

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»**

на правах рукописи

Шериф Галал Имад Галал

**Композиционные материалы на основе высокотемпературных
термопластичных полимеров, армированных стеклянными волокнами**

2.6.17 Материаловедение

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических науки

Научный руководитель
кандидат технических науки

Чуков Дилюс Ирекович

Москва, 2022

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Термопластичные композиты	14
1.1.1 Полисульфоны.....	16
1.2 Общие методы синтеза полисульфонов.....	17
1.3 Взаимосвязь между структурой и свойствами полисульфонов	19
1.4 Переработка полисульфонов.....	21
1.4.1 Растворимость полимеров.....	21
1.4.1.1 Растворимость полисульфонов	23
1.5 Применение полисульфонов	23
1.6 Композиты на основе полисульфона (ПСФ).....	25
1.7 Композиты на основе полиэфирсульфона (ПЭС).....	29
1.8 Стекловолокно как армирующий материал	32
1.8.1 Аппреты и замазливатели на стекловолокне	34
1.9 Значение границы раздела волокно/матрица	36
1.9.1 Механизмы формирования границы раздела.....	37
1.10 Улучшение межфазного взаимодействия стекловолокна с матрицей.....	43
1.10.1 Силановые связующие агенты.....	44
1.10.1.1 Роль силана в модификации поверхности.....	46
1.10.1.1.1 Особенности гидролиза.....	47
1.11 Использование силановых связующих агентов в композитах, армированных стекловолокном	48
1.12 Методы исследования поверхности стекловолокна	52
1.12.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	52
1.12.2 Инфракрасная спектроскопия (ИКС).....	54
1.12.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	55
1.13 Характеристики композитов, армированных стекловолокном.....	56
1.14 Изготовление полимерматричных композитов	59
1.14.1 Общие концепции	59

1.14.2 Методы формовки.....	61
1.14.2.1 Процесс термопрессования.....	62
1.14.2.2 Литье под давлением.....	63
1.14.2.3 Вакуумная инфузия.....	65
1.14.3 Изготовление композитов, армированных волокном.....	66
1.14.3.1 Автоклавное формование.....	66
1.14.3.2 Слоистые композиты.....	68
1.16. Цели работы.....	69
1.17. Обзор диссертации.....	71
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	73
2.1. Материалы.....	73
2.1.1 Полисульфон (ПСФ).....	73
2.1.2 Полиэфирсульфон (ПЭС).....	74
2.1.3 Стекловолокна (СВ).....	76
2.1.4 Силановые связующие агенты.....	77
2.2 Предварительный нагрев стекловолокна.....	77
2.3 Процесс силанизации.....	78
2.4 Способ получения композитов.....	79
2.4.1 Получение растворов полимеров.....	79
2.4.2 Получение композитов.....	79
2.5 Аналитические методы исследования композитов.....	80
2.5.1 Анализ химической структуры.....	80
2.5.1.1 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием.....	80
2.5.1.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	81
2.5.2 Анализ морфологии поверхности.....	82
2.5.2.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	82
2.6 Механические характеристики композитов.....	83
2.6.1 Испытание на межслоевой сдвиг.....	83
2.6.2 Испытание на растяжение.....	83
2.6.3 Испытания на изгиб.....	84

2.7 Термомеханические характеристики композитов	85
2.7.1 Динамический механический анализ (ДМА).....	85
2.6.2 Температура теплового прогиба (НДТ).....	86
Глава 3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА.....	88
3.1 Выбор температуры термической обработки.....	88
3.2 Анализ морфологии поверхности стеклотканей.....	91
3.3 Анализ химической структуры.....	93
3.3.1 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием	93
3.3.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	95
3.4 Выбор способа формирования композитов.....	99
Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК СТКЛОВОЛОКНА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ	101
4.1 Характеристика композитов	101
4.2 Влияние соотношения волокна и полимера на морфологию композитов	104
4.3 Механические и термомеханические характеристики	109
4.3.1 Влияние обработки на механические характеристики	109
4.3.1.1 Межфазные свойства.....	109
4.3.1.2 Механические свойства при растяжении	112
4.3.1.3 Механические свойства при изгибе	118
4.3.2 Влияние обработки на термомеханические характеристики	121
4.3.2.1 Динамический механический анализ (ДМА).....	121
4.3.2.2 Температура теплового прогиба (НДТ).....	127
Выводы	130
Список литературы:	134

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

APTES	γ-аминопропилтриэтоксисилан
GPTMS	γ-глицидоксипропилтриметоксисилан
HDT	Температура теплового прогиба
ILSS	Прочность при межслоевом сдвиге
MPTMS	γ-метакрилоксипропилтри-метоксисилан
NMP	N-метилпирролидон
rGO	Восстановленный оксид графена
VTES	Винилтриэтоксисилан
ВПС	Взаимопроникающая сеть
ДМА	Динамический механический анализ
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
И. СВ	Исходные стекловолокна
ИКС	Инфракрасная спектроскопия
КМ	Композиционный материал
МУНТ	Многостенные углеродные нанотрубки
ПА6	Полиамид 6
ПИ	Полиимид
ПК	Поликарбонат
ПЛА	Полилактид
ПН. СВ	Предварительно нагретые стекловолокна
ПОМ	Полиоксиметилен
ПП	Полипропилен
ППС	Полифенилсульфид
ПСФ	Полисульфон
ПФС	Полифенилсульфон
ПЭИ	Полиэфиримид
ПЭКК	Полиэфиркетон-кетон
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭС	Полиэфирсульфон
ПЭТ	Полиэтилентерефталат
ПЭЭК	Полиэфирэфиркетон
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
С.	Силан
СВ	Стекловолокна
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия

ТГА	Термогравиметрический анализ
УВ	Углеродные волокна
ФФ	Фенолформальдегид
ЦНВ	Целлюлозное нановолокно
ЭС	Энергия связи

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Ввиду растущей потребности в материалах, обладающих высокими удельными свойствами при умеренной стоимости, композиты на основе полисульфонов нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Материалы на основе полисульфонов широко используются благодаря своим высоким удельным характеристикам и возможности их вторичной переработки. Их преимущества, включающие в себя быстроту обработки, возможность вторичной переработки продукции, хорошую стойкость к микротрещинам, высокую трещиностойкость, возможности повторного формования материалов при высоких температурах, обуславливают перспективность их использования во многих отраслях промышленности. Неармированные полисульфоны имеют невысокую ударопрочность, низкие значения прочности на расслаивание и вязкости разрушения, что существенно ограничивает область их применения. Использование стеклянных волокон (СВ) в качестве наполнителя для термопластичных полимеров зарекомендовало себя как эффективный метод улучшения свойств матричного полимера. Поведение СВ в составе полимерных композитов во многом обусловлено функциональными свойствами поверхности раздела матрица/СВ.

Основной проблемой при получении композитов на основе полисульфонов является высокая вязкость расплава, что затрудняет производство композитов традиционными методами, такими как литье под давлением и экструзия. Высокие температуры перехода в расплавленное состояние, наряду с низким индексом текучести расплава, практически исключают технологическую возможность использования метода пропитки тканевых наполнителей расплавом полимера. Эта проблема может быть решена путем получения раствора на основе полисульфонов с использованием полярных растворителей, пропитыванием тканей таким

раствором с последующим удалением растворителя с помощью сушки. Полученные таким образом слои пропитанной ткани (препреги), могут быть использованы для изготовления композитов. С другой стороны, аппреты на поверхности стекловолокон (которые обычно состоят из пленкообразователя, связующего вещества, эмульгаторов и антистатических агентов) приводят к плохой смачиваемости и низким адсорбционным свойствам стекловолокна, а также недостаточной адгезии на границе раздела «волокно-матрица», что приводит к значительному снижению механических характеристик композитов.

Следовательно, для обеспечения высоких механических и теплофизических показателей таких композиционных материалов необходимо обеспечить высокую адгезию полимерной матрицы к стекловолокну. Для достижения этой цели необходимо разработать методы и подходы, обеспечивающие как эффективную пропитку стеклотканей полимером, так и оптимизацию адгезии на границе раздела путем формирования химических связей между компонентами композита. Решение этих задач имеет безусловную научную и практическую значимость.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка композиционных материалов на основе высокотемпературных инженерных термопластов класса полисульфонов – полисульфона (ПСФ) и полиэфирсульфона (ПЭС), армированных стеклянными волокнами, обладающих прочным межфазным взаимодействием «полимер/волокно». Поставленная цель обуславливает необходимость разработки как метода формирования композиционного материала, так и способов обработки поверхности стекловолокон. При этом необходимо выявить и описать механизмы межфазного взаимодействия в исследуемых композиционных материалах и определить пути достижения максимального уровня адгезии исследуемых полимеров к стекловолокну.

Задачи работы

1) Разработать оптимальный метод формования композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных стекловолокном.

2) Определить оптимальные условия термической и химической обработки стеклянных волокон и исследовать влияние обработки на химический состав и микроструктуру стекловолокна.

3) Установить влияние обработки стеклянных волокон на механические и термомеханические свойства композитов.

Научная новизна

Впервые проведены комплексные структурные, механические и термомеханические исследования композиционных материалов на основе аморфных термопластов (ПСФ и ПЭС), армированных стеклотканью. Исследовано влияние термической и химической обработки на химический состав и микроструктуру поверхности стеклянных тканей, а также влияние этих обработок на механические и теплофизические свойства композитов. Было установлено, что химическая обработка стеклотканей силанами привела к значительному улучшению межфазного взаимодействия между полимерной матрицей и стеклотканями, что объясняется образованием формируемой функциональными группами взаимопроникающей сетки на поверхности стеклотканей. Усиление межфазного взаимодействия повышает механические и теплофизические свойства полученных композитов. Использованный способ пропитки и химическая обработка волокон позволяют получать высокопрочные термостойкие композиты на основе ПСФ и ПЭС, армированных стеклотканью.

Практическое значение работы

1) Разработан растворный метод формирования композиционных материалов на основе высокотемпературных инженерных термопластичных полимеров,

армированных стеклотканью, обеспечивающий высокий уровень механических и теплофизических свойств композита.

2) Показано, что исходные стеклоткани содержат несовместимый с используемым термопластами аппрет, что негативно влияет на механические и термомеханические характеристики композитов.

3) Установлены оптимальные режимы обработки поверхности стеклотканей, позволяющие обеспечить прочное межфазное взаимодействие между СВ и полимерной матрицей.

4) Разработанные композиционные материалы могут быть широко использованы в качестве альтернативы некоторым более дорогим композитам на основе термопластичных полимеров во многих областях применения, например, в качестве защитных пластин для днища автомобилей, бамперных балок, элементов пола и конструкций спинок сидений в автомобильной промышленности, кроме того, они могут использоваться для изготовления элементов крыла и оперения самолетов, включая передние кромки основных крыльев, руль направления и рули высоты.

Основные положения, выносимые на защиту.

1) Предложенный метод пропитки стеклянных волокон для получения армированных стеклотканью композитов на основе полимеров с высокой вязкостью расплава (ПСФ и ПЭС), позволяет успешно пропитывать ткани, обеспечивая равномерное распределение полимера по поверхности стекловолокна.

2) Удаление аппретирующего состава с поверхности стеклоткани приводит к повышению адгезии между ПСФ/ПЭС и стеклотканью.

3) Обработка стеклоткани силанами позволяет формировать дополнительные химические связи, усиливающие межфазную адгезию.

4) В композитах, армированных обработанными стеклотканями, образуется прочная граница раздела волокно-матрица, за счет ковалентных связей в случае

термической обработки стекловолокон, и за счет формируемой функциональными группами взаимопроникающей сетки в межфазном пространстве в случае химической обработки.

5) Армированием ПСФ/ПЭС модифицированными стеклотканями получены композиционные материалы с улучшенными, по сравнению с композитами, армированными необработанной стеклотканью, механическими и теплофизическими свойствами.

Апробация работы

Основные результаты исследования по теме диссертации были представлены на международных научных конференциях "The 10th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2020) прошедшая в Мадриде, Испания 26-29 марта, 2020 г.; 10-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22 апреля 2021 г., НИТУ "МИСиС", г. Москва, Россия.

Публикации

По основной теме работы было опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Глава 1: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Большая часть инженерного прогресса на протяжении веков зависела от исследований и доступности новых конструкционных материалов. Многие современные технологические отрасли нуждаются в материалах с уникальными характеристиками, которыми не обладают традиционные металлические сплавы, керамика и полимерные материалы. Это утверждение особенно справедливо для материалов, используемых в авиации, при создании подводных лодок и в автомобильной промышленности. Например, авиаконструкторы остро нуждаются в конструкционных материалах, которые имеют небольшой вес, высокую прочность и жесткость, устойчивость к истиранию, ударам и коррозии. Такая комбинация характеристик довольно трудно реализуема. Как правило, прочные материалы имеют относительно высокую плотность; кроме того, увеличение прочности или жесткости обычно приводит к снижению ударной прочности [1]. Сочетания свойств материалов и их диапазоны расширились и продолжают расширяться благодаря разработке новых композиционных материалов. Композитом считается любой многофазный материал, состоящий из двух или более компонентов с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов. Согласно этому принципу совместного влияния свойств составляющих фаз, улучшенные комбинации характеристик достигаются путем рационального сочетания двух или более материалов. Составляющие фазы композита должны быть химически несхожими и разделены четкой границей раздела. Таким образом, металлические сплавы и керамические материалы обычно не рассматриваются как композиты в силу схожести химической природы составляющих фаз. Учеными и инженерами было создано новое поколение материалов, объединившее различные металлы, керамику и полимеры в композиционные материалы. Большинство композитов

были разработаны для повышения механических свойств, включая жесткость, вязкость, температурную стабильность [2]. Композиционные материалы состоят из двух фаз; одна из них называется матрицей, которая является непрерывной и окружает другую фазу, называемую армирующей. Свойства композитов зависят от свойств составляющих фаз, их относительного количества и геометрии армирующей фазы.

Существует три основные категории композитов: композиты с металлической матрицей, композиты с керамической матрицей и композиты с полимерной матрицей [3]. Композиты с металлической матрицей могут выдерживать высокие температуры, в отличие от других композитов, но имеют большую удельную массу. Металломатричные композиты, армируемые волокнами или твердыми частицами, используются в автомобильной промышленности [2][3], при этом в качестве матричного материала чаще всего используются алюминиевые сплавы. В композитах с керамической матрицей в качестве матричного материала используется керамика, которая армируется дисперсными частицами или короткими волокнами карбида кремния и нитрида бора. Композиты с керамической матрицей обладают отличной устойчивостью к высоким температурам, что является одним из основных преимуществ этих материалов. Поэтому такие композиты используются в высокотемпературных областях применения, где прочность на сжатие имеет большее значение чем прочность на растяжение и прочность при ударе [3][4].

Третий тип композитов—полимерматричные композиционные материалы (ПКМ). Благодаря своим разносторонним характеристикам полимерные композиты были одним из самых привлекательных материалов на протяжении предыдущих трех десятилетий. Полимерматричные композиты, или армированные пластики, являются одним из наиболее широко используемых типов композитов. Для армирования этих композиционных материалов используются различные дисперсные частицы (метал, керамика, натуральные наполнители), а так же

синтетические (углеродные, стеклянные и арамидные) натуральные (конопляное, льняное, джутовое, кенаф финиковой пальмы и другие) волокна [3]. В целом, полимерматричные композиты гораздо легче изготавливать, чем композиты с металлическими или керамическими матрицами, независимо от того, является ли полимер терморезактивным или термопластичным. Терморезактивные полимеры представляют собой прекурсор в виде частично полимеризованной смолы. При нагревании смола полностью полимеризуется, этот процесс называется отверждением. В отличие от этого, термопластичный полимер уже полностью полимеризован к началу изготовления композита. При изготовлении композита термопластичный полимер размягчается выше температуры стеклования или переходит в жидкотекучее состояние выше температуры плавления, что позволяет полимеру принимать форму формообразующей полости, особенно если он находится под давлением [5].

1.1 Термопластичные композиты

Относительная простота изготовления композитов с полимерной матрицей обусловлена относительно низкими температурами обработки, необходимыми для изготовления композитов с полимерной матрицей. Для терморезактивных материалов, таких как эпоксидная, фенольная и фуруриловая смола, температура обработки обычно находится в диапазоне от комнатной температуры до приблизительно 200 °С; для термопластичных полимеров, таких как полиимид (ПИ), полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфиримид (ПЭИ) и полифенилсульфид (ППС), температура обработки обычно составляет от 300 до 400°С. Преимущества композитов с термопластичной матрицей по сравнению с композитами с терморезактивной матрицей заключаются в следующем:

- более низкая стоимость изготовления

- неограниченный срок годности
- возможна переработка (для ремонта или утилизации)
- меньший риск для здоровья из-за химических веществ во время обработки
- низкое влагопоглощение
- возможно термоформование
- свариваемость (возможна сварка плавлением)
- лучшая производительность
- высокая прочность (устойчивость к повреждениям)
- хорошие свойства в горячем/влажном состоянии

К недостаткам термопластичных матричных композитов можно отнести следующее:

- ограничения в методах обработки
- высокие температуры обработки
- высокая вязкость
- методы обработки поверхности волокон для таких композитов менее развиты

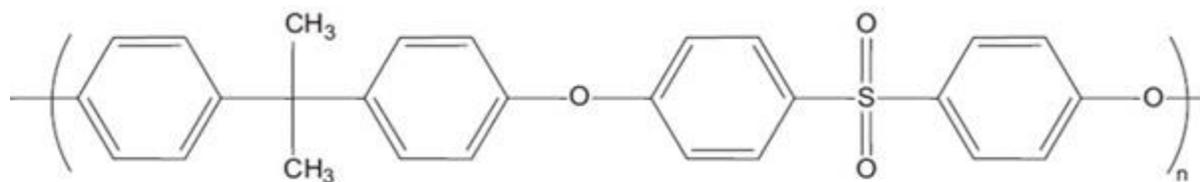
Композиты с термопластичной полимерной матрицей существуют уже много лет, а исследования их применимости в аэрокосмической области проводились ещё в 1970-х годах. Они привлекают все больше и больше внимания в промышленности как альтернатива более традиционным терморезистивным композитам для использования в качестве конструкционных материалов. Огромные усилия были направлены на улучшение свойств термопластичных композитов. Свойства термопластичных композитов зависят от нескольких параметров, таких как тип наполнителей (частицы, волокна и др.), вид волокон (углеродные, стеклянные,

базальтовые, натуральные и др.), форма (короткие, длинные, непрерывные, тканые и др.), технологии производства (термопрессование, литье под давлением и др.) и параметров процесса (температура, давление и др.).

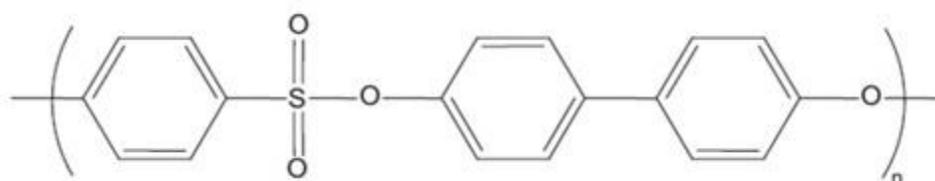
1.1.1 Полисульфоны

Полисульфоны - это прозрачные и высокоэффективные термопласты. Прочность и стабильность этих полимеров при высоких температурах хорошо изучены. Три распространенных вида полисульфонов: полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС) и полифенилсульфон (ПФС). Их структуры показаны на рисунке 1.1. Пути получения полисульфонов были открыты по отдельности и почти одновременно в лабораториях компаний Union Carbide Corporation, 3М и ICI Corporation [6]. Первый коммерчески доступный полисульфон был получен путем нуклеофильного ароматического замещения хлоридов 4,4'-дихлордифенилсульфона (DCDPS) безводной динатриевой солью БПА. Реакцию проводят в полярном апротонном растворителе, таком как диметилсульфоксид. Этот полисульфон (ПСФ) был коммерциализирован в 1966 году под торговой маркой Udel. Этот аморфный полимер имеет температуру стеклования 185°C [7]. В 1972 году компания ICI начала разработку полиэфирсульфона (ПЭС). Этот аморфный полимер имеет T_g 220 °C. По сравнению с ПСФ он обладает более высокой термической стабильностью, лучшей химической стойкостью и стойкостью к растворителям, а также повышенной прочностью. В 1976 году компания Union Carbide представила полисульфоновою смолу второго поколения под торговым названием RadelR polyphenylsulfone. Этот ПСФ с более высокими эксплуатационными характеристиками был получен из 4,4'-бифенола и 4,4'-дихлордифенилсульфона, его температура стеклования составила 225 °C. Дифенильная часть придает повышенную химическую стойкость, стойкость к

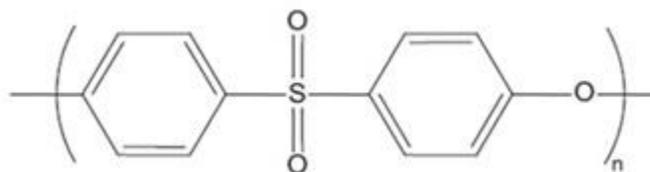
растворителям, исключительную прочность, повышенную устойчивость к горению и термоокислительную стабильность [6].



Полисульфон (ПСФ)



Полифенилсульфон (ПФС)



Полиэфирсульфон (ПЭС)

Рисунок 1.1 - Структуры распространенных типов полисульфонов

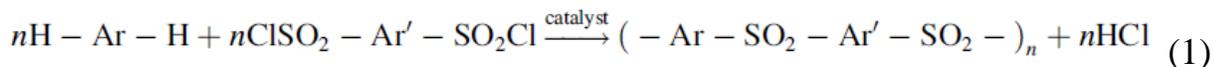
1.2 Общие методы синтеза полисульфонов

Существует два основных метода синтеза полисульфонов

1. Ароматическое замещение с электрофильным основанием (реакция Фриделя-Крафтса) [8].

В реакции ацилирования Фриделя-Крафтса используется сильный катализатор кислоты Льюиса для реакции ароматического углеводорода с ацилхлоридами или ангидридами. Этот процесс приводит к образованию моноацилированных

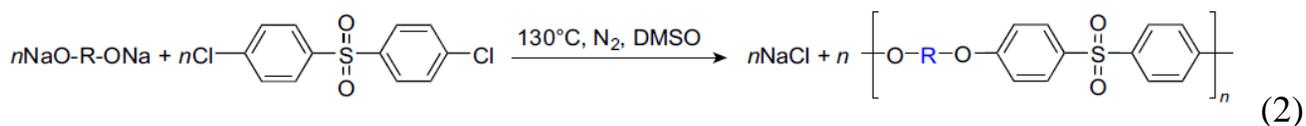
соединений путем электрофильного ароматического замещения. Получение ПСФ происходит в соответствии с общим уравнением:



2. Нуклеофильное ароматическое замещение.

Из-за высокорезонансной структуры, в которой сульфоновая группа имеет тенденцию оттягивать электроны от фенильных колец, эта реакция облегчается электроно отрицательным эффектом сульфонильной группы[9].

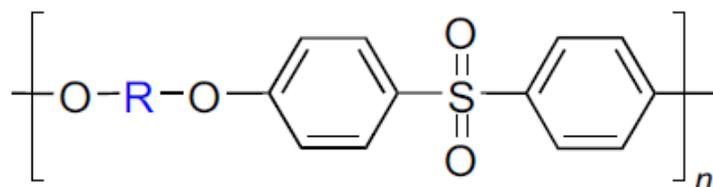
В безводных условиях эквимолярные концентрации двойной алкалиметаллической соли двухатомного фенола реагируют с п,п-дигалодифенилсульфоном в присутствии хорошего растворителя для обоих реактивов. При температуре от 100 до 250 °С реакции часто проводят в высококипящих полярных растворителях, таких как сульфолан, диметилсульфоксид и N-метилпирролидон (NMP) [10]. Хлорбензол также используется в качестве соразтворителя. Вода, образующаяся в виде азеотропной смеси, удаляется с помощью хлорбензола. При получении требуемой пониженной вязкости полимера молярная масса полимера может быть легко отрегулирована путем добавления в реакционную смесь осаждающего растворителя. Также можно прервать расширяющуюся полимерную цепь путем добавления монофункционального ограничителя цепи, например, алкилгалогенида.



Полученную щелочную соль фильтруют, а полученный раствор охлаждают и выливают в осадитель, например метанол. Полимер осаждают, очищают и сушат [11][12].

1.3 Взаимосвязь между структурой и свойствами полисульфонов

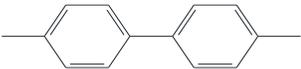
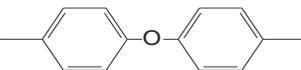
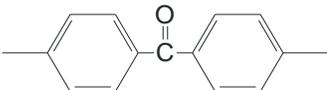
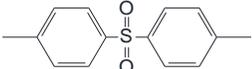
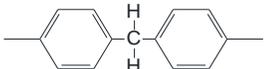
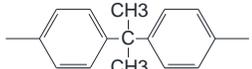
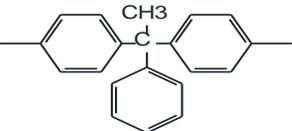
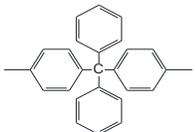
Молекулярная структура сульфоновых полимеров представлена в виде следующего мономера:



Присутствие сульфонильной группы в макромолекуле препятствует кристаллизации. Свойства полимеров зависят от химической структуры сегмента, R, как показано в таблице 1.1. Поскольку сера находится в наиболее окисленной форме, сульфоновая группа находится в параположении, а так как ароматическая основа имеет высокую энергию диссоциации связей, эти полимеры обладают превосходной термической стабильностью и устойчивостью к окислению. Эти свойства реализуются как при обработке расплава, так и в условиях высокотемпературного конечного использования. Они могут использоваться при температурах до 190 °С в течение длительных периодов времени. Эфирная связь в ПЭС обеспечивает гибкость цепи, что позволяет производить термопласты с высокой механической прочностью и удовлетворительными реологическими характеристиками расплава. Химическая стабильность ароматической эфирной связи и сульфоновых групп повышает устойчивость к гидролизу и химическим воздействиям кислот и щелочей. Ароматическая природа полисульфонов обеспечивает высокую прочность, жесткость и пластичность даже при высоких температурах использования. Высокое содержание ароматических веществ также делает их устойчивыми к гамма- и электронному излучению. Полисульфон имеет немного более низкую температуру стеклования и температуру теплового прогиба (при 1,8 МПа) по сравнению с ПЭС и ПФС. Это объясняется тем, что два последних полимера имеют более высокое содержание ароматических веществ, что приводит

к более высокой термостойкости и жесткости. ПФС имеет лучшую жесткость, чем ПСФ и ПЭС. Это отражается в его более высокой ударной прочности и удлинении при разрыве. Свойства трех типов полисульфонов сравниваются на рисунке 1.2.

Таблица 1.1 - Влияние структуры полисульфонов на температуру стеклования и модуль Юнга при растяжении

R	Модуль Юнга при растяжении (ГПа)	Температура стеклования T_g (°C)
	2.35	220
	1.86	180
	2.0	205
	1.9	245
	1.86	180
	2.28	200
	2.4	200
	2.7	230

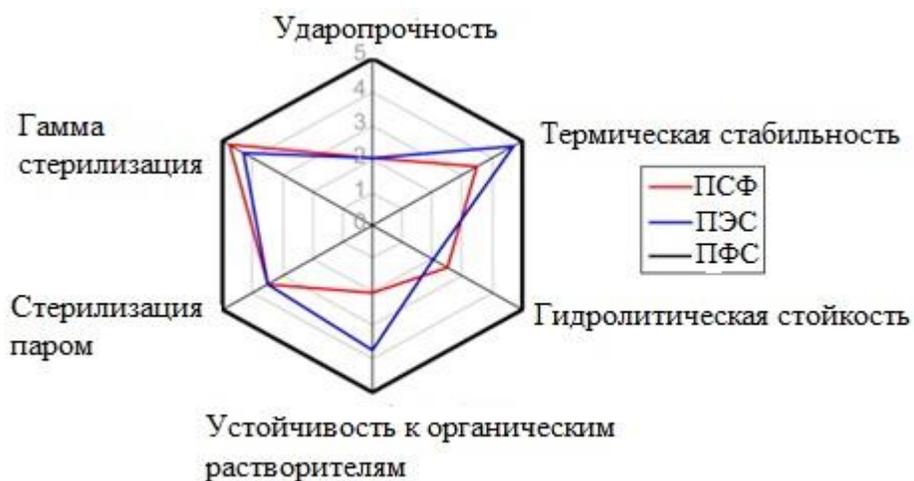


Рисунок *Error! Reference source not found.*.2 - Сравнение свойств полисульфонов

1.4 Переработка полисульфонов

Традиционные методы производства, такие как литье под давлением, экструзия и термопрессование, использовались для получения неармированных полисульфонов или композитов на основе полисульфонов, армированных частицами или короткими волокнами. Температуры формования были определены в соответствии с каждым типом. С другой стороны, эти методы не подходят для композитов, армированных длинными и непрерывными волокнами. Одним из наиболее распространенных методов получения композитов с непрерывными волокнами является растворная технология.

1.4.1 Растворимость полимеров

Растворимость полимера – это обратимый физический процесс, который не изменяет химическую структуру полимерной цепи. Данный процесс отличается от химического взаимодействия, которое является необратимой химической реакцией,

приводящей к разрушению полимерной цепи. Растворимость - это медленно идущий процесс, который происходит в два этапа, как показано на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 - Растворимость полимера, показывающая две стадии растворения

Когда растворитель вступает в контакт с твердым полимером, он стремится проникнуть между полимерных цепей, преимущественно тех, которые образуют аморфную фазу. Растворитель отделяет цепи полимера друг от друга, что приводит к двум эффектам: увеличивает объем твердого полимера за счет его набухания, и уменьшает межмолекулярные силы, снижая модуль упругости полимера. В результате первоначальные физические свойства твердого полимера меняются на свойства набухающего геля. Данный начальный этап не происходит, если химические структуры полимера и растворителя значительно отличаются, в структуре присутствует большое количество поперечных связей, и/или взаимодействие «полимер-полимер» значительно превышает взаимодействия «полимер-растворитель». Добавление дополнительного растворителя постепенно увеличивает объем геля до максимального предела, пока не происходит полное разрушение структурных составляющих и не образуется раствор. Этот процесс известен как вторая стадия. На данной стадии возможны затруднения, однако это не значит, что она прервется, если полимерная масса содержит кристаллические части цепи, сильные водородные связи между цепями и поперечные сшивки при очень низкой концентрации, или взаимодействие «полимер-полимер» сильнее, чем взаимодействие «полимер-растворитель».

1.4.1.1 Растворимость полисульфонов

Информация о свойствах растворимости полисульфонов требуется тогда, когда полимер должен быть растворен. Растворимость трех коммерческих полисульфонов соответствует порядку ПСФ>ПЭС>ПФС. Они могут быть растворены в небольшом количестве высокополярных растворителей для получения стабильных растворов при комнатной температуре. N-метилпирролидон (NMP), N,N-диметилацетамид (ДМА), пиридин и анилин являются подходящими растворителями для полисульфонов. Также подходят 1,1,2-трихлорэтан и 1,1,2,2-тетрахлорэтан, но они являются токсичными. Из-за более высокой растворимости ПСФ он также может быть растворен в нескольких менее полярных растворителях, таких как тетрагидрофуран (ТГФ), 1,4-диоксан, хлороформ, дихлорметан и хлорбензол. ПЭСи ПФС растворяются в меньшем количестве растворителей, поскольку эти полимеры склонны к инициированной растворителем кристаллизации в широком диапазоне растворителей.

1.5 Применение полисульфонов

Ароматические полисульфоны - это полярные ароматические эфиры, обладающие значительной устойчивостью к окислению, гидролизу, воздействию высоких температур. Благодаря хорошо сбалансированным механическим свойствам они подходят для использования в оборудовании, работающем в контакте с горячей водой и пищевыми продуктами, в деталях телевизионных устройств, корпусах щелочных батарей и в фотопленках. Низкий уровень воспламеняемости и дымовыделения позволяют использовать их в авиации и транспортном машиностроении. Кроме того, благодаря тому, что ароматические полисульфоны выдерживают жесткую обработку и многократные циклы паровой стерилизации, они используются в медицине. Так, полиарилсульфоны используются в хирургическом оборудовании, лабораторном оборудовании,

деталей жизнеобеспечения и системах автоклавируемых лотков. Выдувным формованием полиарилсульфонов производят сосуды для вакуумных систем, сосуды для культивирования тканей и хирургические полые формы. Кроме того, ПЭС используются во многих областях техники, например, при производстве насосов и клапанов для нефтехимической промышленности, медицинских приборов (в основном, как было отмечено ранее, благодаря тому, что их можно многократно стерилизовать) и в экологической инженерии. ПЭС используются в качестве замены металлов или керамики в автомобильной, аэрокосмической и микроэлектронной промышленности. Однако его относительно низкие механические свойства препятствуют его более широкому применению. На рисунке 1.4 показано мировое потребление полисульфонов за последние пять лет и прогнозы на следующие пять лет, анализ показывает, что ожидается интенсивный рост мирового потребления полисульфонов.

