

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»**

**Розробка полімеркомпозитного матеріалу
зміцненого синтетичними волокнами/ Development
of a polymer composite material reinforced with
synthetic fibers**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМ-41
Кулаков Микола Володимирович

(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

Імбирович Н.Ю.

“ 03 ” 01 2026 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Курсову Миколу Імбировичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Виробок полімеркомпозитного матеріалу з використанням високотемпературних волокон»

керівник роботи Мельничук Микола Васильович к.т.н., доцент

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

затверджені наказом вищого навчального закладу від “ 8 ” 12 2025 року № 990/01-а

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи “ 03 ” травня 2026 р.

3. Вихідні дані до роботи Зробити полімеркомпозитний матеріал (ПКМ), використовуючи полімерізатор (ПЕТ), мікро-модифікований полімерізатор (ПЕТГ), полімерізатор (ПК), полімерізатор (ПА)

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ; Розділ 1: Аналіз сучасних досліджень полімеркомпозитних матеріалів; Розділ 2: Матеріали та методи досліджень; Розділ 3: Аналіз результатів досліджень; Висновки

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

слайд 1: Мета роботи - 1 лист ф. А4; слайд 2: характеристики вихідних матеріалів - 1 лист ф. А4; слайди 3, 4 - методика проведення досліджень - 2 листи ф. А4; слайд 5: Результати СЕМ-аналізу зразків - 1 лист ф. А4; слайди 6, 7, 8 - Рівняння, використовуються - детерміновані дослідження зразків - 3 листи ф. А4; слайд 9: Порівняння методів прикладності до цресини мікроаналізу всіх досліджуваних зразків - 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. конір.	Шисковський С.В., доцент	03.01.26	19.05.26

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

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1	Бетон, розріз 1, 2 склади формату А4	29.01.2026	Виконано
2	Розріз 2, розріз 3, 4 склади формату А4	25.02.2026	Виконано
3	Висновки, 4 склади формату А4	23.04.2026	Виконано

Здобувач вищої освіти

(підпис)

М.В. Курков
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

(підпис)

М.Д. Мельничук
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Кулаков М. В. Розробка помімеркомпозитного матеріалу зміцненого синтетичними волокнами

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

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з таких розділів аналіз сучасних досліджень полімеркомпозитних матеріалів, матеріали та методи дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

У бакалаврській роботі досліджено особливості формування та властивості полімер-полімерних композиційних матеріалів на основі термопластичних матриць, армованих поліетилентерефталатними волокнами. Проведено аналіз сучасних наукових досліджень у галузі полімерних композитів, розглянуто вплив сумісності компонентів та міжфазної адгезії на механічні властивості матеріалів.

У роботі виконано прогнозування сумісності полімерних систем PETG/PET, PC/PET та PLA/PET, виготовлено експериментальні зразки композитів, проведено мікроструктурні дослідження та випробування на розтяг. За результатами досліджень встановлено вплив типу матриці та ступеня сумісності компонентів на механічні характеристики композитів. Показано перспективність використання термопластичних армованих композитів як матеріалів із покращеними експлуатаційними властивостями та можливістю повторної переробки.

Ключові слова: олімерний композит, міжфазна адгезія, термопластичні композити, ПЕТ-волокна (поліетилентерефталатні волокна), сумісність, механічні властивості.

					БР 1226.00.00.000 ПЗ						
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата							
Розробив		Кулаков			Розробка помімеркомпозитного матеріалу зміцненого синтетичними волокнами			Літ.	Арк.	Акрушів	
Перевірив		Мельничук								3	54
								Луцький НТУ, каф. М, гр. ПМ-41			
Н. Контр		Мисковець									
Затв.		Імбірович									

ANNOTATION

Kulakov M. V. Development of a Polymer Composite Material Reinforced with Synthetic Fibers.

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 polymer composite materials, materials and research methods, analysis of research results, conclusions.

The thesis investigates the formation and properties of polymer–polymer composite materials based on thermoplastic matrices reinforced with polyethylene terephthalate (PET) fibers. A review of current scientific research in the field of polymer composites was carried out, focusing on the influence of component compatibility and interfacial adhesion on the mechanical properties of composite materials.

The study includes compatibility assessment of PETG/PET, PC/PET, and PLA/PET systems, fabrication of experimental composite specimens, microstructural analysis, and tensile testing. Based on the obtained results, the influence of matrix type and degree of component compatibility on the mechanical characteristics of the composites was determined. The research demonstrates the potential of thermoplastic reinforced composites as materials with improved performance properties and enhanced recyclability.

Keywords: polymer composite, interfacial adhesion, thermoplastic composites, PET fibers, compatibility, mechanical properties.

					БП 1226.00.00.000 ПЗ	Арк.
						4
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОЛІМЕРКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ	9
1.1. Термопластичні композити.....	9
1.2. Волокна та їх властивості.....	11
1.3. Адгезія між полімерами	16
1.4. Об'єкт та мета дослідження	18
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	20
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	20
2.2. Прогнозування можливості переробки полімер-полімерних композитів на основі оцінки сумісності компонентів.....	24
2.3. Змочування поверхні полімер-полімерних композитів	27
2.4. Методика виготовлення зразків	28
2.5. Методика мікроструктурного аналізу.....	34
2.6. Методика випробування на розтяг.....	34
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	37
3.1. Результати мікроструктурного аналізу.....	37
3.2. Результати випробування на розтяг	39
3.2.1. Результати випробування на розтяг композитів PETG, армованих нетканним PET.....	40
3.2.2. Результати випробування на розтяг композитів PLA, армованих нетканним PET.....	41
3.2.3. Результати випробування на розтяг первинного та тканого армованого полікарбонату	42
3.2.4. Випробування на розтяг полікарбонатних композитів, армованих нетканним PET.....	44

3.3. Порівняльний аналіз механічних властивостей композитів армованих PET-волокнами.....	46
ВИСНОВКИ.....	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	52
ДОДАТКИ	

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

ВСТУП

У сучасному матеріалознавстві полімерні композити займають важливе місце завдяки можливості поєднання різних властивостей у межах одного матеріалу. Вони дозволяють досягати високої міцності, жорсткості, зносостійкості та малої густини, що робить їх привабливими для використання в автомобільній, авіаційній, будівельній та пакувальній галузях. Особливого значення набуває можливість керування структурою композиту на різних рівнях – від молекулярного до макроскопічного, що дозволяє цілеспрямовано змінювати його експлуатаційні характеристики.

Одним із ключових факторів, що визначає властивості композитів, є міжфазна взаємодія між компонентами. Висока адгезія на межі поділу фаз забезпечує ефективну передачу механічних навантажень, тоді як її недостатність призводить до передчасного руйнування матеріалу. Саме тому значна увага приділяється методам підвищення сумісності полімерів, зокрема використанню компатибілізаторів, модифікації поверхні або підбору компонентів із подібною хімічною природою.

Сучасні тенденції розвитку композитних матеріалів пов'язані з переходом до екологічно безпечних і відновлюваних ресурсів. Зростає інтерес до біорозкладних полімерів і природних наповнювачів, що дозволяє зменшити негативний вплив на довкілля та забезпечити можливість повторної переробки матеріалів. У цьому контексті термопластичні композити мають суттєві переваги, оскільки їх можна переробляти багаторазово без значної втрати властивостей.

Важливим напрямом є також розвиток адитивних технологій, які відкривають нові можливості для створення матеріалів із складною геометрією та заданою внутрішньою структурою. Такі технології дозволяють оптимізувати використання матеріалу, зменшити відходи виробництва та підвищити ефективність виготовлення виробів. Разом із тим, вони висуюють

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

нові вимоги до властивостей полімерів, зокрема щодо реології, термічної стабільності та адгезії між шарами.

Таким чином, розвиток полімерних композитів спрямований на поєднання високих експлуатаційних характеристик із екологічною безпечністю та технологічною ефективністю, що визначає їх важливу роль у сучасній науці та промисловості.

У цій роботі досліджуються механічні властивості термопластів, армованих іншими термопластами з різним ступенем сумісності. Полярні полімери, такі як полікарбонат і поліетилентерефталат, мають перевагу завдяки наявності полярних міжмолекулярних взаємодій, які можуть сприяти сумісності. Самоармований поліетилентерефталат (PET), згідно з літературними даними, демонструє кращі механічні властивості порівняно з формованими зразками поліестерів із низькою температурою плавлення.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОЛІМЕРКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Термопластичні композити

Композити в широкому розумінні – це поєднання двох або більше матеріальних фаз в одному компоненті з метою отримання нових конструкційних властивостей [1]. Полімерні композити – це матеріали, що містять щонайменше один полімерний компонент і зазвичай передбачають армування полімеру дисперсною фазою у вигляді частинок або волокон. Якщо полімер є безперервною фазою, що оточує дисперсний армувальний матеріал, то його називають матрицею [2]. Різноманітність складів і спеціально розроблених хімічних структур полімерів забезпечує значну гнучкість у проектуванні та виготовленні композитів.

Загалом полімерні композити застосовуються для досягнення властивостей, яких бракує іншим матеріалам, таких як висока питома жорсткість і міцність, мала маса, простота та низька вартість переробки, а також низька собівартість матеріалу. Крім того, вони характеризуються доброю стійкістю до втоми, повзучості та корозії, що дозволяє адаптувати їхні властивості під конкретні умови експлуатації [3].

Термін «полімерний композит» часто використовується для позначення матеріалів із покращеними механічними властивостями, що є ключовою вимогою в багатьох інженерних галузях, таких як авіакосмічна, автомобільна, військова та будівельна промисловість. Однак композити не обмежуються лише механічними характеристиками – вони також можуть мати покращені електричні, хімічні, оптичні та інші властивості. Наприклад, технічна сажа використовується як добавка не тільки для підвищення

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

стійкості до ультрафіолетового випромінювання, але й для надання електропровідності та покращення механічних властивостей полімерів [4].

Пошук легких функціональних матеріалів залишається актуальним через постійний попит на полімерні композити. Незважаючи на значні досягнення в цій галузі, поєднання різних матеріалів є складним завданням. Навіть за наявності різноманітних технологій виготовлення, композити часто характеризуються компромісом властивостей, що обмежує можливі комбінації матеріалів. Наприклад, полімер, армований скловолокном, набуває підвищеної міцності, але це часто супроводжується зниженням ударної в'язкості – здатності матеріалу поглинати енергію при ударі [5].

На відміну від термореактивних матеріалів, термопласти не зазнають хімічних змін під час виготовлення композитів [6]. Для формування виробу термопласт необхідно нагріти вище температури склування або плавлення. Конкретні температурні режими залежать від технології: наприклад, екструзійні процеси потребують вищих температур для забезпечення текучості матеріалу порівняно з пресуванням.

Незважаючи на переваги термопластів, такі як можливість масового виробництва, коротші виробничі цикли, екологічність і менша небезпека для здоров'я, вони характеризуються високою в'язкістю розплаву. Це ускладнює просочення армувального матеріалу, ущільнення та формування композиту.

Основною метою армування термопластів є покращення їх механічних властивостей, зокрема підвищення жорсткості, міцності, ударної в'язкості, теплостійкості та зносостійкості. Крім того, важливим є контроль електричних властивостей і зменшення коефіцієнта теплового розширення матеріалу [6].

Армування термопластів іншими термопластичними матеріалами відрізняється від традиційних підходів тим, що і матриця, і армувальний компонент є м'якими. Поєднані полімери можуть мати однакову основну (ланцюгову) структуру або ж відрізнятися за хімічним походженням. У

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

першому випадку різні форми одного й того ж полімеру комбінуються для створення матеріалу з покращеними властивостями. Наприклад, у матрицю з нижчою температурою плавлення або текучості вводять високоорієнтовані волокна того ж полімеру [6].

Волокна широко використовуються для армування композитів у різних сферах застосування. Неорганічні матеріали, такі як скляні та керамічні волокна, застосовуються в промисловості у різних об'ємних частках для підвищення механічної міцності виробів. Органічні волокна також широко використовуються разом із полімерними матрицями, серед яких особливо важливими є вуглецеві волокна.

Такі композити застосовуються у високотехнологічних галузях завдяки їх винятковому співвідношенню міцності до маси. Зокрема, при порівнянні вуглецевих волокон зі сталлю однакової маси встановлено, що вони забезпечують вищу міцність при розтягу (тобто композити, армовані вуглецевим волокном, мають краще співвідношення міцності до ваги порівняно зі сталлю) [6].

1.2. Волокна та їх властивості

Термопластичні волокна, такі як нейлон і поліестери, є перспективними легкими армувальними матеріалами, оскільки їх густина приблизно вдвічі менша, ніж у скловолокна, і становить близько 18 % густини сталі (рисунок 1.1) [7]. Крім того, полімерні волокна мають перевагу у вигляді гнучкості навіть за більших діаметрів.

