

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»**

**Покращення технології з'єднання між
термопластичними та реактопластичними
полімерами/Improving the bonding technology
between thermoplastic and thermoset polymers**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМ-41
Ковтунік Віталій Олександрович

(підпис)

Керівник:
к.т.н., доцент
Мельничук Микола Дмитрович

(підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту
«__» _____ 20__ р.
к.т.н., професор
Гарант освітньої програми:
Кашидський Віталій Павлович

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: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

Імбірович Н.Ю.

« 10 » травня 2026 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Ковтушкі Віталій Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Покращення технології з'єднання між термостабільними та реактоздатними полімерами»

керівник роботи Мельничук М.Я., к.т.н., доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від « 31 » 12 2025 року № 540/01-20

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи « 10 » 05 2026 р.

3. Вихідні дані до роботи конструктивний РЕЕК (ромеодікети) композити вуглецевого волокна, кристалізовані полімери покриття

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вопр, розділ 1: Аналіз чинних розробок термостабільних та реактоздатних полімерів; розділ 2: матеріали та методи дослідження; розділ 3: результати досліджень, висновки

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

слайд 1: фото розробки - 1 лист ф. А4; слайд 2: креслення кристалізованого РЕЕК; слайд 3, 4 - результати поверхневої профілометрії та результати електрич. - 2 листи ф. А4; слайд 5: результати рентгенівської дифракційної спектроскопії - 1 лист ф. А4; 6-7 слайд - результати оптичного тесту та SEM-дослідження - 2 листи ф. А4; 8 слайд - результати шорсткості поверхні зразків - 1 лист ф. А4; 9 - результати електрич. та крошкості кута розсіювання - 1 лист ф. А4; слайд 10: висновки - 1 лист ф. А4

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1. 1001р	Шинковець С.В. доцент	03. 01. 2026	26. 01. 2026

7. Дата видачі завдання «03» 01 2026 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1	Вступ: 1 розділ; 2 мисл р. АС	13. 02. 2026	Виконано
2	Розділ 2, розділ 3, 4 мисл р. АС	24. 03. 2026	Виконано
4	Висновки, 4 мисл р. АС	01. 04. 2026	Виконано

Здобувач вищої освіти

Б.О. Коваленко
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

М.В. Мельник
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Ковтунік В. О. Покращення технології з'єднання між термопластичними та реактопластичними полімерами

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

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з таких розділів аналіз сучасних досліджень термопластичних та реактопластичних полімерів, матеріали та методи дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

У бакалаврській роботі досліджено способи підвищення адгезії між поліефірефіркетеном (РЕЕК) та епоксидними матеріалами. Проведено аналіз сучасних методів модифікації поверхні РЕЕК та розроблено підхід до формування функціонального міжфазного шару для покращення адгезійної взаємодії. Оцінювання ефективності запропонованого підходу здійснено із застосуванням методів профілометрії, вимірювання контактного кута змочування та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Отримані результати можуть бути використані під час розроблення високоміцних полімерних композитів для інженерних та аерокосмічних застосувань.

Ключові слова: РЕЕК, епоксидна смола, адгезія, модифікація поверхні, міжфазний шар, PGMA, полімерні композити.

					БР 1026.00.00.000 ПЗ				
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					
Розробив		Ковтунік			Покращення технології з'єднання між термопластичними та реактопластичними полімерами	Літ.	Арк.	Акрушів	
Перевірив		Мельничук					3	64	
						Луцький НТУ, каф. М, гр. ПМ-41			
Н. Контр		Мисковець							
Затв.		Імбірович							

ANNOTATION

Kovtunik V. O. Improvement of Joining Technology Between Thermoplastic and Thermosetting Polymers

Bachelor's qualification thesis in the Educational Program "Materials Science", Specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2026.

The bachelor's thesis consists of the following sections: analysis of current research on thermoplastic and thermosetting polymers, materials and research methods, analysis of research results, and conclusions.

The thesis investigates methods for improving adhesion between polyetheretherketone (PEEK) and epoxy materials. An analysis of modern PEEK surface modification techniques was carried out, and an approach for forming a functional interfacial layer to enhance adhesive interaction was developed. The effectiveness of the proposed approach was evaluated using profilometry, contact angle measurements, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The obtained results can be applied in the development of high-performance polymer composites for engineering and aerospace applications.

Keywords: PEEK, epoxy resin, adhesion, surface modification, interfacial layer, PGMA, polymer composites.

					БП 1026.00.00.000 ПЗ	Арк.
						4
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ТА РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	8
1.1. Полімерна адгезія.....	8
1.2. Адгезійні матеріали	12
1.3. Інтерфейс РЕЕК–епоксид	18
1.4. Об’єкт та мета дослідження	24
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	26
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	26
2.2. Методика приготування зразків	26
2.3. Методика оцінювання реакції тужавіння епоксиду	31
2.4. Методика вимірювання топографії поверхні (профілометрія).....	33
2.5. Методика вимірювання крайового кута змочування.....	34
2.6. Методика визначення адгезії	35
2.7. Методика проведення мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та рефлектометрія	36
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	38
3.1. Результати приготування поверхні зразків	38
3.2. Результати досліджень вуглецеволокнистих армованих термопластиків.....	46
ВИСНОВКИ.....	59
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	62
ДОДАТКИ	

ВСТУП

Сучасний розвиток інженерних матеріалів значною мірою пов'язаний із широким використанням полімерів, зокрема термопластичних і термореактивних. Водночас однією з ключових проблем залишається забезпечення надійного з'єднання між такими матеріалами. Це обумовлено відмінностями їхньої хімічної природи та фізичних властивостей, що ускладнює формування міцного адгезійного контакту.

Особливу увагу привертає поліетеретеркетон (PEEK) – високотехнологічний термопласт, який відзначається високою механічною міцністю, термостійкістю та стійкістю до агресивних середовищ. Завдяки цим властивостям він знаходить застосування в аерокосмічній галузі, де може використовуватися як альтернатива металам, а також у біомедичній сфері, зокрема для виготовлення імплантів і протезів.

Разом із тим, використання PEEK у складі багатокомпонентних систем обмежується його низькою поверхневою енергією, що негативно впливає на адгезію з іншими матеріалами, зокрема епоксидними покриттями. Це створює необхідність пошуку ефективних методів модифікації його поверхні.

Одним із найбільш ефективних підходів до підвищення адгезійних властивостей PEEK є активація його поверхні шляхом фізичних або хімічних методів. Такі методи спрямовані на зміну як морфології поверхні, так і її хімічного складу. Зокрема, обробка плазмою дозволяє створити активні радикальні центри та ввести кисневмісні функціональні групи, що значно підвищує полярну складову поверхневої енергії. Це, у свою чергу, покращує змочуваність матеріалу та сприяє утворенню міцніших міжфазних зв'язків з адгезивами.

Іншим перспективним методом є хімічне травлення, яке може застосовуватися як самостійно, так і в поєднанні з плазмовою обробкою. Такий комбінований підхід дозволяє не лише функціоналізувати поверхню,

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

але й сформувати мікро- та нанорельєф, що додатково підсилює механічну складову адгезії. Важливою перевагою цих методів є можливість контролю ступеня модифікації шляхом варіювання параметрів обробки, таких як час, температура або склад реакційного середовища.

Крім того, значний інтерес викликають методи прищеплення функціональних полімерів до поверхні РЕЕК. У цьому випадку на поверхні формуються шари, які містять реакційноздатні групи, здатні вступати в хімічну взаємодію з адгезивом. Такий підхід дозволяє суттєво підвищити міцність адгезійного з'єднання без значного впливу на об'ємні властивості матеріалу.

Не менш важливим є розуміння впливу параметрів поверхні на механізм руйнування адгезійного контакту. Зокрема, перехід від адгезійного до когезійного руйнування свідчить про ефективність модифікації поверхні та високу якість з'єднання. Це є ключовим критерієм в оцінюванні ефективності різних методів обробки.

Таким чином, підвищення адгезійних властивостей РЕЕК є складною багатофакторною задачею, яка потребує комплексного підходу. Поєднання фізичних і хімічних методів модифікації поверхні відкриває широкі можливості для створення надійних адгезійних з'єднань у сучасних інженерних застосуваннях, що є особливо важливим для високонавантажених і відповідальних конструкцій.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ТА РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ

У цьому розділі наведено огляд літературних джерел, присвячених адгезії між поліефірефіркетеном (РЕЕК) та епоксидними матеріалами. Розглянуто три основні напрями: полімерну адгезію як явище, характеристику матеріалів, використаних у роботі, а також аналіз сучасних досліджень, присвячених інтерфейсу РЕЕК–епоксид. Останній підрозділ включає огляд методів обробки поверхні РЕЕК, зокрема атмосферної плазми, ультрафіолетового опромінення та механічної абразії [1, 2].

1.1. Полімерна адгезія

Адгезія в матеріалознавстві полімерів визначається як взаємодія між двома різнорідними поверхнями на межі розділу, що здійснюється за рахунок міжатомних і міжмолекулярних сил [1, 2]. Натомість когезія описує взаємодію між поверхнями одного й того ж матеріалу. Адгезиви є класом матеріалів, призначених для з'єднання різних поверхонь шляхом адгезійної взаємодії.

Покриття, у свою чергу, є підкатегорією адгезивів, які наносяться на одну підкладку з функціональною або декоративною метою. Використання адгезійних з'єднань є привабливим підходом, оскільки дозволяє уникнути руйнівних термічних або механічних процесів, характерних для традиційних методів зварювання та механічного кріплення [3, 4].

На рисунку 1.1 зображено механічну адгезію між двома підкладками, що демонструє принцип фізичного зчеплення поверхонь [12, 14].

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 1.1 – Зображення механічної адгезії між двома субстратами.

Важливим напрямом у науці про адгезію є розроблення теоретичних моделей, які пояснюють механізми цього явища. На сьогодні не існує єдиної універсальної теорії, яка б охоплювала всі можливі механізми адгезії. Проте в науковій літературі сформувався консенсус щодо існування приблизно трьох–п’яти основних механізмів адгезії [1, 3].

Першим із них є механічна адгезія, яка полягає у фізичному зчепленні адгезиву з підкладкою, що часто порівнюється із з’єднанням елементів пазла (рисунок 1.1) [2, 4]. Другим механізмом є молекулярна (або специфічна) адгезія, яка передбачає утворення первинних (ковалентних) зв’язків або вторинних (зокрема водневих) зв’язків між адгезивом і підкладкою [5]. Третім механізмом є дія міжмолекулярних сил притягання, таких як сили Ван дер Ваальса (дисперсійні) або полярні взаємодії [3, 6]. Окремо виділяють випадок взаємопроникнення полімерів, який відрізняється тим, що рушійною силою є термодинамічні процеси, а не механічне зчеплення. Варто зазначити, що в реальних системах часто одночасно реалізується кілька механізмів адгезії.

Існує низка методів, які дозволяють оцінити як якість адгезійного з’єднання, так і здатність підкладки до взаємодії з адгезивом відповідно до термодинамічної теорії адгезії. Під час аналізу поверхні основними питаннями є: яка поверхнева енергія доступна для утворення зв’язків, яка

топографія поверхні (шорсткість), а також які реакційно здатні групи присутні на поверхні.

Поверхнева енергія може бути визначена шляхом вимірювання контактного кута (WCA), коли крапля рідини наноситься на поверхню, а кут змочування фіксується за допомогою камери [7, 9]. Менший контактний кут відповідає вищій поверхневій енергії та кращій змочуваності [8]. Використання полярних і неполярних рідин (наприклад, води та формаміду) дозволяє розділити складові поверхневої енергії.

Топографія поверхні досліджується за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM). Ці методи дозволяють отримати зображення поверхні, виявити наявність піків, западин, порожнин або зон деламінації. AFM також дає змогу кількісно оцінити площу поверхні та її шорсткість.

Для аналізу хімічного складу поверхні застосовуються SEM та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS). Якщо SEM дозволяє отримати приблизну інформацію про елементний склад, то XPS є значно точнішим методом, який дає змогу досліджувати верхні шари матеріалу товщиною 5...10 нм і визначати типи хімічних зв'язків [10].

Для безпосереднього вимірювання адгезії використовуються механічні методи випробувань. Руйнування адгезійного з'єднання може відбуватися за двома механізмами: адгезійним (відшарування на межі розділу) або когезійним (руйнування в об'ємі матеріалу). Когезійне руйнування свідчить про високу міцність адгезійного контакту.

Серед методів випробувань важливе місце займає peel test, за якого стрічка відривається від покритої поверхні, що дозволяє оцінити якість адгезії [8, 11]. Іншим методом є lap shear test, у якому визначається міцність з'єднання на зсув шляхом розтягування зразка [11, 12].

Вивчення явища адгезії почалося ще в давнину з використанням клеїв на основі природних матеріалів, зокрема тваринних жирів [13, 17]. У IV

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

тисячолітті до н.е. в Азії та на Близькому Сході застосовували смоли та бітум для герметизації суден [14]. Подальший розвиток відбувався повільно до індустріальної епохи, після чого значний прогрес був досягнутий із появою синтетичних полімерів у XX столітті [10, 13,15].

Подальший розвиток полімерної адгезії у XX–XXI століттях пов'язаний із глибшим розумінням фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу фаз. Зокрема, значну увагу приділяють термодинамічному аспекту адгезії, який базується на мінімізації вільної поверхневої енергії системи. Відповідно до цієї концепції, ефективне зчеплення можливе лише за умови достатнього змочування підкладки адгезивом, що забезпечує максимальний контакт між фазами та сприяє реалізації міжмолекулярних взаємодій [12].

Важливу роль у формуванні адгезійного контакту відіграє також дифузійний механізм, характерний переважно для полімерних систем. У цьому випадку макромолекули адгезиву і субстрату здатні проникати одна в одну з утворенням так званого міжфазного шару. Товщина такого шару може варіюватися від кількох нанометрів до мікрометрів і суттєво впливає на механічні властивості з'єднання. Дифузія особливо ефективна для термопластичних полімерів, які мають достатню рухливість ланцюгів[4, 16].

Окрім цього, важливим фактором є наявність залишкових напружень, що виникають у процесі затвердіння або охолодження адгезиву. Такі напруження можуть знижувати ефективність адгезії, спричиняючи мікротріщини або деламінацію. Тому під час розробки адгезійних систем важливо враховувати коефіцієнти теплового розширення матеріалів та умови їх експлуатації [8, 15].

Суттєвий вплив на адгезійні властивості мають також зовнішні чинники, такі як температура, вологість, хімічно агресивні середовища та ультрафіолетове випромінювання. Наприклад, підвищена вологість може призводити до гідролізу зв'язків або зниження поверхневої енергії, що

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

погіршує змочуваність. УФ-випромінювання, у свою чергу, може викликати деградацію полімерної матриці[6, 11].

Для підвищення адгезії широко застосовуються методи модифікації поверхні, зокрема плазмова обробка, коронний розряд, хімічне травлення або нанесення праймерів. Ці методи дозволяють змінити хімічний склад поверхні, збільшити її енергію та створити активні функціональні групи, що сприяють утворенню міцніших зв'язків [7, 14].

У сучасних дослідженнях особливу увагу приділяють наноструктурованим матеріалам і біоінспірованим системам адгезії. Наприклад, створення поверхонь, що імітують структуру лап гекона, дозволяє досягати високої адгезії без використання традиційних клеїв. Такі підходи відкривають нові перспективи для застосування в мікроелектроніці, медицині та робототехніці [9, 18].

1.2. Адгезійні матеріали

Епоксидні смоли

Епоксидні смоли широко використовуються як конструкційні адгезиви та покриття, зокрема в аерокосмічній галузі. Вони характеризуються високою адгезійною здатністю, доступністю, технологічністю та механічною міцністю.

Реакція епоксидування була вперше описана професором Київського політехнічного інституту Миколою Прилежаєвим у 1909 році, а в 1934 році було запатентовано метод синтезу поліамінів шляхом реакції амінів з епоксидами [16, 17]. До кінця 1940-х років було усвідомлено широкий потенціал застосування цих матеріалів як універсальних адгезивів [18].

На найпростішому рівні, епоксидна смола – це будь-який низькомолекулярний преполімер, який містить більше однієї епоксидної функціональної групи. Однією з найпоширеніших епоксидних смол,

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

показаною на рисунку 1.2, є дигліцидиловий ефір бісфенолу А (DGEBA). Ця преполімерна смола виробляється шляхом О-алкілування бісфенолу А з використанням епіхлоргідрину. В'язкість олігомеру DGEBA можна регулювати, збільшуючи молекулярну масу додаванням надлишку бісфенолу А залежно від бажаного застосування (виготовлення прес-форм, напилення тощо) .

Додаткові функціональні групи, такі як фтор- або кремнійвмісні групи, можуть бути додані до епоксидної смоли для посилення таких властивостей, як хімічна або ультрафіолетова стійкість

На рисунку 1.2 наведено хімічну структуру епоксидної смоли типу DGEBA [19].

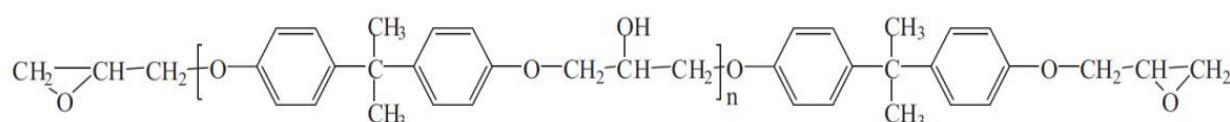


Рисунок 1.2 – Хімічна структура епоксидної смоли типу DGEBA

У незатверділому стані епоксидні смоли не мають достатніх механічних властивостей. Після введення затверджувача утворюється тривимірна зшита структура.

