

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»

**Інтенсифікація режиму формування
епоксиполімерних прес-композитів /
Intensification of the molding mode of epoxy polymer
press composites**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМс-31

Амбрамчук Сергій Петрович

_____ (підпис)

Керівник:

к.т.н., професор

Кашицький Віталій Павлович

_____ (підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту

«___» _____ 2026 р.

Гарант освітньої програми:

к.т.н., професор

Кашицький Віталій Павлович

_____ (підпис)

Луцьк – 2026 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів, технологій та гостинності

Кафедра матеріалознавства

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 132 Матеріалознавство

Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Імбирович Н.Ю.

“03” січня _____ 2026 року

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

Абрамчуку Сергію Петровичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи *Інтенсифікація режиму формування епоксиполімерних прес-композитів / Intensification of the molding mode of epoxy polymer press composites*

керівник роботи *Кашицький Віталій Павлович, к.т.н., професор*,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

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

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

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

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *Вступ; розділ 1 Огляд технічної літератури; розділ 2 Матеріали та методики досліджень; розділ 3 Властивості та структура епоксикомпозитів; Висновки; Список використаних джерел; Додатки*

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

1. Мета та завдання роботи - 1 л ф.А4, 2. Дослідження залишкових напружень - 1 л ф.А4,

3. Структурування епоксиполімерів - 1 л ф.А4, 4. Дослідження міцності на стискання - 1 л ф.А4,

5. Дослідження напруженого стану - 1 л ф.А4, 6. Дослідження ступеня структурування -

1 л ф.А4, 7. Структура епоксикомпозитів - 1 л ф.А4, 7. Висновки - 1 л ф. А4.

6. Консультанти розділів роботи

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

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

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

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

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Абрамчук С.П.

(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

(підпис)

Кашинський В.П.

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Абрамчук С.П. Інтенсифікація режиму формування епоксиполімерних прес-композитів. Рукопис.

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

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

В роботі подано характеристику епоксикомпозитних матеріалів та особливості їх структурування в умовах впливу зовнішніх полів або каталізаторів.

В роботі представлено характеристику матеріалів у вихідному стані, подано опис методик визначення фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів та описано технологію формування зразків. Досліджено вплив інтенсивності та витримки зразків у тепловому полі на фізико-механічні властивості та структуру епоксикомпозитів.

Бакалаврська робота складається з графічної частини та пояснювальної записки.

Пояснювальна записка містить 40 сторінок формату А4, 1 таблицю, 6 рисунків та 29 літературних джерел. Графічна частина містить 8 листів формату А4 у додатку А.

Ключові слова: в'язуче, наповнювач, теплове поле, ступінь структурування, залишкові напруження, структура.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ		
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			
Розробив	Абрамчук				Літ.	Арк.	Аркушів
Перевірив	Кашицький					3	40
Н.контр	Мисковець				ЛНТУ, кафедра матеріалознавства, гр. ПМс-31		
Затв.	Імбірович						

ANNOTATION

Abramchuk S.P. Intensification of the molding mode of epoxy polymer press composites. Manuscript.

Bachelor's qualification work of the EP "Materials Science" specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2026.

The bachelor's qualification work consists of an introduction, three sections, conclusions, a list of sources used, and appendix.

The work presents a characteristic of epoxy composite materials and the features of their structuring under the influence of external fields or catalysts.

The work presents a characteristic of materials in the initial state, a description of the methods for determining the physical and mechanical characteristics of epoxy composites and describes the technology for forming samples. The influence of the intensity and exposure of samples in a thermal field on the physical and mechanical properties and structure of epoxy composites was studied.

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

The explanatory note contains 40 pages of A4 format, 1 table, 6 figures and 29 literary sources. The graphic part contains 8 sheets of A4 format in Appendix A.

Keywords: binder, filler, thermal field, degree of structuring, residual stresses, structure.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Характеристика епоксидних реактопластів.....	7
1.2. Методи інтенсифікації структурування епоксикомпозитних матеріалів.....	10
1.3. Висновки і постановка задач досліджень.....	21
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів.....	23
2.2. Методи дослідження фізико-механічних характеристик.....	26
2.3. Технологія формування епоксикомпозитних зразків.....	28
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ....	29
3.1. Формування епоксикомпозитів у інтенсивному тепловому полі.....	29
3.2. Структура епоксикомпозитів структурованих за інтенсивним режимом термічної обробки.....	34
ВИСНОВКИ.....	36
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	37
Додатки	

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Епоксидні полімери мають багато застосувань, зокрема в клеях, покриттях та волокнистих композитних матеріалах. Зазвичай такі термореактивні полімери тверднуть відносно повільно, але потреба у збільшенні виробничої продуктивності скорочує тривалість циклу з годин або десятків хвилин до кількох хвилин. Частково це скорочення часу циклу можна досягти шляхом зменшення часу, необхідного для заповнення форми. Наприклад, для процесів формування рідких композитів час, необхідний для просочення волокна, можна значно скоротити, використовуючи просочення по товщині за допомогою компресійного перенесення смоли.

Затвердіння епоксиполімерних виробів є етапом, що визначає швидкість у виробничому процесі, тому розробляються швидкотвердіючі епоксидні смоли. Хоча реологія та кінетика затвердіння повільно затвердіючих епоксидних смол були вивчені та змодельовані, використання швидкотвердіючих систем створює нові проблеми.

Перспективним рішенням є використання методики фронтальної полімеризації для значного зниження час затвердіння, від кількох годин до кількох секунд, одночасно відсутність необхідності використання зовнішніх джерел теплоти. Фронтальна полімеризація ініціюється ультрафіолетовим світлодіодом. Екзотермічний нагрів запускає термічну полімеризацію, що призводить до утворення фронту самопідтримуваної полімеризації та його поширення через епоксидну смолу.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Характеристика епоксидних реактопластів

Епоксидна смола – це полімер, який має епоксидне кільце, що складається з двох атомів вуглецю, пов'язаних зі спільним атомом кисню. Епоксидні смоли - це клас реакційноздатних преполімерів та полімерів, що містять епоксидні групи, які затверджуються за допомогою широкого спектру затверджувачів. Епоксидна смола є одним з найважливіших термореактивних полімерів і має широке застосування в різних областях. Властивості продуктів значною мірою залежать від структури епоксидних смол та затверджувачів, що використовуються. Відмінні механічні властивості, висока адгезія до багатьох основ, низька усадка після затвердіння та хороша термо- та хімічна стійкість роблять епоксидні смоли надзвичайно корисними в широкому спектрі галузей, де вони діють як армовані матеріали, клеї, покриття тощо [1].

Епоксидна смола широко використовується як полімерна матриця для композитних застосувань. Властивості композитів можна регулювати, додаючи функціональні волокна для надання композитам функціональності. Наприклад, епоксидні композити, армовані волокнами, мають значно покращені механічні властивості. Розроблено епоксидні композити, армовані безперервним бамбуковим волокном як арматурою, а не подрібненими волокнами, за допомогою процесу лиття під тиском смоли та досягли покращеної механічної деформації. Композити на основі епоксидної смоли не тільки мають покращені механічні, але й унікальні властивості, такі як захист від електромагнітних перешкод, самовідновлення, термостійкість тощо.

Епоксидна смола служить полімерною матрицею, однак вона, як реакційна молекула, може використовуватися як модифікатор для армування

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

полімерних композитів. Наповнювачі зазвичай додають до полімерів для зміни їхніх характеристик та/або зниження їхньої ціни. Епоксидну смолу застосували для функціоналізації соснових волокон, які використовувалися для армування полімолочної кислоти (PLA). Результати свідчать про те, що модифікація епоксидною смолою є корисною для покращення міцності на розтяг та модулів Юнга композитів, порівняно з чистим PLA завдяки покращеній міжфазній адгезії волокна/матриці. Однією з причин є те, що епоксидна смола демонструє високу адгезію та ефект сумісності.

В іншому дослідженні [2], для армування PLA використовували бамбукові волокна, оброблені епоксидованим полібутадієном, і досягли 10% збільшення міцності на розтяг.

Автори роботи [3] використовували целюлозні волокна, покриті агентами на основі епоксидної смоли, для армування PLA та виявили, що обробка епоксидною смолою покращила міжфазну адгезію між целюлозними волокнами та PLA. Порівняно з іншими неактивними поверхневими функціоналізаціями нановолокна, висока реакційна здатність епоксидної групи

в епоксидно-модифікованих волокнах є корисною для покращення міжфазної взаємодії між волокнами та матрицею, і таким чином може ефективно армувати полімери.