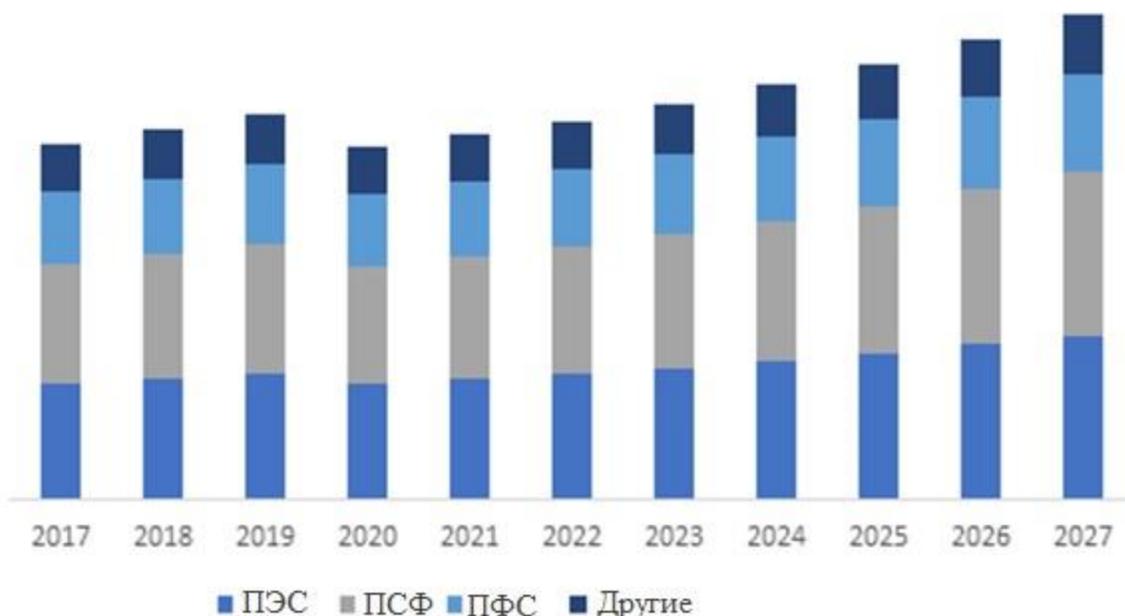


Рисунок 1.4 - Мировое потребление и оценка рынка полисульфонов, 2017-2027 гг.

[13]

1.6 Композиты на основе полисульфона (ПСФ)

Полисульфон (ПСФ) представляет собой полупрозрачный высокоэффективный аморфный технический термопластик, обладающий превосходными механическими свойствами даже при высокой температуре благодаря высокой температуре стеклования (T_g 185 °C). Он находит широкое применение, особенно в медицине и других связанных с биологией науках (высокая устойчивость к гидролизу позволяет использовать его в медицине, где требуется стерилизация в автоклаве и паром), в пищевой промышленности, в технологическом оборудовании, электрических и электронных компонентах благодаря своим превосходным свойствам: высокой механической прочности, высокой T_g , гибкости и отличной термостойкости, часто являясь превосходной заменой поликарбонату. Однако он обладает низкой устойчивостью к некоторым растворителям и подвержен явлениям старения, приводящим к быстрому размягчению. Этот и ряд других недостатков могут быть устранены добавлением определенных армирующих наполнителей. Ламинарная структура и превосходная удельная поверхность графеновых нанослоев могут улучшить термические и механические свойства полисульфона, его биосовместимость за счет антибактериальных свойств графена.

Ионита и соавторы [14] впервые использовали метод инверсии фазы для интеграции оксида графена в матрицу ПСФ. Нанокompозит продемонстрировал улучшение как термических, так и механических свойств. В статье [15] использовали функционализированный аммиаком оксид графена (GO-NH₂) для армирования полисульфона (ПСФ). Композиты ПСФ были получены с различным содержанием GO-NH₂ (0,25, 0,5, 1 и 1,5 масс.%). Для оценки структурных и морфологических характеристик использовались просвечивающая, сканирующая растровая электронная микроскопия (ПЭМ), (СЭМ), рентгеновская дифракция и спектроскопия комбинационного рассеяния света. Для изучения эксплуатационных

характеристик композитов были проведены механические и термогравиметрические исследования. Согласно данным рентгеновской дифракции и ПЭМ, GO-NH₂ были равномерно диспергированы в композитах ПСФ/GO-NH₂ с образованием эксфолированных структур с содержанием GO-NH₂ менее 0,5 масс.%. По мере увеличения содержания GO-NH₂ до 1 и 1,5 масс.% диспергирование становилось более сложным, о чем свидетельствует наличие интеркалированных и эксфолированных структур, выявленных посредством рентгеноструктурного анализа. Согласно данным СЭМ и ПЭМ, при добавлении GO-NH₂ не было значительных изменений в размере пор и пористости материала. ПСФ/GO-NH₂ показал улучшение термостойкости, прочности на разрыв и модуля упругости. Пена-Багамонде и др.[16] проанализировали влияние использования восстановленного оксида графена (rGO) на морфологические и термомеханические характеристики композитов ПСФ, полученных методом экструзии без растворителя. Для улучшения дисперсии нанонаполнителя ПСФ был приготовлен в виде небольших частиц и смешан с rGO. СЭМ с полевым эмиттером и ПЭМ показали, что лучшее состояние дисперсии было получено, когда rGO был смешан с ПСФ. Термомеханические характеристики композитов rGO/ПСФ улучшились по сравнению с немодифицированными композитами rGO/ПСФ. Кроме того было зафиксировано повышение температуры стеклования (T_g). Включение наночастиц в качестве армирующих элементов в полимерные матрицы является эффективным способом регулирования функциональных характеристик материала. Поведение наночастиц в полимерных матрицах тесно связано с формой, размером и функциональными свойствами наночастиц. Наночастицы с улучшенными функциональными свойствами и характеристиками представляют значительный интерес для производства композитов [17]. Хватов и соавторы [18] продемонстрировали влияние многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на физические, термические и механические свойства нанокompозитов ПСФ. Результаты показали, что армирование ПСФ МУНТ (до 5 масс. %) привело к

незначительному увеличению модуля упругости при растяжении и динамического модуля упругости МУНТ/ПСФ при комнатной температуре. При этом присутствие МУНТ в ПСФ обусловило высокотемпературную стабильность композита. В работе [19] исследовали влияние добавления целлюлозного нановолокна (ЦНВ) на микроструктуру и механические характеристики смесей эпоксидной смолы ПСФ. Было показано, что добавление небольшого количества ЦНВ увеличивает ударную вязкость и прочность при растяжении из-за усиления межфазной адгезии в результате взаимодействия водородных связей между ЦНВ и матричными полимерами. Значения T_g значительно улучшались при добавлении ЦНВ. Только 0,3 масс.% ЦНВ увеличили T_g на 18 °С по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Олмос и соавторы [20] провели экспериментальное исследование влияния наночастиц кремнезема (0, 1, 2, 5 и 10 масс.%) на термомеханические свойства композитов ПСФ. Было обнаружено, что температура разложения незначительно повышается с увеличением содержания частиц. Наночастицы кремнезема не оказывали никакого влияния на температуру стеклования, что указывает на слабое взаимодействие между частицами и ПСФ. Было показано, что механические свойства соответствуют достаточно высокому содержанию наночастиц (5 мас.%). Существенное повышение свойств было зафиксировано только в образце с 10 % наночастиц, тем самым демонстрируя, что в данной системе должна существовать взаимосвязь между частицами для эффективного изменения характеристик полисульфона.

В высокоэффективных композиционных материалах в качестве армирующего материала часто используются углеродные волокна (УВ) благодаря их исключительным характеристикам. Благодаря своей высокой прочности, а также высокому модулю Юнга они используются в качестве арматуры в металлических, полимерных и керамических материалах. Чуков и др. [21] исследовали влияние термического окисления поверхности углеродных волокон на композиты ПСФ. Термическое окисление проводилось при температуре 300-500 °С в течение 30 мин

в печи с воздушной атмосферой. Результаты показали, что термическое окисление значительно повлияло на химическую структуру и функциональные группы на поверхности УВ. Прочность на сдвиг увеличилась в 1,5 раза по сравнению с композитами с необработанным УВ. В работе [22] исследовали влияние химического и термического окисления поверхности углеродных волокон на термические и механические свойства, а также межфазное взаимодействие композитов полисульфон (ПСФ) и полифениленсульфид (ПФС)/УВ. Химическую обработку поверхности УВ проводили прямым воздействием 68,3% азотной кислоты (HNO_3) при 110 °С в течение 3 ч. Окисленные УВ промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °С в течение 3 ч. Термическую обработку УВ проводили в атмосфере воздуха при 500 °С в течение 10 мин. Было показано, что химическая и термическая обработка УВ увеличивает межфазное взаимодействие между УВ и используемыми полимерными матрицами. Наилучшие механические свойства были зафиксированы у композитов ПФС/УВ после химической модификации. Как для композитов ПСФ/УВ, так и для композитов ПФС/УВ модификация УВ приводит к значительному улучшению тепловых и механических характеристик по сравнению с композитами, армированными необработанными УВ. В работе [23] исследовали влияние удаления покрытия на поверхности стекловолокна (СВ) с помощью термической обработки на механические и термомеханические характеристики композитов ПСФ. Механические свойства были исследованы с помощью испытаний на изгиб и сдвиг. Для исследования термомеханических свойств композитов ПСФ были проведены испытания на температуру теплового прогиба (HDT) и динамомеханический анализ (ДМА). Химическая структура и микроструктура поверхности разрушения были изучены с помощью ИК-спектроскопии и СЭМ, соответственно. Использовались три варианта содержания волокон (50, 60 и 70 масс. %). Было показано, что механические и термомеханические свойства улучшаются с увеличением содержания волокна. Межфазное взаимодействие в предварительно нагретых

композитах улучшилось благодаря удалению аппрета с поверхности волокон во время термической обработки СВ, что улучшило свойства предварительно нагретых композитов по сравнению с необработанными композитами. СЭМ-изображения показали хорошее распределение ПСФ на поверхности СВ для композитов с предварительно нагретым СВ.

1.7 Композиты на основе полиэфирсульфона (ПЭС)

Полиэфирсульфон (ПЭС) является превосходным высокоэффективным инженерным пластиком с высокой T_g 225 °С и рабочей температурой до 180 °С. Кроме того, ПЭС обладает относительно высокой прочностью и модулем упругости, хорошей усталостной прочностью и стабильностью размеров, высокой химической, огневой и радиационной стойкостью и т.д. Благодаря лёгкому весу и высокой термостойкости ПЭС рекомендован для использования в качестве высокотемпературных трибоматериалов для замены металлов или керамики. Однако для соответствия требованиям в некоторых передовых областях применения, таких как автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность, микроэлектроника и т.д. необходимо улучшать механические и трибологические свойства ПЭС. В исследовании композитов из полиэфирсульфона с многостенными углеродными нанотрубками Чахрабортии и др. [24] показали, что включение нефункционализированных МУНТ, измельченных в шаровой мельнице, в матрицу ПСФ путем смешивания в расплаве является предпочтительным в отношении дисперсности нанотрубок и, следовательно, электрических свойств композита. В остальном, присутствие многостенных углеродных нанотрубок не оказывает существенного влияния на механическую прочность композитов, независимо от структуры и функционализации добавленных нанотрубок. Они также предположили, что включение коммерчески доступных многостенных углеродных нанотрубок в матрицу ПСФ может обеспечить материалам регулируемые

электрические свойства для использования в инженерных областях. Ли и др. [25] впервые определили влияние модификации короткого (рубленого) УВ с фенолформальдегидным смоляным покрытием (ФФ) на механические свойства литых композитов, на основе полиэфирсульфона (ПЭС), обработанного ФФ. Для того чтобы оценить влияние ФФ на механические характеристики при растяжении и изгибе композитов УВ/ПЭС с покрытием из ФФ, соотношение ФФ/УВ варьировалось в диапазоне 0,0-30,0 масс.%. Результаты показали, что нанесение ФФ на поверхности УВ улучшает их смачиваемость ПЭС и, таким образом, улучшает межфазную адгезию УВ/ПЭС. В результате, механические свойства при растяжении и изгибе заметно повышаются. Салим и др. [26] провели сравнительное исследование влияния углеродного волокна на механические, тепловые и электрические свойства двух полимеров, полукристаллического полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и аморфного ПЭС. Они пришли к выводу, что модуль упругости значительно улучшается с увеличением количества наполнителей. Пики модуля потерь стали ниже и сместились к более высоким температурам, что указывает на улучшение адгезии наполнителя к матрице. Термограммы ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) также подтверждали результаты ДМА (динамомеханического анализа). Из-за хорошей связи между матрицей и армирующими элементами пики плавления уменьшились при добавлении наполнителей. В случае с ПЭЭК/УВ экзотермические пики указывают на холодную кристаллизацию. Добавление УВ сделало композиты электропроводящими. Также было обнаружено, что присутствие УВ придает композитам на основе ПЭЭК большую прочность, но, с другой стороны, повышенная кристалличность делает эти композиты хрупкими. Композиты на основе ПЭС обладали большей ударной вязкостью и способностью гнуться без разрушения, а также лучшей теплопроводностью из-за отсутствия кристалличности, но имели меньшую прочность.

Оксид графена (ОГ) как потенциальный многофункциональный наполнитель может быть равномерно диспергирован и прочно адсорбирован на поверхности углеродных волокон для синтеза новой иерархической арматуры. При этом ОГ обладает превосходными механическими свойствами и может производиться в больших количествах при относительно низкой стоимости. Ли и соавторы [27] сообщили о влиянии покрытия из оксида графена на свойства при растяжении и изгибе композитов ПЭС, армированных коротким углеродным волокном. Массовое соотношение ОГ варьировалось в диапазоне 0,0 -1,0 %. Короткие углеродные волокна были обработаны ОГ с помощью метода физической поверхностной адсорбции. Композиты ПЭС с ОГ-УВ экструдировали в гранулы, из которых затем получали образцы для испытаний на растяжение и изгиб. Было показано, что покрытие ОГ на поверхности УВ привело к значительному улучшению межфазной адгезии УВ/ПЭС. Композиты, армированные УВ с ОГ-покрытием имели повышенную прочность при растяжении и изгибе. Помимо увеличения прочности при растяжении и изгибе, покрытие ОГ также увеличило модуль упругости композитов. Установлено, что для улучшения общих механических характеристик композита концентрация ОГ в 0,5 масс. % является оптимальной. Ли и др. [28] предложили новое иерархическое армирование, состоящее из ОГ и УВ, путем получения привитого полимера химическим путем через дендримеры поли(амидо-амина). Они доказали, что привитая сополимеризация ОГ значительно изменила конфигурацию поверхности УВ и предсказали, что новое иерархическое армирование имеет потенциал для применения в высокоэффективных полимерных композитах. Шарма и соавторы [29] использовали обработку УВ холодной дистанционной азотно-кислородной плазмой для улучшения адгезии волокна с ПЭС матрицей. Были получены композиты на основе полиэфирсульфона (ПЭС) и полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), армированные модифицированными УВ. Улучшение свойств за счет обработки УВ наблюдалось при механических и трибологических испытаниях полученных композитов. Результаты показали, что

плазменная обработка УВ благоприятно влияет на развитие адгезии между волокном и матрицей, что приводит к значительному улучшению механических и трибологических свойств. Было установлено, что метод получения оказывает большое влияние на свойства полученных композитов. В работе [30] предложили новую процедуру улучшения механических свойств композитов ПЭС путем предварительного нагрева стекловолокна для удаления покрытия с их поверхности. Было обнаружено, что использование ПЭС в виде раствора обеспечивает хорошую пропитку полимером, улучшая взаимодействие между матрицей и армирующими элементами, что улучшает свойства композитов. При использовании раствора ПЭС для пропитки СВ и предварительно нагретого стекловолокна в качестве армирующего материала прочность композитов на изгиб значительно увеличилась. Замечено улучшение механических свойств композитов на основе ПЭС за счет термообработки стекловолокна и усиления адгезии между волокнами и полимером. Согласно СЭМ-изображениям, по сравнению с композитами, армированными необработанными СВ, при использовании предварительно нагретого стекловолокна образовалась прочная граница раздела между волокном и полимерной матрицей.

1.8 Стекловолокно как армирующий материал

Стекловолокно успешно используется в качестве армирующего материала на быстро растущем рынке полимерных композитов, армированных волокном. Сегодня на долю стекловолокна приходится более 95% армирующих волокон, используемых в композитной промышленности, в первую очередь благодаря привлекательному соотношению цены и качества. Стекловолокно популярно в качестве армирующего материала по нескольким причинам:

1. Оно легко вытягивается из расплавленного состояния в высокопрочные волокна.

2. Оно легкодоступно и может быть использовано для получения армированного стеклопластика с минимальными затратами с использованием различных технологий изготовления композитов.

3. Оно имеет достаточно высокую собственную прочность, и при встраивании в полимерную матрицу способствует формированию композитов с очень высокой удельной прочностью.

4. СВ химически инертно, что позволяет применять композиты на его основе в различных агрессивных средах.

Несмотря на относительно простые в техническом отношении представления о стекловолокне как о материале для армирования композитов, производство стекловолокна превратилось в очень сложную технологию с требованиями, которые бросают вызов уровню развития науки и техники в области материаловедения. Диаметр волокна обычно составляет от 3 до 20 мкм. Характеристики поверхности стекловолокна чрезвычайно важны, поскольку даже незначительные дефекты поверхности могут негативно сказаться на свойствах при растяжении. Поверхностные дефекты легко появляются при трении или истирании поверхности другим твердым материалом. Кроме того, поверхности стекловолокна, подвергавшиеся воздействию обычной атмосферы в течение даже коротких периодов времени, обычно имеют ослабленный поверхностный слой, который препятствует сцеплению с матрицей. Вновь вытягиваемые волокна обычно покрываются во время вытягивания "аппретом", тонким слоем вещества, которое защищает поверхность волокна от повреждений и нежелательных воздействий окружающей среды. Этот слой, как правило, удаляют перед изготовлением композита и заменяют "связующим веществом" или финишным покрытием, которое создает химическую связь между волокном и матрицей.

1.8.1 Аппреты и замасливатели на стекловолокне

Аппрет - это тонкое поверхностное покрытие на органической основе, добавляемое практически ко всем типам искусственных волокон в процессе производства. Аппретирование - это процесс нанесения "аппрета" на поверхность волокон. Тем не менее, многие авторы используют термин аппрет вместо покрытия. В случае со стекловолокном аппрет, вероятно, является ключевым компонентом, влияющим на успех или неудачу большинства армированных изделий и композитов. Это связано с тем, что аппретирование играет важную роль в рентабельности, технологичности и производительности этого продукта. Стекловолокно не может быть изготовлено в больших объемах экономически эффективным способом без правильных составов аппрета, нанесенного соответствующим образом. Аналогичным образом, большинство процессов производства композитов не могут быть рентабельными без стекловолокна с соответствующим покрытием. Наконец, как краткосрочные, так и долгосрочные характеристики композита в значительной степени зависят от оптимизации покрытия волокон и тесно связанной с ними границы раздела волокно-матрица в композите. Формирование стекловолокна включает в себя плавление и экструзию расплавленного стекла, как схематично показано на рисунке 1.5. Расплав стекла под действием силы тяжести вытекает из плавильной печи через переднюю часть к массиву втулок, изготовленных из сплава платины и родия. Эти втулки содержат геометрический набор отверстий в количестве от 200 до 8000. Пластины втулок нагреваются электрически, и их температура точно контролируется для поддержания постоянной вязкости стекла. Расплавленное стекло капает с наконечников втулок и быстро разделяется на мелкие волокна. Тонкий водяной туман распыляется на нити непосредственно под втулкой. Это распыление воды часто ошибочно принимают за первичное охлаждение процесса формирования волокна, и хотя аэрозоль действительно способствует охлаждению волокна,

большая часть тепла уходит из волокон за счет конвекции. Аппрет наносится на свежевытянутое стекловолокно с помощью аппликатора для нанесения аппрета, обычно расположенного примерно на 1-2 м ниже пластины втулки.

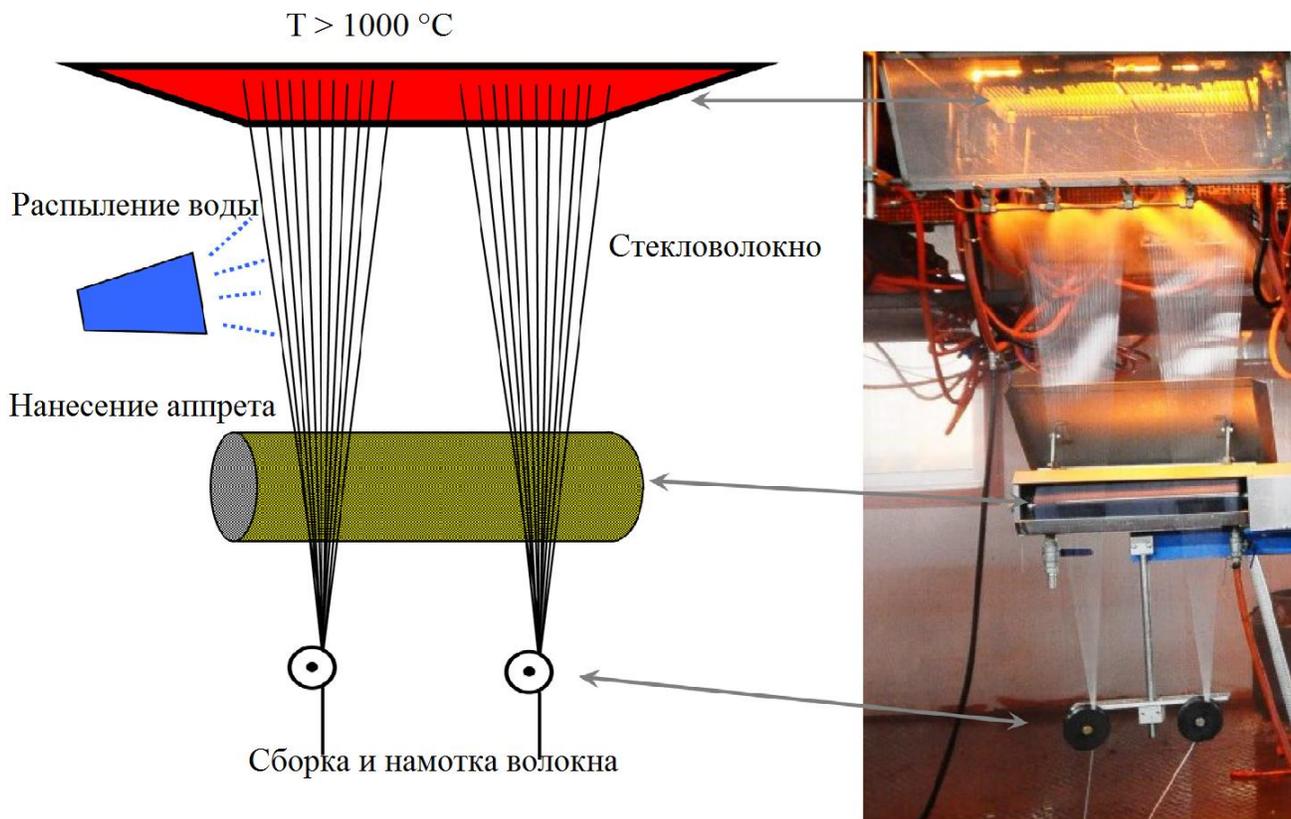


Рисунок 1.5 - Схема и изображение процесса формирования стекловолокна

Несмотря на важность покрытия стекловолокна для практически всех аспектов обработки и характеристик полимерных композитов, армированных стекловолокном, покрытие и его определение остается "черным ящиком" в технологии композитов, поскольку производители стекловолокна очень неохотно раскрывают информацию о сложных составах, которые они используют.

Следовательно, имеющиеся в открытом доступе описания аппрета, как правило, носят общий характер. Для достижения высоких эксплуатационных

характеристик композитов, армированных стекловолокном, необходимо выполнение, по крайней мере, трех ключевых условий [1].

1. Способности передачи механической нагрузки через межфазное взаимодействие волокна и матрицы.
2. Поддержание наивысшего потенциального уровня прочности волокна.
3. Защита вышеуказанных двух функций от физической, химической или экологической деградации.

1.9 Значение границы раздела волокно/матрица

Граница раздела в стеклопластике - это граница между волокном и полимерной матрицей, через которую нагрузка может передаваться от матрицы к волокнам на основе совместимости деформаций. Если граница раздела разрушается преждевременно, деформация (или напряжение) матрицы несовместима с деформацией волокна, что препятствует передаче нагрузки от слабого компонента (матрицы) к сильному компоненту (волокну). Другими словами, армирующее действие волокон на полимерную матрицу не может быть реализовано. Таким образом, совместимость деформаций на границе раздела имеет решающее значение для целостности стеклопластиковых материалов. Из-за различных механических (например, модуль упругости) и физических характеристик (например, коэффициент набухания) волокон и матрицы трудно обеспечить совместимость при деформации в напряженных и/или неблагоприятных условиях окружающей среды. Микротрещины легче образуются на границе раздела волокно/матрица, поскольку концентрация напряжений там происходит чаще, чем внутри волокна или матрицы. По мере распространения микротрещин несущая способность композиционного материала (КМ) снижается. Для разработки эффективных КМ необходимо понимать и контролировать свойства межфазной границы волокно/матрица. Кроме

того, межфазное взаимодействие волокна и матрицы имеет решающее значение для долгосрочных механических свойств стеклопластиков в агрессивных условиях окружающей среды.

1.9.1 Механизмы формирования границы раздела

Граница раздела - это общая граница между полимерной матрицей и армирующими элементами в макромасштабе, как показано на рис. 1.6. Эта граница представляет собой переходную область, где физические, химические и механические характеристики изменяются непрерывно или скачкообразно от армирующего к матричному материалу. В КМ волокно можно разделить на две части в соответствии с определением межфазного состояния. Одна часть волокон не контактирует с матрицей и сохраняет свои первоначальные свойства. Матрица влияет на другие участки волокна, и ее характеристики отличаются от характеристик исходного волокна. Изменение свойств границы раздела обуславливается двумя факторами: первый - это обработка армирующих волокон или матрицы перед получением композита. Обработка поверхности волокна может добавлять или убирать функциональные группы с поверхности. В результате поверхность волокна будет химически и структурно отличаться от исходного волокна. Когда матрица или волокна подвергаются воздействию воздуха перед получением КМ, химические вещества, содержащиеся в воздухе, могут адсорбироваться на поверхности, изменяя реакционную способность поверхности и приводя к снижению межфазного взаимодействия [31]. Второй фактор связан с химической реакцией или диффузией между матрицей и волокнами, которые будут рассмотрены в механизмах химического, диффузионного и реакционного сцепления. Механизмы создания границы раздела в композиционных материалах показаны на рисунке 1.7. Кроме того, существуют низкоэнергетические силы, такие как водородная связь и силы Ван-дер-Ваальса. Физическое притяжение (такое как

электростатическое и физическое притяжение между электрически нейтральными объектами) может возникать до того, как матрица и волокна соприкоснутся друг с другом в процессе образования межфазной связи. После контакта матрицы и волокон начинают формироваться другие механизмы, такие как взаимодиффузия и молекулярное сцепление. Окончательное сцепление между матрицей и волокнами образуется благодаря механизмам, работающим независимо или совместно [31]. Отдельные механизмы формирования границы раздела представлены на рисунке 1.7 и подробно рассмотрены ниже.

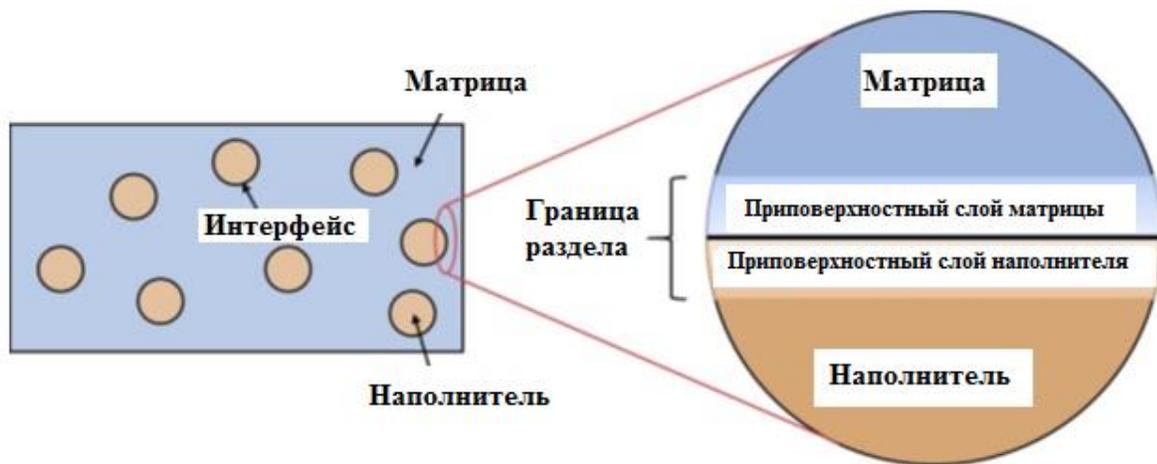


Рисунок 1.6 - Схематичное изображение межфазной границы раздела в композите, взято из [32]

Физическое притяжение между электрически нейтральными телами образует межфазную связь посредством взаимодействия электронов на атомном уровне. Это взаимодействие зависит от ван-дер-ваальсовых сил, т.е. притяжения в нейтральных молекулах или атомах. Оно также может зависеть от взаимодействия на основе кислот, т.е. полярного притяжения кислот и оснований Льюиса, например, элементов с низким и высоким содержанием электронов [33]. Взаимодействие происходит только тогда, когда расстояние между атомами волокна и матрицы

находится в пределах нескольких атомных диаметров [34]. Смачиваемость (способность жидкостей растекаться по твердой поверхности) обычно используется как характеристика физического притяжения. Основываясь на уравнении Дюпре [34], термодинамическая работа используется для описания смачиваемости твердого наполнителя жидкой матрицей. Соотношение между энергией поверхности раздела ($\gamma_{\text{пов.}}$), поверхностной энергией армирующих элементов ($\gamma_{\text{арм.}}$), поверхностной энергией матрицы ($\gamma_{\text{м}}$) и энергией адгезии между армирующими элементами и матрицей ($\beta_{\text{ад.}}$) представлено следующим образом:

$$\gamma_{\text{пов.}} = \gamma_{\text{арм.}} + \gamma_{\text{м}} - \beta_{\text{ад.}} \quad (3)$$

Согласно уравнению Юнга [34], для капли жидкости на твердом теле, показанной на рис. 1.8, поверхностная и межфазная энергии также связаны с углом контакта на границе θ , как показано в уравнении (4):

$$\gamma_{\text{п}} = \gamma_{\text{пов.}} + \gamma_{\text{м}} \cos\theta \quad (4)$$

Подставив уравнение (4) в уравнение (3), можно рассчитать энергию адгезии по уравнению (5), приведенному ниже. По мере уменьшения угла контакта от 180° до 0° энергия адгезии увеличивается, что указывает на увеличение смачиваемости между матрицей и армирующими элементами:

$$\beta_{\text{ад.}} = \gamma_{\text{м}} (1 + \cos\theta) \quad (5)$$

Венцель [35] модифицировал уравнение Юнга, введя коэффициент шероховатости (r), исходя из предположения, что канавки на шероховатой поверхности полностью заполнены жидкостью. Коэффициент шероховатости определяется как отношение площади фактической шероховатой поверхности к площади гладкой поверхности. Модифицированное уравнение Юнга представлено в виде:

$$\gamma_{\text{п.}r} = \gamma_{\text{пов.}} \cdot r + \gamma_{\text{м}} \cos\theta_r \quad (6)$$

где θ_r - угол контакта на шероховатой поверхности.

Повышение смачиваемости между волокном и полимером является фундаментальной стратегией улучшения межфазного взаимодействия. Существует несколько методов повышения смачиваемости. Например, обработка коронным разрядом и плазменная обработка поверхности волокна может увеличить смачиваемость поверхности за счет увеличения карбоксильных и гидроксильных групп на поверхности. Увеличение карбоксильных и гидроксильных групп на волокнах приводит к повышению поверхностной энергии волокна, $\gamma_{\text{арм.}}$ в уравнении (3) [36], что ведёт к увеличению энергии границы раздела.