На рисунку 1.3 показано реакцію тверднення між епоксидною смолою та аміним твердником [20].

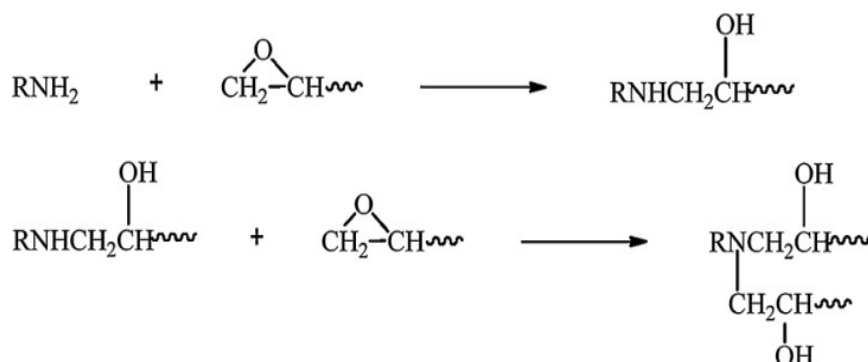


Рисунок 1.3 – Реакція тверднення між епоксидною смолою та аміним твердником

Процес тверднення може відбуватися за кімнатної або підвищеної температури. Після затвердіння епоксидні смоли характеризуються високою

термічною стабільністю (до 300°C) та здатністю до утворення міцних зв'язків із підкладкою [14].

Властивості затверділих епоксидних систем значною мірою визначаються типом твердника, співвідношенням компонентів та умовами тверднення. Найбільш поширеними є амінні, ангідридні та фенольні твердники, кожен із яких формує специфічну мережеву структуру полімеру. Амінні твердники забезпечують високу швидкість реакції та формування жорстких тривимірних структур, тоді як ангідридні системи характеризуються кращою термостійкістю та нижчим рівнем внутрішніх напружень. Вибір твердника є критичним фактором, що впливає на кінцеві експлуатаційні характеристики матеріалу[4, 19].

Ступінь зшивання полімерної сітки безпосередньо визначає механічні властивості епоксидного матеріалу, зокрема модуль пружності, міцність на розтяг та ударну в'язкість. Високий ступінь зшивання забезпечує підвищену жорсткість і термостійкість, однак може призводити до крихкості. З метою покращення тріщиностійкості та ударної міцності до складу епоксидних систем часто вводять модифікатори, такі як каучуки, термопластичні полімери або нанонаповнювачі [12].

Значний інтерес становлять наномодифіковані епоксидні композити, у яких використовуються наночастинки (наприклад, наноглини, оксиди металів або вуглецеві нанотрубки). Такі добавки дозволяють підвищити механічну міцність, зносостійкість, термостабільність та бар'єрні властивості матеріалу навіть за низьких концентраціях наповнювача. Важливим аспектом є рівномірний розподіл наночастинок у полімерній матриці, оскільки агрегація може негативно впливати на властивості [7, 10].

Адгезійні характеристики епоксидних смол значною мірою залежать від підготовки поверхні підкладки. Для досягнення максимальної адгезії необхідно забезпечити чистоту поверхні, оптимальну шорсткість і наявність активних функціональних груп. Методи підготовки включають механічну

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

обробку (шліфування, піскоструминну обробку), хімічне очищення, а також фізичну активацію поверхні (плазмова або коронна обробка). Належна підготовка поверхні дозволяє значно підвищити міцність адгезійного з'єднання [4].

Важливим параметром є також товщина адгезійного шару. Надто тонкий шар може не забезпечити достатнього змочування та компенсації нерівностей поверхні, тоді як занадто товстий шар може призводити до накопичення внутрішніх напружень і зниження міцності з'єднання. Оптимальна товщина визначається типом системи та умовами навантаження.

Епоксидні адгезиви широко застосовуються для з'єднання металів, композитів, кераміки та полімерів. У конструкційних застосуваннях вони забезпечують рівномірний розподіл навантаження, що є суттєвою перевагою порівняно з механічними кріпленнями. Крім того, вони можуть виконувати функцію герметизації та захисту від корозії [17].

Незважаючи на численні переваги, епоксидні смоли мають і певні обмеження. До них належать крихкість, чутливість до ударних навантажень, а також обмежена стійкість до тривалого впливу вологи та ультрафіолетового випромінювання. Для подолання цих недоліків активно розробляються нові композиційні системи та методи модифікації [9, 14].

Поліарилефіркетони (РЕЕК)

Підкладка, використана в цьому проєкті, виготовлена з РЕЕК належить до класу високоефективних термопластів, відомих як РАЕК (поліарилетеркетони). За визначенням, РАЕК — це полімери, основний ланцюг яких містить чергування кетонних та етерних груп, розділених паразаміщеними арильними групами [15]. Полімери РАЕК називаються відповідно до їхньої унікальної послідовності етерних і кетонних груп, де РЕК позначає просту повторювану схему типу АВ. У випадку РЕЕК повторювана ланка містить дві ароматичні етерні групи, за якими слідує одна

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

ароматична кетонна група (рисунок 1.4). До інших комерційно доступних РАЕК належать РЕКК, РЕЕКК та РЕКЕКК. Кількість і послідовність етерних і кетонних груп впливають на термічні та механічні властивості полімеру.

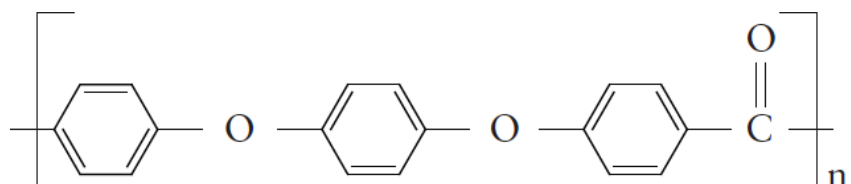


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення РЕЕК

Вищий вміст кетонних груп відносно етерних призводить до формування більш жорсткого полімеру з підвищеною термічною стабільністю. Для РЕЕК температура склування становить 143°C, тоді як для РЕКК – 163°C [15]. Наявність високоенергетичних зв'язків у головному ланцюзі полімеру, а особливо висока ароматичність, зумовлює дуже високу термічну стабільність РАЕК порівняно з іншими термопластами [15]. Хоча РАЕК є привабливими матеріалами для високотемпературних застосувань, їхні високі температури плавлення ускладнюють переробку.

РЕЕК вперше було синтезовано в лабораторіях Imperial Chemical Industries у 1978 році методом нуклеофільної поліетерифікації [16]. Зокрема, 4,4-дифторбензофенон (DFB) реагує з динатрієвою сіллю гідрокінону (HQ) у полярному апротонному розчиннику. Карбонат кальцію використовується для депротонування HQ (рисунок 1.5).

Як високотемпературний розчинник зазвичай застосовують дифенілсульфон, що дозволяє проводити реакцію за температури близько 320°C, яка наближена до температури плавлення РЕЕК. Кінцевий продукт необхідно очищати від залишків дифенілсульфону та фториду кальцію за допомогою ацетону та води відповідно [15]. Більшість виробництва РЕЕК базується на цьому методі, однак нещодавні дослідження продемонстрували

можливість синтезу через електрофільний процес, що повністю усуває утворення фторидних відходів [17].

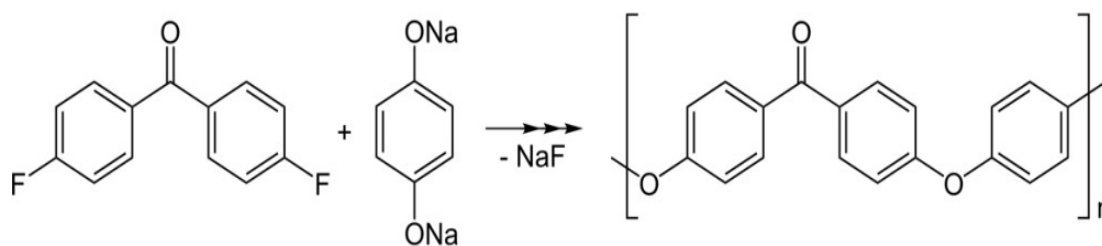


Рисунок 1.5 –Схема реакції для виробництва PEEK з DFB та HQ

З температурою плавлення 343°C , PEEK потребує більш спеціалізованих методів переробки, ніж типові термопластичні полімери. Його можна формувати методом лиття під тиском або екструзії за умови використання потужних нагрівальних систем.

Останні дослідження показали можливість 3D-друку PEEK методом моделювання методом наплавлення (FDM) [18]. Для з'єднання PEEK застосовують такі методи зварювання, як тертя з перемішуванням, гарячі плити та ультразвукове зварювання ближнього поля, однак ці технології потребують значних енергетичних витрат для досягнення необхідних температур [19]. Крім того, PEEK може оброблятися за допомогою CNC-обладнання.

Напівкристалічний PEEK характеризується високою міцністю на розтяг (~ 110 МПа) та відмінною зносостійкістю [15]. Водночас висока вартість виробництва стимулює прагнення до досягнення високих експлуатаційних характеристик за мінімального використання матеріалу.

У зв'язку з цим було розроблено широкий спектр композитів, у яких PEEK виступає як термопластична матриця [20]. Зазвичай такі композити армовані безперервними вуглецевими волокнами для зниження маси та підвищення міцності і виготовляються методом розплавного компаундування. Метою цього процесу є забезпечення щільного контакту та хорошого змочування між матрицею і волокнами, а також ізотропної

орієнтації волокон для мінімізації пористості. Деталі таких технологій часто є комерційною таємницею. Альтернативно, менш міцні композити можуть виготовлятися з використанням скляних волокон.

Композити на основі РЕЕК мають особливе значення для аерокосмічної галузі, де експлуатаційні характеристики матеріалів є критично важливими [21]. Порівняно з термореактивними композитами, такими як епоксидні або поліефірні смоли, композити на основі РЕЕК демонструють кращі механічні властивості, меншу густину та вищу хімічну стійкість до авіаційного палива та вихлопних газів [15]. Вони застосовуються у виробництві паливних баків, обтічників та радіопрозорих обтічників (радомів). Литі під тиском композити РЕЕК, армовані вуглецевими або скляними волокнами, використовуються в конструкціях таких літаків, як Airbus A380 та Boeing 777, забезпечуючи хімічну стійкість, вогнестійкість, електроізоляцію та зниження маси порівняно з металами або термореактивними матеріалами.

Водночас РЕЕК характеризуються відносно низькою стійкістю до ультрафіолетового випромінювання порівняно з іншими високотемпературними термопластами, такими як PPS, тому їх рідко використовують для зовнішніх елементів літальних апаратів. У зв'язку з цим зростає інтерес до розробки захисних покриттів для РЕЕК, які виконують бар'єрну функцію щодо УФ-випромінювання.

1.3 Інтерфейс РЕЕК–епоксид

Термопластичні полімери є особливо складними матеріалами для нанесення адгезивних покриттів через їхню низьку поверхневу енергію, і РЕЕК не є винятком [12]. Завдяки своїй унікальній хімічній стійкості та зносостійкості, РЕЕК не дуже добре підходить для традиційних методів з'єднання, таких як зварювання, а базові методи підвищення механічної

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

адгезії, наприклад механічне шорсткування, можуть бути недостатніми. Використання композитів на основі РЕЕК, що містять вуглецеві або скляні волокна, ще більше ускладнює проблему, оскільки грубі методи покращення адгезії можуть пошкодити волокна та спричинити деламінацію [12].

Існують дві основні стратегії підвищення адгезії до поверхні РАЕК та термопластів загалом. Перша полягає у підвищенні механічної адгезії шляхом збільшення площі поверхні, доступної для контакту з адгезивом [16]. Зазвичай це досягається шляхом піскоструменевої обробки, шліфування або полірування підкладки перед нанесенням адгезиву, або за допомогою хімічних травників, які частково розчиняють полімер [13].

Друга, більш ефективна стратегія підвищення адгезії полягає у хімічній модифікації поверхні підкладки з метою введення реакційно здатних груп, які можуть утворювати зв'язки з адгезивом. Зазвичай це досягається шляхом підведення великої кількості енергії до поверхневого шару підкладки, що призводить до розриву полімерних ланцюгів та утворення кисневмісних функціональних груп [4, 6]. Інші сучасні підходи спрямовані на введення нових функціональних груп на поверхню РЕЕК шляхом прищеплення реакційно здатних полімерів [7, 18].

Методи коронного розряду та плазмової обробки передають енергію до підкладки у вигляді електронів та іонів відповідно. Зазвичай ці процеси проводяться в середовищі, збагаченому киснем, щоб поверхневі радикали утворювали кисневмісні функціональні групи. Під час проведення таких процедур необхідно бути обережним, щоб не пошкодити об'єм полімеру, оскільки це може призвести до погіршення механічних властивостей, а також вплинути на волокна, розташовані під поверхнею композиту [12].

Першим дослідженням, яке слід розглянути у сфері модифікації поверхні РЕЕК для підвищення адгезії, є робота Hallmann та співавторів, присвячена покращенню адгезійних властивостей РЕЕК за допомогою попередньої обробки поверхні [9]. З метою створення простого та

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

економічно ефективного методу модифікації поверхні стоматологічних імплантів із РЕЕК для покращення адгезії з біосумісними адгезивами, дослідники застосували комбіновану техніку піскоструминної обробки та хімічного травлення. Вони дослідили різні розміри абразивних частинок для повітряного абразивного оброблення, використовуючи оксид алюмінію та оксид алюмінію, покритий кремнеземом, після чого здійснювали хімічну модифікацію за допомогою розчину пероксиду водню та сірчаної кислоти (так званий розчин «піранья») протягом 30 секунд.

Було встановлено, що підкладки РЕЕК, які піддавалися як абразивній обробці, так і хімічному травленню, демонстрували значно вищу міцність адгезійного з'єднання в умовах розтягування з термореактивними адгезивами порівняно з підкладками, обробленими лише розчином «піранья». Цей результат свідчить про те, що збільшення площі поверхні, досягнуте завдяки механічній обробці, відіграє важливу роль у підвищенні адгезії, підтверджуючи механічну теорію адгезії.

Також було відзначено, що необроблена підкладка РЕЕК не формувала вимірюваного з'єднання з адгезивом, тоді як підкладка, оброблена лише хімічно, утворювала слабе адгезійне з'єднання (~11,8 МПа). Це може свідчити про те, що розчин «піранья» індукує певну хімічну активність поверхні, хоча аналіз методом XPS показав значне зменшення вмісту кисню на поверхні після обробки.

Zhang та співавтори запропонували метод покращення адгезії між РЕЕК та епоксидом шляхом попереднього прищеплення реакційного полімеру PGMA до поверхні РЕЕК перед нанесенням епоксидного шару [7]. Їхній підхід базується на використанні бензофенонових структурних елементів у РЕЕК, які утворюють вільні радикали під дією ультрафіолетового випромінювання певної довжини хвилі [7]. Після УФ-активації підкладки дослідники вводили мономер гліцидилметакрилату (GMA), який зв'язувався з радикальними центрами, утворюючи прищеплені

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						20
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

структури PGMA. Було підтверджено, що цей процес дозволяє функціоналізувати не лише поверхневий шар, а й декілька підповерхневих шарів PEEK, що було встановлено методом XPS. Запропонований метод дозволив підвищити міцність адгезійного з'єднання з епоксидом у 6–7 разів у випробуваннях на зсув. Водночас можливим недоліком є пошкодження підкладки внаслідок інтенсивного УФ-опромінення, що може знижувати механічні властивості матеріалу.

Дослідницька група [14] опублікувала результати своєї роботи, виходячи з того, що плазмова обробка (зокрема традиційна плазма за зниженого тиску) є ефективним методом модифікації поверхні. Відомо, що цей метод забезпечує стабільне введення кисневмісних функціональних груп у поверхню термопластичних полімерів [5]. Метою дослідження було оцінити ефективність атмосферної плазмової обробки, яка, за їхнім припущенням, могла забезпечити подібний результат за допомогою простішого обладнання без необхідності використання вакууму.

За результатами вимірювання контактних кутів було встановлено, що атмосферна плазма значно підвищує поверхневу енергію PEEK (рисунок 1.6), зокрема її полярну складову.

