0,335 нм), відповідно [14]. Крім того, графену притаманні унікальні магнітні, електричні та теплові властивості [15].

На додаток до вищезгаданих унікальних властивостей, останні розробки щодо шляхів синтезу графена та розуміння його унікальних властивостей стимулювали розробку та вивчення нанокompозитів, наповнених графеном. Зважаючи на це, прогнозується, що спеціально розроблені функціональні та структурні нанокompозити на основі графена, які використовують унікальні властивості як графенового наповнювача, так і полімерної матриці, можуть демонструвати покращені характеристики у різноманітних галузях застосування таких нанокompозитів, починаючи від гнучкої упаковки, напівпровідних шарів у транзисторах, датчиків, суперконденсаторів, пристроїв пам'яті, системи зберігання водню, пристроїв для друку, тощо [3, 7, 16].

Численні дослідження показали, що полімерні нанокompозити, наповнені одношаровими нанолістами графена (ОШГ), багатошаровим або пластинчастим графеном (БШГ), а також їх оксиди і хімічно модифіковані похідні, демонструють істотне поліпшення властивостей при набагато нижчих рівнях наповнення, ніж із іншими традиційними нанонаповнювачами. Зокрема, БШГ, що представляє собою масив з декількох шарів графена, часто використовується для армування полімерів [17, 18] і для покращення теплопровідності епоксидних смол [19-22]. У порівнянні з ОШГ, БШГ доступні на ринку за значно нижчою ціною і можуть відігравати важливу роль у промислових масштабах [23]. Серед інших переваг БШГ – здатність підлаштовувати фізичні параметри шляхом варіювання концентрації, морфологічних характеристик (таких як коефіцієнт пропорційності, просторової орієнтації, кількості шарів) та хімічної модифікації поверхні.

З іншого боку, в літературі визнається, що загальна фізична та хімічна поведінка ПНК суттєво залежить не тільки від внутрішніх властивостей, геометрії та просторового розподілу вбудованих наночастинок, але також від наявності так званих міжфазних шарів (МФШ), що виникають в околі наночастинок [24–27]. Зокрема, МФШ відіграють важливу роль у керуванні передачею напруги через інтерфейс полімер-нанонаповнювач, і, таким чином, у контролі механізмів руйнування та в'язкістю руйнування ПНК [2, 28].

Резюмуючи проведений огляд, варто зазначити, що велика кількість вищезгаданих факторів впливу на властивості графенових нанокompозитів, та їх взаємний вплив, а також різноманітність полімерних матриць, що використовують різні дослідники, породжують неоднозначність у експериментальних результатах та ускладнюють розуміння механізмів міжфазної взаємодії графена та епоксидної смоли. Зрозуміло, що необхідно провести багато ще експериментальних досліджень, аби досягти кращої обізнаності щодо механізмів, які лежать в основі локальних змін полімера в ПНК на основі БШГ-нанопластинок. Як наслідок, особливості міжфазної взаємодії між БШГ та епоксидною смолою на молекулярному рівні до кінця не є вивченими, а це

обмежує розробку нанокompозитів з високими функціональними характеристиками та налаштування їх експлуатаційних характеристик для певних потреб замовника.

Отже, наше дослідження було проведене з метою отримання кращого усвідомлення міжфазної взаємодії між БШГ-нанопластинками та епоксидною смолою на молекулярному рівні шляхом порівняння впливу на пружні модулі нанокompозитів на основі ДГЕБА-епоксидної смоли, наповненої «чистими» БШГ та «гібридними» БШГ, на які осаджено TiO_2 -наночастинки.

Експеримент

1.1. Матеріали

БШГ було виготовлено з лусочок термічно-розширеного графіту, використовуючи електрохімічну методику, описану Хіа та ін. [29]. Щоб запобігти окисненню отриманого БШГ-матеріалу, його зберігали у вигляді суспензії. Графенові нанопластинки мали базові поверхні середнього розміру 5×5 мкм, товщину порядку 50 нм та питому площу поверхні $790 \text{ м}^2/\text{г}$. Рентгеноструктурний аналіз показав, що БШГ-нанопластинки містять близько 40 моноатомних шарів графена. Додаткову інформацію можна знайти в [10], де наведено подробиці методики виготовлення та морфологічних досліджень БШГ-нанопластинок.