Однак полімерні волокна мають найнижчу міцність порівняно з іншими матеріалами (рисунок 1.2), що обмежує їх використання в конструкціях, де потрібна висока несуча здатність. Натомість металеві, керамічні та скляні волокна повинні мати значно менший діаметр для досягнення подібної гнучкості (рисунок 1.3) [8].

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

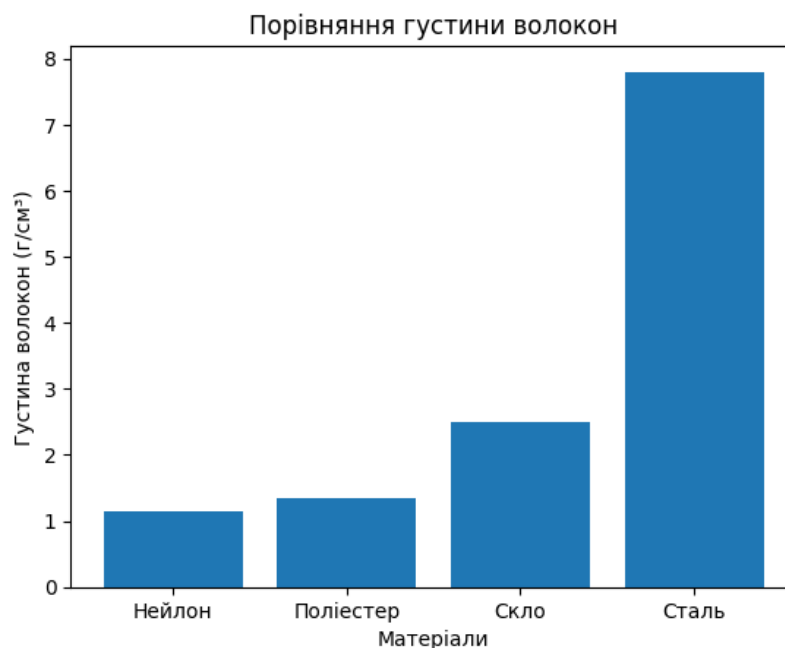


Рисунок 1.1 – Середня густина деяких органічних та неорганічних волокон [7].

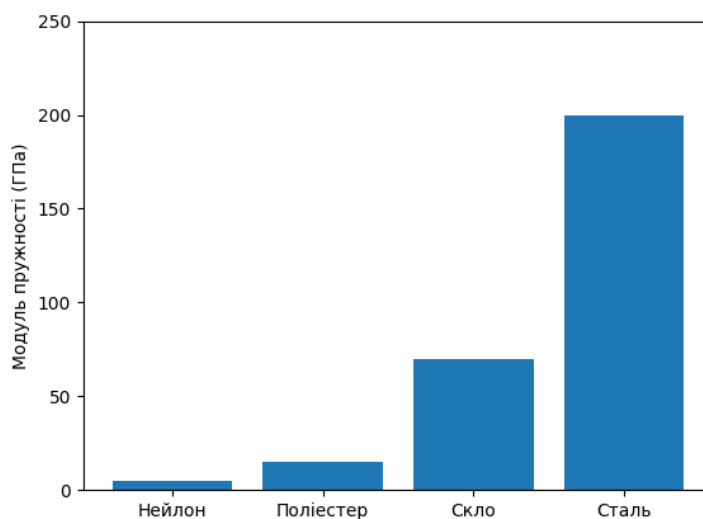


Рисунок 1.2 – Середній модуль пружності деяких органічних та неорганічних волокон.

Виробництво скляних і сталевих волокон потребує значних енергетичних витрат, що підтверджується їх високими температурами плавлення (рисунок 1.4). Тому використання неорганічних армувальних матеріалів призводить до підвищення вартості композитів через енергоємність їх обробки.

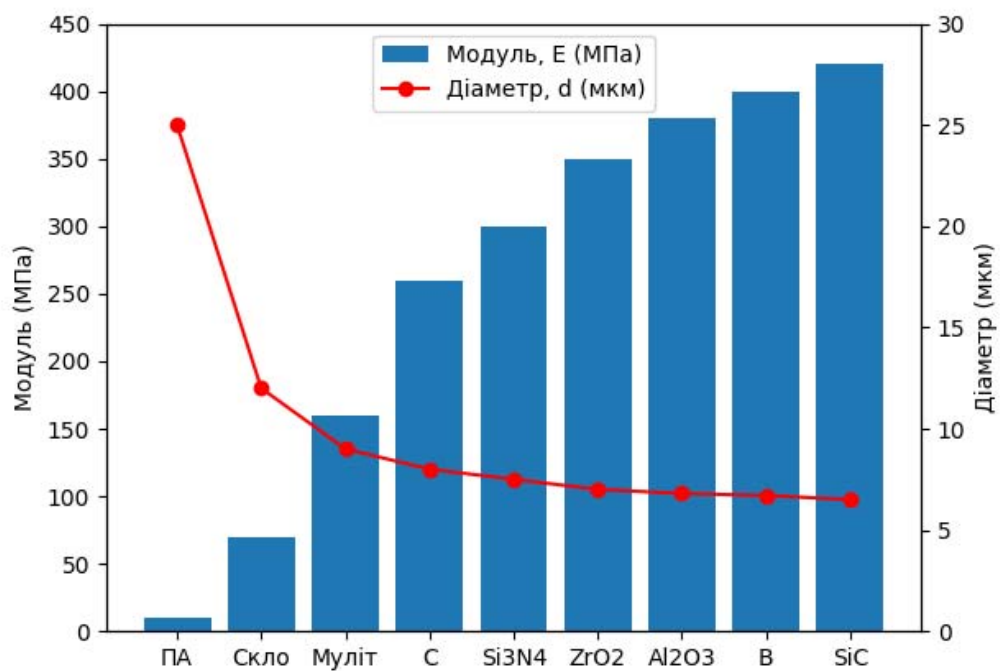


Рисунок 1.3 – Зв'язок між діаметром волокна, необхідним для отримання гнучких волокон з різних матеріалів, та їх відповідними модулями пружності

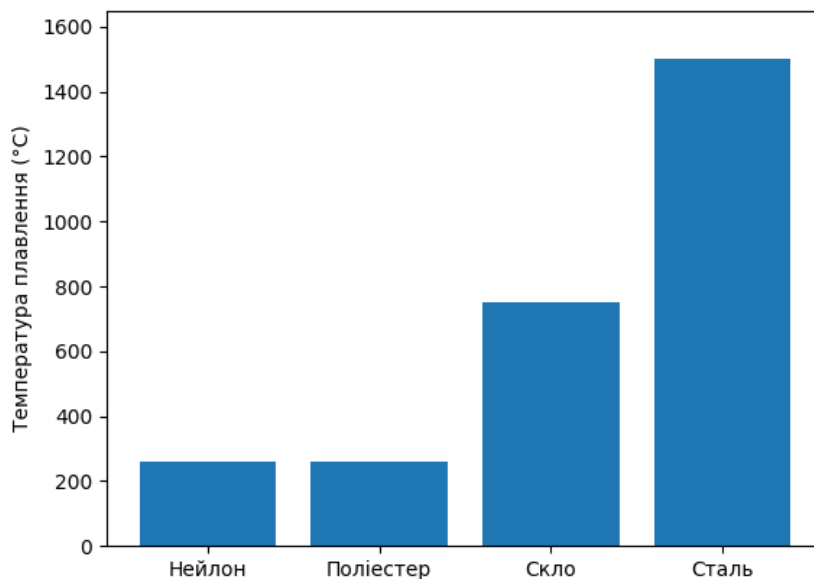


Рисунок 1.4 – Середня температура плавлення деяких органічних та неорганічних волокон.

Індустрія виробництва волокон характеризується значним рівнем технологічного розвитку, особливо у сфері синтетичних матеріалів. Для виготовлення тканих матеріалів необхідним попереднім етапом є виробництво пряжі [8].

Одним із найпоширеніших промислових методів отримання волокон є прядіння з розплаву (melt spinning). У цьому процесі полімер розплавляється в екструдері, після чого продавлюється через фільтру та витягується в одному напрямку за допомогою намотувального механізму. У результаті утворюються витягнуті екструдати, які об'єднуються в пучки – мультифіламенти. Такі філаменти можуть безпосередньо використовуватися у ткацькому виробництві та ідентифікуватися під мікроскопом[4, 9].

Технології виробництва нетканих матеріалів детально описані у спеціалізованих довідниках [10]. Серед них виділяють процеси, що використовують попередньо сформовані волокна, зокрема сухе укладання (dry-laying) та мокре укладання (wet-laying). Водночас методи spunbond і meltblown передбачають формування нетканого полотна безпосередньо з розплаву полімеру у вигляді безперервних філаментів[10,12].

Ці процеси є подібними до прядіння з розплаву, однак відрізняються способом формування полотна: волокна осаджуються хаотично під дією повітряного потоку на транспортерну стрічку (у випадку spunbond) або на обертовий барабан (meltblown). Вибір технології визначає властивості кінцевого матеріалу, зокрема його м'якість та структуру.

Неткані матеріали широко застосовуються у медицині (маски, халати), фільтраційних системах, а також у виробництві санітарно-гігієнічних виробів (серветки, прокладки тощо) [11].

Лінійна щільність пряжі є важливою характеристикою, що визначає тонкість волокон у її складі. Вона може визначатися за допомогою двох систем: прямої та непрямої.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Найбільш поширеною є пряма система, яка базується на визначенні маси волокна на одиницю довжини. Основними одиницями вимірювання є [13]:

- деньє (denier) – маса волоконного пучка в грамах на 9000 м;
- текс (tex) – маса в грамах на 1000 м довжини.

Додатково використовується показник *denier per filament* (dpf), що визначається як відношення загального деньє до кількості філаментів у пучку. Наприклад, якщо пучок містить 100 волокон і має лінійну щільність 900 деньє, то значення dpf становить 9.

Тонкість волокна (титр) дозволяє визначити його діаметр за умови відомої густини матеріалу:

$$d = \left(\frac{4T_t}{\rho_f \pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

де d – діаметр волокна;

T_t – титр;

ρ_f – густина волокна.

Міцність волокна (тенасіті) є однією з ключових характеристик, яка визначає його експлуатаційні властивості та залежить від природи полімеру. Вона аналогічна границі міцності матеріалу при розтягу та характеризує силу, необхідну для розриву волокна.

Для оцінки міцності волокон використовуються специфічні одиниці:

- грам на деньє (g/d) – відношення сили до лінійної щільності;
- ньютон на текс (N/tex), де $1 \text{ N/tex} = 11,33 \text{ g/d}$.

Для високоефективних волокон, які досліджуються як окремі філаменти, міцність може визначатися у стандартних одиницях напруження – паскалях (Н/м²).

Промислові волокна зазвичай виготовляються з поліпропілену, поліестерів та інших синтетичних полімерів без спеціального зміцнення. Натомість високоефективні волокна створюються з матеріалів із високою природною міцністю або шляхом додаткової обробки. До таких належать

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						15
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

арамідні волокна (наприклад, Kevlar), скловолокно, сталеві та вуглецеві волокна.

Вуглецеві волокна вирізняються високими значеннями модуля пружності та міцності, а також підвищеною термічною та хімічною стійкістю, що робить їх перспективними для використання у високонавантажених конструкціях.

1.3. Адгезія між полімерами

Адгезія виникає внаслідок міжмолекулярних та міжатомних взаємодій на межі поділу фаз. Інтерфейсом називають область контакту двох різних фаз. Специфічні взаємодії можуть бути основою адгезії між матрицею та армуючим наповнювачем. Якщо обробка відбувається при температурі вище температури склування обох полімерів, аморфні області стають рухливими, що сприяє формуванню міжфазних зв'язків. Полярні взаємодії забезпечують сильну адгезію, тоді як у неполярних полімерів (наприклад, поліолефінів) адгезія визначається переважно дисперсійними силами.

Механізми адгезії

Адгезія між поверхнями може реалізовуватися через:

- механічне зчеплення – за рахунок шорсткості поверхні та збільшення площі контакту, коли рідина заповнює нерівності поверхні;
- фізичну адгезію – через міжмолекулярні сили (ван дер Ваальса, диполь-дипольні взаємодії, водневі зв'язки);
- хімічне зв'язування – утворення ковалентних або іонних зв'язків;
- термодинамічну адгезію – зменшення міжфазної енергії системи.

Міжфазна міцність при механічному зчепленні визначається як:

$$\tau_t = C_f \sigma_\pi, \quad (2)$$

де C_f – коефіцієнт тертя,

σ_π – сила зчеплення між поверхнями.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Поверхнева енергія та змочування

Адгезія значною мірою визначається змочуваністю поверхні. Поверхневий натяг матеріалу γ_t є наслідком дисбалансу сил у об'ємі та на поверхні:

$$\gamma_t = \frac{1}{2} \Delta F_{tt}, \quad (3)$$

Для ефективного змочування кут контакту θ між рідиною та твердою поверхнею має бути малим. Рідина повинна мати нижчий поверхневий натяг, ніж критичний поверхневий натяг твердої поверхні, що забезпечує розтікання та збільшення площі контакту.

