

## Получение графеновых структур и нанополимеров с использованием ультразвуковых колебаний

© 2021

**Рубаник Василий Васильевич**<sup>1,3</sup>, доктор технических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий лабораторией физики металлов

**Савицкий Владислав Олегович**<sup>\*1,4</sup>, аспирант, младший научный сотрудник

**Рубаник Василий Васильевич мл.**<sup>1,5</sup>, доктор технических наук, доцент, директор

**Луцко Валерий Федорович**<sup>1</sup>, старший научный сотрудник

**Никифорова Ирина Владимировна**<sup>1</sup>, заведующий отделом

**Буй Хунг Тханг**<sup>2,6</sup>, доктор технических наук, научный сотрудник

**Доан Динь Фуонг**<sup>2</sup>, доктор наук, директор

<sup>1</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск (Республика Беларусь)

<sup>2</sup>Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой (Вьетнам)

\*E-mail: savok7@list.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0350-1180>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7400>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9268-0167>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3843-7905>

**Аннотация:** Наноконпозиты на основе полимера и графена являются одним из классов перспективных материалов. При этом свойства полимерного композиционного материала определяются не только степенью наполнения и природой наполнителя и связующего, но и формой, размером и взаимным расположением частиц наполнителя. Наиболее эффективно разрушение агрегатов наночастиц происходит в жидких средах под действием ультразвуковых колебаний. Предложен способ и разработано лабораторное оборудование для ультразвуковой обработки суспензии мелкодисперсного графита, проведена ультразвуковая обработка (УЗО) мелкодисперсного порошка графита. Получены суспензии на основе графита с растворителем, проведены эксперименты по получению графена методом жидкофазного расслоения графита при ультразвуковом воздействии с разным временем ультразвуковой обработки, проанализированы экспериментальные данные и выбрано оптимальное время УЗО. Представлены результаты исследования влияния основы графитовой суспензии на степень жидкофазного расслоения графита при ультразвуковом воздействии. Синтез графеновых структур с помощью УЗО наиболее эффективен из графитовых суспензий на основе дихлорэтана, бензола и дихлорбензола. Доля выхода графеновых структур составляет до 66 %. Разработана технология получения полимеров, модифицированных графеновыми структурами с помощью ультразвукового диспергирования. На основе графена, синтезированного методом жидкофазного расслоения графита, получены нанополимеры с использованием ультразвуковых колебаний, проведены ДСК-измерения и исследованы прочностные свойства этих нанополимеров. Предел прочности каучуковых полимеров – от 1,9 до 3,6 МПа при различной концентрации графеновых включений. Остаточное удлинение образцов в пределах погрешности не изменилось и составило 200 %.

**Ключевые слова:** ультразвуковая обработка; графит; графен; жидкофазное расслоение; наноконпозит; нанополимер; ультразвуковое диспергирование.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № Т19В-009).

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

**Для цитирования:** Рубаник В.В., Савицкий В.О., Рубаник В.В. мл., Луцко В.Ф., Никифорова И.В., Буй Х.Т., Доан Д.Ф. Получение графеновых структур и нанополимеров с использованием ультразвуковых колебаний // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 74–83. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-74-83.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время графен рассматривается как перспективный материал для электроники, медицины, автомобилестроения и др. Существует достаточно много способов получения графеновых частиц, среди которых можно выделить микрохимическое расслаивание графита, расслаивание графита с использованием химических методов и расслаивание графита в жидкой фазе [1–3]. На данный момент известен ряд методов синтеза графена [1; 3–4], 5 основных из них: микроме-

ханическое расслаивание графита, расслаивание графита химическими методами, выращивание графена методом химического осаждения из газовой фазы, рост графена на подложке SiC, расслаивание графита в жидкой фазе. Высококачественные графеновые листы часто получают методом отслаивания от графита в жидкой фазе [5; 6]. Расщепление кристаллитов графита на отдельные пластинки при помощи ультразвука может происходить как в водном растворе [7–9] в присутствии поверхностно-активных веществ [10–11], так и в неводных растворах [12–14]. Задачей данных исследований

является повышение производительности процесса получения графена из графита за счет применения интенсивной ультразвуковой обработки суспензии графита в кавитационном режиме.

Проведение ультразвуковой обработки (УЗО) суспензии в режиме кавитации позволит существенно интенсифицировать процесс диспергирования графита по плоскостям спайности за счет дополнительного воздействия энергии схлопывания пузырьков. В этом случае импульс энергии передается от жидкости частицам графита за более короткое время, но с заметно большей силой, что способствует интенсификации разрушения частиц графита.

Кавитационный порог – интенсивность ультразвука, ниже которой кавитационные явления не наблюдаются. Необходимо отметить, что он сильно зависит от природы жидкости, ее температуры и наличия в ней так называемых зародышей кавитации, в качестве которых выступают исходные частицы графита и вновь образующиеся наночастицы графена. При этом снижение вязкости жидкости и ее поверхностного натяжения сопровождается и снижением порога кавитации.

Графеновые структуры, синтезированные данным методом, находят свое применение в качестве компонентов в композитных материалах, прозрачных проводящих пленках, энергетических накопителях, а также в биотехнологиях [15–17].

Широкое использование наночастиц в композиционных материалах сдерживается склонностью наночастиц к слипанию и образованию агрегатов, поскольку слипание наночастиц препятствует взаимодействию их поверхности с другими материалами. Естественно, разрушение таких агрегатов позволит более полно использовать весь потенциал наночастиц. Известно, что наиболее эффективно разрушение агрегатов наночастиц происходит в жидких средах под действием ультразвуковых колебаний (ультразвуковое диспергирование наночастиц). Ультразвуковая обработка позволяет получать высокодисперсные (средний размер частиц – микроны и доли микрон), однородные и химически чистые суспензии [18]. В частности, для повышения степени диспергирования наполнителя в каучуковой матрице процессы приготовления водной суспензии наполнителя и ее смешения с латексом проводят с применением ультразвука. Следует отметить, что управление степенью диспергирования наночастиц в твердом материале, тонких пленках, гелях и жидкостях является одной из актуальных задач на пути различных применений наночастиц.

