

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет
Факультет митної справи, матеріалів, технологій та гостинності
Кафедра матеріалознавства

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «БАКАЛАВР»

Технологічні методи активації поверхні
склотканини для формування ударостійких
епоксикомпозитів / Technological methods of
activating the surface of fiberglass for the formation of
impact-resistant epoxy composites

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Індустріальний інжиніринг і менеджмент»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМ(ІМ)-41
Шавук Михайло Степанович

(підпис)

Керівник:
к.т.н., професор
Кашицький Віталій Павлович

(підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту
«___» _____ 2026 р.
Гарант освітньої програми:
к.т.н., доцент
Гусачук Дмитро Анатолійович

(підпис)

Луцьк – 2026 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів, технологій та гостинності

Кафедра матеріалознавства

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 132 Матеріалознавство

Освітня програма: Індустріальний інжиніринг і менеджмент

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Імбирович Н.Ю.

«03 » січня _____ 2026 року

З А В Д А Н Н Я НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Шавуку Михайлу Степановичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Технологічні методи активації поверхні склотканини для формування ударостійких епоксикомпозитів / Technological methods of activating the surface of fiberglass for the formation of impact-resistant epoxy composites

керівник роботи Кашицький Віталій Павлович, к.т.н., професор,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від 31.12.25 року № 540/01-02

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи « 19 » травня 2026 р.

3. Вихідні дані до роботи літературні джерела, властивості вихідних матеріалів, методики досліджень фізико-механічних характеристик

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ; розділ 1 Огляд технічної літератури;

розділ 2 Матеріали та методики досліджень; розділ 3 Властивості епоксикомпозитних матеріалів з активованою поверхнею наповнювача;
Висновки; Список використаних джерел; Додатки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Мета та завдання роботи - 1 л ф.А4, 2. Методики досліджень фізико-механічних властивостей - 1 л ф.А4, 3. Вміст гель-фракції - 1 л ф.А4, 4. Дослідження динамічної стійкості - 1 л ф.А4, 5. Характер руйнування епоксикомпозитів - 1 л ф.А4,

6. Висновки - 1 л ф.А4

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
<i>Н. контоль</i>	<i>Мисковець С.В., доцент</i>		

7. Дата видачі завдання «03» січня 2026 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1	<i>Вступ, розділ 1 Огляд технічної літератури</i>	<i>05.05.26</i>	
2	<i>Розділ 2 Матеріали та методики досліджень</i>	<i>12.05.26</i>	
3	<i>Розділ 3 Властивості епоксикомпозитних матеріалів з активованою поверхнею наповнювача</i>		
		<i>19.05.26</i>	

Здобувач вищої освіти Шавук М.С.
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи Кашицький В.П.
(підпис) (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Шавук М.С. Технологічні методи активації поверхні склотканини для формування ударостійких епоксикомпозитів. Рукопис.

Кваліфікаційна робота бакалавра ОП «Індустріальний інжиніринг і менеджмент» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2026.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

В роботі подано детальний аналіз літературних джерел, що стосуються опису принципів армування та методів хімічної та фізичної активації поверхні склотканини.

В роботі представлено характеристики матеріалів у вихідному стані, подано опис методик визначення фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів та описано технологію формування епоксикомпозитних зразків. Досліджено вплив природи активатора та його концентрації на фізико-механічні характеристики епоксикомпозитних матеріалів.

Бакалаврська робота складається з графічної частини та пояснювальної записки.

Пояснювальна записка містить 40 сторінок формату А4, 6 рисунків та 30 літературних джерел. Графічна частина містить 6 листів формату А4 у додатку А.

Ключові слова: розчинник, гідроксид натрію, хлороводнева кислота, вміст гель-фракції, динамічна стійкість.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ								
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата									
Розробив		Шавук			Технологічні методи активації поверхні склотканини для формування ударостійких епоксикомпозитів				Літ.	Арк.	Аркушів		
Перевірив		Кашицький									3	40	
Н.контр		Мисковець							ЛНТУ, кафедра матеріалознавства, гр. ПМ(ПМ)-41				
Затв.		Імбінович											

ANNOTATION

Shavuk M.S. Technological methods of activating the surface of fiberglass for the formation of impact-resistant epoxy composites. Manuscript.

Bachelor's qualification work EP "Industrial Engineering and Management" specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2026.

Bachelor's qualification work consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of literary sources, and appendix.

The work presents a detailed analysis of literary sources related to the description of the principles of reinforcement and methods of chemical and physical activation of the surface of fiberglass.

The work presents the characteristics of materials in the initial state, describes the methods for determining the physical and mechanical characteristics of epoxy composites, and describes the technology for forming epoxy composite samples. The influence of the nature of the activator and its concentration on the physical and mechanical characteristics of epoxy composite materials is studied.

The bachelor's work consists of a graphic part and an explanatory note.

The explanatory note contains 40 A4 pages, 6 figures and 30 references. The graphic part contains 6 A4 sheets in Appendix A.

Keywords: solvent, sodium hydroxide, hydrochloric acid, gel fraction content, dynamic stability.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Хімічні методи активації поверхні волокна.....	7
1.2. Фізичні методи активації поверхні волокна.....	14
1.3. Висновки і постановка задач досліджень.....	18
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	22
2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів.....	22
2.2. Методи дослідження фізико-механічних характеристик.....	27
2.3. Технологія формування епоксикомпозитних зразків.....	30
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З АКТИВОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ НАПОВНЮВАЧА.....	31
3.1. Визначення фізико-механічних характеристик.....	31
3.2. Дослідження характеру руйнування епоксикомпозитів під впливом динамічних навантажень.....	34
ВИСНОВКИ.....	36
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	37
Додатки	

ВСТУП

Полімерні композиційні матеріали належать до найбільш перспективних конструкційних матеріалів сучасності завдяки поєднанню високих показників міцності, жорсткості, корозійної стійкості та відносно невеликої густини. Особливе місце серед армованих полімерних композитів займають склопластики, які поєднують високу міцність, технологічність виробництва та економічну доступність.

Важливим компонентом склопластиків є склотканина, яка виконує функцію армувального наповнювача та забезпечує сприйняття основної частини механічних навантажень. Ефективність роботи армувального матеріалу в складі композиту значною мірою визначається характером взаємодії між поверхнею скловолокна та полімерною матрицею. Саме міжфазна зона є тією структурною областю, від властивостей якої залежать міцність, тріщиностійкість, довговічність, водостійкість та інші експлуатаційні характеристики композиційного матеріалу. Недостатня адгезія між скловолокном і полімерною матрицею призводить до утворення дефектів, локальних концентрацій напружень та передчасного руйнування композиту під дією зовнішніх навантажень.

Поверхня склотканини за своєю природою є хімічно відносно інертною, що обмежує можливості утворення міцних міжмолекулярних зв'язків із полімерними матрицями. Крім того, на поверхні волокон можуть бути присутні технологічні замаслювачі, забруднення та інші речовини, які негативно впливають на адгезійну взаємодію. У зв'язку з цим важливим напрямом розвитку технології композиційних матеріалів є застосування різноманітних методів активації поверхні склотканини, спрямованих на зміну її хімічного складу, енергетичного стану та морфологічних характеристик.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Хімічні методи активації поверхні волокна

Розробка високопродуктивних волокон, таких як кевларові волокна, скляні волокна та вуглецеві волокна, зробила значний внесок у розвиток композитних матеріалів. Композитні матеріали кевлар/епоксидна смола використовуються в кількох галузях, таких як космос, авіація, спорт та військова справа [1]. Композитні матеріали також використовуються для виготовлення та армування гумових шин. Першим кроком у виробництві будь-якого композитного матеріалу є визначення оптимальних співвідношень матриці та армуючого матеріалу для досягнення найкращих механічних властивостей. Виявлено, що найвища міцність на розтяг цих композитів була при співвідношенні волокон до об'єму 43%. Міцність на розтяг скловолокна/поліефірних композитних матеріалів збільшується зі збільшенням об'ємної частки скловолокна в композитному матеріалі, тоді як ударна стійкість цих композитних матеріалів знижується з об'ємною часткою скловолокна перевищуючи 25%. Відомо, що скловолокно не використовується безпосередньо у виробництві композитних матеріалів. Для покращення адгезії та зв'язування з матричними матеріалами застосовувалася поверхнева обробка відповідними силановими зв'язуючими агентами [2].

Сьогодні волокна часто проходять додаткові етапи модифікації, наприклад, металеве покриття, щоб додати додаткові функціональні можливості тканинам. У таких випадках етап активації або функціоналізації волокон підвищує міцність межі в таких гібридних системах.