Зміна вільної енергії міжфазної взаємодії визначається як:

$$\Delta F_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L, \quad (4)$$

Максимальна адгезія досягається при мінімальному міжфазному натязі γ_{SL} .

Робота адгезії визначається рівнянням Юнга–Дюпре:

$$W_{SL} = \gamma_{LA}(1 + \cos \theta), \quad (5)$$

де γ_{LA} – поверхневий натяг рідини.

Міжфазний натяг може бути представлений як сума внесків:

- дисперсійних (ван дер Ваальса);
- полярних (водневі зв'язки, донорно-акцепторні взаємодії).

Узагальнене рівняння для міжфазного натягу:

$$\gamma_{SL} = (\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^+} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^-})$$

Це дозволяє кількісно оцінити внесок різних типів взаємодій у формування адгезії.

Для покращення адгезії застосовуються:

- хімічна модифікація поверхні;
- плазмова обробка;
- використання сумісників (coupling agents), які мають функціональні групи, сумісні з обома матеріалами.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

Наприклад, модифікація поліпропілену малеїновим ангідридом підвищує адгезію до натуральних волокон. Покращення міжфазної взаємодії сприяє ефективнішій передачі навантаження у композиті .

Механічні властивості композитів значною мірою залежать від якості міжфазної взаємодії. Зазвичай вважається, що підвищення адгезії є позитивним фактором, однак це не завжди так.

При надмірно високій міцності інтерфейсу можливе одночасне руйнування великої кількості волокон під навантаженням. Це призводить до швидкого накопичення пошкоджень, концентрації напружень у матриці, а також передчасного руйнування композиту при нижчих навантаженнях.

Таким чином, оптимальний рівень адгезії є критично важливим для забезпечення збалансованих механічних властивостей композитного матеріалу

1.4. Об'єкт та мета дослідження

У цій роботі окремі термопласти армувалися іншими термопластами – як сумісними, так і несумісними – з метою оцінки їх ефективності для механічного армування в полімер-полімерних композитах.

Композити умовно поділено на дві категорії залежно від методу переробки. У першому випадку композити з інтерфейсом «розплав–тверда фаза» отримують шляхом плавлення матричного полімеру та формування його разом із армувальним матеріалом із вищою температурою плавлення. Такий підхід дозволяє оцінити переваги або обмеження армування м'якими термопластами, які не здатні ефективно дифундувати на межі розділу фаз і залежать від міжфазних характеристик адгезії «матриця–волокно».

У другому випадку використовується сучасна технологія – адитивне виробництво на основі екструзії, що дозволяє створювати термопластичні композити з інтерфейсом «розплав–розплав». Застосовується подвійна

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

екструзія полімерів для підвищення міжшарової адгезії та можливості міжшарової дифузії. Вибір матеріалів визначається їх доступністю та температурами фазових переходів, що забезпечують технологічність процесу.

Для оцінки ефективності армування використовуються механічні випробування, зокрема на розтяг і згин, що дозволяє визначити можливість заміни традиційних композитів на перероблювані термопластичні аналоги.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Полієфіри займають один із найбільших ринків у пластиковій промисловості, включаючи виробництво пляшок і волокон. Найбільш поширеними полієфірними волокнами є полі(етилентерефталат) (ПЕТ) та полі(етиленафталат) (ПЕН) [17]. Виробництво сировини для волоконної промисловості різко зросло з 20 мільйонів метричних тонн у 2002 році до 39 мільйонів тонн у 2008 році. Тому не дивно, що ПЕТ слід використати для нових застосувань, оскільки попит у промисловості неухильно зростає.

Сумісність вважається важливою для полімерних сумішей завдяки їх однофазній морфології, яка гомогенізує передачу навантаження в новому полімері та зберігає його механічні властивості певною мірою. Крім того, вона обмежує міграцію доданих полімерних молекул до поверхні. Хоча гомогенна суміш, як правило, переважає, іноді несумісні суміші здатні забезпечити бажаний ефект, наприклад підвищену в'язкість до руйнування.

Це спостерігалось у системах PLA та полікапролактону (PCL), де конкретна властивість (пластичність) була інтегрована в жорсткий і крихкий PLA. Це стало можливим, оскільки PLA має T_g близько 60 °C і вважається склоподібним при кімнатній температурі, тоді як PCL має T_g близько -60 °C та знаходиться у гумоподібному стані при кімнатній температурі. Отримана суміш забезпечує необхідну пластичність для застосування (у плівках). З іншого боку, PCL вводить двофазну морфологію в PLA, що призводить до неоднорідної передачі навантаження між змішаними системами. Тому продуктивність легованої композиції нижча за багатьма механічними властивостями: ударною міцністю, твердістю, міцністю на вигин і на розтяг.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						20
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Погіршення характеристик стає більш вираженим зі збільшенням вмісту PCL [18].

У цій роботі кілька сумісних та несумісних полімерів будуть використані як матриці з загальним армуючим волокном із ПЕТ. Смолами є: прозорий поліефір із низькою температурою плавлення (модифікований гліколем ПЕТ, або PETG) як вибір сумісної матриці; полікарбонат як частково сумісний або несумісний полімер; і полілактид як несумісна матриця. Передбачається, що матриця PETG підтвердить, що нетканий полімер дійсно може використовуватись як армування для покращення механічних властивостей. З іншого боку, несумісний PLA має поступитися в показниках при армуванні ПЕТ.

Як поліефіри, PLA, PET та PETG мають принаймні одну ефірну функціональну групу в своїх повторюваних одиницях [4]. Полікарбонат має карбонатну групу та дві метильні бічні групи в основному ланцюзі. Завдяки великій структурі повторюваної одиниці морфологія PC та PETG має неупорядковану природу та нездатність до кристалізації.

Відстань між молекулярними ланцюгами всередині морфології матеріалу достатня для довжини хвилі видимого світла. Тому PC та PETG є прозорими матеріалами. Ланцюги ПЕТ, проте, можуть кристалізуватися при звичайних умовах (відносно повільне охолодження), утворюючи непрозорий білий матеріал.

Повторювана одиниця PLA, на відміну від інших згаданих полімерів, не містить ароматичних бензольних кілець у своїй структурі, а складається лише з ефірної функціональної групи та метильної бічної групи в аліфатичному основному ланцюзі. Структурна повторювана одиниця вибраних поліефірів наведена в таблиці 2.1.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.1 – Хімічна повторювана одиниця для PC, PET та PLA [9].

ПЕТ (поліетилентерeftалат)	
ПЕТГ (гліколь-модифікований поліетилентерeftалат)	
ПК (полікарбонат)	
ПЛА (полілактид)	

Механічні властивості розплавленого і змішаного полікарбонату та поліетилентерeftалату, наведені в таблиці 2.2 за даними [10]. Властивості суміші PC-PET зумовлені частковою сумісністю на міжфазній продуктивності суміші, оскільки отримуються нижчі або такі ж механічні властивості, як у кожного компонента окремо.

Таблиця 2.2 – Деякі механічні властивості чистого PLA, PC, PET та суміші PC-PET [5, 11].

Властивість	PC	PET	Суміш PC-PET	PLA
Густину (г/см ³)	1,2	1,33...1,35	1,22	1,25
Модуль пружності (МПа)	2300...2400	2100...2400	2100...2300	3600
Границя плинності (МПа)	55...65	55	50...55	70
Деформація плинності (%)	6...7	4	5	—
Деформація при розриві (%)	~100	~100	~100	7

Для армування було обрано нетканий матеріал ПЕТ, що складається з механічно зв'язаних волокон у випадковій орієнтації. Цей вибір обґрунтований кількома перевагами: ізотропним розподілом властивостей у площині, відносно низькою вартістю виробництва порівняно з тканими структурами, а також можливістю легкого просочення розплавом матриці.

Нетканий матеріал ПЕТ, що використовувався в цьому дослідженні, характеризується такими властивостями: поверхнева маса близько 100 г/м², товщина близько 0,5 мм, волокна діаметром 10–20 мкм у випадковій орієнтації, зв'язані термічним методом.

ПЕТГ (гліколь-модифікований ПЕТ) був обраний як основна матриця для перевірки концепції армування сумісним полімером. Завдяки введенню циклогександиметанолу (CHDM) до структури ПЕТ, кристалізація ПЕТГ сильно пригнічена, що робить його повністю аморфним при стандартних умовах охолодження. T_g ПЕТГ становить приблизно 80 °С, що дозволяє обробку при порівняно низьких температурах (210–250 °С).

Важливою характеристикою ПЕТГ для цього застосування є його хімічна спорідненість з ПЕТ-волокнами, що забезпечує добре міжфазне зчеплення та потенційну сумісність. Прозорість ПЕТГ також дозволяє візуально оцінювати стан просочення волокон у виготовлених зразках.

PLA (полілактид) був обраний як несумісна матриця для порівняння. PLA є біорозкладним поліефіром природного походження з T_g близько 60 °С та T_m близько 170–180 °С. Незважаючи на свою екологічну привабливість, PLA є відомо крихким при кімнатній температурі і несумісним з більшістю традиційних полімерів, включаючи ПЕТ.

Використання PLA в цьому дослідженні слугує контрольним прикладом несумісної системи, де очікується погана міжфазна адгезія між матрицею і ПЕТ-волокном, що призведе до незначного або відсутнього поліпшення механічних властивостей порівняно з чистою матрицею.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Полікарбонат (PC) обраний як частково сумісна матриця. PC є аморфним термопластом з T_g близько $147\text{ }^{\circ}\text{C}$ та видатними механічними характеристиками: високою міцністю на удар та прозорістю. Оскільки ступінь сумісності PC з ПЕТ залежить від молекулярної маси, очікується проміжна поведінка між повністю сумісним ПЕТГ і несумісним PLA.

Висока T_g PC потребує вищих температур переробки ($260\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$), що наближається до температури плавлення кристалічного ПЕТ і може призводити до часткової деградації або кристалізації волокна під час виготовлення композиту. Це технологічне обмеження також є важливим аспектом дослідження.

2.2. Прогнозування можливості переробки полімер-полімерних композитів на основі оцінки сумісності компонентів

Параметри розчинності досліджуваних матеріалів наведені в таблиці 2.3 нижче [5], та вважаються вимірними при кімнатній температурі. Слід зазначити, що параметри розчинності є дуже залежними від температури. Тому параметри взаємодії Флорі–Хаггінса змінюватимуться з температурою. Натомість сумісність слід розраховувати на основі значень δ , близьких до температури переробки. Проте отримати такі значення дуже складно, і замість них використовуються значення при кімнатній температурі.

Оскільки всі полімери, досліджені в цій роботі, містять полярні ефірні або карбонатні функціональні групи [5], між їх макромолекулами можливе виникнення певного рівня міжмолекулярної взаємодії. Для ПЕТГ відсутні повні молекулярні характеристики, тому визначення молярної маси, молярного об'єму та параметрів розчинності є ускладненим. Водночас, з огляду на структурну подібність ПЕТГ до ПЕТ, можна припустити наявність достатнього рівня їх взаємної сумісності. Для полікарбонату значення параметра розчинності Гансена $A_{1,2}$ є відносно низьким ($0,085\text{ МПа}$), однак

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

воно обмежує діапазон молекулярних мас, за яких забезпечується сумісність із ПЕТ.

Зокрема, якщо ступінь полімеризації приблизно $r_A = r_B > 400$, то ці два матеріали є несумісними, тоді як при нижчих молекулярних масах вони сумісні.

Однак слід враховувати, що молекулярні маси полімерів мають розподіл, і ступені полімеризації варіюватимуться від низьких до високих залежно від марки полімеру. Наприклад, Lexan 101 має середньочислову молекулярну масу $M_n = 11\ 600$ г/моль і середньомасову молекулярну масу $M_w = 30\ 500$ г/моль [4].

Таблиця 2.3 – Прогноз сумісності через розрахунки параметра розчинності на основі фактора Гансена $A_{1,2}$ [3, 4, 5].

Матеріал	M (г/моль)	V _m (см ³ /моль)	Опорн. об'єм з PET V _m , г	δ _D (МПа ^{1/2})	δ _P (МПа ^{1/2})	δ _H (МПа ^{1/2})	Фактор A _{1,2} (МПа)	Прогноз сумісності
PET	192,1	131	131	18,2	6,4	6,6	0	Сумісний
PETG	192–250	131–186	131–156	=PET	=PET	=PET	0	Сумісний
PC	242,2	205,9	164,23	18,2	5,9	6,9	0,085	Сумісний при r<400; частково сумісний при r>400
PLA	72	53,3	97,12	18,6	9,9	6	3,3125	Несумісний для всіх молекулярних мас

Таким чином, на підставі параметрів розчинності прогнозується найкраща сумісність системи PETG/PET, часткова сумісність системи

PC/PET та несумісність системи PLA/PET. Саме ці припущення перевірялися експериментально під час механічних випробувань

На основі значень M_n ступінь полімеризації $r_{PC} = M_n/M_{PC} = 48$, а на основі M_w – значення $r_{PC} = 147$. На перший погляд, вони знаходяться у вікні сумісності суміші PC–PET, але якщо врахувати важчу частину розподілу ($M_z, M_{z+2}, \dots$), яка може перевищувати молекулярну масу для сумісності, то частина молекул полікарбонату не гомогенізуватиметься з ПЕТ. Тому, щонайкраще, можна сказати, що полікарбонат є частково сумісним з ПЕТ. PLA, натомість, має значення $A_{1,2} = 3,3$ МПа, що свідчить про несумісність з ПЕТ для всіх можливих молекулярних мас.