Дослідники [12] прагнули відмовитися від використання вакуумної плазмової обробки з метою спрощення процесу підготовки поверхні PEEK до адгезійного з'єднання. Замість атмосферної плазми, яка потребує більш щільного плазмового середовища, вони застосували коронний розряд. У цьому методі поблизу поверхні підкладки створюється низькотемпературний коронний розряд, який індукуює утворення кисневих і азотовмісних функціональних груп.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

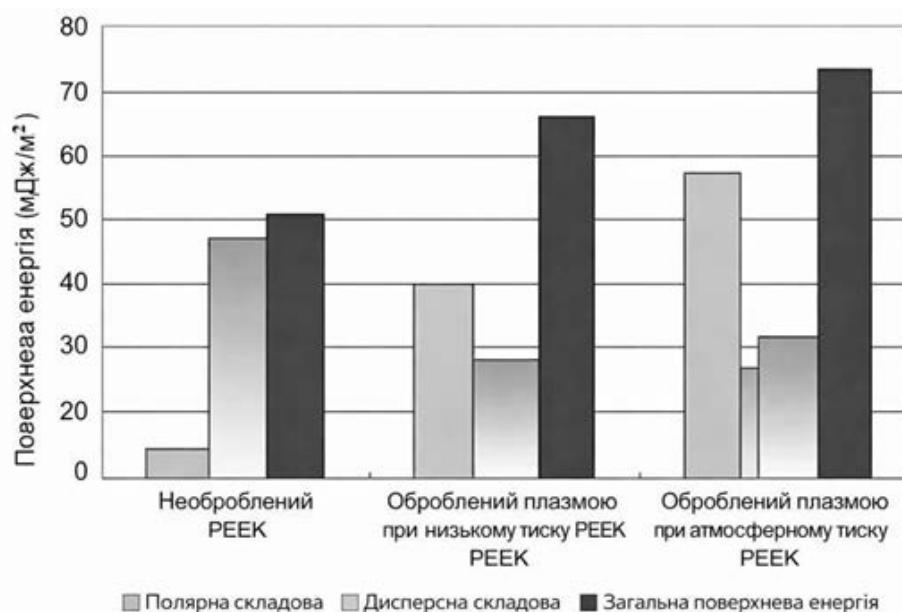


Рисунок 1.6 – Результати поверхневої енергії для підкладок PEEK з різними плазовими обробками

У межах експерименту було використано різні гази як джерело коронного розряду для оцінки їх ефективності після обробці PEEK. Аналіз поверхні методом XPS показав, що значна частина карбонільних зв'язків, присутніх у структурі полімеру, перетворюється на карбоксилатні групи, що може пояснювати механізм окиснення поверхні.

У підсумку дослідники дійшли висновку, що коронна обробка є порівнянною за ефективністю з плазмовою обробкою за зниженого тиску з точки зору зменшення контактного кута та підвищення адгезії з епоксидними матеріалами. Водночас жоден із методів суттєво не змінював топографію поверхні підкладки. Було також встановлено, що ефект підвищення поверхневої енергії після коронної обробки не зберігається довше ніж 90 днів, на відміну від плазмової обробки, що свідчить про обмежену довготривалу ефективність цього методу.

Mathieson і Bradley запропонували інший підхід до окиснення поверхні PEEK, застосувавши метод ультрафіолетово-озонної (UVO) обробки, який раніше використовувався для вовняних волокон [13]. Цей метод базується на

використанні ультрафіолетового випромінювання з довжинами хвиль 185 і 254 нм, яке здатне утворювати озон з атмосферного кисню, а також розщеплювати молекули озону з утворенням активних кисневих радикалів, що взаємодіють із поверхнею матеріалу [14].

Дослідники встановили, що UVO-обробка є дуже ефективною для підвищення вмісту кисню на поверхні PEEK, збільшуючи його з приблизно 12% (що відповідає стехіометрії) до майже 30% після 10 хвилин обробки.

За допомогою XPS було виявлено спектральний сигнал, відсутній у контрольних зразках, який дослідники пов'язали з утворенням карбоксилатних груп, що узгоджується з результатами [13]. Було зроблено висновок, що UVO-обробка є ще однією ефективною альтернативою плазмовій обробці в умовах зниженого тиску, забезпечуючи подібне покращення адгезії, оцінене методом випробування на зсув.

Дослідження [21], яке поєднує хімічні та плазмові методи окиснення поверхні з метою покращення остеоінтеграції протезів із PEEK. У цій роботі підкреслюються властивості PEEK, які роблять його придатним для медичних застосувань, зокрема висока температура склування, відмінна хімічна стійкість та механічні характеристики, подібні до кортикальної кістки.

Дослідники вивчали способи підвищення біосумісності матеріалу, використовуючи підходи, аналогічні методам підвищення адгезії. Спочатку застосовувалася плазмова обробка методом імплантації іонів у плазмі (РІІ) з використанням аргону, щоб уникнути забруднення зразка. Після цього поверхню травили пероксидом водню, припускаючи, що двоетапний процес дозволяє сформувати увігнуту мікроструктуру, сприятливу для росту клітин.

Ідея полягала в тому, що плазмова обробка спричиняє розрив полімерних ланцюгів і утворення окиснюваних радикалів, тоді як пероксид водню вибірково травить новоутворені ділянки, формуючи неоднорідну поверхню зі складним рельєфом (рисунок 1.7).

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

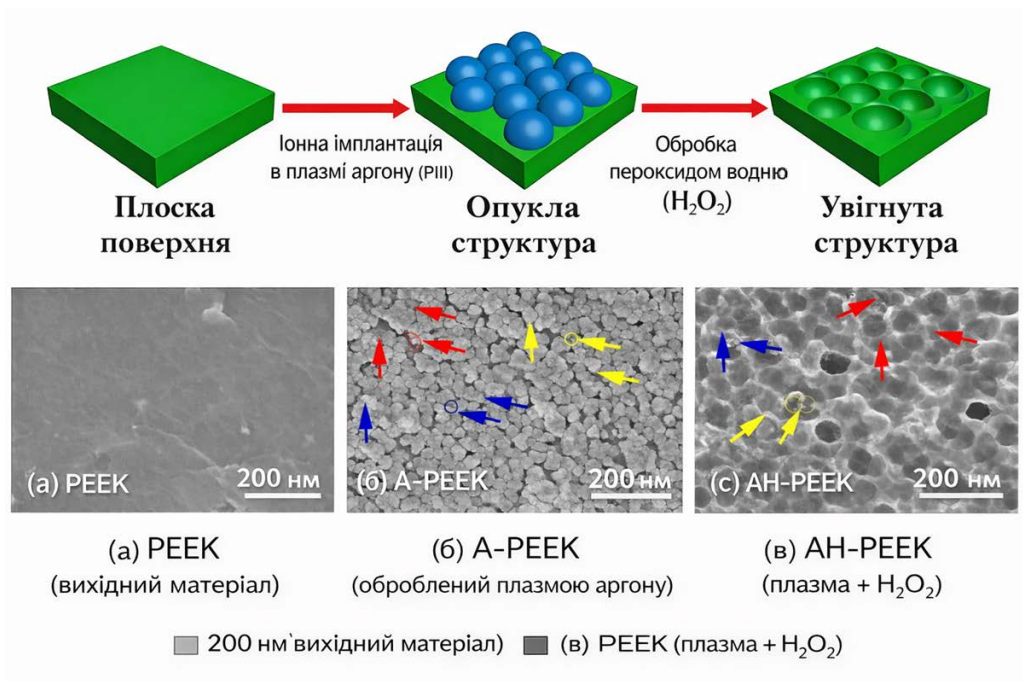


Рисунок 1.7 – Схематичне та SEM-зображення обробки аргонном РІІ та пероксидного травлення PEEK

1.4. Об'єкт та мета дослідження

Метою даної роботи є розроблення підходу до покращення адгезійної взаємодії між PEEK та епоксидними матеріалами шляхом формування функціонального міжфазного шару.

Для досягнення поставленої мети у роботі вирішуються такі завдання:

- дослідити існуючі методи підвищення адгезії термопластів;
- проаналізувати особливості взаємодії PEEK з епоксидними системами;
- розробити методику обробки поверхні PEEK;
- оцінити ефективність запропонованого підходу експериментальними методами.

Об'єктом дослідження є процес формування адгезійного з'єднання між термопластичними та термореактивними матеріалами.

Предметом дослідження є способи модифікації поверхні PEEK для підвищення його адгезійних властивостей.

У роботі запропоновано підхід, що передбачає комплексну обробку поверхні термопласту, яка включає механічну підготовку, хімічну активацію та нанесення реакційно-активного полімерного шару. Зокрема, використовується полі(гліцидилметакрилат), який формує тонкий шар із великою кількістю реакційно здатних груп, що забезпечують хімічну взаємодію з епоксидною матрицею.

Оцінювання ефективності модифікації проводиться із застосуванням сучасних методів дослідження поверхні, зокрема атомно-силової мікроскопії, вимірювання контактного кута та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, що дозволяє отримати комплексну інформацію про структуру та властивості міжфазного шару.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання запропонованого підходу для покращення адгезії в полімерних системах, що може бути корисним у різних галузях техніки, зокрема в авіаційній та медичній інженерії.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Основними матеріалами підкладок у цій роботі були напівкристалічний РЕЕК та композити вуглецевого волокна в матриці РЕЕК (РЕЕК/CF). Чистий матеріал РЕЕК використовувався у вигляді аркушів розміром 12×12×0,125 дюйма (30,48 × 30,48 × 0,3175 см.). РЕЕК/CF представлений у вигляді готових композитних пластин розміром приблизно 4×6×0,05 дюйма (10,16 × 15,24×0,127 см). Термореактивне полімерне покриття, що використовувалося в адгезійних експериментах, являло собою двокомпонентний епоксид: базовий компонент – 512х310, компонент-активатор – 910х533).

2.2 Методика приготування зразків

Для забезпечення однаковості між зразками та найефективнішого використання матеріалів вихідні матеріали РЕЕК та РЕЕК/CF були механічно оброблені у зразки розміром 3×1 дюйм та 2×1,5 дюйма відповідно (рисунк 2.1). Перед абразивним обробленням кожен зразок занурювали у склянку з ацетоном на 5...10 хвилин, після чого виймали та протирали насухо серветкою. Ця процедура очищення виконувалася насамперед для видалення забруднень, що могли потрапити під час фрезерування, та розчинення залишків мастила для прес-форм від виробника.

Після очищення одна з поверхонь кожної зразкової пластини піддавалася механічному абразивному обробленню, яке виконувало дві основні функції. По-перше, абразивне оброблення формує мікроструктурні особливості поверхні – кратери та канавки, що збільшують площу для адгезії до підкладки. По-друге, абразивний процес видаляє кілька нанометрів аморфного РЕЕК, оголюючи підповерхневі кристалічні ділянки. Покращені

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

механічні властивості кристалічного РЕЕК сприятимуть формуванню стійкого інтерфейсу під час введення реактивного полімеру.



Рисунок 2.1 — Зображення зразкових пластин РЕЕК (ліворуч) та РЕЕК/CF (праворуч); масштаб — лінійка.

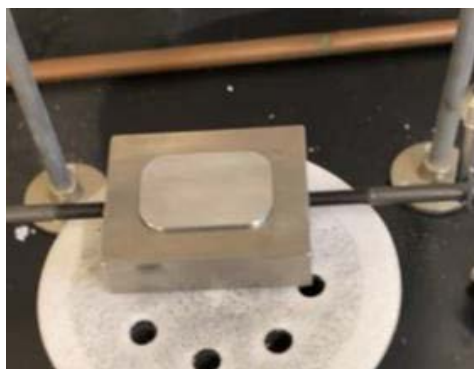
Абразивне оброблення для цього проєкту виконувалося за допомогою ексцентрикової шліфувальної машинки зі змінною швидкістю обертання від 4 000 до 12 000 коливань за хвилину. Шліфувальна машинка оснащувався 5-дюймовим абразивним диском із оксиду алюмінію зернистістю 180 одиниць, що замінювався після кожних 5 операцій.

Шліфувальна машинка компонувався таким чином, що зразкова пластина фіксувалася між абразивним диском та прикладеним навантаженням: диск вільно переміщувався по поверхні, тоді як рівномірно розподілений вантаж забезпечував постійний контактний тиск (рисунки 2.2...2.3).

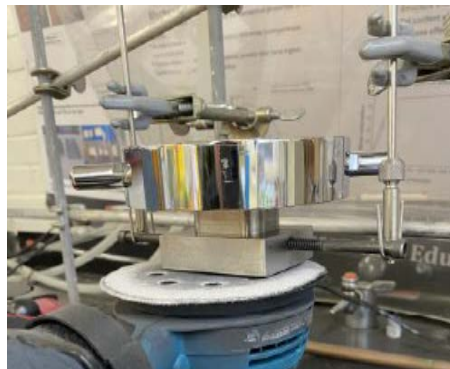
					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2.2 – Зображення зразка РЕЕК/СF та тримача зразка з нержавіючої сталі.



а



б

Рисунок 2.3 – Тримач зразків РЕЕК/СF для абразивного оброблення (а). Установка для абразивного оброблення з тримачем зразків та вантажем 3 кг (б).

Зразки оброблялися абразивом протягом встановленого часу (як правило, 15 секунд) за заданого контактного тиску та оберговій швидкості. Після шліфування кожен зразок протирали серветкою, змоченою ацетоном, до повного видалення видимого сміття. У випадку чорних зразків РЕЕК/СF

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

протирання тривало до тих пір, поки темне забруднення більше не переносилося на серветку.

З усіма зразками після завершення етапу абразивного оброблення поводитись з особливою обережністю, щоб уникнути будь-якого забруднення поверхні. Починаючи з цього моменту, зразки бралися лише стерильними інструментами або в рукавичках, торкаючись виключно країв пластин. Між процедурами зразки групувалися партіями по 6 штук та щільно загортались в алюмінієву фольгу для запобігання забрудненню.

Незважаючи на існування ряду методів підготовки поверхні РЕЕК до адгезивного склеювання, метою цієї роботи було виконання такої підготовки без використання спеціалізованого обладнання або шкідливих розчинників. Ця мета досягалася за допомогою процесу, розробленого наприкінці 1800-х років Генрі Джоном Горстманом Фентоном для окиснення виноградної кислоти. Фентон виявив, що перекис водню може бути каталізований солями двовалентного заліза з утворенням кисеньвмісних вільних радикалів. Припускаємо, що генерація таких радикалів забезпечить травлення та окиснення поверхні РЕЕК.

У цій роботі зразки РЕЕК та РЕЕК/CF травилися за такою процедурою. Після видалення абразивного сміття 6 зразкових пластин симетрично розміщувалися по внутрішній поверхні склянки. Друга склянка фіксувалася так, що плавала всередині першої, утримуючи зразки вертикально та зменшуючи об'єм рідини, необхідної для повного занурення зразків. Далі в склянку додавалися мішалка та водний розчин перекису водню для повного занурення зразкових пластин. За малої швидкості вмикалося перемішування, після чого в склянку додавалася невелика кількість сульфату заліза(II). Одразу після введення солі феруму розчин набував характерного «іржавого» вигляду та починав активно пінитися. Параметрами, що регулювалися, були концентрація перекису, концентрація каталізатора та час обробки; типова

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						29
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

операція травлення проводилася з використанням 6% водного розчину перекису водню та 2 мг/мл сульфату заліза.

Після процесу окиснення зразки очищалися від іржі та залишків окисника промиванням деіонізованою водою. Потім кожен зразок сушили у потоці азоту під тиском та загортали в алюмінієву фольгу. Зручним методом перевірки ефективності процедури слугував метод крайового кута змочування: успішне окиснення реєструвалося як різке зменшення кута. Після завершення тесту важливо було видалити вологу з зразка потоком азоту та знову загорнути його в алюмінієву фольгу.

Наступним важливим кроком у процесі адгезії було нанесення полімерної плівки на підкладку, яка надалі слугуватиме якорею для епоксиду. Основними полімерними матеріалами для цієї ролі були обрані кополімери, що містять гліцидилметакрилат (GMA).

У більшості експериментів полімерна плівка наносилася методом занурювального нанесення (dip coating). Порошкоподібний PGMA або інший кополімер розчиняли в розчиннику – як правило, хлороформі або ацетоні – за заданої концентрації. Розчини готувалися у центрифужних пробірках об'ємом 50 мл та енергійно струшувалися до повного розчинення полімеру (зазвичай протягом 30 хвилин). За типового занурювального нанесення 40 мл розчину полімеру поміщалося у склянку. Один зразок фіксувався на машині для занурювального нанесення та опускався у розчин зі швидкістю 270 мм/хв. Як тільки зафіксований край залишався над поверхнею розчину, напрямок руху змінювався і зразок витягувався зі склянки з тією ж контрольованою швидкістю. Після виймання зразок деякий час для висихав на повітрі. Після нанесенні з хлороформного розчину випаровування розчинника відбувалося майже миттєво; після використання ацетону процес міг тривати до 60 секунд. Після завершення занурювального нанесення зразки аналізувалися методом крайового кута змочування та загорталися в алюмінієву фольгу.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

У цій роботі використовувався двокомпонентний епоксид, який потрібно було готувати перед кожним нанесенням покриття. Відповідно до інструкцій виробника, рівні об'єми базового компонента та компонента-активатора необхідно було змішати та витримати за визначеною рецептурою. Для типового покриття 6...8 зразків готувалося 30 мл епоксидної композиції. 15 мл базового компонента і 15 мл активатора поміщалися до центрифужної пробірки об'ємом 50 мл, закривалися та енергійно струшувалися вручну близько 5 хвилин. Потім ємність поміщалася на вібраційну мішалку на 30...45-хвилинний індукційний час.

Відповідно до рекомендацій виробника, індукційний час 45 хвилин рекомендується за температури навколишнього середовища нижче 21°C, а 30 хвилин — за температур від 22°C до 28°C.

Партія з 6...8 оброблених зразків розміщувалася на листі ПЕТ-плівки на автоматичній машині для нанесення покриттів. Лезо ракеля встановлювалося на висоту, що дорівнює товщині зразка плюс додаткові 50 мкм для епоксидного покриття, з метою отримання сухої плівки товщиною 30 мкм після випаровування розчинника. Після завершення індукційного часу епоксид набирався у шприц об'ємом 15 мл і наносився на кожен зразок, після чого лезо ракеля тричі проходило паралельно до довгого краю зразка. Приблизно 2,5 мл епоксиду наносилося на кожен зразок.