Цель работы – получение графеновых структур путем воздействия растворителей на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использованием ультразвуковых колебаний при избыточном гидростатическом давлении, а также получение полимеров на их основе.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения графеновых структур был выбран способ, который обеспечивает сохранность структуры монослоев исходного графита и исключает процессы их кислородного окисления [19]. В качестве растворителя был взят дихлорбензол как наиболее предпочтительный

в предположении химического разрушения наиболее слабых связей между слоями в графитовых структурах. Для приготовления суспензии графита использовали 900 мг порошкообразного графита высокой чистоты марки Aldrich, CAS номер 7782-42-5, который заливался 150 мл растворителя.

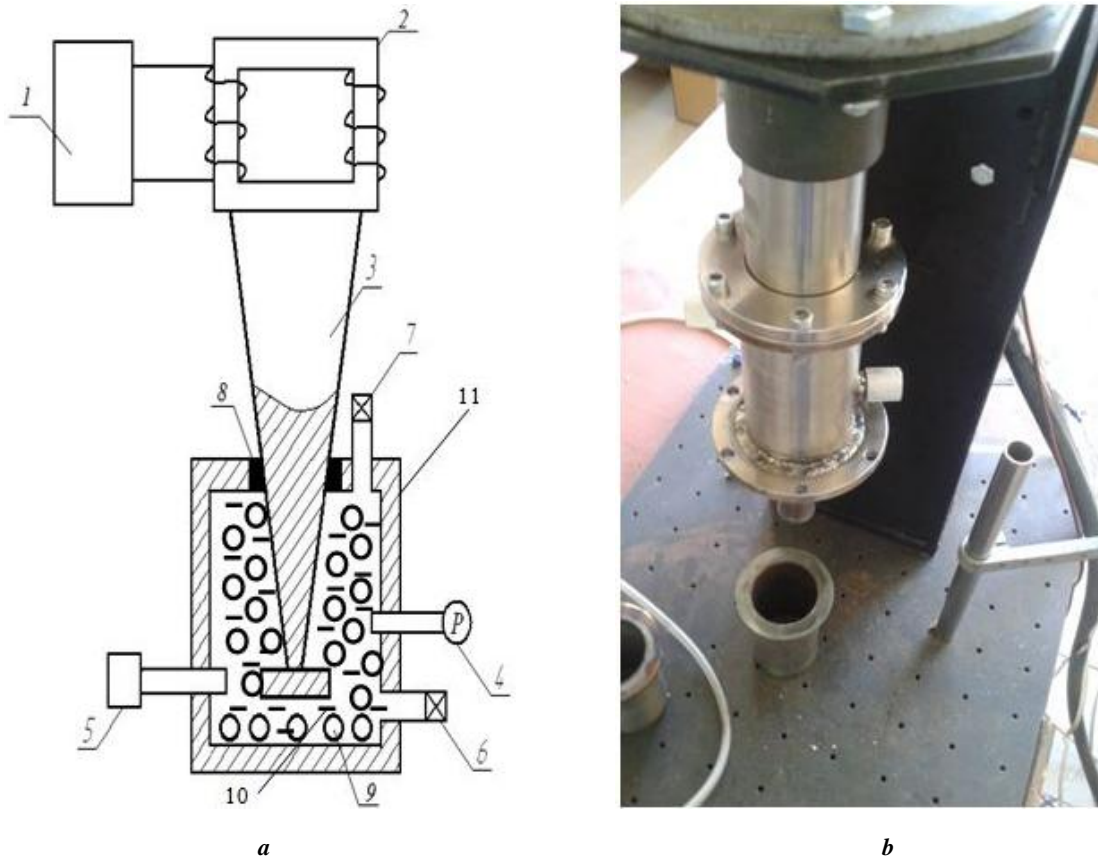
УЗО проводили с помощью генератора УЗГ-2-4М (рис. 1) мощностью 1,5 кВт и частотой 18 кГц с избыточным гидростатическим давлением 2 атм в течение 5 мин, 15 мин, 30 мин и 1 ч в кавитационном режиме. Давление в барокамере обеспечивали с помощью компрессора, мощность ультразвука задавали регуляторами генератора, расчет плотности мощности проводили на основании геометрических параметров барокамеры, ванны обработки и наконечника ультразвукового излучателя, наличие кавитации контролировали по акустическим характеристикам и визуально через смотровое окно барокамеры. В качестве кавитационного порога принимали значение плотности мощности ультразвука, при котором наблюдалось стабильное изменение акустических характеристик системы. Исследование кавитации проводилось на кавитометре INDICATOR IC-3M. Образцы высушенных суспензий с фиксированной концентрацией графита были исследованы методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2, оборудованном рентгеновской трубкой с железным анодом.

Исследование морфологии образцов проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания). Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кВ.

Для получения полимеров использовали каучук натуральный вальцованный SVR-3L (Вьетнам) и пленкообразующий блоксополимер ЛЕСТОСИЛ (ЛС-СМ). В качестве добавок применялись диоксид кремния (20 % мас.) и графеновые углеродные частицы (0 % мас., 1 % мас., 10 % мас. и 20 % мас. от массы полимера). Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяли следующим образом: образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивался с постоянной скоростью, и регистрировались приложенная нагрузка и удлинение. После этого вычислялись напряжения. Испытания проводили на испытательной машине ИП 5158-5, оснащенной микропроцессорным блоком ПО-4, который обеспечивал прием и преобразование информации в цифровую форму от силоизмерителя, растрового датчика перемещения траверсы и конечных выключателей и осуществлял контроль этих параметров.

