

ХІМІЧНЕ ЗВАРЮВАННЯ НАНОКОМПЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ТА ОКИСНЕНОГО ГРАФЕНУ

А.В. Ващук, С.І. Мотруніч, В.Л. Демченко, М.В. Юрженко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

У даній роботі розроблено технологію хімічного зварювання полімерних наноккомпозитів на основі епоксидних смол та окисненого графену. Зварювання плівкових матеріалів товщиною 0,5 мм внапуск проведено в умовах ізотермічного нагрівання за 150 °С та тиску обмежувальної пластини. Вибір ефективного режиму зварювання проведено на основі зміни часу зварювання. Показано, що міцність зварних з'єднань зростає зі збільшенням часу зварювання від 30 до 60 хв. Хімічну структуру матеріалу зварних з'єднань досліджено Фур'є трансмісійною інфрачервоною спектроскопією. Особливості структурної організації наноккомпозитних плівок та їх зварних з'єднань досліджено методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Бібліогр. 8, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: епоксидні наноккомпозити, окиснений графен, вітримери, зварні з'єднання, хімічне зварювання

Вступ. Зменшення металоємкості виробів та підвищення їх ресурсних та експлуатаційних характеристик є важливим і актуальним напрямком розвитку сучасної техніки. Вирішення цієї проблеми тісно пов'язане з використанням наноккомпозитних полімерних матеріалів і розвитком нових технологій їх з'єднання, в тому числі за допомогою технологій зварювання. Порівняно з клейовими і механічними кріпленнями, зварювання має ряд переваг, найважливіші з яких вага, економія матеріалів, швидкість з'єднання та високі показники міцності та довговічності з'єднань. Важливо зазначити, що у порівнянні з механічними кріпленнями, зварне з'єднання зменшує масу конструкції та не потребує використання додаткових елементів, які призводять до локалізації напружень, зародження в цих місцях тріщин втоми та послідуєчого руйнування.

Сьогодні все частіше як полімерну матрицю для наноккомпозитних матеріалів використовують епоксидні смоли завдяки їх широкому асортименту, хорошій тепло-, зносо- і хімічній стійкості, низькій усадці (менше 2 %). Водночас, низька термостійкість в інтервалі 200...250 °С обмежує їх практичне застосування. Графенові матеріали широко використовуються як ефективні наповнювачі завдяки високій сумісності з полімерами, хімічній стабільності та теплопровідності [1]. Варто відмітити, що теплопровідність графену (5000 Вт·м⁻¹·К⁻¹) вища, ніж у карбонатотрубок (3000...3500 Вт·м⁻¹·К⁻¹) та алмазу (2000 Вт·м⁻¹·К⁻¹), а коефіцієнт теплопровідності графенових мембран еквівалентний відповідному значенню для міді (600 Вт·м⁻¹·К⁻¹) [2]. Таким чином, наповнення епоксидних смол графенами сприяє підвищенню термостійкості та теплопровідності матеріалів на їх основі.

Разом з тим, твердження епоксидних смол супроводжується необоротною хімічною реакцією, яка призводить до утворення неплавкого та нерозчинного матеріалу сітчастої структури (реактопласту), який не піддається дифузійно-реологічному зварюванню. Традиційний погляд на реактопласти нещодавно був змінений завдяки розробці радикально нового типу сітчастих полімерів – вітримерів [3]. Вітримери – сітчасті полімери, які складаються з тривимірних полімерних структур з динамічними ковалентними зв'язками. На відміну від традиційних реактопластів, у вітримерів з'являється додатковий перехід вітримеризації з температурою вітримеризації (T_b), яка розглядається як температура початку активації реакцій обміну зв'язками. Нижче T_b реакції обміну зв'язками неактивні та матеріали поведуться як типові реактопласти. Зі збільшенням температури вище T_b відбуваються активації зв'язків та поступова зміна топології сітки зі збереженням середнього ступеня зшивання. Поява переходу вітримеризації забезпечує можливість з'єднання вітримерів за допомогою хімічного зварювання. На відміну від дифузійного зварювання, яке обумовлено силами міжмолекулярної взаємодії в зоні з'єднання, хімічне зварювання відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп на контактуючих поверхнях з утворенням хімічних зв'язків [4]. Таким чином, зварне з'єднання, одержане хімічним зварюванням, практично не відрізняється від основного матеріалу. Попри високу ефективність хімічного зварювання епоксидних вітримерів [5–7], якість зварного з'єднання наноккомпозитів на їх основі визначається як властивостями армуючого і матричного елементів, так і характером їх взаємодії.