Зазвичай, кевларові волокна є хімічно інертними волокнами через їхню високу кристалізацію та гладку поверхню, що означає, що зв'язок між кевларом та полімерними матрицями слабкий. Отже, механічні властивості

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

композитних матеріалів кевлар/матриця є відносно низькими. У цьому контексті дослідження зосереджені на обробці поверхні кевларових волокон для покращення зв'язку та адгезії з матричними матеріалами. Було розроблено два основні підходи для модифікації поверхні кевларових волокон: хімічний та фізичний підходи. Хоча обробка поверхні кевлару силановими зв'язуючими агентами не дала бажаних переваг, хімічні методи обробки кевлару легші у застосуванні та більш доцільні. Це пояснює, чому існує велика кількість досліджень, що стосуються хімічного підходу. Досліджували вплив обробки надкритичним вуглекислим оксидом оцтовим ангідридом на кевларову тканину з точки зору міжфазної адгезії та механічних властивостей композитів кевларова тканина/епоксидна смола [3]. Також вивчали вплив фосфорної кислоти на кевларове волокно шляхом зміни концентрації кислоти та вивчення впливу кількості поверхневих гідроксильних груп. В результаті отримали найбільшу кількість гідроксильних груп, що утворилися на поверхні кевларових волокон, обробляючи їх 20% розчином фосфорної кислоти протягом 2 годин при 40°C, що покращило адгезію епоксидної смоли до кевларових волокон. Визначено, що покращення епоксидного зв'язку та адгезії з кевларом стосується типу епоксидної смоли. Вивчали модифікацію поверхні пара-арамідних волокон за допомогою фосфорної кислоти шляхом зміни параметрів процесу обробки: концентрації кислоти, часу обробки та температури. Найкращими умовами обробки виявилися 30% розчин фосфорної кислоти протягом 5 хвилин при 40°C. Міцність на зсув на межі зсуву пара-арамідних/епоксидних композитів покращилася більш ніж на 42,07%. Щоб знизити вартість композитів, досліджували властивості на розтяг, удар та згин гібридних композитних матеріалів на основі кевларової тканини/склотканини/епоксидної смоли [4]. Дослідники дійшли висновку, що механічні властивості гібридних композитних матеріалів сильно залежать від геометричного розташування шарів тканини один над одним.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

Кевларові тканини були оброблені фосфорною кислотою та охарактеризовані за допомогою інфрачервоної спектроскопії [5]. Було досліджено вплив обробки тканини на механічні властивості композитних матеріалів кевлар/епоксидна смола. Також було досліджено вплив оптимальних умов обробки поверхні кевларових волокон для приготування та випробування композитних матеріалів замість вивчення кевларових волокон. Були досліджені механічні властивості гібридних композитних матеріалів кевлар/склотканина/епоксидна смола, щоб отримати композитний матеріал з нижчою вартістю та вищими механічними властивостями.

Високоєфективні полімерні волокна характеризуються своїми кращими властивостями порівняно зі стандартними текстильними волокнами з точки зору міцності на розтяг, термостійкості, вогнестійкості та хімічної стійкості [6]. Найпоширеніші високоєфективні полімерні волокна для технічного застосування включають: поліетилентерефталат (ПЕТ), аліфатичні та ароматичні поліаміди (ПА), поліетилен надвисокої молекулярної маси (UHMWPE), поліакрилонітрил (ПАН), поліфеніленсульфід (ППС) та поліімід (ПІ). Технічне застосування цих волокон варіюється від одягу індивідуального захисту, важких канатів, ременів та сіток до багат шарових конструкцій, таких як корди для шин, повітряні кулі та армуючі композити.

Протягом останніх десятиліть було випробувано багато підходів та розроблено різні технології для активації та модифікації поверхні волокон. Методи, придатні для активації поверхні волокон, варіюються від вологої хімічної обробки до біохімічної та фізико-хімічної обробки. Хоча хімічна обробка відома століттями як метод зміни хімічних та фізичних властивостей поверхні, управління відходами в текстильній промисловості на початку 20 століття спричинило серйозні екологічні проблеми [7].

Наразі існує обмеження використання шкідливих для навколишнього середовища речовин. Розроблені нові підходи, включаючи використання екологічно чистих концепцій вологої хімії, ферментної, полум'яної, озонної

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

та плазмової обробки. Спільним для всіх цих технологій та методів є те, що їхня мета – змінити властивості поверхні оброблених матеріалів лише певною мірою, зберігаючи об'ємні властивості значною мірою незмінними.

Хімічна обробка включає багато методів модифікації поверхонь волокон та охоплює широкий спектр варіантів, наприклад, набухання, травлення, розчинення, а також формування шарів, що сприяють адгезії. Хімічні речовини, що використовуються в процесі, різноманітні, а процеси сильно залежать від бажаних ефектів. Хімічну обробку для активації поверхні та функціональної модифікації можна поділити на гідроліз, окислення, галогенування, комплексоутворення та формування шарів, що сприяють адгезії [8].

Традиційно модифікацію поверхонь полімерних волокон шляхом гідролізу можна досягти за допомогою лужної або ферментативної обробки. Лужна обробка особливо підходить для набухання та розчинення полімерних матеріалів, що містять ефірні зв'язки. Кінетика реакції та специфічність поверхні можуть модулюватися концентрацією лугу та добавками, що використовуються в процесі. Суворі умови та збільшення кількості спиртів або специфічних амінів сприяють деградації полімеру та, отже, послаблюють субстрат [9].

Гідроксид натрію – це широко застосовувана речовина для модифікації поверхні ПЕТ-волокна, що призводить до нуклеофільного заміщення та гідролізу ПЕТ. Шляхом атаки гідроксид-іона електронодефіцитного карбонільного атома вуглецю утворюється проміжний аніон, після чого відбувається розрив ланцюга та створення гідроксильних та карбоксильних кінцевих груп [10].

Утворення нових функціональних груп шляхом гідролізу спостерігалось різними дослідниками, що вказує на збільшення кількості карбоксильних груп на поверхні зі збільшенням концентрації NaOH. Після двогодинної обробки ПЕТ-тканин лугом 1М розчином NaOH, зафіксовано про появу 0,21 нмоль/мм²

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

карбоксильних груп на поверхні полімеру. Крім того, гідроліз також викликає втрату ваги субстрату через розрив ланцюга полімеру, на що впливає концентрація NaOH, температура під час реакції та час перебування зразка в лужному розчині. Зафіксовано вищу втрату ваги на 66,7% після витримки 20 хв при температурі 90°C у 38% розчині NaOH. Продукти реакції являють собою нові поверхні, які можуть бути атаковані далі, і діаметр волокна поступово зменшується [11].

Іншим способом гідролізу є використання ферментів. Ферментні білки діють як біокатализатори, придатні як для модифікації, так і для повної деградації полімерних волокнистих матеріалів шляхом гідролізу. Гідролази становлять особливий інтерес для модифікації волокон, оскільки вони дозволяють проводити водний гідроліз, що призводить до контрольованої деградації субстрату, а також до збільшення шорсткості та утворення функціональних кінцевих груп внаслідок реакцій, подібних до лужного гідролізу. Кілька досліджень продемонстрували гідролітичну здатність гідролазу, включаючи естерази, ліпази та кутинази на ПЕТ [12]. У випадку поліаміду використовуються ферменти, що викликають нуклеофільні атаки на пептидні зв'язки, наприклад, протеази та пептидази. Ферментативна обробка поліаміду призводить до утворення аміно- та карбоксильних груп внаслідок розщеплення амідних зв'язків. Механізм реакції базується на нуклеофільному приєднанні, включаючи утворення карбокатиону шляхом протонування карбонільної групи амідної функції, приєднання спирту до амідного вуглецю, протонування амідного азоту та розщеплення ланцюга шляхом депротонування, що призводить до утворення аміну та карбоксильної групи.

Вплив на полімерні волокна азотної кислоти, хромової кислоти або перманганату калію можна вважати придатним методом для модифікації поверхні хімічною речовиною. Окислювачі підвищують свій електронний рівень шляхом відновлення [13]. Досить слабкі зв'язки, включаючи р-зв'язки, такі як алкани та алкіни, слабкі зв'язки C-H у заміщених ароматичних кільцях

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

або спиртах та альдегідах, а також атоми вуглецю з надзвичайно слабкими зв'язками C-C, як гліколі, або зв'язки C-C поруч з ароматичним кільцем, можуть бути окислені шляхом зниження їхнього електронного рівня. Обробка зазвичай призводить до утворення нових функціональних груп, таких як гідроксильні, карбонільні та карбонові кислотні групи, на поверхні волокна.

Кислотна обробка поверхні полімерів є ще одним методом окислення полімерів та травлення їх поверхонь. Використовуючи водні розчини фосфорної кислоти, ароматичні волокна ПА можуть бути окислені з утворенням нових функціональних груп, таких як гідроксильні та карбоксильні групи, шляхом електрофільного заміщення [14].