Затверділі епоксидні смоли є крихкими через високий ступінь зшивання, що послаблює ударну в'язкість епоксидної смоли та інші відповідні властивості. Тому хімічна модифікація епоксидних мономерів необхідна для покращення їхньої гнучкості і міцності, а також інших властивостей [4]. Багато зусиль було спрямовано на вирішення цих проблем шляхом впровадження гнучких полімерів, неорганічних твердих частинок та еластомерів. Незважаючи на крихкість, епоксидні смоли також мають погану тепло- та електропровідність. Для вирішення цих проблем та покращення властивостей матеріалів на основі епоксидної смоли були додані різні теплопровідні та

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

електропровідні матеріали (волокна), такі як вуглецеві нанотрубки, графен, вуглецеве волокно та інші. Однак погана міжфазна взаємодія між волокном та епоксидною смолою призвела до низької міжфазної міцності та ударної в'язкості. Значні зусилля були докладені для вирішення цієї проблеми [5].

Епоксидну смолу часто вважають найціннішим полімером. Вона широко використовується в численних сучасних галузях промисловості, включаючи аерокосмічну, електроінкапсуляцію, хімічну інженерію, цивільне будівництво, харчову промисловість тощо. Епоксидні смоли є частиною сімейства мономерних або олігомерних матеріалів з чудовими електроізоляційними властивостями та надзвичайною стійкістю до корозії. Епоксидна смола має групу реакційноздатних полімерів, які містять епоксидні або оксиранові групи. Відповідно до їхньої структури, характеристик та функціональності існують три основні типи епоксидних смол: циклоаліфатичні, епоксидовані та гліковані епоксидні смоли.

Перші два типи смол (циклоаліфатичні та епоксидовані) синтезуються безпосередньо через відповідне окислення олефінів. Гліцидовані смоли отримують шляхом гліцидування бісфенолу А епіхлоргідрином. Зазвичай, циклоаліфатичні епоксидні смоли забезпечують чудову ультрафіолетову (УФ) стабільність та електричні властивості, а також хорошу термічну стабільність завдяки своїй повністю насиченій структурі. Ця особливість робить їх придатними для конструкційних компонентів за високих температур. Крім того,

ці смоли легко отримати завдяки їхній низькій в'язкості та можуть тверднути при низьких температурах. Цей результат, ймовірно, пояснюється тим, що ці смоли мають просту структуру, а низька в'язкість призводить до легкого затвердіння. Однак вони мають короткий термін придатності (термін використання: час, протягом якого система зберігає в'язкість достатньо низькою для нанесення), оскільки волога та інші фактори легко впливають на не затверділі смоли. Бісфенольна епоксидна смола – це тип комерційної смоли,

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

завичай складається із суміші олігомерів. Вона має широкий діапазон в'язкості та низьку молекулярну масу, що призводить до високоефективних феноксилакових смол.

1.2. Методи інтенсифікації структурування епоксикомпозитних матеріалів

Одним з способів інтенсифікації структурування епоксидних композитів попереднє нагрівання форми, тому ступінь затвердіння та в'язкість епоксидної смоли змінюються від часу під час заповнення форми. Швидкий та високо екзотермічний характер затвердіння також створює труднощі у вимірюванні точних експериментальних даних. Авторами роботи [6] виявлено, що загальна теплота реакції з ізотермічних вимірювань зменшується при вищих температурах, оскільки тепловий потік не вимірюється правильно на початковій стадії затвердіння. Це екзотермічне тепло також має значний вплив на виробництво та властивості епоксидного полімеру або композитних деталей [7]. Погана теплопровідність епоксидної смоли призводить до значного підвищення температури в центрі деталі (особливо при товстій поверхні), що забезпечує вищий ступінь затвердіння в центрі, ніж по краях. Отже, температура склування та властивості епоксидної смоли змінюватимуться залежно від товщини. Додавання керамічних

частинок зменшить температурну екзотермію та усадку при затвердінні, зменшуючи об'єм епоксидної смоли та збільшуючи теплопровідність. Для композитного виробництва будь-які такі частинки повинні бути малими, щоб вони не фільтрувалися під час процесів інфузії. Додавання частинок також може покращити властивості епоксидного полімеру. Хоча епоксидні смоли мають високий модуль пружності, міцність та температурну стабільність завдяки своїй високо зшитій матричній структурі, ця структура робить полімер відносно крихким. Міцність епоксидної смоли можна збільшити, додаючи такі

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

частинки, як наночастинки кремнезему [8] або наночастинки гуми. Такі наночастинки кремнезему збільшують жорсткість, енергію руйнування та стійкість до циклічної втоми.

Було показано, що ці наночастинки кремнезему залишаються добре диспергованими в повільно тверднучих епоксидних смолах. Це свідчить про те, що наночастинки кремнезему можуть бути вигідними при виробництві компонентів з використанням швидкотверднучих епоксидних смол.

Для покращення зв'язку між наповнювачами та матрицею поверхню наповнювачів зазвичай покривають деякою кількістю функціонального силану як зв'язувального агента. Автори роботи [9] спостерігали збільшення швидкості реакції зі збільшенням вмісту наповнювача при низьких температурах затвердіння (60–90 °C) і пояснили це каталізом реакції епоксидної аміну донорами водню, присутніми на поверхні кремнезему та міжфазними ефектами. Розмір частинок наповнювача також може впливати на кінетику реакції. Більшість досліджень щодо впливу наповнювачів на кінетику реакції базуються на відносно низькому вмісті наповнювача, а вплив розміру наповнювача також не вивчається систематично. Щоб краще контролювати реакційну здатність та оптимізувати час обробки епоксикомпозитів для промислового виробництва, необхідно дослідити, як вміст наповнювача та розмір наповнювача впливають на кінетику реакції для з високим рівнем наповнення.

Епоксидні смоли використовуються в різних сферах застосування завдяки своїм властивостям та універсальності [10, 11]. Епоксидні смоли можуть формуватися в терморективні або фоточутливі смоли, що визначається умовами реакції та затверджувачами. Деталі на основі епоксидної смоли зазвичай виготовляються в бажаній формі за допомогою типових технологій, включаючи інфузію смоли, лиття під тиском, лиття під тиском смоли та автоклавування. Тим не менш, вищезгадані технології обробки викликають кілька недоліків з точки зору повільного виробництва,

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

труднощів у виготовленні складних геометрій, трудомісткості та високої вартості процесу, особливо враховуючи теплову енергію.

Однією з важливих характеристик епоксидних смол є те, що процес затвердіння відбувається через реакцію ступінчастого росту без утворення легких побічних продуктів. Згодом процес створює структури без порожнин та бульбашок. Отже, підбір зшиваючих агентів та модифікаторів є критично важливим для стабільного структурування епоксидних смол, враховуючи їх подальшу функціональність. Через низьку в'язкість дослідники досліджували та розробили кілька стратегій для покращення в'язкості епоксидних смол: зміна хімічної структури, щоб зробити їх більш гнучкими [12], збільшення молекулярної маси, зменшення щільності зшивання, додавання більш міцної фази та додавання волокон.

Задані властивості епоксидних смол зазвичай визначаються поєднанням епоксидної смоли та затверджувача. Затверджувачі можуть бути каталізаторами, які зазвичай отримують з амінів, кислот Льюїса або затверджувачів. Затверджувачі, що ідентифікуються зшиваючі агенти, можуть розривати кільце C-O-C на кінцях молекули епоксидної смоли та приєднуватися до молекул, перетворюючи смолу на термореактивну сітчасту структуру. Різні затверджувачі можуть створювати композити з різними властивостями, оскільки вони мають різні функціональні центри, що призводять до різних хімічних реакцій. Конкретний затверджувач слід вибирати на основі умов обробки (в'язкість, термін придатності, співвідношення змішування та температура) та бажаних властивостей продукту (міцність, хімічна та термічна стійкість, в'язкість та гнучкість). Найпоширенішими затверджувачами для епоксидних смол є амінні типи: аліфатичні, ароматичні та циклоаліфатичні. Тип, кількість, функціональність затверджувача, а також умови затвердіння (температура та час затвердіння) впливають на властивості затверділих епоксидних смол. Наприклад, дифункціональні епоксидні смоли – це преполімери з епоксидною групою на

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

кожному кінці молекули. Дигліцидиловий ефір бісфенолу F (DGEBF) має подібні молекулярні структури: дві метильні групи, приєднані до вуглецю між бензольними групами, у першому випадку замінюються атомами Н у другому. Епоксидні смоли типу F мають нижчу в'язкість, ніж епоксидні смоли типу А. З цієї причини типи А та F часто змішують, щоб знизити в'язкість суміші, запобігаючи кристалізації полімерів [13].

