

Мельник Л.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Фирса С.Я.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ СКЛОВОЛОКНОМ

У сучасному світі існує постійна потреба в розробці нових матеріалів, які б володіли визначеними властивостями та відповідали вимогам різних галузей промисловості. Це завдання вдається вирішити за допомогою композиційних матеріалів, що поєднують характеристики матриці та різноманітних наповнювачів. У даній роботі було проведено дослідження міцнісних характеристик композитних матеріалів на основі фенолформальдегідної смоли зі скловолоконно залежно від технології виготовлення. Об'єктом дослідження стали матеріали, отримані за допомогою трьох різних технологій. Для дослідження були обрані скловолокно Menzolit glass fiber 12mm (Італія) та фенолформальдегідна смола резольного типу ЛБС-20 (Україна), де адгезійною добавкою виступає фенолполівінілбутиральний клей БФ-4. У ході дослідження було проведено порівняльний аналіз зразків, отриманих за різними технологіями. Перша технологія (М-1) полягала у змішуванні смоли та скловолокна в лопатевому змішувачі, сушці та гарячому пресуванні зразків. Друга (М-2) відрізнялась від першої введенням адгезійної добавки на стадії змішування, при цьому послідовні операції залишались такими ж. Третя технологія (М-3) відрізнялась від М-1 додатковою стадією екструдуювання матеріалу перед пресуванням. На всіх дослідних зразках визначено вміст залишкової вологи та кількості привитого зв'язуючого, текучість та міцність на згин. Результати досліджень показали, що технологія виготовлення суттєво впливає на характеристики матеріалів. Зокрема, зразки, виготовлені за технологією М-2, продемонстрували оптимальні параметри за всіма дослідними характеристиками. Це дозволяє стверджувати, що вибір оптимальної технології відіграє ключову роль у забезпеченні необхідних властивостей композиційних матеріалів. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на подальшу оптимізацію процесів виготовлення, що дозволить отримувати матеріали з покращеними механічними характеристиками. Врахування специфічних умов експлуатації та технологічних особливостей дозволить створювати композити, які відповідатимуть найвищим вимогам сучасної промисловості. Це може включати додаткові етапи обробки, використання нових адгезійних добавок або модифікацію існуючих компонентів з метою підвищення їх ефективності.

Ключові слова: скловолокно, фенолформальдегідна смола, полімерний композит, міцність на згин, текучість.

Постановка проблеми. Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) є невід'ємною складовою розвитку промисловості. Оскільки розробка ПКМ забезпечує створення матеріалу з певним комплексом властивостей, що не притаманні ні одному з його компонентів взятих окремо. При цьому полімер виконує роль матриці, а наповнювач (в нашому випадку – волокна) є армуючим елементом. Армовані волокнами композити успішно використовувалися протягом багатьох десятиліть в різних галузях виробництва [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогоднішній день існує більше 10000 різновидів ПКМ, які армовані різними видами наповнювачів. Останні, в свою чергу, не лише покращують властивості полімерної матриці, а і сприяють

зниженню вартості виробу на їх основі. Вперше, на початку ХХ ст., ПКМ отримав Бакеланд (L.H. Baekeland, США) коли займався синтезом фенолформальдегідної (бакелітової) смоли. Яка виявилась крихкою та мала невисоку міцність. Однак, при додаванні деревної муки, до смоли покращує ці показники. Такий матеріал, відомий як бакеліт, став дуже популярним. Технологія його виготовлення була досить простою: частково затверділий полімер з наповнювачем – прес-порошок, піддавався гарячому пресуванню, в процесі якого формувався виріб необхідної форми і розмірів. Перше серійне виробництво за цією технологією розпочалося у 1916 році з виготовлення ручки перемикача швидкостей для автомобіля «Роллс-Ройс» [2].

Як наповнювачі для полімерних композитів широко використовуються: деревна мука, каолін, крейда, тальк, слюда, сажа, скловолокно, базальтове волокно та інші. Вони не лише покращують комплекс фізико-механічних та експлуатаційних властивостей композиту, а також знижують усадку виробу та його вартість.

В той же час матриці відіграють свою роль забезпечуючи передачу та розподіл напруг між волокнами, захищаючи їх від механічних пошкоджень та впливу навколишнього середовища [3].