Після нанесення покриття зразки витримувалися 24 години у закритій хімічній витяжній шафі. Після цього застосовувався один із двох режимів тужавіння. Перший – «повільне тужавіння», яке передбачає витримку зразка за кімнатних умов протягом 7 діб. Другий – «швидке тужавіння» – нагрівання до 65°C протягом 1 години. «Швидке тужавіння» підходить для якісних експериментів та швидкого прототипування, тоді як «повільне тужавіння» забезпечує точніші результати для кількісних тестів.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						31
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.3. Методика оцінювання реакції тужавіння епоксиду

Для отримання уявлення про процес тужавіння епоксиду проводився термогравіметричний аналіз (ТГА). Ступінь зшивання відстежувалася щоденно протягом семи днів для моделювання методу повільного тужавіння (рисунок 2.4). Цей експеримент показав значне випаровування розчинників у перші 24 години, після якого спостерігалася стабільне зростання термічної стабільності, що свідчить про безперервне тужавіння епоксиду протягом цього часу.

Додатково порівнювалися зразок повільного тужавіння (7 діб) та зразок швидкого тужавіння (65°C). Зразок повільного тужавіння виявився дещо більш термічно стабільним, що свідчить про більш щільно зшитий полімер (рисунок 2.5).

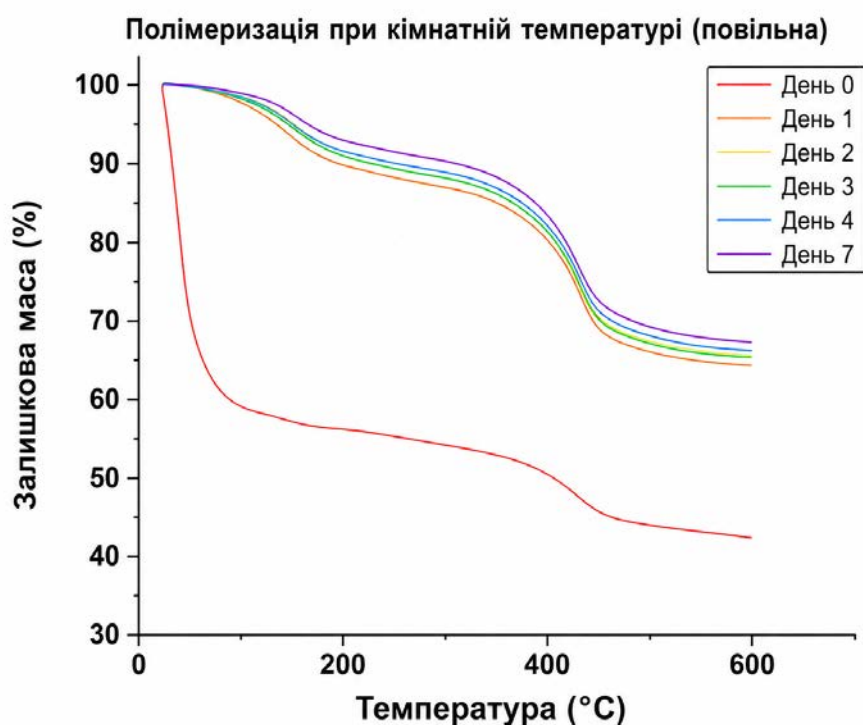


Рисунок 2.4 – Оцінка прогресу реакції тужавіння епоксиду методом ТГА за умов 7-добового тужавіння за кімнатної температури.

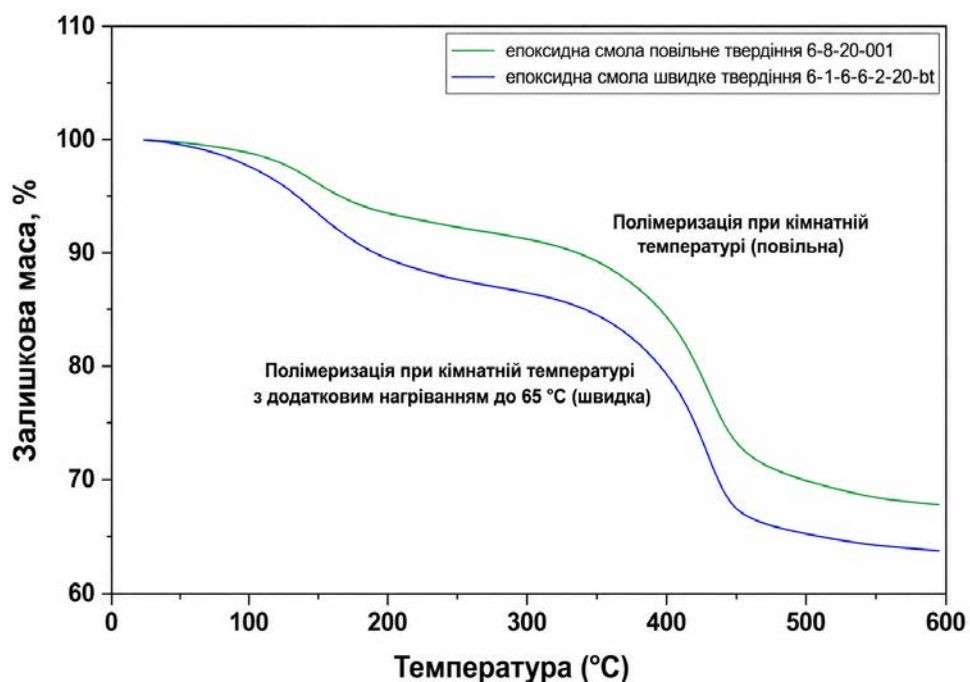


Рисунок 2.5 – Порівняння ТГА прогресу реакції тужавіння епоксиду: 7-добове тужавіння за кімнатної температури (зелений) та прискорене тужавіння за 65°C.

2.4. Методика вимірювання топографії поверхні (профілометрія)

Для вимірювання змін топографії поверхні РЕЕК внаслідок абразивного оброблення застосовувалася поверхнева профілометрія на приладі AlphaStep IQ Surface Profiler (рисунок 2.6). Прилад реєструє переміщення зонда у вертикальному напрямку під час його руху по поверхні зразка, що дає профіль висоти поверхневих особливостей та числові значення параметрів шорсткості.

Профілометр використовував механічний зонд з максимальною довжиною траєкторії 1 мм. Для кожного зразка реєструвалося 5 вимірювань у випадкових точках та напрямках. Сканування виконувалося зі швидкістю 20 мкм/с за частоти дискретизації 50 Гц. У тексті наведено значення: R_a – середньоарифметичний параметр шорсткості; R_q – середньоквадратичний параметр шорсткості; R_z – висота профілю (загальне вертикальне

переміщення між найвищим піком та найнижчою западиною), усереднені за 5 вимірюваннями разом із стандартним відхиленням.



Рисунок 2.6 – Зображення профілометра AlphaStep IQ.

Додатково за допомогою профілометра визначалася товщина епоксидного покриття: частину покриття знімали скальпелем, а зонд переміщували через межу покриття.

Однак цей метод виявився недостатньо чутливим для визначення товщини тонких полімерних плівок порядку десятків або сотень нанометрів, тому для характеристики тонкого полімерного шару використовувалася атомно-силова мікроскопія (АСМ).

2.5. Методика вимірювання крайового кута змочування

Аналіз крайових кутів змочування виконувався за допомогою аналізатора форми краплин KRÜSS DSA10. Спочатку кожен зразок обдувався азотом високої чистоти для видалення пилу та вологи.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Деіонізована вода дозувалася зі шприца для формування краплини об'ємом приблизно 1 мл на поверхні зразка. Для розрахунку крайового кута змочування використовувався метод лежачої краплини; результати повідомлялися як середнє значення 5 вимірювань у випадково обраних точках.

2.6. Методика визначення адгезії

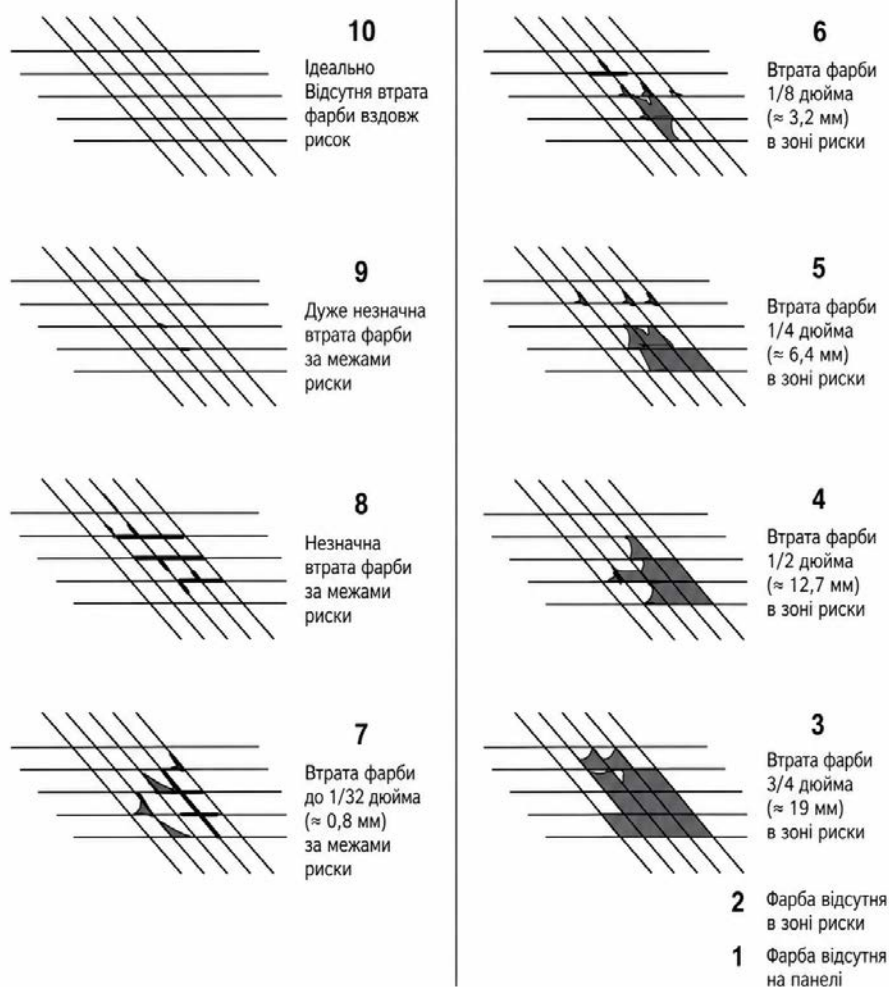
Широко застосовуваним методом оцінки адгезійної якості процесу нанесення покриття є адгезійний тест стрічкою з хрест-подібним надрізом відповідно до стандарту ASTM D3359. У цій роботі використовувалася модифікована версія цього тесту. Тест проводився наприкінці кожного експерименту після завершення тужавіння.

На зразок наносилися надрізи за допомогою леза з 6 зубцями з кроком 2 мм (лезо Gardco RA-2057). Один надріз – по центру зразка від провідного до кінцевого краю, другий – під кутом $45^{\circ} \pm 10^{\circ}$ до першого. Відрізок малярної стрічки 3М №250 довжиною приблизно 15 см прикладався до поверхні, притискався роликом масою 4,5 фунта або 2,041 кг (гумовий, вкритий сталлю) та витримувався 30 секунд.

Після цього стрічка різко відривалася від поверхні одним плавним рухом. Зображення зразка фіксувалося і аналізувалося за допомогою програмного забезпечення ImageJ для розрахунку відсотку видаленого епоксиду. Присвоювалося зразку оцінка за шкалою від 1 до 10 відповідно до рисунка 2.7.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						35
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ОЦІНКА ВТРАТИ ФАРБИ В ЗОНІ РИСОК (SCRIBE)



Примітка: 1 дюйм = 25,4 мм

Рисунок 2.7 – Схема шкали оцінювання результатів адгезійного тесту стрічкою

2.7. Методика проведення мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та рефлектومتрії

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) проводилася на приладі Hitachi SU 6600 за збільшеннях від $250\times$ до $2200\times$ і напрузі 10 кВ. Елементний аналіз виконувався за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) на тому ж приладі. Атомно-силовий мікроскоп Dimension 3000 використовувався для дослідження поверхонь підкладок PEEK та PEEK/CF, зокрема для характеристики тонких

полімерних плівок. Оскільки отримання якісних мікрофотографій тонких плівок на твердих підкладках ускладнювалося, процедуру нанесення моделювали на кремнієвих пластинах для зручності спостереження. Дослідження РФС проводилися на приладі Physical Electronics PHI VersaProbe III Scanning ESCA Microprobe.

Спектроскопічна рефлектومتрія виконувалася за допомогою власноруч зібраного рефлектметра (на основі спектрометра EDMUND Industrial Optics) за кута падіння 0° . Використовувалися довжини хвиль від 400 до 1000 нм. Товщини та показники заломлення плівок розраховувалися шляхом апроксимації експериментальних даних відбиття з використанням рівнянь Френеля.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Результати приготування поверхні зразків

Важливим напрямом цього проєкту була розробка системи щеплення реактивних полімерних матеріалів на окиснені підкладки PEEK та PEEK/CF, що слугували б наноскопічним якорем між підкладкою та затверділою епоксидною смолою.

Як основний компонент було обрано PGMA – метакрилатний полімер, що містить епоксидні групи в кожній мономерній одиниці. Крім того, нами було синтезовано кілька кополімерів на основі PGMA для порівняльного дослідження з гомополімером як якірними матеріалами у запропонованій системі. Точний склад полімерів наведено у таблиці 3.1 разом із температурами склування, визначеними методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК).

Таблиця 3.1 – Вибрані дані для кополімерів на основі PGMA

Полімер	Склад (мол. %) за ядерним магнітним резонансом	Середньомасова молекулярна маса M_w за гел-проникною хроматографією з УФ-детектором, г/моль	Температура склування, T_g , середня точка, °C
PGMA-1	PGMA: 100	8 100 000	61,0
PGMA-2	PGMA: 100	413 000	61,0
PGMA-LMA-1	PGMA: 92,5 / PLMA: 7,5	1 181 000	51,0
PGMA-LMA-2	PGMA: 81 / PLMA: 19	оцін. <1 250 000	43,5
PGMA-BMA-1	PGMA: 50 / PBMA: 50	727 000	52,5
PGMA-LMA-BMA-1 (PGLB1)	PGMA: 54 / PLMA: 11 / PBMA: 35	475 000	42,0

Метою дослідження масиву кополімерів на основі PGMA на додаток до чистого PGMA було варіювання характеру взаємодії між епоксидною смолою та GMA-вмісними шарами якорення.

Для оцінки рівня взаємодії на межі розділу фаз GMA-вмісні полімери змішувалися з епоксидною смолою у хлороформі у масовому співвідношенні 1:1. Після випаровування розчинника система тужавіла за кімнатних умов протягом 24 годин з додатковими 2 годинами за 65°C. Результати наведено у таблиці 3.2. Встановлено, що температура склування Tg затверділої чистої епоксидної смоли становить приблизно 80°C.

Під час змішуванні смоли з GMA-вмісними полімерами спостерігалось значне зниження Tg – отже, кополімери принаймні частково змішуються з епоксидним покриттям, а їх епоксидні групи реагують з функціональними групами смоли. Найбільш виражене зниження спостерігається для PGMA: для суміші зафіксована єдина Tg, нижча за Tg як самого PGMA, так і епоксидної смоли. Для кополімерів PGMA-BMA та PGLB1 виявлено дві Tg, що свідчить про наявність двох окремих фаз. Таким чином, можна зробити висновок, що PGMA та PGMA-LMA мають вищий рівень інтеграції з епоксидним покриттям порівняно з PGMA-BMA та PGLB1.

Таблиця 3.2 – Середня точка Tg для реактивних полімерів та розчинів полімер/епоксид, визначена методом ДСК

Склад полімеру (%)	Tg, °C
Чистий епоксид	80
PGMA-2: 100	60,9
Епоксид: 50 / PGMA-2: 50	42
Епоксид: 50 / PGMA-LMA-2: 50	52,5
Епоксид: 50 / PGMA-BMA-1: 50	52; 62
Епоксид: 50 / PGLB1: 50	48; 60

Однією з основних цілей проєкту було підвищення поверхневої енергії підкладок РЕЕК для стимулювання адгезії без негативного впливу на характеристики матеріалу. Першим кроком у досягненні цієї мети була підготовка поверхні за допомогою абразивного оброблення та хімічного травлення. Спочатку зовнішні шари термопластичної підкладки видалялися механічним абразивним обробленням. Далі на щойно відкриту поверхню вводився окиснювальний хімічний розчин для введення кисневої функціональності. В ході цих експериментів застосовувалися профілометрія, СЕМ, АСМ та вимірювання крайового кута змочування. Практичною метою цього розділу була розробка процедури, що оптимізує шорсткість поверхні та вільну енергію, мінімізуючи кількість видаленого матеріалу та утримуючи час обробки на рівні менше 120 хвилин.

Абразивні експерименти на незаповнених підкладках РЕЕК та РЕЕК/CF-композиті проводилися відповідно до процедур, викладених у розділі 2. Зразки очищалися ацетоном перед закріпленням на шліфувальній установці. Якщо не зазначено інше, всі операції виконувалися за 12 000 коливань за хвилину – найвищій швидкості, досяжній на обладнанні, – в умовах варіювання прикладеного навантаження. Висунута гіпотеза полягала в тому, що висока швидкість шліфування у поєднанні з відносно невисоким контактним тиском дозволить прикласти максимальне зрізне зусилля до зовнішніх шарів підкладки, отримавши високу шорсткість без суттєвого впливу на підповерхневі кристалічні ділянки.