Наночастинки TiO_2 у формі анатазу мали середній діаметр 50 нм і були осаджені на БШГ-нанопластинки додаванням їх до вихідної суспензії на основі етанолу, перед її ультразвуковою обробкою. Питомі площі поверхні наночастинок анатазу становила $\sim 1500 \text{ м}^2/\text{г}$.

В якості полімерної матриці для досліджуваних нанокompозитів використовувалася комерційно-доступна ДГЕБА-епоксидна смола CHS-EPOXY 520 (виробництва фірми «SpolChemie», Республіка Чехія) з вмістом епоксидних груп (Е-індекс) 5,21 - 5,50 моль/кг, еквівалентною епоксидною вагою (ЕЕВ) 182 – 192 г/моль. Діетилентриамін (скорочено Дієн або ДЕТА) використовувався як затверджувач. ДЕТА – це азото-містка органічна сполука з формулою $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ [30]. Масове співвідношення епоксидної смоли до затверджувача підтримувалося сталим на рівні 7:1. Подробиці процесу затвердження суміші можна знайти в [31].

Масове навантаження ($\varphi_{f,m1}$) нанокompозитів «чистими» БШГ становило 0,5 %, 1 %, 2 % та 5 %, а з осадженими наночастинами TiO_2 ($\varphi_{f,m2}$) – 0,5 %, 1 % та 5 %. Щойно виготовлені рідкі суміші композитів обох типів змішувалися за допомогою ультразвуку до отримання однорідної суспензії, потім для видалення етанолу їх вакуумували і знову піддавали ультразвуковій обробці. Після додавання затверджувача до суміші її подальша полімеризація відбувалася за кімнатної температури протягом 72 годин. Формування зразків відбувалося шляхом заливки готової суміші до циліндричної форми, діаметром 7 мм і довжиною до 50 мм. Після полімеризації зразки вкорочувалися до необхідної довжини та шліфувалися.

1.2. Експериментальна методика

Акустичні параметри епоксидних нанокомпозитів на основі графена досліджувалися експериментально за допомогою вимірювань фазових швидкостей (V) різних типів пружних хвиль за кімнатної температури.

Фазові швидкості поздовжніх (V_L) та поперекових (V_S) пружних хвиль вимірювалися за допомогою фазо-частотного ультразвукового зондування в режимі неперервного збудження [32]. Схему експериментальної установки наведено на рис. 1.

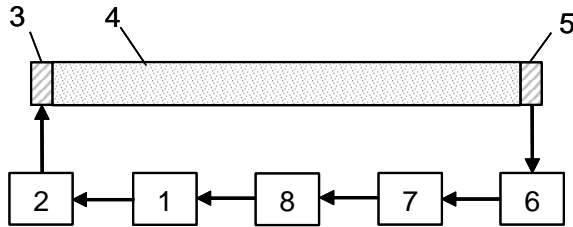


Рис. 1. Експериментальна установка для збудження та вимірювання об'ємних хвиль в режимі неперервного збудження.

Експериментальна установка містить керований комп'ютером синтезатор частоти AD9850 (1), який живить вхідний п'єзоелектричний перетворювач (3) через підсилювач потужності (2). Збуджена пружна хвиля з кутовою частотою $\omega = 2\pi f$ розповсюджується через зразок 4, потім уловлюється приймаючим п'єзоелектричним перетворювачем 5 та підсилюється підсилювачем 6. Частотно-залежний фазовий зсув $\Phi(\omega)$ між вхідним (U_{in}) та вихідним (U_{out}) електричними сигналами вимірювався фазовим детектором (7), оцифровувався та передавався на комп'ютер (8) для накопичення, обробки та обчислення

частотно-залежних фізичних характеристик, описаних нижче. Вимірювання проводилися у діапазоні частот 1,0 – 2,0 МГц, в якому характерна незначна дисперсія ультразвукових коливань та їх суттєве загасання. Для окремого збудження поздовжніх та поперекових пружних хвиль використовувалися різні пари перетворювачів.