Параметри розчинності розплавів можуть суттєво відрізнятися від значень, вимірюваних при кімнатній температурі. Проте, на відміну від розчинників, полімери не можуть випаровуватися для вимірювання енергії випаровування. Як наслідок, фактичні значення параметрів розчинності є недосяжними. Тому наведена вище оцінка переоцінює фактичні межі молекулярних мас для повної сумісності.

Дослідники [15] вивчали сумісність PC з $M_w = 30\,000$ г/моль та $M_n = 12\,000$ г/моль з PET різних молекулярних мас, використовуючи динамічний механічний аналіз, диференційну скануючу калориметрію та трансмісійну електронну мікроскопію.

Було встановлено, що параметр взаємодії Флорі–Хаггінса мав діапазон $0,0548 < \chi < 0,0719$ для вивченого діапазону матеріалів. Більш того, дослідження показало, що повна сумісність для обраного полікарбонату можлива лише при молекулярних масах PET нижче 2800 г/моль ($r_{PET} = 15$). Повна несумісність і фазовий поділ починаються при 4130 г/моль ($r_{PET} = 22$) ПЕТ. Тому важливо вибирати полімери відповідно до їх характеристик сумісності.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.3. Змочування поверхні полімер-полімерних композитів

Кутовий контакт (кут змочування) між розплавом матриці та волокном ПЕТ є ключовим параметром, що визначає якість просочення і, відповідно, міжфазного зчеплення. Нижче у таблиці 2.4 наведені критичні поверхневі натяги матеріалів при відповідних температурах переробки.

Таблиця 2.4 – Поверхневий натяг та кутовий контакт (кут змочування) вибраних полімерів [9]

Матеріал	γ/γ_c (дін/см або мН/м)	Примітки
Вода (20 °C)	73	Еталон
Полікарбонат	42, 44, 46	Не змочується водою
Поліетилентерефталат	39, 43	Не змочується водою
Скло (20 °C)	73	Добре змочується водою
Алюміній	>500	Дуже гарне змочування

Поверхневий натяг розплаву залежить від температури: вищі температури розплаву, як правило, мають нижчий поверхневий натяг. Для ПЕТ поверхневий натяг становив від 38,7 до 33,5 мН/м у діапазоні температур 240–320 °C відповідно [12].

Позитивні сили притягання між змочуючою рідиною та твердою поверхнею відповідають негативній зміні вільної енергії ΔF_{SL} міжфазної взаємодії, де $\Delta F_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L$. Тут γ_{SL} – міжфазний натяг між твердим тілом і рідиною, γ_S – поверхневий натяг твердого тіла, γ_L – поверхневий натяг рідини/розплаву.

Оскільки робота адгезії є протидіючим зусиллям для розривання цих сил притягання, то негативна зміна вільної енергії між рідкою та твердою поверхнями максимізує енергію, необхідну для цієї роботи. Таким чином, міцність адгезії максимальна при мінімальному міжфазному натязі γ_{LS} [13].

Низький кут змочування максимізує значення роботи адгезії між твердим тілом і рідиною, WSL.

Отримані SEM-знімки підтверджують, що краща змочуваність PET-волокон розплавом PETG забезпечує якісніше просочення порівняно з PLA-композитами.

2.4. Методика виготовлення зразків

PET-волокна широко застосовуються у текстильній промисловості завдяки поєднанню механічних характеристик, хімічної стійкості та відносно низькій вартості виробництва. У контексті полімер-полімерних композитів їх використання є особливо привабливим через потенційну сумісність з матрицями на основі поліефірів.

Структура кристалічності PET-волокон суттєво впливає на їх механічні властивості. Волокна PET з нижчою густиною є більш аморфними, тоді як волокна з вищою густиною кристалічніші. Кристалічні ділянки надають більшій жорсткості та міцності, але знижують можливість дифузії між матрицею та волокном. В таблиці 2.5 наведено типові механічні властивості різних PET-волокон, що розглядались у даному дослідженні.

Одним з ключових аспектів вибору PET як армуючого волокна є можливість повторної переробки полімер-полімерного композиту. На відміну від традиційних скляно- або вуглецево-волоконних композитів, полімер-полімерний композит потенційно може бути повністю перероблений, якщо обидва компоненти (матриця та волокно) є сумісними або хоча б частково сумісними.

Прогнозування переробки ґрунтується на концепції сумісності: якщо матриця та волокно є термодинамічно сумісними, то при повторному розплавленні вони можуть утворити гомогенну суміш, яку можна переробити як чистий матеріал. Для системи PETG/PET прогнозована сумісність є

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						28
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

сприятливою для переробки. Навпаки, система PLA/ПЕТ, будучи термодинамічно несумісною, матиме обмежену можливість ефективної переробки.

Таблиця 2.5 – Порівняння механічних властивостей волокон ПЕТ різної густини.

Властивість	ПЕТ низькогустинний (аморфний)	ПЕТ висококристалічний
Густина (г/см ³)	1,33–1,35	1,38–1,40
Міцність на розтяг (МПа)	45–60	70–120
Модуль пружності (ГПа)	2,0–3,5	10–14
Деформація при розриві (%)	100–300	10–25
Тенасітет (г/ден)	3–5	7–9

Для виготовлення зразків композитів використовувалась технологія пресування з нагріванням (hot-press consolidation). Процес включав такі етапи: укладання шарів нетканого ПЕТ та листів матриці в певній послідовності; поміщення стосу у прес-форму; нагрівання до температури переробки під тиском; охолодження та вилучення консолідованих пластин (рисунок 2.1).

Температурно-часові параметри обробки для кожної системи матриця/волокно були визначені окремо з урахуванням температури плавлення матриці, необхідності забезпечення достатньої плинності для просочення волокна та уникнення термічної деградації компонентів.

Ефективне просочення нетканого волокна матричним полімером є критичним для якості міжфазного зчеплення у кінцевому композиті. Неповне просочення призводить до наявності пор у матриці та слабого міжфазного зв'язку, що суттєво погіршує механічні властивості. Змочування визначається співвідношенням поверхневих натягів матриці та волокна.

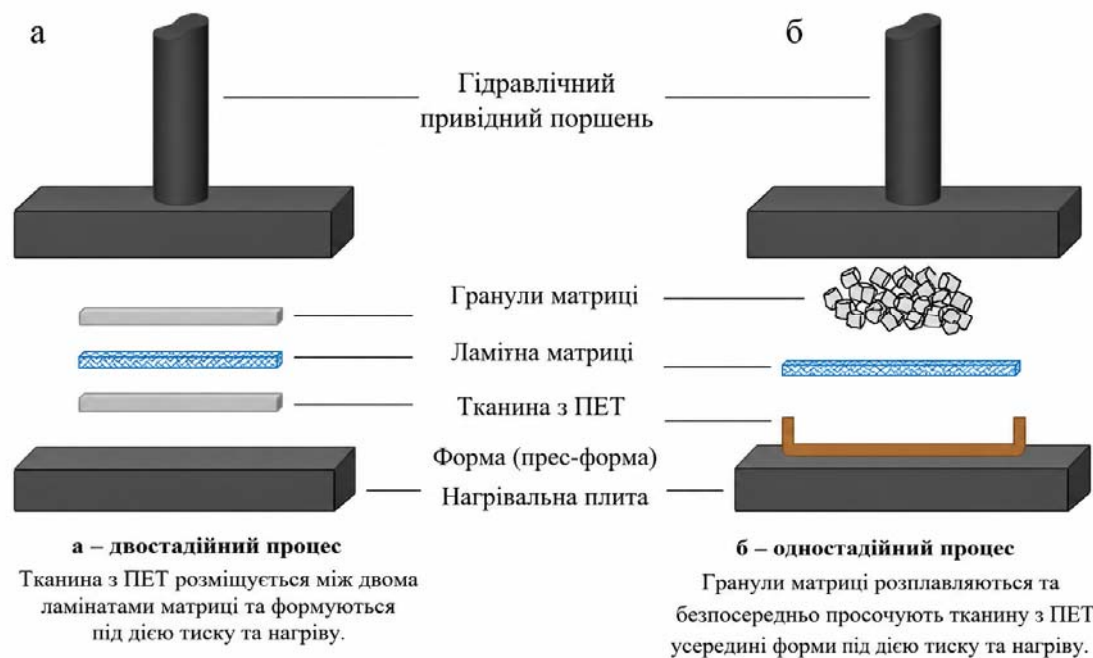


Рисунок 2.1 – Схема процесу гарячого пресування для виготовлення полімер-полімерних композитів. Шари нетканого ПЕТ чергуються з шарами полімерної матриці та консолідується під тиском при підвищеній температурі.

У таблиці 2.6 наведені основні параметри обробки для кожної системи.

Поверхневий натяг розплавів ПЕТГ, PLA та PC при відповідних температурах переробки є нижчим за критичний поверхневий натяг ПЕТ-волокна ($\approx 39 \dots 43$ мН/м), що теоретично сприяє доброму змочуванню. Проте, в'язкість розплаву також відіграє важливу роль: надто висока в'язкість перешкоджає проникненню розплаву в структуру нетканого матеріалу навіть при достатньому термодинамічному русійному зусиллі.

Таблиця 2.6 – Параметри обробки для кожної системи матриця/волокно в гарячому пресі

Полімер матриці	Температура, °C	Тиск, фунт/дюйм ²	Час пресування, хв	Охолодження	Час охолодження, хв
PC	230	2500	5	Повітряне	10
PLA	200	2500	5	Повітряне	10
PETG	200	2500	5	Повітряне	10

PC, PET та PETG є гігроскопічними і утримують вологу з вологого повітря [15]. Якщо їх зберігати у вологих умовах, а потім переробляти в розплав, захоплена водяна пара розширюється та залишає порожнечу у виробі, що погіршує властивості. Тому сушіння перед переробкою є критичним: PC сушили у вентильованій сушарці при 80 °C щонайменше 48 год, PETG зберігали в ексікаторі, PLA не поглинає значної вологи, волокна ПЕТ сушили при 50 °C (нижче T_g , щоб уникнути дезорієнтації).

Компресійне формування використовує тиск для надання форми пластиковому розплаву у прес-формі [8]. Дві нагріті плити: одна нерухома, інша – для застосування тиску. Для виготовлення композитів застосовувались дві техніки:

– двоетапна переробка – формування ламінату матриці з подальшим з'єднанням із тканиною ПЕТ (рисунк 2.1 а). Спостерігались мікропустоти через погану вентиляцію: захоплене в тканині повітря залишається в композиті.

– одноетапне виготовлення в гарячому пресі – волокна ПЕТ укладаються у форму, гранули матриці розплавляються та пресуються (рисунк 2.1 б). Менше порожнеч, але нетканий ПЕТ усаджуються більш ніж на 5% через повільне закриття ручного важеля. При зниженій температурі усадка менша, але зустрічаються непросочені ділянки.

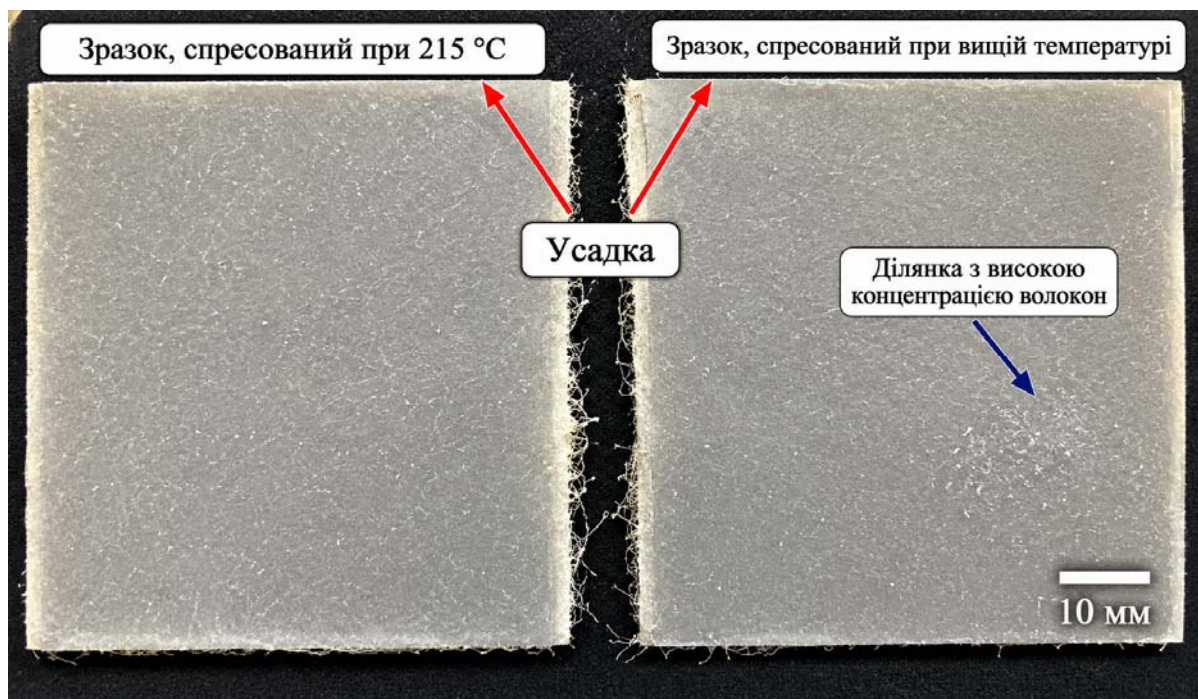


Рисунок 2.2 – Композити РС–ПЕТ нетканый (одноетапний процес). При 215 °C (праворуч) менша усадка, але більш видимі неспрочені ділянки ніж при вищій температурі (ліворуч).