Окрім окислення, може відбуватися сульфування, якщо поверхня піддається впливу реагенту, що містить сірчану кислоту. Наприклад, водний розчин сірчаної кислоти з концентрацією від 2 г/л до 25 г/л використовувався для введення груп $S^{1/4}O$ на ПЕТ, що пояснюється сульфуванням ароматичного кільця.

Галогенування базується на заміщенні атома водню галогенами, такими як фтор, хлор, йод або бром. Це заміщення досягається шляхом додавання, заміщення або радикальних реакцій. Для модифікації високопродуктивних волокон у хімічних процесах часто застосовується хлорування. Різні дослідницькі групи використовували хлорвмісні реакційні агенти з активним хлором, такі як розчини дихлорізоціанурату натрію або розчин гіпохлориту натрію, для їх обробки [15]. У випадку ПА, першим кроком реакції є атака амідного атома водню гіпохлорит-іоном, що призводить до утворення О-хлорованого проміжного продукту. Далі відбуваються швидкі перегрупування, що призводять до стабільного N-хлорованого продукту.

Використання комплексоутворювачів для активації поверхні пов'язане з кислотно-основними взаємодіями Льюїса в полімерах. Цей підхід підходить для полімерів, що містять специфічні функціональні групи, які можуть виступати в ролі основ Льюїса. Загалом, полімери, що містять кисень, сірку,

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

азот або фосфор з незв'язуючими електронними парами в головному ланцюзі або бічних групах, підходять для комплексоутворення [16]. Однак комплексоутворення показує вплив на властивості поверхні лише тоді, коли ці групи беруть участь в утворенні внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, таких як водневі зв'язки або сили дисперсії. У випадку поліаміду комплексоутворення карбонільних груп гальмує утворення водневих зв'язків. Для модифікації аліфатичних та ароматичних поліамідів було досліджено кілька підходів з використанням кислот Льюїса від помірних до сильних (AlCl_3 , GaCl_3 та CaCl_2).

Загалом, гідроліз призводить до втрати ваги та зменшення діаметра волокна. Крім того, реакція деградації зазвичай призводить до травлення поверхонь, що виявлено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) або атомно-силової мікроскопії [17].

В результаті гідролізу змінюється змочуваність волокон, наприклад, кут контакту води з ПЕТ-волокон зменшується з 81,4 до 75,9 після обробки NaOH протягом 4,5 годин при 60°C . Залежно від умов обробки, об'ємні властивості підкладки також можуть залежати від лужної обробки. Різні дослідники повідомляли про зниження міцності на розтяг через втрату ваги та зменшення діаметра волокна, наприклад, втрата ваги на 66,7% призвела до зниження міцності на розтяг ПЕТ-тканин на 60%. Втрата ваги на 5,18% або 10,1% викликала зниження міцності ПЕТ-волокна на 8,6% або 20% відповідно.

Гідроліз шляхом ферментативної модифікації показав подібні ефекти. Наприклад, збільшення шорсткості поверхні відбувається у випадку збільшення концентрації ферменту. Однак при концентрації ферменту вище 3% вони зафіксували зменшення шорсткості поверхні волокна та пояснювали це явище результатом вищої швидкості деградації [18]. Деякі дослідницькі групи також повідомили про подібні спостереження, що сильний гідроліз поліамідних зв'язків призводить до деполімеризації та подальшого видалення поверхневого ланцюга, що призводить до значної втрати ваги. На відміну від

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

лужного гідролізу, ферментативна обробка, є м'якшою та більш локалізованою на поверхні волокна через високу молекулярну масу ферменту, що призводить до обмеженої деградації області ядра матеріалу.

Що стосується інших методів хімічної обробки, утворення нових функціональних груп призводить до зменшення кута змочування води. Подібний ефект спостерігається при обробці ароматичного поліаміду розчином дихлорізоціанурату натрію, де утворюються хлорвмісні групи, такі як $O=C-N-Cl$ та C_6H_5Cl , що призводить до збільшення змочуваності поверхні.

1.2. Фізичні методи активації поверхні волокна

Протягом останніх десятиліть плазмова обробка волокнистих матеріалів набула великого значення як процес обробки, оскільки вважається швидким, без розчинників та екологічно чистим. Простоту процесу можна пояснити генерацією плазми, яка базується на впливі на інертний або реакційноздатний газ джерела високої енергії, такого як електричне поле. Коли збуджені компоненти реагують з підкладкою, властивості поверхні волокна, такі як змочуваність, адгезія та друкованість, змінюються [19].

Загалом, плазму можна розділити на дві категорії залежно від її температури: локальна термодинамічна рівновага (ЛТР) та нетермодинамічна рівноважна плазма (холодна). ЛТР-плазма відноситься до стану, в якому розподіл електронів та фотонів у плазмі знаходиться в рівновазі. Отже, ЛТР-плазма характеризується дуже високими температурами електронів та важких частинок і часто вважається менш придатною для обробки термочутливих поверхонь. Навпаки, якщо вільні електрони показують температури лише в 10...100 разів вищі за температуру газу, плазма не знаходиться в рівновазі та називається холодною плазмою. Враховуючи низьку теплоємність та низьку щільність електронів, кінцева температура зазвичай не перевищує 50°C, що зменшує термічне пошкодження поверхні, з якою контактує плазма, і робить

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

ці джерела плазми більш придатними для обробки термочутливих матеріалів [20].

На основі робочого тиску можна провести іншу класифікацію плазми: плазма низького тиску (ПНТ) та плазма атмосферного тиску (ПАТ). З технологічної точки зору, генерування плазми зручніше за зниженого тиску, ніж за атмосферного. Це пояснюється тим, що замкнена система у вакуумі дозволяє легше контролювати об'єм та склад критичної газової атмосфери. Незважаючи на контрольований процес, використання реакційних камер для створення та підтримки низького тиску вимагає серійного виробництва і, таким чином, обмежує продуктивність, що є небажаним побічним ефектом для обробки волокон. ПАТ, з іншого боку, підтримує безперервний процес обробки, але пропонує менший контроль над збудженими частинками [21].

Окрім робочого тиску, ефективність плазми також залежить від типу газу, з якого генерується плазма, підкладки та інших умов обробки, таких як частота збудження, потужність та час обробки. Хоча природа газу визначає, чи відбуваються реакції плазмової абляції чи плазмової полімеризації, інші параметри визначають інтенсивність обробки.

Щодо технічних волокон, плазмова модифікація широко застосовується для активації, функціоналізації та покриття полімерних волокон і текстилю. Процес модифікації часто спрямований на покращення інтерфейсів, наприклад, шар волокна/металу, волокна/матриці, волокно/покриття шару тощо. Широкий спектр волокнистих матеріалів, включаючи волокна, нитки, пряжу, трикотажні, ткані або неткані матеріали, може бути модифікований плазмовою обробкою. У таблиці 1 підсумовано деякі останні розробки в галузі плазмової активації поверхні ПЕТ, аліфатичних та ароматичних ПА волокон щодо принципів роботи та обробних газів [22].

Умови тиску для обробки високопродуктивних волокон включають плазму як низького, так і атмосферного тиску. Технологія атмосферного тиску використовує принципи діелектричного бар'єрного розряду (DBD) та

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

плазмового струменя атмосферного тиску (APPJ). Плазмові гази, що використовуються в обробці, включають благородні гази (гелій або аргон), гази, що містять кисень (чистий кисень або водяна пара), гази, що містять азот (чистий азот або аміак) або гази, що містять фтор (гексафторид сірки). Крім того, також можна працювати з газовими сумішами. Основним принципом утворення функціональних груп зі збуджених частинок є введення вільних радикалів на інертну поверхню за допомогою джерел плазми з подальшою функціоналізацією [23].

Полімерні волокна, такі як поліестер, аліфатичні та ароматичні поліаміди, складаються з атомів вуглецю в їхньому скелеті, які насичені атомами водню. Електрони плазми переважно переносять більшу частину енергії в газах, таких як N_2 , CO, CO_2 та H_2 , на коливальне збудження молекул субстрату. При взаємодії з полімерними субстратами можливі кілька реакцій та процесів, більшість з яких призводять до утворення вільних радикалів та ненасичених органічних продуктів, зшивання, розриву ланцюга та утворення газоподібних продуктів [24].

В ідеалі активація поверхні волокна здійснюється шляхом приєднання бажаної функціональної групи до полімеру після відщеплення атома водню від основного ланцюга полімеру. Однак, розрив ланцюга шляхом дисоціації зв'язків C-C також може відбуватися, що може призвести до деградації полімеру. Якщо полімерні радикали, утворені в результаті розриву ланцюга, рекомбінують, або початкова структура перебудовується, або може відбуватися розгалуження та зшивання. Крім того, може також відбуватися утворення неактивованих зв'язків C=C.