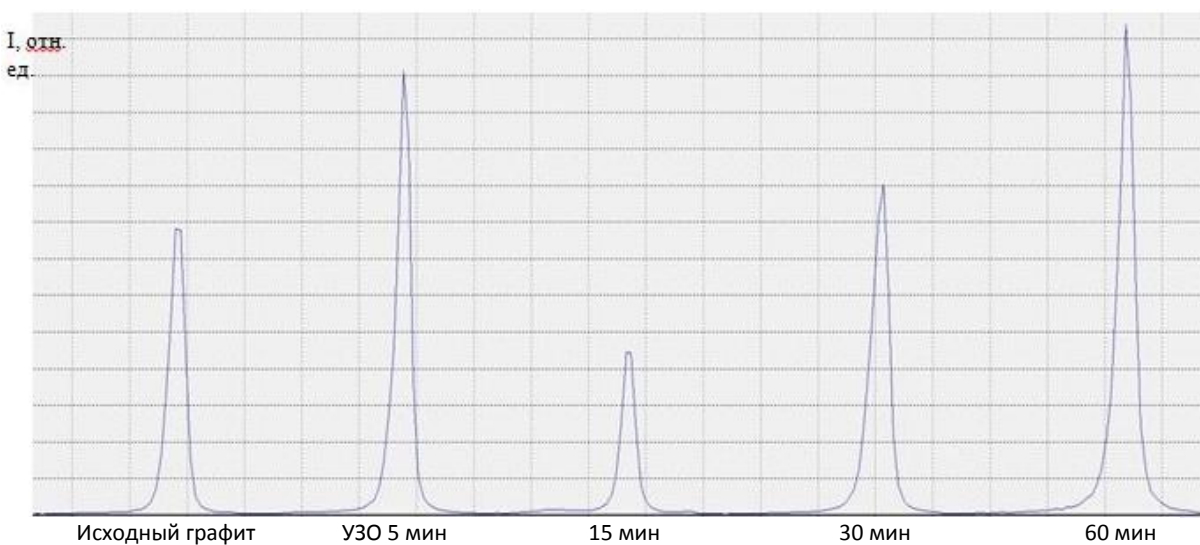
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Установлено, что исходный графит имел интенсивный пик в области  $2\theta \approx 33,8^\circ$ . В процессе УЗО интенсивность этого пика уменьшалась по мере снижения концентрации графита в суспензии и роста концентрации графеновых частиц. Поскольку однослойным графеновым частицам не может принадлежать рефлекс 002, интенсивность исходной линии изменялась [19] в зависимости от времени ультразвуковой обработки (рис. 2). УЗО в течение 15 мин привела к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002. При обработке в течение



**Рис. 1.** Схема (а) и внешний вид (б) ультразвукового узла установки для жидкофазного расщепления графита:  
 1 – ультразвуковой генератор; 2 – магнестрикционный преобразователь; 3 – волновод; 4 – манометр;  
 5 – кавитометр; 6 – отверстие для слива; 7 – клапан избыточного давления; 8 – уплотнительная прокладка;  
 9 – мелкодисперсный графит; 10 – растворитель; 11 – барокамера

**Fig. 1.** Scheme (a) and appearance (b) of ultrasonic unit of the device for the graphite liquid-phase exfoliation:  
 1 – ultrasonic generator; 2 – magnetostrictive transducer; 3 – wave conductor; 4 – manometer; 5 – cavitation indicator;  
 6 – drain hole; 7 – pressure relief valve; 8 – sealing gasket;  
 9 – finely-dispersed graphite; 10 – solvent; 11 – low-pressure chamber



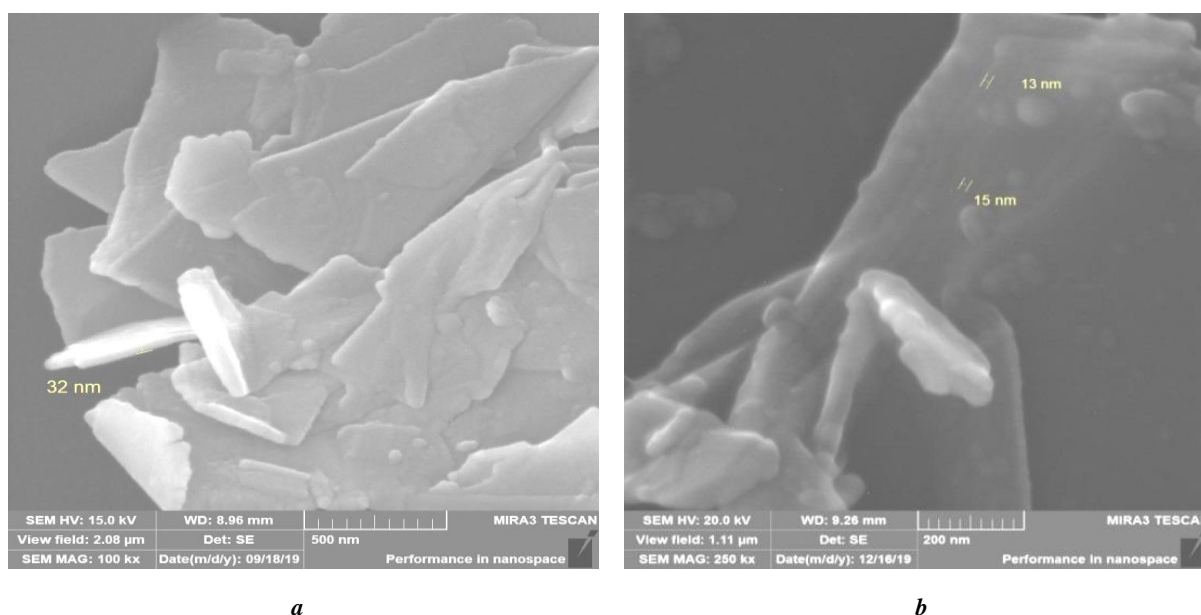
**Рис. 2.** Зависимость интенсивности линии 002 от времени УЗО  
**Fig. 2.** The dependence of 002 line intensity on the UST time