Епоксидні смоли мають рідку форму, а затверджувач твердне під час виготовлення виробу. Під час затвердіння хімічна реакція епоксидних груп в епоксидній смолі ініціюється затверджувачем через реакцію ступінчастого росту, після чого утворюється тривимірна високо зшита сітка. Умови процесу затвердіння впливають на властивості затверділих смол. Наприклад, кількість затверджувачів впливає на міцність затверділої плівки смоли та час формування. Існує три основні методи затвердіння: затвердіння при кімнатній температурі, термічне затвердіння та фотозатвердіння [14].

Затверджувачі при кімнатній температурі використовуються для затвердіння епоксидних смол при кімнатній температурі. До них належать аліфатичні поліаміни, низькомолекулярні поліаміди, аліциклічні поліаміни та модифіковані ароматичні аміни. Ця система затвердіння є кращою завдяки вищій гнучкості, ударостійкості, а також стійкості до електричних та термічних ударів. Кінцева структура затверділої смоли сильно залежить від використовуваної температури.

Для затвердіння епоксидних смол за підвищених температур використовуються високотемпературні затверджувальні агенти, наприклад, ангідриди кислот, резольні смоли, ароматичні поліаміни, диціандіаміди та гідразиди. Зазвичай затвердіння за високої температури здійснюється у два етапи: етап попереднього затвердіння (гелевий стан) за низької температури та етап додаткового затвердіння (твердий стан) за високої температури. Епоксидні компоненти, виготовлені за вищих температур, демонструють вищу міцність на розтяг, термостійкість та хімічну стійкість.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

Системи фотозатвердіння значно скорочують час процесу затвердіння епоксидної смоли з годин до хвилин та економлять енергію порівняно з термічним затвердінням в автоклаві. Для затвердіння fotocутливих епоксидних смол з використанням фотоініціаторів можна використовувати широкий діапазон довжин хвиль радіаційного затвердіння, таких як інфрачервоне світло, ультрафіолетове світло, рентгенівські промені та опромінення електронним променем. Фотозатвердіння є відносно контрольованим та послідовним процесом порівняно з іншими процесами затвердіння.

Двоступеневі системи затвердіння, що поєднують фотозатвердіння та термічне затвердіння, дозволяють використовувати епоксидні смоли в адитивному виробництві. Традиційно епоксидну смолу та її композити виготовляють шляхом затвердіння при високих температурах протягом кількох годин. Ця умова робить використання епоксидної смоли неможливим в адитивному виробництві, оскільки пошарове затвердіння є важливим під час виготовлення. Для вирішення цієї проблеми в адитивному виробництві поширеною практикою є використання fotocутливої епоксидної смоли. Однак, ця затверділа смола має погані механічні властивості, низьку швидкість затвердіння та високу вартість через фотоініціатори. Крім того, вона не відповідає потребам у механічних деталях, необхідних в деяких галузях промисловості. Формування ланки у пошаровому 3-D друці є можливим підходом до використання епоксидної або інших термореактивних смол, де композиція може бути розробленою в'язкопружною з включенням волокна.

Автори роботи [15] демонструють адитивне виробництво епоксидної смоли за допомогою цифрової обробки світлом. Гібридні композиції готуються шляхом змішування термічно затвердженої та фотозатвердженої смол і затверджуються у два етапи. Під час формування епоксидна смола піддається впливу УФ-світла з довжиною хвилі 385 нм

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

(перший етап затвердіння) для створення заданої форми, а потім затверджуються при 100°C протягом 2 годин та ще 2 годин при 160°C (другий етап затвердіння). Гібридні композиції мають низьку об'ємну усадку, бажані механічні властивості та високу роздільну здатність, що дозволяє використовувати їх в інженерних застосуваннях.

В роботі [16] налаштовують гібридні композиції з термічно- та фотозатверджуваних епоксидних смол, щоб дослідити можливість виготовлення композитних структур, армованих вуглецевим волокном. Вуглецеві волокна діаметром 7,2 мкм та довжиною 100...150 мкм додаються до композиції для збільшення масової концентрації. Коли гібридна композиція витискується з сопла, світло від двох УФ-А ламп з довжиною хвилі 405 нм опромінює гібридну композицію, щоб затвердіти його форму на першому етапі затвердіння. Потім надрукований зразок затвердівають за температури 220°C протягом 20 хвилин у вентиляльованій печі для другого етапу затвердіння. Співвідношення ваги між термічними та фотозатверджуваними компонентами сильно впливає на характеристики друку. Вуглецеві волокна також впливають на ефективність УФ-затвердіння.

Як правило, термореактивні пластмаси складаються із суміші смоли та затверджувача, а каталізатори зазвичай присутні в затверджувачі для прискорення затвердіння. Очевидно, що явище затвердіння в термореактивних пластмасах є екзотермічним процесом, що означає, що під час затвердіння виділяється тепло [17]. На відміну від термопластів, термореактивні пластмаси, такі як епоксидна смола, ненасичений поліестер, поліуретан, вініловий естер та багато інших, під час використання зазнають хімічних реакцій. Через ці реакції в'язкість термореактивних пластмас збільшується, і зрештою відбувається зшивання. Таким чином, вони втрачають здатність текти або розчинятися. Явище затвердіння, яке є процесом зшивання, зазвичай починається зі зростання та розгалуження ланцюгів. З ходом реакції збільшення молекулярної маси також стає швидшим, що призводить до

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

зменшення загальної кількості молекул та збільшення в'язкості. Численні ланцюги зрештою з'єднуються разом у сіткове утворення з нескінченною молекулярною масою, і тому рухливість окремих полімерних ланцюгів відповідно зменшується [18]. Після зшивання матеріалів вони перетворюються на нерозчинну та неплавку жорстку частину. Використання FRP (склопластиків з волокнистим покриттям) зростає в численних промислових застосуваннях. Наприклад, для конструкційних та інженерних застосувань, де критично важливі як міцність, так і еластичність, FRP зазвичай використовуються для виготовлення великих та складних конструкцій завдяки їхнім чудовим фізичним та механічним властивостям. Ключовою властивістю є відносно високе співвідношення міцності до ваги [19]. Виробничі процеси FRP постійно розвиваються, і деякі з галузей, які використовують FRP, включають аерокосмічну, автомобільну, морську та будівельну промисловість. Виготовлення FRP включає процес, у якому волокнисті матеріали з високою міцністю та високим модулем пружності скріплюються разом із низькомодульною смолою під час або після процесу формування. Як згадувалося раніше, волокнисті матеріали часто орієнтуються для забезпечення найкращих властивостей у бажаному напрямку.

Існують різні методи формування, коли йдеться про виробництво FRP: автоклавне/вакуумне формування, мокре укладання, пултрузія, формування з перенесенням смоли (RTM), вакуумне формування з перенесенням смоли та інші. Хоча ці методи лиття суттєво відрізняються один від одного, процес їх розробки вимагає належної конструкції форми, успішної стратегії впорскування та чітко визначеного циклу затвердіння матеріалів [20]. Оптимізація цих параметрів процесу методом спроб і помилок не є бажаною через високі витрати та великі часові витрати. Тому для проектування процесу лиття та оптимізації параметрів процесу слід використовувати комп'ютерні моделі моделювання.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

Характеристика кінетики затвердіння смоли є однією з передумов для проектування процесу лиття та оптимізації параметрів процесу. Було показано, що процес затвердіння є найважливішим етапом у виробництві композитних деталей. Виробники смоли часто надають рекомендації щодо циклу її затвердіння, але зазвичай ці рекомендації не можуть бути точно дотримані в промисловості через різну геометрію компонентів та форм. Характеристика, проектування та оптимізація процесу затвердіння допоможуть контролювати екзотерму та прогнозувати цикл затвердіння матеріалів. Можна вирішити такі питання, як час і температура для досягнення повного затвердіння та оптимальна температура для скорочення часу циклу. Також можна запропонувати прийнятні температури затвердіння, щоб уникнути склоутворення та високих температур, за яких можуть виникати небажані побічні реакції або деградація.

Без методу безпосереднього вимірювання процесу затвердіння, виробникам необхідно визначити оптимальний час затвердіння, щоб запобігти найгіршим сценаріям, які можуть статися з деталями, таким як недостатнє затвердіння та передчасне вилучення з форми. Хоча було встановлено оптимальний час затвердіння, щоб гарантувати завершення реакції затвердіння, оцінки збільшують час виробничого циклу, що призводить до надмірного затвердіння, що призводить до погіршення властивостей деталі. Мета полягає в тому, щоб контролювати процес затвердіння під час виробництва за допомогою моніторингу затвердіння на місці, щоб зрештою досягти кращої якості продукту.