Плазмова обробка ароматичних волокон РА (кевлару) в атмосфері аміаку, кисню або водяної пари призводить до збільшення співвідношення O/C до значень 0,86, 1,10 та 0,97 відповідно. Співвідношення N/C зростає до значень 0,70 та 0,59 для аміаку та водяної пари відповідно. У дослідженні з використанням модельної поверхні ПЕТ-плівки найвищий вміст кисню був

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

досягнутий за допомогою кисневої плазми [25]. З іншого боку, обробка благородними газами, воднем та азотом призвела до низького вмісту кисню на поверхні.

Полум'яна обробка – це процес, відомий для активації поверхні та модифікації целюлозних і полімерних матеріалів, включаючи папір, картон, та полімерну плівку [26]. Оскільки полум'яна обробка – це процес горіння, що включає хімічні реакції між паливом (переважно вуглеводнями) та окислювачем (переважно киснем у повітрі), вона пропонує величезну різноманітність радикальних сполук залежно від того, де полум'я використовується для обробки. Для полум'яної обробки зазвичай використовується ламінарне полум'я з трьома основними зонами: зона попередньої реакції або відновлення, що є найхолоднішою областю полум'я, основна зона реакції або зона світла з найбільшою кількістю реактивних сполук та зона постгоріння. Окрім найвищого вмісту радикалів, зона реакції також характеризується найвищими температурами приблизно 1900...2000°C, наприклад, для сумішей на основі пропану. Висока концентрація радикальних частинок робить цю область сильно окислювальною. Таким чином, ця зона підходить для обробки товстіших та термостійких матеріалів, але не обов'язково для обробки текстилю та волокон. Хоча обробка полум'ям використовується давно в промисловості для попередньої обробки натуральних та синтетичних штапельних волокон, вона не часто застосовується для активації поверхонь волокон та текстилю. Що стосується збільшення змочування ПЕТ-волокна, то кут змочування води зменшується на 50% при обробці приблизно 0,02 с з використанням витрати газу 70 л/хв. Щодо покращення адгезії між ароматичними волокнами ПА та епоксидною матрицею, В результаті полум'яної обробки на рідкому газі з пропаном та робочою відстанню 20 мм, досягаючи температури полум'я приблизно 900°C, отримано зміни у морфології поверхні та хімічному складі, що

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

продемонструвало збільшення вмісту функціональних груп, що містять кисень, та пов'язане з цим збільшення поверхневої енергії [27].

1.3. Висновки і постановка задач досліджень

Одним із ключових факторів, які визначають рівень фізико-механічних, експлуатаційних та довговічних властивостей полімерних композиційних матеріалів, є характер взаємодії між армувальним наповнювачем і полімерною матрицею. Для склопластиків та інших полімеркомпозитів на основі склотканини особливе значення має стан поверхні скловолокна, оскільки саме в міжфазній зоні відбувається передача механічних навантажень від полімерної матриці до армувального наповнювача. Недостатня адгезія між компонентами композиту призводить до зниження міцності, розшарування структури, погіршення тріщиностійкості та скорочення терміну експлуатації матеріалу.

Встановлено, що поверхня склотканини характеризується відносно низькою хімічною активністю та обмеженою кількістю функціональних груп, здатних брати участь у взаємодії з полімерною матрицею. Крім того, на поверхні волокон можуть залишатися технологічні замаслювачі та інші забруднення, які перешкоджають формуванню міцного адгезійного контакту. Саме тому активація поверхні склотканини є важливим етапом підготовки армувального матеріалу перед виготовленням полімерних композиційних матеріалів.

Існуючі методи активації поверхні склотканини можна поділити на три основні групи: фізичні, хімічні та фізико-хімічні. Кожна з цих груп характеризується певними перевагами, недоліками та особливостями впливу на поверхневий шар волокон.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

До фізичних методів належать термічна обробка, ультрафіолетове опромінення, плазмова активація, обробка ультразвуком, а також вплив електромагнітних та інших фізичних полів. Дані методи спрямовані переважно на очищення поверхні волокон, збільшення її шорсткості, підвищення поверхневої енергії та покращення змочуваності полімерними композиціями. Особливо перспективною визнана низькотемпературна плазмова обробка, яка дозволяє ефективно змінювати фізико-хімічний стан поверхні склотканини без суттєвого пошкодження структури волокон. Встановлено, що плазмова активація сприяє формуванню додаткових активних центрів на поверхні скла та забезпечує значне покращення адгезійної взаємодії з полімерними матрицями.

Хімічні методи активації передбачають використання кислотної та лужної обробки, нанесення функціональних покриттів, використання спеціальних модифікаторів та агентів зчеплення. Серед них найбільшого поширення набуло застосування силанових апретів, які забезпечують утворення хімічних зв'язків між неорганічною поверхнею скла та органічною полімерною матрицею. Встановлено, що силанізація дозволяє суттєво підвищити міцність міжфазного шару, покращити рівень передачі навантаження між компонентами композиту та підвищити стійкість матеріалу до впливу вологи й агресивних середовищ. Завдяки універсальності та високій ефективності силанові агенти зв'язування залишаються найбільш поширеним способом модифікації поверхні скловолкнистих наповнювачів у сучасному виробництві композиційних матеріалів.

Особливу увагу в останні роки приділено комбінованим фізико-хімічним методам активації, які поєднують переваги кількох способів обробки. Поєднання плазмової активації з подальшим нанесенням силанових

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

покриттів, використання нанодисперсних модифікаторів, функціоналізованих полімерів та наночастинок дозволяє створювати міжфазні шари з покращеними структурними та експлуатаційними характеристиками. Такі методи забезпечують формування розвиненої поверхні контакту, збільшення кількості хімічних зв'язків та підвищення енергетичної сумісності компонентів композиційного матеріалу.

Аналіз результатів численних досліджень показав, що активація поверхні склотканини позитивно впливає на процеси просочення армувального матеріалу полімерними композиціями, сприяє рівномірному розподілу зв'язувального в об'ємі композиту та зменшує кількість технологічних дефектів. Завдяки покращенню адгезійної взаємодії між волокном і полімером підвищуються показники міцності на розтяг, згин та стиск, збільшується ударна в'язкість і тріщиностійкість матеріалу. Крім того, поліпшення структури міжфазної зони сприяє підвищенню довговічності композитів за умов дії змінних механічних навантажень, вологи та температурних коливань.

Встановлено також, що ефективність методів активації значною мірою залежить від природи полімерної матриці. Для епоксидних композицій особливо важливим є забезпечення наявності функціональних груп на поверхні волокон, здатних взаємодіяти з епоксидними та амінними групами під час процесу тверднення. У таких системах спостерігається максимальний ефект від використання силанових агентів з епоксидними, амінними або метакрилатними функціональними групами.

Незважаючи на значну кількість наукових досліджень, питання оптимізації методів активації поверхні склотканини залишаються актуальними. Подальшого вивчення потребують механізми формування

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

міжфазного шару, вплив режимів обробки на структуру поверхні волокон, а також розроблення екологічно безпечних та ресурсозберігаючих технологій активації. Перспективним напрямом є використання нанотехнологій, плазмових методів та функціоналізованих наномодифікаторів, здатних забезпечувати кероване формування міжфазної структури композиційних матеріалів.

Активация поверхні склотканини є ефективним засобом підвищення експлуатаційних характеристик полімеркомпозитів. Найбільшу практичну цінність мають методи, які забезпечують одночасне очищення поверхні, підвищення її поверхневої енергії та формування активних функціональних груп, здатних вступати у взаємодію з полімерною матрицею. Використання сучасних способів активації дозволяє суттєво покращити адгезійні властивості, механічну міцність, довговічність і надійність полімерних композиційних матеріалів, що обумовлює актуальність подальших досліджень у цьому напрямі та розроблення нових технологій підготовки армувальних наповнювачів.

Метою роботи є оптимізація складу та режиму обробки поверхні волокон склотканини в середовищі хімічного активатора.

В результаті аналізу літературних джерел визначено основні завдання, які необхідно виконати для досягнення мети:

- визначити вплив природи активатора на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів;
- визначити вплив концентрації активатора на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів;
- дослідити характер руйнування епоксикомпозитів під впливом динамічних навантажень.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів

До основних фізико-механічних властивостей затверділої смоли ЕД-20 належать висока міцність на стиск, значна адгезія до металів, бетону, скла, деревини та багатьох інших матеріалів, низька усадка під час тверднення та хороші електроізоляційні характеристики [28]. Міцність на стиск епоксиполімерів може перевищувати 100 МПа, а міцність при розтязі становить 40...80 МПа залежно від умов тверднення та складу композиції. Матеріали на основі ЕД-20 характеризуються також високою твердістю, зносостійкістю та стійкістю до дії води, мастил, бензину, розчинів солей і багатьох агресивних середовищ.