В якості матриці можуть використовуватись як термо- так і реактопласти.

В матрицях – реактопластах, таких як епоксидні, поліефірні, фенолформальдегідні смоли, основна увага зосереджена на забезпеченні структурної жорсткості та пружності композиту при високих температурах. Наприклад, епоксидна смола володіє високою міцністю та відмінною адгезією до волокон, що робить її ідеальним вибором для застосувань, де ключовою є структурна цілісність ПКМ, наприклад, у виробництві виробів аерокосмічного призначення [4].

З іншого боку, термопластичні матриці (поліамід, поліетилен та інші), забезпечують пластичність ПКМ та можливість повторної переробки, що дозволяє змінювати форму виробу або проводити його ремонтні роботи. Така гнучкість дизайну та стійкість до ударів роблять термопластичні полімери привабливими для використання, де важливі довговічність та можливість повторної переробки.

Взаємодія матриці з волокнами має визначальне значення, впливаючи на такі властивості, як міцність на розтяг, модуль пружності і міцність на згин. Вибір як матриці так і наповнювача визначає технологічні процеси виготовлення виробу з ПКМ.

Серед різних типів волокон саме скловолокно привертає увагу завдяки своїй високій міцності, гнучкості, жорсткості, довговічності і основне – дешевизні [5].

В ПКМ, армованому скловолокном, останній забезпечує хороші електроізоляційні властивості та стійкість до корозії, високу міцність, гнучкість, жорсткість і довговічність. За допомогою правильного співвідношення компонентів в композиті, орієнтації та складу скляних волокон можна досягти бажаних характеристик і функціональних властивостей ПКМ, що робить їх порівнянними зі сталлю з точки зору жорсткості, при цьому вони мають значно меншу відносну щільність. Крім того, ПКМ зі скляними волокнами є найбільш економічними. [6].

Механічна поведінка армованого волокном композиту в основному залежить від міцності та модуля еластичності волокна, хімічної стабільності, міцності матриці та зв'язку між волокном/матрицею для забезпечення передачі напруги [7].

Виготовлення виробів з композиційних матеріалів є складним процесом, що включає різноманітні методи залежно від типу армування та сфери використання виробу [8].

Короткі скляні волокна випадково вбудовуються у матрицю, що сприяє підвищенню ударостійкості. Процес виготовлення ПКМ з їх використанням є відносно простим та включає змішування нарізаних волокон з матрицею та формування необхідної структури. Завдяки простоті процесу знижуються витрати на виробництво, що робить дані композити економічно вигідними для різноманітних застосувань, де ефективність виробництва має значення. Крім того, випадковий розподіл волокон у композиті підвищує їх ударостійкість. Хаотично розподілені та зчеплені волокна формують міцну структуру, що робить ці композити відмінними для використання, де очікуються високі ударні навантаження, наприклад, у виробництві автомобільних деталей, спортивних товарів та захисного обладнання. Крім того, такі композити легко переробляються, оскільки їх можна формувати у складні вироби без необхідності орієнтації волокон [9].

Механічні характеристики таких композитів залежать від кількох факторів: співвідношення між волокнами та матрицею, процесу виробництва, властивостей окремих компонентів ПКМ і розташування волокон у матриці. Волокна можуть бути розташовані різними способами: «безперервно» (де використовуються довгі волокна, розташовані паралельно одне одному); у «листовій формі» (утворюючи шарувату структуру, де склотканина викладається в різних напрямках для підвищення міцності ПКМ) або у «хаотичній формі» (де короткі волокна розподілені нерівномірно по об'єму матриці) [10].

Під час розробки полімерних композитів, на додаток до широкого спектру комбінацій матеріалів, доступні та можливі різні методи для виробництва композитів зі скловолокном: наприклад, контактне формування, формування під тиском, пултрузія, компресійне формування. Широкий вибір методів забезпечує гнучкість в оптимізації властивостей, форми, часу обробки та вартості виробництва виробів з ПКМ [11].

У оглядовій статті [12] зібрані основні властивості (міцність на розтяг і згин, ударна міцність,

подовження при розриві) композитів зі скловолокном на різних типах матриці. Однак даних про використання в якості матриці фенолформальдегідної смоли немає.