В даній роботі запропоновано технологію хімічного зварювання полімерних наноккомпозитів

Ващук А.В. – <http://orcid.org/0000-0002-4524-4311>, Мотруніч С.І. – <http://orcid.org/0000-0002-8841-8609>, Демченко В.Л. – <http://orcid.org/0000-0001-9146-8984>, Юрженко М.В. – <http://orcid.org/0000-0002-5535-731X>
© А.В. Ващук, С.І. Мотруніч, В.Л. Демченко, М.В. Юрженко, 2022

на основі епоксидних смол та окисненого графену (ОГ), встановлені механічні властивості та досліджено особливості структурної організації одержаних зварних з'єднань.

Характеристика вихідних реагентів. Дигліцидилового етеру бісфенолу А (4,4'-ізопропілідендифенол дигліцидиловий ефір, 2,2-біс[4-(гліцидилокси)феніл]пропан, ДГЕБА) з такими основними характеристиками: епоксидна еквівалентна маса 172...176, $M = 340,41$ г/моль, $\rho = 1,21$ г/мл за 25 °С.

Триметилпропан трис(3-меркаптопропіонату) (ТЗМ) з такими основними характеристиками: $\geq 95,0$ %, $T_k = 220$ °С/0,3 мм Hg, $n_{20D} = 1,518$, $M = 398,56$ г/моль, $\rho = 1,16$ г/мл за 25 °С.

2-етилгексаноат олова (II) (октоат олова, сіль олова (II) 2-етилгексаноевої кислоти, олова(II) 2-етилгексаноат, Sn(Oct)₂) з такими основними характеристиками: 92,5...100,0 %, $n_{20D} = 1,493$, $M = 405,12$ г/моль, $\rho = 1,251$ г/мл за 25 °С.

Окиснений графен (ОГ). Наночастинки окисненого графену представляли собою блоки з 15...20 слабкозв'язаних графенових шарів з такими основними характеристиками: 4...10 % окиснених країв (епоксидні, карбонільні, гідроксильні, фенольні групи), $\rho = 1,8$ г/см³. Детальна структура ОГ все ще не зрозуміла через нерегулярне накладання шарів.

Плівкові нанокompозитні матеріали було одержано із застосуванням методу полімеризації *in situ*, що включає термічне тверднення ДГЕБА та ТЗМ за рівного молярного співвідношення тіольних та епоксидних груп в присутності Sn(Oct)₂ безпосередньо на ОГ з концентрацією наповнення у 1,0 мас. %, що дозволяє синтезувати нанокompозити (полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО) з рівномірним розподілом нанопластин в епоксидній матриці. Водночас, вбудовування ОГ дозволяє спрогнозувати топологічні зміни сітки з виникненням агрегатів наповнювача між вузлами, які суттєво впливають на властивості нанокompозитів та їх здатність до зварювання.

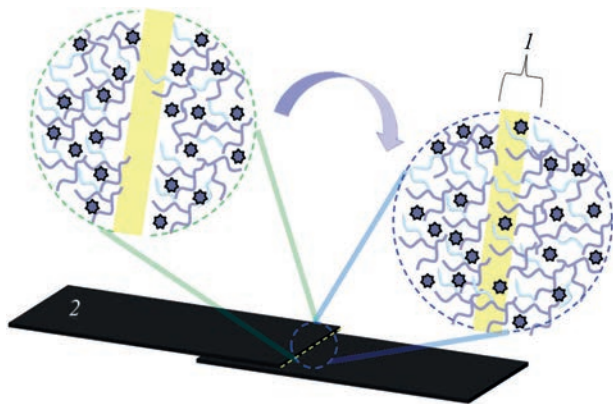


Рис. 1. Схематичне зображення процесу хімічного зварювання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО нанокompозитів: зона шва (1) та основний матеріал (2)