Як свідчить рисунок 3.1а, абразивне оброблення призвело до різкого збільшення шорсткості поверхні РЕЕК/CF. Тоді як необроблений контрольний РЕЕК демонстрував середньоарифметичне значення шорсткості $R_a \approx 7$ нм (рисунок 3.2), найефективніше оброблення за навантаження 421,5 г дало R_a понад 800 нм. Рисунок 3.3 зображує незаповнений РЕЕК, відшліфований та покритий епоксидом: шліфування само по собі забезпечує низьку адгезію (оцінка 2/10).

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Всупереч висунутій гіпотезі, спостерігалось, що найвища шорсткість досягається за найбільшого прикладеного навантаження. Можна припустити, що шорсткість досягає певного максимуму за певному контактному тиску, як це спостерігалось у PEEK/CF і наш експеримент просто не досяг потрібного тиску. Водночас збільшення контактного тиску суттєво підвищує швидкість видалення матеріалу. Враховуючи ці компроміси, для всіх механічно-абразивних операцій обрано параметри 12000 об/хв та навантаження 421,5 г.

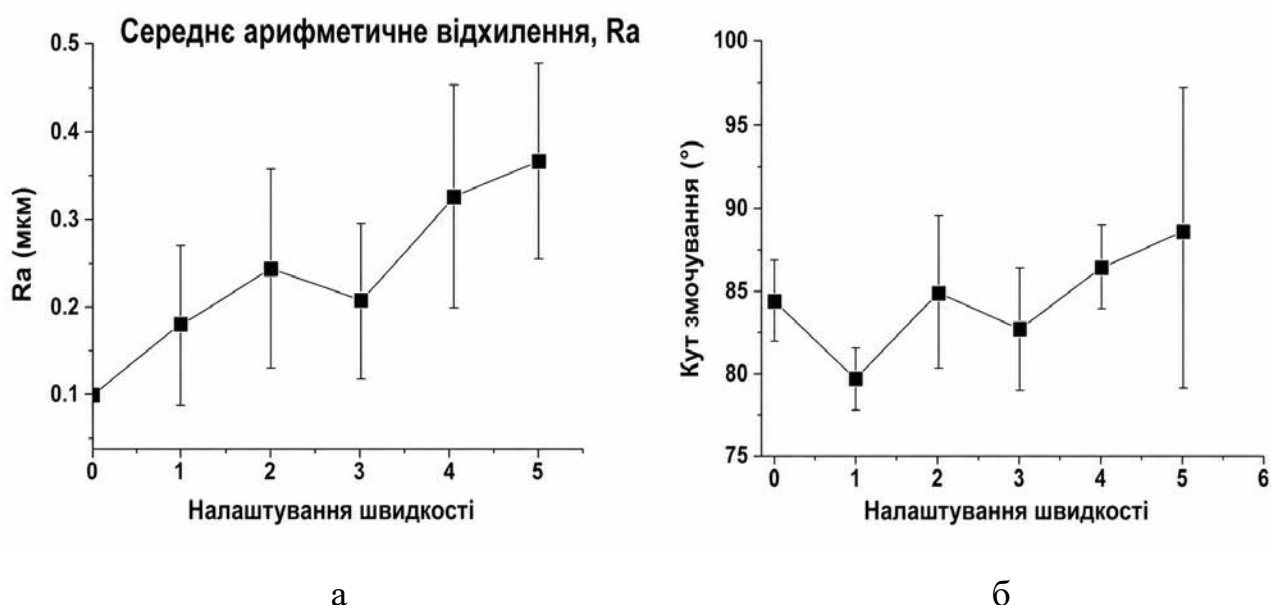


Рисунок 3.1 – Результати поверхневої профілометрії (а) та крайового кута змочування (б) для пластин PEEK/CF, відшліфованих протягом 30 с за різних швидкостей. Установки швидкості 1...5 відповідають 4000...12000 об/хв з кроком 2000 об/хв.

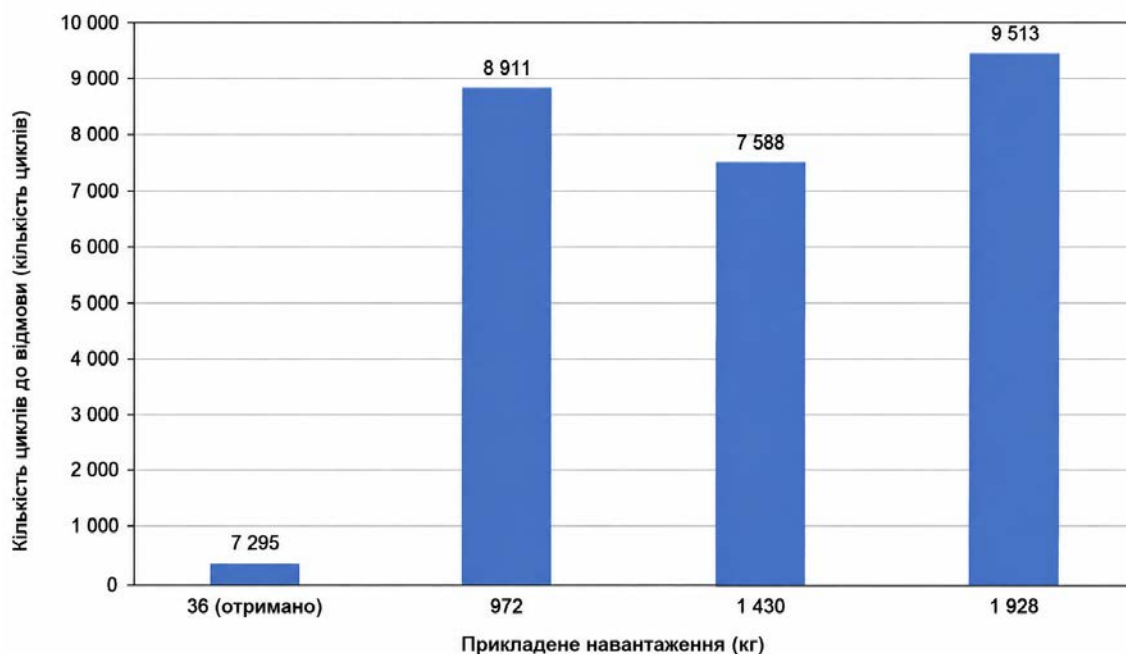


Рисунок 3.2 – Результати поверхневої профілометрії для незаповненого РЕЕК, обробленого абразивом за різних навантажень



Рисунок 3.3 – Результати адгезії для РЕЕК, покритого епоксидом після шліфування без додаткової обробки. Оцінки за тестом стрічкою наведені червоним кольором.

Після розробки процедури збільшення площі поверхні шляхом абразивного оброблення наступним кроком стала хімічна модифікація поверхневої енергії РЕЕК шляхом травлення реагентом Фентона. Аналіз літератури показав, що традиційно здійснюють протравлення та модифікацію поверхні РЕЕК за допомогою сильного окисника, такого як розчин Піраньї. Оскільки мета проєкту передбачала покращення адгезії без спеціалізованого обладнання або небезпечних матеріалів у масштабованому процесі, необхідний був нешкідливий для оператора травник. Враховуючи, що

перекис водню є м'яким антисептиком, а сульфат заліза присутній в організмі людини, була висунута гіпотеза щодо ефективності реагенту Фентона як безпечнішої альтернативи Піраньї.

У проведеному експерименті відшліфовані та невідшліфовані зразки РЕЕК/CF витримувалися у розчині перекису водню та сульфату заліза протягом різних проміжків часу. До травлення РЕЕК/CF демонстрував крайовий кут змочування (ККЗ) $76,3^\circ$ до абразивного оброблення та $99,6^\circ$ після (рисунок 3.1б). Після 30 хвилин обробки ККЗ знизився приблизно до 30° як для контрольного, так і для обробленого абразивом зразка. Для незаповненого РЕЕК ККЗ становив 89° до шліфування і знижувався до 20° після шліфування. На рисунку 3.4 порівнюються результати з попереднім досвідом: після використання реагенту Фентона зразки з полімерним проміжним шаром демонструють значне покращення адгезії.

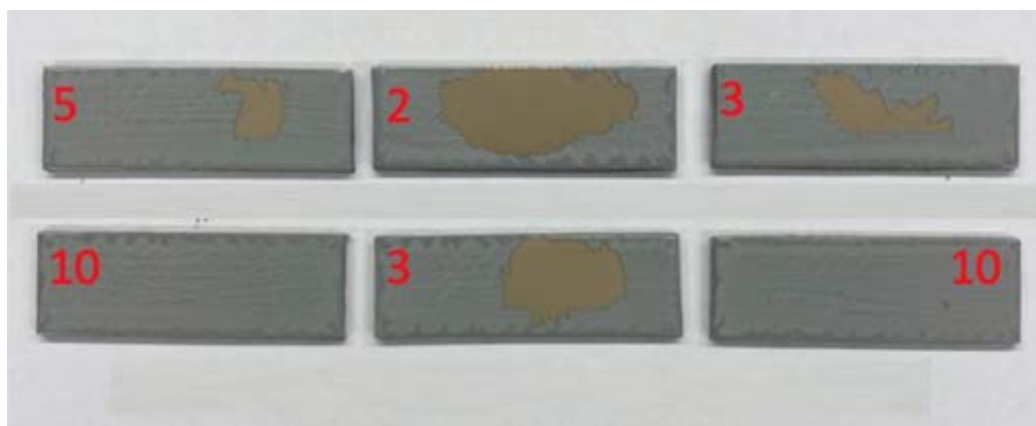


Рисунок 3.4 – Результати адгезії для РЕЕК, обробленого реагентом Фентона 60 хв, потім покритого епоксидом. Верхній ряд – відшліфовані без додаткової обробки; нижній ряд – відшліфовані та покриті PGLB1 з ацетону. Оцінки за тестом стрічкою наведені червоним.

Систематичне дослідження впливу параметрів травлення перекисом на характер поверхні РЕЕК проводилося методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) для ідентифікації присутніх хімічних видів. Чисті пластини РЕЕК попередньо очищалися послідовним зануренням

у хлороформ, ацетон та толуол по 30 хвилин кожен. Частина пластин шліфувалася за стандартними процедурами, решта залишалася необробленою як контрольна. Пластини розрізалися на квадрати зі стороною 7,5 мм, після чого оброблялися 6% перекисом водню та 2 мг/мл сульфату заліза та промивалися деіонізованою водою. Розподіл на групи проводився відповідно до таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Експериментальні групи обробки та результати РФС для РЕЕК, обробленого абразивом та травленням перекисом

Назва зразка	Обробка	C1s, %	O1s, %	Fe2p3, %
ER 1	Попереднє промивання	86,7	13,2	0,1
ER 2	Промивання + абразив + 30 хв H ₂ O ₂	31,4	59,9	8,7
ER 3	Промивання + абразив	83	17	0
ER 4	Промивання + 10 хв H ₂ O ₂	79,4	20,0	0,6
ER 5	Промивання + 30 хв H ₂ O ₂	56,3	38,8	4,9
ER 6	Промивання + 60 хв H ₂ O ₂	51	43,0	6,0

Аналіз РФС проводився протягом 5 годин після обробки зразків. Аналіз здійснювався у вакуумі під кутом 90° до поверхні зразка з глибиною аналізу 10 нм. Предметом інтересу була еволюція спектрів C1s внаслідок різних видів обробки.

В еталонних даних РФС для РЕЕК (рисунок 3.5) та у контрольній групі (ER1, рисунок 3.6) спостерігається домінуючий пік C1s близько 291,5 еВ, характерний для C=C-зв'язку. Зі збільшенням інтенсивності обробки з'являється зростаючий пік близько 286 еВ, більш характерний для карбонільного або ефірного зв'язку. Спектри O1s (рисунок 3.7) підтверджують це: піки в діапазоні 532...533 еВ вказують на наявність адвентивних кисневих видів та ефірних зв'язків. У зразках, протравлених реагентом Фентона, виявлено присутність оксидів заліза (Fe₂O₃). З даних рис.

З.8 очевидно, що поєднання шліфування та хімічного травлення (зразок ER2) дає найвищу концентрацію O1s-видів і що збільшення часу обробки реагентом Фентона ще більше підсилює цей ефект.

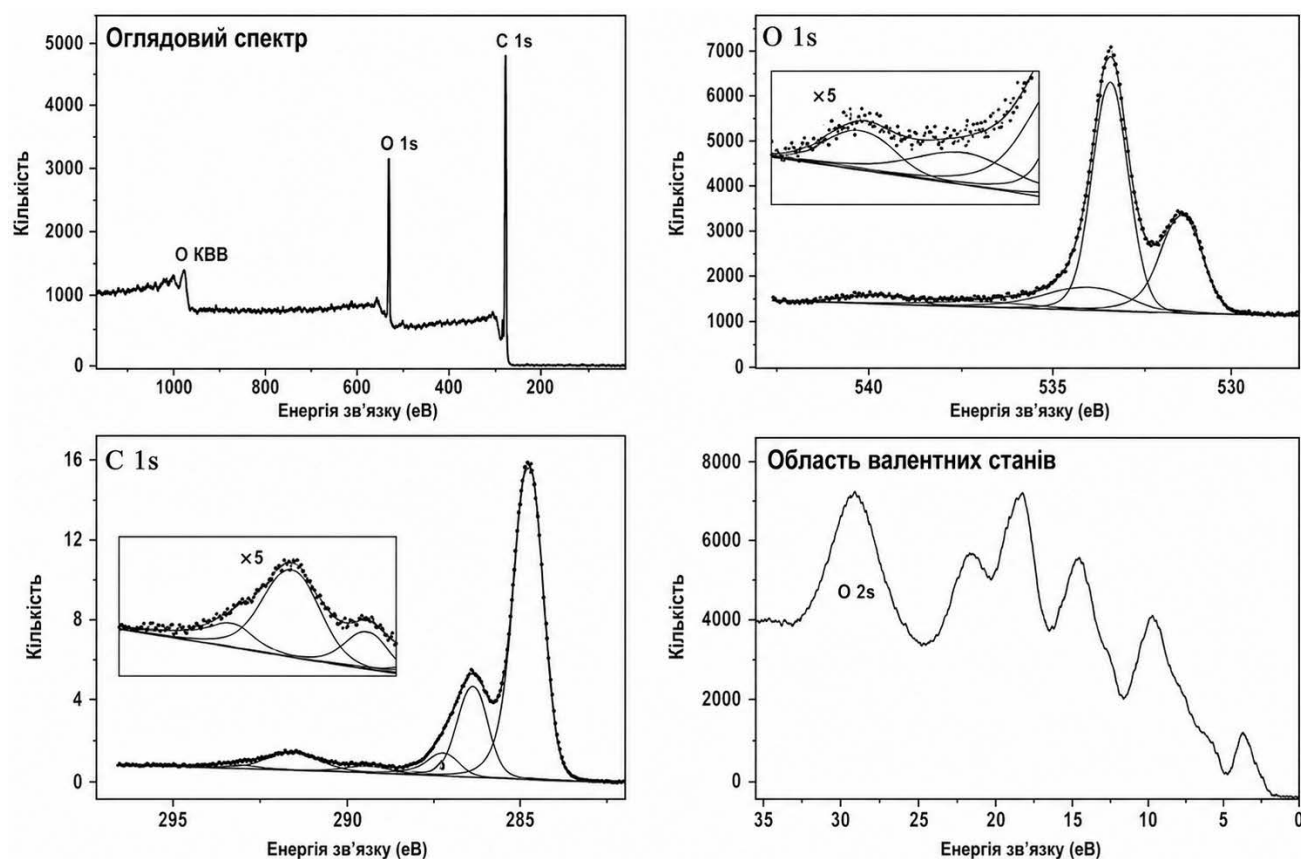


Рисунок 3.5 – Еталонні спектри РФС для РЕЕК.

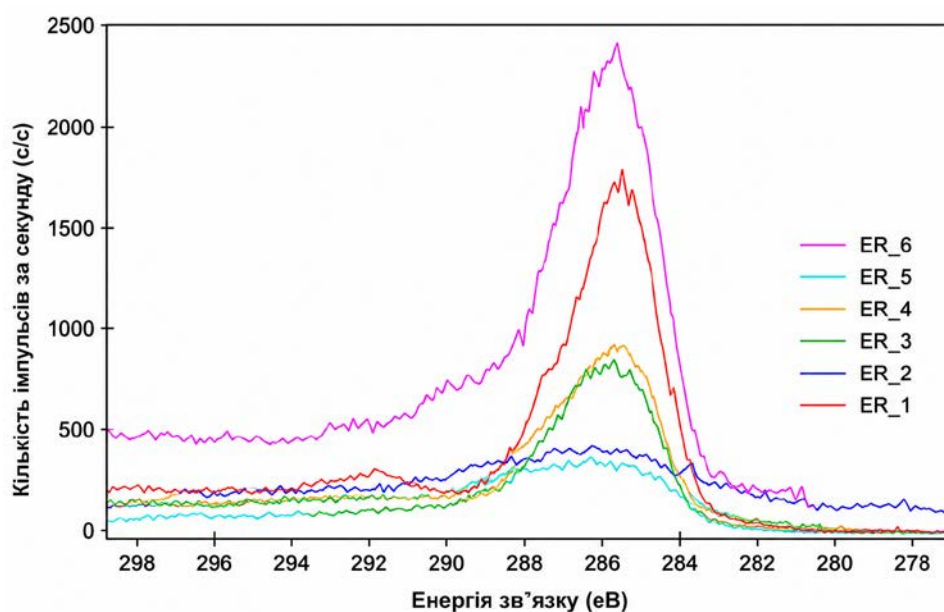


Рисунок 3.6 – Результати РФС: C1s-спектри для різних видів обробки РЕЕК.