Для кожного випадку частотні залежності групового часу затримки (T_g) та групової швидкості (V_g) визначалися за відомим співвідношенням [33]:

$$T_g(\omega) = \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega}, \quad (1)$$

$$V_g(\omega) = \frac{d\omega}{dk} = \frac{L_S}{T_g(\omega)}, \quad (2)$$

де $k(\omega)$ – хвильове число.

$$k(\omega) = \frac{\Phi(\omega)}{L_S}, \quad (3)$$

L_S – товщина зразка. Тоді відповідну фазову швидкість $V(\omega)$ можна оцінити за співвідношенням [34]:

$$\frac{1}{V_g(\omega)} = \frac{1}{V(\omega)} - \frac{\omega}{V^2(\omega)} \frac{dV(\omega)}{d\omega}. \quad (4)$$

Якщо дисперсією можна знехтувати, то $dV(\omega)/d\omega \approx 0$, і рівняння (4) набуває вигляду $V(\omega) \approx V_g(\omega)$.

Аби виключити завищення T_g внаслідок розповсюдження хвилі через два перетворювача, вимірювання і V_L – і V_S –швидкостей проводилися на двох зразках різної довжини (L_1 та $L_2 = L_1/2$). В такому випадку співвідношення:

$$V_g(\omega) = \frac{L_1 - L_2}{T_{g1}(\omega) - T_{g2}(\omega)} \quad (5)$$

використовувалося замість (4) для обчислення $V_g(\omega)$. При цьому $T_{g1}(\omega)$ та $T_{g2}(\omega)$ було визначено як тангенси кутів нахилу прямих ліній, якими методом найменших квадратів апроксимувалися експериментальні залежності $\Phi(\omega)$. Відносна похибка для величин T_g , V_L та V_S не перевищувала 1 %.

Результати та їх обговорення

Після вимірювання швидкостей V_L та V_S за формулою [33] оцінювалися сталі Ламе λ_C та μ_C через V_L та V_S і густину композиту ρ_C :

$$\rho_C(\varphi_{f,v}) \cdot V_L^2(\varphi_{f,v}) = \lambda_C(\varphi_{f,v}) + 2\mu_C(\varphi_{f,v}) \quad (6a)$$

$$\rho_C(\varphi_{f,v}) \cdot V_S^2(\varphi_{f,v}) = \mu_C(\varphi_{f,v}). \quad (6b)$$

Оскільки максимальні зміни у ρ_C для БШГ-наповнювача (отримані при $\varphi_{f,v1} = 5.0\%$) не перевищували 0,4 %, ми використовували розраховані, а не виміряні значення величин ρ_C . Величини $\rho_C(\varphi_{f,v})$ розраховувалися за формулою, яку легко отримати шляхом нескладних міркувань:

$$\rho_C = \rho_f \varphi_{f,v} + \rho_m(1 - \varphi_{f,v}), \quad (7a)$$

У цій формулі величини $\varphi_{f,v}$ розраховувалися в залежності від частки масового наповнення за відомим співвідношенням:

$$\varphi_{f,v1,2} = \frac{\varphi_{f,m1,2}}{\varphi_{f,m1,2} + \frac{\rho_{f1,2}}{\rho_m}(1 - \varphi_{f,m1,2})}. \quad (7b)$$

Індекси “1” та “2” відповідають нанокомпозитам, наповненим «чистими» БШГ та БШГ, на які осаджено наночастинки TiO_2 , відповідно.

В розрахунках використовувалися наступні значення густини: $\rho_m = 1,2 \times 10^3$ кг/м³ для епоксидної смоли [34], $\rho_{f1} = 2,267 \times 10^3$ кг/м³ – для графенового наповнювача [35], і $\rho_{f2} = 4,2 \times 10^3$ кг/м³ для TiO_2 [36].

Механічні параметри, такі як: модуль Юнга E_C , модуль всебічного стиснення K_C , коефіцієнт Пуассона ν_C розраховувалися через сталі Ламе λ_C та μ_C за відповідними виразами, справедливими для випадку зразків стрижневої форми [37]:

$$\nu_C = \frac{1}{2(\lambda_C + \mu_C)} \quad (8a)$$

Швидкість звуку в епоксидних нанокompозитах на основі графена

$$E_C = \mu_C \frac{3\lambda_C + 2\mu_C}{\lambda_C + \mu_C}, \quad (86)$$

$$K_C = \lambda_C + 2\mu_C/3 \quad (8в)$$

З фізичної точки зору, за відомими значеннями сталей Ламе можна оцінити внесок пружних деформацій d_{ij} у вільну енергію F матеріалу [38]:

$$F = \frac{\lambda_C}{2} (\sum_{i=1}^3 d_{ii})^2 + \mu_C \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{jk}^2. \quad (9)$$

Сталі Ламе використовують для прогнозування структурної цілісності матеріалу [39]. Щодо модуля всебічного стиснення K_C та модуля Юнга E_C , – перший характеризує здатність матеріалу змінюватися в об’ємі при всебічній нормальній деформації, яка є врівноваженою по всіх напрямках (наприклад, у випадку гідростатичного тиску), а другий – характеризує здатність матеріалу стискатися вздовж осі під дією сили, прикладеної вздовж цієї осі [37]. Коефіцієнт Пуассона – це відношення відносного поперекового стиснення до відносного поздовжнього розтягу стрижневого зразка при його механічному навантаженні вздовж осі стрижня [37].