Об'ємні частки волокон розраховані за рівняннями 2.1 ... 2.2 . Через нерівномірну масу нетканого матеріалу об'ємні частки варіюються (12–19% для НТ-ПЕТ та ~4% для Т-ПЕТ).

$$v_f + v_m = 1; \quad (2.1)$$

$$V_f = m_f / \rho_f; \quad (2.2)$$

$$V_c = m_c / \rho_c = m_c / (v_f \cdot \rho_f + v_m \cdot \rho_m); \quad (2.3)$$

$$v_f = m_f \cdot \rho_m / (\rho_m \cdot m_c - m_f(\rho_m - \rho_f)); \quad (2.4)$$

де v_f – об'ємна частка волокна,

v_m – матриці;

V_f, V_c – об'єми волокна та композиту;

ρ_m, ρ_f, ρ_c – густини матриці, волокна та композиту;

m_c, m_f, m_m – маси композиту, тканини та матриці.

Оскільки змочування є динамічним явищем [6, 9], статичні вимірювання кута контакту можуть не точно описувати реальну поведінку.

Розтікання розплаву також залежить від молекулярної маси/в'язкості [7]: полімери з вищою дисперсністю ведуть себе як низькомолекулярні. Змочування залежить від температури: поверхневий натяг знижується з нагрівом, зменшуючи кут контакту. Дослідження не враховували ефект тиску при формуванні. В цій дроботі передбачається, що тиск формування достатньо високий (2500 фунт/дюйм²) для повного змочування в прискореному масштабі часу.

Відповідно, якісна оцінка адгезійної міцності ґрунтується на міжфазних натягах:

$$\gamma(\text{PETG-PET}) < \gamma(\text{PC-PET}) < \gamma(\text{PLA-PET}).$$

Самоармовані системи (ПЕТГ–ПЕТ) мають найнижчі натяги та найміцнішу адгезію, тоді як PC та PLA матимуть вищі натяги і неефективну передачу напруження.

Розширюючи підхід на метод Ван Осса, системи ПЕТГ–ПЕТ матимуть $\gamma \approx 0$ (компоненти майже рівні).

Якісна оцінка для PC: $\gamma(\text{PC-PET}) = 0,29$ мДж/м², $\Delta F(\text{PC-PET-PC}) = -0,59$ мДж/м², що свідчить про низьку спорідненість. Для PLA (використано $\gamma_r = \gamma_{AB}$): міжфазна енергія 2,84 мДж/м², дисперсійна – 5,87 мДж/м², що вказує на більшу спорідненість між волокнами ПЕТ, ніж адгезію до матриці. Таблиця 2.7– Поверхневі властивості PC та PET та відповідна надлишкова вільна енергія на одиницю площі.

Матеріал	γ_{LW} (мДж/м ²)	$\gamma_r = \gamma_{AB}$ (мДж/м ²)	γ^+ (мДж/м ²)	γ^- (мДж/м ²)	$\gamma(\text{ПЕТ-[]})$ (мДж/м ²)	ΔF та W (мДж/м ²)
PC	33,17	1,95	0,51	1,44	0,29 / –0,59	78,73
PET	40,6	3,3	0,4	2,9	–	–
PLA	26,44	9,06	н/д	–	2,94 / –5,87	76,46

Інші припущення щодо змочування:

– температурний ефект на компоненти Lewis acid-base не враховується;

- ефекти молекулярної маси та в'язкості нехтуються;
- значення поверхневого натягу в таблиці 2.7 розраховані за кімнатної температури.
- розплав повністю змочує тверду поверхню: тиск 2500 фунт/дюйм² вважається достатнім.
- міжфаза створюється при високій температурі; ефект нерівноважності при швидкому охолодженні нехтується.
- розплав при охолодженні скорочується, прикладаючи стискаючі напруги на волокна.

2.5. Методика мікроструктурного аналізу

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) використовувалась для аналізу морфології поверхні руйнування та стану міжфазного зчеплення у виготовлених зразках. Перед аналізом поверхня руйнування покривалась тонким шаром золота методом напилення для забезпечення провідності. Спостереження проводились при прискорюючій напрузі 5...15 кВ.

SEM-аналіз дозволяє безпосередньо оцінити режим руйнування: відшарування волокна від матриці (cohesive або adhesive failure), витягування волокна (fiber pullout) або злам волокна. Ці режими безпосередньо пов'язані з міжфазною адгезією та загальними механічними характеристиками композиту.

2.6. Методика випробування на розтяг

Випробування на розтяг проводилися на універсальній випробувальній машині Instron 5866 відповідно до вимог стандарту ASTM D638 [74]. Зразки для випробувань виготовлялися методом вирубівання у формі типу V (схематичне зображення наведено на рисунку 2.3). Відповідні геометричні

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

параметри зразків наведені в таблиці 2.8. Швидкість переміщення траверси становила 1 мм/хв, а випробування проводилися за кімнатної температури.

Реєстрованими параметрами були: максимальне напруження (границя міцності), границя плинності (якщо спостерігалась), деформація при руйнуванні та модуль пружності (розраховувався з початкового лінійного нахилу діаграми напруження-деформація). Для кожного складу випробовувалось не менше 5 зразків, і результати представлені як середнє значення $\pm$ стандартне відхилення.

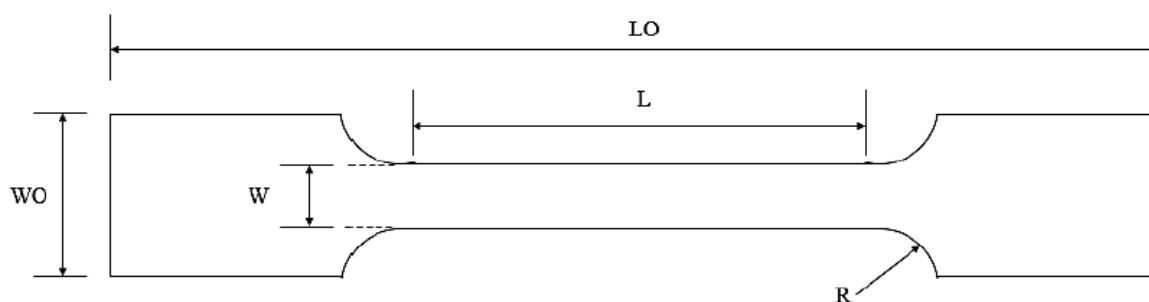


Рисунок 2.3 – Схематичне креслення зразка для розтягу з розмірними орієнтирами для стандарту ASTM D638

Таблиця 2.8 – Розміри зразка типу V (відповідно до креслення)

Параметр відповідно креслення	Значення для типу V, мм
W (ширина вузької частини)	3,18
L (довжина вузької частини)	9,53
WO (загальна ширина)	9,53
LO (загальна довжина)	63,5
R (радіус скруглення)	12,7

Міцність при розтягу (напруження, яке матеріал здатний витримувати на певному етапі розтягування) визначається на основі площі поперечного перерізу вузької робочої частини зразка між захватами згідно з формулою [4]:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

де σ – міцність при розтягу, МПа;

F – прикладене навантаження, Н;

A – площа поперечного перерізу зразка, мм².

Для характеристики міцності при розтягу використовують такі показники:

– межа текучості при розтягу (σ_y) – напруження, що відповідає переходу матеріалу від пружної до пластичної деформації.

– міцність при розриві – напруження, яке виникає безпосередньо перед руйнуванням матеріалу.

– гранична міцність при розтягу (σ_{UTS}) – максимальне напруження, яке матеріал здатний витримати протягом усього випробування на розтяг.

– у подальшому аналізі під терміном «міцність при розтягу» мається на увазі саме гранична міцність при розтягу (σ_{UTS}), якщо не зазначено інше.

Відносна деформація характеризує зміну довжини зразка Δl відносно його початкової довжини l_0 і визначається за формулою:

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta l}{l_0}$$

де ε – відносна деформація, %;

Δl – зміна довжини зразка;

l_0 – початкова довжина зразка.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						36
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Результати мікроструктурного аналізу

Фотографії мікроструктури були отримані за допомогою сканувального електронного мікроскопа ZEISS. На рисунку 3.1 наведено ділянку поперечного перерізу композиту на основі полікарбонату, армованого нетканним ПЕТ (NW-PET), отриманого методом кріогенного руйнування. Усі досліджені зразки продемонстрували приблизно однаковий рівень просочення, оскільки тривалість формування була достатньою для ефективного проникнення розплаву всіх матричних смол у волокнисту структуру.

Наявність пор пояснюється тим, що зразки були виготовлені із застосуванням двостадійного технологічного процесу. Незважаючи на те, що кріогенне руйнування композиту не забезпечило формування ідеально чистої поверхні зламу, отримані мікрофотографії дозволяють зробити певні висновки.

Оскільки полікарбонат характеризувався вищою яскравістю під час взаємодії з електронним пучком, на мікрофотографіях можна чітко спостерігати ступінь його проникнення у структуру нетканого матеріалу. Це свідчить про те, що, попри наявність пор, характерних для композитних матеріалів, просочення волокон матрицею відбулося достатньо ефективно.

На рисунку 3.1 також спостерігається витягування волокна з матриці (fiber pull-out), при цьому на поверхні волокна помітний шар полікарбонату. Крім того, щільно переплетені ділянки нетканого ПЕТ здатні змінювати напрямок течії розплаву полікарбонату, внаслідок чого в окремих зонах формуються менш просочені області, як показано на рисунку 3.2.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

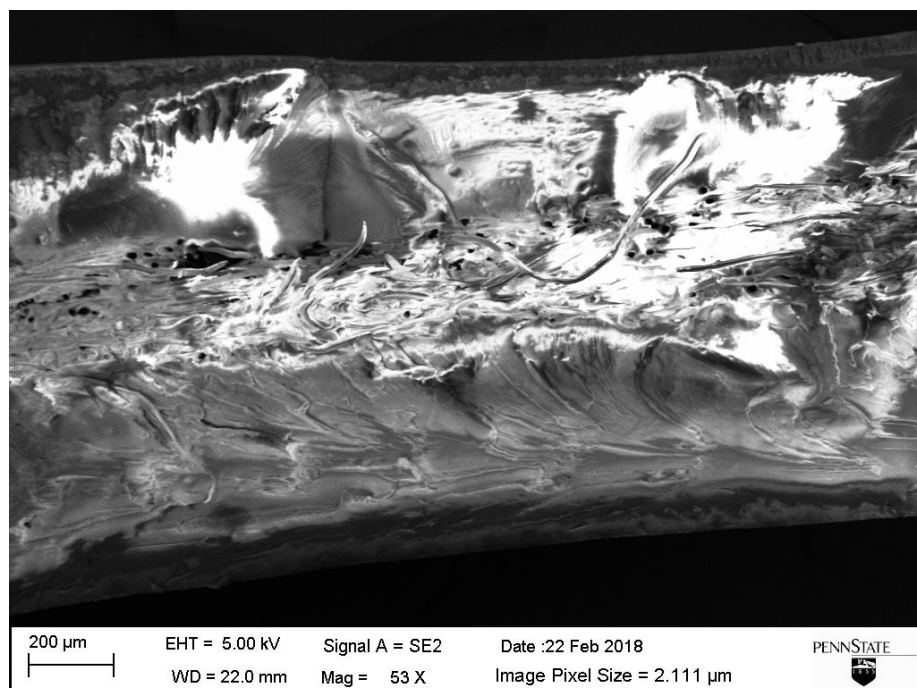


Рисунок 3.1 – СЕМ-мікроструктура композиту на основі полікарбонату, армованого нетканим ПЕТ

