

## МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ З ОКИСНЕНИМ ГРАФЕНОМ ТА ЇХ ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ

Н. В. Сігарьова, Д. Л. Старокадомський, Б. М. Горелов, О.О. Ткаченко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: "Nadezda Sigareva"  
[microsoft2@ukr.net](mailto:microsoft2@ukr.net)*

*Досліджені полімерні композитні матеріали на основі епоксидної смоли, наповненої окисненим графеном у вигляді блоків з мікрометровою базисною поверхнею та нанометровою товщиною при концентрації наповнення 1, 2 та 5 мас. %. Зразки були двох типів, які відрізнялись часом витримки (до 25 діб та 6 годин) у суміші рідкого полімеру з дисперсним наповнювачем. Після витримки додавали стверджувач в суміш та готували композиції. Хімічну стійкість композитних матеріалів визначали за ступенем набуханням в розчинах: ацетон – етилацетат та 25 % розчині азотної кислоти. В даній роботі досліджено механічні параметри зразків: міцність на стиск, на відрив від сталевій поверхні, знос при стиранні на сталевій поверхні та міцності на згин. Встановлено, що механічні параметри та хімічна стійкість наповнених композитів мають немонотонну залежність від способу виготовлення матриці композиту та вмісту наповнювача. Показано, що введення графенового наповнювача істотно погіршує хімічну стійкість композитів. Зразки з більшою витримкою наповнювача в полімерній матриці характеризуються підвищеною хімічною стійкістю до агресивних середовищ. Кореляції концентраційних залежностей набухання та механічних параметрів, які мають екстремум при концентрації наповнення  $C = 1$  мас. % не спостерігається.*

**Ключові слова:** епоксидний композит, окиснений графен, механічні властивості, набухання

### Вступ

Графенові композити являються одними з найбільш досліджуваних об'єктів сучасного матеріалознавства [1–5]. Перспективність досліджень базується на теоретичних прогнозах отримання полімерних композитів з високими механічними, електричними та теплофізичними параметрами, які обумовлені значними відповідними властивостями графенового наповнювача. Проте дослідження показали, що наповнення графенами слабо впливає на фізико – механічні параметри композитів та дещо зменшує міцність композитів [6]. Композити епоксидної смоли з графеновим наповненням при концентрації 0,1 мас. % [7], окисненим графеном 0,2 мас. % [8] та графеновими нанопластинами 0,5 мас. % [9] показали підвищення механічних властивостей епоксидних композитів (міцності на відрив). При цьому вплив наповнення одношаровими або двошаровими частинками графенів на характеристики композитів майже однаковий. Слабкий вплив графенового наповнювача на параметри композитів пов'язується з невпорядкованим розташуванням графенових частинок в композиті, що не дозволяє проявитись високим характеристикам частинок наповнювачів в композитах [10, 11]. Дійсно, використовуючи технологічні прийоми та засоби, при високих наповненнях вдається отримати впорядковане розташування графенових частинок в полімерній матриці та підвищити електропровідність композитів на два порядки [6, 12, 13].

Крім одно та двошарових частинок графена, були синтезовані блочні частинки графену, які мають мікрометрові розміри базисної поверхні та нанометрову товщину, побудованою багатьма вуглецевими шарами слабо зв'язаними між собою. Наповнення епоксиполімерів подібними частинками дає неоднозначний результат, оскільки міцність композитів може як слабо зменшуватись [1] так і зростати [14, 15]. Зміна параметрів механічних властивостей може бути пов'язана з різними умовами термообробки композитів та взаємодії атомів макромолекули з атомами окисненого блочного графену. Безсумнівно, що неоднозначність отриманих результатів з блочними частинками графену потребує додаткових досліджень [1, 15, 16]. Можна припустити, що вплив таких частинок на властивості композитів залежить, крім розташування частинок в матриці композиту, від співвідношення площ базисної та бічної поверхні частинок. Маючи різні реакційні здатності поверхні та відповідно різні енергії взаємодії з атомними групами макромолекули, превалюючий вплив на полімерну структуру та експлуатаційні параметри композитів буде зумовлений більш реакційною поверхнею. Отже, наповнюючи полімер частинками з різними величинами площі базисної та бокової площин поверхні можна варіювати властивості графенових композитів.

Метою даної роботи було визначити вплив наповнення епоксидного полімеру частинками блочного графену з різним впливом базисної та бокової поверхонь частинок на механічні параметри композитів та їх хімічну стійкість в двох агресивних середовищах.