Як видно з Таблиці 1а, помітні зміни модуля зсуву та модуля Юнга відбувається при $\varphi_{f,v1} = 0.027$, при цьому стала Ламе λ та модуль всебічного стиснення K зазнають незначних змін у всьому інтервалі наповнення $0 < \varphi_{f,v1} \leq 0.027$.

Зростання пружних сталей нанокompозитів зі збільшенням частки масового наповнення свідчить про зміну їх молекулярної структури внаслідок взаємодії між наночастинками та полімерними ланцюжками на межі поділу. Найбільш помітні зміни відбуваються поблизу наночастинок, де виникають так звані міжфазні області. Міжфазні області інтенсивно вивчаються як експериментальними методами [3, 7, 25, 40, 41], так і теоретично [42-44].

Загально визнано, що поверхня полімер/тверде тіло є сприятливою для існування різних сил, таких як ковалентний зв’язок, диполь-дипольна взаємодія або Ван-дер-Ваальсова взаємодія, які є короткодійними, від кількох нанометрів для сил Ван-дер-Ваальса до

кількох ангстрем для деяких типів хімічного зв’язку [45, 46]. Атомістичні моделі тісно пов’язані з цими силами, їх вважають відповідальними за утворення міжфазних шарів. Отже, значення міжфазної товщини, отримані за допомогою атомістичного моделювання, не перевищують кількох нанометрів.

Згідно класифікації, наведеної у [43], величини, для яких було проведено оцінку для різних міжфазних областей в полімерних нанокompозитах, можна поділити на три групи. Перша група містить параметри, величини яких співрозмірні з кількома діаметрами мономера, такі як густина, орієнтація зв’язків та рухливість мономера. До другої групи відносяться параметри, співрозмірні з радіусом інерції (R_g), зокрема, деформація, орієнтація та рухливість повного полімерного ланцюжка. До третьої групи належать величини з розмірами більшими за R_g , – певні пружні константи, сполуки у стані отвердіння та структури блок-сополімер. До третьої групи також можна віднести густину об’ємного заряду, провідність, діелектричну проникність та межу міцності пробою.

Значення R_g , отримане за допомогою методу, що базується на використанні структури або динаміки цілих полімерних ланцюгів для оцінки міжфазної товщини, знаходиться в межах від 2 до 3 [42]. Для ДГЕБА-епоксидних смол було отримана значення $R_g \sim 12 - 14$ нм [44].

Тому подальше порівняння досліджуваних параметрів нанокompозитів проводилося при фіксованому масовому наповненні наночастинок анатаза $\varphi_{f,m2} = 0,01$ (яке відповідає об’ємному значенню $\varphi_{f,v2} = 0,00288$), а змінювався вміст БШГ-нанопластинок в межах $0 < \varphi_{f,v1} \leq 0,02$. Отримані дані наведено в Таблиці 1б.

Порівняння даних, наведених у Таблицях 1а та 1б, показало, що осадження наночастинок анатаза на нанопластинок БШГ підсилює вплив такого гібридного наповнювача на пружні модулі – їх величини зростають зі збільшенням $\varphi_{f,v1}$ до 16 % (як для λ при $\varphi_{f,m1} + \varphi_{f,m2} = 0,30$), але монотонно. Такий підсилений вплив у гібридних БШГ: TiO_2 -ЕНК на молекулярну структуру епоксидної смоли у

Таблиця 1а

Виміряні фазові швидкості та розраховані пружні модулі БШГ- епоксидних нанокompозитів.