Завдяки своїм властивостям смола ЕД-20 знайшла широке застосування у різних галузях техніки та промисловості. Вона використовується для виготовлення склопластиків, вуглепластиків, полімербетонів, лакофарбових матеріалів, клеїв та герметиків. У будівництві її застосовують для створення захисних покриттів, ремонтних складів, наливних підлог та композиційних конструкцій. У машинобудуванні та транспортній галузі ЕД-20 використовують для виготовлення корпусних деталей, елементів конструкцій, електроізоляційних виробів та різноманітних композиційних матеріалів. Особливого значення смола набула у виробництві армованих пластиків, де забезпечує ефективне зв'язування армувальних волокон та формування міцної полімерної матриці.

До основних переваг епоксидної смоли ЕД-20 належать висока адгезійна здатність, добрі механічні характеристики, низька усадка під час тверднення, стійкість до корозії та агресивних середовищ, можливість модифікування різними добавками та сумісність із широким спектром наповнювачів. Крім

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

того, смола забезпечує формування міцної просторово зшитої структури, що сприяє отриманню матеріалів із високими експлуатаційними показниками. Важливою перевагою є також технологічна універсальність, яка дозволяє використовувати ЕД-20 у різних методах переробки полімерних композиційних матеріалів, зокрема при пресуванні, литті, просочуванні та намотуванні.

Разом із численними перевагами смола ЕД-20 має і певні недоліки. Насамперед до них належить підвищена крихкість після тверднення, що може призводити до зниження ударної в'язкості матеріалу. Для усунення цього недоліку часто застосовують пластифікатори або полімерні модифікатори. Іншим недоліком є відносно невисока стійкість до тривалого впливу ультрафіолетового випромінювання, що може викликати пожовтіння та деградацію поверхні. Крім того, процес тверднення супроводжується виділенням теплоти, а деякі отверджувачі можуть бути токсичними та потребують дотримання відповідних заходів безпеки під час роботи.

За зовнішнім виглядом поліетиленполіамін являє собою в'язку рідину від світло-жовтого до темно-коричневого кольору з характерним аміачним запахом [29]. Густина ПЕПА при температурі 20 °С становить приблизно 0,95...1,05 г/см³. Речовина добре розчиняється у воді та нижчих спиртах, є гігроскопічною і здатна поглинати вологу з навколишнього середовища. Температура кипіння залежить від складу суміші і зазвичай перевищує 200 °С.

Основною функцією поліетиленполіаміну в епоксидних композиціях є участь у реакції тверднення. Аміногрупи ПЕПА взаємодіють з епоксидними групами смоли, утворюючи просторово зшиту полімерну структуру. Завдяки високій функціональності ПЕПА забезпечує швидке тверднення епоксидних композицій навіть за кімнатної температури без необхідності додаткового нагрівання. При цьому утворюються матеріали з високою механічною міцністю, доброю адгезією та хімічною стійкістю.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

До основних переваг поліетиленполіаміну належать висока реакційна здатність, ефективне тверднення епоксидних смол за нормальних умов, доступність, простота використання та можливість отримання полімерів з високим ступенем зшивання. Матеріали, отверджені ПЕПА, характеризуються значною міцністю, твердістю та стійкістю до впливу води, масел і багатьох агресивних середовищ.

Разом з тим поліетиленполіамін має певні недоліки. Речовина є токсичною та подразнює шкіру, слизові оболонки й органи дихання, тому під час роботи необхідно використовувати засоби індивідуального захисту. Крім того, ПЕПА є гігроскопічним, що може впливати на процес тверднення та якість отриманих матеріалів. При надлишковому введенні отверджувача можливе зниження механічних характеристик полімеру через порушення оптимального співвідношення компонентів.

Ще однією важливою характеристикою скловолокна є його високі діелектричні властивості [30]. Матеріал має низьку електропровідність і значний електричний опір, що робить його незамінним армувальним компонентом для виробництва електроізоляційних виробів, друкованих плат та конструкцій спеціального призначення. Для забезпечення надійного зчеплення з полімерною матрицею поверхню скловолокна обробляють спеціальними замаслювачами та силановими апретами, які покращують адгезію між волокном і полімером.

До основних переваг скловолокна належать висока питома міцність, корозійна стійкість, теплостійкість, низька вартість, добрі електроізоляційні властивості та технологічність переробки. Разом з тим матеріал має і певні недоліки, зокрема відносно нижчий модуль пружності порівняно з вуглецевими волокнами та схильність до крихкого руйнування при значних ударних навантаженнях.

Склотканина поширеним армувальним матеріалом, що використовується для виготовлення полімеркомпозитних матеріалів на основі

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		24

термореактивних полімерів, зокрема епоксидних, поліефірних та фенолформальдегідних зв'язувальних.

Склотканина являє собою текстильний матеріал, який отриманий методом переплетення скляних ниток або джгутів у взаємно перпендикулярних напрямках. Основним структурним елементом склотканини є скловолокно, яке виготовляється з неорганічного скла спеціального складу. Найбільшого поширення набуло електротехнічне скло марки Е (E-glass), що характеризується високими електроізоляційними властивостями та оптимальним співвідношенням вартості і міцності.

Процес отримання склотканини включає декілька технологічних етапів. На першому етапі проводять підготовку шихти, яка складається з кварцового піску, карбонатів, оксидів та інших компонентів. Після змішування сировину плавлять у спеціальних скловарних печах при температурі близько 1400...1600 °С до утворення однорідної скломаси. Розплавлене скло подають через фільтри з великою кількістю отворів малого діаметра, у результаті чого формуються безперервні тонкі волокна. Діаметр волокон зазвичай становить від 5 до 25 мкм залежно від призначення матеріалу.

Після формування волокон їх піддають нанесенню спеціального замаслювача або апрету, який захищає поверхню волокон від механічного пошкодження та покращує адгезійну взаємодію з полімерними матрицями. Надалі волокна об'єднують у нитки або джгути, які надходять на ткацьке обладнання для формування полотна необхідної структури. Тип переплетення впливає на механічні характеристики, гнучкість, здатність до просочення та технологічність використання матеріалу.

Склотканина характеризується комплексом цінних фізико-механічних властивостей. Густина матеріалу зазвичай перебуває в межах 2,4...2,6 г/см³, що значно менше густини більшості конструкційних металів. Однією з головних переваг є висока міцність на розтяг, яка для окремих типів скловолокон може перевищувати 2000...3500 МПа. Модуль пружності

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

становить приблизно 70...85 ГПа, що забезпечує достатню жорсткість композиційних конструкцій.

Склотканина має високу теплостійкість та здатність зберігати властивості за підвищених температур. Температура розм'якшення більшості типів скла становить близько 800 °С, а температура плавлення перевищує 1100 °С. Завдяки цьому матеріал широко застосовується для виготовлення теплозахисних та вогнестійких виробів. Крім того, склотканина належить до негорючих матеріалів і не підтримує процес горіння.

У поєднанні з епоксидними, поліефірними та іншими полімерними зв'язувальними склотканина використовується для виготовлення склопластиків із високими механічними характеристиками. Такі матеріали застосовуються у виробництві корпусних конструкцій транспортних засобів, елементів літальних апаратів, резервуарів, трубопроводів, будівельних панелей та інших виробів спеціального призначення.

У будівельній галузі склотканина використовується для армування будівельних конструкцій, створення фасадних систем, теплоізоляційних матеріалів, гідроізоляційних покриттів та ремонтних композицій. В електротехніці вона застосовується для виробництва друкованих плат, електроізоляційних матеріалів та конструкцій із підвищеними діелектричними характеристиками. У сучасних технологіях композиційних матеріалів склотканина також широко використовується для отримання багат шарових конструкцій методом пресування, вакуумної інфузії, намотування та ручного формування.

До основних переваг склотканини належать висока питома міцність, корозійна та теплова стійкість, добрі діелектричні властивості, доступність та технологічність переробки. Разом із тим матеріал має певні недоліки, серед яких можна відзначити відносно невисокий модуль пружності порівняно з вуглецевими волокнами, крихкість при локальних ударних навантаженнях та

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

залежність властивостей композиту від якості міжфазної взаємодії між волокном і полімерною матрицею.

В роботі використано склотканину щільності 600 г/м² (рисунок 2.1).