### Зразки та методи досліджень

Об'єктами досліджень були композити епоксидної смоли марки Ероху – 520 чеського виробництва з наночастинками окисненого графену. Неокиснений графен отримали електрохімічним способом [18] з наступними окисненням по методу Хаммера та очисткою від домішок [19]. Концентрації графенового наповнювача в полімері становили 1.0, 2.0 та 5.0 мас. %.

Наночастки графена представляють собою блочні структури, що складаються з декількох десятків слабозв'язаних графенових шарів з розміром базисної площини не менше  $5 \times 5$  мкм та товщиною до 50 нм. Величина питомої поверхні частинок графену  $\sim 790$  м<sup>2</sup>/г. Дифрактограма частинок окисненого графену характеризується двома рефlekсами (рис. 1), та тотожна рентгенограмам графенових шарів наведеним у літературі [20].

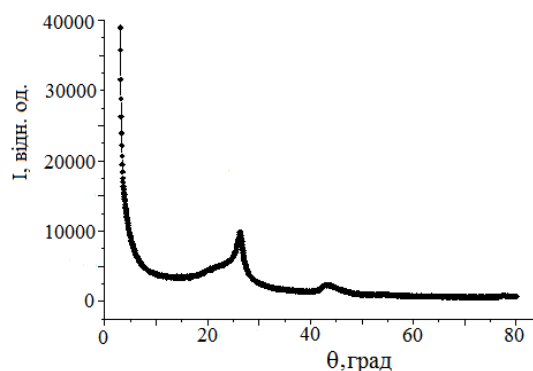
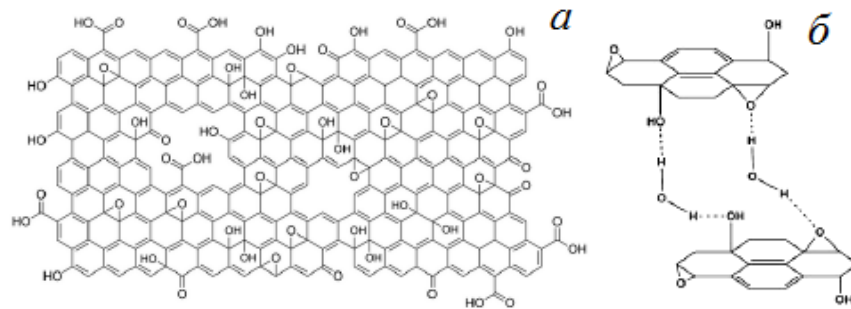


Рис. 1. Рентгенограма частинок окисненого графену.

Отже базисна поверхня частинок має значно більшу площу ніж площа їх бічної поверхні та містить дефекти в вигляді вигинів, вакансійних кластерів, границь нашарування декількох базисних площин. Дефекти базисної площини виступають активними центрами та підвищують її реакційну здатність. В процесі окиснення активні центри графенового шару зв'язуються переважно з гідроксильними групами та киснем. Вигляд зовнішньої поверхні графенових частинок після окиснення відображає рис. 2 [21 –

23]. Крім того, в результаті окиснення можуть утворитися водневі зв'язки між сусідніми графеновими шарами в графеновому блоці (рис. 2, б).



**Рис. 2.** Структурна формула шару окисненого графену (а) та схема водневих зв'язків між графеновими площинами (б) [21 – 23].

Слід відзначити, що площа бічної поверхні частинок графену на порядки менше площі їх базисної поверхні. Тому в композиті енергії взаємодії атомних груп полімеру з активними центрами базисної та бічної поверхонь частинок будуть різними.

В якості стверджувача епоксидного полімеру використали поліетиленполіамін “ПЕПА” у співвідношенні 5:1. Були приготовлені два типи зразків графенових композитів. Композити відрізнялись часом витримки суміші рідкого полімеру та наважки дисперсного графену при кімнатній температурі. В такому реакційному стані один тип композицій витримували 20 – 25 діб (композити І), а другий – біля 6 год (композити ІІ). Різна витримка зразків в рідкому стані дозволяла варіювати час хімічної реакції між поверхневими центрами графенових частинок та епоксиполімером, що вплинуло на структуру макромолекули, створивши «дефектне середовище» з більшим вільним об'ємом. Після додавання та ретельного перемішування стверджувача та витриманих композицій з отриманих сумішей готували зразки для досліджень. Полімеризація смоли проведена при кімнатній температурі протягом 5 днів з наступним відпалом при 60 °С протягом 6 годин для видалення слабозв'язаної води.