$\varphi_{f,m1}$, [1]	$\varphi_{f,v1}$, [1]	$V_S, \times 10^{-3}$, м·с ⁻¹	$V_L, \times 10^{-3}$, м·с ⁻¹	$\mu_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²	$\lambda_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²	ν_C , [1]	$K_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²	$E_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²
0,000	0,000	1,19	2,68	1,70	5,22	0,303	6,35	3,76
0,005	0,0027	1,18	2,67	1,66	5,26	0,306	6,37	3,70
0,010	0,0053	1,19	2,69	1,71	5,35	0,305	6,48	3,79
0,020	0,0107	1,18	2,68	1,70	5,37	0,306	6,50	3,78
0,005	0,0271	1,23	2,67	1,89	5,15	0,288	6,41	4,07

Таблиця 1б

Виміряні фазові швидкості та розраховані пружні модулі БШГ: TiO_2 -епоксидних нанокompозитів.

$\varphi_{f,m1} + \varphi_{f,m2}$, [1]	$\varphi_{f,v1} + \varphi_{f,v2}$, [1]	$V_S, \times 10^{-3}$, м·с ⁻¹	$V_L, \times 10^{-3}$, м·с ⁻¹	$\mu_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²	$\lambda_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²	ν_C , [1]	$K_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²	$E_C, \times 10^{-9}$, Н·м ⁻²
0,000	0,000	1,13	2,55	1,53	4,74	0,304	5,76	3,39
0,015	0,0055	1,15	2,61	1,63	5,15	0,306	6,24	3,63
0,020	0,0082	1,20	2,59	1,79	4,75	0,285	5,94	3,83
0,030	0,0136	1,16	2,66	1,68	5,49	0,310	6,61	3,77

Таблиця 2

Кількість БШГ (n_1) та TiO_2 (n_2) наночастинок, маси гібридних БШГ: TiO_2 -наночастинок ($m_1 + \Delta m$), відношення $(m_1 + \Delta m)/m_1$.

$M_1 = \varphi_{f,m1} \times 1 \text{ г,}$ г	$n_1,$ $\times 10^{-9}$	n_2 $\times 10^{-12}$	n_2/n_1	$\Delta m,$ $\times 10^{12} \text{ г}$	$m_1 + \Delta m,$ $\times 10^{12} \text{ г}$	$1 + m_1/\Delta m$
0,005	1,764	4,547	2577	5,688	8,501	3,00
0,01	3,529	4,547	1289	2,834	5,668	2,00
0,02	7,058	4,547	644,3	1,417	4,251	1,50
0,05	17,64	4,547	257,7	0,567	3,401	1,20

порівнянні чистими БШГ-нанопластинками можна пояснити збільшенням площі міжфазної поверхні. За підсилення взаємодії на межі інтерфейсного поділу, а отже, і за зростання площі міжфазної поверхні, відповідають певні фізичні механізми.

Один з таких механізмів може бути пов'язаний з перерозподілом густини електричного заряду вдовж базисних площин наночастинок та у сусідніх міжфазних областях внаслідок відносно великої діелектричної проникності наночастинок анатаза. Адже відомо [47], що через присутність Ti^{4+} та O^{2-} іонів в титані виникає сильна іонна поляризація, тому він має велику діелектричну проникність для частинок як макро- так і нанометрового розміру. Дослідження в роботі [48] підтвердили цей висновок: виявлено, що для частинок TiO_2 розміром 13 нм в частотному інтервалі від 10^3 to 5×10^6 Гц відносна діелектрична проникність становить майже 60 та не залежить від частоти при температурах від 30 до 90 °С. Згідно запропонованій у [49] багат шаровій моделі для міжфазних областей, зі збільшенням різниці діелектричної проникності сусідніх фаз виникають подвійні електричні шари і товщина міжфазної області зростає.

Осадження частинок анатазу на нанопластинки БШГ призводить до збільшення маси гібридних частинок (див. розрахунки у Таблиці 2). З цим може бути пов'язаний інший імовірний механізм підсилення взаємодії частинки з полімерним ланцюгом. Зазначене збільшення маси призводить до зменшення рухливості гібридних частинок на стадії отвердіння нанокompозиту. Як фактор, що призводить до збільшення градієнта температури навколо наночастинок на стадії отвердіння нанокompозиту, також необхідно враховувати різницю у теплопровідності графена та TiO_2 . В свою чергу, це призводить до збільшення сили взаємодії між активними поверхневими центрами та макромолекулярними ланцюгами. Як наслідок, зменшена рухливість наночастинок гібридних БШГ: TiO_2 -ЕНК і градієнти температур стимулюють турбулентність мікропотоків маси, які відіграють ключову роль у формуванні молекулярної структури композиту [50], а саме зростання ступеня поперекових зв'язків (СПЗ) та густини переплетіння макромолекулярних ланцюгів навколо частинки.