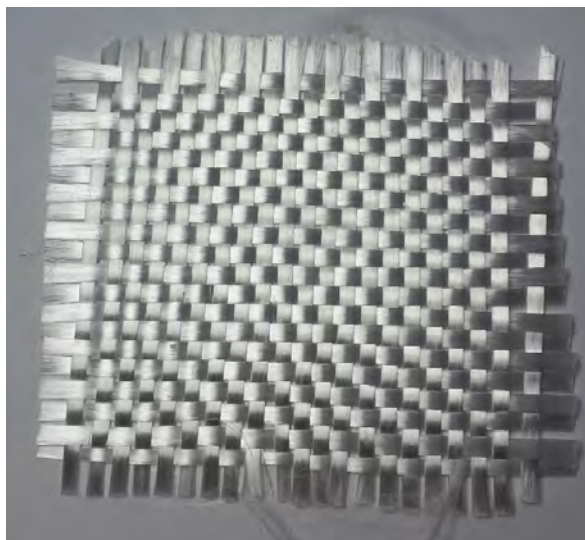


Рисунок 2.1 – Згальний вигляд склотканини щільності 600 г/м²

2.2. Методи дослідження фізико-механічних характеристик

Дослідження фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів проведено за допомогою класичних методик визначення вмісту гель-фракції (ступінь структурування) та динамічної стійкості.

Вміст гель-фракції (ступінь структурування) епоксикомпозитних матеріалів визначено за допомогою екстрактора Сокслета (рисунок 2.2). Метод ґрунтується на здатності неструктурованої частини полімерного матеріалу, макромолекули якої не зв'язані в полімерну сітку, видалятися розчинником. Тривалість витримки епоксикомпозитних зразків в екстракторі, який працював автоматично, становила 8 год.

Дослідження проводили на зразках у формі пластин розміром 30×40 мм та товщиною до 0,5 мм в середовищі толуолу з наступним сушінням за температури 110 °С до постійної маси. Масу зразків до і після дослідження

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

визначали на аналітичних лабораторних вагах типу WPS 110/C/1 з точністю вимірювання до 0,5 мг.



Рисунок 2.2 – Загальний вигляд екстрактора Соксклета

Вміст гель-фракції (ступінь структурування) в епоксикомпозитному зразку визначали за формулою:

$$G = 100\% - \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де M_1 , M_2 – маса патрона з епоксикомпозитним матеріалом до і після дослідження відповідно, г.

Динамічна стійкість епоксикомпозитних матеріалів визначено згідно методики ISO 20567-3:2012. Методика передбачає визначення енергії, яка необхідна для руйнування полімеркомпозитних матеріалів через падіння із визначеної висоти ударника каліброваного розміру (8 мм).

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

Динамічну стійкість визначали за формулою:

$$A = mgh, \quad (2.2)$$

де m – маса ударника, кг;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

h – висота вільного падіння ударника, м.

Визначення динамічної стійкості епоксикомпозитних матеріалів проводили за допомогою приладу типу У1 (рисунок 2.3).

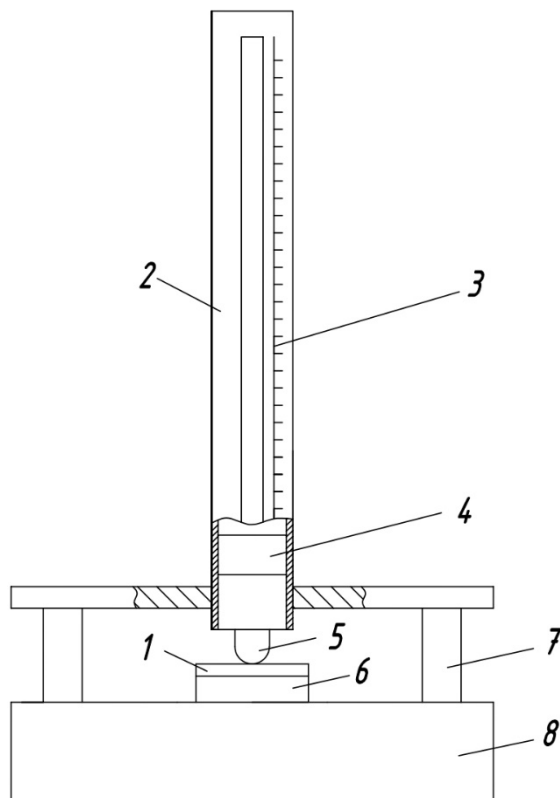


Рисунок 2.3 – Прилад типу У1 для досліджень на динамічну стійкість:

1 – зразок; 2 – направляюча частина;

3 – шкала; 4 – змінний вантаж;

5 – бійник; 6 – стіл; 7 – опора; 8 – плита

2.3. Технологія формування епоксикомпозитних зразків

Формування епоксикомпозитних зразків передбачає отримання композиції, що складається з епоксидної смоли та затверджувача поліетиленполіаміну (ПЕПА). Вміст компонентів визначається ваговим методом враховуючи, що стехіометричне співвідношення має становити: 12 мас.ч. затверджувача на 100 мас.ч. епоксидної смоли. Компоненти змішують механічно за допомогою лабораторного змішувача з повільним обертанням лопатей щоб уникнути надмірного нагрівання композиції та зменшити кількість повітряних вclusions.

Поверхню скловолокна обробляють активатором, після чого промивають у дистильованій воді та сушать за температури 110°C протягом 1 год. Нанесення композиції відбувається на металевій підложці, що має розмір 120 x 120 мм. На початку на поверхню підложки наносять антиадгезійне покриття, щоб недопустити склеювання зразка з поверхнею підложки. Епоксидну композицію наносять тонким шаром на підложку та на поверхню склотканини з двох сторін та суміщають їх. Залежно від кількості шарів склотканини операцію повторюють, після чого накривають ще однією металевою пластиною та стискають за допомогою гідравлічного пресу.

Налишкову композицію збирають та залишають для структурування на 24 год за кімнатної температури. Після відділення металевих підложек епоксикомпозитний зразок піддають термічній обробці у камері сушильної шафи за класичним ступінчастин режимом: 70° С протягом 1 год, 100° С протягом 1 год та 140° С протягом 4 год.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З АКТИВОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ НАПОВНЮВАЧА

3.1. Визначення фізико-механічних характеристик

Вміст гель-фракції епоксикомпозитів, наповнювач яких не оброблено, становить 89,5% (рисунок 3.1). Обробка склотканини розчинником призводить до видалення механічного бруду, в результаті чого ступінь структурування підвищується до 90,2%. Витримка в розчиннику протягом 10 хв не забезпечує підвищення характеристики, що вказує на доцільність використання оптимальної тривалості обробки 5 хв.

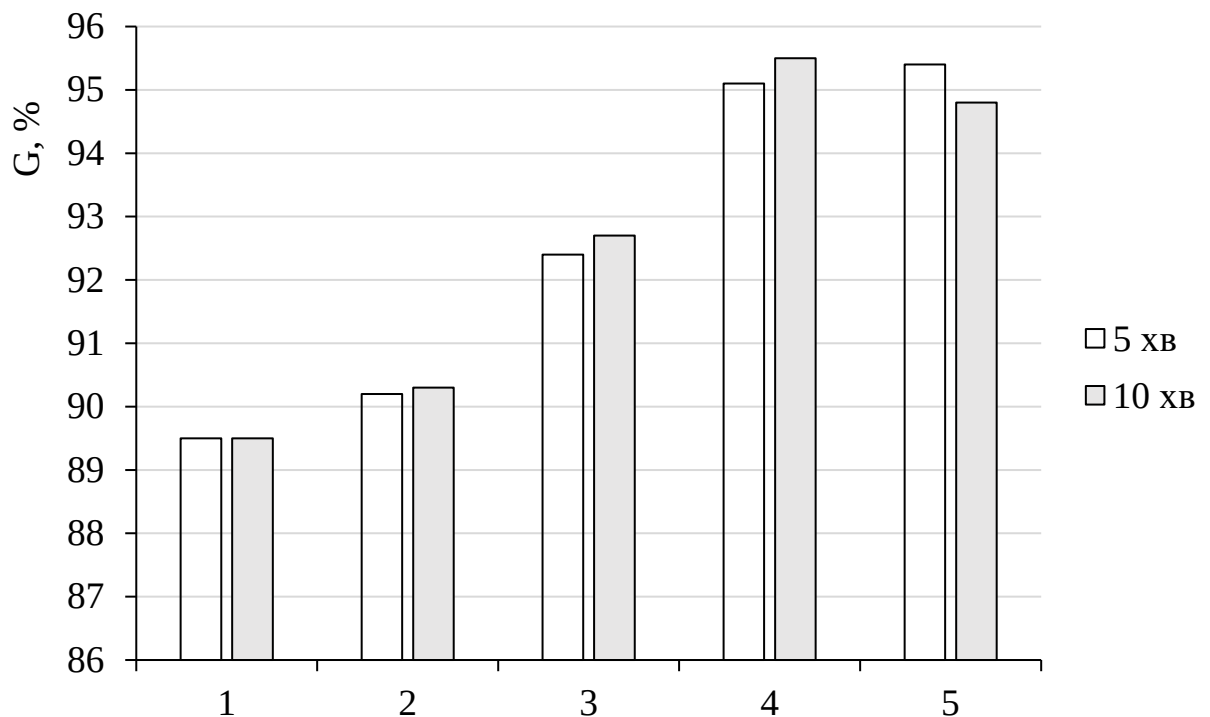


Рисунок 3.1 – Залежність ступеня структурування епоксикомпозитних матеріалів від обробки склотканини:

1 – без обробки; 2 – розчинником; 3 – розчином хлороводневої кислоти;
4 – 5% розчином гідроксиду натрію; 5 – 10% розчином гідроксиду натрію

Очищення поверхні склотканини за допомогою розчину хлороводневої кислоти забезпечує підвищення ступеня структурування епоксикомпозитів порівняно з епоксикомпозитами без обробки наповнювача в межах статистичної похибки. Підвищення тривалості обробки не забезпечує покращення характеристики.