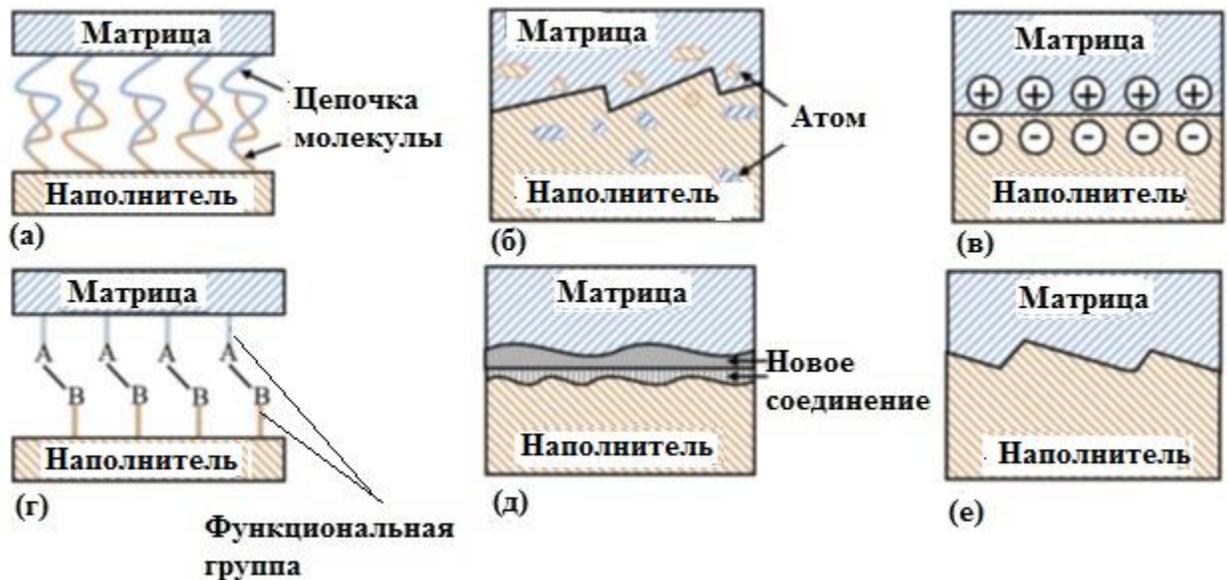


Рисунок 1.7 - Механизм межфазного взаимодействия, образованный (а) молекулярной запутанностью; (б) взаимодействием; (в) электростатическим притяжением; (г) химической реакцией между функциональными группами на поверхностях матрицы и армирующих элементов; (д) химической реакцией, образующей новое соединение, особенно в композиционном материале с металлической матрицей (ММК); (е) механическим сцеплением, взято из[34]



Рисунок 1.8 - Контактный угол и поверхностная энергия [36]

Основываясь на термодинамическом равновесии между матрицей и волокнами, взаимодиффузия на границе раздела КМ означает, что атомы и молекулы материала волокна диффундируют в полимерный материал на их границе раздела. Кроме того, признаком взаимодиффузии между матрицей и относительно более жестким волокном является постепенное изменение модуля упругости на границе раздела волокно-матрица. Распутанные молекулы могут быть дополнительно спутаны с другими молекулами. На молекулярную запутанность может влиять температура окружающей среды [34]. При повышении температуры молекулы в полимерных цепях получают достаточно энергии для преодоления локальных барьеров (например, взаимопроникновения молекулярных цепей), которые препятствуют движению молекул. Когда температура приближается к температуре стеклования (T_g), молекулярное движение становится настолько активным, что даже молекулярная запутанность не может ограничить проскальзывание молекулярных цепей [37]. Следовательно, по мере постепенного распутывания молекулярной запутанности межфазная связь ослабевает. Электростатическое притяжение возникает при существующей разнице в электростатическом заряде между поверхностями волокна и матрицы в результате дисбаланса электронов или ионов, как показано на рис. 1.7 (с). Прочность границы раздела зависит от плотности заряда [34]. Когда материалы разделены и активное

расстояние составляет порядка сантиметров, может действовать электростатическое притяжение, что превышает диапазон других механизмов адгезии [38]. Как уже было обозначено ранее, взаимодействие, основанное на силах ван-дер-Ваальса, может работать только в пределах нескольких атомных диаметров. Однако, когда материалы находятся в тесном контакте, электростатический эффект относительно слабее по сравнению с силами ван-дер-Ваальса [39]. Химическая связь на границе раздела создается за счет соединения совместимых химических групп между матрицей и волокнами. Связующие агенты, которые представляют собой бифункциональные молекулы, имеющие один конец, который может реагировать с совместимой химической группой на волокнах, и другой конец, который может реагировать с совместимой химической группой матрицы, являются типичным методом улучшения химической связи. Когда композиты, армированные стекловолокном со связующими агентами, применяются в практических условиях (таких как гигротермические и ультрафиолетовые), на функцию связующих агентов также влияет окружающая среда. В результате, соответствующий связующий агент должен быть выбран в зависимости от условий применения КМ. Кроме того, модификации силановых связующих агентов для улучшения межфазного сцепления могут обеспечивать повышение гидрофобности, сшивание силоксановой структуры, термическую стабильность и образование иономера. Эти подходы могут повысить устойчивость поверхности раздела к воздействию влаги и термической деградации в гигротермических условиях [40]. Однако следует отметить, что различные химические среды могут воздействовать на разные концы связующей молекулы при добавлении связующего агента. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования, касающиеся влияния различных сред (например, морской воды и кислотных дождей) на работу связующих агентов на границе раздела волокно-матрица.

Реакционное связывание - это образование нового соединения на границе раздела фаз, которое наиболее часто встречается в композиционных материалах с

металлической матрицей (ММК). Из-за дисбаланса термодинамических систем большинство ММК имеют градиент химического потенциала на границе раздела арматура-матрица [41]. Поэтому, когда волокна находятся в жидкометаллической матрице при достаточной температуре, на границе раздела будут происходить интенсивные химические реакции с образованием продуктов. Механическое сцепление происходит между матрицей и шероховатой поверхностью волокна. Шероховатость поверхности волокна может представлять собой правильные или неправильные впадины, выступы и щели на поверхности волокна. Когда поверхность более шероховатая, площадь сцепления между матрицей и волокном увеличивается, следовательно, прочность сцепления может быть выше. Кроме шероховатости волокон, остаточное напряжение, вызванное разницей в тепловом расширении или усадке между волокнами и матрицей, также благоприятно влияет на механическое сцепление волокна и матрицы [31][34]. Прививка наночастиц (например, наноглины или углеродных нанотрубок) к волокну может сделать поверхность волокна более шероховатой для улучшения механического сцепления.

1.10 Улучшение межфазного взаимодействия стекловолокна с матрицей

Механические свойства композитов, армированных волокнами, зависят от стабильности межфазной области между поверхностями матрицы и волокон. Долговечность является основным вопросом, поскольку факторы окружающей среды, такие как температура, влажность и состояние напряжения, которому подвергается материал, могут ухудшить межфазную адгезию, а также свойства составляющих фаз. Это особенно важно для материалов, армированных стекловолокном, поскольку стекловолокно обладает высокой гигроскопичностью [42]. Оценка межфазных свойств композиционных систем обеспечивает хороший контроль над их применимостью к простым и сложным формам и конструкциям, поскольку они являются основными факторами при оценке механических свойств,

структурной целостности и функциональных требований [43]. Для улучшения межфазной адгезии между полимерами и СВ было разработано несколько стратегий: одна из них заключается в обработке поверхности СВ с помощью связующих, нуклеирующих или соединяющих агентов; другая - введение межфазного компатибилизатора в матрицу, включая MPP (полипропилен-г-малеиновый ангидрид), SEBS (стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер), SEBS-g-MA (стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер-г-малеиновый ангидрид); кроме того, иногда используется обработка матрицы кислородной плазмой [44]. Использование связующих агентов, химически реагирующих как с матрицей, так и с армирующими элементами, и/или химическая модификация поверхностей одного или обоих компонентов являются наиболее эффективными методами химического соединения матрицы с инкапсулированными армирующими элементами. Органофункциональные силаны являются наиболее широко используемыми связующими агентами для улучшения межфазной адгезии в стеклоармированных материалах. Их эффективность зависит от характера и предварительной обработки субстрата, типа используемого силана, толщины слоя силана и процесса его нанесения.

1.10.1 Силановые связующие агенты

Силановые связующие агенты могут создавать прочную связь между органическими и неорганическими материалами. Поверхности используемых материалов могут быть модифицированы силанами для создания желаемых гетерогенных сред или для объединения объемных характеристик различных фаз в единую композиционную структуру на границах раздела таких материалов [45]. Не будет преувеличением сказать, что силаны можно считать наиболее важным классом химических средств, используемых в производстве стекловолокна и композитов на его основе. Без этих универсальных молекул вряд ли армирование

полимеров стекловолокном было бы столь успешным, каким оно стало. Одним из наиболее известных свойств многофункциональных силановых молекул является их очевидная способность создавать условия для адгезии. Сообщалось, что они улучшают межфазную прочность и гидротермическую стойкость межфазной границы раздела в композитах [46][47]. Эти два вида функциональных возможностей обычно указаны в общей формуле силанового связующего агента. X обычно представляет собой алкокси, ацилокси, галогеновую или аминогруппу, которая может быть гидролизована. При гидролизе образуется реакционноспособная силанольная группа, которая может конденсироваться на поверхности с другими силанольными группами, например, на поверхности кремнистых наполнителей, с образованием силоксановых соединений, как показано на рис. 1.9. Другие оксиды, такие как алюминий, титан, олово, цирконий и никель, также образуют стабильные продукты конденсации. С оксидами железа, бора и углерода образуются менее стабильные связи. Si-O- не образует устойчивых соединений с оксидами щелочных металлов или карбонатами. R - группа представляет собой негидролизуемый органический радикал, способный оказывать существенное влияние на функциональные свойства поверхности [48]. Конечный результат взаимодействия субстрата с органосиланом может заключаться в изменении смачивающих или адгезионных свойств субстрата, использовании субстрата для катализа химических превращений на гетерогенной границе раздела, упорядочении межфазной области и изменении характеристик границы раздела. Примечательно, что обработка силанами также способна влиять на ковалентную связь между органическими и неорганическими веществами.

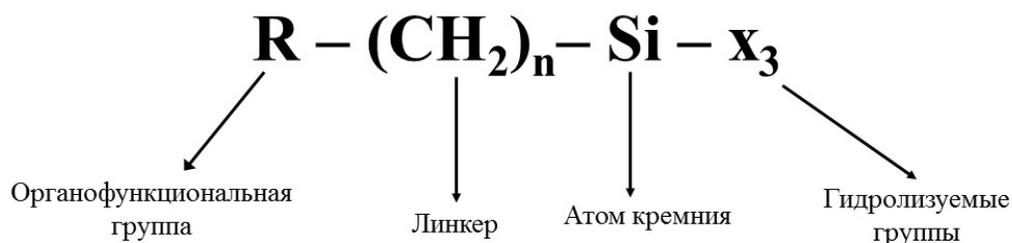


Рисунок 1.9 - Химическая структура обычных силановых связующих агентов

1.10.1.1 Роль силана в модификации поверхности

В большинстве широко используемых органосиланов присутствуют одна органическая и три гидролизуемых замещающих группы. В большинстве случаев обработки поверхности алкоксигруппы триалкоксисиланов гидролизуются с образованием силаносодержащих соединений. Реакция этих силанов проходит в четыре стадии, как показано на рисунке 1.10. Сначала гидролизуются три лабильные группы. После этого происходит олигомеризация. Впоследствии олигомеры образуют водородные связи с ОН-группами субстрата. Наконец, во время сушки или отверждения устанавливается ковалентная связь с субстратом, что приводит к дегидратации. Несмотря на то, что эти реакции перечислены по порядку, они могут происходить одновременно после первого этапа гидролиза. Обычно между каждым атомом кремния органосилана и поверхностью субстрата на границе раздела существует только одна связь. Оставшиеся две силанольные группы могут находиться в конденсированной или свободной форме. R-группа может участвовать в ковалентных реакциях или физических взаимодействиях с другими фазами [45].

В безводных условиях силаны могут изменять поверхность в соответствии с критериями монослойного и парофазного осаждения. Обычно реакция протекает при высоких температурах (50-120 °С) в течение длительного времени (4-12 часов).

Среди алкоксисиланов для осаждения из паровой фазы без катализа эффективны только метоксисиланы.

1.10.1.1.1 Особенности гидролиза

Вода для гидролиза может поступать из различных источников. Она может быть введена, находиться на поверхности субстрата или поступать из окружающей среды. Степень полимеризации силана определяется количеством доступной воды и органического заместителя. Высокая степень полимеризации достигается, когда силан вводится в воду и имеет плохую растворимость. Множественные органические заместители усиливают образование стабильных мономерных силанолов, особенно при включении фенильных или третичных бутиловых групп [45][49]. Концентрация раствора силоксана также влияет на толщину слоя полисилоксана. Хотя монослой более предпочтителен, часто используемые растворы приводят к многослойной адсорбции. Согласно расчетам, осаждение 0,25-процентного раствора силана на стекло может привести к образованию от трех до восьми молекулярных слоев. Эти многослойные материалы могут быть соединены между собой рыхлой сетчатой структурой или перемешаны, и образовываться почти во всех процессах осаждения. На поверхности субстрата функциональные группы часто располагаются горизонтально, но не обязательно планарно. Существует определенная степень обратимости в установлении ковалентных связей с поверхностью. При удалении воды, как правило, путем нагревания до 120°C в течение 30–90 минут или вакуумированием в течение 2–6 часов, из за существующих внутренних напряжений ковалентные связи могут разрушаться и образовываться новые [45].

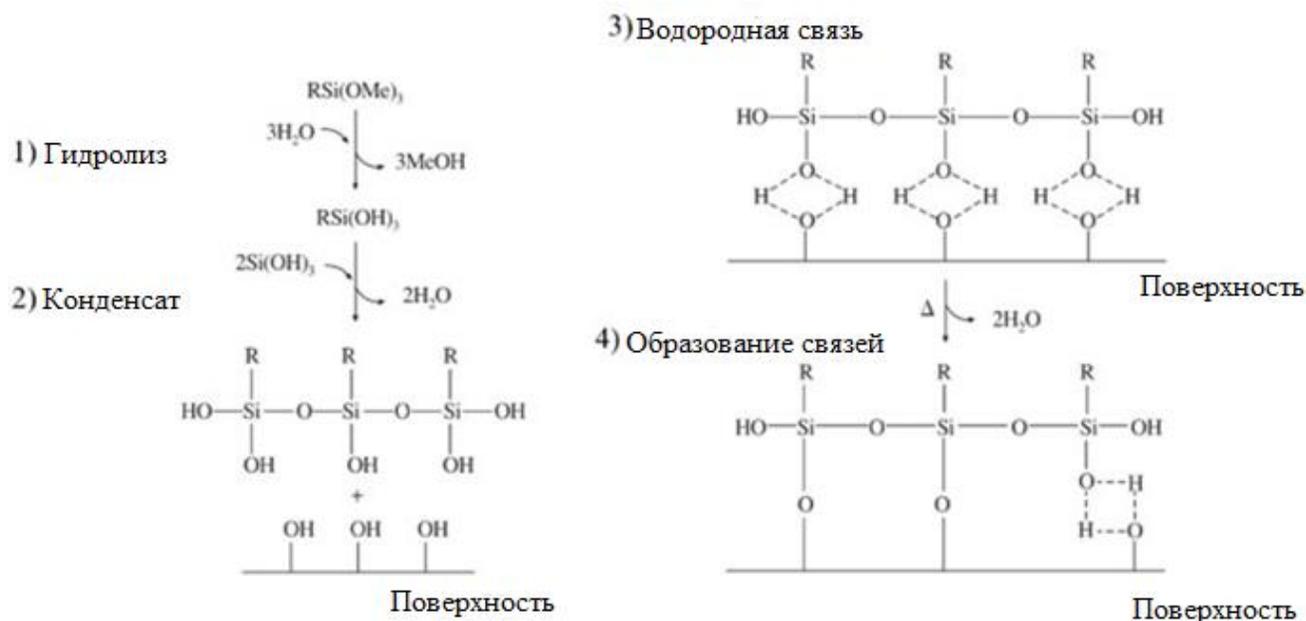


Рисунок 1.10 - Схема осаждения силанов [50]

1.11 Использование силановых связующих агентов в композитах, армированных стекловолокном

Несмотря на большое количество различных молекул силанов, промышленность по производству стекловолокна, по-видимому, сосредоточилась на четырех силанах, где X-группа содержит амина, эпоксидную, метакрилокси или виниловую функциональность. В обзорах литературы по обработке поверхности стекловолокна [48][51], отмечено, что около 75% рассмотренных работ были посвящены покрытию, содержащему четыре силана: γ -аминопропилтриэтоксисилан (APTES), γ -глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTMS), γ -метакрилоксипропилтри-метоксисилан (MPTMS) и винилтриэтоксисилан (VTES). Из этих четырех более 40% работ были посвящены исследованиям аminosилана. Было высказано предположение, что такой объем исследовательской активности по APTES может быть принят за показатель его эффективности для модификации поверхности стекловолокна. В аналогичном

примере во второй книге Томасон [52] также проанализировал использование различных силанов в составах аппрета на основе патентов производителей стекловолокна. Результаты в очередной раз подтвердили нацеленность разработчиков силикатов исключительно на четыре основных типа силанов. В данном случае более 90% проанализированных патентов на составы содержали один из трех силанов - АРТЕS, GPTMS и МРТMS, причем АРТЕS был наиболее часто встречающимся силаном в патентах на составы основных производителей стекловолокна. АРТЕS практически повсеместно используется в качестве соединительного агента для аппретов совместимых термопластичными полимерными матрицами; он используется в качестве вторичного соединительного агента во многих аппретах, совместимых с полиэфирными связующими и также используется в небольших количествах в некоторых новейших аппретах, совместимых с эпоксидными смолами. МРТMS, по-видимому, является основным связующим агентом для покрытий, совместимых с полиэстером, а GPTMS - для эпоксидных и мультисовместимых покрытий. Следовательно, несмотря на огромный выбор доступных органосилановых молекул, промышленность по производству стекловолокна сильно зависит от всего трех типов силанов в их составах покрытий.

В сравнительном исследовании эффективности стекловолокна (СВ) в армировании полилактида (ПЛА) с использованием силановых связующих агентов (СВ-S) и оксида графена (СВ-GO) в качестве модификаторов поверхности, Цзин с соавторами [53] обнаружили, что использование СВ-S значительно увеличивает механическую прочность и сохраняет относительно хорошую вязкость композитов. В отличие от этого, СВ-GO продемонстрировал способность выступать в качестве центров зарождения кристаллитов ПЛА, и может несколько повысить модуль упругости композитов. Термомеханические характеристики композитов были значительно улучшены благодаря увеличению кристалличности. Модификация поверхности повлияла на кристалличность матрицы, межфазную адгезию и длину

волокон. Эти факторы повлияли на механические свойства композитов ПЛА/СВ, полученных с различными модификациями поверхности. Ван с соавторами [54] рассматривали механическое и термическое поведение модифицированных силаном стекловолокон (м-СВ) в композитах на основе ПЛА. Результаты показали, что модифицированные силаном стекловолокна (СВ) хорошо связываются с матрицей ПЛА, а увеличение содержания СВ привело к небольшому снижению критической длины СВ в композите. Механические испытания показали, что СВ одновременно повышает прочность, жесткость и вязкость КМ. Чем больше содержание СВ, тем более выражен эффект армирования. Термический анализ показал, что введение СВ привело к повышению температуры теплового прогиба, хотя индекс текучести расплава ПЛА снизился. Миллер и Берг [50] проанализировали влияние структуры силанового связующего агента на адгезию композитов стеклянные микросферы/поли(винилбутирал). Были использованы два различных силана, каждый из которых содержал одну и ту же органо-функциональную группу с одной, двумя или тремя алкоксигруппами. Было показано, что моно-алкоксисиланы оказывали наименьшее влияние на адгезию, что является следствием плохой адгезии силана к поверхности стекла. В то же время ди- и три-алкоксисиланы вызывали значительное увеличение адгезионной прочности, что обусловлено повышенной стабильностью их соединения с поверхностью стекла и их способностью образовывать более развитую межфазную границу с полимером. Многофункциональный связующий агент (силановый функционализированный изотактический поли(пропен)) был использован в качестве связующего агента для композитов стекловолокно/полипропилен (ПП) [55]. Был сделан вывод, что способность сцепления и механические характеристики композитов ПП/силанизированное СВ были значительно улучшены. Для получения недорогих композитов на основе биопластиков с отличными термомеханическими и механическими свойствами, Куи и Кесслер [56] использовали силанизированное стекловолокно для армирования матрицы из биопластика. Результаты показали, что

межфазное взаимодействие было значительно улучшено после применения силанового связующего агента. Результаты ДМА и механических испытаний на изгиб зафиксировали улучшение свойств композитов. Концентрация силана 3% показала наилучшие результаты как при ДМА, так и при испытаниях на изгиб. Норстром [57] изучал влияние концентрации силана на автономное осаждение различных силанов на короткие волокна из Е-стекла, поставляемые компанией Ahlstrom Glass fiber. Водные растворы трех силанов были приготовлены в диапазоне концентраций (0.05, 0.1, 0.5, 1, 2 масс. %). Рентгеновский фотоэлектронный спектрометрический элементный анализ показал, что на поверхности волокон из Е-стекла осаждалось значительное количество силана из 1 и 2% растворов силана. Концентрация раствора, которая давала максимальное количество осажденного силана, была различной для каждого испытываемого силана. Та же группа также сообщила [58] об осаждении подобных силанов из раствора в этаноле на те же волокна. С помощью ИК-спектроскопии они показали, как осаждение уреидосиланов из этанола приводит к тому, что силановая связь образуется в ориентации OSiH_3 вниз, при этом функциональные группы уреидоамины остаются свободными и могут реагировать с полимерной матрицей. Более того, обработка серией растворителей с параметрами растворимости, соответствующими параметрам растворимости негидролизованного силанового мономера или частично гидролизованного силанового мономера, может удалять различные фракции осажденного силана и приводить к определенной переориентации слабо связанных физически адсорбированных слоев. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали неравномерное покрытие силана на поверхности волокон. Ким с соавторами [59] исследовали образование межфазной границы раздела в стеклоармированных винилэфирных композитах, где стеклянные волокна имели только силановую пропитку. Были использованы два различных соединительных агента (MPTMS и GPTMS) в водных растворах различной концентрации, подкисленных уксусной кислотой при pH 4.0.

Граница раздела, образованная между стекловолокном и полимерной смолой, была охарактеризована с помощью наноиндентирования и наноцарапания. Эффективная толщина границы раздела измерялась в диапазоне от 0,8 до 1,5 мкм в зависимости от типа и концентрации силанового агента. Было замечено, что более высокая концентрация силанового агента приводит к образованию более толстой межфазной границы.

1.12 Методы исследования поверхности стекловолокна

После обработки стекловолокна изменяются химические и физические свойства поверхности волокон. Для наилучшего раскрытия потенциала обработки поверхности в прикладных целях очень важно исследовать природу поверхности. Это может быть достигнуто путем визуализации самих обработанных поверхностей, но для понимания основных химических и физических свойств поверхности необходимо применять поверхностные аналитические зонды и методы, определяющие состав поверхности стекловолокна.

1.12.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) - это эффективный метод анализа поверхностей. Информация, полученная с помощью этого метода, включает полуколичественный элементный анализ и идентификацию функциональных групп [60]. Он включает в себя облучение твердого тела в вакууме моноэнергетическим мягким рентгеновским излучением и анализ испускаемых электронов по энергии. Поскольку средний свободный путь электронов в твердых телах очень мал, обнаруженные электроны исходят только из нескольких приповерхностных атомных слоев, что делает РФЭС уникальным поверхностно-чувствительным методом химического анализа. Метвалли с соавторами [61]

исследовали свойства поверхности и структуре стеклянных поверхностей, обработанных моно-, ди- и три-аминосиланами, исследованных с помощью методов анализа поверхности, включая РФЭС, спектроскопию комбинационного рассеяния, АСМ и SP-анализ. Стекло включало два боросиликатных состава, содово-известковый силикат и синтетический плавленный кремнезем. Силанизация образцов проводилась путем погружения в 1% водный раствор силана. Измерения поверхностного заряда показали, что аминосиланизация преобразует поверхность стекла из отрицательного в положительный потенциал при нейтральных значениях рН. Более высокий положительный потенциал потока наблюдался для стеклянных поверхностей, обработанных три- по сравнению с моно- и диаминосиланом. Для всех образцов стекла, обработанных аминосиланом, спектры N 1s РФЭС высокого разрешения показали преимущественную ориентацию протонированных аминогрупп к поверхности стекла, в то время как свободные аминогруппы ориентировались наружу. Арора с соавторами [62] использовали ИК Фурье-спектроскопию диффузно рассеянного излучения и РФЭС для качественного и количественного определения ряда неионных и катионных аминогидроксисилоксанов, осажденных на водные волокна Е-стекла из раствора толуола и тетрагидрофурана (ТГФ). Они пришли к выводу, что неионные аминогидроксисилоксаны более эффективно связываются с поверхностью стекла, чем их катионные аналоги. Пантано и др. [63] использовали РФЭС и анализ мембранного потенциала (SP) для оценки влияния содержания оксида бора в волокнах из Е-стекла на их взаимодействие с аминосиланом. Стеклянные волокна без защитного покрытия с номинальным составом Е-стекла были получены с 0, 2, 4 или 6% оксида бора. Волокна обрабатывались автономно в растворах аминосилана (1% по объему), приготовленных при рН 10 и рН 4. Сообщалось, что растворимость содержащихся в стеклянных волокнах атомов бора и алюминия в растворах аминосилана играет роль в определении химической и физической структуры силанового слоя на этих волокнах.

1.12.2 Инфракрасная спектроскопия (ИКС)

Среди методов микроструктурного анализа инфракрасная спектроскопия (ИКС) является наиболее широко используемым и простым методом для характеристики молекулярной структуры поверхности волокон [64]. Хотя это в первую очередь качественный аналитический инструмент, он был использован для количественной оценки концентрации функциональных групп обработанных поверхностей стекловолокна. Инфракрасная спектроскопия также может быть использована в сочетании с РФЭС. Первый метод может качественно указать на присутствие функциональных групп, а второй может обеспечить полуколичественную оценку их концентрации. Гао с соавторами [65] использовали комбинацию АСМ с наноиндентированием, ИК-спектроскопию, термогравиметрический анализ (ТГА) и спектроскопию статического преобразования Фурье для исследования коммерческих AR-стекловолокон (щелочестойкое стекловолокно) до и после различных режимов кондиционирования в окружающей среде. Основываясь на результатах, они пришли к выводу, что покрытие значительно влияет как на количество, так и на размер дефектов на поверхности волокна через механизм заживления. Они также соотнесли прочность волокна на разрыв и шероховатость поверхности с прогнозами разрушения по Гриффитсу. Чанг и др. [66] изучали структуру аминопропилтриэтоксисилана АРТЕS в водном растворе и на термоочищенных волокнах из Е-стекла с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Они пришли к выводу, что АРТЕS образует многослойную структуру на поверхности Е-стекловолокна, в которой аминогруппы образуют внутримолекулярные кольцевые структуры. Они также предположили, что относительная доля этой структуры аминосилана, вероятно, определяет степень взаимодействия между этим связующим агентом и полимерной матрицей в композитах. Навирожи и др. [67] также использовали ИК-спектроскопию для изучения структуры и адсорбционных характеристик АРТЕS на

кремнеземе и волокнах Е-стекла в зависимости от рН в диапазоне 2-12. Маты из Е-стекла, прошедшие термическую очистку, были погружены в 1%-ный по массе раствор АРТЕS с поправкой на рН. Было показано, что структура аminosиланана на Е-стекле сильно зависит от рН обрабатывающего раствора, с максимальной адсорбцией, возникающей около естественного рН 10-11. Они также отметили, что на структуру аminosиланового слоя влияет присутствие углекислого газа, когда рН раствора силана находится в диапазоне от 6 до 12.

1.12.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для получения информации о морфологии поверхности волокон наиболее широко используется электронная микроскопия, особенно СЭМ (сканирующая электронная микроскопия). С помощью СЭМ легко определить различия в топографии поверхности волокон после и до обработки. Основная функция СЭМ заключается в получении трехмерного изображения, полученного в результате действия электронного луча, сканирующего поверхность образца [68]. Размер и форму элементов на поверхности твердых объемных образцов, а также поверхности, шероховатость которых делает их наблюдение очень трудным или невозможным, можно исследовать с помощью световой оптической или просвечивающей электронной микроскопии. При подходящих условиях разрешение составляет более 7 нм, а глубина фокуса по крайней мере в 300 раз больше, чем у светового микроскопа на пределе разрешения. СЭМ может иметь диапазон увеличения от нескольких раз до нескольких сотен тысяч раз. Верхнее увеличение ограничено только доступным разрешением. Барбоса с соавторами [69] использовали СЭМ для п фрактографического анализа используемых в авиационной промышленности конструкционных ламинатов, на основе двунаправленных композитов стеклоткань/полифениленсульфид (ПФС), сваренных электрическим сопротивлением. Фрактография поверхностей

разрушения показывает, что межфазное сцепление матрицы/армирующего элемента было эффективным при наличии внутрислойных и межфазных разрушений. Было отмечено, что фрактографический анализ с помощью СЭМ является адекватным инструментом, позволяющим получить информацию для оценки качества процесса сварки термопластичных композитов. Юу [70] исследовал взаимосвязь структуры и свойств нанокompозитов нейлона-6, армированного стекловолокном, приготовленных расплавленным методом, чтобы изучить эффект армирования двумя наполнителями с очень разными размерами (микро- и нано-). Для оценки микро- и наноструктуры двух наполнителей в композитах использовались СЭМ и ПЭМ. Эти методы анализа показали уменьшение длины стекловолокна по мере увеличения степени наполнения волокнами, как и ожидалось, и довольно значительное дальнейшее уменьшение при добавлении глины. Эти эффекты, несомненно, обусловлены повышенным напряжением, которые эти частицы создают во время обработки расплава. Ли и соавторы [71] использовали СЭМ для изучения влияния трех видов компатибилизаторов, сополимера этилен-этилакрилата (ЕЕА), сополимера этилен-этилакрилата-глицидилметакрилата (ЕАG) и сополимера этилен-малеинового ангидрида-глицидилметакрилата (ЕМG) на морфологию и свойства композитов ПА6/ПЭТ/стекловолокно. Наблюдение за границей раздела стекловолокна и полимерной матрицы с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что ЕАG и ЕМG улучшили адгезию полимера к стекловолокну, в то время как ЕЕА не продемонстрировал никакого улучшения.

1.13 Характеристики композитов, армированных стекловолокном

Лаура и соавторы [72] исследовали влияние аппрета стекловолокна на основе силана на механические свойства композитов на основе полиамида-6, армированного стекловолокном, полученного методом литья под давлением. Для

покрытия термоочищенных волокон из Е-стекла использовали 5 различных силанов. Когда в полиамидной матрице отсутствовал этилен-пропиленовый каучук, силаны с ангидридной, эпоксидной или аминной функциональностью оказывали незначительное влияние на механические свойства композита. Однако при наличии каучукового упрочнителя прочность композита на разрыв и ударная прочность по Изоду были самыми низкими для аminosилана и самыми высокими для ангидридного силана. Френзель и др. [73] исследовали влияние различных аппретов стекловолокна на механические свойства однонаправленных композитов из поли(этилентерефталата) (ПЭТ), армированных стекловолокном. Стекловолокно было обработано аппретами, в том числе связующим веществом APTES и полиуретановыми и эпоксидными пленкообразователями. Эти волокна были смешаны с ПЭТ нитями и использованы для производства однонаправленных ламинатов. Результаты ДСК показали, что различные исследованные аппреты не оказывали существенного влияния на общую кристалличность и поведение при плавлении матрицы ПЭТ. На прочностные характеристики композитов значительное влияние оказало присутствие силанового связующего агента и тип пленкообразователя. Механические характеристики ламината были выше при использовании эпоксидной пленки по сравнению с полиуретановой. Мэдер и соавторы [74] изучали роль пленкообразователей в механических характеристиках литых композитов стекловолокно-полипропилен. Они исследовали волокна, изготовленные из Е-стекла собственного производства, обработанные связующим агентом APTES и пленкообразователем из дисперсии ПУ или дисперсии ПП. Прочность сцепления, определенная с помощью испытаний SFPO (испытания одиночных волокон на вытяжку), показала сильную зависимость от типа пленкообразователя. Было установлено, что изменение прочности сцепления и межфазного модуля, определенного с помощью наноиндентирования, коррелирует с пределом прочности на растяжение и ударной прочностью по Шарпи композитов. Вонгпаджани и соавторы [75] провели экспериментальное и теоретическое

исследование для изучения поведения прочности при растяжении термопластичных композитов, армированных коротким стекловолокном. Полимерные матрицы представляли собой полиоксиметилен (ПОМ), полипропилен (ПП), поликарбонат (ПК) и полиамид 6 (ПА6). Для приготовления композитов они использовали метод литья под давлением. Для расчета межфазной прочности на сдвиг использовалось уравнение модифицированного правила гибридной смеси (MRoHM). Экспериментальные и теоретические данные показали, что прочность при растяжении и межфазном сдвиге повышается при увеличении содержания стекловолокна. Нассир и др. [76] изучали стойкость к перфорации композитов из полиэфиркетон-кетона (ПЭКК), армированных тканым S-стекловолокном. Композиты были приготовлены методом предварительного прессования сухого порошка. Свойства композитов оценивались с помощью квазистатических испытаний при комнатной и повышенной температурах. Было установлено, что оптимальная массовая доля ПЭКК для прочности на разрыв и стойкости к перфорации составляет 0,4. Композиты продемонстрировали отличную стабильность в экстремальных условиях. Чжэни и Цзянь [77] провели экспериментальное исследование композитов на основе поли(фталазинон-эфирсульфон-кетона) (РПЭСК), армированных непрерывным стекловолокном, полученных с использованием методов горячего прессования и предварительной подготовки раствора. Полиэфиримид (ПЭИ) и полиэфирсульфон (ПЭС) были добавлены в РПЭСК, чтобы уменьшить вязкость расплава и улучшить характеристики композитов. Они обнаружили, что после смешивания ПЭИ и ПЭС улучшились механические свойства и межфазная адгезия, а пористость уменьшилась. При добавлении ПЭИ и ПЭС в РПЭСК произошло существенное изменение механизма разрушения композитов. Мачадо и соавторы [78] исследовали поведение композита полипропилен/стекловолокно при сдвиге, используя различные скорости деформации и температуры формования. Результаты показали, что более низкие скорости деформации вызывают более

высокие углы сдвига из-за меньшей жесткости композита. В целом, увеличение скорости деформации приводит к увеличению прочности при растяжении и снижению деформации разрушения [78][79][80]. Крема с соавторами [81] провели экспериментальный анализ, чтобы проиллюстрировать влияние быстрого термоциклического формования на микроструктуру и предел прочности при растяжении композитов, армированных полипропиленом. Результаты показали, что увеличение скорости впрыска всегда приводит к снижению предела прочности при растяжении в результате большего разрушения волокон. При низких температурах пресс-формы этот эффект частично ослабевает из-за увеличения ориентации волокна. Скорость деформации оказывает значительное влияние на композиты из термопластов.