Постановка завдання. Метою даної роботи є визначення міцнісних характеристик ПКМ на основі фенолформальдегідної смоли зі скловолокном в залежності від технології виготовлення композитів.

Об'єктом даного дослідження стали ПКМ на основі системи фенолформальдегідна смола – скловолокно.

В даній роботі розглянуто вплив технології отримання на міцнісні властивості композиційних матеріалів на основі скловолокна (Menzolit glass fiber 12mm, Італія). Як полімерне зв'язуюче обрано розчин фенолоформальдегідної смоли резольного типу в етиловому спирті марки ЛБС-20 (Україна), як адгезійної добавки – фенолполівінілбутиральний клей марки БФ-4. Для зниження в'язкості зв'язуючого та покращення змочуваності скловолокна використовували як розчинника, ізопропіловий спирт.

Проводили порівняльний аналіз зразків композиційного матеріалу, отриманих за різними технологіями.

Технологія виготовлення **першого матеріалу** (М-1) базувалась на поєднанні ЛБС-20, попередньо розведеною ізопропіловим спиртом до в'язкості 15–20 с (за віскозиметром ВЗ-4), зі скловолокном в лопатевому змішувачі протягом 10–15 хв, співвідношення компонентів по сухому залишку смоли складає 40 : 60 мас.% відповідно смола : скловолокно, до повного просочування скловолокна (рис. 1).

Після чого матеріал піддавався сушці при температурі 120–130 °С протягом 2–3 годин. Термін сушки контролюємо по вмісту залишкової вологи, що не повинен перевищувати 3–5 мас.% у відпо-

відності до ДСТУ 3659:2023. Виготовлений матеріал піддавався подрібненню в роторній ножовій дробарці до розміру частинок менше 5 см. Зразки для досліджень у формі балочок розміром 120 × 15,5 × 6,5 мм отримували методом гарячого пресування при температурі 180 °С і тиску 40 МПа, час витримки 25 хвилин.

Другий матеріал (М-2) відрізнявся від попереднього тим, що до розчину ЛБС-20 в ізопропіловому спирті додавали 15 мас.% БФ-4 від загальної маси смоли. Всі послідовні операції були аналогічні.

Третій матеріал (М-3) відрізнявся від першого додатковою технологічною операцією, а саме – після подрібнення матеріал екструдують з метою додаткового зменшення частинок скловолокна та покращення литтєвих характеристик композиту (рис. 2), що в подальшому полегшує процес укладання матеріалу в форму. Температура матеріального циліндра та головки при цьому не перевищує 140 °С. Екструдат намотують в бабину. Перед укладанням в форми його нарізають за заданими розмірами.

Викладі основного матеріалу. Характерною особливістю даного ПКМ є осипання зв'язуючого в процесі сушки та приготування прес-порошку. Тому на стадії формування ПКМ проводився контроль залишкової вологи в прес-матеріалі та визначали вміст привитого зв'язуючого до скловолокна (**Метод Сокслета, відмивка незв'язаного зв'язуючого ізопропіловим спиртом**). Для різних типів розроблених матеріалів ці показники приведені в табл. 1.

Важливим параметром, що впливає на здатність прес-матеріалів до переробки є їх текучість. Цей показник визначали за методом Рашига [13, с. 19]. Вважається, що прес-матеріали придатні для переробки якщо їх текучість для фенолформальдегідних ПКМ знаходиться в межах 35–180 мм. Результати дослідження представлені на рис. 3.