Сплетіння вузлів переплетіння макромолекулярних ланцюгів викликає зростання енергії взаємодії макромолекулярних ланцюгів, тобто зростання пружних модулів, які є другою похідною

функції вільної енергії нанокompозиту по пружній деформації [38].

У Таблиці 2 наведено числову оцінку таких величин: 1) кількість нанопластинок графена (n_1) та наночастинок анатаза (n_2) на одиницю маси нанокompозиту, 2) відношення n_2/n_1 , 3) приріст мас гібридних наночастинок ($\Delta m = m_2 \cdot n_2/n_1$), 4) відношення мас $(m_1 + \Delta m)/m_1$ (у припущенні, що наночастинки анатаза рівномірно розподілені серед нанопластинок БШГ).

В розрахунках було використано наступні значення об'ємів (V_1 та V_2) та мас (m_1 та m_2):
 $V_1 = 5 \times 10^{-6} \text{ см} \cdot (5 \times 10^{-4} \text{ см})^2 \sim 1,25 \times 10^{-12} \text{ см}^3$,
 $V_2 = (4\pi/3) (5 \cdot 10^{-6} \text{ см})^3 \sim 5,23 \times 10^{-16} \text{ см}^3$,
 $m_1 = \rho_{f1} V_1 \sim 2,834 \times 10^{-12} \text{ г}$, $m_2 = \rho_{f2} V_2 \sim 2,199 \times 10^{-15} \text{ г}$.

Бачимо, що такі величини, як приріст мас Δm , відношення мас $(m_1 + \Delta m)/m_1$ мають досить великі значення.

Варто зазначити, що обидва згадані вище механізми супроводжуються розривом ланцюгів. В композитах дійсно спостерігається ефект зменшення ступеня поперекових зв'язків [51, 52]. Це призводить до локального зменшення вільної енергії у міжфазних областях, а отже, і до зменшення пружних модулів композиту в цілому. Саме тому залежність пружних модулів від концентрації наповнювача φ_f є немонотонною (див. Таблицю 1).

Висновки

Показано, що модифікація поверхні багат шарових графенових нанопластинок наночастинами анатаза дозволяє впливати на реакційну здатність поверхні БШГ і, таким чином, змінювати молекулярну структуру термореактивних смол, зокрема епоксидних смол. Проте кількісна оцінка ефективності такого впливу потребує подальших досліджень впливу концентрації гібридних наночастинок на електричні та теплові властивості нанокompозитів.

Надточій А.Б. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

Горелов Б.М. – професор, д.ф.-м.н.;

Половина О.І. – к.ф.-м.н., науковий співробітник;

Шульга С.В. – к.х.н., науковий співробітник;

Коротченков О.О. – професор, д.ф.-м.н.;

Горб А.М. – к.ф.-м.н., науковий співробітник.