1.14 Изготовление полимерматричных композитов

1.14.1 Общие концепции

Методы формирования полимерных композиционных материалов довольно разнообразны. Метод изготовления зависит от нескольких факторов: (1) является ли материал матрицы термопластичным или термореактивным; (2) если материал термопластичный, то при какой температуре он размягчается; (3) атмосферная стабильность формируемого материала; и (4) геометрия и размер готового изделия. Существует множество сходств между некоторыми из этих методов и методами, используемыми для изготовления матричных композитов из металлов и керамики [1]. При изготовлении полимерматричных композитов обычно используется нагрев, независимо от того, является ли полимер термореактивным или термопластичным. В случае термореактивного полимера смолу нагревают для завершения полимеризации (включая сшивку). В случае термопластичного полимера полимер нагревают для размягчения или расплавления полимера. Чаще всего нагрев

осуществляется за счет резистивного нагрева (с помощью обычных нагревательных элементов), но возможен и индукционный нагрев [82].

Изготовление полимерных композиционных материалов обычно происходит при повышенных температурах и часто под воздействием давления. Термопласты формируются выше температуры стеклования, если они аморфные, или выше температуры плавления, если они аморфно-кристаллические [1][83]. Цикл формования термопластичного композита можно разделить на три основные стадии, показанные на рисунке 1.11. На первой стадии композиционные слои нагреваются выше температуры плавления термопластичной матрицы. На данном этапе прикладываемое давление отсутствует или незначительно. Как только композиционные слои достигают температуры выше точки плавления, начинает оказываться давление (величина давления зависит от метода производства), пока температура стабилизируется. Этот этап позволяет длинным полимерным цепочкам диффундировать, вследствие чего композиционный компонент затвердевает в форме и получают высококачественные изделия. Наконец, начинается этап охлаждения, при этом скорость охлаждения определяет несколько факторов, таких как микроструктура (кристалличность) и уровень остаточных напряжений. На этапе охлаждения композиционный компонент претерпевает два основных изменения. Сначала определяется температура, при которой происходит кристаллизация и затвердевание. После достижения температуры стеклования давление может быть снято, и композиционный материал может быть извлечен из формы [83].

Изготовление композитов на основе терморезактивных полимеров обычно происходит в два этапа. Сначала происходит подготовка линейного полимера (иногда называемого преполимером) в виде жидкости, имеющей низкую молекулярную массу. В конечном итоге на втором этапе, который проводится в пресс-форме, имеющей желаемую форму, данный материал преобразуется в твердый и жесткий продукт. Эта вторая стадия, называемая "отверждением", может происходить при нагревании и/или добавлении катализаторов, и часто под

давлением. Во время отверждения происходят химические и структурные изменения на молекулярном уровне: образуется сшитая или сетчатая структура. После отверждения терморезистивные полимеры могут быть извлечены из формы еще горячими, поскольку теперь они стабильны по размерам. Терморезистивные полимеры трудно перерабатывать, они не плавятся, но могут использоваться при более высоких температурах, чем термопласты, и часто более химически инертны [1].

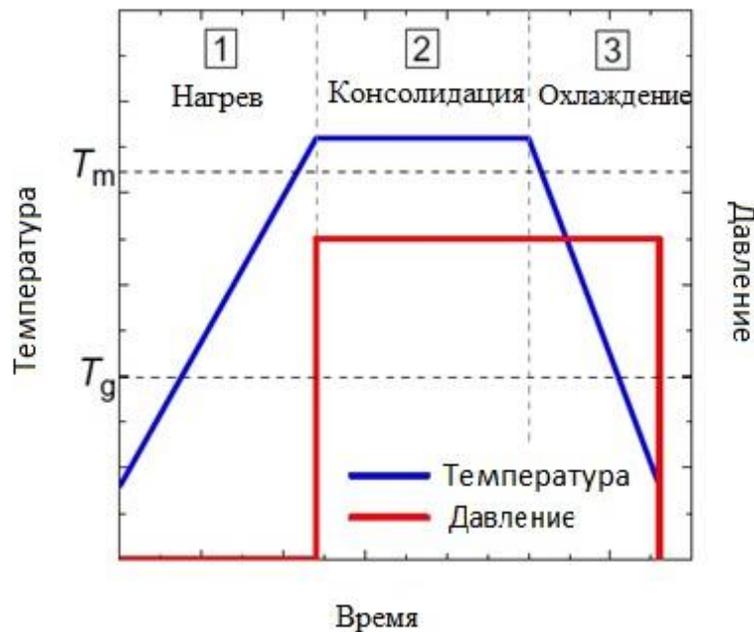


Рисунок 1.11 - Цикл формования композита из термопластов [83]

1.14.2 Методы формовки

Формование является наиболее распространенным методом производства полимерных композиционных материалов. Используется несколько методов формования, включая термопрессование, литье под давлением вакуумное, и экструзионное формование, вакуумная инфузия.

1.14.2.1 Процесс термопрессования

Термопрессование (компрессионное формование) включает в себя сжатие композиционного прекурсора с использованием верхней и нижней форм, в которые помещаются исходные материалы (рис. 1.12). Этот метод обеспечивает хорошо контролируемую геометрию, размеры и качество поверхности композита, но изготовление прессформ (оснастки) является довольно дорогостоящим [84]. Процесс термопрессования обладает следующими преимуществами: высокая производительность, изготовление сложных форм с отличной стабильностью размеров, воспроизводимостью, качеством поверхности, механическими свойствами, огнестойкостью и т.д. [85]. Метод термопрессования предпочтителен для создания высокопрочных композиционных деталей для автомобильной и аэрокосмической промышленности [86]. Процесс термопрессования был применен для изготовления эпоксидных композитов сложной формы, армированных углеродным волокном [87]. Натуральные волокна на основе нетканых матов с матрицей из ПЛА были изготовлены при высоких температурах и подвергнуты процессу термопрессования. Полимерные композиты льняные волокна/ПЛА, полученные методом термопрессования, обеспечили лучшую ударную прочность после оптимизации параметров формования (температура, давление и время) [88]. Неправильный выбор температуры формования изменяет вязкость и скорость потока расплава полимера в обратном направлении. Качество деталей, изготовленных методом термопрессования, зависят от правильного выбора параметров термопрессования, таких как температура, давление и время [89]. Термопрессование – это эффективная технология, обеспечивающая улучшение свойств композиционных деталей при условии правильного выбора параметров формования.

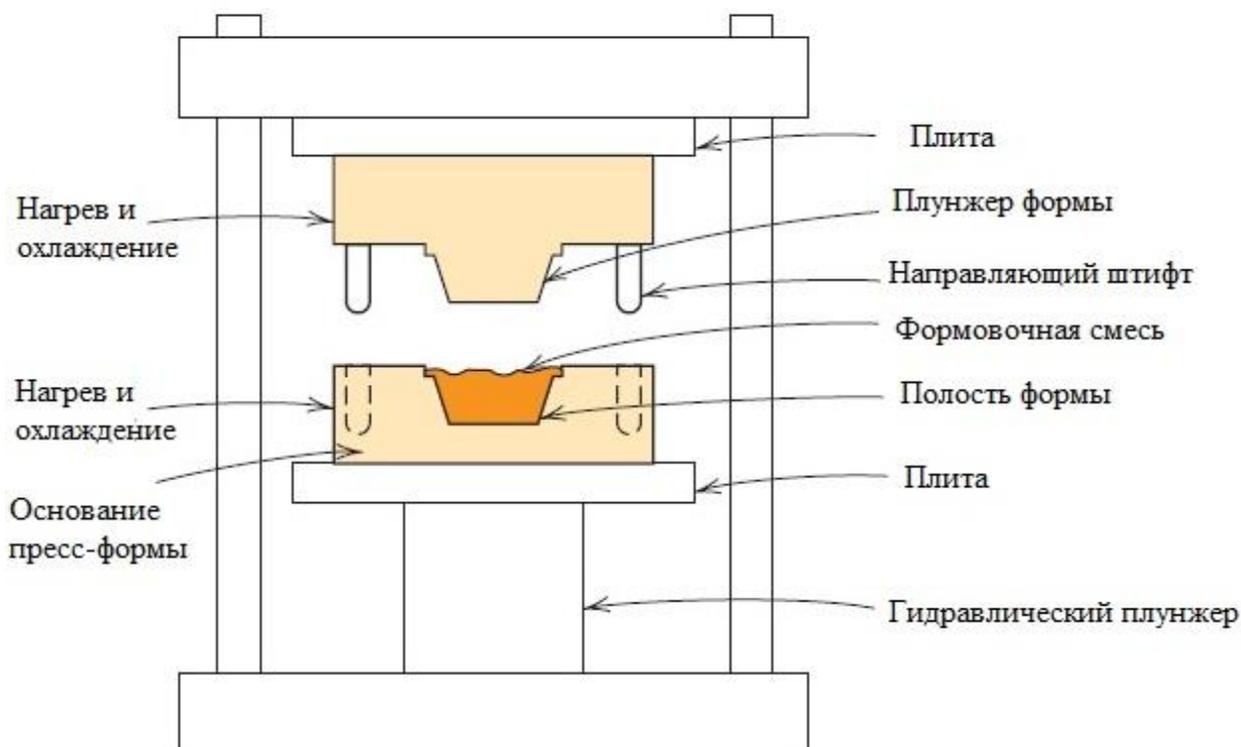


Рисунок 1.12 - Схематермопрессования [1]

1.14.2.2 Литье под давлением

Литье под давлением - популярный производственный процесс, используемый для изготовления композиционных деталей при больших объемах производства, когда стоимость необходимого оборудования может быть оправдана [44]. Процесс включает в себя впрыскивание полимера под давлением в преформу из армирующего волокна, находящуюся в пресс-форме, как показано на рис. 1.13. Часто требуется использование пресса, чтобы удерживать пресс-форму закрытой во время литья и предотвратить прогиб стенок полости. Благодаря креплению половинок пресс-формы к плитам скорость извлечения деталей может быть снижена, а время цикла увеличено [90][91]. Этот процесс является наиболее подходящим способом массового производства композиционных компонентов

малых и средних размеров сложной формы. К основным преимуществам литья под давлением относятся низкие материальные и эксплуатационные затраты, высокая точность размеров, простота изготовления сложных деталей, хорошее качество поверхности с обеих сторон, относительно высокая объемная доля волокон и низкий уровень выбросов летучих веществ благодаря технологии закрытых пресс-форм. Ограничения метода заключаются в том, что конструкция оснастки сложна, а производство сложных деталей требует значительных экспериментов или моделирования потока в дополнение к некоторым ограничениям при изготовлении более крупных конструкций из-за значительного увеличения времени пропитки пропорционально площади поверхности изделий [92]. Чтобы преодолеть ограничение на получение больших изделий, Хан и др. [92] предложили новый высокоскоростной процесс литья с несколькими вакуумными затворами. Целью этой модификации было сокращение времени пропитки. Важным аспектом этого исследования было изменение направления потока с плоскости на толщину преформы. Также было показано, что скорость пропитки литья по толщине увеличилась более чем в 10 раз по сравнению со скоростью литья в плоскости.

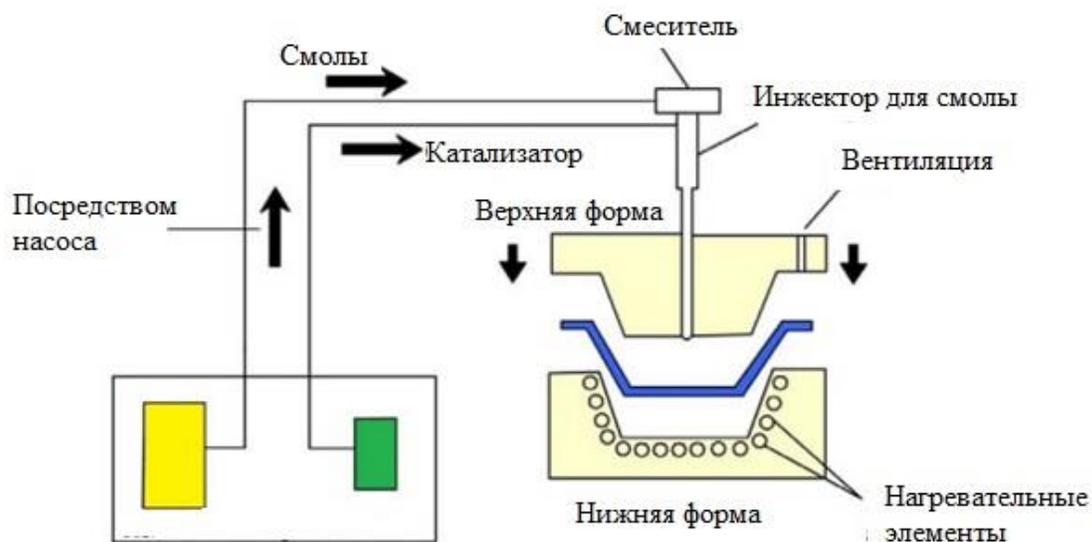


Рисунок 1.13 - Схема литья под давлением [93]

1.14.2.3 Вакуумная инфузия

Вакуумная инфузия была разработана как вариант традиционного процесса литья под давлением для снижения стоимости и конструктивных трудностей, связанных с необходимостью применения громоздкой металлической оснастки. При вакуумной инфузии верхняя сторона представляет собой гибкую форму, изготовленную из силикона или полимерной пленки, такой как нейлон, без необходимости использования двухсторонней жесткой формы, как в процессе литья под давлением (рис. 1.14) [94]. Сухую ткань помещают в пресс-форму и помещают в вакуумный пакет. Один комплект трубопроводов подает смолу, в то время как второй комплект трубопроводов позволяет создавать вакуум в полости. Затем смола проходит через форму и пропитывает ткань. Фронт потока в ткани также выталкивает остаточный воздух к вакуумному отверстию. Поскольку в процессе инфузии смола всасывается только для пропитки ткани, вводится только необходимое количество смолы, что обеспечивает более высокое соотношение волокна и полимера и более высокую удельную прочность. Затем смоле дают затвердеть. После чего пресс-форма открывается, и изделие расформовывается [95].

Однако основным недостатком метода инфузии является чувствительность к утечкам, что может привести к образованию в изделии областей, богатых пустотами. Для устранения дефектов, вызванных пустотами, незаполненными смолой, было проведено несколько исследований, сфокусированных на особенности вакуумной инфузии. Ёкоэки и соавторы [96] изучали применение пористой формы в процессе вакуумной инфузии. Процесс инфузии с пористой формой позволил получить плоские образцы углепластика с низким содержанием пустот и хорошими механическими свойствами, по сравнению с обычным процессом литья под давлением. Кроме того, Ли и соавторы [97] исследовали применение вакуумной инфузии для повышения прочности композита и уменьшения пористости композита и уменьшения областей, обедненных

полимером. Тем не менее, себестоимость процесса изфузии выше, чем традиционного процесса литья под давлением, поскольку благодаря использованию вакуумной пленки, сапуна, разделительной пленки и вакуумной ленты можно снизить процент брака продукции, а также реализовать процесс формования и отверждения с помощью одной пресс-формы [98].

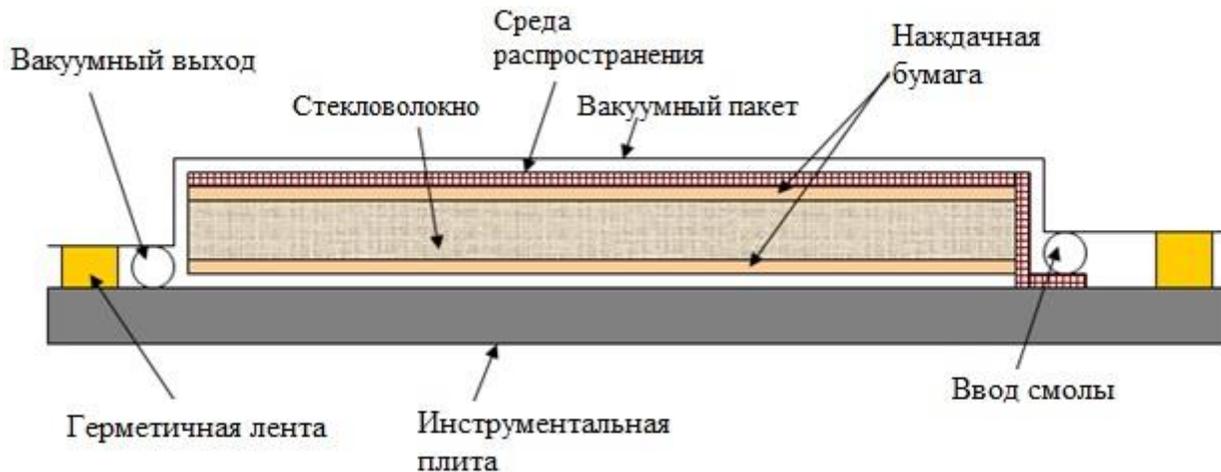


Рисунок 1.14 - Схема литьевого прессования полимера с помощью вакуума [91]

1.14.3 Изготовление композитов, армированных волокном

Для изготовления композитов, армированных непрерывным волокном, отвечающих проектным спецификациям, волокна должны быть равномерно распределены в полимерной матрице и, в большинстве случаев, ориентированы практически в одном направлении.

1.14.3.1 Автоклавное формование

Автоклавные процессы используются для производства высокоэффективных композитов и широко используются в промышленности [83]. Уже на протяжении нескольких десятилетий автоклавная обработка является доминирующим методом формования деталей из препрегов в авиационной, космической промышленности

(например, хвостовая часть самолета Air bus A380) и развлекательной индустрии [99]. В этом процессе для изготовления композитной детали используется как термообработка, так и обработка давлением. Сначала слои препрега укладываются друг на друга в выбранной ориентации. Затем они покрываются разделительной пленкой, воздухопроницаемой тканью, стравливающим материалом и вакуумным мешком (рис. 1.15). Затем автоклав нагревают до нужной температуры и подают давление [83]. Перед автоклавной обработкой листы или ленты с предварительно пропитанными волокнами смолы или термопластами (препрег) должны быть уложены в определенном порядке. Препрег изготавливается путем укладки волокна и смолы между листами силиконизированной бумаги или пластиковой пленки, которые прессуются или прокатываются для обеспечения консолидации и смачивания волокон. Этот процесс обеспечивает отличное выравнивание волокон в однонаправленных слоях. Термопластичные препреги могут быть использованы только для одномерно изогнутых структур из-за их ограниченной драпируемости. В таких случаях для укладки могут использоваться ткани и полимерные пленки или ткани, состоящие из армирующих и полимерных волокон (смешанные нити) [99].

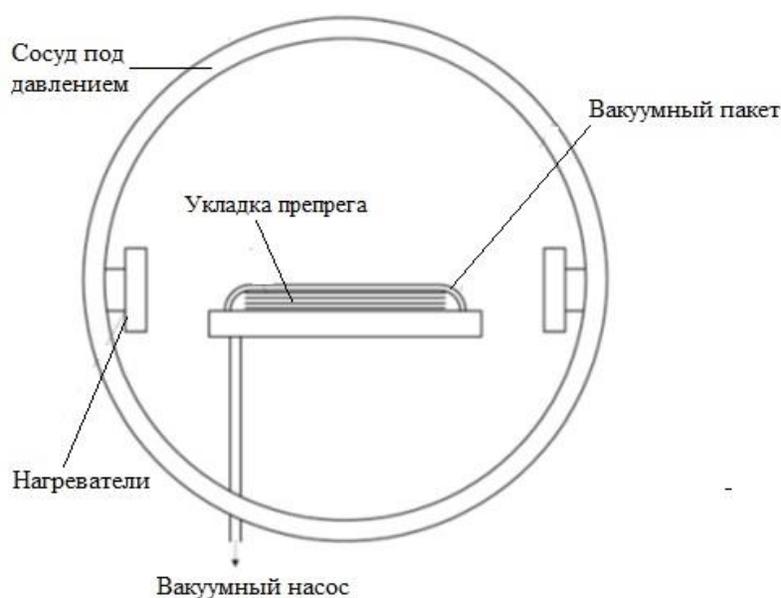


Рисунок 1.15 - Схема автоклавного формования [100]

1.14.3.2 Слоистые композиты

Слоистый композит (ламинат) состоит из двумерных листов или панелей, имеющих предпочтительное направление высокой прочности, как, например, в древесине и пластмассах, армированных непрерывными и выровненными волокнами. Слои укладываются друг на друга и затем скрепляются между собой таким образом, что ориентация направления высокой прочности изменяется с каждым последующим слоем (рис. 1.16)[101]. Ламинаты также могут быть изготовлены с использованием тканевого материала, такого как хлопок, бумага или тканые стеклянные волокна, внедренные в полимерную матрицу. Таким образом, слоистый композит имеет относительно высокую прочность в ряде направлений в двумерной плоскости; однако прочность в любом заданном направлении, конечно, ниже, чем была бы, если бы все волокна были ориентированы в этом направлении. Одним из примеров относительно сложной многослойной структуры являются современные лыжи.

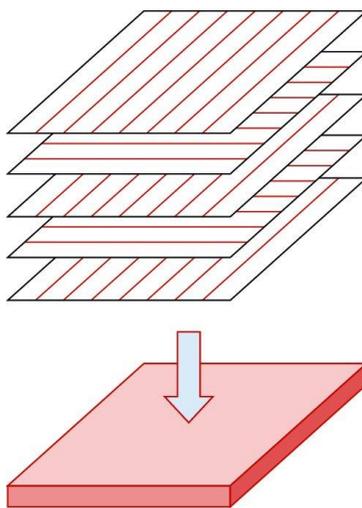


Рисунок 1.16 - Укладка последовательных ориентированных слоев, армированных волокнами, для получения слоистого композита [1]

1.15 Заключение по литературному обзору

Основываясь на обзоре литературы, можно сделать вывод, что растворимость полисульфонов имеет важное значение для применений, в которых будут использоваться длинные и тканые стекловолокна, и где поэтому традиционные методы производства, такие как литье под давлением и экструзия, не применимы. Было установлено, что растворная технология является эффективным методом получения полисульфоновых композитов, улучшающих смачиваемость волокна, что приводит к усилению адгезии полимер/волокно. Также установлено, что термическая и химическая обработка волокон являются эффективными методами улучшения механических и термомеханических свойств многих полимерных материалов, армированных стекловолокном. Использование связующих агентов, химически вступающих в реакцию как с матрицей, так и с волокном, и/или химическая модификация поверхностей одного или обоих компонентов были наиболее успешными средствами химического связывания матрицы с армирующим наполнителем. Органофункциональные силаны являются наиболее широко используемыми связующими агентами для улучшения межфазной адгезии в материалах, армированных стекловолокном. Их эффективность зависит от природы и предварительной обработки подложки, типа используемого силана, толщины силанового слоя и процесса его нанесения. Поиск путей получения максимального эффекта от обработки стекловолокна является актуальной задачей для современной промышленности.

1.16. Цели работы

Использование термопластичных композиционных материалов в транспортной промышленности постепенно наращивалось в течение последних десятилетий, что привело к прорыву в способах проектирования и создания

транспортных средств. Они обеспечивают неограниченную гибкость при проектировании сложных форм, более высокую эффективность производственных процессов, снижение эксплуатационных расходов и потенциальную заметную экономию веса. Несколько автомобильных деталей, таких как накладки на салазки, бамперные балки, грузовые полы, конструкции спинок сидений и крышки запасных колес, были разработаны с использованием композитов с термопластичной матрицей [102]. В это же время в аэрокосмической области используются термопластичные композиционные детали, включая главные передние кромки крыльев, рули и элеваторы [100][103]. Наиболее широко используемыми термопластами в этих приложениях являются ПЭЭК, полиамид 6 и поликарбонаты. Данное исследование направлено на создание подходящего альтернативного экономически выгодного термопластического композита для этих назначений. Это может дать значительное снижение затрат, что может компенсировать незначительное различие в прочности материала.

Исходя из этого, в диссертационной работе была поставлена цель разработки композиционных материалов на основе высокотемпературных инженерных термопластов класса полисульфонов – полисульфона (ПСФ) и полиэфирсульфона (ПЭС), армированных стеклянными волокнами, обладающих прочным межфазным взаимодействием «полимер/волокно». Поставленная цель обуславливает необходимость разработки как метода формирования композиционного материала, так и способов обработки поверхности стекловолокон. При этом необходимо выявить и описать механизмы межфазного взаимодействия в исследуемых композиционных материалах и определить пути достижения максимального уровня адгезии исследуемых полимеров к стекловолокну.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи :

- Разработать оптимальный метод формования композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных стекловолокном.

- Определить оптимальные условия термической и химической обработки стеклянных волокон и исследовать влияние обработки на химический состав и микроструктуру стеклотканей.
- Установить влияние обработки стеклянных волокон на механические и термомеханические свойства композитов.

1.17. Обзор диссертации

Диссертация включает в себя пять глав. Краткое содержание глав выглядит следующим образом:

- **Глава (1):** включает введение, связанное с темой диссертации, обзор, мотивы и конкретные цели в деталях. Кроме того, представлен обзор литературы о полисульфонах, композитах, армированных стекловолокном, и различных методах и технологиях для улучшения характеристик композитов стекловолокна. Кроме того, проведен обзор имеющихся предыдущих исследований, связанных с использованием силановых связующих агентов и критических факторов, влияющих на эффективность характеристик композитов.
- **Глава (2):** включает материалы и методы для достижения поставленных целей диссертации. Также в данной главе описываются экспериментальная установка и процедуры, условия работы и аналитические методы, использованные в данном исследовании.
- **Глава (3):** представлены подробные результаты и обсуждение термической и химической обработки стеклянных волокон и их влияние на характер поверхности. Проводится оценка химического состава и микроструктуры

состава поверхности. Кроме того, представлен оптимальный метод, который обеспечил отличную производительность образцов.

- **Глава (4):** представлено влияние обработки стекловолокна на механические и термомеханические свойства полученных композитов. Кроме того, представлены результаты экспериментальной работы и анализ полученных результатов представлены в этой главе..
- **Глава (5):** представление выводов по данной диссертации.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Материалы

2.1.1 Полисульфон (ПСФ)

В качестве сырья использовался полисульфон (ПСФ) (рисунок 2.1) Ultrason S2010 (BASF, Германия). ПСФ- это высокоэффективный аморфный термопласт с превосходными механическими свойствами, высокой температурой эксплуатации благодаря высокой температуре стеклования (T_g) 185 °С, гибкостью и отличной термостабильностью. Характеристики Ultrason S2010 ПСФ приведены в таблице 2.1. Эти превосходные свойства делают ПСФ наиболее подходящим выбором для широкого применения в таких областях, как медицина, пищевая промышленность, перерабатывающее оборудование и применения, требующие относительно высокотемпературных материалов [21][104][105][106]. ПСФ широко используется из-за растущих потребностей в высокотемпературных полимерах во многих отраслях промышленности, таких как автомобильная, аэрокосмическая и микроэлектроника.

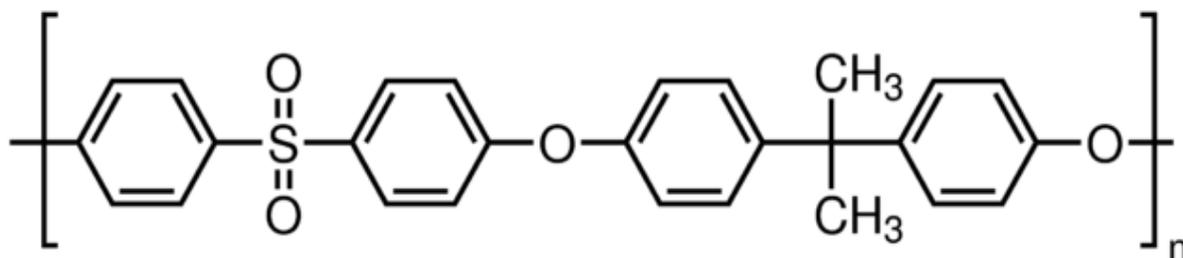


Рисунок 2.1 - Повторяющийся блок полисульфона (ПСФ)

Таблица 2.1 - Физические, тепловые и механические свойства ПСФ Ultrason S2010 [107]

Свойство	Значение	Единица	Стандарт испытаний
Плотность	1.23-1.24	г/см ³	ISO 1183-ASTM D 792
Прочность н аразрыв	75-80	МПа	ISO 527-ASTM D 638
Деформация при пределе текучести	6-5.7	%	ISO 527-ASTM D 638
Модуль упругости при растяжении	2.55	ГПа	ISO 527
Модуль упругости при изгибе	2.599	ГПа	ASTM D 790
Ударная прочность образца с надрезом по Шарпи, +23°C	5.5	КДж/м ²	ISO 179/1eA
Ударная вязкость по Изоду с насечками, 1/8 дюйм	10	Дж/м	ASTM D 256
Температура стеклования, 10°C/мин.	187	°C	ISO 11357-1/-2
Темп. Деформации под нагрузкой, 1.80 МПа	176	°C	ISO 75-1/-2
Водопоглощение	0.8	%	Соотв. ISO 62
Влагопоглощение	0.3	%	Соотв. ISO 62

2.1.2 Полиэфирсульфон (ПЭС)

В качестве сырья так же использовался порошок полиэфирсульфона (ПЭС) (рисунок 2.2) Ultrason E2010 (BASF, Германия). Композиты на основе ПЭС привлекли широкое внимание благодаря превосходным свойствам аморфного ПЭС, таким как высокая температура стеклования (225 °C), рабочая температура до 180 °C, исключительная огнестойкость и стабильность размеров [27][108]. Характеристики ПЭС марки Ultrason E2010 приведены в таблице 2.2. Благодаря своей молекулярной структуре ПЭС легко обрабатывается высокополярными растворителями, а армирующие элементы могут быть пропитаны раствором полимера, что значительно упрощает приготовление ламинатов. Таким образом,

ПЭС может стать конкурентоспособной альтернативой в качестве матричного материала для высокоэффективных композитов. Хорошо известно, что механические свойства полимерматричных композитов зависят от свойств матрицы и армирующих элементов, от соотношения волокна и полимера, от ориентации волокон и, в значительной степени, от межфазного взаимодействия волокна и матрицы, поскольку межфазное взаимодействие играет критическую роль в передаче напряжения между волокном и окружающей полимерной матрицей [77]. Поэтому хорошо сформированная граница раздела наполнитель/полимер приводит к улучшению механических свойств ПЭС.