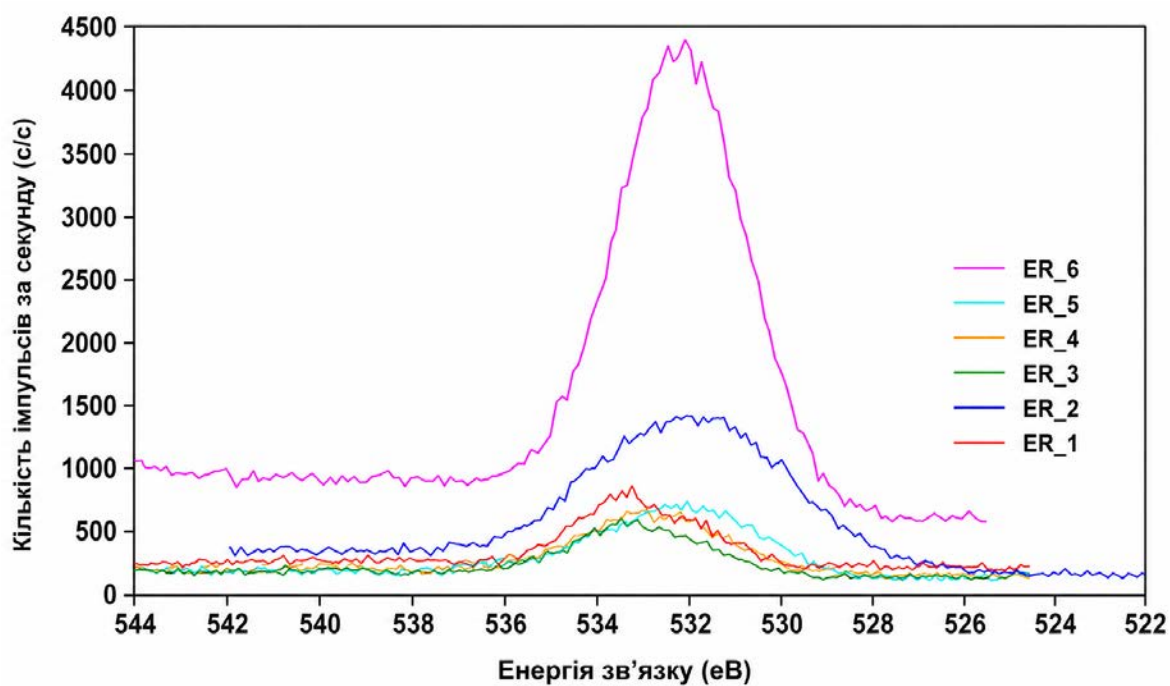


Рисунок 3.7 – Результати РФС: O1s-спектри для різних видів обробки РЕЕК.

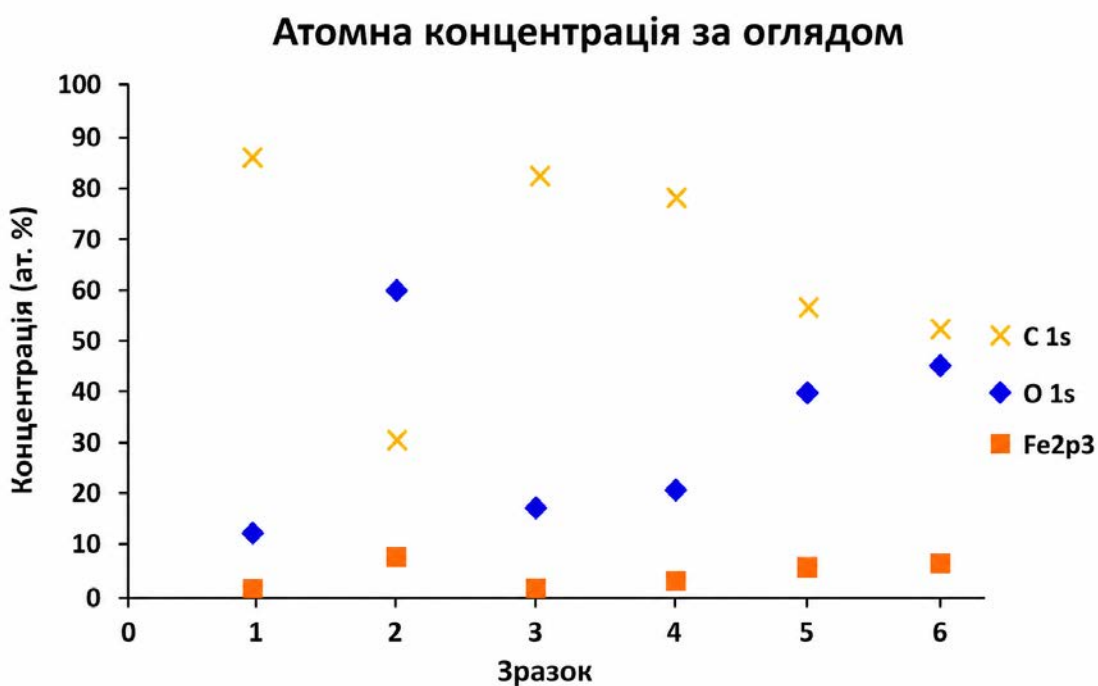


Рисунок 3.8 – РФС: поверхнева концентрація C1s, O1s та Fe2p3 для різних видів обробки РЕЕК.

3.2. Результати досліджень вуглецеволокнистих армованих термопластиків

Важливою метою дослідження була адаптація процесу обробки поверхні, спочатку розробленого для чистого РЕЕК, до застосування у РЕЕК-композитах. Проводилося початкове дослідження для встановлення базових характеристик поверхні та рівня адгезії межі розділу РЕЕК/CF–епоксид.

Спочатку партія з 6 зразків РЕЕК/CF підготовлялася відповідно до процесу попереднього розчинникового очищення, описаного у розділі 2, після чого покривалася шаром епоксидного покриття товщиною приблизно 20 мкм. Зразки тужавили за методом швидкого тужавіння та оцінювалися за допомогою адгезійного тесту стрічкою.

Результати цього експерименту (рисунок 3.9) показали середню оцінку $3,2 \pm 0,8$ (з 10), що свідчить про необхідність значного покращення рівня адгезії. Дійсно, метою адгезійної міцності, визначеною на початку проєкту, було послідовне досягнення оцінки 8 і вище.



Рисунок 3.9 – Зображення результатів адгезійного тесту стрічкою для базового експерименту РЕЕК/CF без експериментальної обробки. Оцінки зразків зліва направо: 4, 4, 2, 3, 3.

Проводилася серія експериментів для оцінки впливу механічного абразивного оброблення на шорсткість поверхні та рівень адгезії підкладки РЕЕК/CF.

Як видно з рисунку 3.1a, шорсткість поверхні стабільно зростала зі збільшенням швидкості обертання. Однак для зразків, оброблених в умовах 8000 об/хв, зафіксовано виняток: дані свідчили про помітне зниження

шорсткості порівняно з вищими або нижчими швидкостями. Це спостереження пояснюється пластичною деформацією поверхні композиту.

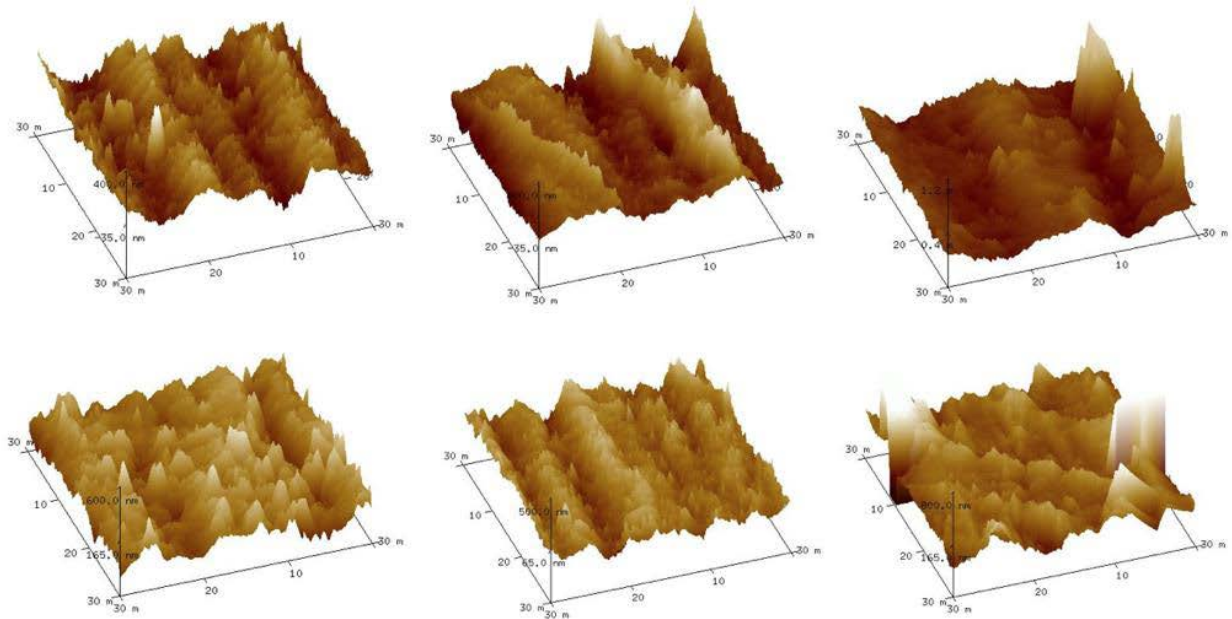


Рисунок 3.10 – АСМ-зображення пластин РЕЕК/CF, відшліфованих за різних швидкостей обертання. Зліва направо: 0, 4000, 6000 об/хв (верхній ряд); 8000, 10000, 12000 об/хв (нижній ряд).

Результати вимірювання крайового кута змочування та АСМ-аналізу показали аналогічну тенденцію. З результатів крайового кута змочування видно, що полярність поверхні суттєво не змінюється після шліфування. Після оцінки шорстких поверхонь зразки цієї серії покривалися епоксидним ґрунтом і тужавіли так само, як у попередньому експерименті. Результати тесту стрічкою для цієї серії не показали кореляції між шорсткістю та адгезією: всі зразки мали низький рівень адгезії від 2 до 4 (рисунок 3.11).

Результат свідчив, що шліфування само по собі не може суттєво підвищити рівень адгезії для композитних зразків. Пізніше цей експеримент повторювався із заміною ручного абразивного оброблення на шліфування у зразкотримачі під навантаженням 85 г для підвищення однаковості між зразками. Після абразивного оброблення зразки знімалися на скануючому електронному мікроскопі (рис. 3.12). Енергодисперсійна спектроскопія

(СЕМ-ЕДС) виконувалася на тому ж приладі; результати наведено у таблиці 3.2.



Рисунок 3.11 – Зображення результатів адгезійного тесту стрічкою для зразків РЕЕК/CF, відшліфованих за різних швидкостей обертання. Швидкості 1...5 відповідають 4 000, 6 000, 8 000, 10 000 та 12 000 об/хв. А та В – копії ідентично оброблених зразків.

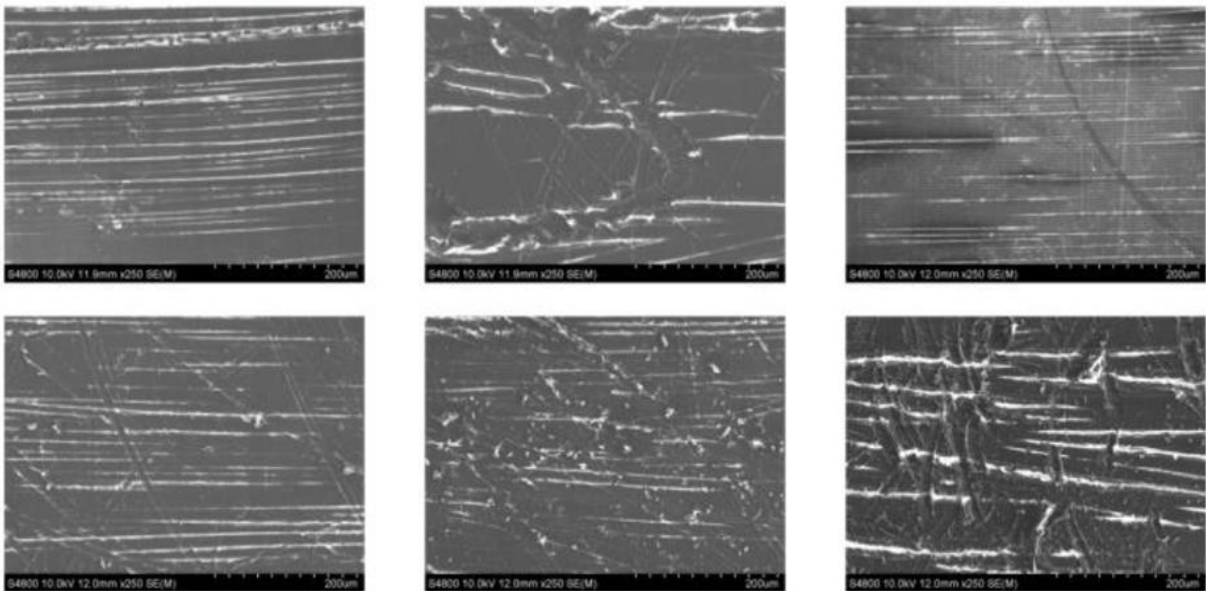


Рисунок 3.12 – СЕМ-зображення РЕЕК/CF, відшліфованих за різних швидкостей. За годинниковою стрілкою від верхнього лівого кута: 0, 4, 6, 8, 10, 12 (×1 000 об/хв).

Таблиця 3.2 – Результати СЕМ-ЕДС для РЕЕК/CF, відшліфованих за різних швидкостях

Швидкість шліфування, об/хв	Масова частка вуглецю, %	Масова частка кисню, %
0	88,6	11,4
4 000	87,6	12,4
6 000	90,3	9,7
8 000	88,7	11,3
10 000	90,3	9,7
12 000	89,0	11,0

Було виявлено, що абразивне оброблення мало незначний вплив на наявність кисню на поверхні зразка. Профілометрія та АСМ також виконувалися для цього набору зразків (рисунки 3.13...3.17). З цих результатів видно, що шорсткість поверхні спочатку зростає зі збільшенням швидкості шліфування, дещо зменшується в діапазоні 6 000 об/хв, а потім продовжує стабільно збільшуватися до 12 000 об/хв. Це пояснюється пластифікуючим ефектом, що виникає після досягнення підкладкою температури склування і долається збільшеною швидкістю видалення матеріалу за вищих швидкостях шліфування.

АСМ-аналіз показує, що поверхневі хвилястості матеріалу «в отриманому стані» зношуються за нижчих швидкостях шліфування (4000...6000 об/хв), а за вищих швидкостях виникає більш груба та хаотична структура ерозії (рисунок 3.14). Розрахунки за даними АСМ (рисунок 3.15) показують збільшення площі поверхні приблизно на 15% порівняно з плоскою поверхнею за швидкості шліфування понад 10 000 об/хв.

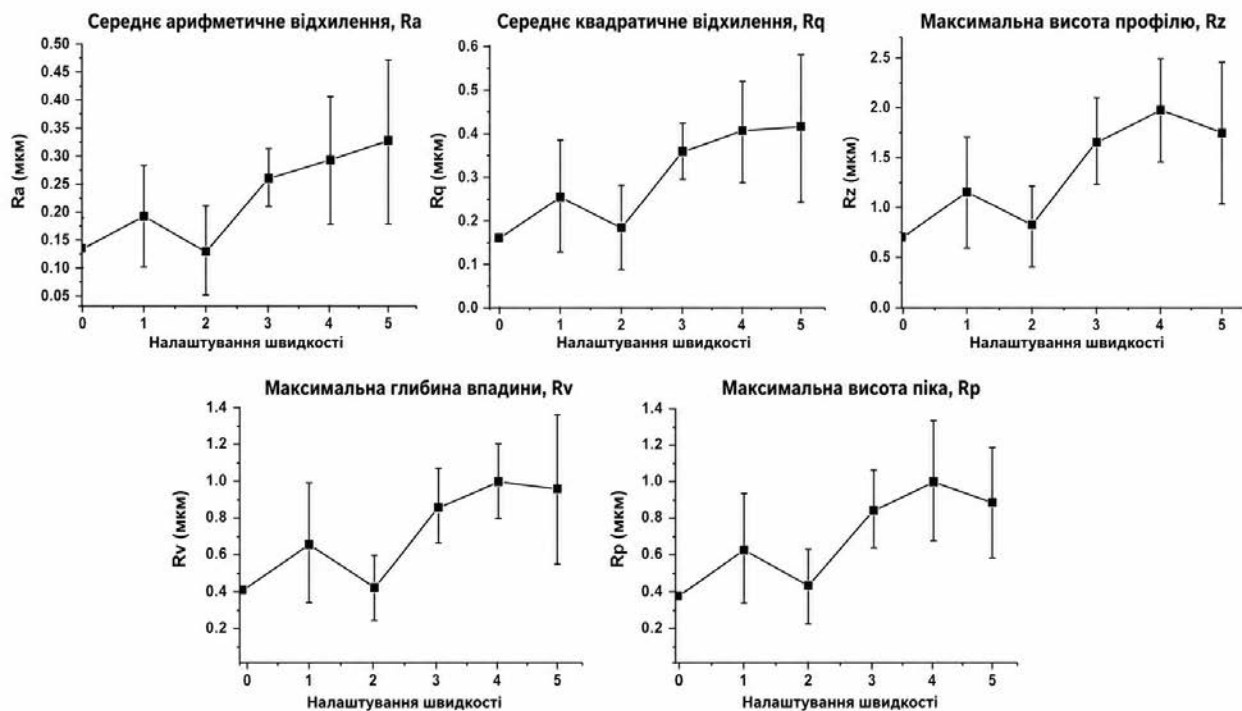


Рисунок 3.13 – Результати поверхневої профілометрії РЕЕК/CF, відшліфованих за різних швидкостей.