30 мин интенсивность пика 002 начала расти. Это означает, что частицы графена начали агломерировать, в процессе чего образовывались многослойные графеновые структуры. При УЗО суспензии на основе ДМФ растворителя в течение 30 мин графеновые частицы агломерируют в многослойные графеновые структуры менее активно. УЗО в течение 5 мин к расслоению графита не привела. Толщина отдельных слоев после УЗО уменьшается с 32 до 13 нм (рис. 3).

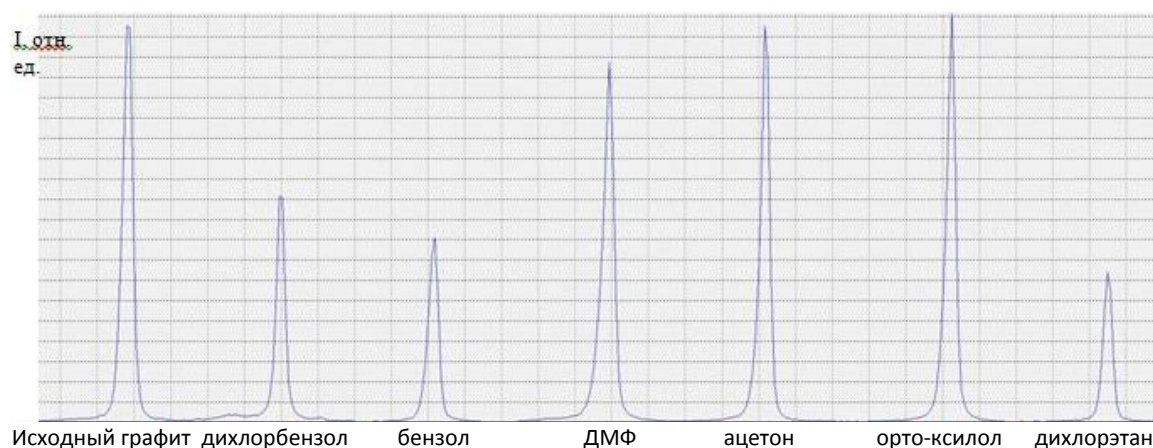
Исходя из результатов, представленных на рис. 2, можно заметить влияние растворителя на степень жидкофазного расслоения графита на графеновые структуры. Для оценки этого влияния были выбраны бензол, диметилформамид, ортоксилол, ацетон, дихлорбензол и дихлорэтан. Оптимальным временем ультразвуковой

обработки является 15 мин (рис. 4). УЗО суспензий на основе дихлорбензола, бензола и дихлорэтана приводит к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002, что свидетельствует о расслоении графита на графеновые структуры. Наименее интенсивный пик принадлежит суспензии на основе дихлорэтана. Доля выхода графеновых структур составляет до 66 %. УЗО суспензий на основе ацетона, ортоксилола и диметилформамида к расслоению графита не привела.