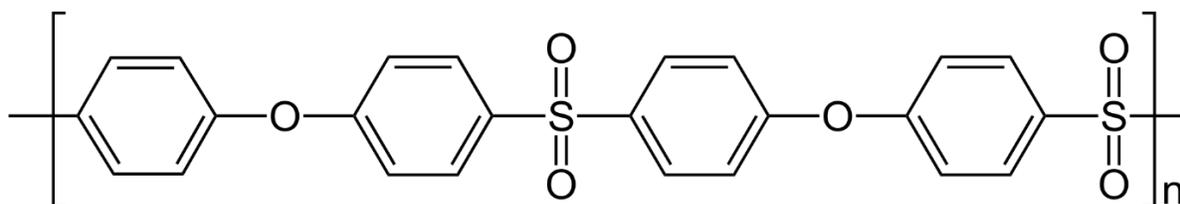


Рисунок 2.2 - Повторяющаяся единица полиэфирсульфона (ПЭС)

Таблица 2.2 - Физические, термические и механические свойства ПЭС Ultrason E2010[107]

Свойство	Значение	Единица	Стандарт испытаний
Плотность	1.37-1.37	г/см ³	ISO 1183-ASTM D 792
Прочность на разрыв	85-90.3	МПа	ISO 527-ASTM D 638
Деформация при пределе текучести	6.9-6.7	%	ISO 527-ASTM D 638
Модуль упругости при растяжении	2.65	ГПа	ISO 527
Модуль упругости при изгибе	2.599	ГПа	ASTM D 790
Ударная прочность образца с надрезом по Шарпи, +23°C	7	кДж/м ²	ISO 179/1eA
Ударная вязкость по Изоду с насечками, 1/8 дюйм	10	Дж/м	ASTM D 256

Температура стеклования, 10°С/мин.	225	°С	ISO 11357-1/-2
Темп. Деформации под нагрузкой, 1.80 МПа	205	°С	ISO 75-1/-2
Водопоглощение	2.2	%	Соотв. ISO 62
Влагопоглощение	0.8	%	Соотв. ISO 62

2.1.3 Стекловолокна (СВ)

Стекловолокна позволяют обеспечивать хорошую адгезию к полимерной матрице, превосходное эстетическое качество и повышенную прочность получаемых композитов [109]. Благодаря хорошим механическим свойствам, малому весу, подходящей теплостойкости и очень дешевой стоимости, СВ привлекательны для использования в качестве армирующих элементов для полимеров. Термопластичным композитам, армированным стекловолокном, было уделено большое внимание из-за их широкого применения в автомобильной, аэрокосмической и многих других инженерных областях [110][111]. В качестве армирующего материала использовалась стеклоткань (НПО "Стеклопластик" Россия) (Т-23 "260±10 г/м² , 12+1 нитей основы, 8+1 нитей утка/см, толщина 0,27±0,03"), как показано на рисунке 2.3.

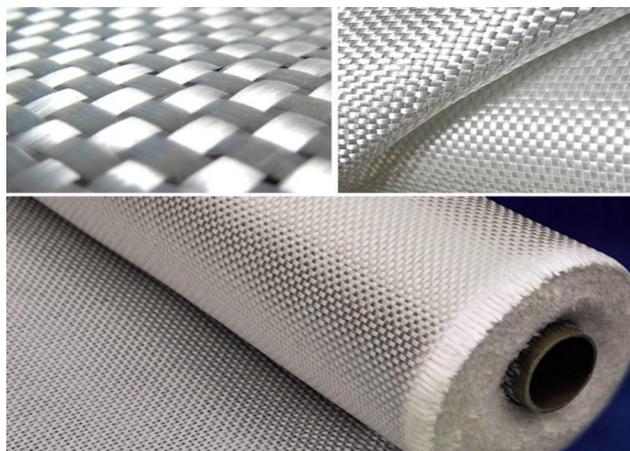


Рисунок 2.3 - Тканые стекловолокна

2.1.4 Силановые связующие агенты

Связующие вещества уже давно играют важную роль в развитии индустрии полимерных композиционных материалов, поскольку они способствуют адгезии и совместимости между различными материалами. Связующие агенты эффективны для этой цели, поскольку они содержат две различные функциональные группы - одну, которая притягивается к полимерной матрице, и другую, которая поглощается поверхностью наполнителя [112]. Для приготовления силанизированных СВ были использованы два силановых связующих агента: аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (силан 6020) и аминопропилтриэтоксисилан (силан 6011).

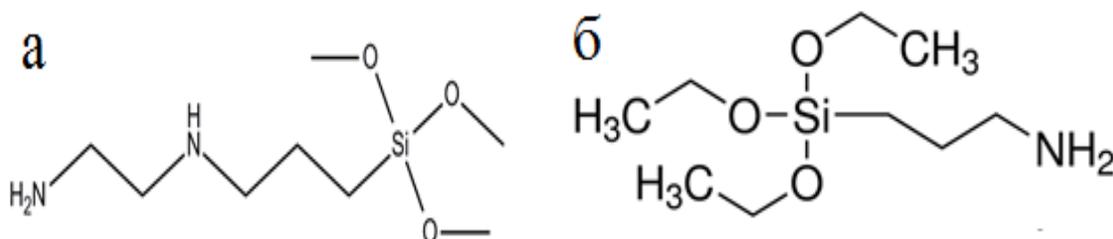


Рис. 2.4 - Структурная формула силана 6020 (а) и силана 6011(б)

2.2 Предварительный нагрев стекловолокна

Так как в данной работе использовались аппретированные стекловолокна, а используемый аппрет представляет собой покрытие на парафиновой основе, он может играть роль разделительного слоя в полученных композитах. Для достижения наиболее оптимальной прочности границы раздела полимер/волокно необходимо предварительно удалить данный аппрет. Для этого стекловолокна предварительно нагревались в печи в воздушной атмосфере при температуре 350 °С в течение 1 ч. Согласно спектрам, полученным методом ИК спектроскопии,

аппрет в значительной степени удаляется после процесса предварительного нагрева.

2.3 Процесс силанизации

Для приготовления силанизированных СВ были использованы два силановых связующих агента (аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (Силан 6020) и аминопропилтриэтоксисилан (Силан 6011)). Для обработки силаном стеклоткань сначала обжигали в атмосфере окружающей среды при температуре 350 °С в течение 1 ч, чтобы выжечь органический аппретирующий слой, нанесенный на ее поверхность. Силановые связующие агенты были разбавлены до 1 масс.% с помощью деионизированной воды. Силанольная группа обычно нестабильна в присутствии воды, но она стабильна в слабокислом растворе. Для этого используют уксусную кислоту, чтобы рН раствора составлял от 3,5 до 5. Затем гидролиз силанового связующего агента проводился в течение 30 мин с использованием магнитной мешалки на средней скорости, и стекловолокно погружалось в раствор гидролизованного силана на 30 мин. Затем его сушили при 110 °С в течение 30 мин, после чего выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Рисунок 2.5 иллюстрирует реакцию конденсации силанового связующего агента на поверхности стекловолокна.

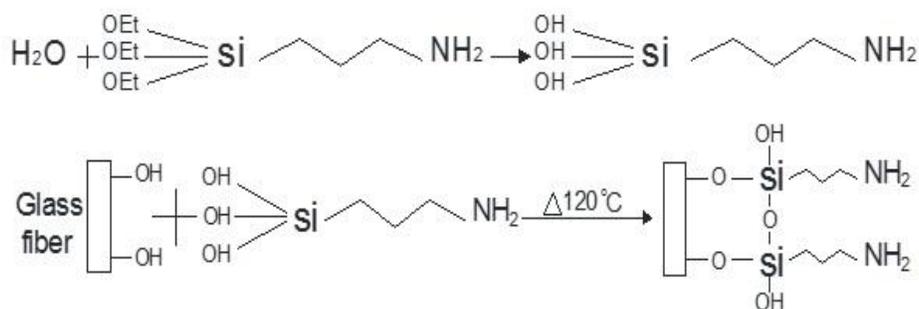


Рисунок 2.5 - Схема реакции конденсации силанового связующего агента на поверхности стекловолокна

2.4 Способ получения композитов

2.4.1 Получение растворов полимеров

Метод, основанный на получении растворов является одним из наиболее распространенных способов получения композитов на основе высоковязких полимеров. Преимущество этого метода заключается в низкой вязкости раствора, что облегчает пропитку полимером его равномерное распределение по всему объёму композиционного материала. Многие исследователи использовали этот способ для получения композитов на основе термопластичных полимеров [113][114][115][116]. Во всех методах обработки растворов основная схема приготовления заключается в смешивании растворителя и полимера в определенном соотношении (в зависимости от типа полимера и растворителя) путем перемешивания и последующего испарения растворителя с образованием сухой композитной пленки. При этом необходимо учитывать возможность образования остаточного растворителя, который может повлиять на эксплуатационные характеристики композита.

2.4.2 Получение композитов

В качестве сырья для производства композитов использовались порошки ПСФ и ПЭС, а также стекловолокна Т-23 полотняного переплетения. Раствор полимера был получен путем растворения порошка ПСФ или ПЭС в N-метил-2-пирролидоне. Раствор готовили в весовом соотношении 20/80 полимера и растворителя в течение 24 ч с использованием магнитной мешалки. После пропитки тканей полученным раствором, образцы сушили при температуре 150 °С в течение 5 ч. для удаления растворителя перед последующим термопрессованием при температуре 340 °С (для композитов ПСФ) и 350 °С (для композитов ПЭС) и давлении 10 МПа. На рисунке 2.6 показана схема процесса приготовления

полимерного раствора и композитов. Были получены композиты при трехмассовых соотношениях волокна к полимеру (50/50, 60/40 и 70/30 масс.% волокна/полимера). Для армирования использовались исходных, предварительно нагретые и силанизированные стекловолокна.

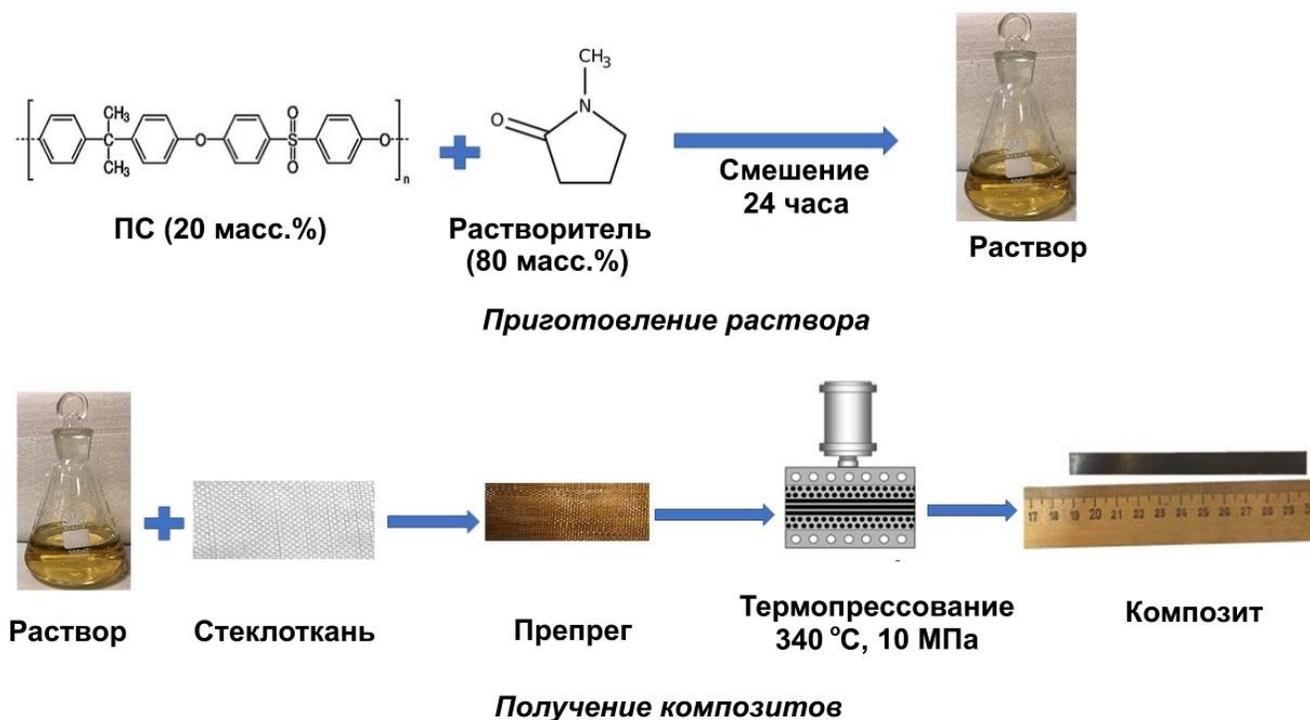


Рисунок 2.6 - Схема приготовления раствора полимера и композитов

2.5 Аналитические методы исследования композитов

2.5.1 Анализ химической структуры

2.5.1.1 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) представляет собой метод идентификации материала по пикам поглощения, которые соответствуют частотам колебаний между связями атомов. Часть инфракрасного света поглощается, а часть пропускается при прохождении через образец. Каждое вещество имеет различную конфигурацию атомов, что приводит к различному инфракрасному спектру. Чтобы получить инфракрасный спектр поглощения и излучения газа, жидкости или твердого тела, используется инфракрасная спектроскопия с преобразованием

Фурье. ИК-Фурье спектрометр собирает данные с высоким спектральным разрешением в широком спектральном диапазоне, что делает его универсальным и мощным инструментом анализа. Этот метод может быть использован для анализа функциональных групп, образующихся на поверхности волокон. ИКС также отражает колебания связей, которые приводят к сдвигу дипольного момента молекул, что заметно проявляется для полярных связей. Таким образом, ИКС может обнаружить деформационные колебания химических связей. В данном исследовании ИК-Фурье спектроскопия использовалась для изучения поверхностных особенностей немодифицированных и модифицированных волокон. Для оценки химического состава после каждого этапа подготовки проводилась ИК- спектроскопия образцов с помощью ИК- спектрометра Nicolet 380 FT-IR (спектральный диапазон 4000-450 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹).

2.5.1.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Наиболее широко используемым методом анализа поверхности для получения химической информации о материалах является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. С её помощью можно определить химическое состав поверхности, валентную электронную структуру поверхности, химическую структуру атомов и молекул, а также идентифицировать химические связи. В данном исследовании для анализа элементного состава поверхности после обработки стеклотканей использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ULVAC-PHI Versa ProbeII (РФЭС) (ULVAC-PHI, Inc., Чигасаки, Канагава, Япония) с монохроматическим AlK α излучением ($h\nu = 1486,6$ эВ), мощностью 50 Вт и диаметром пучка 200 мкм. С его помощью определяли атомные концентрации по обзорным спектрам с использованием метода относительных коэффициентов чувствительности элементов. Энергии связи (Э.С.) фотоэлектронных линий (C1s, O1s, N1s) были определены по спектрам высокого

разрешения, полученным при энергии пропускания анализатора 23,5 эВ и плотности сбора данных 0,2 эВ/шаг. Для анализа использовали смесь Гауссовой и Лоренцевой функций и линейное вычитание фона. РФЭС-анализ проводился для исходных, предварительно нагретых и силанизированных стеклотканей.

2.5.2 Анализ морфологии поверхности

2.5.2.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронная микроскопия является одним из наиболее популярных методов исследования микроструктуры поверхности волокон. Благодаря простоте подготовки образцов и легкости в обращении, СЭМ является наиболее распространенной микроскопической техникой. Изображения СЭМ создаются путем сбора вторичных низкоэнергетических электронов или обратно рассеянных электронов. СЭМ изображения, полученные с помощью детектора вторичных электронов, дают информацию о топографическом контрасте, что делает этот метод подходящим для оценки характера поверхности после различных видов обработки. Обратно рассеянные электроны обладают относительно высокой энергией и испускаются с большей глубины приповерхностного слоя образца. По этой причине наблюдения с использованием этого сигнала обнаруживают контраст между участками с различным химическим составом и, таким образом, являются полезным методом для исследования границы раздела между волокнами и полимером.

Микроструктуру поверхности излома изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (VEGA 3 TESCAN) (TESCANORSAYHOLDING, a.s., Брно-Кохоутовице, Чешская Республика) в режиме изображения обратно рассеянных электронов. Перед СЭМ-исследованием образцы покрывались тонким слоем (10-15 нм) углерода в напылительной установке для стекания накопленного заряда с поверхности образцов.

2.6 Механические характеристики композитов

2.6.1 Испытание на межслоевой сдвиг

Для подготовки образцов для испытаний на межслоевой сдвиг композиты были разрезаны с помощью ленточной пилы на образцы размером 110 x 10 x 4 мм (согласно ASTM D 3846) и длиной 80 мм, после чего на противоположных сторонах образца с помощью торцевой фрезы были вырезаны канавки шириной 2 мм и глубиной 2 мм на расстоянии 10 мм друг от друга, как показано на рисунке 2.7. Испытания проводились с использованием специально изготовленных зажимов на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z020 со скоростью поперечной головки 1,3 мм/мин в режиме испытаний на сжатие. Универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z020 показана на рисунке 2.8. Измерения проводились при комнатной температуре, для каждого типа и состава композитов было испытано 6 образцов.

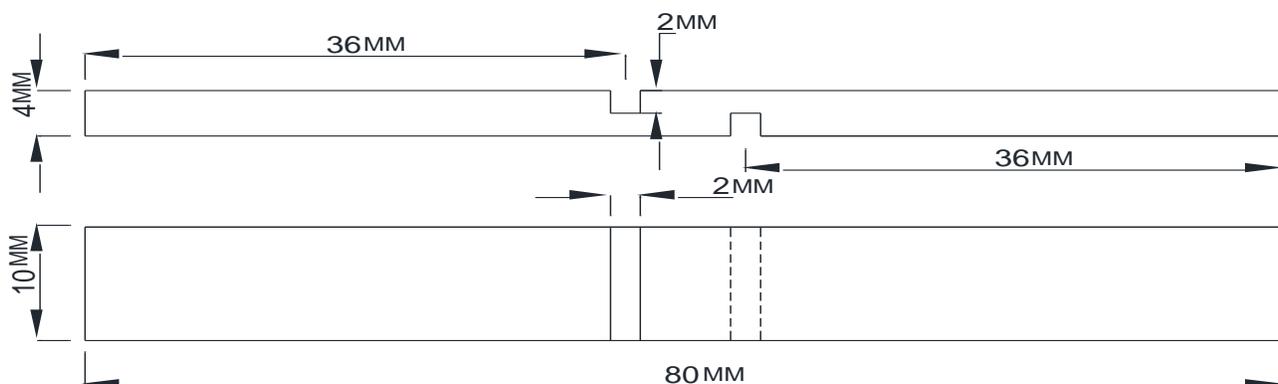


Рисунок 2.7 – Геометрические параметры образцов для испытаний на межслоевой сдвиг

2.6.2 Испытание на растяжение

Для изучения влияния обработки поверхности тканей на механические свойства полученных композитов были проведены испытания на растяжение.

Испытания на растяжение образцов проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z020 с использованием минимум шести образцов размерами 110 x 10 x 2 мм в соответствии с ISO 527:2009 при скорости перемещения траверсы 10 мм/мин при комнатной температуре с использованием датчика силы на 20 кН и системы измерения контактной деформации MultiXtens. На основании записанных кривых деформации и напряжения были рассчитаны предел прочности при растяжении, удлинение при разрыве и модуль Юнга.

2.6.3 Испытания на изгиб

Для определения механических свойств при изгибе, т.е. напряжения и деформации, а также модуля упругости, использовался стандартный метод ISO 14125:1998 по схеме трехточечного изгиба. Образцы размерами 110 x 10 x 2 мм были вырезаны с помощью ленточной пилы, ширина пролета при испытаниях составила 80 мм. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z020 при постоянной скорости перемещения траверсы 10 мм/мин. Для каждого типа и состава композитов испытывалось не менее 6 образцов, испытания проводились при комнатной температуре.

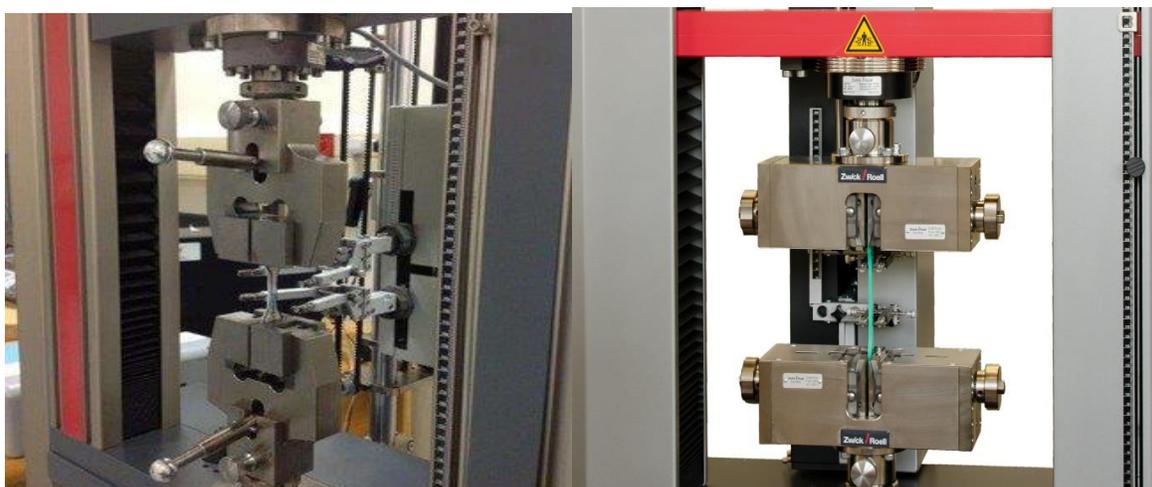


Рисунок 2.8- Универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z020

2.7 Термомеханические характеристики композитов

2.7.1 Динамический механический анализ (ДМА)

Динамический механический анализ (ДМА) – это метод механического анализа, который изучает упругие и вязкоупругие свойства материала путем применения колебательной деформации к образцу в заданных условиях окружающей среды и анализа реакции материала. Этот метод может быть использован для исследования широкого спектра механических и тепловых свойств, а также их зависимости от температуры и частоты [117][118]. Современные приборы ДМА становятся еще более универсальными, с квазистатическими режимами измерения для определения модуля Юнга и других модулей, а также режимами ползучести и релаксации. Динамический модуль упругости E' , который является синфазным коэффициентом реакции на приложенную синусоидальную деформацию, используется для определения упругости материала, т.е. жесткости. Внефазный компонент E'' описывает способность материала рассеивать энергию в виде тепла, а отношение потерь к динамическому модулю упругости известно как $\tan \delta$ или коэффициент демпфирования [78][119].

Для исследования динамических механических свойств использовался динамический механический анализатор ДМАQ800 (TA Instruments, НьюКасл, Делавэр, США) (рис. 2.9). Для испытаний на ДМА использовались образцы размерами $2 \times 2 \times 45$ мм. Измерения проводились с помощью двойного контриверного зажима при частоте 1 Гц и деформацией 0,1%, в диапазоне температур от 30 до 220 °С; скорость нагрева составляла 2 °С/мин.



Рисунок 2.9- Динамический механический анализатор ДМАQ800

2.6.2 Температура теплового прогиба (HDT)

Для проектирования изделий температура теплового прогиба (HDT) термопласта имеет решающее значение. Она обозначает максимальную стабильность материала при эксплуатации без значительной физической деформации (в основном прогиба) под воздействием нагрузки и температуры. Некоторые специалисты считали, что измерение HDT - единственный систематический способ охарактеризовать физические характеристики пластика при высоких температурах [120]. При непрерывной нормальной нагрузке HDT определяется как температура, при которой возникает заданный прогиб образца (который опирается на две опоры определенного пролета). Согласно этому определению, HDT является измерением верхнего предела стабильности размеров пластичного материала при нормальной нагрузке и тепловом воздействии [121][122].

Для характеристики термического сопротивления подготовленных композитов были проведены температурные испытания на тепловой прогиб в соответствии с ISO 75. В измерениях использовались образцы размерами $80 \times 10 \times$

4 мм при нагрузке 1,8 МПа и ширине пролета 64 мм. Испытания НДТ проводились с использованием тестера Инстрон CEAST 6910 HDT/Vicat, показанного на рисунке 2.10. В качестве максимального прогиба в испытании НДТ был установлен прогиб на уровне 1 мм.



Рисунок 2.10- Прибор Инстрон CEAST 6910 HDT/Vicat

Глава 3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА

На свойства стекловолокна сильно влияют состав и атомная структура поверхности стекла. Поверхность волокна часто покрывают аппретом для сохранения прочности волокна во время производства и последующей обработки. Что еще более важно, эти покрытия предназначены для облегчения взаимодействия волокна с полимерами и другими материалами для композитов, армированных стекловолокном. Очевидно, что химический состав поверхности стекловолокна имеет решающее значение для его смачиваемости покрытиями, адгезии адгезии и водостойкости [123]. Покрытия существенно различаются в зависимости от предполагаемой вторичной обработки и конечного применения. Таким образом, понимание химической природы поверхности стекла и факторов, определяющих ее взаимодействие с покрытием и последующей средой эксплуатации, необходимо для разработки новых процессов и продуктов. В этой главе основное внимание будет уделено влиянию обработки на поверхность стеклотканей, что дает основу для понимания поведения этих тканей внутри композитов. Влияние состава волокна и его обработки на химию поверхности волокна на атомном уровне представляет основной интерес [124].

3.1 Выбор температуры термической обработки

Для изучения влияния термической обработки стеклянных волокон на их механические свойства были проведены механические испытания волокон на разрыв. Испытания проводились по стандарту ASTM D3822. Для этого волокна, взятые по основе, были испытаны на разрыв при длине рабочей зоны в 100 мм. Скорость испытаний составила 1 мм/мин. Результаты испытаний позволяют

оценить прочность стеклянных волокон после различных режимов термообработки.

Таблица 3.1 - Механические свойства стеклянных волокон после различных режимов термообработки.

Температура термического окисления, °С	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Исходные	832 ± 58	$3,3 \pm 0,2$
300	632 ± 34	$2,1 \pm 0,2$
350	503 ± 46	$1,8 \pm 0,2$
400	449 ± 21	$1,5 \pm 0,1$
500	200 ± 19	$0,5 \pm 0,1$

Установлено, что, термообработка приводит к значительному снижению механических свойств стеклянных волокон, особенно при высоких температурах обработки. Так, предел прочности волокон снижается с 832 МПа у исходных волокон до 200 МПа (таблица 3.1) после термообработки при температуре 500 °С. Также стоит отметить, что падает относительное удлинение волокон при разрыве. Потеря прочности стеклянных волокон при нагреве в текущей литературе остается дискуссионным вопросом, и объясняется несколькими механизмами, которые могут включать (1) отжиг остаточных сжимающих напряжений, (2) переориентацию или потерю ориентации структуры молекулярной сетки, (3) наличие поверхностного слоя со свойствами отличными от свойств сердцевины волокна (4) развитие поверхностных дефектов из-за высокотемпературного воздействия, вероятно, с участием воды. Механизм (1) в настоящее время дискредитирован, но механизмы (2) - (4) по-прежнему считаются правдоподобными, несмотря на небольшое количество доказательств наличия

ориентированной сетки или различий между поверхностными и сердцевинными свойствами волокна. В нашем случае, падение механических свойств нитей может быть объяснено и удалением замасливателя. Замасливатель при таком нагружении может выступать в качестве своеобразной матрицы, позволяющей перераспределять нагрузку по стеклянным волокнам. После его удаления волокна начинают нагружаться неравномерно, что приводит к постепенному, но очень быстрому разрушению отдельных филаментов и прочность нитей сильно падает.

Было отмечено, что аппретирующие составы на большом ассортименте коммерческих продуктов из стекловолокна от различных поставщиков могут быть удалены методом термической обработки в диапазоне температур 200-400 °С [125][126][127][128]. Так как покрытие на стекловолокне, использованном в данной работе, представляет собой аппрет на парафиновой основе с относительно низкой температурой деструкции (370 °С), а температура формования композитов составляет 340 °С и 350 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно, были выбраны три температуры (300, 350 и 400 °С) термической обработки волокон, для определения наиболее эффективной температуры для удаления аппрета, которая не будет оказывать существенного негативного влияния на прочность волокон. На рисунке 3.1 показано влияние температуры предварительного нагрева тканей, на прочность композитов на основе ПЭС при изгибе. Композиты были приготовлены методом термического прессования пропитанных тканей при соотношении волокно/полимер 50/50 масс.%. В случае термообработки тканей при температуре 300 °С, судя по всему, наблюдается лишь частичное удаление аппрета, что оказывает негативное влияние на адгезию между волокнами и полимером, поэтому деформация разрушения была меньше, чем в образцах, армированных тканями с температурой предварительного нагрева 350 °С, в то время как образцы, армированные волокнами после нагрева при температуре 400 °С показывают наименьшие значения прочности и деформации при разрушении, что обусловлено снижением прочности волокон при более высокой

температуре предварительного нагрева [53][129]. Видно, что прочность на изгиб выше в случае температуры предварительного нагрева СВ 350 °С (501 МПа) по сравнению с 300 °С (450 МПа) и 400 °С (440 МПа). Эта тенденция совпадает с результатами многих исследований [130][131] которые изучали влияние нагрева стекловолокна, результаты показали, что если волокна нагреваются выше 400 °С, их прочность быстро падает. Учитывая эти результаты, в дальнейших исследованиях в данной работе использовались СВ, предварительно нагретые при 350 °С.

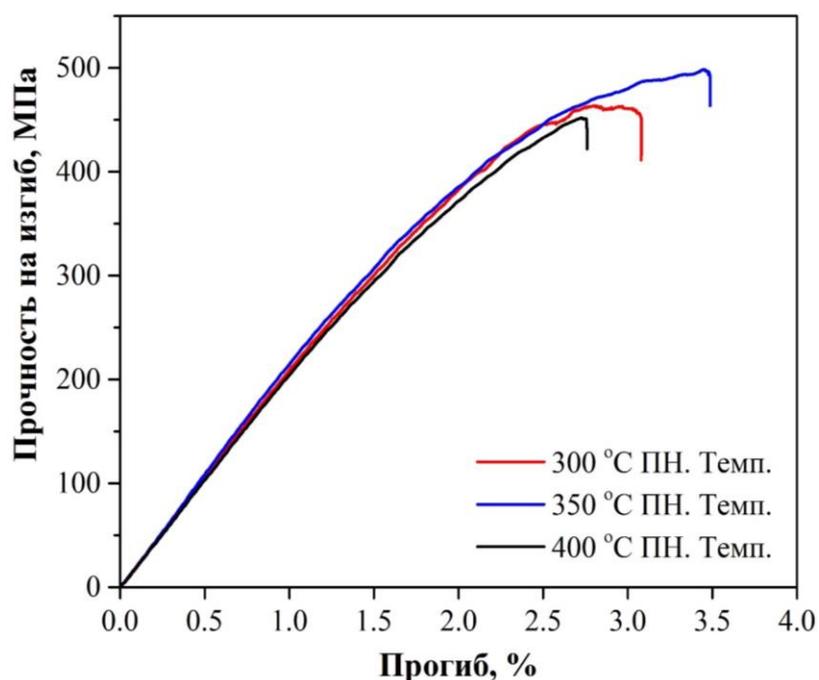


Рисунок 3.1 - Прочность на изгиб композитов ПЭС/СВ 50/50 масс. % с различными температурами предварительного нагрева волокна

3.2 Анализ морфологии поверхности стеклотканей

На рис. 3.2 показаны снимки СЭМ поверхности разрушения композитов, армированных необработанными и термообработанными стеклянными волокнами. Поверхность исходных СВ (рис. 3.2а) была гладкой после разрушения, что является

показателем плохого межфазного взаимодействия между матричным полимером (ПСФ и ПЭС) и армирующим веществом (стеклоткань). Это может быть связано с деградацией аппрета в процессе получения композитов при температуре 340-350 °С, что уменьшило возможность ковалентной связи между полимером и гидроксильной группой на поверхности волокон, как показано на рисунке 3.3.

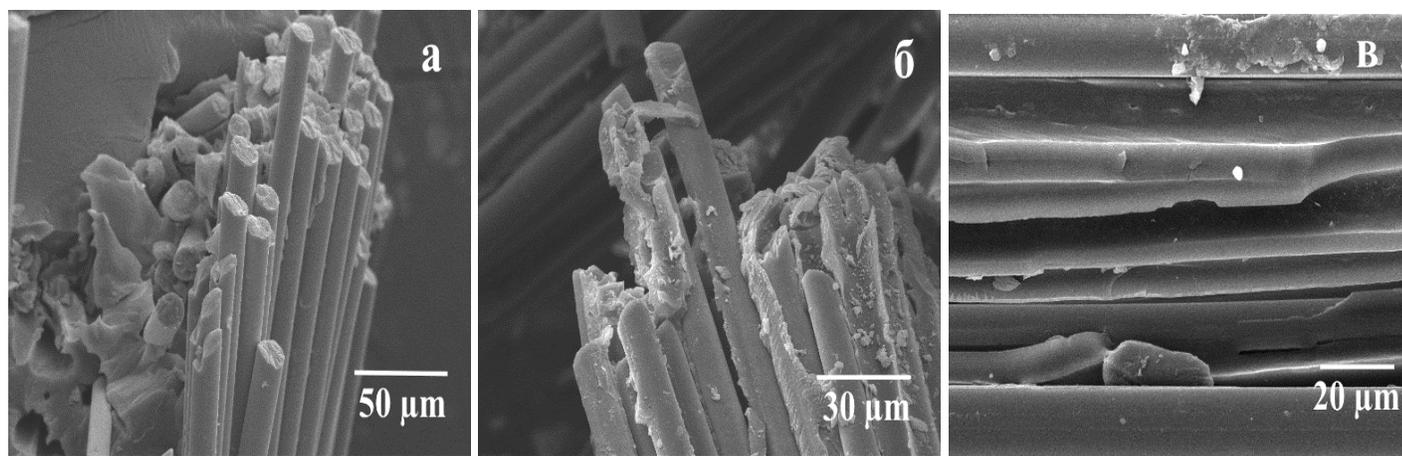


Рисунок 3.2 - Морфология поверхностей разрушения композитов, армированных исходными (а), (б) предварительно нагретыми и (в) силанизированными стеклотканями

На рисунке 3.2б показано, что на поверхности термически обработанных волокон присутствуют прилипшие к поверхности волокон частицы полимера. Их наличие связано с образованием полимерных мостиков между матрицей и волокнами, что является показателем хорошей адгезии в полученном композите. Этому улучшению межфазной адгезии способствовало удаление покрытия с поверхности стекловолокна, который может препятствовать взаимодействию между полимером и тканью, а его удаление увеличило ожидаемые места сцепления на поверхности волокон. Экспериментально установлено, что оптимальным режимом термической обработки исследуемых СВ для удаления аппретирующего

состава, с точки зрения прочности получаемых композитов, является нагрев до 350 °С с выдержкой в течение 1 часа.