Значення механічних параметрів композитів визначали по вимірам міцності на стискання  $\sigma$ , на відрив від сталевий поверхні  $\tau$ , знос при стиранні на сталевій поверхні  $W$  та міцність на згин  $s$ . Для механічних досліджень використані зразки композитів І.

Для визначення міцності на стиск  $\sigma_0$  зразки для навантажень  $P$  готували у вигляді циліндрів діаметром 7 мм та висотою 12 мм. Навантаження проводили на установці “Shopper”. Межу міцності на стиск визначали як середнє за результатами навантажень 5 – 7 зразків.

Механічні випробування на відрив та знос при стиранні виконані на машині “УММ-10”. Межу міцності на згин визначали за допомогою машини УМІ – 1. Зразки для експериментів мали форму пластин розміром 10×50×1,5 мм.

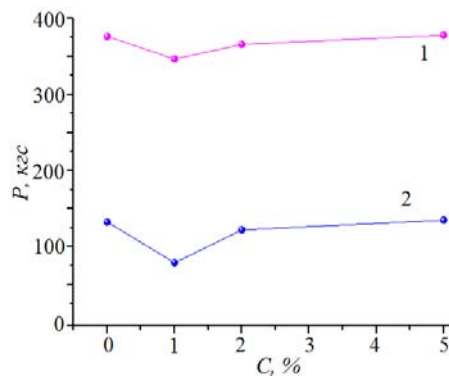
Хімічну стійкість композитів визначали за набуханням зразків в агресивних розчинниках. Розчинниками для полімерних композитів були: суміш ацетон – етилацетат у співвідношенні 1:1, слабкислотне середовище з рН = 6,1 та 25 % розчин азотної кислоти  $\text{HNO}_3$ , сильно кислотне середовище з рН = 1,2. Така концентрація азотної кислоти була вибрана з метою зменшення хімічної взаємодії кислоти з епоксиполімером. Зразки для набухання готували у вигляді таблеток діаметром 7 – 8 мм та висотою 1 – 2 мм. Процес набрякання зразків відбувався в закритих боксах з агресивною рідиною при температурі  $20 \pm 2$  °С.

Для дослідів використали зразки композитів I та II. Ступінь набухання визначали з співвідношення  $Q = (m - m_0) / m_0$ , де  $m$  та  $m_0$  – маса прореагованого та вихідного зразка відповідно.

### Експериментальні результати та обговорення

#### Механічні дослідження

Концентраційні залежності руйнівного навантаження зразків композитів I при стисканні  $P_c$  та відриві від сталеві поверхні  $P_g$  характеризуються немонотонним зменшенням їх величини в інтервалі концентрацій графену  $0 < C \leq 2\%$  з мінімумом при наповненні  $C = 1\%$  (рис. 3). Максимум зміни величини  $P_c$  становить 7%, а величини  $P_g$  – 39%. В діапазоні наповнення  $C > 2\%$  значення руйнівних навантажень практично не змінюються та дорівнюють їх вихідним величинам.



**Рис. 3.** Концентраційні залежності руйнівного навантаження на стискання (1) та відриву від сталеві поверхні (2) графенових композитів.

Немонотонне зменшення навантажень  $P_c$  та  $P_g$  можна пояснити тим, що при малих наповненнях через різні енергії взаємодії атомних груп полімеру з атомами базисної площини та бічної поверхні частинок біля базисної площини частинок утворюються області послаблення полімерної структури та релаксації деформацій стискання та відриву. З ростом наповнення через стохастичний характер положення частинок в композиті структура полімеру стає більш однорідною.

Значення зносу при стиранні та межі міцності на стирання наведенні в таблиці. Величина зносу (кількість стертого композиту  $W$ ) практично не змінюється при наповненнях до вмісту графену 2%. Різке зменшення  $W$  при зростанні  $C$  до 5% корелює з величиною  $C$  та свідчить, що введення частинок графену з міцною структурою стрибкоподібно зменшує знос композитів.