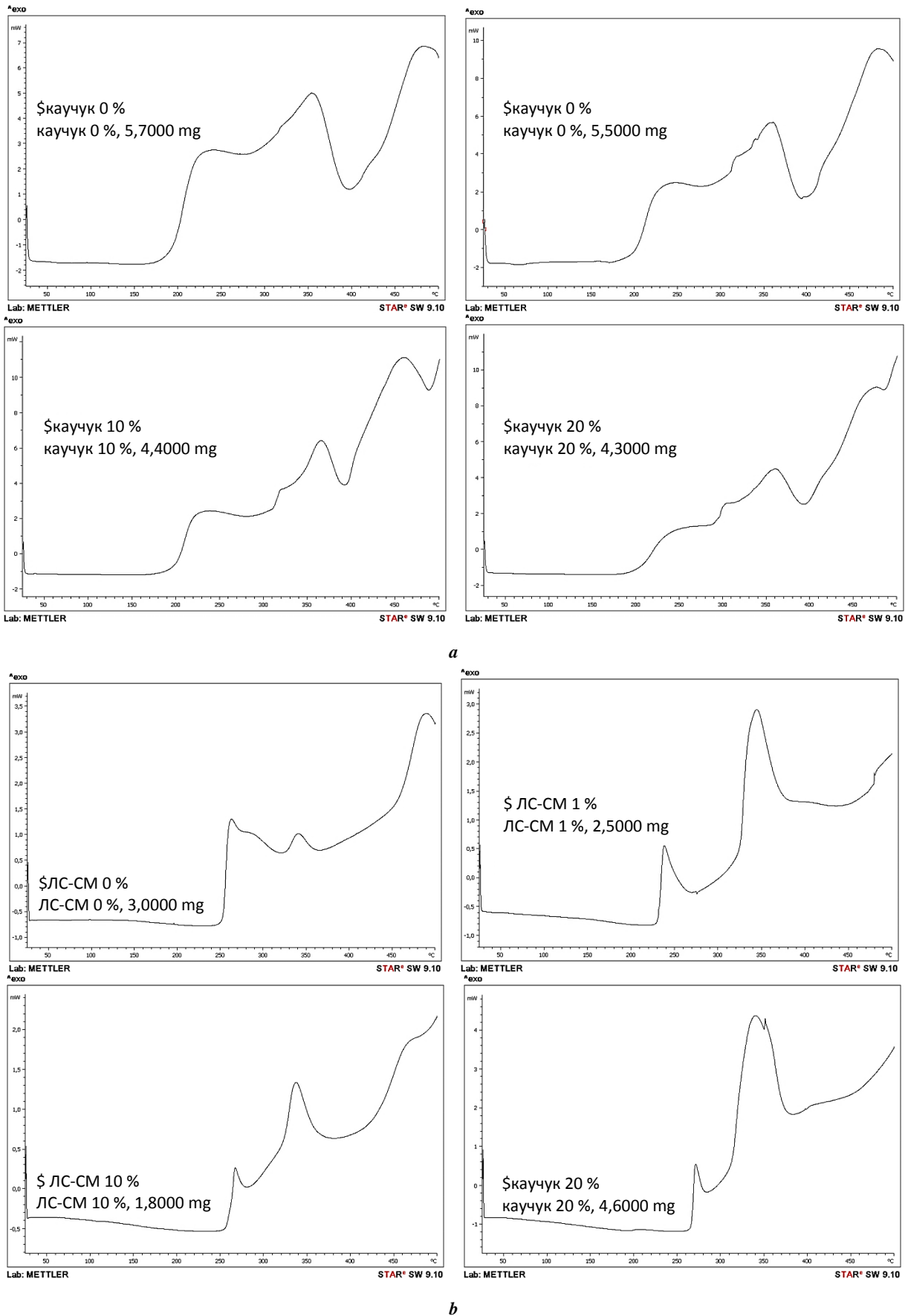
Добавление графеновых структур приводит к изменению цвета полученных полимеров. Проведенные ДСК-измерения (рис. 5) позволили установить, что в материале в интервале температур от 200 до 300 °С наблюдается разложение пластификатора. Затем идет разложение эластомера в интервале от 340 до 385 °С и от 440 до 480 °С.



**Рис. 3.** СЭМ-снимки морфологии поверхности исходного графита (а) и обработанной УЗК графитовой суспензии на основе дихлорбензола в течение 15 мин (б)  
**Fig. 3.** SEM-photographs of the initial graphite surface morphology (a) and of dichlorobenzene-based graphite suspension US-treated during 15 min. (b)



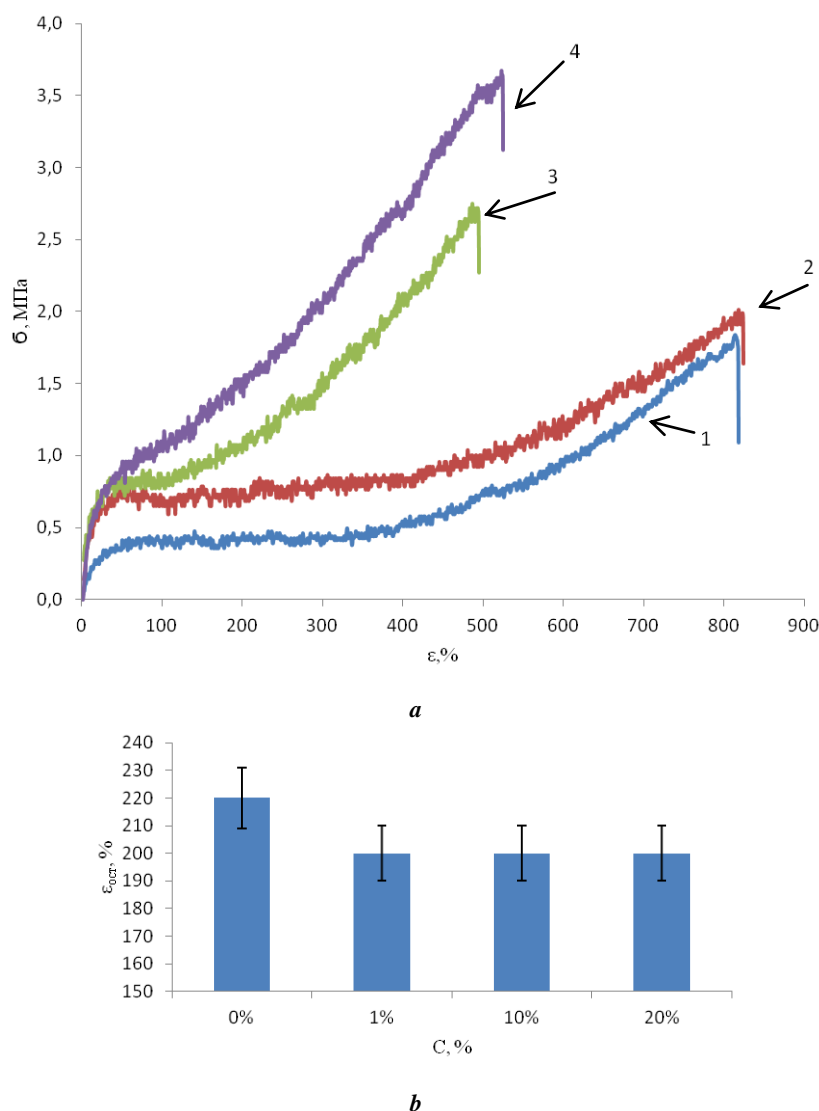
**Рис. 4.** Интенсивность линии 002 после УЗО графитовых суспензий на основе растворителей  
**Fig. 4.** 002 line intensity after UST of graphite suspensions based on solvents



b

Рис. 5. DSC-кривые полимеров на основе каучука (a) и ЛС-СМ (b) с различными концентрациями графеновых добавок  
Fig. 5. DSC-curves of rubber-based polymers (a) and LS-SM (b) with different concentrations of graphene additives