Використання 5% розчину гідроксиду натрію призводить до підвищення досліджуваної характеристики до 95,1%, оскільки відбувається активація поверхні склотканини, що дозволяє підвищити поверхневу енергію волокон, збільшити кількість активних функціональних груп, покращити змочуваність полімерною композицією та забезпечити формування більш міцного міжфазного контакту. Підвищення тривалості обробки до 10 хв призводить до незначного підвищення ступеня структурування, що вказує на високу ефективність обробки активатором протягом 5 хв.

Проведення обробки поверхні склотканини 10% розчином гідроксиду натрію протягом 5 хв призводить до зниження вмісту гель-фракції, оскільки NaOH є сильною основою, яка розчиняє кремнезем та руйнує силікатну структуру. Внаслідок реакції утворюються розчинні натрієві силікати (Na_2SiO_3), призводить до корозії та втрати міцності волокон.

Динамічна стійкість епоксикомпозитних матеріалів без обробки наповнювача складає 4,8 Дж (рисунок 3.2). Технологічні масла, мастильні матеріали, антистатичні агенти та полімерні домішки добре розчиняються у полярних або неполярних розчинниках (залежно від природи забруднення), тому використання розчинника не лише забезпечує очищення поверхні від пилу та механічного бруду, а також усуває замаслювачі в результаті, в результаті чого динамічна стійкість зростає до 6,2 Дж. Крім того поверхня стає більш гідрофільною, що покращує змочуваність полімерною матрицею.

Хлороводнева кислота активує поверхню склотканини завдяки своїй сильній кислотності та здатності розчиняти поверхневі забруднення й оксидні плівки. Даний активатор ефективно видаляє солі, продукти корозії та органічні

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

залишки, що можуть бути на волокнах. Якщо на поверхні є оксидні плівки (наприклад, Fe_2O_3 , Al_2O_3), кислота їх розчиняє, залишаючи чисту скляну основу. Після обробки волокна стають більш гідрофільними, що покращує змочуваність полімерною матрицею. На поверхні утворюються гідроксильні групи ($-\text{OH}$), які можуть вступати в хімічну взаємодію з модифікаторами (наприклад, силанами) та забезпечувати міцну адгезію до полімерів. В результаті відбувається підвищення динамічної стійкості до 6,5 Дж, що на 35% вище порівняно з епоксикомпозитами без обробки склотканини.

Використання гідроксиду натрію забезпечує максимальне значення динамічної стійкості через збільшення шорсткості внаслідок руйнування поверхні та створення мікропор і нерівностей, що підвищує механічне зчеплення з полімером. Підвищення концентрації до 10% призводить до зниження динамічної стійкості через руйнування скловолокон.

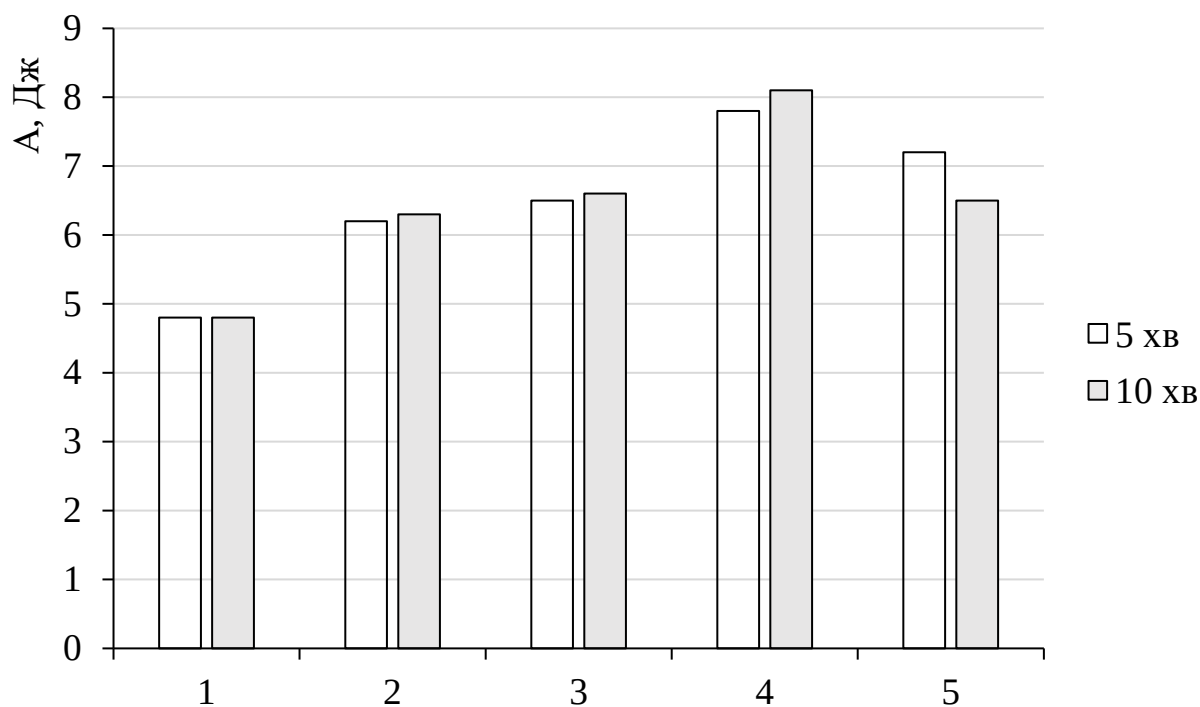


Рисунок 3.2 – Залежність динамічної стійкості епоксикомпозитних матеріалів від обробки склотканини:

1 – без обробки; 2 – розчинником; 3 – розчином хлороводневої кислоти; 4 – 5% розчином гідроксиду натрію; 5 – 10% розчином гідроксиду натрію

3.2. Дослідження характеру руйнування епоксикомпозитів під впливом динамічних навантажень

В результаті нанесення динамічного навантаження на поверхню епоксидного матеріалу, що містить шари склотканини без обробки, відбувається локальне руйнування епоксиполімеру в місці нанесення удару з відділенням частини епоксиполімерної матриці (рисунок 3.3, а). Це свідчить про низьку адгезійну міцність між епоксидною матрицею та поверхнею склотканини, яка містить замаслювачі, пил та механічний бруд.

У випадку обробки склотканини розчинником зафіксовано ділянку руйнування діаметром 25 мм з відшаруванням епоксиполімерної матриці від шарів тканини без викришування полімеру (рисунок 3.3, б), що пов'язано з недостатньою адгезійною міцністю між компонентами матеріалу, оскільки розчинник є малоефективний для видалення забруднень з поверхні скловолокон.

В результаті обробки склотканини 5% розчином хлороводневої кислоти відбувається утворення зони відшарування діаметром 23 мм без викришування полімерної матриці від шарів склотканини (рисунок 3.3, в), що вказує на достатню адгезійну міцність, оскільки даний активатор здатний очистити поверхню склотканини від забруднень.

Обробка склотканини 5% розчином гідроксиду натрію забезпечує ефективне видалення забруднень з поверхні наповнювача, а також активізує функціональні групи, які утворюють додаткові хімічні зв'язки між поверхнею скловолокон та епоксидною матрицею. Такий висновок зроблено на основі аналізу характеру руйнування епоксикомпозитного матеріалу, що являє собою незначну зону відшарування діаметром 14 мм (рисунок 3.3, г). Аналогічний результат отримано у випадку обробки склотканини 10% розчином гідроксиду натрію, оскільки діаметр (12 мм) зони відшарування епоксиполімерної матриці майже не змінився (рисунок 3.3, д).