**Таблиця.** Значення зносу та межі міцності на згин графенових композитів

C, мас %	Величина зносу $W_{сп}$ , мг	Межа міцності на згин, МПа
0	10,3	1.08
1	10	0.62
2	10	1.3
5	6,7	0.66

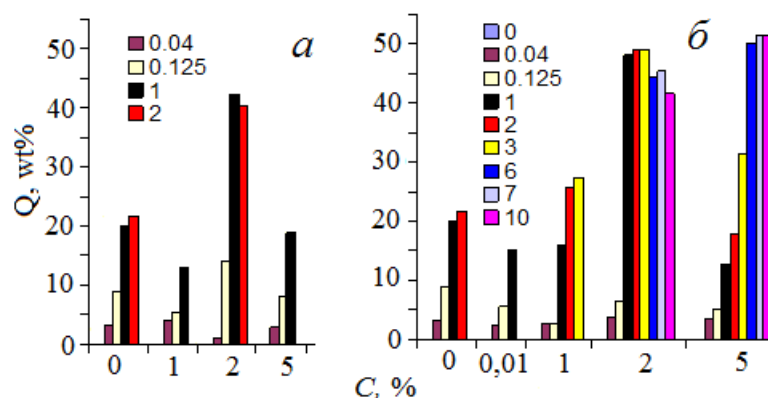
Поведінку межі міцності на згин характеризують довільні зміни  $s$ . Це, очевидно, обумовлено тим, що в тонких з великою площею поверхні пластинчатих зразках розподіл наповнювача по площі та товщині неоднорідний. Тому результат вимірювань залежить від густини композиту та значення  $s$  в маленькій ділянці зразка до якої прикладається точкове навантаження індентора машини. Слід відзначити, що значення модуля пружності  $\epsilon$

сталим для всіх зразків і  $E = 1372,9$  МПа і не чутливим до варіації густини композиту в плівках.

### **Набухання графенових композитів в агресивних рідинах**

Результати експериментів по набуханню наведені у вигляді гістограм на рис. 4 та 5.

З рис. 4 видно, що набухання вихідного полімеру в розчині ацетон – етилацетат швидко зростає. Через 24 год величина  $Q$  збільшується на 20 %, з'являються дефекти поверхні, такі як шорсткість та крайові відколи. Після перебування в розчині протягом 48 год зразок полімеру повністю деградує та розпадається на окремі частини.



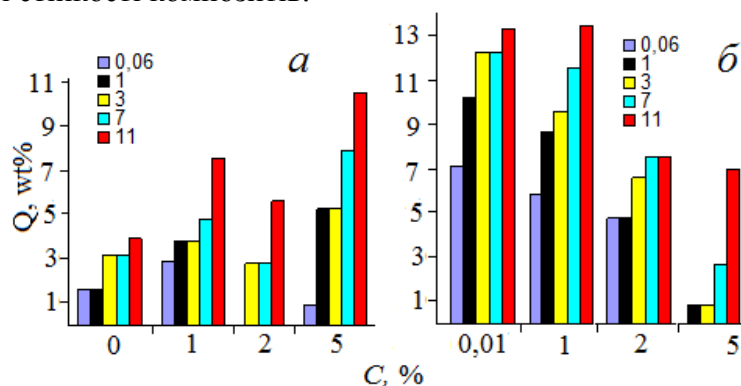
**Рис. 4.** Ступінь набухання вихідного полімеру та композитів I (а) і II (б) в залежності від часу витримки у органічному розчиннику від 1 год до не менше 10 діб.

Із введенням 0.01 % окисненого графену стійкість композитів I та II істотно погіршується – деструкція зразків відбувається через 24 год перебування в розчині. Із збільшенням вмісту графену в композитах I та II до одного відсотка та більше поведінка їх хімічної стійкості різниться. Час деградації композитів I до руйнування слабо залежить від концентрації графену, хоча величина набухання немономонно змінюється та має максимальне значення за наповнення  $C = 2$  % (рис. 4, а). Час деградації зразків композитів II з наповненням істотно зростає. Руйнування зразків з наповненням 2 та 5 % відбувається не менше ніж 10 діб. При цьому має місце зменшення хімічної стійкості, оскільки до руйнування величина набухання зразків з часом плавно росте до значень  $Q = 40 - 50$  % (рис. 4, б).

Отже, композити I з сформованою полімерною структурою характеризуються підвищеною хімічною стійкістю до органічного розчинника, та їх поведінка слабо змінюється при варіації величини наповнення. Слід відзначити, що має місце слабка кореляція концентраційних залежностей набухання  $Q(C)$  та механічних параметрів  $\sigma(C)$  та  $\tau(C)$ , які мають екстремум при  $C = 1$  %.

