



**О. О. Сапронов**

*Херсонська державна морська академія, м. Херсон, Україна*

## МІКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНІ РУЙНУВАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЧАСТКАМИ ФУЛЕРЕНУ C<sub>60</sub>

Методом оптичної мікроскопії досліджено структуру зламу композитних матеріалів із різним вмістом нанодисперсного фулерену C<sub>60</sub>. Як основний компонент для зв'язувача під час формування епоксидних композитів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується полішненою адгезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю після нанесення на довговимірні поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дає змогу затверджувати матеріали за кімнатних температур. Для підвищення властивостей композитних матеріалів використано фулерен C<sub>60</sub> з дисперсністю 5 нм. Композитний матеріал із нанодисперсним наповнювачем формували за технологією, яка передбачала попереднє ультразвукове диспергування композиції до введення твердника за оптимальних температурно-часових режимів. Показано, що структура зламу матриці характеризується хаотичним напрямком поширення тріщини, що свідчить про нестабільні значення властивостей у процесі експлуатації. Відповідно встановлено оптимальний вміст нанодисперсних часток фулерену C<sub>60</sub> в епоксидному зв'язувачі, який становить  $q = 0,025 \dots 0,050$  мас. ч. При цьому спостережено помірну в'язкість поверхні руйнування композитного матеріалу, що нівелює багатовекторне поширення тріщин в об'ємі полімеру, а отже, дає змогу експлуатувати розроблені матеріали без зміни їх властивостей впродовж тривалого часу.

**Ключові слова:** епоксидний олігомер; покриття; злам; технологія формування; нанонаповнювач.

**Вступ.** Серед низки відомих зв'язувачів, перспективним є використання епоксидного діанового олігомеру ЕД-20, який характеризується можливістю зшивання за низьких температур, високими показниками адгезійної міцності до металевісної основи, полішненими фізико-механічними властивостями. Водночас останнім часом широко й ефективно використовують нанодобавки під час формування композитних матеріалів. Тому одним із пріоритетних напрямів розвитку сучасного матеріалознавства є раціональне співвідношення компонентів під час формування нових композитних матеріалів, що дає змогу створювати нові гетерогенні системи, які можуть забезпечувати постійно зростаючі потреби різних сфер промисловості. Створення полімерних композитів, наповнених нанодобавками, забезпечує зміну структури матриці та істотно покращує її експлуатаційні характеристики. Перевага нанорозмірних наповнювачів, порівняно з мікророзмірними, в тому, що навіть їх незначний вміст приводить до зміни кінетики зшивання полімерів (Atovmyan, et al., 2005; Coleman, et al., 2006; Stukhliak, et al., 2014; Brooker, Kinloch, & Taylor, 2010), а отже, і зміни властивостей вихідних матеріалів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Аналіз літературних джерел показує, що незначна кількість модифікувальних нанорозмірних добавок може істотно покращувати характеристики полімерів. Показано (Atovmyan, et al., 2005; Coleman, et al., 2006; Stukhliak, et al.,

2014), що модифікація зв'язувача наночастками фулерену C<sub>60</sub> підвищує в'язкість і циклічну міцність композитів. Введення нанодобавок в епоксидний зв'язувач не тільки зміцнює матеріал, але також зменшує ефект утворення дефектів в об'ємі, що впливає на механічні характеристики полімерів. Введення вуглецевих нанотрубок (ВНТ) за вмісту 1...2 % збільшують модуль пружності та міцність на розрив (Atovmyan, et al., 2005), при цьому підвищуються теплопровідність, електропровідність та діапазон робочих температур композитів. Автори встановили (Spitalsky, et al., 2008; Roy, et al., 2013), що межа міцності на розтягування епоксидних композитів збільшується у 2 рази завдяки введенню наноалмазу (НА) за вмісту 0,67 % мас. ч. Введення 0,1 % (НА) в епоксидну матрицю збільшує межу міцності і модуль пружності композитів (Brooker, Kinloch & Taylor, 2010; Spitalsky, et al., 2008; Roy, et al., 2013). Введення нанорозмірного діоксиду кремнію підвищує механічні характеристики, зокрема: межу міцності, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це пояснюють тим, що наночастинки впливають на формування надмолекулярної полімерної структури композитів, і тому істотно можуть покращувати властивості полімерів (Roy, et al., 2013; Buketov, et al., 2016; Sapronov, Ben & Buketova, 2015; Buketov, et al., 2016; Sapronov, Buketova & Leshchenko, 2016).