1
2
Рис. 1. Скловолокно до (1) та після (2) просочення



Рис. 2. Екструдований зразок М-3

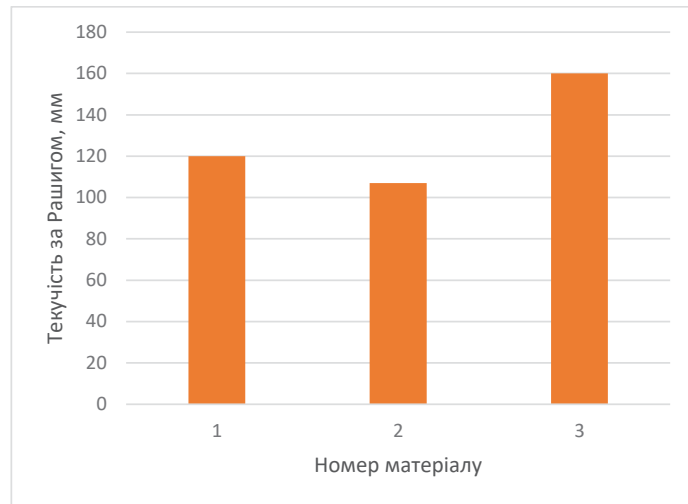


Рис. 3. Текучість розроблених матеріалів за методом Рашига: 1 – М-1, 2 – М-2, 3 – М-3

Таблиця 1

Вміст залишкової вологи та привитого зв'язуючого в прес-матеріалі

№ проби	М-1		М-2		М-3	
	Залишкова волога, мас. %	Вміст привитого зв'язуючого, мас. %	Залишкова волога, мас. %	Вміст привитого зв'язуючого, мас. %	Залишкова волога, мас. %	Вміст привитого зв'язуючого, мас. %
1	4,60	32,43	4,29	25,08	3,99	16,55
2	3,57	16,07	3,89	17,86	3,30	13,04
3	4,83	29,61	5,28	27,15	4,61	21,96
4	4,03	22,13	4,42	23,41	4,84	24,81
5	4,96	25,75	3,87	21,95	4,48	20,16
Середнє значення	4,40	25,20	4,35	23,09	4,24	19,30

Як видно з малюнку всі розроблені матеріали вкладаються в рекомендовані межі, їх текучість не перевищує 160 мм.

Проведення механічних випробувань розроблених композитних матеріалів (ДСТУ EN ISO 178:2017) відбуваються наступним чином: зразок, який вільно лежить на двох опорах короткочасно навантажують посередині між опорами. Під час такої операції визначають згинальне напруження при руйнуванні [14]. Результати досліджень наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Міцність на згин при руйнуванні в МПа розроблених ПКМ

№ п/п проби	М-1	М-2	М-3
1	129	142,7	101,4
2	160,9	177,7	81,2
3	102,9	210,3	91,9
4	170,7	183,0	88,6
5	95,56	138,9	104,2
Середнє значення	131,8	170,5	93,5

Висновки. За використання різних технологій було отримано матеріали М-1, М-2 і М-3. Проведений аналіз показав, що різні методи виготовлення впливають на характеристики отриманих матеріалів. Так, зміна складу зв'язуючого та додаткові технологічні операції вплинули на вміст залишкової вологи та привитого зв'язуючого в прес-матеріалі.

Результати показали, що всі розроблені матеріали відповідають вимогам щодо текучості, що є важливим параметром для переробки. Також було виявлено, що механічні властивості розроблених ПКМ різняться в залежності від технології виготовлення. Наприклад, матеріал М-2 відзначається вищою міцністю на згин порівняно з іншими двома варіантами.

Введення додаткової технологічної операції (екструдуювання) призвело лише до зручності та полегшення дозування прес-матеріалу на стадії формування, при цьому зразки М-3 показали найвищу текучість матеріалу та найнижчі значення

міцнісних характеристик порівняно з іншими дослідними матеріалами.

Отже, отримані результати свідчать про значний вплив технології виготовлення на міцнісні характеристики ПКМ на основі фенолформаль-

дегідної смоли зі скловолокном. Враховуючи це, подальші дослідження в цьому напрямку можуть спрямовуватися на оптимізацію технологічних процесів для отримання матеріалів з покращеними механічними властивостями.