В процесі набухання в органічному розчині композитів II, які мають не достатньо сформовану структуру через менш сформовані атомні зв'язки або їх відсутність між атомами макромолекули та графену, виділяються два процеси з ростом вмісту наповнювача. Перший це – зростання міцності композитів до руйнування при малих ступенях наповнення, та другий – наступне пониження їх хімічної стійкості і ріст набухання. Оскільки, міцність полімерних ланцюгів в композиті підвищується при входженні та локалізації малої концентрації молекул розчинника і не залежить від вмісту графену в матриці, то поліпшення полімерної структури відбувається за участі атомних груп молекул розчинника. Можна припустити, що між атомами макромолекули та графену за участі атомних груп молекул розчинника встановлюються водневі зв'язки по схемі наведеній на рис. 2, б. Одночасно з перебудовою полімерної структури збільшується вільний об'єм матриці, що веде до зростання набухання.

Набухання композитів I та II в більш агресивному середовищі – 25 % розчині азотної кислоти дещо відрізняється від аналогічного процесу в органічному розчиннику. Процес набухання в композитах характеризується поступовим збільшенням величини  $Q$  до 10 – 13 % з часом витримки в кислоті (рис. 5). При цьому введення графену веде до послаблення хімічної стійкості композитів.



**Рис. 5.** Ступінь набухання вихідного полімеру та композитів I (а) і II (б) в залежності від часу витримки у розчині азотної кислоти. На вставках наведені часи витримки в рідині.

Крім того, в композитах II величина набухання значно перевищує величину  $Q$  в композитах I та характеризується немонотонною поведінкою  $Q(C)$ , а саме зменшенням  $Q$ , коли  $C > 1\%$ . Загалом, немонотонна поведінка  $Q(C)$  характерна для обох композитів. Так, мінімум  $Q(C)$  композитів в органічному розчиннику спостерігається при  $C \leq 1\%$  (рис. 4), тоді як в розчині кислоти максимальна стійкість композитів I має місце при  $C = 2\%$ , а збільшення стійкості композитів II спостерігається при  $C > 1\%$ . При набуханні спостерігалось слабке виділення оксиду азоту  $\text{NO}_2$ .

Отже, графенові композити I та II мають більшу стійкість до набухання в розчині азотної кислоти. Проте наповнення композитів окисненими графенами погіршує їх хімічну стійкість, причому композити II з більшим вільним об'ємом менш стійкі до впливу агресивних середовищ. Схожий вплив на поведінку набухання проявляють композити в розчині суміші органічних розчинників, молекули яких за розмірами значно перевищують молекули азотної кислоти. Різниця полягає в тому, що за однакового часу набухання композитів величина  $Q_{\text{sat}}$  насичення органічними молекулами приблизно в три рази перевищує  $Q_{\text{sat}}$  неорганічними молекулами.

Властивість набухання залежить, переважно, від величини поверхневого бар'єру  $E_s$  та коефіцієнту дифузії  $D_{\text{sw}}$  молекул розчинників в полімерній структурі. Поверхневий бар'єр композитів в розчинниках різний через відмінність в значеннях рН та поверхневому електричному полі, створюваному сольватаційними шубами на поверхні композитів і реакційністю азотної кислоти. Остання дещо змінює хімічний склад поверхні розподілу полімер - розчинник та, очевидно, збільшує величину  $E_s$  в процесі набухання. Величина коефіцієнту дифузії органічних молекул значно перевищує значення  $D_{\text{sw}}$  для молекул  $\text{HNO}_3$ . Крім того, входження органічних молекул в полімер супроводжує збільшення вільного об'єму в матриці, що також могло сприяти зростанню  $D_{\text{sw}}$  органічних молекул. Отже поведінка  $Q_{\text{sat}}$  в розчинниках обумовлена різницею в значеннях  $E_s$  на межі розподілу розчинник – полімер та коефіцієнтів дифузії органічних та неорганічних молекул в об'ємі епоксиолімеру.



## Висновки

Наповнення епоксидного полімеру частинками блочного окисненого графену призводить до немонотонного збільшення міцності полімеру в інтервалі вмісту  $C \leq 2\%$ . Це пов'язано з більш інтенсивною взаємодією атомів бічної поверхні частинок наповнювача з атомними групами макромолекули полімерних ланцюгів, ніж атомів базисної поверхні частинок.

Зниження хімічної стійкості епоксикомпозиту в кислому та слабо кислому середовищах спостерігається при всіх зазначених концентраціях вмісту блочного окисненого графену. Встановлено, що збільшення вільного об'єму композитів призводить до послаблення їх хімічної стійкості.