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		34



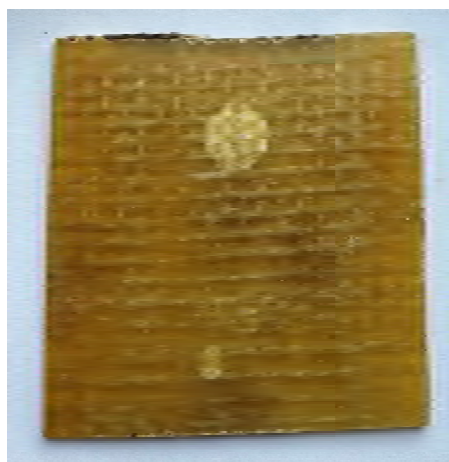
а



б



в



г



д

Рисунок 3.3 – Характер руйнування епоксикомпозитів з шарами склотканини з обробкою: а – без обробки; б – розчинником; в – розчином хлороводневої кислоти; г – 5% розчином гідроксиду натрію; д – 10% розчином гідроксиду натрію

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

ВИСНОВКИ

Використання 5% розчину гідроксиду натрію призводить до підвищення ступеня структурування до 95,1%, оскільки відбувається активація поверхні склотканини, що дозволяє підвищити поверхневу енергію волокон, збільшити кількість активних функціональних груп, покращити змочуваність полімерною композицією та забезпечити формування більш міцного міжфазного контакту.

Хлороводнева кислота активує поверхню склотканини завдяки своїй сильній кислотності та здатності розчиняти поверхневі забруднення й оксидні плівки. В результаті відбувається підвищення динамічної стійкості до 6,5 Дж, що на 35% вище порівняно з епоксикомпозитами без обробки склотканини.

Використання гідроксиду натрію забезпечує максимальне значення динамічної стійкості 7,8 Дж через збільшення шорсткості внаслідок руйнування поверхні, в результаті чого створюються мікропори та нерівності, що підвищує механічне зчеплення з полімером.

Обробка склотканини 5% розчином гідроксиду натрію протягом 5 хв забезпечує ефективне видалення забруднень з поверхні наповнювача, а також активізує функціональні групи, які утворюють додаткові хімічні зв'язки між поверхнею скловолокон та епоксидною матрицею, що підтверджується незначною зоною відшарування на поверхні епоксикомпозитного матеріалу.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
						36
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Li G., Zhang C., Wang Y., Li P., Yu Y.H., Jia X.L., Liu H.Y., Yang X.P., Xue Z.M., Ryu S. Interface correlation and toughness matching of phosphoric acid functionalized Kevlar fiber and epoxy matrix for filament winding composites // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68, №15–16. – P. 3208–3214.
2. Park S.J., Jin J.S. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 242, №1. – P. 174–179.
3. Day R.J., Lovell P.A., Wazzan A.A. Thermal and mechanical characterization of epoxy resins toughened using preformed particles // Polymer International. – 2001. – Vol. 50, №8.
4. Sandesh K.J., Umashankar K.S., Manujesh B.J., Thejesh C.K., Kumar N.M. Mechanical characterisation of Kevlar/glass hybrid reinforced polymer composite laminates // International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 3, №12. – P. 90–97.
5. Qiu Y., Schwartz P. Micromechanical behavior of Kevlar-149/S-glass hybrid seven-fiber microcomposites: I. Tensile strength of the hybrid composite // Composites Science and Technology. – 1993. – Vol. 47, №3. – P. 289–301.
6. Sabir T. Fibers Used for High-Performance Apparel // In: McLoughlin J., Sabir T. (eds.) High-Performance Apparel. – Duxford: Woodhead Publishing, 2018. – P. 7–32.
7. Gleissner C., Landsiedel J., Bechtold T., Pham T. Surface Activation of High Performance Polymer Fibers: A Review // Polymer Reviews. – 2022. – Vol. 62, №4. – P. 757–788.
8. Tavanai H. A New Look at the Modification of Polyethylene Terephthalate by Sodium Hydroxide // Journal of the Textile Institute. – 2009. – Vol. 100. – P. 633–639.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

9. Musale R.M., Shukla S.R. Weight Reduction of Polyester Fabric Using Sodium Hydroxide Solutions with Additives Cetyltrimethylammonium Bromide and [BMIM]Cl // Journal of the Textile Institute. – 2017. – Vol. 108. – P. 467–471.
10. Vecchiato S., Ahrens J., Pellis A., Scaini D., Mueller B., Herrero Acero E., Guebitz G.M. Enzymatic Functionalization of HMLS-Polyethylene Terephthalate Fabrics Improves the Adhesion to Rubber // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – P. 6456–6465.
11. Han M.S., Park Y., Park C.H. Development of Superhydrophobic Polyester Fabrics Using Alkaline Hydrolysis and Coating with Fluorinated Polymers // Fibers and Polymers. – 2016. – Vol. 17. – P. 241–247.
12. Herrero Acero E., Ribitsch D., Steinkellner G., Gruber K., Greimel K., Eiteljoerg I., Trotscha E., Wei R., Zimmermann W., Zinn M. Enzymatic Surface Hydrolysis of PET: Effect of Structural Diversity on Kinetic Properties of Cutinases from Thermobifida // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. – P. 4632–4640.
13. Lu Z., Hu W., Xie F., Zhuo L., Yang B. Sol–Gel Synthesis of Nanosilica-Coated Para Aramid Fibers and Their Application in the Preparation of Paper-Based Friction Materials // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 30632–30639.
14. Chen J., Zhu Y., Ni Q., Fu Y., Fu X. Surface Modification and Characterization of Aramid Fibers with Hybrid Coating // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 321. – P. 103–108.
15. Barassi G., Borrmann T. N-Chlorination and Orton Rearrangement of Aromatic Polyamides, Revisited // Journal of Membrane Science & Technology. – 2012. – Vol. 2. – P. 1–3.
16. Vasanthan N., Kotek R., Jung D.-W., Shin D., Tonelli A.E., Salem D.R. Acid–Base Complexation of Polyamide 66 to Control Hydrogen Bonding, Extensibility and Crystallinity // Polymer (Guildford). – 2004. – Vol. 45. – P. 4077–4085.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

17. Tavanai H. A New Look at the Modification of Polyethylene Terephthalate by Sodium Hydroxide // Journal of the Textile Institute. – 2009. – Vol. 100. – P. 633–639.

18. Periyasamy S., Prasad G.K., Chattopadhyay S.K., Raja A.S.M., Kumar K.R., Jagadale S. Micro-Roughening of Polyamide Fabric Using Protease Enzyme for Improving Adhesion Strength of Rubber-Polyamide Composite // Journal of Polymer Engineering. – 2017. – Vol. 37. – P. 297–306.

19. Brandenburg R. Dielectric Barrier Discharges: Progress on Plasma Sources and on the Understanding of Regimes and Single Filaments // Plasma Sources Science and Technology. – 2017. – Vol. 26. – Art. №053001.

20. Nedela O., Slepicka P., Svorcik V. Surface Modification of Polymer Substrates for Biomedical Applications // Materials. – 2017. – Vol. 10. – Art. №1115.

21. Jelil R.A. A Review of Low-Temperature Plasma Treatment of Textile Materials // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50. – P. 5913–5943.

22. Luo S., van Ooij W.J. Surface Modification of Textile Fibers for Improvement of Adhesion to Polymeric Matrices: A Review // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2002. – Vol. 16. – P. 1715–1735.

23. Desmet T., Morent R., Geyter N., Leys C., Schacht E., Dubruel P. Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review // Biomacromolecules. – 2009. – Vol. 10. – P. 2351–2378.

24. Nageswaran G., Jothi L., Jagannathan S. Plasma Assisted Polymer Modifications // Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – P. 95–127.

25. Inagaki N., Narushim K., Tuchida N., Miyazaki K. Surface Characterization of Plasma Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Film Surfaces // Journal of Polymer Science B: Polymer Physics. – 2004. – Vol. 42. – P. 3727–3740.

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

26. Farris S., Pozzoli S., Biagioni P., Duo L., Mancinelli S., Piergiovanni L. The Fundamentals of Flame Treatment for the Surface Activation of Polyolefin Polymers – a Review // Polymer (Guildford). – 2010. – Vol. 51. – P. 3591–3605.

27. Kim J.G., Choi I., Lee D.G., Seo I.S. Flame and Silane Treatments for Improving the Adhesive Bonding Characteristics of Aramid/Epoxy Composites // Composite Structures. – 2011. – Vol. 93. – P. 2696–2705.

28. Властивості епоксидної смоли [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/plastics/guide/epoxy-resin>

29. Властивості затверджувача [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://en.wikipedia.org/wiki/PEPA>

30. Властивості склотканини [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://en.wikipedia.org/wiki/Fiberglass>

					БР 2726.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40