После химической обработки на поверхности волокон образовались олигомерные силоксановые цепи (светлые частицы на рис. 3.2 в). Образование таких цепей действует как дополнительные участки поверхности, контактирующие с полимером и создающие больше мостиков связи. Первоначально силановые связующие агенты взаимодействуют с поверхностью стекла посредством водородной связи с гидроксильными группами поверхности стекла. Впоследствии образуются сети силоксановых связей, создающие на поверхности взаимопроникающую сеть (ВПС), которая может диффундировать в матрицу во время изготовления композита.

3.3 Анализ химической структуры

3.3.1 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Для изучения влияния обработки СВ на химическую структуру стекловолокна её поверхность была исследована методом ИК-Фурье спектроскопии, результаты показаны на рисунке 3.3. Поскольку пик, соответствующий оксиду кремния ($1100-900\text{ см}^{-1}$), в стекловолокне является наиболее интенсивным, он перекрывает все возможные пики при волновых числах менее 1200 см^{-1} [132]. Так как в случае исследуемых стеклянных волокон аппретирующий состав имеет парафиновую основу, в спектрах исходных СВ наблюдаются пики в районе $2969-2831\text{ см}^{-1}$, что соответствует наличию колебаний С-Н связи у CH , CH_2 и CH_3 групп. В спектрах термообработанного стекловолокна не наблюдалось никаких пиков до 2200 см^{-1} , то есть аппрет в результате термообработки был удален.

ИК-Фурье спектроскопия подтвердила наличие полисилоксановых молекулярных цепей, которые создают активные NH_2 функциональные группы на

поверхности СВ после химической обработки силанами. Эти аминные N-H участки силанированных СВ можно заметить при увеличении диапазона 3500-3300 см^{-1} , как показано на врезке к рисунку 3.3. На ИК-Фурье спектрах можно обнаружить пики при 2959-2842 см^{-1} , соответствующие колебаниям C-H связи у CH , CH_2 , и CH_3 групп, относящиеся к группе CH_2 в составе силанов. Колебательный пик O-C-O хорошо различим при 2170 - 2110 см^{-1} . Пик при 1240 см^{-1} относится к асимметричному колебанию связей -Si-O-Si- и/или -Si-O-C-, которые имеют достаточно сильное поглощение, чтобы затруднить обнаружение других пиков в этом диапазоне. Пик при 920 см^{-1} соответствует асимметричному колебанию связи -Si-C-. Результаты ИК-Фурье спектроскопии согласуются с результатами СЭМ при оценке изменений, происходящих на поверхности СВ при термической и химической обработках [23][30][111].

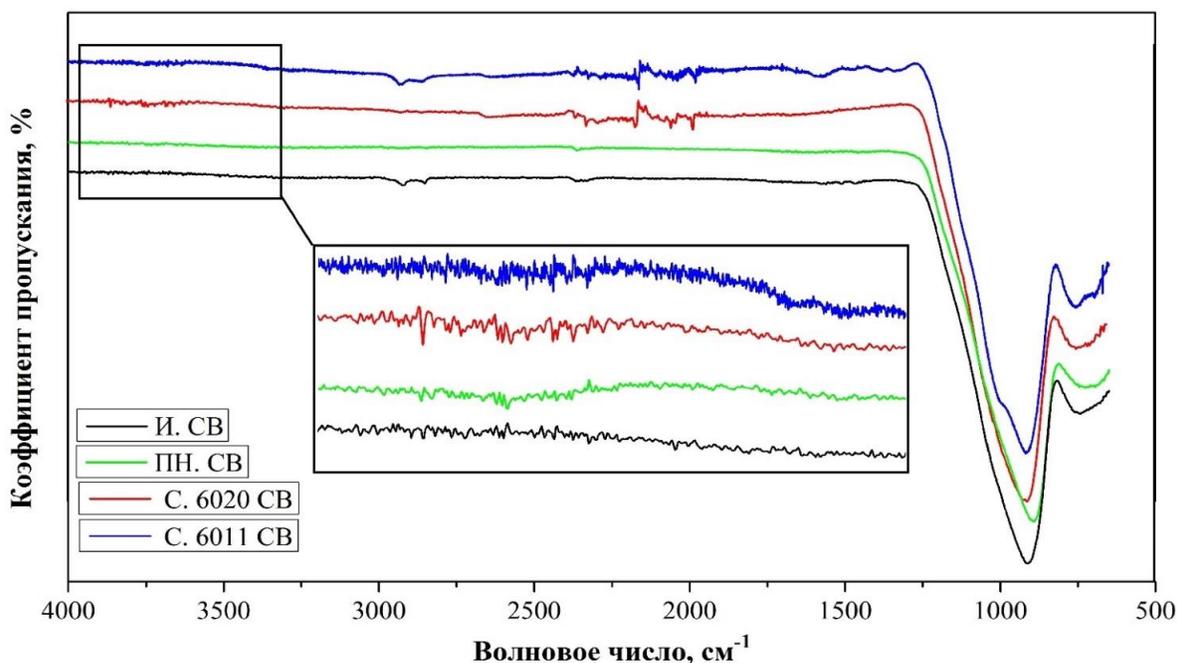


Рисунок 3.3 - ИК спектры исходной, предварительно нагретой и силанизированной поверхности стекловолокна

3.3.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Для более подробного исследования влияния обработок на химический состав поверхности СВ были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рисунке 3.4 представлены РФЭС спектры исходных, термообработанных и силанированных стекловолокон. На поверхности исходной стекловолокна наблюдаются кремний, углерод и кислород, как показано на рисунке 3.4. Кроме того, был обнаружен углерод, входящий в состав органического аппрета. Кальций и натрий являются компонентами неорганического стекловолокна, присутствие этих элементов в спектрах РФЭС говорит о том, что толщина аппрета составляет менее 10 нм (глубина зондирования РФЭС).

Было установлено, что термическая обработка приводит к заметному изменению элементного состава поверхности тканей. В исследуемых волокнах аппрет, нанесенный на поверхность СВ при производстве, имеет парафиновую основу. В исходном СВ было обнаружено достаточно высокое содержание углерода (73,54 ат. %). Термическая обработка стекловолокна приводит к снижению концентрации углерода на поверхности до 60,32 ат. %. В то же время концентрация кислорода увеличилась с 15,11 до 18,72 ат. %, что вызвано неполным удалением аппретирующего состава при температуре обработки (350 °С). Предположительно, часть аппрета не деградировала до конца и превратилась в оксиды. Для анализа области C1s был использован спектр высокого разрешения, показанный на рисунке 3.5. Каждый спектр был разделен на множество субспектров, что позволило определить точное содержание различных функциональных групп на поверхности СВ. C1s спектр поверхности исходных волокон в основном соответствует парафиновому аппрету, что типично для СВ. После термической обработки было обнаружено резкое изменение формы спектра C1s, интенсивность пика C-C/C-H уменьшилась при значительном увеличении пиков C-O и C-OH/C=O. Кроме того,

содержание кремния на поверхности увеличилось, что указывает на то, что аппретирующее покрытие было в значительной степени удалено с поверхности стекловолокна во время термической обработки, что подтверждает эффективность этого метода для удаления компонентов аппрета [27][49].

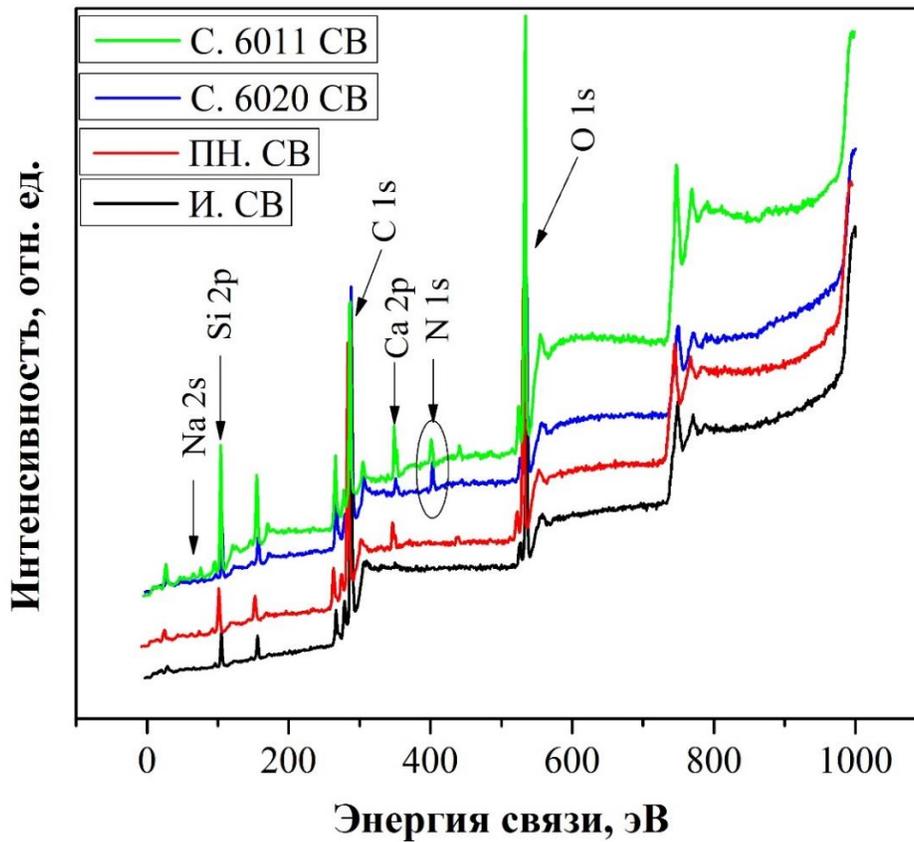


Рисунок 3.4- Спектры РФЭС исходной, предварительно нагретой и силанизированной поверхности стекловолокна

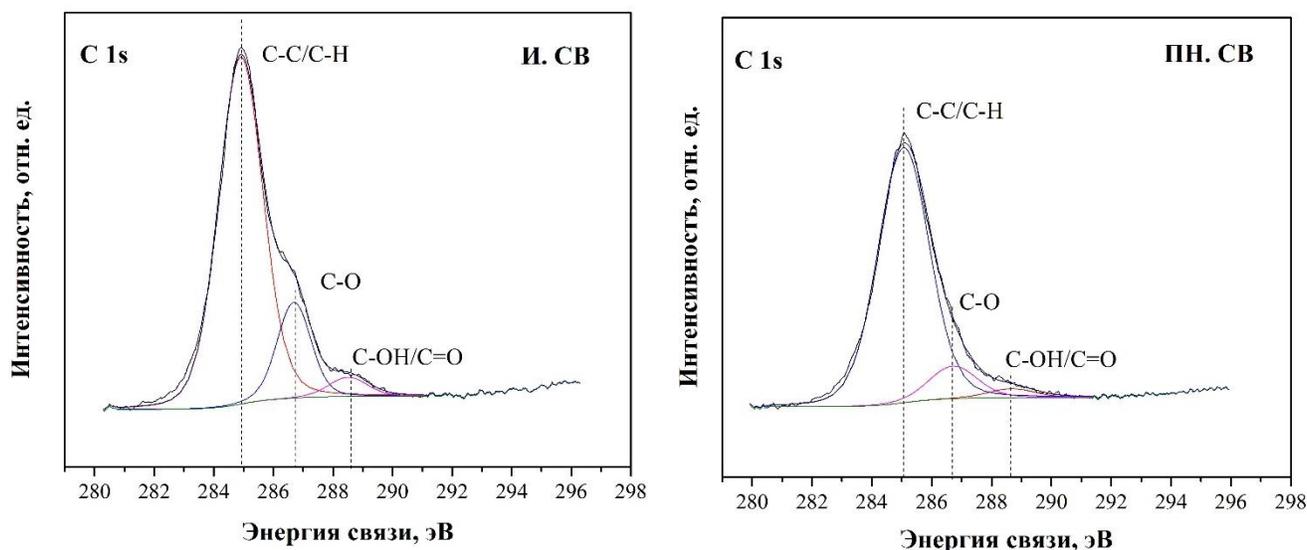


Рисунок 3.5- Рентгеновские спектры высокого разрешения C1s исходной и предварительно нагретой поверхности стекловолкна

Ожидалось, что химический состав поверхности стекловолкна изменится после химической обработки силанами. Отчетливый пик N(1s) при 400,23-402 эВ для обработанных аminosиланом СВ указывает на хорошую адгезию аminosилановых связующих к поверхности СВ. Увеличение содержания углерода в силанированных СВ было обусловлено связями CH_2 , содержание которые в силане 6020 выше, чем в силане 6011. Увеличение содержания Si обусловлено химической связью между СВ и силанами, то есть в присутствии силанов на поверхности СВ происходит формирование связей Si-O-Si. Содержание Si было ниже в СВ, силанированных силаном 6020, поскольку более длинные CH_2 цепочки силана 6020 перекрывают Si, который расположен на поверхности волокон. Представленные на рисунке 3.5 спектры 1s позволяют выявить особенности химических связей, образуемых силанами 6020 и 6011 на поверхности СВ. Было выявлено два пика химической связи с участием протонированных аминогрупп с высокой энергией связи и непротонированных аминогрупп с низкой энергией связи. Образование протонированной аминогруппы при 402 эВ обусловлено реакцией между полярными группами NH/NH_2 , присутствующими в силанах, и группами

ОН, присутствующими на поверхности СВ, в результате чего образуются функциональные группы $\text{NH}^+/\text{NH}_2^+$. Окружающие ОН группы ограничивали подвижность этих протонированных аминов и, следовательно, их способность реагировать с полимерной матрицей. В случае силана 6020 большинство аминных групп находилось в протонированном состоянии (пик при 402 эВ), в этом случае их было больше, чем непротонированных аминных групп (пик при 400,23 эВ), представляющих собой свободные аминогруппы, ориентированные в направлении от поверхности СВ, то есть для этого силана большинство аминогрупп вступили в реакцию с СВ. Напротив, в СВ, обработанных силаном 6011, было обнаружено большое количество непротонированного амина, то есть в этом случае на поверхности СВ присутствует много свободных аминогрупп. Эти свободные аминогруппы способны легко реагировать с функциональными группами полимерной матрицы, поскольку они не ингибируются окружающими полярными молекулами. Это объясняет выявленный исследованиями физико-механических и теплофизических характеристик композитов существенно более высокий, чем для силана 6020, положительный эффект обработки СВ силаном 6011.

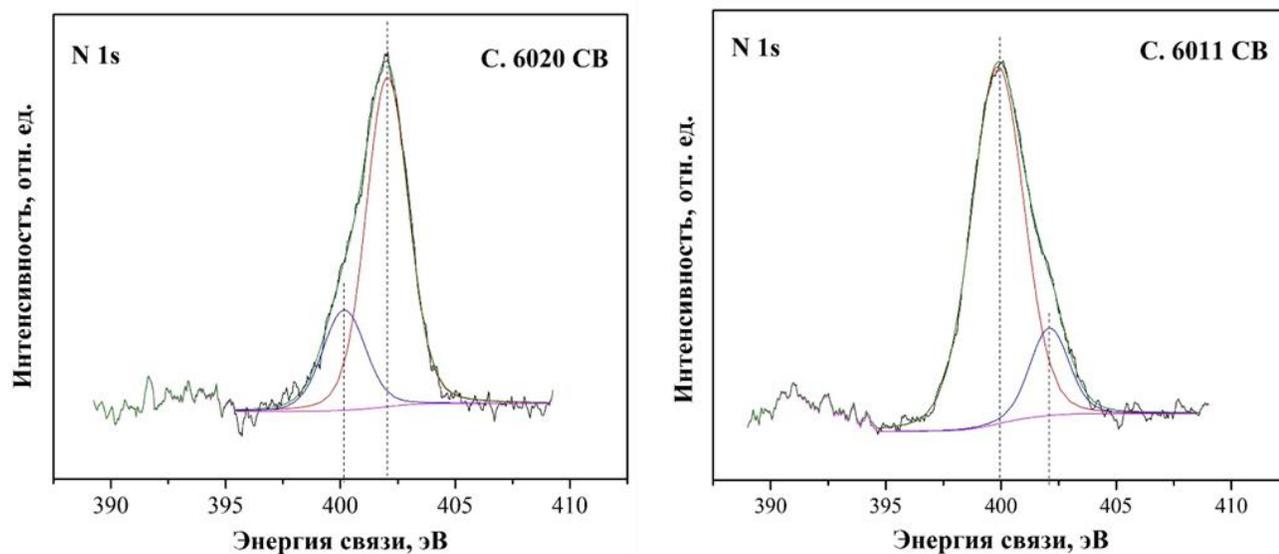


Рисунок 3.5 - Рентгеновские спектры высокого разрешения N1s стекловолокна после обработки силанами 6020 и 6011

3.4 Выбор способа формирования композитов

Для определения оптимального метода получения композиционных образцов были предприняты работы по получению композитов различными способами (маршрутами):

- 1) Совместное компактирование порошка полимера с исходными стеклотканями (пропитка стекловолокна расплавом полимера);
- 2) Совместное компактирование порошка полимера с термообработанными стеклотканями (пропитка стекловолокна расплавом полимера);
- 3) Формирование композита с исходными стеклотканями по растворной методике;
- 4) Формирование композита с термообработанными стеклотканями по растворной методике.

Для этих работ был использован порошок полиэфирсульфона. Полученные образцы сравнивались между собой по физико-механическим характеристикам, а именно, были проведены исследования прочности при изгибе композитов на основе ПЭС. Соотношение полимера к волокну было одинаковым для всех выбранных способов и составляло 50/50 масс.%. Температура предварительного нагрева СВ составила 350 °С. На рисунке 3.6 представлено влияние способа изготовления на прочность при изгибе полученных композитов. Как видно, наибольшее значение прочности при изгибе наблюдалось для образца, полученного путем пропитки раствором ПЭС предварительно нагретых стеклотканей, прочность при изгибе этого композита составила 501 МПа, что значительно выше значений 103, 148, 417 МПа для образцов, полученных пропиткой расплавом исходных и термообработанных тканей, и пропитанных расплавом исходных тканей, соответственно. Это обуславливается тем, что слишком высокая вязкость расплава полимера не позволяет равномерно и однородно пропитать используемые волокна. Полимер не проникает между отдельными филаментами, возникают пустоты и разрывы, к тому же нарушается геометрия ткани. В результате образуются макро и

микродефекты структуры, и механические свойства таких композитов невысоки, матрица не способна перераспределять нагрузку по волокнам, что сильно нивелирует эффект армирования.

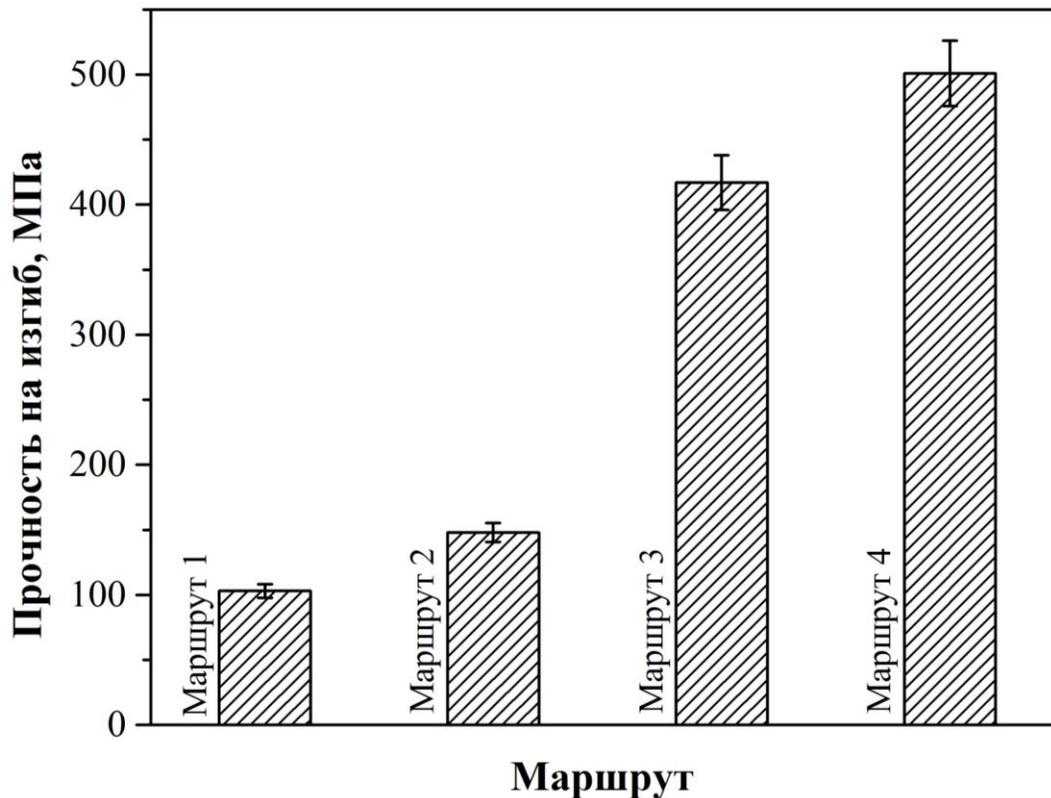


Рисунок 3.6 - Прочность на изгиб композитов из ПЭС (50/50%, температура предварительного нагрева 350 °С) с различными маршрутами формирования

Переход от расплавной пропитки стекловолокна к растворной (способы 3 и 4) сопровождается значительным ростом прочности при изгибе полученных композитов. Исходя из этого, можно сделать вывод, что использование раствора ПЭС обеспечивает хорошую пропитку тканей, за счет улучшения смачиваемости и адсорбции, что приводит к образованию прочной межфазной границы раздела, что сопровождается ростом значений прочности при изгибе.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК СТЕКЛОВОЛОКНА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Согласно результатам, представленным в предыдущей главе, термическая и химическая обработки оказывают положительное влияние на поверхность тканей. Силановые связующие были успешно использованы для химической обработки поверхности стеклотканей, было исследовано влияние термической и химической обработки на морфологический и химический состав поверхности. Основной целью данной главы является исследование влияния межфазного взаимодействия стекловолокна и полимерной матрицы на механические и термомеханические характеристики композитов на основе ПСФ и ПЭС.

4.1 Характеристика композитов

Для оценки изменений в полимере в процессе получения композитов были проведены исследования методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 4.1а показаны ИК спектры исходного порошка ПЭС, неармированного ПЭС после термопрессования из порошка, и неармированного ПЭС после термопрессования раствора (с удаленным растворителем, сушка при 150 °С в течение 5 часов). Представленные результаты свидетельствуют о том, что основное изменение в ИК спектрах данных образцов заключалось в изменении интенсивности пиков $C = O$ (1678–1683) cm^{-1} . Было обнаружено, что интенсивность данного пика увеличивается после термопрессования, что является следствием частичного окисления полимера при нагреве. При использовании ПЭС в форме раствора интенсивность данного пика еще выше,

что может быть обусловлено как присутствием небольшого количества остаточного растворителя, так и чуть более интенсивным окислением полимера из-за наличия растворителя. На рисунке 4.1б показаны ИК-Фурье-спектры композитов с различным соотношением полимера к волокну (50/50, 60/40 и 70/30%). Образец 50/50 показывает максимальную интенсивность пика $C=O$, а образец 70/30 – минимальную. Это объясняется тем, что чем больше полимера в конечном композите, тем больше в нем остаточного растворителя и тем больше интенсивность пика $C=O$.

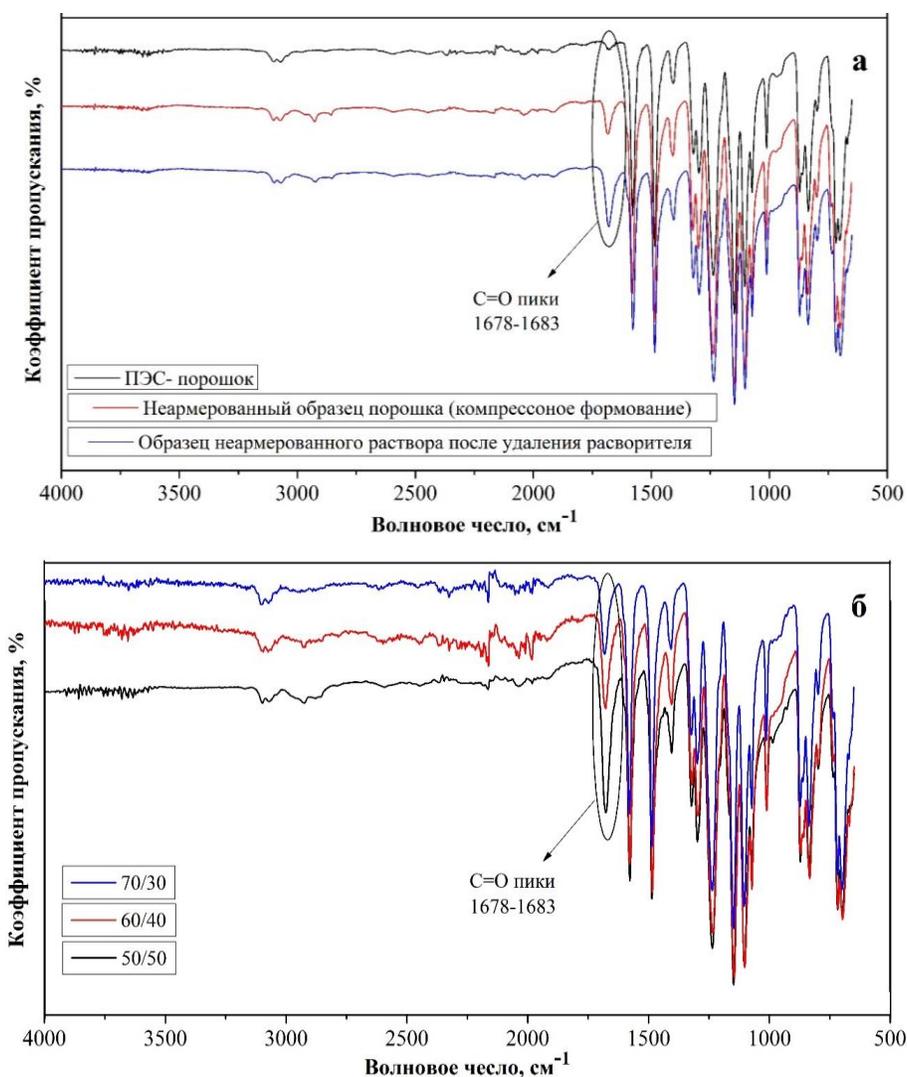


Рисунок 4.1- ИК-спектры для для ПЭС после различных обработок (а) и композитов ПЭС/стекловолокно с различным соотношением компонентов (б)

Для исследования изменения химической структуры на различных этапах производства композитов на рисунке 4.2 показаны ИК-Фурье спектры для исходного ПСФ и композитов на основе ПСФ, армированного исходным и предварительно нагретым СВ при массовом соотношении 50/50. В спектрах исходного ПСФ наблюдается пик в диапазоне 3000-3100 см^{-1} , характерный для С-Нсвязи. Пики при 2800 и 3000 см^{-1} относились к симметричным и асимметричным колебаниям связей CH_3 и CH_2 . Углеродным связям С-С в кольце отвечают пики при 1401, 1501 и 1586 см^{-1} . Растягивающие колебания асимметричной полосы $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ возникали при 1292 и 1325 см^{-1} , а пик при 1232 см^{-1} относился к растягивающим колебаниям связи С-О. Растяжение симметричных полос $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ наблюдалось при 1140 и 1168 см^{-1} , а на арильную группу указывал пик 1019 см^{-1} [109][133][134].

В ИК-спектрах композитов на основе ПСФ можно выделить некоторые различия, по сравнению с неармированным ПСФ. В спектрах композитов четко проявилась полоса $\text{C}=\text{O}$, что объясняется присутствием некоторого количества остаточного растворителя [30]. Амплитуда этого пика была сильнее в спектрах, относящихся к ПСФ, армированному предварительно нагретым СВ, из-за окисления аппрета на поверхности волокон в процессе предварительного нагрева. В случае композитов, содержащих предварительно нагретые СВ, интенсивность пиков между 2800 и 3000 см^{-1} , относящихся к симметричным и асимметричным колебаниям связей CH_3 и CH_2 , уменьшается, что является результатом удаления аппрета с поверхности СВ. На основании данных, полученных с помощью ИКС, можно отметить, что спектр, характерный для композита, был очень похож на спектр ПСФ, за исключением некоторых новых пиков из-за присутствия остаточного растворителя и эффекта удаления покрытия СВ.

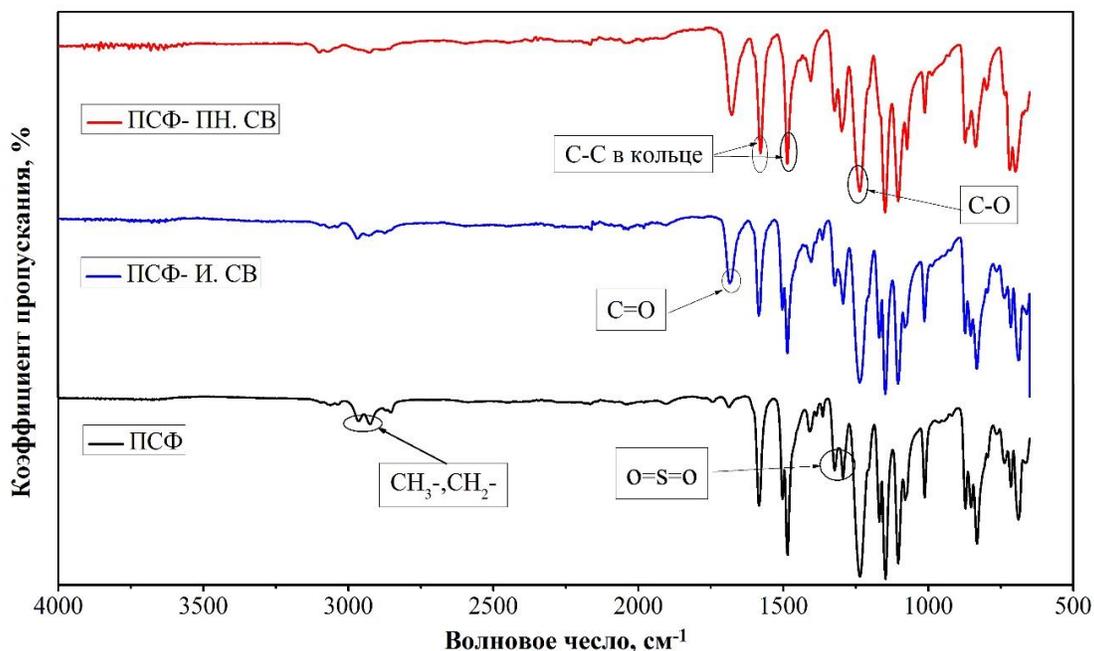


Рисунок 4.2- ИК-Фурье спектры для исходного ПСФ и композитов на основе ПСФ, армированных исходным и предварительно нагретыми СВ

4.2 Влияние соотношения волокна и полимера на морфологию композитов

Морфология поверхности разрушения композитов, армированных СВ после термической обработки с различным массовым соотношением волокно/полимер была охарактеризована с помощью СЭМ. На рисунке 4.3 показана морфология поверхности разрушения композитов на основе ПСФ армированных исходными и предварительно нагретыми волокнами. В случае композитов 50/50, армированных исходными волокнами (рис. 4.3а), наблюдалось явление вытягивания волокон из объема полимерной матрицы, что указывает на недостаточный уровень межфазного взаимодействия на границе раздела ПСФ/СВ. Предварительный нагрев привел к улучшению адгезии на границе раздела (рис. 4.3б), что подтверждается образованием

большого количества частиц ПСФ, прилипших к поверхности волокна. Из-за присутствия некоторого количества остаточного растворителя, который не был удален в процессе сушки перед термопрессованием, в композитах 50/50 (рис. 4.3б), можно наблюдать некоторую пористость. Испарение растворителя может приводить к образованию пор во время процесса компактирования образцов. Термическая обработка и удаление аппрета с поверхности волокон позволяет улучшить межфазное взаимодействие между полимером и волокнами. На поверхности волокон обнаруживается значительное количество остаточного полимера, при этом часть волокон практически полностью покрыта полимером. Как видно на рисунке 4.3д, композиты 70/30, армированные термообработанными волокнами, проявляют хрупкий характер излома, что обуславливается образованием прочной границы раздела между волокном и полимером. Кроме того, наблюдается улучшение распределения полимера по объему композита, что связано с лучшей смачиваемостью поверхности волокон. Как будет показано далее, увеличение прочности межфазного взаимодействия за счет предварительной термической обработки стеклянных волокон приводит к более высоким значениям механических и теплофизических свойства полученных композитов.