- [1] J.A. King, D.R. Klimek, I. Miskioglu, G.M. Odegard, J. Compos. Mater. 49(6), 659 (2015); <https://doi.org/10.1177/0021998314522674>.
- [2] A.S. Sarvestani, Int. J. Solids Struct. 40(26), 7553 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00299-3](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00299-3).
- [3] R. Atif, I. Shyha, F. Inam, J. Compos. Mater. 51(2), 209 (2017); <https://doi.org/10.1177/0021998316640060>.
- [4] R. Atif, I. Shyha, F. Inam, Polymers 8(8), 281 (2016); <https://doi.org/10.3390/polym8080281>.
- [5] R. Atif, F. Inam, Graphene 5(2), 96 (2016); <https://doi.org/10.4236/graphene.2016.52011>.
- [6] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Prog. Mater. Sci. 90, 75 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>.
- [7] Fu Shaoyun, Sun Zheng, Huang Pei, Li Yuanqing, Hu Ning, Nano Mater. Sci. 1(1), 2 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>.
- [8] M.A.G. Benega, W.M. Silva, M.C. Schnitzler, R.J.E. Andrade, H. Ribeiro, Polym. Test. 98, 107180 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107180>.
- [9] B.M. Gorelov, A.M. Gorb, O.I. Polovina, A.B. Nadochiy, D.L. Starokadomskiy, S.V. Shulga, V.M. Ogenko, Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii 14(4), 527 (2016).
- [10] B. Gorelov, A. Gorb, A. Nadochiy, D. Starokadomskiy, V. Kuryliuk, N. Sigareva, S. Shulga, V. Ogenko, O. Korotchenkov, O. Polovina, J. Mater. Sci. 54(12), 9247 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03523-7>.
- [11] Nadochiy, B. Gorelov, O. Polovina, S. Shulga, O. Korotchenkov, J. Mater. Sci. 56(25), 14047 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06134-3>.
- [12] C.D. Reddy, S. Rajendran, K.M. Liew, Nanotechnology 17(3), 864 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/3/042>.
- [13] M.D. Stoller, S.J. Park, Y.W. Zhu, J.H. An, R.S. Ruoff, Nano Lett. 8(10), 3498 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [14] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Science 321(5887), 385 (2008); <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- [15] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Chem. Rev. 110(1), 132 (2010); <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [16] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, J. Mater. Chem. 21(10), 3301 (2011); <https://doi.org/10.1039/c0jm02708a>.
- [17] Y.J. Liu, Z.H. Tang, Y. Chen, S.W. Wu, B.C. Guo, Compos. Sci. Technol. 168, 214 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.10.005>.
- [18] H.L. Yang, F. Cai, Y.L. Luo, X. Ye, C. Zhang, S.Z. Wu, Compos. Sci. Technol. 188, 107971 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107971>.
- [19] H.Y. Yan, Y.X. Tang, W. Long, Y.F. Li, J. Mater. Sci. 49(15), 5256 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8198-z>.
- [20] W. Park, Y.F. Guo, X.Y. Li, J.N. Hu, L.W. Liu, X.L. Ruan, Y.P. Chen, J. Phys. Chem. C. 119(47), 26753 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08816>.
- [21] X. Shen, Z.Y. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y.B. He, J.K. Kim, Nano Lett. 16(6), 3585 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00722>.
- [22] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzi, D. Ruch, Prog. Polym. Sci. 61, 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001>.
- [23] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J.M. Kenny, Compos. A: Appl. Sci. Manuf. 46, 166 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.11.005>.
- [24] D. Ciprari, K. Jacob, R. Tannenbaum, Macromolecules 39(19), 6565 (2006); <https://doi.org/10.1021/ma0602270>.
- [25] D. Pitsa, M.G. Danikas, Nano 6(6), 497 (2011); <https://doi.org/10.1142/s1793292011002949>.
- [26] W.X. Peng, S. Rhim, Y. Zare, K.Y. Rhee, Polym. Compos. 40(3), 1117 (2019); <https://doi.org/10.1002/pc.24813>.
- [27] M. Pakseresht, R. Ansari, M.K. Hassanzadeh-Aghdam, Proc. Inst. Mech. Eng. Pt. L J. Mater. Des. Appl. 234(7), 910 (2020); <https://doi.org/10.1177/1464420720916857>.
- [28] H.M. Shodja, A.S. Sarvestani, J. Appl. Mech.-T. Asme. 68(1), 3 (2001); <https://doi.org/10.1115/1.1346680>.
- [29] Z.Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanelli, V. Bellani, V. Palermo, Adv. Funct. Mater. 23(37), 4684 (2013); <https://doi.org/10.1002/adfm.201203686>.
- [30] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke, Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002).
- [31] J. Kanzow, V. Zaporozhchenko, H. Nabika, M. Mizuhata, S. Deki, F. Faupel, Positron Annihilation, Icpa-13, Proceedings 445(6), 313 (2004); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.445-446.313>.
- [32] B. Lüthi, Physical Acoustics in the Solid State (Springer, Berlin, 2005).
- [33] D. Royer, E. Dieulesaint, Elastic Waves in Solids I: Free and Guided Propagation. (Springer, Berlin, New York, 2000).
- [34] K.X. Fu, Q. Xie, F.C. Lu, Q.J. Duan, X.J. Wang, Q.S. Zhu, Z.Y. Huang, Polymers 11(6), 975 (2019); <https://doi.org/10.3390/polym11060975>.