Рисунок 3.1 демонструє ефективне просочення волокон матрицею, витягування волокна та наявність технологічних по, тоді як рисунок 3.2 показує, щільну ділянку волокон із неповним просоченням матричним полімером

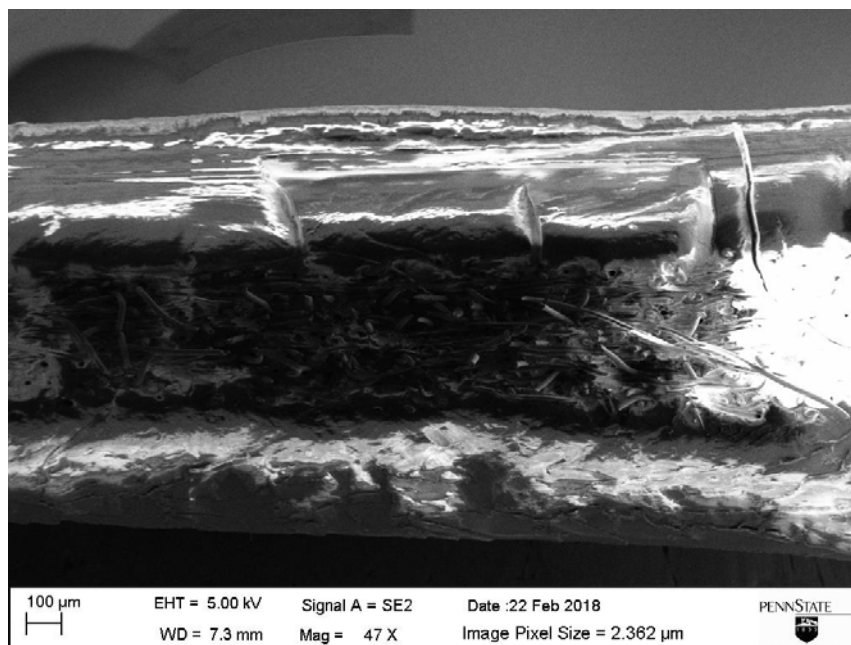


Рисунок 3.2 – СЕМ-мікроструктура композиту на основі полікарбонату, армованого нетканим ПЕТ

Візуальний аналіз показав наявність локальних зон неповного просочення та міжфазних дефектів, які можуть бути концентраторами напружень та причиною передчасного руйнування композитів.

3.2. Результати випробувань на розтяг

Було встановлено, що більшість зразків демонструють початковий перехід у стан текучості при напруженнях у межах 10...20 МПа. Цей перехід більш чітко проявляється на діаграмах, отриманих за низьких швидкостей деформації (малої швидкості переміщення траверси), оскільки в таких умовах полімерні макромолекули мають більше часу для релаксації під час випробування.

Оскільки досліджувані зразки є в'язкопружними твердими тілами, у початковому діапазоні деформацій відбуваються процеси орієнтації та вирівнювання полімерних ланцюгів. Після цього спостерігається ділянка майже сталого напруження (поведінка, подібна до повзучості), коли навантаження рівномірно розподіляється по всьому об'єму зразка, а рух макромолекул тимчасово сповільнюється.

Надалі зразки переходять до вторинної текучості або досягають граничної міцності при розтягу (Ultimate Tensile Strength, UTS), що пов'язано з подальшим ковзанням, орієнтацією та впорядкуванням полімерних ланцюгів.

Статистичний аналіз модуля пружності, граничної міцності при розтягу та максимального відносного подовження при розриві наведено в пункті 3.2.3. Значення модуля пружності визначали за найбільшим нахилом кривої в пружній області деформування до досягнення першої точки текучості.

Для композитів, армованих тканими PET-волокнами, після досягнення максимальної міцності при розтягу спостерігалось ступінчасте зниження

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

напруження. Таке явище пояснюється послідовним відшаруванням волокон від матриці та їх поступовим руйнуванням у процесі переходу зразків до стадії незворотної пластичної деформації.

3.2.1. Результати випробування на розтяг композитів PETG, армованих нетканним PET

Крихкий характер матричного матеріалу PETG міг сприяти передчасному поширенню тріщин, що зароджувалися на краях зразків. Це пов'язано з тим, що під час підготовки зразків використовувалося вирубування штампом, яке створювало додаткові напруження в крайових зонах. Таким чином, ще до початку випробувань на розтяг на краях зразків могли утворитися мікротріщини, які впливали на механічну поведінку матеріалу під навантаженням. Поведінка чистого PETG під час випробувань на розтяг представлена на рисунку 3.1.

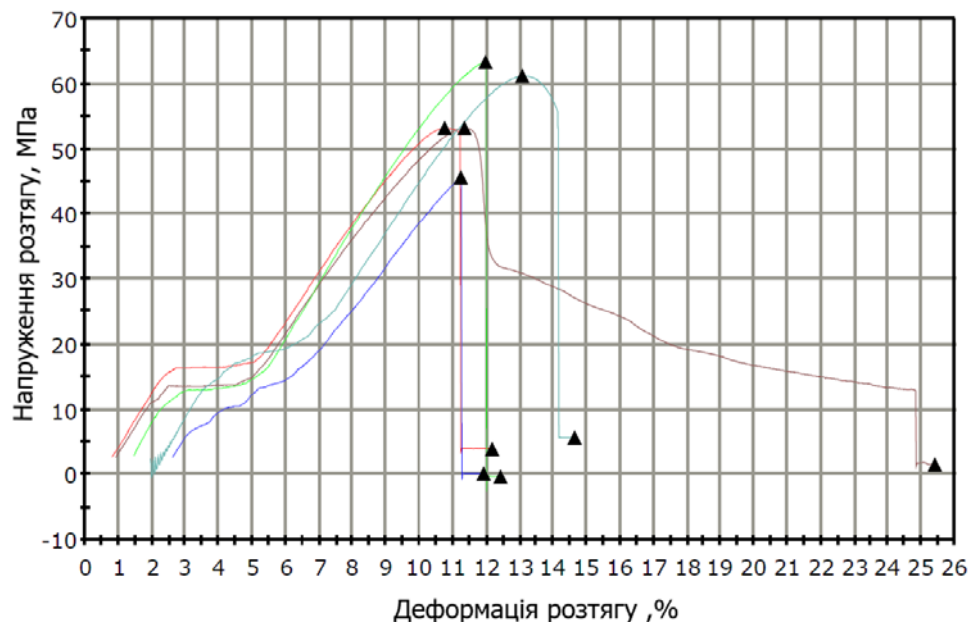


Рисунок 3.1 – Діаграма «напруження–деформація» для зразка чистого PETG

Результати випробувань на розтяг композиту PETG, армованого нетканним PET-волоком наведені на рисунку 3.2.

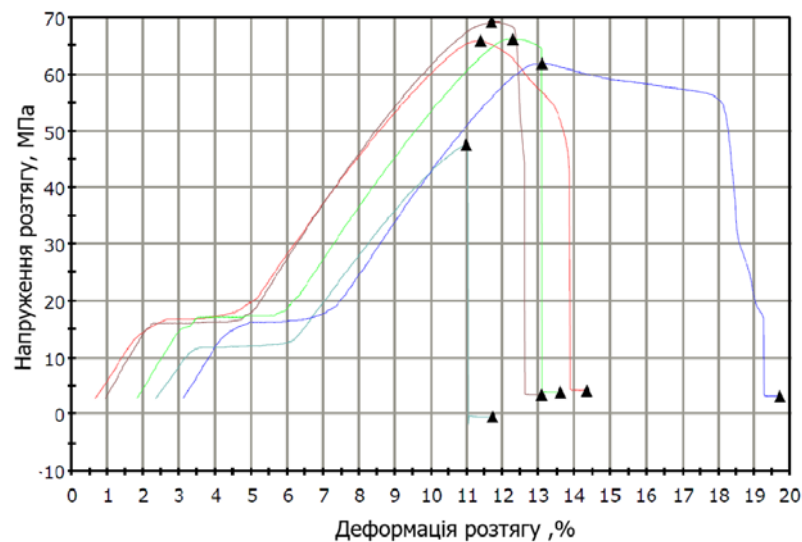


Рисунок 3.2 – Діаграма «напруження–деформація» для композиту PETG, армованого нетканим PET-волокном

3.2.2. Результати випробування на розтяг композитів PLA, армованих нетканим PET

Результати випробування чистого полілактиду (PLA) під час випробувань на розтяг наведена на рисунку 3.3.

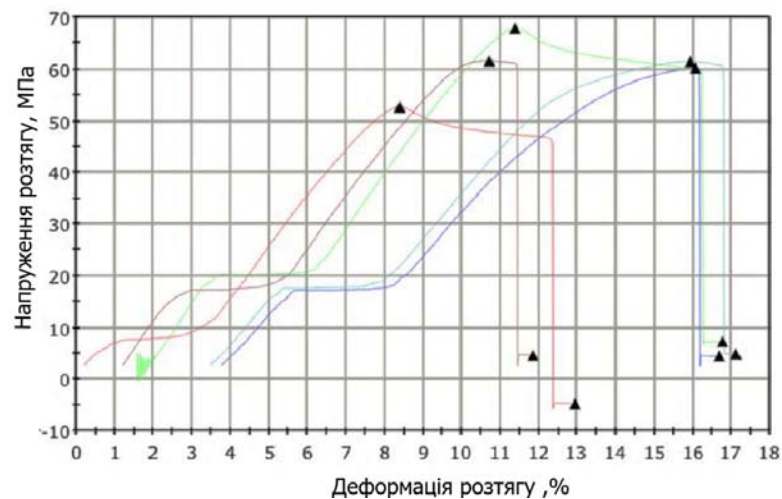


Рисунок 3.3 – Діаграма «напруження–деформація» для зразків чистого PLA

На рисунку 3.4 показані результати досліджень PLA, армованого нетканим ПЕТ, при напруженні та деформації.

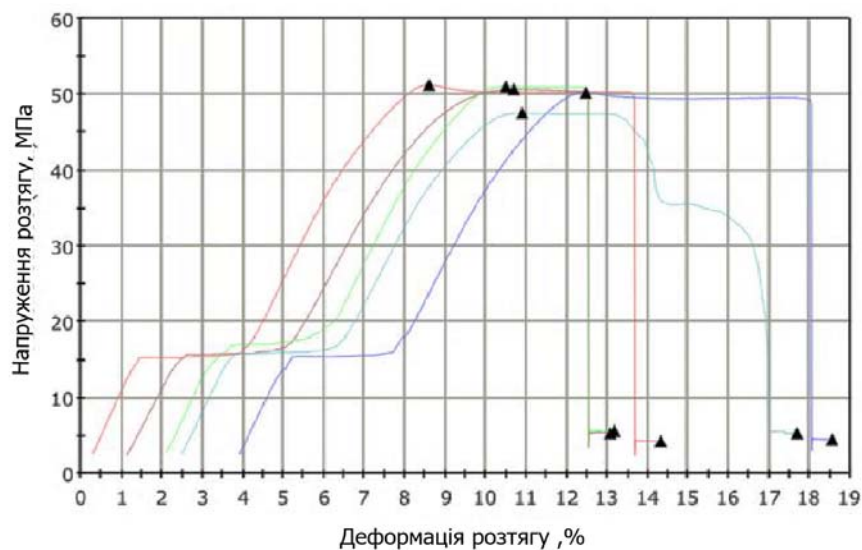


Рисунок 3.4 – Діаграма «напруження–деформація» для зразків PLA, армованого NW-PET

3.2.3. Результати випробування на розтяг первинного та тканого армованого полікарбонату

Результати випробування на розтяг первинного первинного полікарбонату Lexan показано на рисунку 3.5

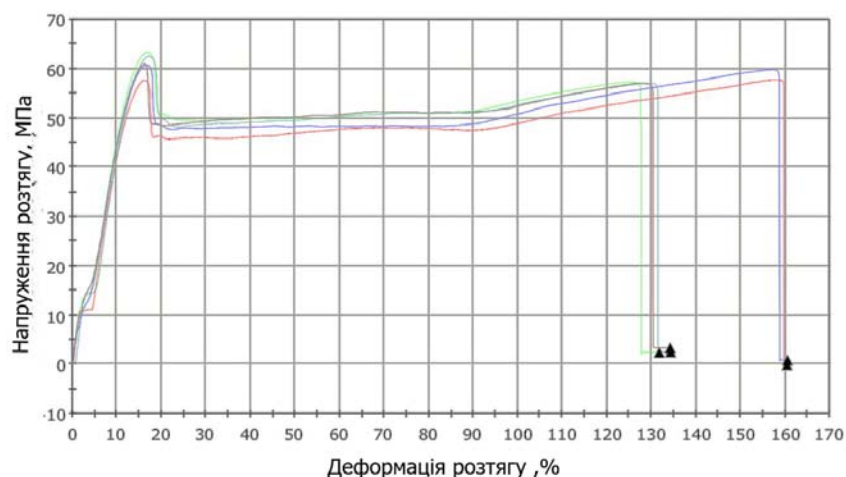


Рисунок 3.5 – Діаграма «напруження–деформація» для зразка Lexan

Крива залежності напруження від деформації Lexan, армованого тканим ПЕТ, показана на рисунку 3.6