Хімічне зварювання термомеханічним методом полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО полімерних плівок товщиною 0,5 мм внапуск здійснювалось в умовах ізотермічного нагрівання при 150 °С та тиску обмежувальних пластин у терморегульованій шафі марки MTS 651.06E-04 Enviromental Chamber (США). Вибір ефективного режиму зварювання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО проводили на основі зміни тривалості процесу зварювання. Було розглянуто 2 сценарії витримки: 30 та 60 хв. Нагрівання зони з'єднання забезпечило формування шва товщиною 1,0 мм, яка відповідає товщині двох полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО плівок (рис. 1). Первинний контроль якості зварного з'єднання оцінювали візуальним оглядом, що показав відсутність дефектів, а саме зміни кольору, витіснення ОГ назовні, а також слідів пропалів, пор та раковин. Варто зазначити, що переходу полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО у в'язко-плинний стан під час зварювання не відбувалося, що підтверджується стабільністю розмірів та відсутністю деформацій контактуючих матеріалів в процесі формування з'єднання. Таким чином, матеріал зварного шва за своїми зовнішніми параметрами не відрізняється від основного матеріалу.

Для оцінки фізико-механічних властивостей полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО плівок та їх зварних з'єднань було проведено випробування на статичний одновісний розтяг відповідно до стандарту ISO 527 на модернізованій розривній машині 2054 P-5, обладнаній тензодатчиком 500N. Попередньо, зразки були вирізані у формі смужок довжиною 60 мм та шириною 25 мм. Механічні випробування зразків полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО та зварних з'єднань проводили за швидкості на-



Рис. 2. Зовнішній вигляд напускного зварного з'єднання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО плівок в процесі проведення випробувань на розтяг (а) та після руйнування (б)

Міцність ДГЕБА/Т₃М_{1,0} плівок та їх зварних з'єднань

Зразок	Режим зварювання		Напруження при руйнуванні (σ_p), МПа	Руйнування
	T , С	t , хв		
Полі(ДГЕБА/Т ₃ М)/ГО	–		20,1...22,4	–
Зварне з'єднання полі(ДГЕБА/Т ₃ М)/ГО	150	30	12,1...13,5	Шов
		60	19,6...20,4	Основний матеріал

вантаження 2 мм/хв в нормальних кліматичних умовах (рис. 2). Напруження при руйнуванні для полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО та зразків напугтових зварних з'єднань визначали за формулою

$$\sigma_p = \frac{P_p}{S_c},$$

де σ_p – напруження при руйнуванні, МПа; P_p – навантаження при руйнуванні, Н; S_c – площа поперечного перерізу в місці руйнування, мм².

Дослідження фізико-механічних властивостей показали, що міцність зварних з'єднань, одержаних при режимі зварювання 30 хв виявилась недостатньою ($\approx 60\%$) і руйнування відбувалося по зварному шву (таблиця). Встановлено, що збільшення тривалості зварювання до 60 хв призводить до зростання міцності з'єднання до $\approx 90\text{...}95\%$ від полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО, а руйнування зразків відбувається за межами зварного з'єднання. При цьому шов напускового зварного з'єднання практично не деформується.

Хімічну структуру зварних з'єднань полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО досліджено Фур'є трансмісійною інфрачервоною спектроскопією (ФТІЧ) з використанням спектрометра Tensor 37 фірми Bruker в діапазоні частот 4000...600 см⁻¹. Для кожного спектра усереднено 32 послідовних скани із розподільною здатністю 4 см⁻¹. Як внутрішній стандарт використовували інтенсивність смуги поглинання з максимумом за 1607 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням фенільних груп (рис. 3). Як і очікувалося, на спектрі матеріалу зони шва (рис. 3, крива 1) чітко фіксуються лише смуги поглинання, характерні для полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО (рис. 3, крива 2). Водночас появи нових смуг поглинання зафіксовано не було, що свідчить про відсутність деструкції структури сітки та наповнювача в процесі хімічного зварювання.

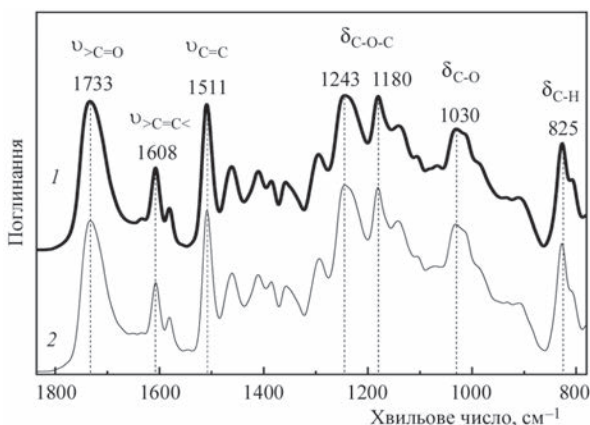


Рис. 3. Типові ФТІЧ спектри зварного з'єднання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО: зона шва (1) та основний матеріал (2)