- [35] <https://www.americanelements.com/graphene-1034343-98-0>.
- [36] T.J. Ahrens, Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants. (American Geophysical Union, Washington, 1995).
- [37] M.A. Isakovich, General Acoustics (Nauka, Moscow, 1973). [in Russian].
- [38] L.D. Landau, L.P. Pitaevskii, A.M. Kosevich, E.M. Lifshitz, Theory of elasticity (Butterworth-Heinemann, 1986).
- [39] Recent Advances in Structural Integrity Analysis: Proceedings of the International Congress (APCF/SIF-2014) (Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2015).
- [40] R. Rohini, P. Katti, S. Bose, Polymer 70(23), A17 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.016>.
- [41] S. Zhao, H. Chang, S. Chen, J. Cui, Y. Yan, Eur. Polym. J. 84, 300 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.036>.
- [42] H. Eslami, M. Rahimi, F. Müller-Plathe, Macromolecules 46(21), 8680 (2013); <https://doi.org/10.1021/ma401443v>.
- [43] E. Voyiatzis, M. Rahimi, F. Müller-Plathe, M.C. Böhm, Macromolecules 47(22), 7878 (2014); <https://doi.org/10.1021/ma500556g>.
- [44] H. Park, I. Chung, M. Cho, J. Polym. Sci. 58, 1617(2020); <https://doi.org/10.1002/pol.20200130>.
- [45] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, I.A. Kinloch, W. Bauhofer, A.H. Windle, K. Schulte, Polymer 47(6), 2036 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.029>.
- [46] C. Wehlock, W. Possart, J.K. Kruüger, U. Müller, Soft Mater. 5, 87 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701554536>.
- [47] L.D. Zhang, H.F. Zhang, G.Z. Wang, C.M. Mo, Y. Zhang, Phys. Status Solidi (A) 157(2), 483 (1996); <https://doi.org/10.1002/pssa.2211570232>.
- [48] S. Sagadevan, Am. J. Nano Res. Appl. 1(1), 27 (2013); <https://doi.org/10.11648/j.nano.20130101.16>.
- [49] T. Tanaka, M. Kozako, N. Fuse and Y. Ohki, IEEETrans. Dielectr. Electr. Insul. 12(4), 669 (2005); <https://doi.org/10.1109/TDEI.2005.1511092>.
- [50] V.U. Novikov, G.V. Kozlov, Russian Chem. Reviews 69(4), 347 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n04ABEH000523>.
- [51] H. Ribeiro, W.M. Silva, M.-T.F. Rodrigues, J.C. Neves, R. Paniago, C. Fantini, H.D.R. Calado, L.M. Seara, G.G. Silva, J. Mater. Sci. 48,7883 (2013); <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7478-3>.
- [52] K.W. Putz, M.J. Palmeri, R.B. Cohn, R.Andrews, L.C. Brinson, Macromolecules 41(18), 6752 (2008); <https://doi.org/10.1021/ma800830p>.

A.B. Nadtochiy¹, B.M. Gorelov², O.I. Polovina¹, S.V. Shulga², O.O. Korotchenkov¹,
A.M. Gorb¹

Sound Velocities in Graphene-Based Epoxy Nanocomposites

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, nadtku@univ.kiev.ua

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, bgorel@ukr.net

Elastic properties of epoxy-based nanocomposites (ENCs) filled with bare and TiO₂-deposited multi-layered graphene nanoplatelets (MLG) have been tested by using a phase-frequency continuous-wave ultrasound probing (USP). The dian epoxy CHS-EPOXY 520 curried with diethylenetriamine (DETA) was the polymer matrix for the nanocomposites. The nanoplatelets of the specific surface area $S_f \sim 790 \text{ m}^2/\text{g}$ consist of several dozen loosely bound monoatomic graphene layers with an area of about least $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$. MLG-mass-loading ($\varphi_{f,m}$) of the nanocomposites varied from 0.1 % to 5.0 % by weight. Anatase- TiO₂ particles, being of about 50 nm in diameter and of $S_f \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$, have been deposited on MLG in mass concentration of about 1 %.

Elastic moduli of the ENCs (namely, the Lamé's constants, the Young's module, the compression module, and the Poisson's ratio) have demonstrated negligible variation with $\varphi_{f,m}$ varying regardless the type of filling particles. However, MLG:TiO₂-hybrid nanoparticles have proven to impact stronger on the moduli as compared to bare MLG. This result shows a capability to modify molecular structure of epoxy resins by controlling surface reactivity of MLG embedded in the resin.

Keywords: multi-layered graphene nanoplatelets, anatase nanoparticles, epoxy-based nanocomposites resin, ultrasound probing, elastic moduli.