## Література

1. Rasheed Atif, Islam Shyha and Fawad Inam. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites // *Polymers*. – 2016. – V.8., N.8. – P. 281 – 318.
2. Jiacheng Wei, Thuc Vo and Fawad Inam. Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 73510 – 73524.
3. Velram Balaji Mohana, Kin-tak Laub, David Huic, Debes Bhattacharyya. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – V. 142. – P. 200 – 220.
4. Abdelrahman Hussein, Sourav Sarkar, Dongkwon Oh, Kwangju Lee, Byungki Kim. Epoxy/p-phenylenediamine functionalized graphene oxide composites and evaluation of their fracture toughness and tensile properties // *App. Pol. Sci.* – 2016. – V. 133, N. 34. – P. 43821 – 43829.
5. Shokrieh M. M., Ghoreishi S. M., Esmkhani M., Zha Z. Effects of graphene nanoplatelets and graphene nanosheets on fracture toughness of epoxy nanocomposites // *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. – 2014. – V. 37, N. 10. – P. 1116 – 1123.
6. Wenbin Li, Tinghua Shang, Wengang Yang, Huichuan Yang, Song Lin, Xiaolong Jia, Qing Cai, and Xiaoping Yang. Effectively Exerting the Reinforcement of Dopamine Reduced Graphene Oxide on Epoxy-Based Composites via Strengthened Interfacial Bonding // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 20, N. 8. – P. 13037 – 13050.
7. Mohammad A. Rafiee, Javad Rafiee, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu and Nikhil Koratkar. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content // *ACS Nano*. – 2009. – V. 12, N. 3. – P. 3884 – 3890.
8. Tang L-C, Wan Y-J, Yan D, Pei Y-B, Zhao L, Li Y-B, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites // *Carbon*. – 2013. – V. 60. – P. 16 – 27.
9. Martin-Gallego M, Bernal MM, Hernandez M, Verdejo R, Lopez-Manchado MA. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites // *Eur. Polym. J.* – 2013. – V. 49, N. 6. – P. 1347 – 1354.
10. Shuai Zhao, Haiyan Chang, Shuju Chen, Jian Cui, Yehai Yan. High-performance and multifunctional epoxy composites filled with epoxide-functionalized graphene // *European Polymer Journal*. – 2016. – V. 84. – P. 300 – 312.
11. Katti P., Kundan K.V., Kumar S., Bose S., Improved mechanical properties through engineering the interface by poly (ether ether ketone) grafted graphene oxide in epoxy based nanocomposites // *Polymer*. – 2017. – V. 122. – P. 184 – 211.
12. Siyu Zhang, Hongliang Zhang, Hua Feng, Jiaqi Yan, Peng Liu and Zongren Peng. Relaxation Processes and Conduction Mechanism of Epoxy Resin Filled with Graphene Oxide // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2017. – V. 24. – P. 519 – 527.

13. Sarathchandran C., Michael Czajka, Chan C. H., Robert A. Shanks, Sabu Thomas. Interfacial interactions of thermally reduced graphene in poly(trimethylene terephthalate)-epoxy resin based composites // *Polymer*. – 2016. – V. 106., N. 5. – P. 140 – 151.
14. Vazquez-Moreno J. M., Yuste-Sancheza V., Sanchez-Hidalgo R., Verdejo R., Lopez-Manchadoa M. A., Fernández-García L., Blanco C., Menéndez R.. Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites // *European Polymer Journal*. – 2017. – V. 93. – P. 1 – 7.
15. Prolongo S.G., Jimñez-Suñrez A., Moriche R., Ureca A. Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 53. – P. 292 – 301.
16. Ye Li, Yan Zhao, Jianming Sun, Yue Hao, Jindong Zhang, Xiao Han. Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Carbon Fiber/Graphene Nanosheets/Epoxy Composite // *Polymer Composites*. – 2016. – V. 37, N. 8. – P. 2494 – 2502.
17. R. Mikael Larsen and Erik Appel Jensen. Epoxy-graphite oxide nanocomposites: Mechanical properties // *App. Pol. Sci.* – 2016. – V. 133, N. 26. – P. 43591 – 43599.
18. Xia Z. Y., Pezzini S., Treossi E., Giambastiani E., Corticelli F., Morandi V., Zanelli A., Bellani V., and Palermo V. The Exfoliation of Graphene in Liquids by Electrochemical, Chemical, and Sonication-Assisted Techniques: A Nanoscale Study // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, N. 37. – P. 4684 – 4693.
19. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V.80, N. 6. – P. 1339 – 1339.
20. Aysel Niftaliyeva, Erol Pehlivan, Safa Polat, Ahmet Avci. Chemical synthesis of single-layer graphene by using ball milling compared with NaBH<sub>4</sub> and hydroquinone reductants // *Micro & Nano Letters*. – 2018. – P. 1 – 5.
21. He H., Riedl T., Lerf A. et al. Solid-State NMR Studies of the structure of graphite oxide // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 19954 – 19958.
22. Дружбицки К., Натканец И. INS исследование воды, удержанной в оксиде графена // *Новости ОИЯИ*. – 2014. – № 2. – С. 12 – 16.
23. Гаврилюк Н. А., Шевчук О. М., Приходько Г. П., Картель М.Т.. Оксид графену: одержання, властивості, застосування (огляд) // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2015. – Т. 6. № 4. – С. 413 – 448.