### Інформація про авторів:

**Сапронов Олександр Олександрович**, канд. техн. наук, доцент, докторант кафедри транспортних технологій.

Email: oo.sapronov@gmail.com

**Цитування за ДСТУ:** Сапронов О. О. Мікроструктура поверхні руйнування композитних матеріалів із частками фулерену C<sub>60</sub>.

Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 1. С. 104–107.

**Citation APA:** Sapronov, A. A. (2018). Microstructure of the Fracture Surface of Composite Materials with Fullerene C<sub>60</sub> Particles.

Scientific Bulletin of UNFU, 28(1), 104–107. <https://doi.org/10.15421/40280121>

**Мета роботи** – дослідження впливу вмісту фулерену  $C_{60}$  на характер руйнування композитних матеріалів.

**Методика дослідження.** Основним компонентом для зв'язувача під час формування КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587–84), який характеризується комплексом покращених властивостей, порівняно з іншими відомими реактопластами, а саме: високою міцністю адгезійних з'єднань до металевої основи, можливістю затвердження за низьких температур, малою усадкою, відсутністю виділення летких речовин під час формування у виробі, технологічністю при нанесенні на довговимірні деталі зі складним профілем поверхні, розвиненою сировинною базою.

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який допомагає зшивати матеріали за кімнатних температур. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких структурних мономерних ланок:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ . Різні стадії зшивання моделювали і досліджували під час введення твердника у композицію за стехіометричного співвідношення компонентів (10 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Як наповнювач для експериментальних досліджень використано фулерен  $C_{60}$  з дисперсністю 5 нм. Вміст наповнювача змінювали в межах  $q = 0,010 \dots 0,100$  мас. ч.

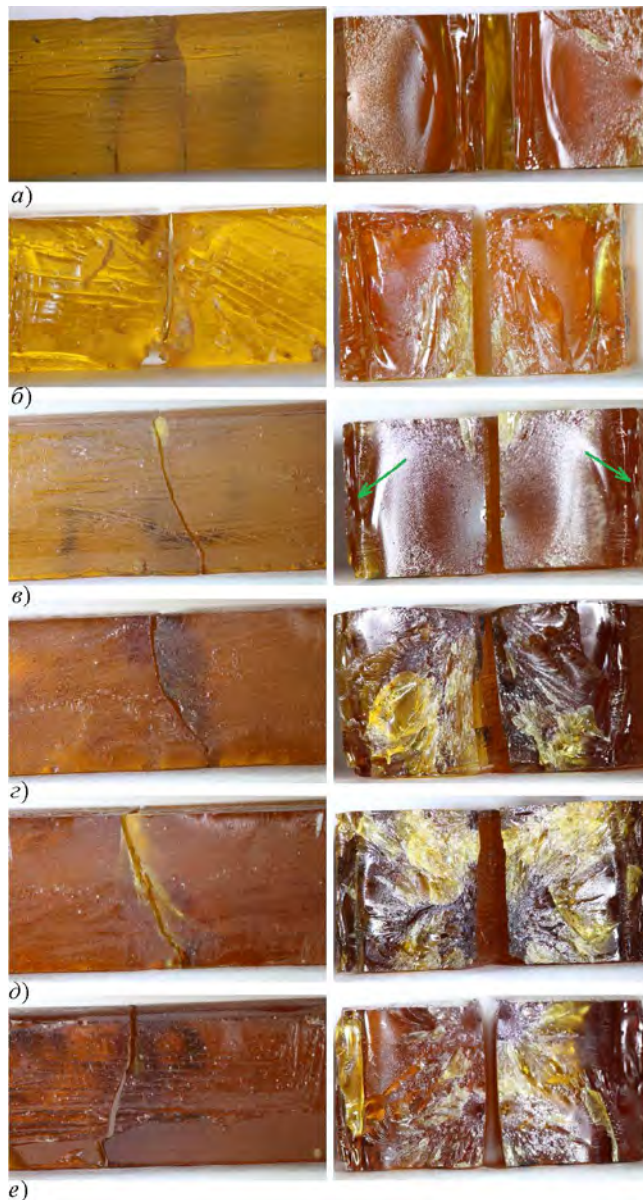
Наповнений частками  $C_{60}$  епоксидний композит формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури  $T = 353^{\pm 2}$  К і її витримка за цієї температури впродовж часу  $\tau = 20^{\pm 0,1}$  хв; дозування наповнювача і подальше його введення в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне поєднання олігомеру ЕД-20 і нанонаповнювача впродовж часу  $\tau = 1^{\pm 0,1}$  хв; ультразвукова оброблення композиції впродовж часу  $\tau = 1,5^{\pm 0,1}$  хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу  $\tau = 60^{\pm 5}$  хв; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 5^{\pm 0,1}$  хв. Потім проводили полімеризацію КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків і їх витримка впродовж часу  $\tau = 12,0^{\pm 0,1}$  год за температури  $T = 293^{\pm 2}$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв до температури  $T = 393^{\pm 2}$  К, витримка КМ впродовж часу  $\tau = 2,0^{\pm 0,05}$  год, повільне охолодження до температури  $T = 293^{\pm 2}$  К. З метою стабілізації структурних процесів перед проведенням випробувань зразки з КМ витримували впродовж  $\tau = 24$  год на повітрі за температури  $T = 293^{\pm 2}$  К.