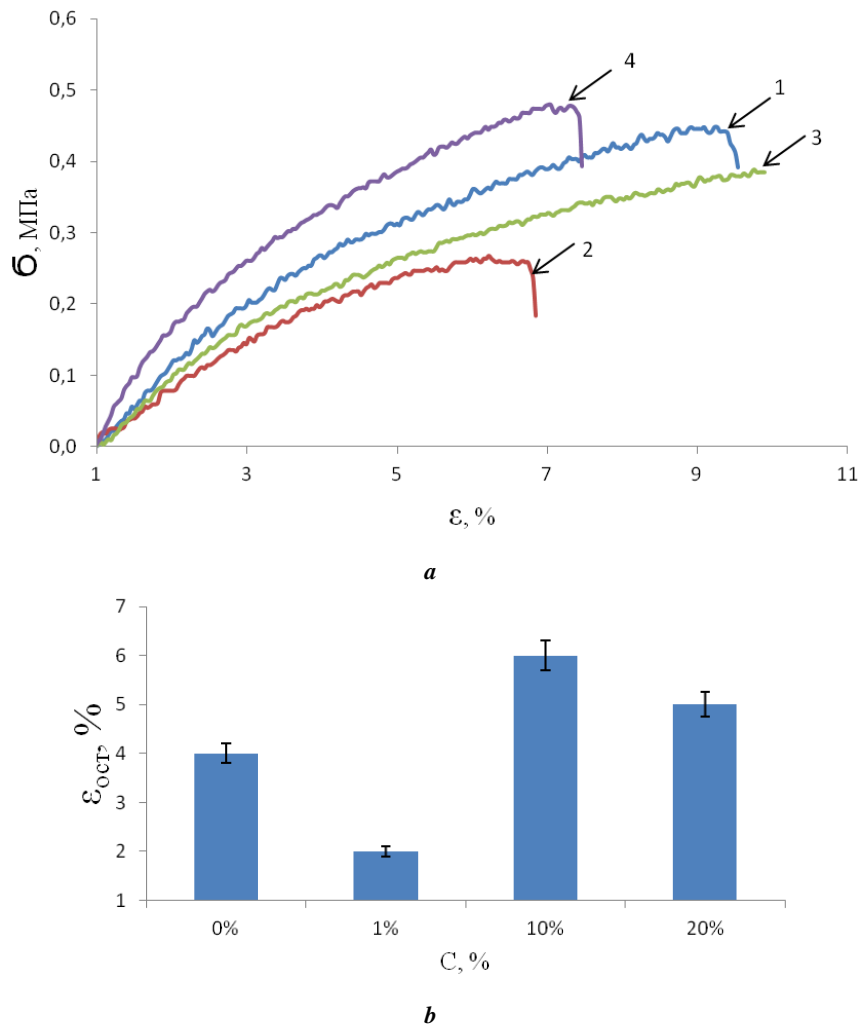
**Рис. 6.** Кривая растяжения (а) и остаточное удлинение (б) нанополимеров из натурального каучука с различными концентрациями графеновых включений:  
 1 – 0 % мас.; 2 – 1 % мас.; 3 – 10 % мас.; 4 – 20 % мас.  
**Fig. 6.** Elongation curve (a) and residual elongation (b) of nanopolymers based on natural rubber with different concentrations of graphene inclusions:  
 1 – 0 % wt.; 2 – 1 % wt.; 3 – 10 % wt.; 4 – 20 % wt.

Исследованы прочностные свойства полученных полимеров (рис. 6, рис. 7). Предел прочности полимера из натурального каучука без графеновых добавок составил 1,9 МПа. При увеличении концентрации графеновых добавок наблюдается рост прочности и уменьшение относительного удлинения. Так, при добавлении 1 % мас. графеновых структур предел прочности увеличился до 2 МПа, а относительное удлинение не изменилось. При добавлении 10 % мас. графеносодержащей добавки наблюдается резкий рост предела прочности до 2,7 МПа и уменьшение относительного удлинения при разрыве с 810 до 480 %. Предел прочности полимера с добавлением 20 % мас. графеносодержащей добавки составил 3,6 МПа, относительное удлинение при разрыве выросло до 510 % (рис. 6 а) [20]. Остаточное удлинение образцов в пределах погрешности не изменилось и составило 200 % (рис. 6 б).

При исследовании полимера из ЛС-СМ зависимости при увеличении концентрации графеновых включений не обнаружено. Предел прочности составил от 0,26 до 0,47 МПа, а относительное удлинение – от 6,6 до 9,8 % (рис. 7 а), что соответствует результатам, полученным в [21]. При добавлении 20 % мас. графеновых структур упругая составляющая деформации больше, чем в образце, в котором графеновые добавки отсутствуют и для которого предел прочности ниже, однако упругая составляющая меньше, чем при добавлении 20 % мас. графеновых структур. Остаточное удлинение составило от 2 до 6 % (рис. 7 б).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты расширяют научные представления о методах получения графеновых структур с применением УЗО, об особенностях полимерных



**Рис. 7.** Кривая растяжения (а) и остаточное удлинение (б) нанополимеров на основе ЛС-СМ с различными концентрациями графеновых включений:  
 1 – 0 % мас.; 2 – 1 % мас.; 3 – 10 % мас.; 4 – 20 % мас.

**Fig. 7.** Elongation curve (a) and residual elongation (b) of nanopolymers based on LS-SM with different concentrations of graphene inclusions:  
 1 – 0 % wt.; 2 – 1 % wt.; 3 – 10 % wt.; 4 – 20 % wt.