Скловолокнисті ламінати мають широке застосування завдяки своїм чудовим хімічним та механічним властивостям. Ці матеріали складається з шарів епоксидної смоли та склотканини. Комбіновані властивості епоксидного в'язучого та склотканини призводять до утворення міцного, легкого конструкційного матеріалу. Процес виготовлення цих матеріалів включає затвердіння або затвердіння системи рідкої епоксидної

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

смоли/затверджувача. Звичайний метод затвердіння передбачає стимулювання полімеризуючої хімічної реакції шляхом нагрівання ламінатної структури у високотемпературній печі. Однак, цей метод призводить до градієнта температури та нерівномірного нагрівання в товстих шарах матеріалу через низьку теплопровідність епоксидної смоли. За цих умов серцевина структури не завжди може досягати достатньої температури для повного затвердіння епоксидної смоли. Цей ефект може призвести до ослаблення структури з властивостями, непридатними для її цільового застосування [21].

Метод радіочастотного нагрівання може забезпечити бажане рівномірне затвердіння товстих скловолоконних/епоксидних ламінатів. Перевага цього методу полягає в тому, що нагрівання відбувається рівномірно по всьому діелектричному об'єму, що піддається впливу відповідного залежного від часу електричного поля [22]. Однак, важливим міркуванням є те, що, на відміну від нагрівання в середовищі з постійною температурою, температура матеріалу постійно зростає під час застосування електричного поля. Тому необхідний контроль процесу радіочастотного нагрівання. Хоча температуру діелектрика можна виміряти під час нагрівання, здатність передбачати поведінку нагрівання на основі розуміння матеріалу та параметрів, що залежать від поля, є бажаною для керування процесом.

Вважається, що радіочастотне нагрівання мікрохвильовим випромінюванням є життєздатним рішенням проблеми отримання рівномірного затвердіння епоксидних смол. У подібному застосуванні мікрохвильове нагрівання успішно використовується промисловістю для затвердіння уретанового пластику.

Епоксикомпозити потребують зшивання макромолекул для затвердіння, що займає багато часу і часто може тривати кілька годин. Повний цикл затвердіння епоксидної смоли вимагає близько 10 годин в автоклаві [23]. Такий тривалий час затвердіння значно перешкоджає адитивному

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

виробництву та ремонту таких композитів – технології, яка все частіше використовується численними галузями промисловості завдяки її численным перевагам, включаючи можливість врахування складних геометрій, значне зниження витрат на оснащення та прототипування, а також гнучкість автоматизації. Більше того, великий автоклав є значними капіталовкладеннями для будь-якого виробника композитних конструкцій. Тим часом споживання енергії призведе до пов'язаного з цим впливу на навколишнє середовище. Наприклад, повідомлялося, що процес затвердіння в автоклаві призводить до викидів приблизно 75 кг CO₂-еквіваленту на кожную композитну панель з полімерною матрицею, армовану вуглецевим волокном (400 × 400 × 4 мм).

На відміну від термопластів, термореактивні матричні волокнисті композити, такі як волокнисті композити на основі епоксидної смоли, потребують трудомісткого зшивання для затвердіння. Проте, ці термореактивні матричні композити все ще є провідним матеріалом порівняно з термопластичними матричними композитами для критичних або основних структурних компонентів у багатьох застосуваннях завдяки відмінній несучій здатності та видатній стійкості до втоми та корозії, повноті бази даних проектування, а також перспективній сумісності з різними нанонаповнювачами (наприклад, графеновими нанопластинками) для покращення багатофункціональності та продуктивності [24].

Щоб проблему інтенсивного структурування, дослідники досліджують різні нові методи скорочення часу затвердіння, прагнучи забезпечити адитивне виробництво термореактивних матричних волокнистих композитів. Існує три основні напрямки. Перший напрямок полягає у використанні джоулевого або індукційного нагрівання. Нещодавно запропонували метод структурування термореактивних матеріалів з використанням джоулевого нагрівання та скоротили час затвердіння термореактивних волокнистих композитів до кількох хвилин, досягнувши при цьому високого ступеня

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

затвердіння (97,5%) та еквівалентної міцності та модуля пружності, ніж ті, що традиційно затвердівають у печі. Другий напрямок полягає у використанні реактивної екструзії шляхом ініціювання реакції затвердіння та екструдювання матеріалу через сопло. Інший напрямок полягає у використанні фронтальної полімеризації [25]. Процес фронтальної полімеризації складається з двох етапів полімеризації. Перший крок - це фотополімеризація, яка ініціюється, коли фотоенергія від ультрафіолетового світла поглинається мономером, що містить фотоініціатор. Цей процес фотополімеризації вивільняє екзотермічне нагрівання, яке запускає термічну полімеризацію. Потім створюється каскадний «фронт затвердіння», який поширюється через матеріал, що призводить до зшивання та до затвердіння матеріалу. Успіх використання методу фронтальної полімеризації був продемонстрований для деяких термореактивних мономерів, таких як мономери акрилатних та епоксидних смол [26].

В роботі [27] автори успішно структурували епоксидний мономер та епоксидні композити з високим вмістом наповнювача до 74 об.% скляних мікросфер та 40 об.% коротких вуглецевих

волокон, використовуючи процедуру радикально-індукованої катіонної фронтальної полімеризації. Процес затвердіння для зразка розміром $50 \times 10 \times 10$ мм зайняв лише близько 28 секунд.

Незважаючи на те, що кілька досліджень продемонстрували фронтальну полімеризацію деяких термореактивних мономерів та мономерів, що містять волокна, вплив відносного співвідношення вагових часток між фотоініціатором та термічним співініціатором на характеристики фронтальної полімеризації та результуючі механічні властивості затверділої деталі досі не досліджений ретельно.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

1.3. Висновки і постановка задач досліджень

Епоксидна смола має групу реакційноздатних полімерів, що містять епоксидні або оксиранові групи. Існує три основні типи епоксидних смол: циклоаліфатичні, епоксидовані та гліковані епоксидні смоли. Вироби на основі епоксидної смоли виготовляю у форми шляхом лиття під тиском, перенесення смоли або інфузії смоли. Задані властивості епоксидних смол зазвичай визначаються комбінацією епоксидної смоли та затверджувача. Три основні методи затвердіння – це затвердіння при кімнатній температурі, термічне затвердіння та фотозатвердіння. Під час затвердіння хімічна реакція епоксидних груп в епоксидній смолі ініціюється затверджувачем з утворенням високозшитої мережі.

Як наповнювач, існує два поширених підходи до використання епоксидної смоли. Один полягає у функціоналізації поверхні волокна епоксидними групами, щоб поверхня волокна могла бути активована для реакції з іншими компонентами в композитах. Інший – включення епоксидної смоли як єдиного домену або фази в композити з епоксидними групами. Однак, на характеристики композитів впливатимуть властивості епоксидної смоли та концентрація фази, що містить епоксидну смолу.

Епоксидна смола використовується як полімерна матриця завдяки своїй високій питомій міцності, чудовій адгезії та добрій розмірній стабільності. Додавання волокон до епоксидних смол покращує теплові та довговічні властивості, одночасно знижуючи вартість композитних матеріалів.

Однак, додавання волокон може негативно вплинути на механічні та фізичні властивості композитів. Зміцнення епоксидної смоли є ефективним способом покращення ударної міцності композиту для конструкційних

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

застосувань. Типові зміцнювальні агенти включають термопласти, рідкі гуми, блок-сополімери та наночастинки. Рідкі гуми є більш поширеним вибором для промислового застосування, оскільки вони більш економічні та легші в обробці.

Метою роботи є оптимізація режиму структурування епоксикомпозитних матеріалів під інтенсивним впливом теплового поля.

В роботі визначено основні завдання, які необхідно виконати для проведення процесу структурування за інтенсивним режимом термічної обробки:

- визначити вплив теплової енергії на формування епоксиолімерів;
- визначити фізико-механічні характеристики епоксикомпозитних матеріалів структурованих за оптимального режиму термічної обробки;
- дослідити структуру мононаповнених епоксикомпозитних матеріалів.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів

Як вихідні матеріали для формування епоксикомпозитів вибрано епокси-діанову смолу (ЕД-20), яка має високу адгезійну та когезійну міцність, малу усадку під час тверднення, технологічність при нанесенні на поверхні складного профілю. Епоксидні полімери стійкі до дії галогенів, окремих кислот (до сильних кислот, особливо до кислот-окислювачів), лугів, мають високу адгезію до металів. З епоксидних смол готують різні види клею, електроізоляційні лаки, текстоліт (скло-і вуглепластики).

Для структурування епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА). ПЕПА – суміш етиленових поліамінів. Це масляниста рідина від світло-жовтого до темно-бурого кольору зі різким запахом, добре розчинна у воді і спирті, поглинає з повітря вологу і вуглекислий газ.

Ступінь структурування за кімнатної температури не перевищує 65...70%, тому рекомендується проводити термічну обробку продуктів затвердіння за температури 60...120 °С протягом 2...12 год.