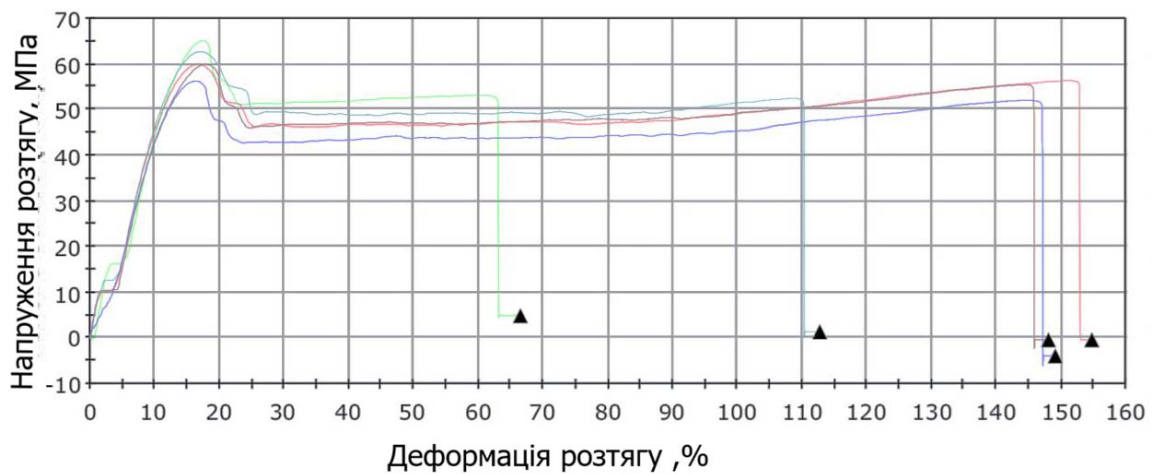


Рисунок 3.6 – Діаграма «напруження–деформація» композиту з ПЕТ-тканини і Lexan.

Результати випробування на розтяг чистого полікарбонату наведені на рисунку 3.7.

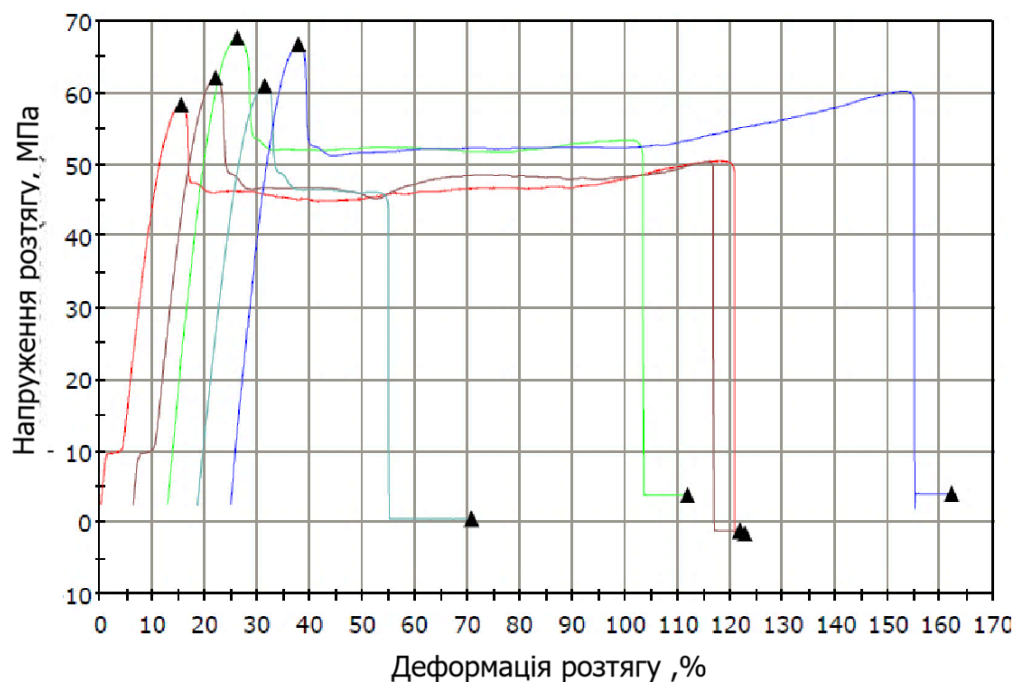


Рисунок 3.7 – Діаграма «напруження–деформація» для зразків чистого полікарбонату PC1500.

Результати випробування на розтяг композиту PC1500, армованого тканим РЕТ-волоком, наведені на рисунку 3.8.

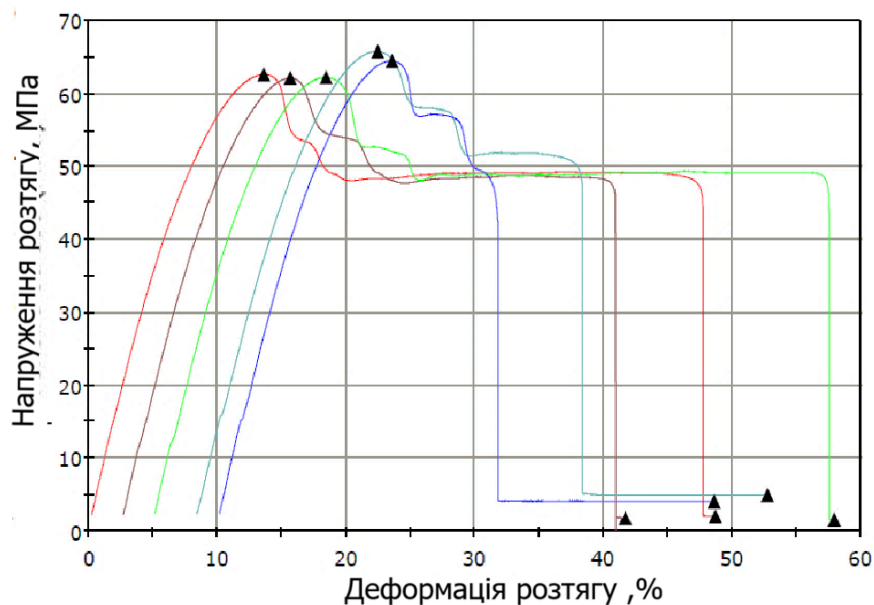


Рисунок 3.8 – Діаграма «напруження–деформація» для композиту PC1500, армованого тканим PET-волокном.

3.2.4. Випробування на розтяг полікарбонатних композитів, армованих нетканим PET

Результати випробування на розтяг нетканої PET-заготовки наведені на рисунку 3.9.



Рисунок 3.9 – Типова діаграма «напруження – деформація» для нетканої PET-заготовки.

Результати випробування на розтяг композиту Lexan, армованого нетканим PET-волокном, наведені на рисунку 3.10.

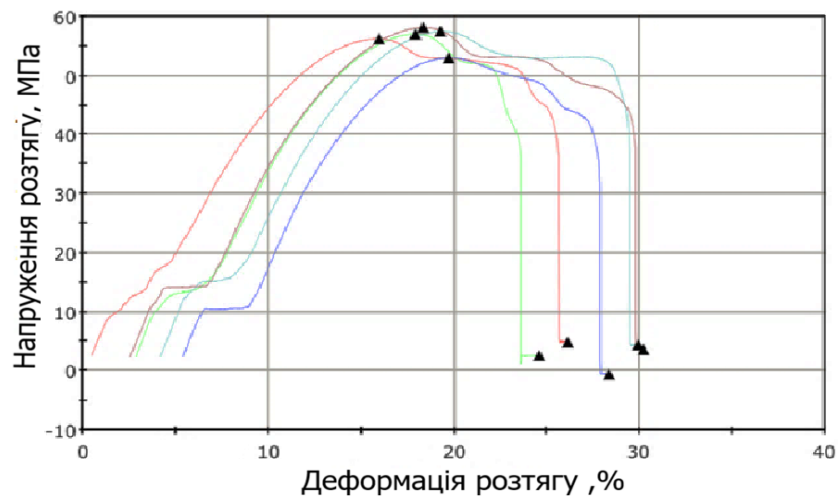


Рисунок 3.10 – Діаграма «напруження–деформація» для композиту Lexan, армованого нетканим РЕТ-волоконном

Результати випробування на розтяг композиту РС1500, армованого нетканим РЕТ-волоконном, під час випробувань на розтяг наведена на рисунку 3.11.

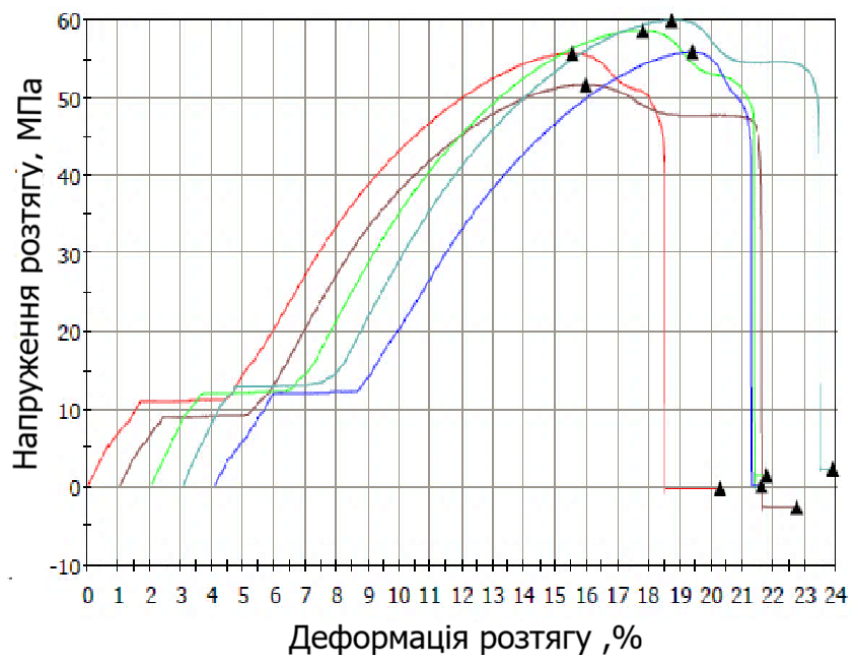


Рисунок 3.11 – Діаграма «напруження–деформація» для зразків композиту РС1500, армованого нетканим РЕТ-волоконном

Слід зазначити, що отримані характеристики нетканого РЕТ не відображають фактичної міцності окремих РЕТ-волокон, а характеризують

лише міцність їх механічного переплетення та взаємного зчеплення до моменту розділення волокон.

3.3. Порівняльний аналіз механічних властивостей композитів армованих PET-волокнами

Проведені випробування на розтяг дозволили оцінити вплив армування PET-волокнами на механічні властивості термопластичних матриць із різним ступенем сумісності з поліетилентерефталатом. Для дослідження були обрані полімери, які характеризуються різною природою міжфазної взаємодії з PET: PETG як сумісна матриця, полікарбонат як частково сумісна система та PLA як несумісна матриця. Узагальнення отриманих результатів наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Вплив PET-армування на механічні властивості досліджених полімерних матриць

Матриця	Тип армування	Зміна модуля пружності	Зміна міцності при розтягу	Основна причина результату
PETG	Нетканий PET	$\uparrow \approx 14 \%$	$\uparrow \approx 14 \%$	Високий рівень міжфазної адгезії, часткова сумісність
PLA	Нетканий PET	Зниження	Зниження	Відшарування волокон, несумісність
Lexan PC	Тканий/нетканий PET	Незначна зміна	Зниження	Слабка адгезія на межі фаз
PC1500	Тканий/нетканий PET	Незначне зростання	Зниження	Міжфазне руйнування

Аналіз результатів показав, що ефективність армування безпосередньо залежить від якості міжфазної взаємодії між матрицею та PET-волокнами. Як було показано в розділі 2.2, система PETG/PET характеризується найвищим прогнозованим рівнем сумісності, тоді як система PLA/PET є термодинамічно несумісною. Результати механічних випробувань підтвердили правильність цього прогнозу.

Як видно з рисунка 3.12, найбільше підвищення модуля пружності спостерігається для системи PETG/PET, що свідчить про ефективну передачу навантаження між матрицею та армувальним матеріалом. Для системи PLA/PET введення PET-волокон не забезпечило позитивного ефекту через недостатню міжфазну адгезію та низьку сумісність компонентів.