## References

1. Rasheed Atif, Islam Shyha and Fawad Inam. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites. *Polymers*. 2016. **8**(8): 281.
2. Jiacheng Wei, Thuc Vo and Fawad Inam. Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. *RSC Advances*. 2015. **90** (5): 73510.
3. Velram Balaji Mohana, Kin-tak Laub, David Huic, Debes Bhattacharyya. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*. 2018. **142**(1): 200.
4. Abdelrahman Hussein, Sourav Sarkar, Dongkwon Oh, Kwangju Lee, Byungki Kim. Epoxy/p-phenylenediamine functionalized graphene oxide composites and evaluation of their fracture toughness and tensile properties. *App. Pol. Sci.* 2016. **133** (34): 43821.
5. Shokrieh M. M., Ghoreishi S. M., Esmkhani M., Zha Z.. Effects of graphene nanoplatelets and graphene nanosheets on fracture toughness of epoxy nanocomposites. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. 2014. **37** (10): 1116.
6. Wenbin Li, Tinghua Shang, Wengang Yang, Huichuan Yang, Song Lin, Xiaolong Jia, Qing Cai, and Xiaoping Yang. Effectively Exerting the Reinforcement of Dopamine Reduced Graphene Oxide on Epoxy-Based Composites via Strengthened Interfacial Bonding. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **20** (8): 13037.



7. Mohammad A. Rafiee, Javad Rafiee, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu and Nikhil Koratkar. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano*. 2009. **12** (3): 3884–3890.
8. Tang L-C, Wan Y-J, Yan D, Pei Y-B, Zhao L, Li Y-B, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon*. 2013. **60**:16.
9. Martin-Gallego M, Bernal MM, Hernandez M, Verdejo R, Lopez-Manchado MA. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 2013. **49**(6): 1347.
10. Shuai Zhao, Haiyan Chang, Shuju Chen, Jian Cui, Yehai Yan. High-performance and multifunctional epoxy composites filled with epoxide-functionalized graphene. *European Polymer Journal*. 2016. **84**: 300.
11. Katti P., Kundan K.V., Kumar S., Bose S., Improved mechanical properties through engineering the interface by poly (ether ether ketone) grafted graphene oxide in epoxy based nanocomposites. *Polymer*. 2017. **122**: 184.
12. Siyu Zhang, Hongliang Zhang, Hua Feng, Jiaqi Yan, Peng Liu and Zongren Peng. Relaxation Processes and Conduction Mechanism of Epoxy Resin Filled with Graphene Oxide. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2017. **24** (1): 519.
13. C. Sarathchandran, Michael Czajka, C. H. Chan, Robert A. Shanks, Sabu Thomas. Interfacial interactions of thermally reduced graphene in poly(trimethylene terephthalate)-epoxy resin based composites. *Polymer*. 2016. **106** (5): 140.
14. J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sancheza, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchadao, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez. Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2017. **93**: 1.
15. S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suñez, R. Moriche, A. Ureca Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites. *European Polymer Journal*. 2014. **53**(1): 292.
16. Ye Li, Yan Zhao, Jianming Sun, Yue Hao, Jindong Zhang, Xiao Han. Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Carbon Fiber/Graphene Nanosheets/Epoxy Composite. *Polymer Composites*. 2016. **37** (8): 2494.
17. R. Mikael Larsen and Erik Appel Jensen. Epoxy–graphite oxide nanocomposites: Mechanical properties. *App. Pol. Sci.* 2016. **133**: 43591.
18. Xia Z. Y., Pezzini S., Treossi E., Giambastiani E., Corticelli F., Morandi V., Zanelli A., Bellani V., and Palermo V. The Exfoliation of Graphene in Liquids by Electrochemical, Chemical, and Sonication-Assisted Techniques: A Nanoscale Study. *Adv. Funct. Mater.* 2013. **23**(37): 4684.
19. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. **80**(6): 1339.
20. Aysel Niftaliyeva, Erol Pehlivan, Safa Polat, Ahmet Avci. Chemical synthesis of single-layer graphene by using ball milling compared with NaBH<sub>4</sub> and hydroquinone reductants. *Micro & Nano Letters*. 2018. **13**(10): 1412.
21. He H., Riedl T., Lerf A. et al. Solid-State NMR Studies of the structure of graphite oxide. *J. Phys. Chem.* 1996. **100**(1): 19954.
22. Druzbecki K., Natkaniec I. Inelastic neutron scattering of water retained in graphene oxide. At the laboratories of JINR. 2014. **2**(1): 12.
23. Gavrilyuk N. A, Shevchuk O. M., Prikhod'ko G. P., Cartel M. T. Graphene oxide: obtaining, properties, application (review). *Chemistry, physics and surface technology*. 2015. **6**(4): 413.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ОКИСЛЕННЫМ ГРАФЕНОМ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Н. В. Сигарёва, Д. Л. Старокадомский, Б. М. Горелов, О.О. Ткаченко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: "Nadezda Sigareva"  
[microft2@ukr.net](mailto:microft2@ukr.net)*