Залізо (Fe) – це сріблясто-сірий, блискучий, пластичний метал, який легко окиснюється, утворюючи при цьому оксиди феруму в вигляді товстої плівки. Чисте залізо – метал з температурою плавлення 1538 °С, температурою кипіння 2862 °С і густиною 7,87 г/см³. Його твердість за Брінеллем не перевищує 100 НВ; модуль Юнга 190...210·10³ МПа; границя міцності на розрив 170...210 МПа, границя текучості – 100 МПа; ударна в'язкість 300 МПа.

Мідь (Cu) – має кубічну гранецентровану гратку, на повітрі швидко покривається оксидною плівкою, яка додає їй характерний інтенсивний

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

жовтувато-червоний відтінок. Мідь є ковким і в'язким металом.

Механічні властивості чистої міді у м'якому стані наступні:

- умовна границя текучості $\sigma_{0,2} = 70$ МПа;
- границя міцності $\sigma_B = 200$ МПа;
- відносне видовження після руйнування при розтягуванні $\delta = 35...40\%$;
- твердість за шкалою Брінелля 40 НВ;
- модуль Юнга $E = 110...128$ МПа.

Сучасне застосування міді пов'язане з її високою електропровідністю, хімічною стійкістю, пластичністю. Мідь використовується в різних галузях промисловості: електротехнічній (50%), машинобудуванні (25%), будівельній, харчовій і хімічній (25%) галузях.

Мідний порошок (ПМС) можна виготовляти двома методами: механічним і фізико-хімічним. Якщо в процесі виробництва є необхідність перетворення сировини в мідний порошок з мінімальними змінами його хімічного складу, то необхідний механічний метод. Другий метод (фізико-хімічний) дозволяє отримати інші результати з аналогічної сировини. Фізико-хімічний метод змушує вихідні матеріали істотно змінити свої початкові властивості і хімічний склад.

Крім марки ПМС застосовується ультрадисперсний мідний порошок марки ПМУ. Такий порошок має відмінні хімічні і фізичні характеристиками. Важливою його відмінністю є те, що хімічна частота такого порошку складає як мінімум 99,99 %, а розмір часток сферичної форми менше 1 мкм. Такий порошок пакують з насипною щільністю 0,4...1,0 г/см³.

Оксид хрому являє собою дрібнодисперсний порошок зеленого кольору. Має високу світло-, термо-, атмосферостійкість і стійкість до дії агресивних газів. Оксид хрому нерозчинний у воді, важко розчинний в кислотах і лугах, легко окислюється розплавленими окисниками (нітратами, перхлоратами), повітрям у присутності лугів, гарячими розчинами деяких окисників.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		24

Температура плавлення 2435 °С, температура кипіння близько 4000 °С, щільність 5,21 г/см³. Молекулярна маса оксиду хрому 152 г/моль. Температура плавлення 2435 °С, кипіння – близько 4000 °С. По твердості близький до корунду, тому його вводять в склад полірувальних засобів. Антиферомагнітний нижче 33 °С і парамагнітний вище 55 °С.

Застосовують в лакофарбувальній промисловості для виготовлення ґрунтівок, фарб і емалей (в тому числі термостійких). В металургії використовують для виробництва металевого хрому, абразивних матеріалів. Оксид хрому у вигляді абразиву застосовують в часовій, приладобудівній, машинобудівній і інших галузях промисловості для полірувальних процесів.

Вуглецеві волокна – мають високу механічну міцність та модуль пружності в поєднанні з низькою густиною. Для них властива стійкість до дії високих температур, хімічних реагентів, ультрафіолетового випромінювання, висока теплопровідність та розвинута поверхня (1000...2000 м²/г). Вуглеволокна мають високу хімічну стійкість до більшості агресивних середовищ. Температура експлуатації його становить від мінус 300 до плюс 800 °С. Під впливом високої температури волокна змінюють свої механічні властивості. Матеріал має дуже низьку стійкість до ударних навантажень (високу ударну крихкість).

Вуглецеве волокно має густину 1,8 г/см³, діаметр волокна 7 мкм, міцність вздовж волокон 3530 МПа, повздовжній модуль Юнга 230 ГПа.

Вуглецеве волокно в комбінації з епоксидною смолою часто застосовується для армування ділянок, де необхідна підвищена міцність і жорсткість, і при правильному підході дає добрі результати. За своєю міцністю на розрив воно поступається кевлару, проте значно перевершує його при роботі на стиск. Одночасно вуглецеве волокно має дуже низьку стійкість до ударних навантажень. Крім малої міцності при ударних навантаженнях, також погано преносить навантаження на зсув і його слід чим-небудь захищати зверху від абразивних дій.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

2.2. Методи дослідження фізико-механічних характеристик

Границю міцності на стискання визначали за методикою ASTM D695. Епоксикомпозитні зразки у формі циліндрів діаметром 10 мм і висотою 15 мм стискували за рівномірного зростаючого зусилля з швидкістю переміщення площадок 2 мм/хв.

Границю міцності на стискання розраховували за формулою:

$$\sigma_{cm} = \frac{P}{S}, \quad (2.1)$$

де P – навантаження, при якому зразок зруйнувався, Н;

S – площа поперечного перерізу зразка, м².

Залишкові напруження визначали консольним методом за ГОСТ 13036-67. Метод базується на визначенні відхилення від початкового положення вільного кінця пружної металевої пластини, яка консольно закріплена на опорі. Деформація пластини здійснюється під дією залишкових напружень, які виникають в покриттях (рисунок 2.1).

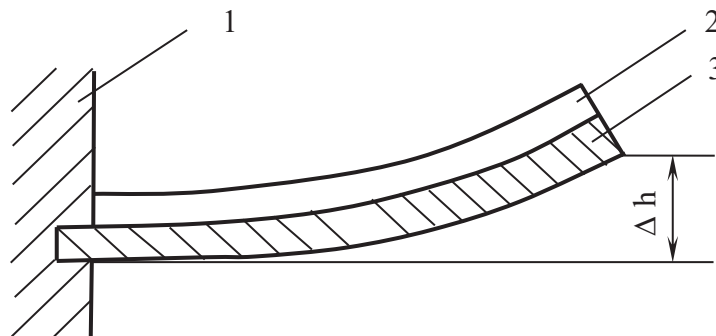


Рисунок 2.1 – Схема виникнення залишкових напружень:

1 – опора консолі;

2 – епоксикомпозитне покриття;

3 – пластина основа;

Δh – величина відхилення консолі;

Залишкові напруження визначали за формулою:

$$\sigma_{\text{вн}} = \frac{\Delta h E t^3}{3l^2 \times (t + \Delta t) \Delta t}, \quad (2,2)$$

де Δh – відхилення вільного кінця консолі, мм;

E – модуль пружності підложки, МПа;

t – товщина підложки, мм;

l – довжина плівки, мм;

Δt – товщина плівки, мм.

Покриття наносили на пластинку-основу з пружної сталі з відомими фізико-механічними характеристиками розміром 80x15 мм, товщиною 0,25...0,3 мм. Товщину висушеного покриття Δt визначити як середнє арифметичне з трьох замірів вздовж довжини консолі.

Ступінь структурування епоксикомпозитних матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції. Метод оснований на здатності частини матеріалу (плівки), не зв'язаної в полімерну сітку, вимиватися органічним розчинником в екстракторі Сокслета, який працював в автоматичному режимі. Механізм екстрагування у загальному випадку включає проникнення екстрагента в пори твердого матеріалу, розчинення цільового компонента, перенесення речовини, що екстрагується з глибини твердої частини до поверхні розділу фаз (молекулярна дифузія); перенесення речовини від поверхні розділу фаз в об'єм екстрагента (конвективна дифузія).

Екстракцію зразків у формі пластин розміром 40×70 мм товщиною до 0,5 мм проводили в ацетоні протягом 8 год з наступним сушінням за температури 100°C до постійної маси. Масу зразків визначали на аналітичних лабораторних вагах з точністю до 0,0001 г.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

Вміст гель-фракції в плівці наповненої дисперсними частинками визначали за формулою:

$$G = 100 - \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де M_1 – маса зразка після екстракції;

M_0 – маса зразка до екстрагування.

2.3. Технологія формування епоксикомпозитних зразків

Формування дослідних епоксикомпозитних зразків полягало в отриманні однорідної композиції до складу якої входили необхідні компоненти. Епоксикомпозитні зразки містили епоксидну матрицю, яка складається із епоксидної смоли та твердника. Кількісний вміст інгредієнтів у масових частинах складав 12 мас.ч. затверджувача на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20. Вміст наповнювачів складав 50 мас.ч., що забезпечувало найвищі значення фізико-механічних характеристик епоксикомпозитних матеріалів, що сформовані за класичним режимом термічної обробки.