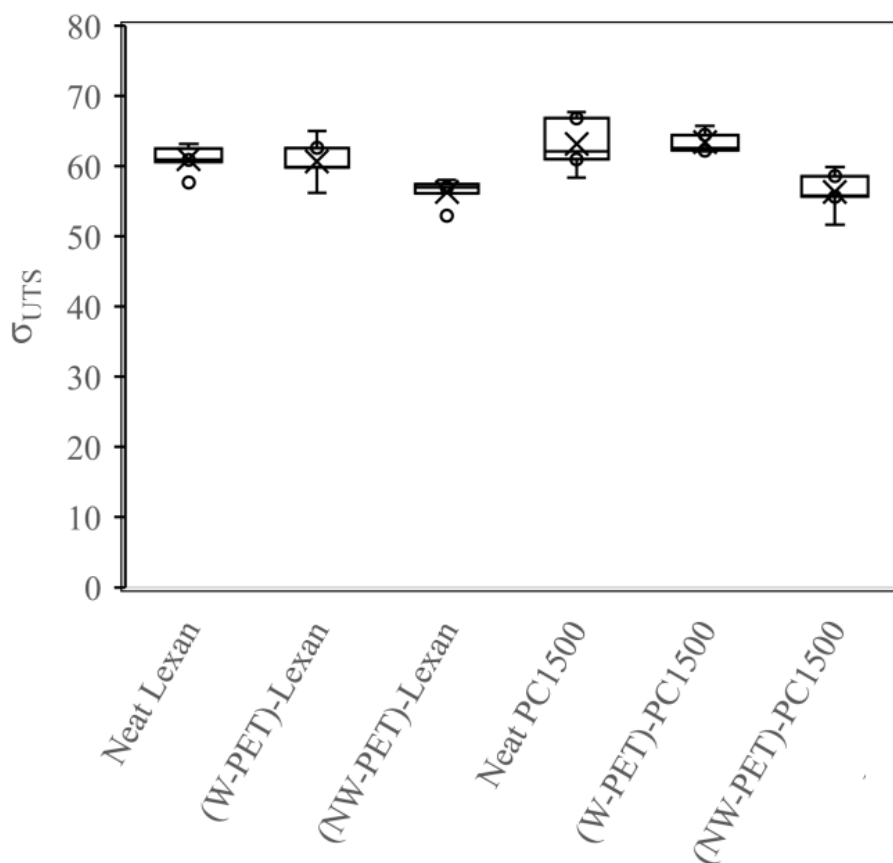


Рисунок 3.12 – Порівняння граничної міцності при розтягу всіх досліджених композитів.

Композити на основі полікарбонату характеризуються проміжною поведінкою, однак суттєвого та стабільного збільшення жорсткості матеріалу

не спостерігається. Отримані результати підтверджують, що ефективність армування визначається не лише наявністю волокон, а насамперед якістю міжфазної взаємодії між компонентами композиту.

Аналіз результатів, наведених на рисунку 3.13, показує, що лише система PETG/PET продемонструвала покращення міцності при розтягу порівняно з вихідною матрицею. Для композитів PLA/PET та PC/PET спостерігається зниження граничної міцності, що вказує на недостатню ефективність передачі навантаження від матриці до армувальних волокон. Причиною такого явища є відшарування волокон від полімерної матриці та виникнення міжфазних дефектів, які виступають концентраторами напружень.

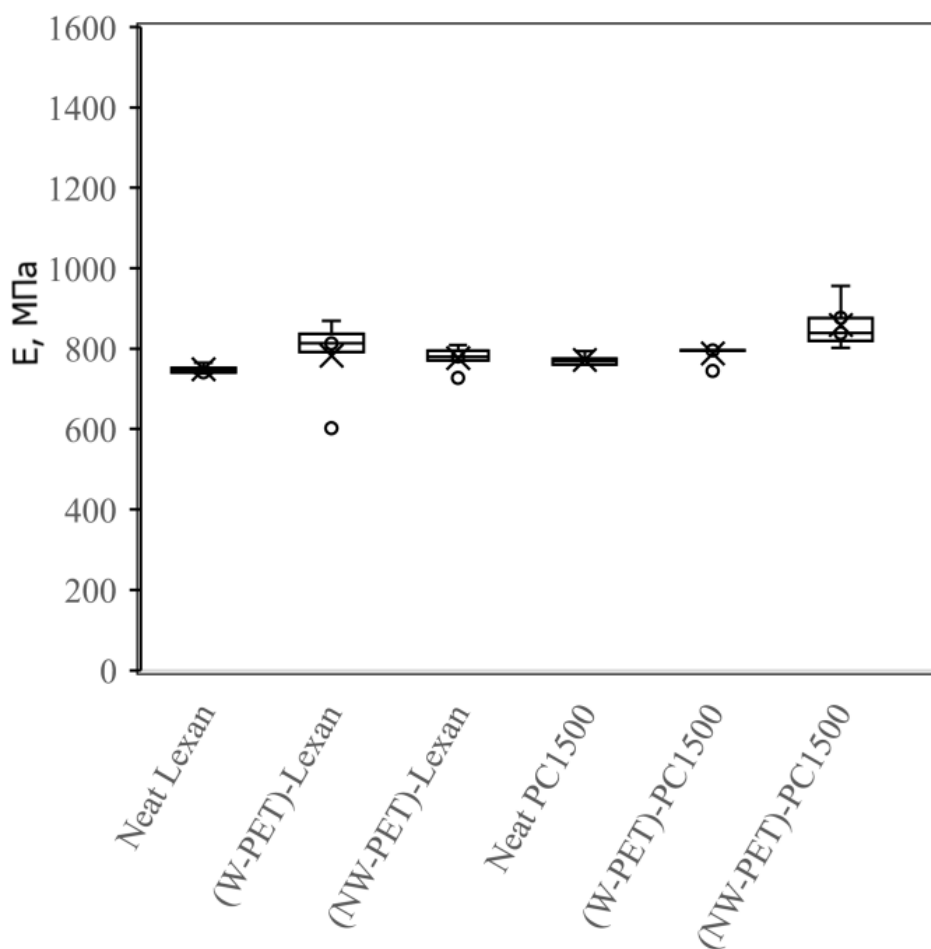


Рисунок 3.13 – Порівняння модуля пружності досліджених композитів

Таким чином, результати механічних випробувань підтверджують вирішальний вплив сумісності полімерів на ефективність полімер-полімерного армування та узгоджуються з результатами мікроструктурного аналізу.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						49
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ВИСНОВКИ

У бакалаврській роботі досліджено вплив армування термопластичних полімерів PET-волокнами на механічні властивості полімер-полімерних композитів залежно від ступеня сумісності компонентів.

На основі аналізу літературних джерел встановлено, що ефективність полімер-полімерного армування значною мірою визначається міжфазною адгезією між матрицею та армувальним матеріалом. Показано перспективність використання термопластичних композитів завдяки можливості їх повторної переробки та нижчому екологічному навантаженню порівняно з традиційними композитами, армованими скляними або вуглецевими волокнами.

Виконано прогнозування сумісності систем PETG/PET, PC/PET та PLA/PET на основі параметрів розчинності Гансена. Встановлено, що система PETG/PET є сумісною, система PC/PET характеризується частковою сумісністю, тоді як система PLA/PET є термодинамічно несумісною.

Проаналізовано умови змочування PET-волокон полімерними розплавами та встановлено, що якість просочення армувального матеріалу визначається не лише поверхневим натягом, а й в'язкістю розплаву та особливостями міжфазної взаємодії. Теоретичні розрахунки підтвердили можливість формування більш якісного міжфазного контакту в системі PETG/PET.

Розроблено та реалізовано технологію виготовлення полімер-полімерних композитів методом гарячого пресування з використанням нетканого PET як армувального матеріалу. Отримано композитні зразки на основі PETG, PLA та полікарбонату для подальших структурних і механічних досліджень.

За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що композити PETG/PET характеризуються більш рівномірним розподілом волокон та

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

кращим просоченням армувального шару полімерною матрицею. Для систем PLA/PET та PC/PET виявлено пори, непросочені ділянки та локальні зони відшарування волокон, що свідчить про недостатню міжфазну адгезію.

Проведені випробування на розтяг показали, що найкращі механічні характеристики демонструє система PETG/PET. Введення нетканого PET забезпечило підвищення модуля пружності та границі міцності при розтягу приблизно на 14 % порівняно з неармованим PETG.

Для композитів PLA/PET встановлено зниження механічних характеристик унаслідок слабкої взаємодії між компонентами та передчасного відшарування волокон від матриці. Отримані результати підтвердили прогнозовану несумісність даної системи.

Дослідження композитів на основі полікарбонату показали відсутність стабільного зміцнювального ефекту від введення PET-волокон. У більшості випадків спостерігалось зниження міцності при розтягу, що пояснюється недостатньою ефективністю передачі навантаження через міжфазну межу між полікарбонатом та PET.

Встановлено, що сумісність компонентів є визначальним фактором ефективності полімер-полімерного армування. Експериментальні результати повністю підтвердили попередні теоретичні оцінки сумісності досліджених систем.

Найбільш перспективною для подальшого практичного застосування та повторної переробки є система PETG/PET, яка забезпечує поєднання покращених механічних властивостей, технологічності виготовлення та потенційної екологічної ефективності.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						51
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Avella M. et al. Steam-exploded wheat straw fibers as reinforcing material for polypropylene-based composites: characterization and properties / *Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1995. – Vol. 233, № 1. – P. 149–166.
2. Barkakaty B. C., Ray A. R. Polymer deposition in sisal fibers: a structural investigation / *Journal of Applied Polymer Science*. – 1979. – Vol. 29, № 1. – P. 269–283.
3. Bogoeva-Gaceva G. A. et al. Natural fiber eco-composites / *Polymer Composites*. – 2007. – Vol. 28, № 1. – P. 98–107.
4. Chandra R., Rustgi R. Biodegradable polymers / *Progress in Polymer Science*. – 1998. – Vol. 23, № 7. – P. 1273–1335.
5. Deng R. et al. Properties and biodegradability of water-resistant soy protein/poly(ϵ -caprolactone)/toluene-2,4-diisocyanate composites / *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91, № 9. – P. 2189–2197.
6. Fritz J., Link U., Braun R. Environmental impacts of biobased/biodegradable packaging / *Starch – Stärke*. – 2001. – Vol. 53, № 3–4. – P. 105–109.
7. Gatenholm P., Kubát J., Mathiasson A. Biodegradable natural composites. I. Processing and properties / *Journal of Applied Polymer Science*. – 1992. – Vol. 45, № 9. – P. 1667–1677.
8. Gross R. A., Kalra B. Biodegradable polymers for the environment / *Science*. – 2002. – Vol. 297, № 5582. – P. 803–807.
9. Habibi Y. et al. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues / *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68, № 7–8. – P. 1877–1885.
10. John M. J., Thomas S. Biofibres and biocomposites / *Carbohydrate Polymers*. – 2008. – Vol. 71, № 3. – P. 343–364.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		52

11. Lee H. S., Cho D., Han S. O. Effect of natural fiber surface treatments on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene biocomposites / *Macromolecular Research*. – 2008. – Vol. 16, № 5. – P. 411–417.
12. Liu W. et al. Novel biocomposites from native grass and soy based bioplastic: processing and properties evaluation / *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44, № 18. – P. 7105–7112.
13. Mishra S. et al. Potentiality of pineapple leaf fibre as reinforcement in PALF-polyester composite: surface modification and mechanical performance / *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2001. – Vol. 20, № 4. – P. 321–334.
14. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world / *Journal of Polymers and the Environment*. – 2002. – Vol. 10, № 1. – P. 19–26.
15. Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview / *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2000. – Vol. 276–277, № 1. – P. 1–24.
16. Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview / *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2000. – Vol. 276–277, № 1. – P. 1–24.
17. Nickel J., Riedel U. Activities in biocomposites / *Materials Today*. – 2003. – Vol. 6, № 4. – P. 44–48.
18. Otaigbe J. U. et al. Processability and properties of biodegradable plastics made from agricultural biopolymers / *Journal of Elastomers and Plastics*. – 1999. – Vol. 31, № 1. – P. 56–71.
19. Queiroz A. U. B., Collares-Queiroz F. P. Innovation and industrial trends in bioplastics / *Polymer Reviews*. – 2009. – Vol. 49, № 2. – P. 65–78.
20. Samarasinghe S., Easteal A. J., Edmonds N. R. Biodegradable plastic composites from corn gluten meal / *Polymer International*. – 2008. – Vol. 57, № 2. – P. 359–364.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
						53
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

21. Tharanathan R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future / Trends in Food Science & Technology. – 2003. – Vol. 14, № 3. – P. 71–78.
22. Verbeek C. J. R., Pickering K. L. Recent developments in polymer consolidated composites / Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2007. – Vol. 26, № 16. – P. 1607–1624.
23. Wambua P., Ivens J., Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? / Composites Science and Technology. – 2003. – Vol. 63, № 9. – P. 1259–1264.
24. Yu L., Dean K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources / Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31, № 6. – P. 576–602.
25. Zah R. et al. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment / Journal of Cleaner Production. – 2007. – Vol. 15, № 11–12. – P. 1032–1040.

					БР 1226.00.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		54