*Исследованы полимерные композитные материалы на основе эпоксидной смолы, наполненной окисленным графеном в виде блоков с микрометровой базисной поверхностью и нанометровой толщиной при концентрации наполнения 1, 2 и 5 мас. %. Образцы были двух типов, которые отличались временем выдержки (до 25 суток и 6 ч.) в смеси жидкого полимера с дисперсным наполнителем. После выдержки добавляли отвердитель в смесь и готовили композиции. Химическую устойчивость композитных материалов определяли по степени набухания в растворах: ацетон - этилацетат и 25% - м растворе азотной кислоты. В данной работе исследованы механические параметры образцов: прочность на сжатие, на отрыв от стальной поверхности, износ при стирании на стальной поверхности и прочности на изгиб. Установлено, что механические параметры и химическая стойкость наполненных композитов имеют немонокотную зависимости от способа изготовления матрицы композита и содержания наполнителя. Показано, что ввод графенового наполнителя существенно ухудшает химическую стойкость композитов. Образцы с большей выдержкой наполнителя в полимерной матрице характеризуются повышенной химической стойкостью к агрессивным средам. Корреляции концентрационных зависимостей набухания и механических параметров, которые имеют экстремум при концентрации наполнения  $C = 1$  мас. % не наблюдается..*

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

## MECHANICAL PROPERTIES OF POLYEPOXIDE COMPOSITES WITH OXIDIZED GRAPHENE AND THEIR CHEMICAL STABILITY

N. V. Sigareva, D. L. Starokadomskiy, B. M. Gorelov, O.O. Tkachenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17, General Naumov st., Kyiv, Ukraine 03164; e-mail: "Nadezda Sigareva" [microft2@ukr.net](mailto:microft2@ukr.net), e-mail: [km17@ua.fm](mailto:km17@ua.fm)*

*Polymer composite materials based on epoxy resin filled with oxydized graphene in the form of blocks with a micrometer base surface and nanometer thickness with a concentration of 1, 2 and 5 wt. % The samples were of two types and differed in the time of exposure (up to 25 days and 6 hours) in a mixture of liquid polymer with disperse filler. After exposure, an additive was added to the mixture and the compositions were prepared. The chemical stability of composite materials was determined as the degree of swelling in solutions: acetone - ethyl acetate and 25% of a solution of nitric acid. In this work, the mechanical parameters of the*

*samples were studied: compressive strength, tensile strength from the steel surface, abrasion resistance on steel surface and flexural strength. It have been established that the mechanical parameters and chemical stability of the filled composites have a nonmonotonic dependence on the producing method of the composite matrix and of the filler concentration. It was shown that two types of graphene composites have a higher resistance to swelling in a solution of nitric acid, and with the loading of 0.01% oxidized graphene their chemical resistance deteriorates. Besides, samples with a longer exposure time of the filler in the polymer matrix are characterized by increased chemical resistance to aggressive media. Correlation of the concentration dependences of the swelling and the mechanical parameters that have an extremum at a filling concentration  $C = 1$  wt. % is not observed.*

**Keywords:** epoxy composite, oxidized graphene, chemical resistance, mechanical properties.