Для отримання однорідної композиції здійснювали механічне вимішування. Сформовану композицію наносили на підготовлену поверхню або поміщали у спеціальні форми та піддавали стисканню на гідравлічному пресі моделі з питомим навантаженням 30 МПа. Термічну обробку здійснено у сушильній шафі за ступінчастим режимом, відхилення температури в якій не перевищувало ± 2 °С.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

3.1. Формування епоксикомпозитів у інтенсивному тепловому полі

При нагріванні епоксиполімерів без попередньої витримки при кімнатній температурі до 40 °С зразок не повністю затверднув, залишився дещо в'язким, прозорий з не значними бульбашками на поверхні. В процесі нагрівання за температури 70 °С відбулося виділення летких речовин, яке спричинило утворення бульбашок та наявність інтенсивного жовтого кольору. Під час нагрівання до температури 100 °С зафіксовано інтенсивне кипіння композиції і спінення епоксиполімеру (рисунок 3.1, а).

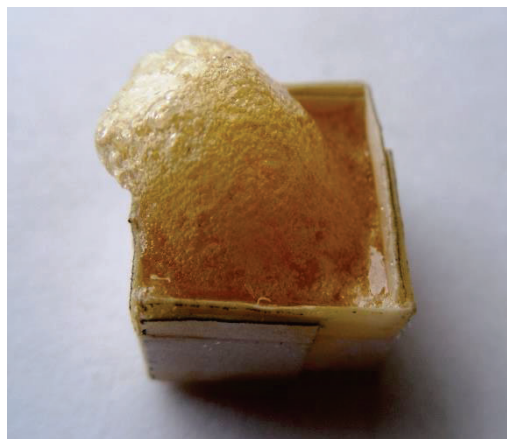
Наступні епоксиполімерні зразки піддавались термічній обробці через одну годину після перебування за кімнатної температури 20 °С. Даний режим забезпечив майже аналогічні результати з попереднім режимом, однак ступінь спінення зразків був дещо меншим.

Зразки третьої партії перед проведенням термічної обробки перебували на повітрі протягом двох годин за температури 20 °С, що забезпечило повільне структурування за кімнатної температури оскільки відбулося утворення первинних зв'язків. Однак нагрівання до температури 100 °С призвело до накопичення надлишкової теплової енергії, тому в структурі епоксиполімерних зразків в поверхневому шарі присутня значна кількість бульбашок повітря, які не встигли видалитися (рисунок 3.1, б).

Під час нагрівання за ступінчастим режимом без витримки за кімнатної температури до 40 °С зразок залишився прозорим з ледь помітним жовтим відтінком. Після нагріванням до 70 °С та 100 °С не відбулося значне спінення поверхні у порівнянні з попередніми режимами, що вказує на стабілізацію процесу структурування, однак по всьому об'єму зразків присутня лрібні бульбашки повітря (рисунок 3.1, в).

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

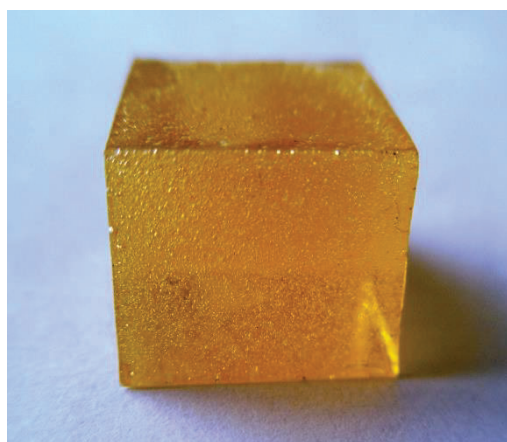
У подальших дослідженнях проводилась термічна обробка без витримки композиції за кімнатної температури із нагріванням до температури 40 °С з охолодженням протягом 10 хв та наступним ступінчастим нагріванням до температури 40 °С, 70 °С 100 °С (таблиця 3.1) протягом 20 хв на кожному етапі. В результаті композиція отримала оптимальну кількість теплової енергії, що забезпечило рівномірне нагрівання та видалення бульбашок повітря з утворенням прозорої структури епоксиполімеру (рисунок 3.1, г).



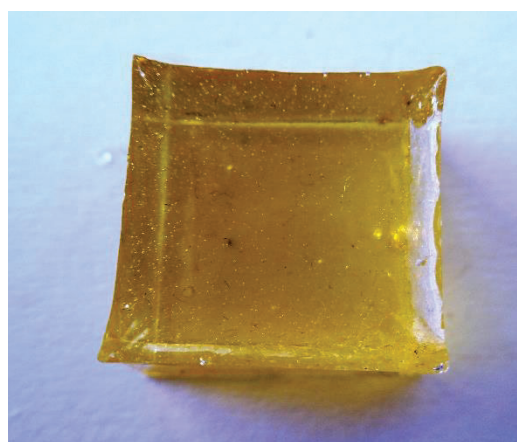
а



б



в



г

Рисунок 3.1 – Загальний вигляд епоксиполімерних зразків:

а – без витримки з наступним нагріванням до температури 100 °С;

б – витримка за кімнатної температури 2 год та нагрівання до 100 °С;

в – ступінчата термічна обробка без охолодження;

г – ступінчата термічна обробка з охолодженням

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

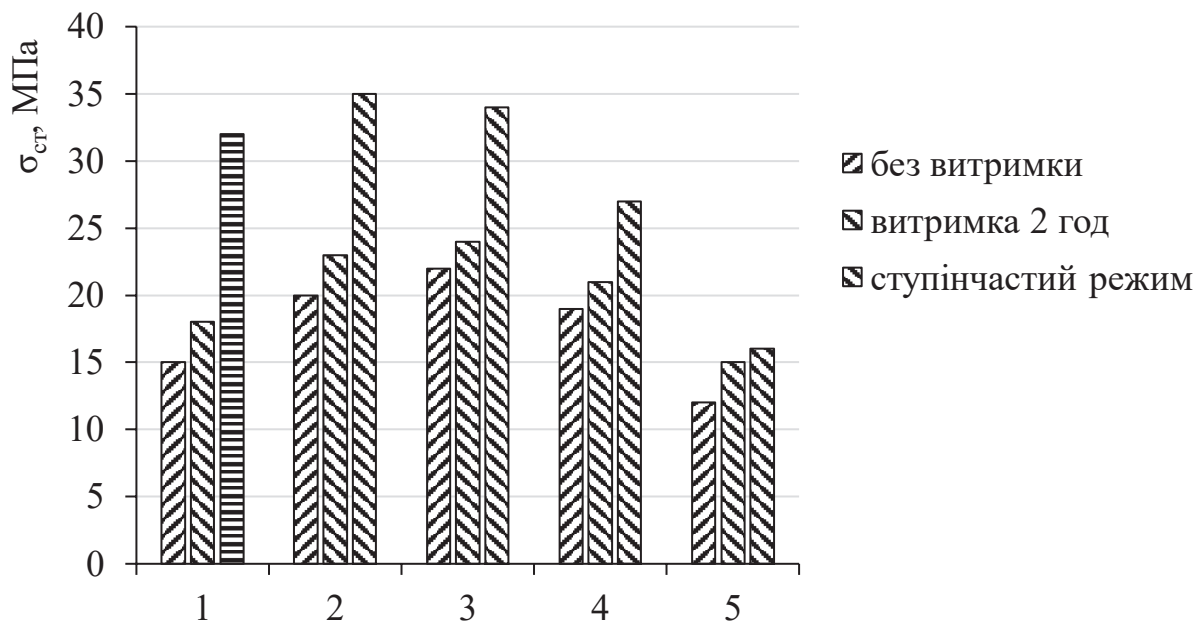


Рисунок 3.2 – Залежність межі міцності на стискання епоксикомполімерів наповнюваних: 1 – без наповнення; 2 – залізо; 3 – мідь; 4 – оксид хрому; 5 – вуглецеве волокно

Аналізуючи залежність внутрішніх напружень (рисунок 3.3) від природи наповнювача встановлено, що епоксикомполімер з порошком заліза має найвищі значення даної характеристики 0,7 МПа. Це очевидно пов'язано з локальним структуванням наповненого епоксиполімеру.

Відбувається зниження внутрішніх напружень при додаванні до епоксиполімеру порошку міді, що пов'язано із зниженням ступеня структуваності системи. Також епоксикомполімер з оксидом хрому має не великі внутрішні напруження через рівномірний розподіл наповнювача в епоксиполімерній матриці. Застосування в якості наповнювача дискретних волокон дає високий напружений стан, що пов'язано з локальним зшиванням макромолекул.