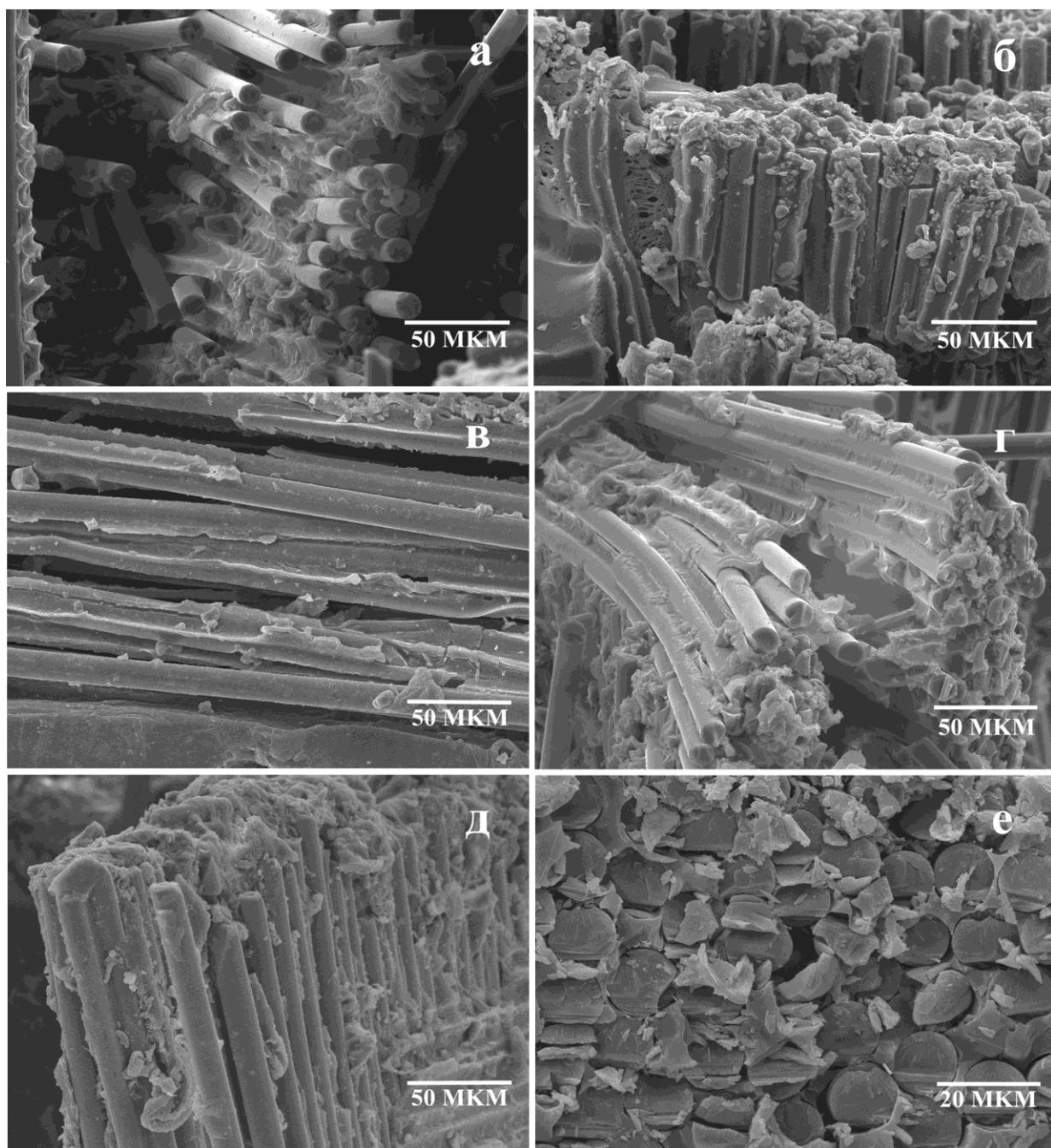


Рисунок 4.3 - СЭМ поверхностей излома композитов на основе ПСФ 50/50 (а, б), 60/40 (в, г) и 70/30 (д, е), армированных исходными (а, в, д) и термообработанными (б, г, е) волокнами

Аналогичное поведение было обнаружено и для композитов на основе ПЭС. СЭМ изображения поверхностей разрушения композитов на основе ПЭС, армированных исходными и предварительно нагретыми СВ, показаны на рисунке 4.4. Предварительный нагрев волокон обеспечил хорошую пропитку в образце 50/50, как показано на рисунке 4.4б, по сравнению с образцом 50/50, армированным исходными СВ (рисунок 4.4а). Большое количество частиц ПЭС на поверхности предварительно нагретых волокон говорит о хорошем взаимодействии между волокном и полимером, в то время как небольшое количество частиц ПЭС на поверхности исходных волокон указывает на плохую адгезию. Композиты 60/40, армированные исходными волокнами (рисунок 4.4в), демонстрируют хорошее распределение частиц ПЭС на поверхности стекловолокна, эти частицы увеличились в количестве и размере в случае композитов 60/40 с предварительно нагретыми волокнами (рисунок 4.4г). Это улучшение произошло из-за образования прочной поверхности раздела фаз вследствие удаления аппрета (в случае использования предварительно нагретых СВ). Однако количество частиц ПЭС на поверхности уменьшается в случае композитов 70/30, армированных предварительно нагретыми волокнами, как показано на рисунке 4.5е, но при этом все еще обеспечивается равномерная пропитка тканей полимером по всему объему образца. Напротив, в композитах, армированных исходным стекловолокном 70/30 (рис. 4.4д), наблюдалась плохая адгезия, что проявлялось в виде явления вытягивания волокон из полимерной матрицы.

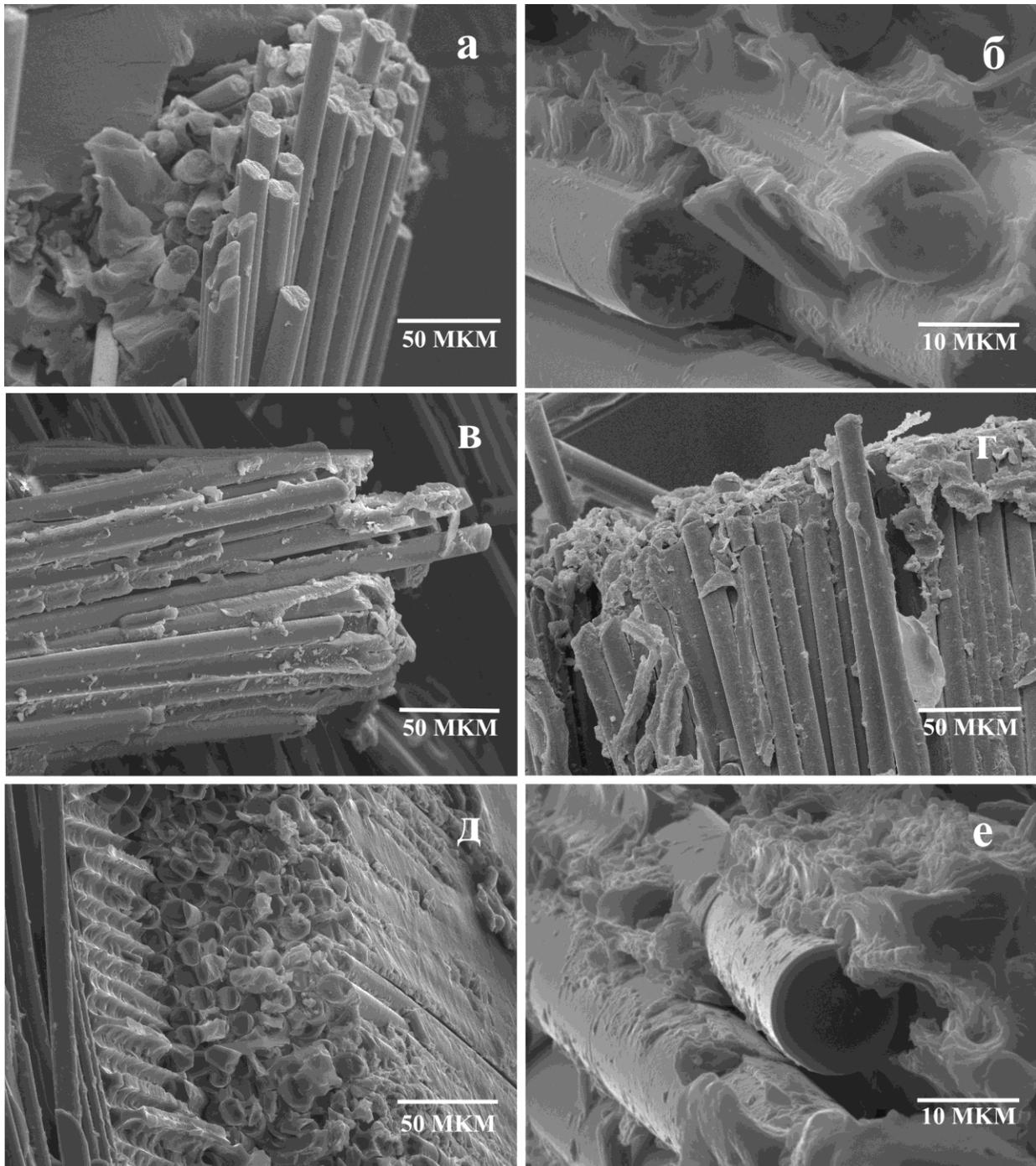


Рисунок 4.4-СЭМ изображения поверхностей разрушения при изгибе композитов на основе ПЭС 50/50 (а,б), 60/40 (в,г) и 70/30 (д,е), армированных исходными (а,в,д) и предварительно нагретыми (б,г,е) СВ

4.3 Механические и термомеханические характеристики

Механические и теплофизические характеристики композитов на основе ПСФ и ПЭС были исследованы в двух последовательных аспектах. Первый - это эффект от удаления аппрета с поверхности стеклоткани перед ее использованием путем термической обработки, а второй - эффект от химической обработки с использованием двух типов силанов.

4.3.1 Влияние обработки на механические характеристики

4.3.1.1 Межфазные свойства

Прочность при межслоевом сдвиге (ILSS) является важным показателем межфазного взаимодействия между волокном и полимером. Испытания на сдвиг были проведены для композитов, армированных исходными и обработанными стекловолокнами. На рисунке 4.5 показаны значения ILSS для композитов, армированных исходными, предварительно термически обработанными и силанированными стекловолокнами с различным соотношением волокна к полимеру. Значения ILSS для композита, армированного исходными СВ, невысоки и практически не зависят от соотношения волокно/полимер в композите. Такое поведение объясняется слабой адгезией между полимером и СВ из-за деградации аппрета на парафиновой основе в процессе термопрессования, как показано на рисунке 4.6а. Это подтверждается и морфологией поверхности разрушения композита с исходными СВ, показанной на рисунке 4.7а; видно, что при разрушении композита происходит вырывание СВ из объема полимерной матрицы, что указывает на слабую адгезию в композитах с исходными СВ и объясняет низкие значения механических свойств при растяжении и изгибе для

композитов, армированных исходными СВ. После того, как аппрет был удален путем термической обработки волокон, композиты с предварительно термически обработанными СВ показали увеличение прочности на сдвиг до значений 49,5 и 57 МПа для композитов ПСФ70/30 и ПЭС 70/30, соответственно. Улучшение межфазного взаимодействия при термообработке можно объяснить увеличением способности полимера создавать прочные ковалентные связи с обработанной поверхностью СВ после удаления покрытия, как показано на рисунке 4.6б, препятствующего адгезии, в дополнение к улучшению физической адгезии полимера к стекловолокну [23][135]. Улучшение адгезии матрицы к поверхности предварительно термически обработанных СВ подтверждается микрофотографией на рисунке 4.7б. После химической обработки СВ силанами для композитов наблюдалось дальнейшее увеличение значений ILSS. Композиты на основе ПСФ (70/30) показали ILSS 56,1 и 64 МПа для СВ, модифицированных силанами 6020 и 6011, соответственно, ILSS для композитов на основе ПЭС составила 65 и 69,7 МПа при той же степени наполнения волокном. Прирост ILSS обусловлен химической связью, обусловленной образованием межмолекулярной водородной связи между компонентами, помимо физической связи, образующейся за счет взаимопроникающей сетки (ВПС) на границе раздела фаз(рисунке 4.6в), которая проявляется в виде микрообъемов полимерной матрицы, сформированной на поверхности СВ, как показано на рисунке 4.7в и г. Таким образом, формирующиеся на поверхности СВ в результате силанирования аминные группы образуют межмолекулярную водородную связь с полимерной матрицей, тем самым повышая прочность межфазного взаимодействия. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что силан 6011 обладает большим числом доступных открытых участков связи,

которые могут соединяться с молекулами полимера, по сравнению с силаном 6020.

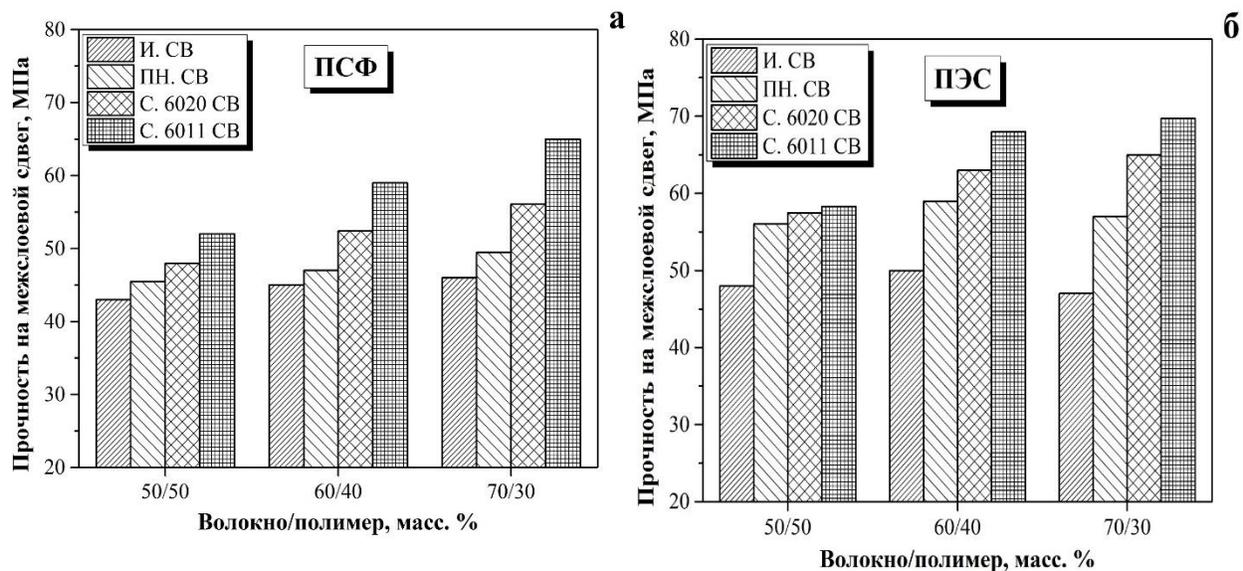


Рисунок 4.5 - Прочность на межслоевой сдвиг композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными волокнами с различным соотношением волокно/полимер.

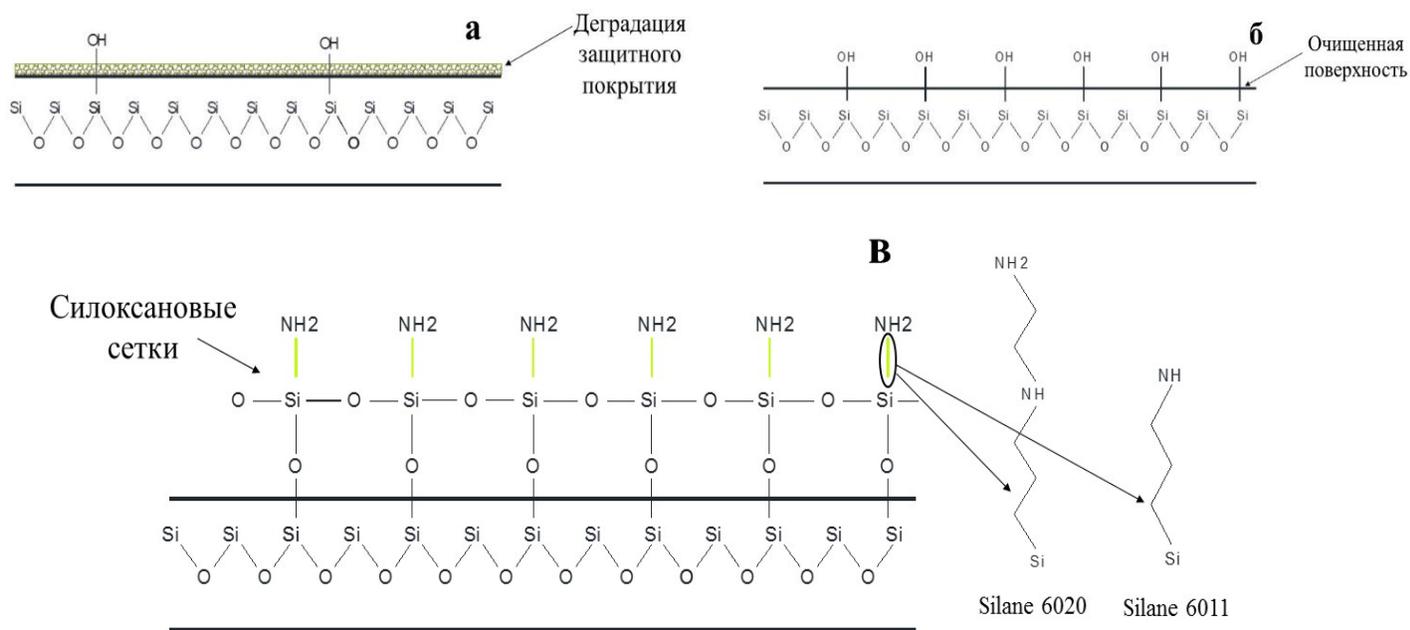


Рисунок 4.6 - Химическая структура поверхности исходных (а), предварительно нагретых (б) и силанированных (в) волокон

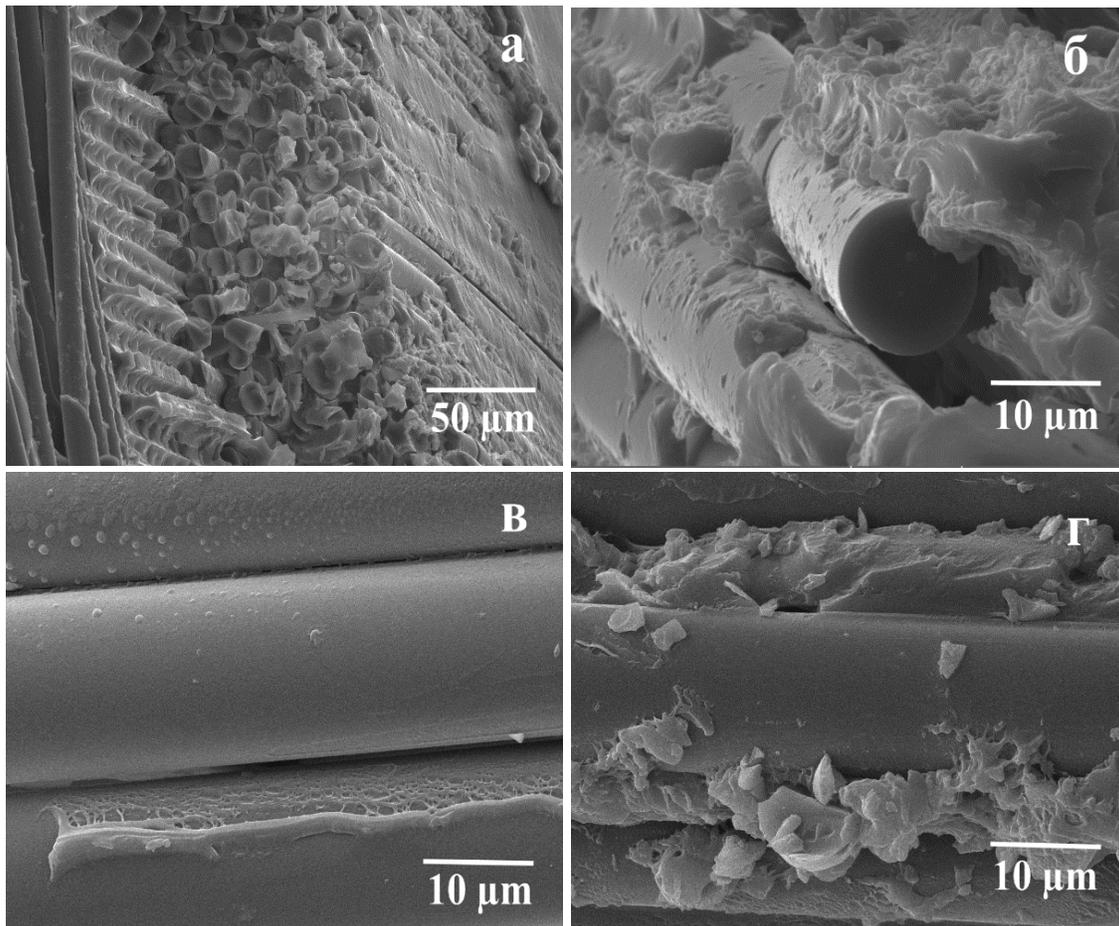


Рисунок 4.7 - Структура (СЭМ) композитов на основе ПЭС с соотношением волокно/полимер 70/30 масс.%, упрочненных исходными (а) предварительно нагретыми (б) и обработанными силаном 6020 (в) и силаном 6011 (г) стекловолокнами

4.3.1.2 Механические свойства при растяжении

Хорошо известно, что в полимерных композитах содержание армирующего наполнителя является одним из основных факторов, влияющих на механические свойства. Содержание волокна сильно влияет на жесткость, прочность и другие эксплуатационные свойства композита. Более высокое

содержание стекловолокна приводит к снижению относительной деформации при разрушении, так как стекловолокну имеет гораздо более высокую жесткость и меньшую пластичность. Значения прочности при растяжении и модуля Юнга композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных исходными и термообработанными СВ с различным массовым соотношением волокна к полимеру приведены на рис. 4.8 и 4.10 (а и б), соответственно. Прочность при растяжении исходных композитов была относительно низкой из-за слабой адгезии между полимером и волокном, как показано на рис. 4.11а. Отслаивание матрицы от волокна из-за слабой адгезии приводит к снижению эффективности передачи нагрузки от матрицы к волокну, что, в свою очередь, приводит к низкой прочности при растяжении. Термическая обработка СВ приводит к значительному увеличению прочности при растяжении по сравнению с композитами, армированными исходными СВ. Это увеличение составило от 7 до 13 % для композитов на основе ПСФ, армированных термообработанными СВ. Максимальный предел прочности при этом достигается у композитов с соотношением волокно/полимер 70/30 и составляет 590 МПа. Для композитов на основе ПЭС рост составил от 10 до 17,8 % и максимальная прочность при растяжении достигала 650 МПа для композитов того же состава, армированных термообработанными СВ.

Кроме того, модуль Юнга увеличился на 11-17 % для композитов на основе ПСФ и на 22-43% для композитов с матрицей из ПЭС. Максимальные значения составили 30 и 33 ГПа для наполненных термообработанным СВ композитов 70/30 ПСФ и ПЭС по сравнению с 26 и 23 ГПа для композитов того же состава, но армированных исходными волокнами. Это можно объяснить тем, что термическая обработка СВ предотвращает отслаивание матрицы от волокна. Высокая адгезия матрицы к термообработанным СВ хорошо видна на представленных на рис. 4.11(б) микрофотографиях

поверхности излома композита, что свидетельствует об улучшении межфазного взаимодействия и значительном повышении эффективности равномерной передачи нагрузки от матрицы к волокну. Следует отметить, что после термической обработки наблюдалось хрупкое разрушение поверхностей композитов. Таким образом, проведенные испытания подтвердили улучшение адгезии на границе волокно-полимер в результате удаления парафинового аппрета путем термической обработки. Причиной такого повышения является усиление взаимодействия между функциональными группами, расположенными на поверхностях СВ и молекулами ПСФ и ПЭС. Взаимодействие между этими функциональными группами способствует реализации двух механизмов усиления адгезии. Первый из этих механизмов - улучшение смачиваемости волокон за счет удаления аппрета, что способствует более однородной пропитке волокон матричным полимером, как показано на рис. 4.11(б). Второй механизм - улучшение физического и химического взаимодействия на границе раздела волокно-полимер, что обеспечивает эффективную передачу нагрузки между матрицей и армирующим волокном.

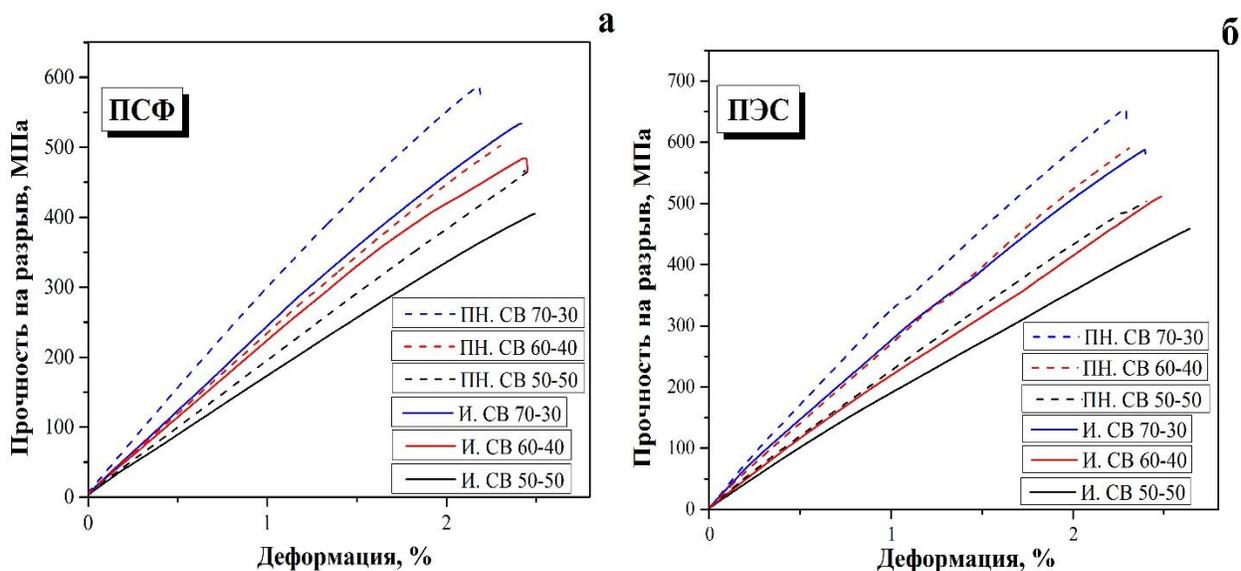


Рисунок - 4.8 Прочность при растяжении композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ с различным соотношением волокна к полимеру

Было показано, что композиты со степенью наполнения стекловолоном 70 масс.% имеют наиболее высокие механические характеристики и наименьшее удлинение при разрыве. На рис. 4.9 (а и б) показаны типичные кривые напряжение-деформация для композитов, армированных исходными, предварительно термообработанными и силанированными стеклотканями со степенью наполнения 70 масс.%. Композиты, армированные силанированными СВ, демонстрируют самую высокую прочность при растяжении. Так, прочность при растяжении для композитов, армированных стекловолокнами, обработанными силанами 6020 и 6011, составила 628 и 680 МПа соответственно, что на 19 и 28 % больше, чем прочность композитов, армированных исходными СВ (530 МПа). Для композитов на основе ПЭС, армированных волокнами, обработанными силанами 6020 и 6011, предел

прочности составил 690 и 735 МПа, соответственно, что на 19 и 27 % больше, чем у композитов, армированных исходными СВ (581 МПа).

Модуль Юнга у композитов на основе ПСФ, армированных волокнами, обработанными силаном 6011, более чем в 1,5 раза выше, чем у композитов с исходными волокнами. Для композитов на основе ПЭС, армированных теми же волокнами, модуль Юнга был примерно в 2 раза выше, чем для композитов, армированных необработанным СВ. Максимальные значения модуля Юнга составили 39,1 и 43,5 ГПа для наполненных обработанными силаном 6011 СВ композитов 70/30 ПСФ и ПЭС, соответственно, при том, что для таких же композитов, наполненных необработанным СВ, модуль Юнга составляет 26 и 23 ГПа, соответственно. Улучшение механических свойств в результате силанирования обусловлено повышением уровня адгезии между компонентами. Как показано на микрофотографиях (рис. 4.10 в и г), силанированные СВ имеют более шероховатую поверхность, кроме того, как было показано выше, на поверхности силанированных СВ присутствуют реакционноспособные нитрильные группы, что благоприятствует межфазному взаимодействию между СВ и полимером. Увеличение адгезии обусловлено различными механизмами, включая увеличение гидрофильности, ковалентную связь и формируемые функциональными группами взаимопроникающие сетки в зависимости от типа используемого силана [49][127][135]. Композиты, армированные обработанными силаном 6011 СВ, продемонстрировали лучшую прочность на разрыв благодаря образованию водородных и ковалентных связей, которые обеспечивают наивысший уровень адгезии среди возможных механизмов улучшения межфазного взаимодействия при модификации силанами. Полученные данные хорошо согласуются с данными по ILSS композитов, армированных силанированным СВ.