Запропонований нами хімізм зварювання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО плівок базується на основі відомої реакції обміну зв'язками в епоксидних вітримерах в присутності каталізаторів переестерифікації за температур вище T_b [8] (рис. 4). Логічно припустити, що зварювання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО плівок відбувається по аналогії і присутність 1,0 мас. % ОГ не перешкоджає утворенню ковалентних зв'язків на контактуючих поверхнях, що підтверджується результатами ФТІЧ досліджень (відсутність нових смуг поглинання, змін інтенсивностей чи зсувів на спектрах зварних з'єднань полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО). Таким чином, обмін спиртового залишку в естерах забезпечує проходження реакцій переестерифікації з утворенням нових ковалентних зв'язків на контактуючих поверхнях під час зварювання.

Особливості структурної організації досліджуваних матеріалів вивчали методом ширококутової рентгенографії на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера на проходження первинного пучка через досліджуваній зразок, з використанням CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) і графітового монохроматора. Дослідження проведено методом автоматичного покрокового сканування в режимі 30 кВ, 30 мА з інтервалом кутів розсіювання (2θ) від 3,0 до 55° за часу експозиції 5 с. Температура проведення досліджень становила $293 \pm 2 \text{ K}$. Середню величину періоду d ближнього упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО сітки при розміщенні їх у просторі (в об'ємі полімеру) розраховано згідно рівняння Брегга:

$$d = \lambda(2 \sin \theta_m)^{-1},$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгеновського випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для CuK_α -випромінювання).

Аналіз ширококутової рентгеновської дифрактограми зварного з'єднання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО (рис. 5, крива 1) показав, що матеріал зони шва

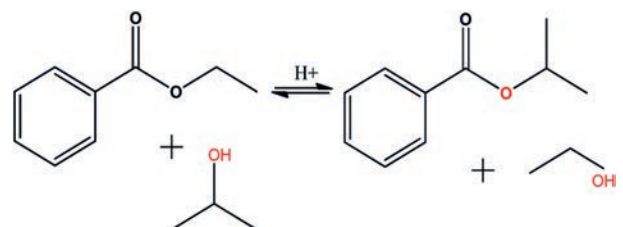


Рис. 4. Запропонований хімізм реакцій, що відбуваються на контактуючих поверхнях полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО під час хімічного зварювання

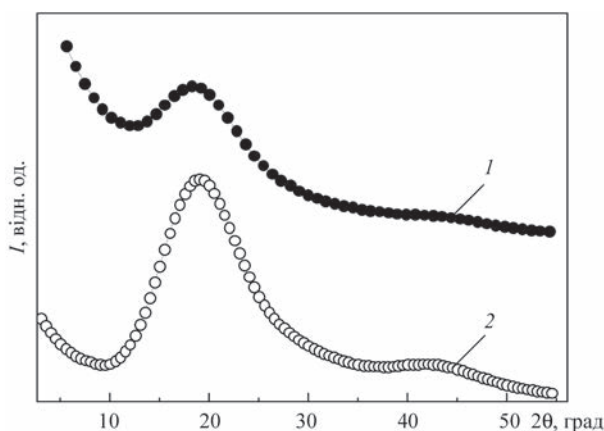


Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зварного з'єднання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО: зона шва (1) та основний матеріал (2)

характеризується лише ближнім упорядкуванням при трансляції в просторі фрагментів міжвузлових молекулярних ланок полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО. Про це свідчить прояв на дифрактограмі матеріалу зони шва (рис. 5, крива 1) одного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) з кутовим положенням $2\theta_m$ близько $18,2^\circ$. Середня відстань між шарами міжвузлових молекулярних ланок в зоні шва згідно з рівнянням Брега становить $4,87 \text{ \AA}$. Водночас, на дифрактограмі матеріалу зони шва порівняно зі зразком основного матеріалу полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО має місце зміщення дифракційного максимуму дифузного типу, який характеризує аморфну структуру полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО на $0,7^\circ$ в область нижчих кутів розсіювання (2θ) рентгенівських променів (рис. 5, криві 1, 2). Це вказує на те, що внаслідок формування зварного з'єднання середня відстань між шарами молекулярних ланок полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО має лише тенденцію до зростання (з $4,69$ до $4,87 \text{ \AA}$).