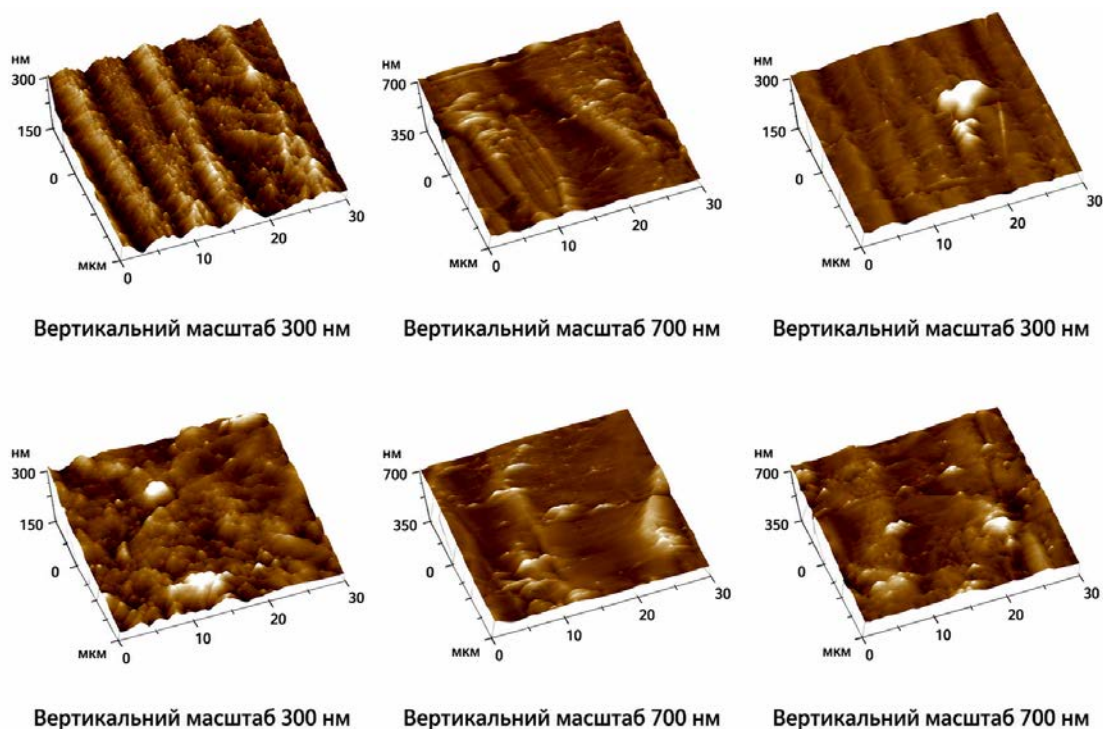


Рисунок 3.14 – АСМ-зображення РЕЕК/CF, відшліфованих за різних швидкостей. За годинниковою стрілкою від верхнього лівого кута: 0, 4, 6, 8, 10, 12 ($\times 1000$ об/хв).

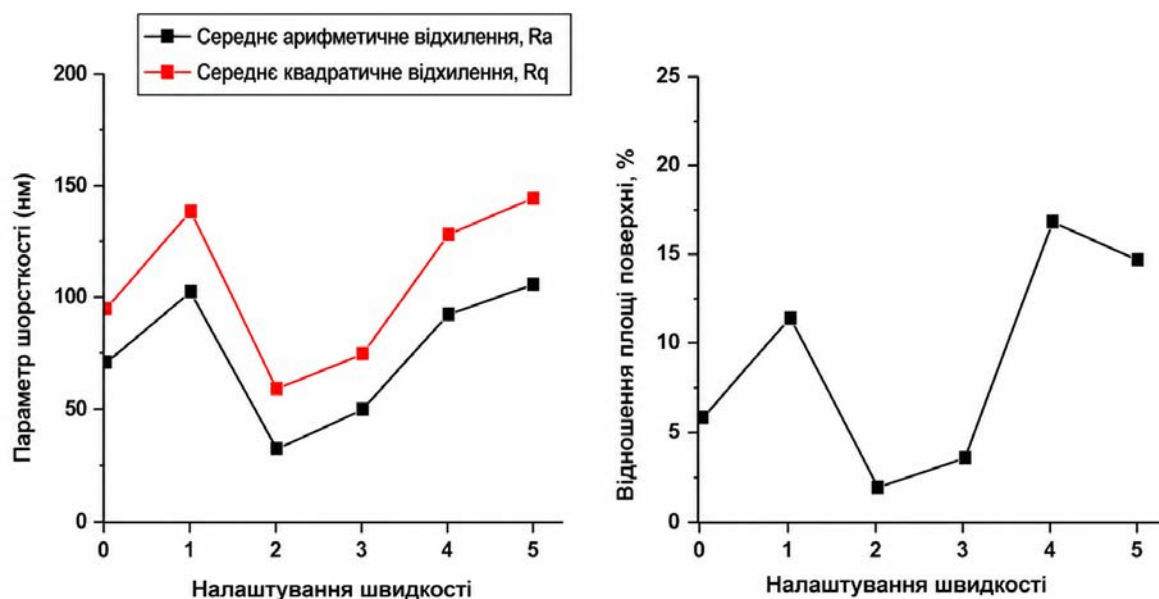


Рисунок 3.15 – Результати шорсткості поверхні PEEK/CF, відшліфованих за різних швидкостей, визначені методом АСМ. Параметри шорсткості Ra, Rq (а) та збільшення площі поверхні (б).

Шар PGMA наносився на підкладку PEEK/CF з розрахунком на те, що полімер зв'яжеться з шорсткою поверхнею композиту та утворить тонкий шар якорення зі значною епоксидною функціональністю. Набір композитних пластин очищали та обробляли абразивом відповідно до попередніх експериментів (навантаження збільшено до 200 г для подальшого підвищення шорсткості).

Після шліфування зразки обдувалися стисненим азотом для видалення сміття та занурювались у розчин PGMA у хлороформі. На основі модельних експериментів з нанесенням покриттів на кремнієву пластину товщина покриття оцінювалася як 27 ± 7 нм. Потім пластини покривалися епоксидом, тужавили протягом ночі за кімнатної температури та 1 годину за 65°C .

Застосування адгезійного тесту стрічкою виявило позитивну кореляцію між швидкістю шліфування (шорсткістю) та якістю адгезії для зразків з нанесеним PGMA: найкращі зразки (швидкість 4, тобто 10000 об/хв) отримали оцінку 6 з 10 (рисунок 3.16). Зроблено висновок, що PGMA справді

відіграє роль у підвищенні адгезії і що збільшення шорсткості поверхні синергічно підсилює цей ефект.

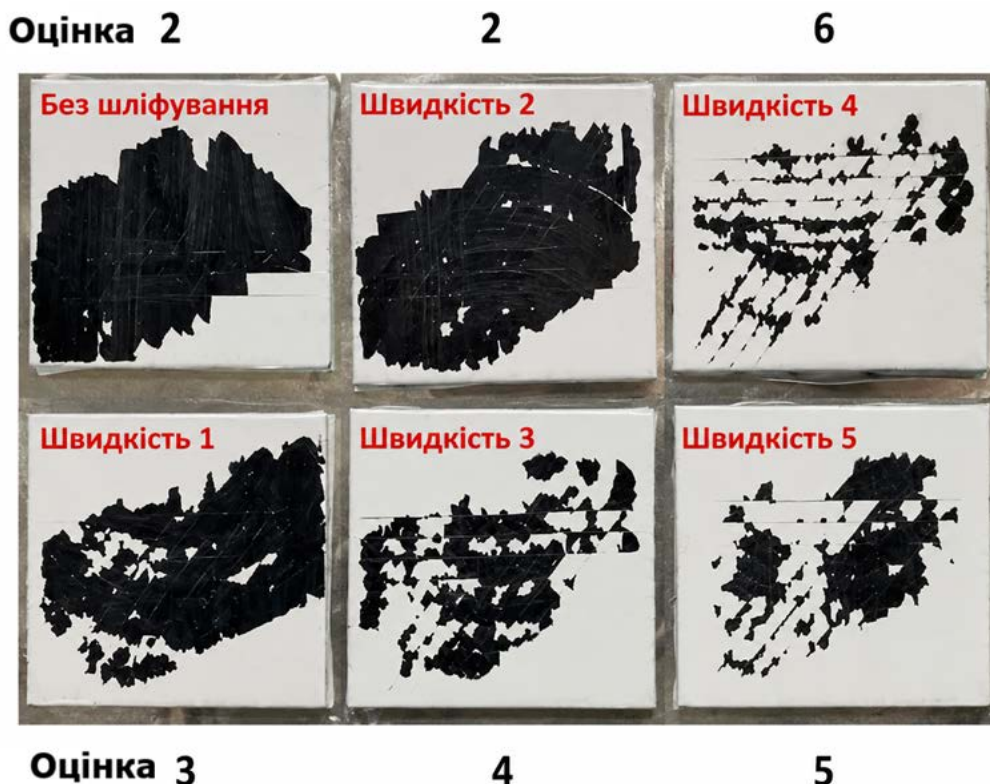


Рисунок 3.16 – Результати адгезії для зразків PEEK/CF, відшліфованих за різних швидкостей та покритих PGMA.

Наступним кроком у розробці процесу було впровадження хімічного травлення реагентом Фентона. Для визначення оптимального часу обробки проводилося дослідження, в якому підкладки PEEK/CF (попередньо очищені та відшліфовані) піддавалися травленню перекисом протягом різного часу. Рисунки 3.17...3.18 показують, що вже 20 хвилин обробки достатньо для отримання гідрофільної поверхні з крайовим кутом змочування менше 20°.

Зображення установки для обробки перекисом наведено на рисунку 3.19. Також встановлено, що абразивне оброблення відігравало важливу роль у досягненні цього ефекту. За результатами дослідження зроблено висновок, що нічна обробка (яка спочатку застосовувалася нами) є зайвою, і прийнято рішення, що 2 години є достатнім часом обробки для майбутніх досліджень.

Для всіх подальших експериментів критерієм успішності обробки для конкретного зразка слугувало підтвердження крайового кута змочування менше 20° після обробки перекисом.

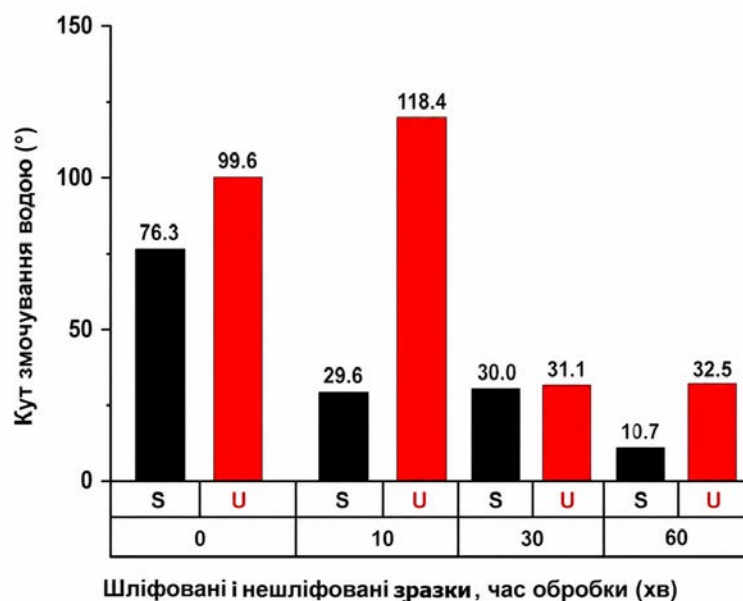


Рисунок 3.17 – Крайовий кут змочування РЕЕК/CF, обробленого перекисом протягом різного часу. Чорний колір – відшліфований. Червоний колір – невідшліфований.

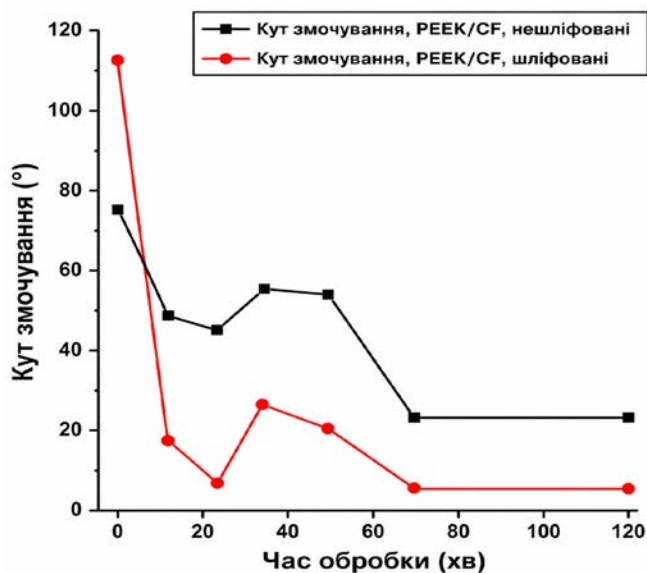


Рисунок 3.18 – Крайовий кут змочування для РЕЕК/CF очищеного, відшліфованого та обробленого перекисом протягом різного часу.

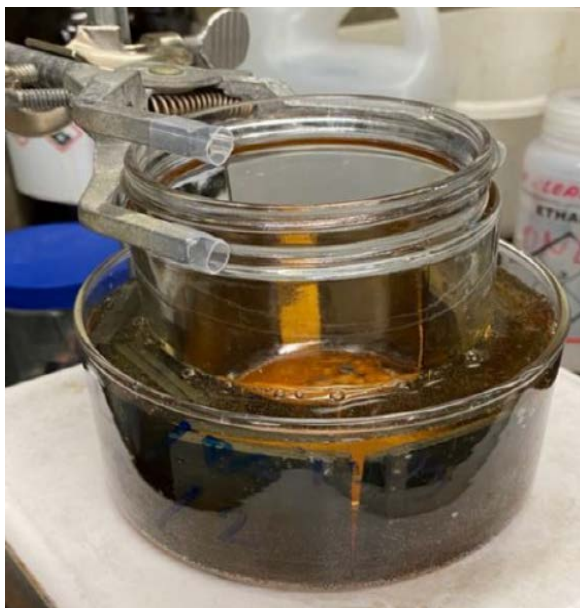


Рисунок 3.19 – Зображення установки для обробки перекисом із 8 зразковими пластинами PEEK/CF, симетрично розташованими по внутрішньому краю склянки.

У наступній серії експериментів зразки піддавалися очищенню, шліфуванню та 2-годинній обробці перекисом, після чого занурювально покривалися різними концентраціями PGMA з хлороформного розчину. Оцінювалося, що ці покриття повинні забезпечити плівки PGMA товщиною приблизно 30, 60 та 100 нм. Спостерігалось, що покриття PGMA підвищувало крайовий кут змочування з 10° (після обробки перекисом) приблизно до $70...73^\circ$ для всіх нанесених шарів, що відповідає куту, вимірюваному для повного шару PGMA на кремнієвій пластині. Таким чином, поверхня композитних пластин PEEK/CF була досить рівномірно вкрита PGMA.

Результати тесту стрічкою для зразків, покритих епоксидом та швидко тужавлених, дали найкращі результати для зразків з покриттям PGMA товщиною 100 нм – середня оцінка 9,33 (рисунок 3.20). Як додатковий

досвід, попередньо тестовані зразки занурювалися у деіонізовану воду на 24 години перед проведенням повторного адгезійного тесту стрічкою (рисунок 3.21). Спостерігалось, що адгезія суттєво не зменшилась у присутності води. Загалом зроблено висновок, що нанесення шару PGMA на окиснену поверхню PEEK/CF різко покращило рівень адгезії. Також встановлено, що товщина шару якорення суттєво не впливає на міцність адгезії.