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі. Для оброблення цифрових зображень використовували програмне забезпечення "Levenhuk TourView".

**Експериментальні результати.** На основі попередніх результатів дослідження встановлено (Roy, et al., 2013; Buketov, et al., 2016; Sapronov, Ben & Buketova, 2015; Buketov, et al., 2016; Sapronov, Buketova & Leshchenko, 2016), що для формування композитних матеріалів із підвищеними показниками адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей доцільно вводити фулерен  $C_{60}$  за вмісту  $q = 0,010 \dots 0,050$  мас. ч. За такого наповнення адгезійна міцність композитів при відриві становить  $\sigma_a = 35,9$  МПа, при зсуві –  $\tau = 9,6$  МПа,

залишкові напруження –  $\sigma_z = 1,05$  МПа., модуль пружності під час згинання –  $E = 3,23$  ГПа, руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{zc} = 102,2$  МПа, теплостійкість за Мартенсом –  $T = 342$  К, відносна втрата маси –  $\varepsilon_m = 49,0 \dots 53,0$  %, максимальне значення температури піка екзоэффекту –  $T_{max} = 503 \dots 530$  К.

При цьому з аналізу характеру руйнування композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії підтверджено результати когезійної міцності та визначено оптимальний вплив добавок під час формування захисних покриттів. Аналіз фрактограм зламу епоксидної матриці дав змогу виявити розгалуження вузьких та широких ліній сколювання (рис. 1, а), що характеризує напружений стан матеріалу та опосередковано свідчать про можливу крихкість полімеру у процесі експлуатації.



**Рис.** Вид макроруйнування епоксидних композитів, наповнених частками  $C_{60}$ ,  $q$ , мас. ч.: а) епоксидна матриця; б) 0,010; в) 0,025; г) 0,050; д) 0,075; е) 0,100

Поверхня зламу нанокompозитів із частками фулерену  $C_{60}$  за вмісту  $q = 0,010$  мас. ч. характеризується хаотичним напрямком поширення тріщини, що свідчить про збільшення опору руйнування під час впливу нанодисперсної складової, та присутність незначних залишкових напружень (рис. 1, б) в об'ємі матеріалу.

Збільшення вмісту часток фулерену  $C_{60}$  до  $q = 0,025$  мас. ч. в епоксидному зв'язувачі приводить до формування здебільшого однорідної структури зламу і характеру поширення тріщин (рис. 1, в). Це дає можливість стверджувати про релаксацію напружень в об'ємі матеріалу, що зумовлює в'язкий характер руйнування. При цьому поверхня руйнування має характерне сколювання (показано стрілками), а більша частина об'єму полімеру, як уже зазначали – однорідний характер. Тобто, за рахунок помірної в'язкості у системі "полімер-наповнювач", багатовекторного поширення тріщин в об'ємі під час руйнування полімеру не відбувається.