Висновки

У даній роботі запропоновано технологію хімічного зварювання плівкових нанокompозитних матеріалів товщиною $0,5 \text{ мм}$, одержаних термічним твердненням дигліцидилового етеру бісфенолу А та триметилпропан трис (3-меркаптопропіонату) за рівного молярного співвідношення тіольних та епоксидних груп за присутності 2-етилгексаноат олова (II) як каталізатора та $1,0 \text{ мас.}\%$ окисненого графену. Вста-

новлені фізико-механічні властивості зварних з'єднань полімерних плівок показали, що одержання якісного з'єднання з показниками міцності на рівні основного матеріалу (20 МПа) відбувається за режиму зварювання 150°C протягом 60 хв . Візуальний огляд зварних з'єднань показав відсутність зміни кольору, витіснення окисненого графену назовні, а також слідів пропалів, пор та раковин, що забезпечує герметичність та механічні характеристики з'єднання. ФТІЧ спектральні дослідження процесу дозволили встановити повну відповідність між спектрами зони шва та основного матеріалу, що є свідченням успішного хімічного зварювання. Проведені дослідження структури зварного з'єднання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО за допомогою методу ширококутової рентгенографії показали, що зона шва та основного матеріалу характеризуються аморфною структурою. Виявлено, що зварне з'єднання полі(ДГЕБА/Т₃М)/ГО характеризується більшою брегівською відстанню між шарами молекулярних ланок в зоні шва ($4,87 \text{ \AA}$), порівняно із основним матеріалом ($4,69 \text{ \AA}$).

Дослідження виконані в рамках проекту дослідницьких лабораторій молодих вчених НАН України № 11/01-2021(2) для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки у 2020-2021р (програма № 6541230).

Список літератури/References

- Huang, X., Zeng, Z.Y., Fan, Z.X. et al. (2012) Graphene-based electrodes. *Advanced Materials*, 24 (45), 5979–6004.
- Gorelov, B.M., Gorb, A.M., Polovina, O.I. (2016) Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 14, 4, 527.
- Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F., Leibler, L. (2011) Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 334 (6058), 965–968.
- Avramova, N. (1999) High-performance laminates through chemical welding of thin liquid crystalline polymer films. *Polymers for Advanced Technologies*, 10, 229–236.
- Shi, Q., Yu, K., Dunn, M.L. et al. (2016) Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers. *Macromolecules*, 49 (15), 5527–5537.
- Liu, H., Zhang, H., Wang, H. et al. (2019) Weldable, malleable and programmable epoxy vitrimers with high mechanical properties and water insensitivity. *Chemical Engineering Journal*, 368, 61–70.
- Wu, J., Yu, X., Zhang, H. et al. (2020) Fully biobased vitrimers from glycyrrhizic acid and soybean oil for self-healing, shape memory, weldable and recyclable materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (16), 6479–6487.
- Jurowska, A., Jurowski K. (2015) Vitrimers – the miracle polymer materials combining the properties of glass and plastic. *Chemik*, 69 (7), 389–394.

CHEMICAL WELDING OF NANOCOMPOSITES BASED ON EPOXY RESIN AND OXIDIZED GRAPHENE

A.V. Vashchuk, S.I. Motrunich, V.L. Demchenko, M.V. Iurzenko

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

In the work, the technology of chemical welding of polymer nanocomposites based on epoxy resins and oxidized graphene was developed. Overlapped welding of film materials with a thickness of 0.5 mm was carried out in the conditions of isothermal heating over 150°C and under the pressure of the restrictive plate. The choice of effective welding conditions was made on the basis of changes in welding time. It is shown that strength of welded joints grows with an increase in welding time from 30 to 60 min. The chemical structure of welded joints material was examined by the Fourier-transform infrared spectroscopy. The peculiarities of the structural organization of nanocomposite films and their welded joints were investigated by the method of wide-angle X-ray scattering. 8 Ref., 1 Tabl., 5 Fig.

Keywords: epoxy nanocomposites, oxidized graphene, vitrimers, welded joints, chemical welding

Надійшла до редакції 30.03.2022