Список літератури:

1. Aramide F. O., Atanda P. O., Olorunniwo O. O. Mechanical properties of a polyester fibre glass composite. *International Journal of Composite Materials*. 2012. Т. 2. №. 6. С. 147–151. <https://doi.org/10.5923/j.comaterials.20120206.06>.
2. Царенко О.М., Рябець С.І. Нариси з історії техніки та технологій: навч. посібник. Кіровоград : ПБВ КДПУ, 2009. 502 с.
3. Diniță A. et al. Advancements in Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Comprehensive Analysis/ Alin Dinit, ă Razvan George Ripeanu, Costin Nicolae Ilincă, Diana Cursaru, Dănut, a Matei, Ramadan Ibrahim Naim, Maria Tănase and Alexandra Ileana Portoacă. *Polymers*. 2023. № 16 (1). С. 2. <https://doi.org/10.3390/polym16010002>.
4. López F. A. et al. Thermolysis of fibreglass polyester composite and reutilisation of the glass fibre residue to obtain a glass-ceramic material. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. № 93. С. 104–112.
5. Sathishkumar T, Satheeshkumar S, Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2014. № 33 (13). P. 1258–1275. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>.
6. Morampudi P. et al. Review on glass fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*. 2021. № 43. P. 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.669>
7. Erden S. et al. Enhancement of the mechanical properties of glass/polyester composites via matrix modification glass/polyester composite siloxane matrix modification. *Fibers and polymers*. 2010. № 11. P. 732–737. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0732-2>
8. Rajak D. K., Wagh P. H., Linul E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review. *Polymers*. 2021. № 13 (21). P. 3721. <https://doi.org/10.3390/polym13213721>.
9. Rajak D. K. et al. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers*. 2019. № 11 (10). P. 1667. <https://doi.org/10.3390/polym11101667>.
10. Abbood, I. S., Odaa, S. A., Hasan, K. F., & Jasim, M. A. Properties evaluation of fiber reinforced polymers and their constituent materials used in structures – A review. *Materials Today: Proceedings*. 2021. № 43. P. 1003–1008. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.636>.
11. Alam S. et al. Effect of orientation of glass fiber on mechanical properties of GRP composites. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2010. № 32 (3). P. 265–269.
12. Rajak D. K., Wagh P. H., Linul E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review. *Polymers*. 2021. № 13 (21). P. 3721. <https://doi.org/10.3390/polym13213721>
13. Підгорна Л. П., Черкашина Г.М., Лебедев В.В. Теорія та методи дослідження і випробування пластмас, клеїв та герметиків: навч. посібник. Харків : НТУ «ХПІ». 2015. 276 с.
14. Thackeray K., Hinkley J. A. Mechanical Testing and Properties of Plastics-An Introduction. In ASM International eBooks. 2022. P. 247–261. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v11b.a0006928>

Melnyk L.I., Fyrsa S.Ya. ANALYSIS OF THE FEATURES OF MANUFACTURING OF POLYMER COMPOSITES WITH FIBERGLASS

In the modern world, there is a constant need to develop new materials that possess certain properties and meet the requirements of various industries. This task can be solved with the help of composite materials that combine the characteristics of the matrix and various fillers. In this work, a study of the strength characteristics of composite materials based on phenol-formaldehyde resin with glass fiber was carried out, depending on the manufacturing technology. Materials obtained using three different technologies became the object of the research. Glass fiber Menzolit glass fiber 12mm (Italy) and phenol-formaldehyde resin of the resol type LBS-20 (Ukraine) were chosen for the study, where the adhesive additive is phenol polyvinyl butyral glue BF-4. In the course of the study, a comparative analysis of samples obtained by different technologies was carried out. The first technology (M-1) consisted in mixing resin and fiberglass in a paddle mixer, drying and hot pressing the samples. The second (M-2) differed from the first by introducing an adhesive additive at the mixing stage, while the subsequent operations remained the same. The third technology (M-3) differed from M-1 by an additional stage of extruding the material before pressing. The content of residual moisture and

the amount of grafted binder, fluidity and flexural strength were determined on all test samples. The research results showed that the manufacturing technology significantly affects the characteristics of the materials. In particular, samples manufactured using the M-2 technology demonstrated optimal parameters for all experimental characteristics. This allows us to assert that the choice of optimal technology plays a key role in ensuring the necessary properties of composite materials. Further research can be aimed at further optimization of manufacturing processes, which will allow obtaining materials with improved mechanical characteristics. Taking into account specific operating conditions and technological features will allow creating composites that will meet the highest requirements of modern industry. This may include additional processing steps, the use of new adhesive additives, or the modification of existing components to improve their effectiveness.

Key words: *glass fiber, phenol-formaldehyde resin, polymer composite, flexural strength, fluidity.*