Структування після витримки епоксидної композиції за кімнатної температури 2 год забезпечує зниження залишкових напружень, оскільки утворення первинних вузлів зшивання відбувається за кімнатної температури.

Ступінчастий режим призводить до формування епоксикомполімерних

матеріалів з найнижчим рівнем напруженого стану, що пояснюється поступовим надходженням теплової енергії та рівномірним структуруванням.

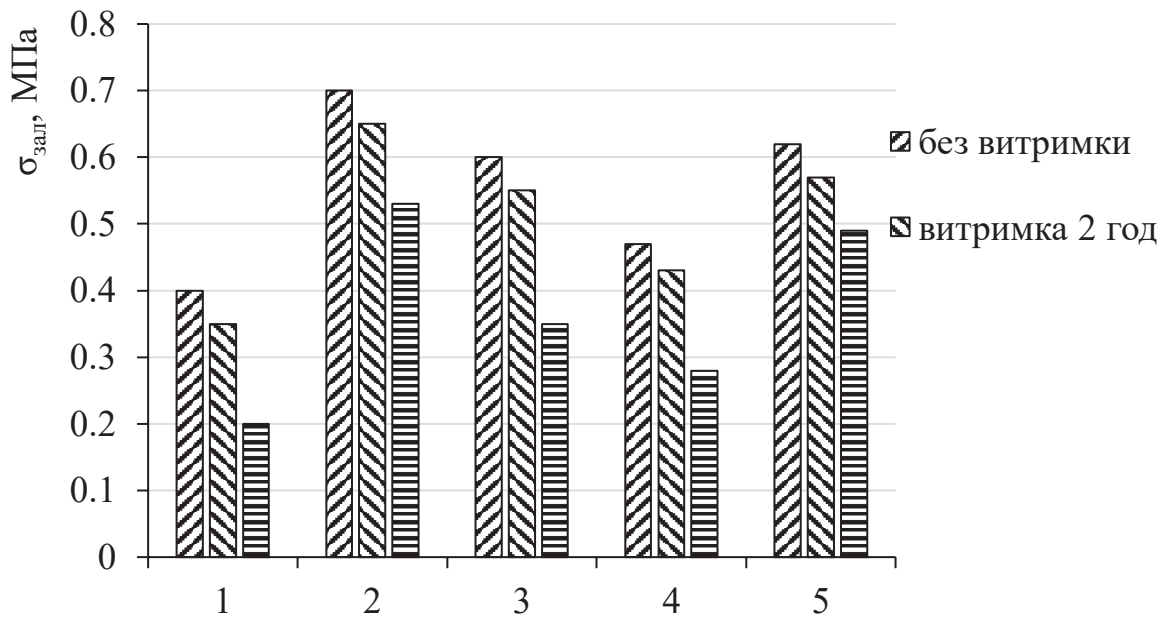


Рисунок 3.3 – Залежність залишкових напружень епоксикомпозитів наповнюваних:

1 – без наповнення; 2 – залізо; 3 – мідь; 4 – оксид хрому; 5 – вуглецеве волокно

Порівнюючи властивості епоксиполімеру та композитів з наповнювачами можна сказати, що фізико-механічні характеристики наповненої системи вищі, оскільки наповнювач обмежує рухливість макромолекул матриці.

Невисокий вміст гель-фракції зафіксовано для епоксиполімерів без наповнювачів, що пов'язано з складністю утворення хімічних зв'язків між макромолекулами епоксидної смоли та затверджувача (рисунок 3.4). Підвищення ступеня структурування відбувається за рахунок витримки композиції за кімнатної температури протягом 2 год. Найвищі значення вмісту гель-фракції мають епоксикомпозити структуровані за ступінчастим режимом термічної обробки, оскільки зростає тривалість процесу за оптимального теплового впливу.

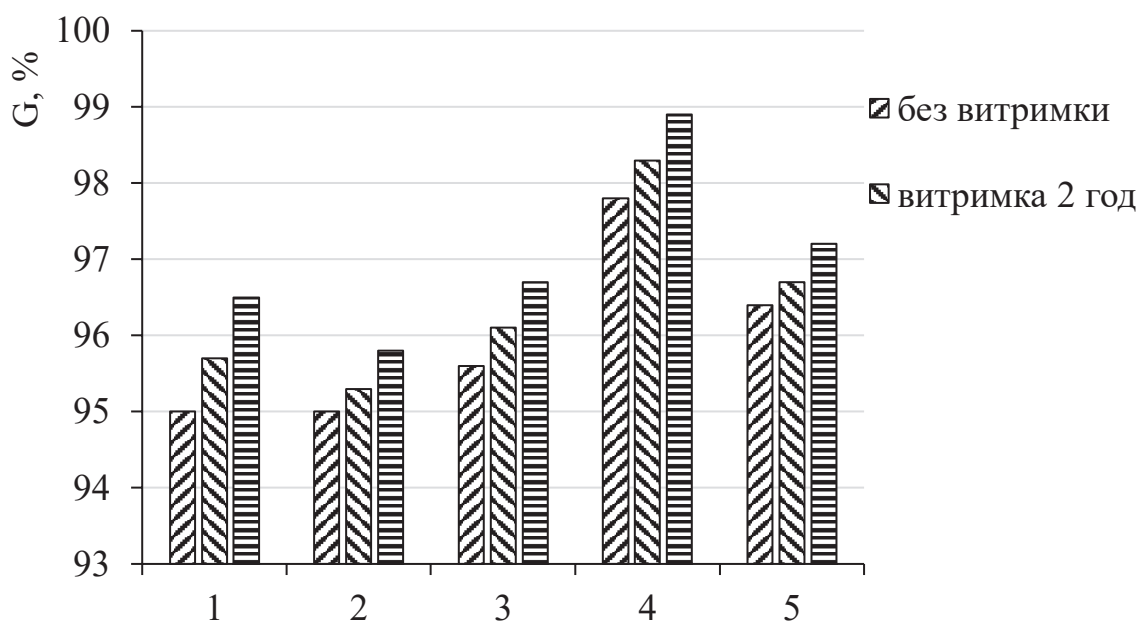


Рисунок 3.4 – Залежність вмісту гель-фракції епоксикомполімерів наповнюваних:

1 – без наповнення; 2 – залізо; 3 – мідь; 4 – оксид хрому; 5 – вуглецеве волокно

3.2. Структура епоксикомполімерів структурованих за інтенсивним режимом термічної обробки

Вибір оптимального наповнювача в епоксидній матриці здійснювали, оцінюючи його вплив на фізико-механічні характеристики композитного матеріалу. За мікроструктурними дослідженнями можна зробити аналіз розподілення наповнювачів в об'ємі епоксикомполімеру.

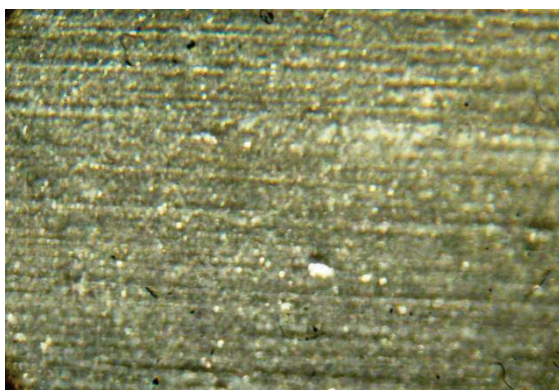
У епоксикомполімерних зразках з порошком заліза (рисунок 3.5, а) видно дрібні включення радіотехнічного заліза, а також велику площу займають пори, включення повітря які в результаті термічної обробки виділились на поверхні зразка, водночас пори не рівномірно розподілені по поверхневому шарі та мають різну величину.

У епоксикомполімері з вмістом порошку міді (рисунок 3.5, б) зафіксовано рівномірно розподілені по всьому об'єму скупчення частинок порошку міді

червоного кольору, різної форми. На поверхні зразка зафіксовано також значну кількість пор, що вказує на високу в'язкість композиції.

Частинки порошку оксиду хрому мають високу дисперсність, тому за збільшення в 100 раз не виявляються (рисунок 3.5, в). Водночас частинки повністю рівномірно розподілені у епоксиполімерній матриці майже без наявності повітряних включень. Структура епоксикомпозитного зразка є однорідною, що вказує на вплив гранулометричного складу на формування виробів на основі епоксидної смоли.