нанокompозитов, модифицированных графеновыми структурами с применением ультразвука. Они позволяют управлять прочностными характеристиками полимерной составляющей резиновых смесей и вулканизатов, что дает возможность получать материалы с заданными прочностными характеристиками. Разработана технология получения нанокompозитных полимеров, наполненных синтезированным графеном при использовании ультразвукового воздействия, которая позволит расширить ассортимент продукции каучуковых предприятий, повысить рентабельность шинных производств и качество выпускаемых шин.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовано влияние мощности ультразвуковых колебаний и времени УЗО на степень расслоения графита. Изучено влияние основы суспензии на время УЗО до максимального расслоения графита и предотвращения

его агломерации в многослойные структуры. Установлено, что при получении графеновых структур с помощью УЗО графитовых суспензий на основе растворителя наиболее эффективными являются дихлорэтан, бензол и дихлорбензол. Доля выхода графеновых структур составляет до 66 %.

Анализ экспериментальных данных показал, что оптимальным является получение графена методом жидкофазного расслоения с помощью ультразвуковой обработки в течение 15 мин из суспензий на основе дихлорбензола в кавитационном режиме.

Разработана технология и получены полимеры, модифицированные графеновыми структурами с помощью ультразвукового диспергирования. Добавление графеновых включений в полимеры приводит к росту их прочностных характеристик. Предел прочности полимеров на основе каучука с добавлением 20 % графеновых структур составляет 3,6 МПа, что в два раза больше, чем без добавления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. 2012. Vol. 490. № 7419. P. 192–200.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene // *Carbon*. 2010. Vol. 48. № 8. P. 2127–2150.
- Yang S.K., Zhuo K.L., Sun D., Wang X.H., Wang J.J. Preparation of graphene by exfoliating graphite in aqueous fulvic acid solution and its application in corrosion protection of aluminum // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 543. P. 263–272.
- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V. Two-dimensional atomic crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005. Vol. 102. № 30. P. 10451–10453.
- Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F.M., De S., Wang Z.M., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. № 10. P. 3611–3620.
- Khan U., O'Neill A., Lotya M., De S., Coleman J.N. High-concentration solvent exfoliation of graphene // *Small*. 2010. Vol. 6. № 7. P. 864–871.
- Los S., Duclaux L., Alvarez L., Hawelek L., Duber S., Kempinski W. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation // *Carbon*. 2013. Vol. 55. P. 53–61.
- Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveetil S. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes // *Carbon*. 2009. Vol. 47. № 14. P. 3288–3294.
- Goodwin D.G., Adeleye A.S., Sung L., Ho K.T., Burgess R.M., Petersen E.J. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment // *Environmental Science and Technology*. 2018. Vol. 52. № 8. P. 4491–4513.
- Yang S.K., Wang C., Zhang S., Zhuo K. Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids // *Scientia Sinica Chimica*. 2016. Vol. 46. № 12. P. 1277–1291.
- Dong L., Chen Z.X., Zhao X.X., Ma J.H., Lin S., Li M.X., Bao Y., Chu L.Q., Leng K., Lu H.B., Loh K.P. A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9. Article number 76.
- Wang X.Q., Fulvio P.F., Baker G.A., Veith G.M., Unocic R.R., Mahurin S.M., Chi M.F., Dai S. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers grapheme sheets using ionic liquids // *Chemical Communications*. 2010. Vol. 46. № 25. P. 4487–4489.
- Li X.L., Zhang G.Y., Bai X.D., Sun X.M., Wang X.R., Wang E., Dai H.J. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films // *Nature Nanotechnology*. 2008. Vol. 3. № 9. P. 538–542.
- Zhang B., Chen T.J. Study of ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 11. Article number 1757.
- Tung T.T., Yock J., Alotaibi F.K., Nine M.J., Karunakaran R., Krebsz M., Nguyen G.T., Tran D.N.H., Feller J.F., Losic D. Graphene oxide-assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene for highly conductive film and electromechanical sensors // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8. № 25. P. 16521–16532.
- Zhang L., Peng D., Liang R.P., Qiu J.D. Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions // *TRAC-Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 102. P. 280–289.
- Song Y., Luo Y.N., Zhu C.Z., Li H., Du D., Lin Y.H. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials // *Biosensors and Bioelectronics*. 2016. Vol. 76. № SI. P. 195–212.
- Muthoosamy K., Manickam S. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 39. P. 478–493.
- Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М., Рябкин Ю.А., Мансуров З.А. Получение графеновых структур в графите с бензолом при воздействии ультразвука // *Горение и плазмохимия*. 2013. Т. 11. № 1. С. 76–82.
- Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р., Коровина Ю.В. Модификация синтетических каучуков с целью улучшения упруго-прочностных свойств эластомерных композиций // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2015. № 4. С. 29–36.
- Волкова Т.С., Исаев А.Ю., Петрова А.П., Журавлева П.Л. Особенности влияния наносиликатов на изменение свойств различных полимерных и клеящих систем // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. № 1. С. 16–20.

## REFERENCES

- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150.
- Yang S.K., Zhuo K.L., Sun D., Wang X.H., Wang J.J. Preparation of graphene by exfoliating graphite in aqueous fulvic acid solution and its application in corrosion protection of aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 543, pp. 263–272.
- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453.
- Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F.M., De S., Wang Z.M., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620.
- Khan U., O'Neill A., Lotya M., De S., Coleman J.N. High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small*, 2010, vol. 6, no. 7, pp. 864–871.
- Los S., Duclaux L., Alvarez L., Hawelek L., Duber S., Kempinski W. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. *Carbon*, 2013, vol. 55, pp. 53–61.



8. Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveetil S. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes. *Carbon*, 2009, vol. 47, no. 14, pp. 3288–3294.
9. Goodwin D.G., Adeleye A.S., Sung L., Ho K.T., Burgess R.M., Petersen E.J. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment. *Environmental Science and Technology*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 4491–4513.
10. Yang S.K., Wang C., Zhang S., Zhuo K. Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids. *Scientia Sinica Chimica*, 2016, vol. 46, no. 12, pp. 1277–1291.
11. Dong L., Chen Z.X., Zhao X.X., Ma J.H., Lin S., Li M.X., Bao Y., Chu L.Q., Leng K., Lu H.B., Loh K.P. A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, article number 76.
12. Wang X.Q., Fulvio P.F., Baker G.A., Veith G.M., Unocic R.R., Mahurin S.M., Chi M.F., Dai S. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers grapheme sheets using ionic liquids. *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 25, pp. 4487–4489.
13. Li X.L., Zhang G.Y., Bai X.D., Sun X.M., Wang X.R., Wang E., Dai H.J. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, no. 9, pp. 538–542.
14. Zhang B., Chen T.J. Study of ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 11, article number 1757.
15. Tung T.T., Yock J., Alotaibi F.K., Nine M.J., Karunakaran R., Krebsz M., Nguyen G.T., Tran D.N.H., Feller J.F., Losic D. Graphene oxide-assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene for highly conductive film and electromechanical sensors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 25, pp. 16521–16532.
16. Zhang L., Peng D., Liang R.P., Qiu J.D. Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions. *TRAC-Trends in Analytical Chemistry*, 2018, vol. 102, pp. 280–289.
17. Song Y., Luo Y.N., Zhu C.Z., Li H., Du D., Lin Y.H. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, vol. 76, no. SI, pp. 195–212.
18. Muthoosamy K., Manickam S. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, vol. 39, pp. 478–493.
19. Baytimbetova B.A., Vermenichev B.M., Ryabikin Yu.A., Mansurov Z.A. Getting grapheme structures in graphite with benzene at affecting of ultrasonic. *Gorenie i plazmokhimiya*, 2013, vol. 11, no. 1, pp. 76–82.
20. Dolinskaya R.M., Prokopcuk N.R., Korovina Yu.V. Modification of synthetic rubber to improve the elastic and strength properties of the elastomeric composition. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya*, 2015, no. 4, pp. 29–36.
21. Volkova T.S., Isaev A.Yu., Petrova A.P., Zhuravleva P.L. Special aspects of influence of nanosilicates on the change in the properties of different polymeric and bonding systems. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2013, no. 1, pp. 16–20.

## Obtaining graphene structures and nanopolymers using ultrasonic vibrations

© 2021

**Vasily V. Rubanik**<sup>1,3</sup>, Doctor of Sciences (Engineering),

Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Head of the Laboratory of Physics of Metals

**Vladislav O. Savitsky**<sup>\*1,4</sup>, postgraduate student, junior researcher

**Vasily V. Rubanik jr.**<sup>1,5</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Director

**Valery F. Lutsko**<sup>1</sup>, senior researcher

**Irina V. Nikiforova**<sup>1</sup>, Head of department

**Bui Hung Thang**<sup>2,6</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), researcher

**Doan Dinh Phuong**<sup>2</sup>, Doctor of Sciences, Director

<sup>1</sup>*Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk (Republic of Belarus)*

<sup>2</sup>*Institute of Materials Science of Vietnam Academy of Sciences and Technologies, Hanoi (Vietnam)*

\*E-mail: savok7@list.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0350-1180>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7400>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9268-0167>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3843-7905>

**Abstract:** Graphene-based polymer nanocomposites are considered a promising class of future materials. The degree of filling, the filler and binder nature, and the shape, size, and mutual arrangement of filler particles determine the properties of a polymer composite material. The destruction of nanoparticles aggregates occurs most effectively in liquid media under the action of ultrasonic vibrations. The authors proposed the technique and designed laboratory equipment for ultrasonic treatment of the finely-dispersed graphite suspension, carried out the ultrasonic treatment (UST) of finely-dispersed graphite powder. The suspensions based on graphite with a solvent were obtained. The authors carried out the experiments on producing graphene using the graphite liquid-phase exfoliation method at the ultrasonic treatment with different ultrasonic treatment times, analyzed experimental data, and selected the UST optimal time. The paper contains the results of the study of the effect of the graphite suspension base on the degree of ultrasonic liquid-phase exfoliation of graphite. The most effective synthesis of graphene structures using UST is synthesis from graphite suspensions based on dichloroethane, benzol, and dichlorobenzene. Graphene structures' output ratio amounts to up to 66 %. The authors developed the technology for producing polymers modified with graphene structures using ultrasonic dispersion. Based on

graphene synthesized by the graphite liquid-phase exfoliation, the authors obtained nanopolymers using ultrasonic vibrations, carried out DSC measurements, and studied their strength properties. The limit strength of elastic polymers is from 1.9 to 3.6 MPa at different concentrations of graphene inclusions. The residual elongation of samples within the deviation did not change and amounted to 200 %.

**Keywords:** ultrasonic treatment; graphite; graphene; liquid-phase exfoliation; nanocomposite; nanopolymer; ultrasonic dispersion.

**Acknowledgments:** The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. T19B-009).

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

**For citation:** Rubanik V.V., Savitsky V.O., Rubanik V.V. jr., Lutsko V.F., Nikiforova I.V., Bui H.T., Doan D.P. Obtaining graphene structures and nanopolymers using ultrasonic vibrations. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 74–83. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-74-83.