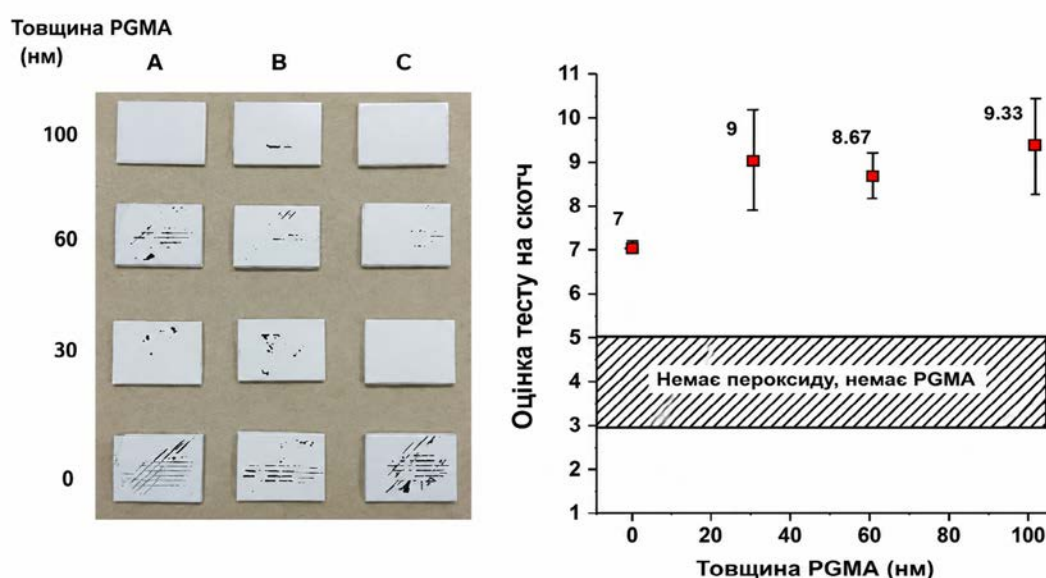


Рисунок 3.20 – Результати адгезії для PEEK/CF, обробленого перекисом та покритого PGMA різної товщини. Зображення результатів тесту стрічкою (ліворуч) та графічне представлення результатів (праворуч)

Ще одним пріоритетом було виключення з процесу екологічно небезпечного розчинника – хлороформу. Вивчалось застосування ацетону як альтернативного розчинника для PGMA після занурювального нанесення. Для порівняння окремі розчини з різними концентраціями PGMA готувалися у хлороформі та ацетоні. Кремнієві пластини занурювалися у кожен з розчинів, після чого оцінювалися методами рефлектметрії та АСМ.

Рефлектометрія показала, що товщина плівки PGMA зростає зі збільшенням концентрації у хлороформному розчині, але не в ацетоновому.

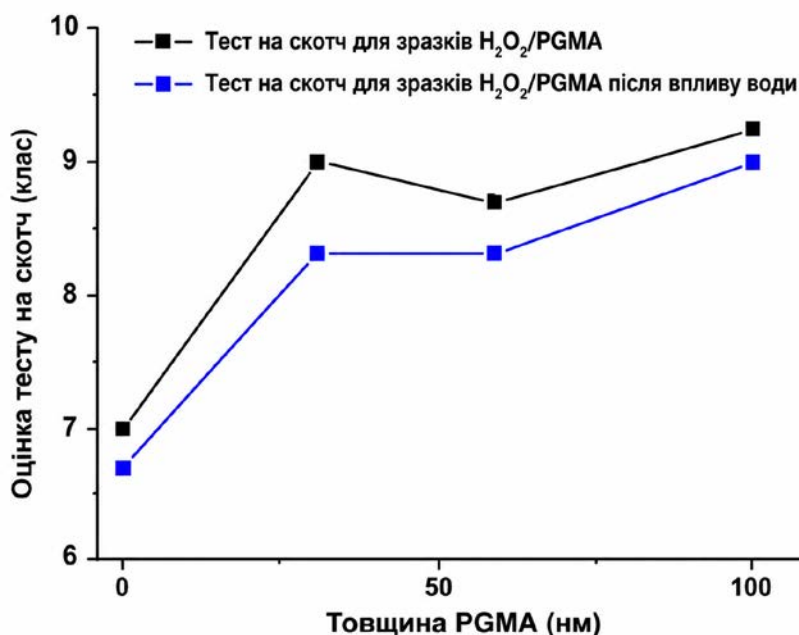


Рисунок 3.21 – Порівняння результатів адгезії для PEEK/CF, обробленого перекисом та покритого PGMA різної товщини, до та після 24-годинного занурення у деіонізовану воду

Це явище пояснюється притяганням атмосферної вологи до поверхні композиту в міру випаровування ацетону після нанесенні. Оскільки PGMA нерозчинний у воді, це призводить до сегрегації полімеру у стільниковидну структуру (ліве зображення рисунок 3.22), і рефлектометр не може точно визначити товщину оптично неоднорідних плівок. Тому надалі для перевірки нанесення плівки PGMA та вимірювання її товщини методом «подряпини» використовувався АСМ.

Два невеликих випробування з адгезійними тестами стрічкою підтвердили ефективність розчину PGMA в ацетоні. У першому випробуванні два зразки очищалися, шліфувалися та оброблялися перекисом за звичайною схемою, а потім занурювально покривалися 0,4% PGMA (велика молярна маса) з ацетону перед нанесенням покриття та тужавінням за

65°C. Результати виявилися обнадійливими: два паралельних зразки отримали оцінки 8 та 9.

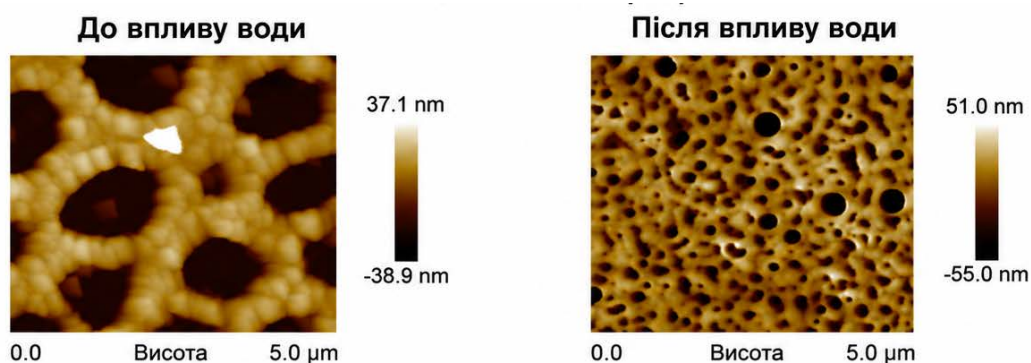


Рисунок 3.22 – АСМ-зображення покриття PGMA, отриманого з 0,4% (ліворуч) та 2% (праворуч) розчину PGMA в ацетоні на модельній поверхні (кремнієва пластина).

У другому випробуванні процес очищення спростили, замінивши використання етанолу та хлороформу простим зануренням композитних пластин в ацетон на 15 хвилин перед шліфуванням. Всі інші етапи залишалися без змін, і результати для 4 зразків склали 7, 6, 9 та 10 (рисунок 3.23), що підтверджує: процедура очищення, яка застосовувалася в усіх попередніх експериментах, ймовірно, перевищувала необхідний рівень.

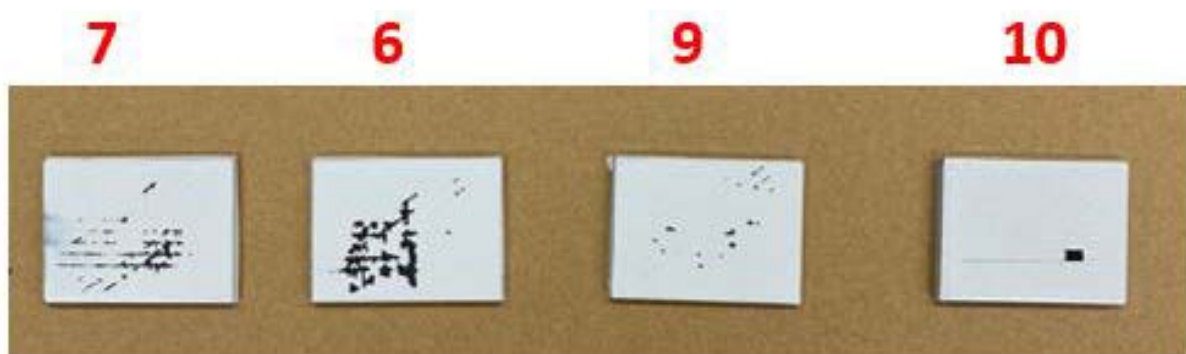


Рисунок 3.23 – Результати адгезійного тесту стрічкою для процесу без хлороформу. Оцінка адгезії вказана червоним кольором над кожним зразком. Зразки хімічно протравлені та покриті PGMA.

ВИСНОВКИ

За результатами проведених експериментальних досліджень та аналізу наукової літератури у межах цього проєкту було продемонстровано потенціал нового методу обробки РЕЕК та інших термопластичних підкладок для забезпечення довготривалої адгезії до епоксидних матеріалів. Отримані результати свідчать про наявність перспектив для розроблення інноваційних підходів у сфері модифікації поверхні РЕЕК, де існуючі технології обмежуються високою вартістю та недостатньою масштабованістю.

Перший етап дослідження був присвячений вивченню механічного абразивного оброблення як методу збільшення площі поверхні РЕЕК та композитних матеріалів на його основі. Експерименти із застосуванням стандартного шліфувального обладнання продемонстрували, що механічна абразивна обробка є ефективним способом підвищення шорсткості номінально плоскої поверхні РЕЕК, створюючи сприятливі умови для формування міжфазної адгезії. Встановлено, що значення параметра шорсткості поверхні *Ra* близько 1 мкм забезпечує оптимальний баланс між покращенням адгезійних властивостей та мінімізацією негативних ефектів інтенсивного абразивного впливу, таких як зниження механічних характеристик матеріалу та втрата маси. Водночас показано, що механічне абразивне оброблення як окремий метод не забезпечує достатнього рівня довготривалої адгезії.

У ході дослідження також встановлено можливість використання реагенту Фентона як ефективного травильного та окиснювального агента для поверхні РЕЕК. Продemonстровано, що застосування доступних лабораторних реагентів дозволяє протягом короткого часу суттєво підвищити поверхневу енергію матеріалу без необхідності використання спеціалізованого обладнання для окиснювальної обробки. Встановлено, що

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						59
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

процес вологого травлення забезпечує утворення кисеньвмісних функціональних груп, аналогічних тим, що формуються під час плазмової або ультрафіолетової обробки РЕЕК, причому такі функціональні групи зберігаються протягом тривалого часу після модифікації поверхні.

На основі отриманих результатів висунуто припущення щодо можливості створення масштабованої технологічної системи поверхневої обробки, наприклад із використанням губчастих або текстильних матеріалів, просочених реагентом Фентона, для нанесення на великогабаритні поверхні РЕЕК-конструкцій. Такий підхід потенційно може забезпечити ефективність, співставну з плазмовою обробкою, одночасно зменшуючи технологічні витрати та підвищуючи рівень виробничої безпеки.

Окремий напрям дослідження стосувався розроблення реакційноздатного полімерного матеріалу з гібридними властивостями, здатного одночасно формувати міцні зв'язки з РЕЕК та забезпечувати сумісність з епоксидною матрицею в процесі набухання і спільного затвердіння. На підставі попередніх досліджень, присвячених якірним шарам на основі PGMA, було висунуто гіпотезу про те, що нанесення PGMA методом занурення на попередньо модифіковану поверхню РЕЕК сприятиме підвищенню адгезійного потенціалу до епоксидних систем.

Отримані результати підтвердили цю гіпотезу, однак практична реалізація підходу виявила низку додаткових проблем. Встановлено, що прості композиції PGMA характеризуються високою спорідненістю до епоксидних матеріалів за кімнатної температури, що призводить до дифузії міжфазного шару в епоксидну матрицю та його часткового видалення з межі поділу «термопластик–термореактив». Для усунення цього недоліку було синтезовано серію кополімерів на основі PGMA зі зміненими термомеханічними характеристиками та варіативним функціональним складом.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						60
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Показано, що композиція, яка містить додаткові фрагменти бутилметакрилату та лаурилметакрилату, забезпечує більш ефективне формування механізму «хімічного якірення» та сприяє підвищенню стабільності адгезійного з'єднання. Водночас встановлено, що ефективність цього етапу технологічного процесу суттєво залежить від умов вологості, що потребує подальших досліджень.

Значна частина експериментальної роботи була орієнтована на практичне застосування розробленого підходу для РЕЕК-композитного матеріалу, покритого високоміцним авіаційним епоксидним покриттям. Більше половини експериментів виконувалися саме на цій матеріальній системі, тому основні висновки щодо адгезійної ефективності безпосередньо стосуються зазначеної комбінації матеріалів.

Оскільки аналіз специфічних особливостей композитної структури виходив за межі поставлених завдань, екстраполяція отриманих результатів на інші системи потребує обережності. Разом із тим отримані дані дозволяють припустити, що запропоновані базові підходи до модифікації поверхні можуть бути ефективними не лише для немодифікованого та композитного РЕЕК, але й для інших інтерфейсів типу «термопластик–термореактив».

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		61

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zdyrko B., Luzinov I. Polymer Brushes by the "Grafting to" Method – Macromolecular Rapid Communications. 2011. Vol. 32, No. 12. P. 859–869.
2. Galabura Y., Soliani A. P., Giammarco J., Zdyrko B., Luzinov I. Temperature controlled shape change of grafted nanofoams – Soft Matter. 2014. Vol. 10, No. 15. P. 2567–2573.
3. Iyer K. S., Luzinov I. Effect of macromolecular anchoring layer thickness and molecular weight on polymer grafting –Macromolecules. 2004. Vol. 37, No. 25. P. 9538–9545.
4. Zdyrko B., Klep V., Luzinov I. Synthesis and surface morphology of high-density poly(ethylene glycol) grafted layers –Langmuir. 2003. Vol. 19, No. 24. P. 10179–10187.
5. Burtovyy O., Klep V., Chen H. C., Hu R. K., Lin C. C., Luzinov I. Hydrophobic modification of polymer surfaces via "grafting to" approach – Journal of Macromolecular Science Part B: Physics. 2007. Vol. 46, No. 1. P. 137–154.
6. Burtovyy O., Klep V., Turel T., Gowayed Y., Luzinov I. Polymeric membranes: surface modification by "grafting to" method and fabrication of multilayered assemblies – Nanoscience and Nanotechnology for Chemical and Biological Defense; eds. Nagarajan R., Zukas W., Hatton T. A., Lee S. Washington DC : ACS Symposium Series, 2009. Vol. 1016. P. 289–305.
7. Singh N., Husson S. M., Zdyrko B., Luzinov I. Surface modification of microporous PVDF membranes by ATRP – Journal of Membrane Science. 2005. Vol. 262. No. 1–2. P. 81–90.
8. Ramaratnam K., Tsyalkovsky V., Klep V., Luzinov I. Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and non-fluorinated polymer – Chemical Communications. 2007. No. 43. P. 4510–4512.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		62

9. Vatansever F., Burtovyy R., Zdyrko B., Ramaratnam K., Andruk T., Minko S., Owens J. R., Kornev K. G., Luzinov I. Toward Fabric-Based Flexible Microfluidic Devices: Pointed Surface Modification for pH Sensitive Liquid Transport – ACS Applied Materials & Interfaces. 2012. Vol. 4. No. 9. P. 4541–4548.
10. Burtovyy O., Klep V., Turel T., Gowayed Y., Luzinov I. Modification of nylon membrane surface with thin polymer layer via "grafting to" approach – Polymer Preprints. 2007. Vol. 48. No. 1. P. 725.
11. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P. J. Adhesion of polymers – Progress in Polymer Science. 2009. Vol. 34. No. 9. P. 948–968.
12. Sperling L. H. Introduction to Physical Polymer Science. 3rd ed. New York : John Wiley & Sons, 2001. 880 p.
13. Kinloch A. J. The science of adhesion – Journal of Materials Science. 1980. Vol. 15. No. 9. P. 2141–2166.
14. Park S. J., Seo M. K. Interfacial Characteristics of Polymeric Composite Materials – Polymer Korea. 2005. Vol. 29.
15. Packham D. E. Surface energy, surface topography and adhesion – International Journal of Adhesion and Adhesives. 2003. Vol. 23. No. 6. P. 437–448.
16. Surface Analysis – The Principal Techniques ed. J. C. Vickerman, I. Gilmore. 2nd ed. Chichester : Wiley, 2009. 784 p.
17. Carrino L., Moroni G., Polini W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion – Journal of Materials Processing Technology. 2002. Vol. 121. P. 373–382.
18. Cherian Z., Lehman R. Effects of adhesive type and polystyrene concentration on the shear strength of bonded polystyrene/high-density polyethylene blends – International Journal of Adhesion and Adhesives. 2005. Vol. 25. No. 6. P. 502–506.

19. Skeist I., Miron J. History of Adhesives – Journal of Macromolecular Science Part A – Chemistry. 1981. Vol. 15. No. 6. P. 1151–1163.

20. Wadley L. Compound-Adhesive Manufacture as a Behavioral Proxy for Complex Cognition in the Middle Stone Age – Current Anthropology. 2010. Vol. 51. Suppl. 1. P. S111–S119.

21. Horridge A. The evolution of pacific canoe rigs – Journal of Pacific History. 1986. Vol. 21. No. 2. P. 83–99.

22. Ebnesajjad S. Characteristics of Adhesive Materials – Handbook of Adhesives and Surface Preparation. Oxford : William Andrew Publishing, 2011. P. 137–183.

23. May C. Introduction to Epoxy Resins – Epoxy Resins I. 2nd ed. New York : Marcel Dekker Inc., 1988.

					БР 1026.00.00.000.ПЗ	Арк
						64
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		