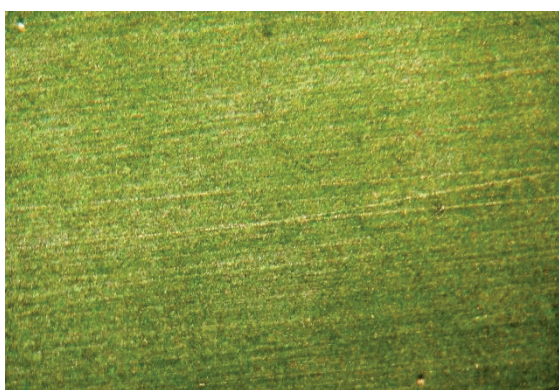
Епоксикомпозит з вуглецевим волокном має структуру зі значними порами на поверхні, що пов'язано з високою в'язкістю композиції, що перешкоджає видаленню повітряних включень (рисунок 3.5, г).



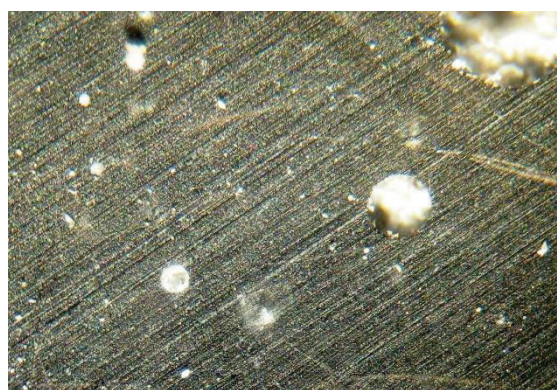
а



б



в



г

Рисунок 3.5 – Мікроструктура епоксикомпозитних матеріалів наповнених, $\times 100$:

а – порошком заліза; б – порошком міді; в – порошком оксиду хрому;
г – дискретним вуглеволоком

ВИСНОВКИ

Встановлено що тепловий вплив в режимі структування є важливим етапом в процесі формування епоксикомпозитних матеріалів, що дає можливість утворити хімічні зв'язки в середині виробу між макромолекулами епоксидного в'язучого та поверхнею наповнювача. За малої тривалості термічної обробки (20 хв) хімічні зв'язки не утворюються в достатній кількості, що визначається низьким ступенем структування системи. За високих температур (70 °С) відбувається зниження фізико-механічних характеристик через зростання залишкових напружень.

Найвищу міцність на стискання мають епоксикомпозити наповнені порошками заліза ($\sigma_{ст}=20$ МПа) та мідді ($\sigma_{ст}=22$ МПа) відповідно, що пояснюється металевою природою наповнювача та високою теплопровідністю міді і заліза, що забезпечує оптимальний розподіл тепла в об'ємі матеріалу.

Ступінчастий режим призводить до формування епоксикомпозитних матеріалів з найнижчим рівнем напруженого стану (0,28...0,53 МПа), що пояснюється поступовим надходженням теплової енергії та рівномірним структуванням.

Найвищий вміст гель-фракції мають епоксикомпозити, що структуровані за ступінчастим режимом термічної обробки, оскільки зростає тривалість процесу за оптимального теплового впливу.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wang Y., Chen S., Chen X., Lu Y., Miao M., Zhang D. Controllability of epoxy equivalent weight and performance of hyperbranched epoxy resins // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 160. – P. 615–625.
2. Sujaritjun W., Uawongsuwan P., Pivsa-Art W., Hamada H. Mechanical property of surface modified natural fiber reinforced PLA biocomposites // Energy Procedia. – 2013. – Vol. 34. – P. 664–672.
3. Kyutoku H., Maeda N., Sakamoto H., Nishimura H., Yamada K. Effect of surface treatment of cellulose fiber (CF) on durability of PLA/CF bio-composites // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 203. – P. 95–102.
4. Paluvai N.R., Mohanty S., Nayak S. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: A review // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2014. – Vol. 53. – P. 1723–1758.
5. Song B., Wang T., Wang L., Liu H., Mai X., Wang X., et al. Interfacially reinforced carbon fiber/epoxy composite laminates via in-situ synthesized graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 158. – P. 259–268.
6. Hardis R., Jessop J.L.P., Peters F.E., Kessler M.R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2013. – Vol. 49. – P. 100–108.
7. Zhang J., Xu Y., Huang P. Effect of cure cycle on curing process and hardness for epoxy resin // Express Polymer Letters. – 2009. – Vol. 3, No. 9. – P. 534–541.
8. Hsieh T.H., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., Sprenger S. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles // Polymer. – 2010. – Vol. 51, No. 26. – P. 6284–6294.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

9. Altmann N., Halley P.J., Cooper-White J., Lange J. The effects of silica fillers on the gelation and vitrification of highly filled epoxy-amine thermosets // *Macromolecular Symposia*. – 2001. – Vol. 169. – P. 171–177.

10. Kumar A., Anant R., Kumar K., Chauhan S.S., Kumar S., Kumar R. Anticorrosive and electromagnetic shielding response of a graphene/TiO₂ epoxy nanocomposite with enhanced mechanical properties // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 113405–113414.

11. Yousef S., Eimontas J., Subadra S.P., Striūgas N. Functionalization of char derived from pyrolysis of metallised food packaging plastics waste and its application as a filler in fiberglass/epoxy composites // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2021. – Vol. 147. – P. 723–733.

12. Ma S., Liu X., Fan L., Jiang Y., Cao L., Tang Z., et al. Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin with high epoxy value and low viscosity // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7. – P. 555–562.

13. Ozeren Ozgul E., Ozkul M.H. Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the hardened state properties of epoxy mortars // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 187. – P. 360–370.

14. Peerzada M., Abbasi S., Lau K.T., Hameed N. Additive manufacturing of epoxy resins: Materials, methods, and latest trends // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – P. 6375–6390.

15. Kuang X., Zhao Z., Chen K., Fang D., Kang G., Qi H.J. High-speed 3D printing of high-performance thermosetting polymers via two-stage curing // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2018. – Vol. 39. – Art. №1700809.

16. Griffini G., Invernizzi M., Levi M., Natale G., Postiglione G., Turri S. 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs // *Polymer*. – 2016. – Vol. 91. – P. 174–179.

17. Hardis R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin for thick composite structures : thesis submitted ... Master of Science : Industrial Engineering / Ricky Hardis ; Iowa State University. – Ames, Iowa, 2012. – 120 с.

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

18. Vaskova H., Kresalek V. Raman spectroscopy of epoxy resin crosslinking // Proceedings of the 13th WSEAS International Conference on Automatic Control, Modelling & Simulation (ACMOS '11). – Lanzarote, Canary Islands : WSEAS Press, 2011. – P. 357–361.

19. Badrinarayanan P., Lu Y., Larock R.C., Kessler M.R. Cure characterization of soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 113. – P. 1042–1049.

20. Pandiyan R.R., Chakraborty S., Kundu G., Neogi S. Curing kinetics of medium reactive unsaturated polyester resin used for liquid composite molding process // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 114. – P. 2415–2420.

21. Tominaga Y., Shimamoto D., Hotta Y. Curing effects on interfacial adhesion between recycled carbon fiber and epoxy resin heated by microwave irradiation // Materials. – 2018. – Vol. 11, Issue 4. – Art. №493.

22. Krauklis A.E., Karl C.W., Gagani A.I., Jørgensen J.K. Microwave curing of epoxy resins: a review // Journal of Composites Science. – 2021. – Vol. 5, Issue 1. – Art. №28.

23. Wang Y., Lampkin S. Rapid curing of epoxy resin using self-sustained frontal polymerization towards the additive manufacturing of thermoset fiber composites // Proceedings of the American Society for Composites – 37th Technical Conference, ASC 2022 / eds. O. Zhupanska, E. Madenci. – Lancaster, PA : DEStech Publications Inc., 2022.

24. Lampkin S., Lin W., Rostaghi-Chalaki M., Yousefpour K., Wang Y., Kluss J. Epoxy resin with carbon nanotube additives for lightning strike damage mitigation of carbon fiber composite laminates // Proceedings of the 34th Annual American Society for Composites Technical Conference, ASC 2019. – Atlanta, GA : DEStech Publications Inc., 2019.

25. Lin W., Jony B., Yousefpour K., Wang Y., Park C., Roy S. Effects of graphene nanoplatelets on the lightning strike damage response of carbon fiber

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

epoxy composite laminates // Proceedings of the 35th Annual American Society for Composites Technical Conference, ASC 2020. – Online, 2020. – P. 1–15.

26. Groce B.R., Gary D.P., Cantrell J.K., Pojman J.A. Front velocity dependence on vinyl ether and initiator concentration in radical-induced cationic frontal polymerization of epoxies // Journal of Polymer Science. – 2021.

27. Tran A.D., Koch T., Knaack P., Liska R. Radical induced cationic frontal polymerization for preparation of epoxy composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2020. – Vol. 132. – Art. №105855.

28. Властивості порошку заліза [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki>

29. Властивості порошку міді [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki>

					БР 3926.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40