Це дає змогу використовувати такі матеріали, як захисні покриття, які можливо експлуатувати в умовах впливу статичних, динамічних і навантажень ударного характеру.

З аналізу поверхні зламу композитних матеріалів за вмісту часток фулерену  $C_{60}$   $q = 0,050 \dots 0,075$  мас. ч. (рис. 1; г, д) виявлено значну кількість великих магистральних тріщин, які поширюються в напрямку удару і переходять у мікротріщини, що у процесі експлуатації може викликати передчасне руйнування НКМ. Отже, такі НКМ характеризуються напруженим та кінетично невірноваженим станом гетерогенної системи, а отже, і незначними показниками механічної міцності.

Особливу увагу потрібно звернути на результати дослідження НКМ із вмістом часток  $C_{60}$  у кількості  $q = 0,100$  мас. ч. З аналізу поверхні зламу (рис. 1, е) можна констатувати, що структура має виражений рельєф і практично прозора – що так само свідчить про швидке крихке руйнування нанокompозиту. Тобто можна припустити, що надмірна кількість активного нанонаповнювача ( $C_{60}$ ) при взаємодії із епоксидним зв'язувачем сприяє утворенню значної кількості хімічних зв'язків, для релаксації напружень в об'ємі яких потрібний великий проміжок часу. Тобто під час руйнування таких матеріалів критичними є залишкові напруження, що виконують функцію концентраторів напружень.

**Висновки.** Встановлено оптимальний вміст нанодисперсних часток фулерену  $C_{60}$  в епоксидному зв'язувачі, який становить  $q = 0,025 \dots 0,050$  мас. ч. для формування захисного покриття, що забезпечує комплекс підвищених властивостей завдяки формуванню одно-

рідної структури композитного матеріалу без наявних дефектів. За такого вмісту спостерігали в'язкий характер руйнування композитного матеріалу, що свідчить про стабільні властивості полімеру у процесі експлуатації.

## Перелік використаних джерел

- Atovmyan, E. G., Badamshina, E. R., Estrin Ya. I., et al. (2005). Polyfunctional Cross-Linking Agents on the Fullerene  $C_{60}$  Base for Polyurethane Nanocomposites. *European Polymer Congress*, (pp. 56–59). Moscow: Abstracts.
- Brooker, R. D., Kinloch, A. J., & Taylor, A. C. (2010). The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers. (Vol. 86). *Journal of Adhesion*, 7, 726–741. <https://doi.org/10.1080/00218464.2010.482415>
- Buketov, A., Maruschak, P., Saprionov, O., Brailo, M., Leshchenko, O., Bencheikh, L., & Menou, A. (2016). Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 628(1), 167–179. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1137122>
- Buketov, A., Maruschak, P., Saprionov, O., Zinchenko, D., Yatsyuk, V., & Panin, S. (2016). Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*, 31(3), 333–342. <https://doi.org/10.3846/16484142.2016.1212267>
- Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. (2006). Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44(9), 1624–1652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>
- Roy, S., Mitra, K., Desai, Ch., et al. (2013). Detonation nanodiamonds and carbon nanotubes as reinforcements in epoxy composites – A Comparative study. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, 4(1), 1–7. <https://doi.org/10.1115/1.4024663>
- Saprionov, A., Buketova, N., & Leshchenko, A. (2016). Study of thermal properties of epoxy composites filled with nanoparticles. *Nano-industry*, 4, 98–103. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2016.66.4.98.103>
- Saprionov, A. A., Ben, A. P., & Buketova, N. N. (2015). Issledovanie adgezionnykh i fiziko-mekhanicheskikh svoistv epoksidnykh nanokompozitov, napolnennykh fullerenom  $S_{60}$ . *Plasticheskie massy*, 9–10, 18–21. [In Russian].
- Spitalsky, Z., Kromka, A., Matejka, L., et al. (2008). Effect of nanodiamond particles on properties of epoxy composites. (Vol. 17). *Advanced Composites Letters*, 1, 29–34.
- Stukhliak, P. D., Buketov, A. V., Panin, S. V., Marushhak, P. O., et al. (2014). Strukturnye urovni razrusheniia epoksidnykh kompozitnykh materialov pri udarnom nagruzhennii. (Vol. 17). *Fizicheskaja mezomekhanika*, 2, 65–83. [In Russian].

**А. А. Сапронов**

*Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина*

## МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЧАСТИЦАМИ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$

Методом оптической микроскопии исследована структура излома композитных материалов с различным содержанием нанодисперсного фуллерена  $C_{60}$ . В качестве основного компонента для связующего при формировании эпоксидных композитов выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется улучшенной адгезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на длинномерные поверхности сложного профиля. Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Для повышения свойств композитных материалов использован фуллерен  $C_{60}$  с дисперсностью 5 нм. Композитный материал с нанодисперсным наполнителем формировали по технологии, которая предусматривала предварительное ультразвуковое диспергирование композиции до введения отвердителя при оптимальных температурно-временных режимах. Показано, что структура излома матрицы характеризуется хаотичным направлением распространения трещины, что свидетельствует о нестабильных значениях свойств в процессе эксплуатации. Установлено оптимальное содержание нанодисперсных частиц фуллерена  $C_{60}$  в эпоксидном связующем, которое составляет  $q = 0,025 \dots 0,050$  мас. ч. При этом наблюдали умеренную вязкость поверхности разрушения композитного материала, что нивелирует многовекторное распространение трещин в объеме полимера, а следовательно позволяет эксплуатировать разработанные материалы без изменения их свойств в течение длительного времени.

**Ключевые слова:** эпоксидный олигомер; покрытие; излом; технология формирования; нанонаполнитель.

## MICROSTRUCTURE OF THE FRACTURE SURFACE OF COMPOSITE MATERIALS WITH FULLERENE C<sub>60</sub> PARTICLES

The structure of the fracture of composite materials with different contents of nanosized fullerene C<sub>60</sub> was investigated by optical microscopy. As the main component for the binder in the formation of epoxy composites, an epoxy dyanoic oligomer ED-20 has been selected, which is characterized by improved adhesion strength, slight shrinkage and machinability when applied on the longitudinal surfaces of the complex profile. For crosslinking of epoxy compositions, polyethylenepolyamine PEPA has been used, which allows to assert materials at room temperatures. For pidvistchenya power of composite materials in vicaristane fullerene C<sub>60</sub>, dispersity 5 nm. The composite material with nano-dispersed filler was formed according to the technology that provided the preliminary ultrasonic dispersion of the composition prior to the introduction of the hardener at optimal temperature-time regimes. During the formation of the composite materials, the dosage and heating of the epoxy resin, the dosing of the filler and its subsequent introduction into the epoxy binder, the hydrodynamic composition of the composition, the ultrasonic treatment of the composition during the time  $\tau = (1,5^{\pm 0,1})$  min, cooling the composition to room temperature, introduction of PEPA cement, polymerization of composite material (exposure to the composite during 12 h at a temperature  $T = (293^{\pm 2})$  K, heating to a temperature  $T = (393^{\pm 2})$  K, material exposure for 2 h, slow cooling material). In order to stabilize the structural processes, samples were tested with KM for  $\tau = 24$  h in air at a temperature  $T = (293^{\pm 2})$  K. It is shown that the fracture structure of the matrix is characterized by a chaotic crack propagation direction, indicating that the non-stable values of the properties in the process of exploitation. Accordingly, an optimum content of nanoparticulate particles of fullerene C<sub>60</sub> in an epoxy binder, which is  $q = 0,025 \dots 0,050$  parts by weight, is established. At the same time, the moderate viscosity of the composite material fracture surface was observed, which alters the multi-vector distribution of cracks in the volume of the polymer, and thus allows the exploited of the developed materials without changing their properties for a long time.

**Keywords:** epoxy oligomer; coating; breakage; technology of formation; nano filler.