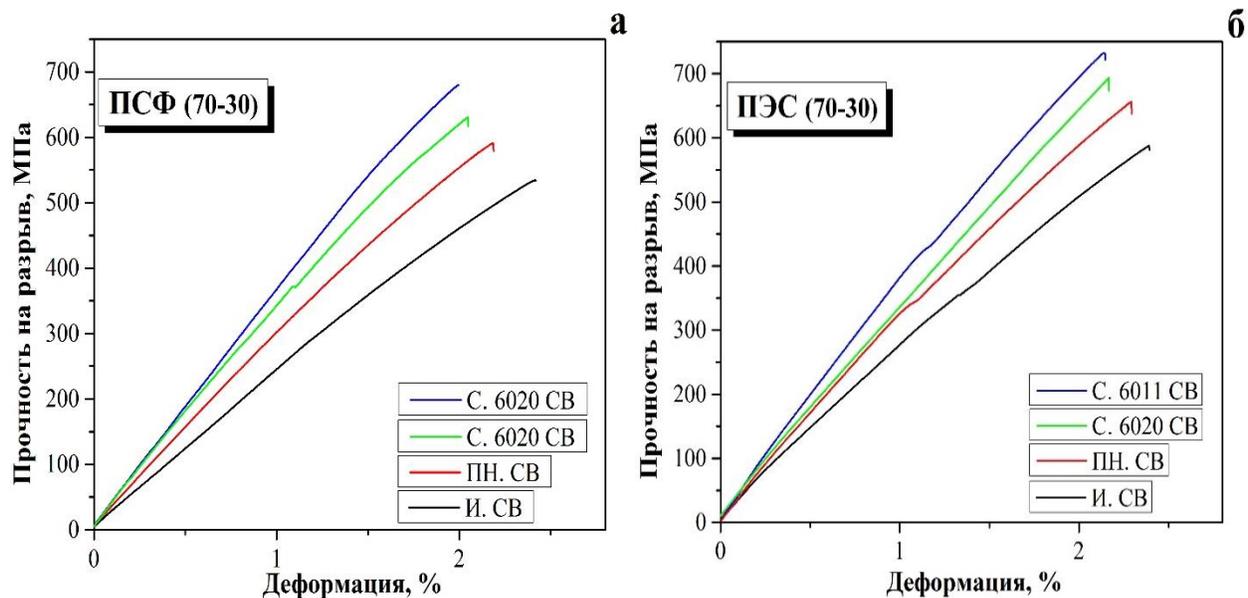


Рисунок 4.9 - Прочность при растяжении композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ, с соотношением волокно/полимер 70/30 масс. %

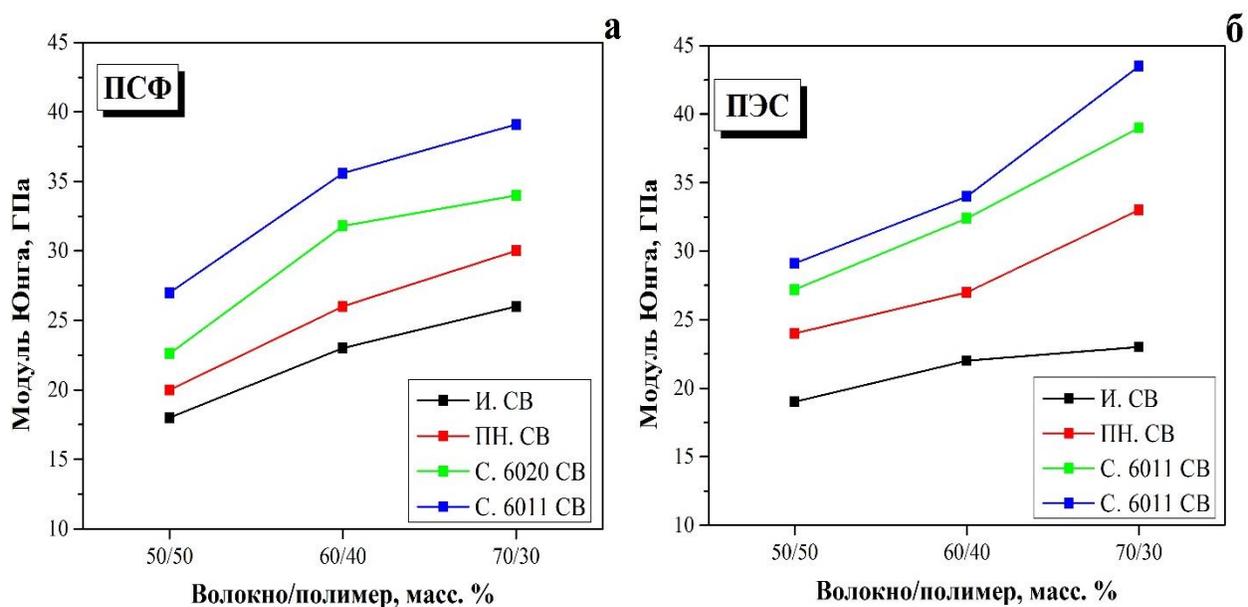


Рисунок 4.10 - Значения модуля Юнга композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ с различным соотношением волокно/полимер

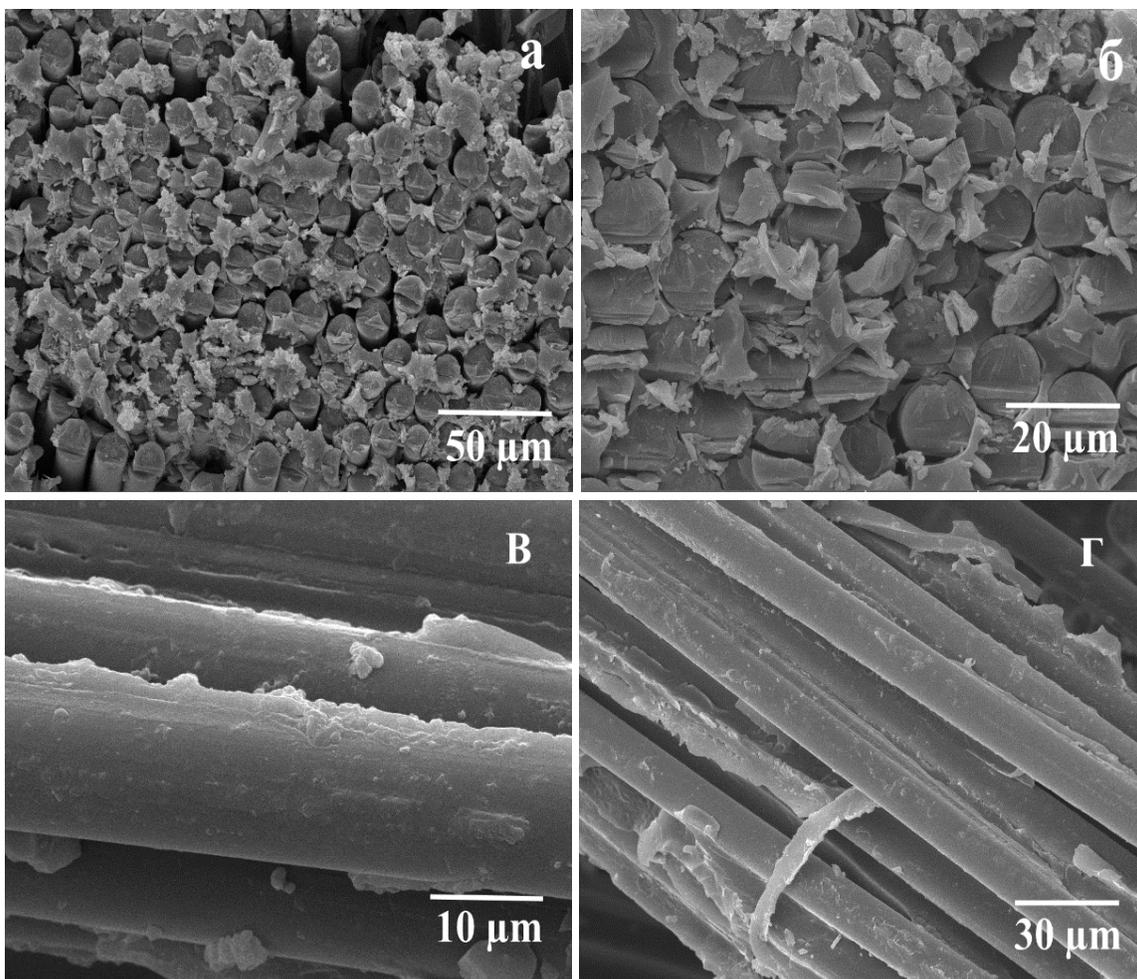


Рисунок 4.11– Структура (СЭМ) композитов на основе /ПСФ с соотношением волокно/полимер 70/30 масс.%, упрочненных исходными (а), предварительно нагретыми (б) и силанированными силаном 6020 (в) и силаном 6011 (г) стекловолокнами

4.3.1.3 Механические свойства при изгибе

Прочность при изгибе часто используется для оценки межфазного взаимодействия в продольном или поперечном направлении волокна. Испытание на изгиб проводилось для оценки жесткости и прочности на изгиб композитов. Сравнение значений прочности при изгибе для композитов на

основе ПСФ и ПЭС, армированными волокнами с различными обработками представлено на рисунке 4.12. Была выявлена тенденция к увеличению прочности при изгибе при использовании термообработанных СВ. Это увеличение для композитов на основе ПСФ, армированных термообработанными волокнами, составило от 19,5 до 22 % по сравнению с композитами, армированными исходными СВ. Максимальная прочность при изгибе составила 550 МПа для композитов 70/30. Для материалов на основе ПЭС, армированных теми же волокнами, рост составил от 18 до 42 %, при этом максимальная прочность так же наблюдалась для композитов со степенью наполнения 70 масс.% и составила 603 МПа. СЭМ-анализ поверхностей разрушения показал образование микрочастиц на поверхности СВ (рис. 4.7б). Их образование может являться свидетельством образования прочных связей между поверхностью СВ и полимером в локальных областях СВ с повышенной реакционной способностью. Испытания на межслоевой сдвиг указывают на то, что прочность этих связей выше, чем у композитов, армированных исходными СВ. Таким образом, использование термообработанного СВ улучшает межфазное взаимодействие между полимером и СВ за счет удаления парафинового аппрета, что сопровождается увеличением механических свойств получаемых композитов.

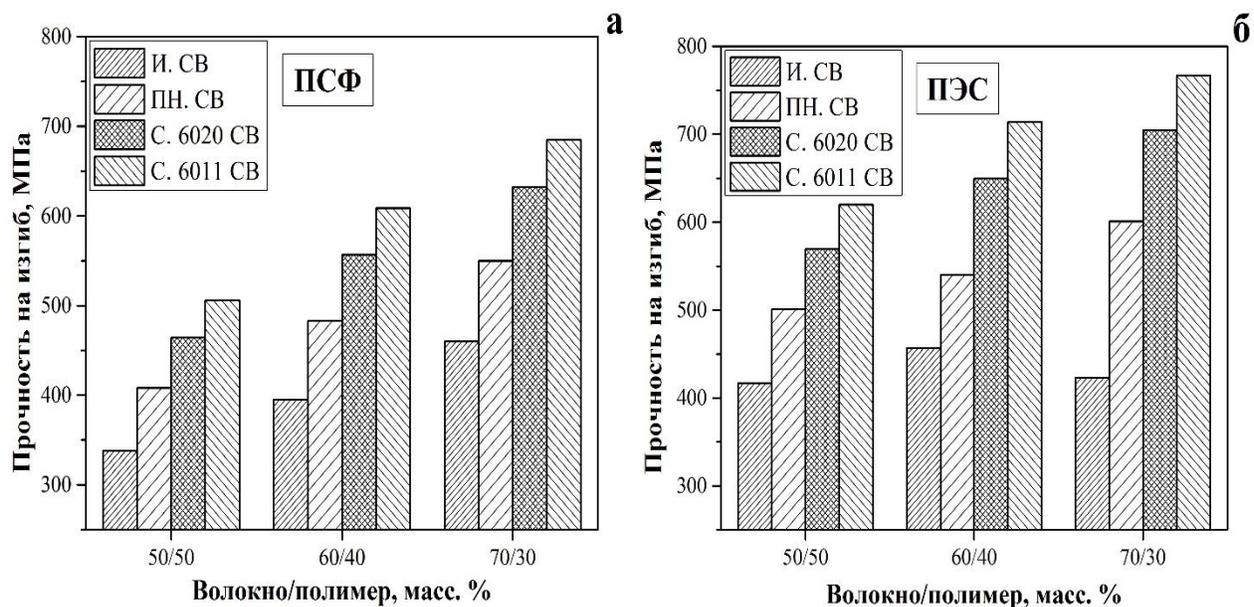


Рисунок 4.12 - Прочность при изгибе композитов на основе ПДФ (а) и ПЭС(б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ с различным соотношением волокно/полимер

С другой стороны, композиты на основе ПДФ, армированные силанированными волокнами, демонстрировали прочность на изгиб на 37-41% и 49-54% больше для композитов, армированных СВ, обработанными силанами 6020 и 6011, соответственно, чем для композитов с исходными СВ. Для композитов на основе ПЭС, армированных СВ после модификации силанами 6020 и 6011 увеличение достигло 37-67% и 49-81%, соответственно. Улучшение прочности композита на изгиб можно объяснить несколькими механизмами. Силановое покрытие делает поверхность стекловолокна гидрофильной, что позволяет улучшить смачиваемость и обеспечивает равномерную пропитку полимерным раствором. Во-вторых, формируемые функциональными группами взаимопроникающие сетки, образующиеся между полимером и силанированным СВ, могут повысить прочность межфазной связи. В-третьих, Si-OH, образующийся при гидролизе силановых

аппретирующих агентов, может взаимодействовать с -ОН на поверхности волокна и реагировать друг с другом, образуя прочные связи -Si-O-Si-, которые усиливают межфазное взаимодействие между полимером и СВ.

4.3.2 Влияние обработки на термомеханические характеристики

4.3.2.1 Динамический механический анализ (ДМА)

Теплофизические характеристики и термическая стабильность термопластичных полимеров и композитов на их основе имеют большое практическое значение, определяя области и границы их практического применения. Для анализа теплофизических характеристик композитов были проведены исследования методом ДМА. На рис. 4.13 и 4.14 показаны модуль упругости (E') и кривая тангенса угла потерь композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ. Модуль упругости характеризует меру упругой реакции композита, а $\tan \delta$ равен отношению модуля потерь (E'') к модулю упругости (E'), являясь характеристикой вязкоупругих свойств материала. Этот метод термического анализа позволяет измерять механические характеристики материала во время его периодической деформации и дает возможность определить тепловое поведение материала при циклических нагрузках.

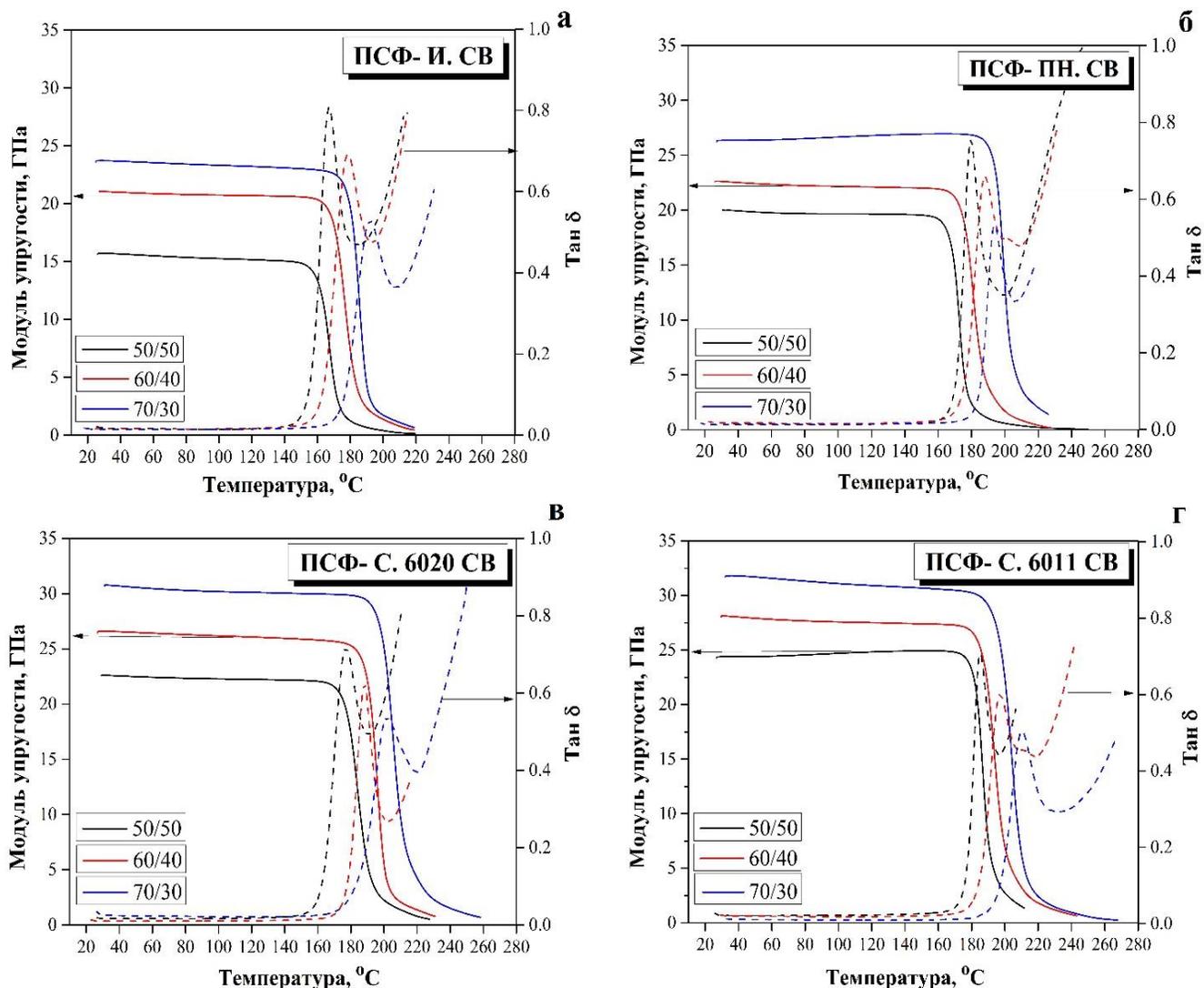


Рисунок 4.13 - Модуль упругости и $\tan \delta$ композитов на основе ПСФ с различным соотношением волокно/полимер, армированных исходными (а), термообработанными (б), и силанированными в силане 6020 (в) и силане 6011 (г) стекловолокнами

Значения модуля упругости оставались на плато в диапазоне температур вплоть до температуры стеклования (T_g), а в районе T_g , который является зоной перехода от стеклообразного к полностью вязкому состоянию, наблюдается резкое снижение величины модуля. Было показано, что модуль

упругости для всех композитов растет с увеличением содержания СВ, что связано с увеличением жесткости и термостойкости композитов с увеличением содержания СВ в композитах. Согласно результатам, полученным для композитов, армированных термообработанными волокнами, модули упругости для композитов на основе ПСФ и ПЭС (70/30) составили 26 и 28,8 ГПа, что ожидаемо больше модуля упругости для композитов с исходными СВ. Термическая обработка СВ привела к повышению термостабильности за счет увеличения жесткости композита и улучшения межфазного взаимодействия. Также было показано, что термическая обработка СВ позволила сдвинуть температуру пика $\tan \delta$ в сторону более высоких температур (на 6-18 °С, по сравнению с композитами, армированными исходными волокнами). Это объясняется тем, что армирование предварительно термически обработанными волокнами уменьшает свободный объем и снижает подвижность полимерных цепей из-за сильного межфазного взаимодействия между СВ и полимером. Усиление межфазного взаимодействия между волокнами и матрицей означает, что подвижность цепей уменьшается еще больше, что приводит к повышению температуры пика $\tan \delta$.

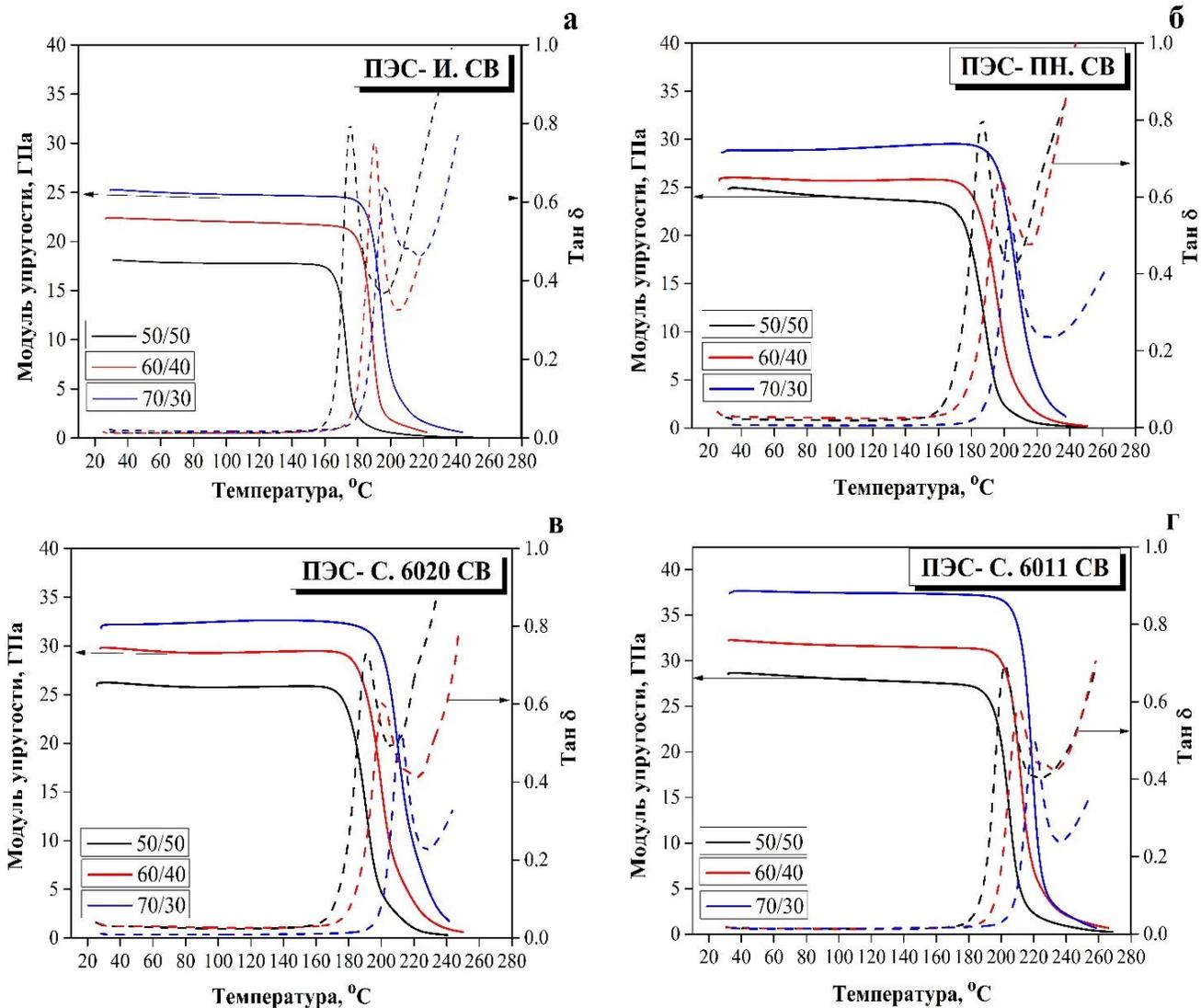


Рисунок 4.14 - Модуль упругости и $\tan \delta$ композитов на основе ПЭС с различным соотношением волокно/полимер, армированных исходными (а), термообработанными (б), и силанированными в силане 6020 (в) и силане 6011 (г) стекловолнами

Влияние химической обработки СВ на модули упругости и $\tan \delta$ композитов на основе ПСФ и ПЭС показано на рис. 4.13 и 4.14(в и г), соответственно. Было обнаружено заметное увеличение значений модуля упругости по сравнению с композитами, армированными исходными и

предварительно термически обработанными СВ при одинаковых степенях наполнения. Модули упругости композитов на основе ПСФ (70/30), армированного СВ силанизированным силаном 6020 и силаном 6011, составили 29,7 и 33,5 ГПа, соответственно, что ожидаемо выше модуля упругости композитов, содержащих исходные СВ, который составил 22,4 ГПа. Кроме того, композиты на основе ПЭС (70/30), армированного СВ силанизированными силаном 6020 и силаном 6011, показали значения модулей упругости 32 и 36,9 ГПа, соответственно, что ожидаемо выше модуля упругости композитов, армированных исходными СВ, который составил 24,9 ГПа. Увеличение механических свойств композитов при силанировании СВ обусловлено различными механизмами, включая увеличение гидрофильности, ковалентную связь, межмолекулярное сплетение и взаимодействие вторичных связей в зависимости от типа силанового связующего. Для композитов с силаном 6011 водородная связь и образование ковалентных связей увеличивают прочность межфазной границы раздела. Этот силан, как и силан 6020, имеет структуру первичного амина, который образует особенно прочные водородные связи с карбоксильными и гидроксильными концевыми группами и реагирует с гидроксильными концевыми группами ПСФ и ПЭС. Повышенная прочность межфазной связи между силанированными СВ и полимером, ограничивая движение сегментов молекулярной цепи ПЭС, повышает модуль упругости и способность материала накапливать энергию. Хорошо известно, что амплитуда пика $\tan \delta$ уменьшается при улучшении межфазного взаимодействия между наполнителем и матрицей. Поэтому пиковое значение $\tan \delta$ одного и того же испытуемого материала может характеризовать его внутреннюю структуру и особенности межфазного взаимодействия в материале. Полученные результаты показывают, что

максимум $\tan \delta$ уменьшался при химической обработке СВ как результат улучшения адгезионного взаимодействия.

Более того, температура стеклования (T_g), которая определялась как температура пика $\tan \delta$, для силанированных композитов увеличилась по сравнению с композитами, наполненными исходными СВ, как показано в таблице 4.1. Уменьшение показателя $\tan \delta$ означает, что подвижность полимерных цепей уменьшилась из-за увеличения связи между волокном и полимером. Улучшение, достигнутое благодаря использованию силанированных СВ, повысило термическую стабильность, что увеличило T_g композитов.

Таблица 4.1-Значения T_g и HDT исходных (И.), предварительно нагретых (ПН.) и силанированных (С.) композитов на основе ПСФ и ПЭС.

Волокно масс. %		ПСФ				ПЭС			
		И.	ПН.	С. 6020	С. 6011	И.	ПН.	С. 6020	С. 6011
50	T_g	173	185	196	205	200	218	230	237
	HDT	168	181	190	199	185	200	217	221
60	T_g	185	194	207	217	215	228	235	243
	HDT	177	186	198	210	207	217	228	235
70	T_g	192	198	211	224	220	233	240	247
	HDT	180	192	205	215	215	227	235	240

4.3.2.2 Температура теплового прогиба (HDT)

Проектирование изделий требует знания температуры теплового прогиба материала (heat deflection temperature - HDT), которая характеризует термическую стабильность (отсутствие значительной деформации) материала при эксплуатации под воздействием нагрузки. Испытания HDT для композитов, армированных исходными, термически обработанными и силанированными СВ, были проведены для изучения деформационного поведения композитов при воздействии температуры. Максимальный прогиб был установлен на уровне 1 мм. На рисунках 4.15 и 4.16 (а,б) показаны значения HDT для композитов на основе ПЭС, армированных исходными и обработанными силаном 6011 СВ. Значения HDT для всех композитов приведены в Таблице 4.1. Видно, что прогиб остается близким к нулю вплоть до температур, близких к T_g , в то время как выше T_g происходит его резкое увеличение. HDT для композитов, армированных термообработанными СВ, увеличилась на 8-13 и 11-15 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно, по сравнению со значениями HDT композитов, армированных исходными СВ. Таким образом, HDT увеличивается в результате улучшения жесткости и термической стабильности материала. Значение прогиба работает как индикатор термической стабильности. Композиты, армированные СВ после обработки в силане 6020 продемонстрировали увеличение HDT на 21-25 и 20-22 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно (таблица 4.1). Наилучшие значения HDT были получены для композитов, армированных СВ после обработки в силане 6011, повышение значений температуры теплового прогиба относительно HDT для композитов, наполненных необработанным СВ, составило 30-35 и 24-36 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно. Это улучшение было связано в

основном со структурными характеристиками разветвленных цепей, образовавшихся на поверхности СВ в процессе силанирования. Эти разветвленные цепи сильно влияют на межфазную адгезию между СВ и полимером, что приводит к повышению термостабильности композитов.

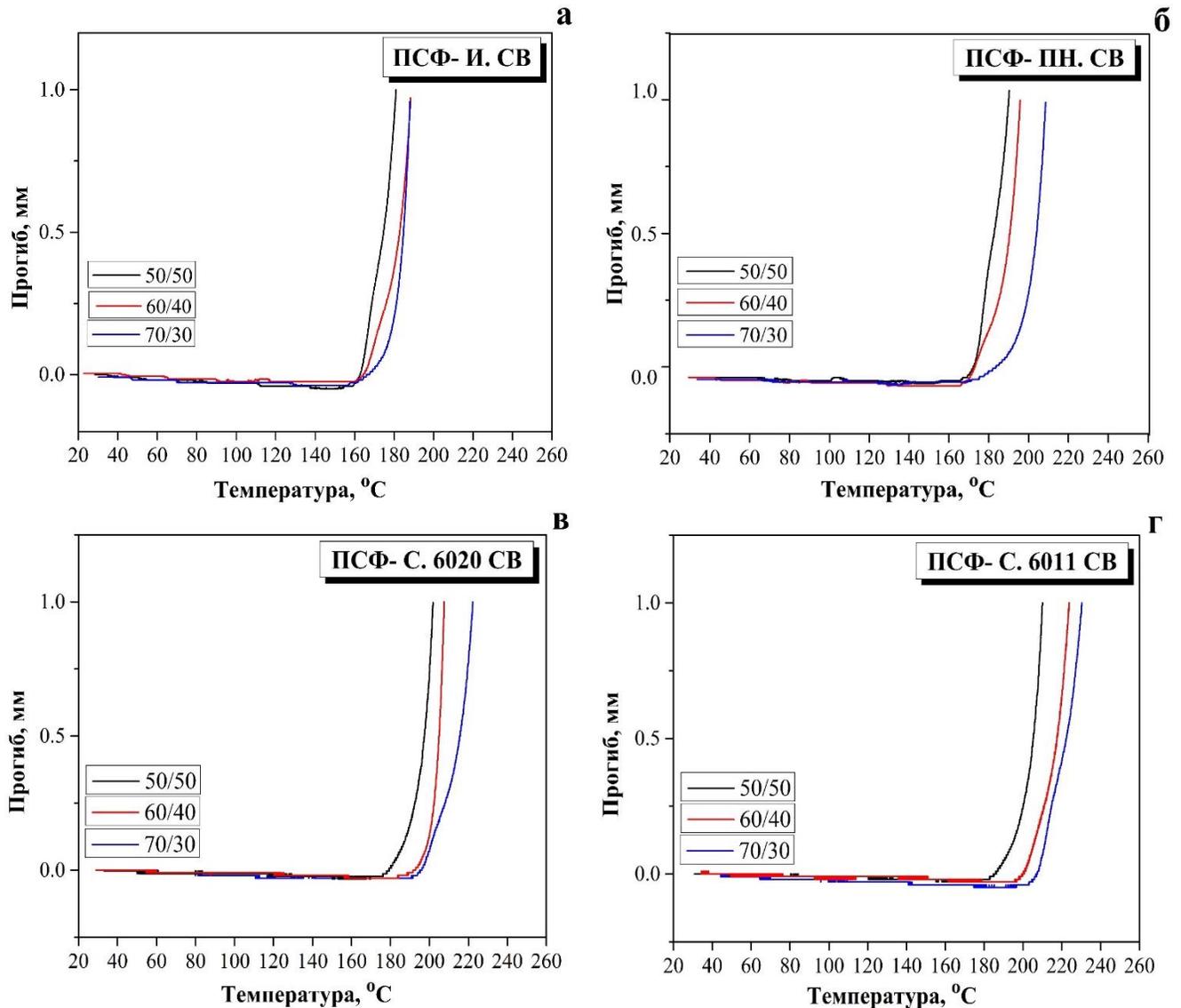


Рисунок 4.15 - Значения температуры теплового прогиба композитов на основе ПСФ с различным соотношением волокно/полимер, армированных исходными (а), термообработанными (б), и силанированными в силане 6020 (в) и силане 6011 (г) стекловолкнами

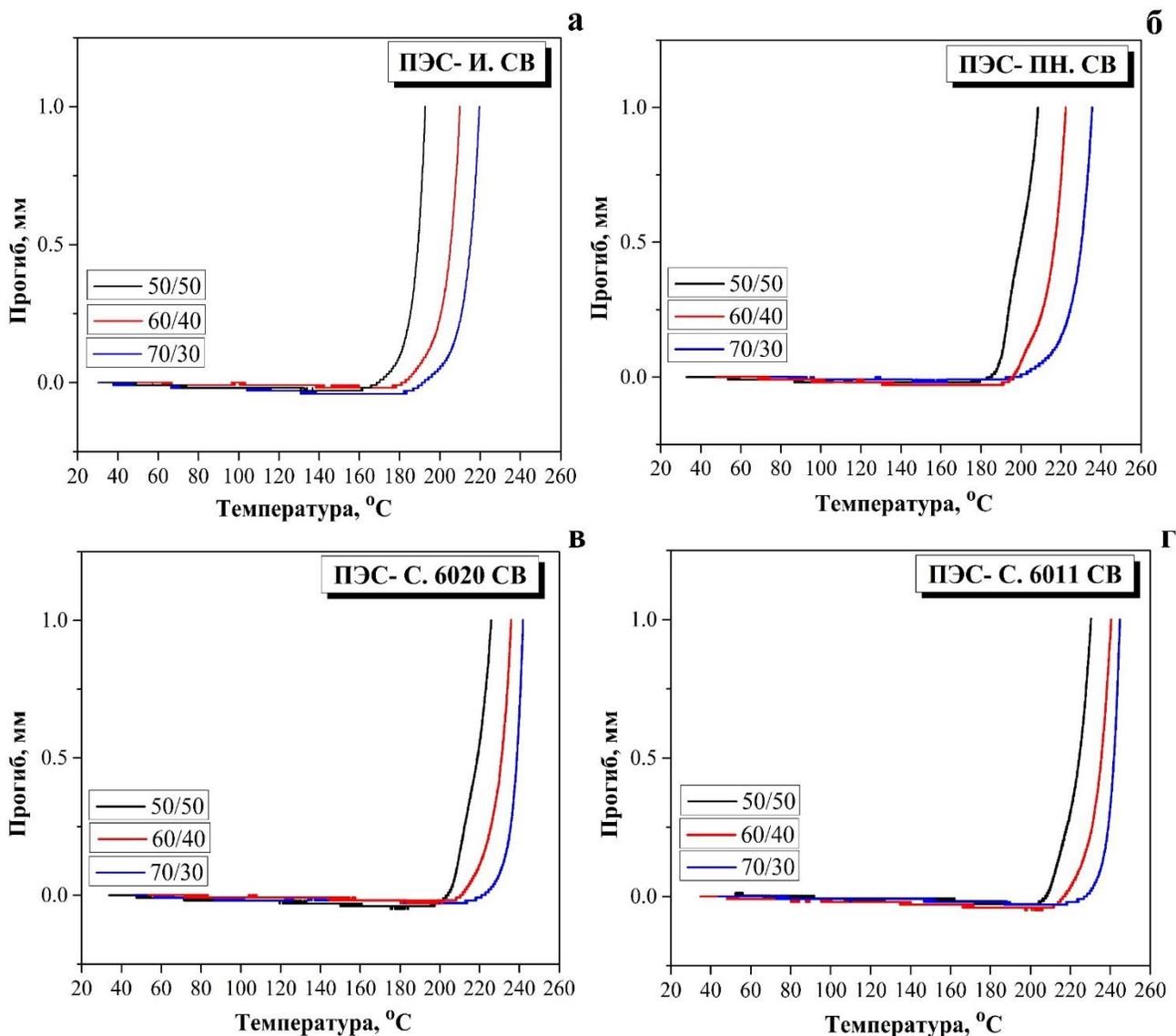


Рисунок 4.16 - Значения температуры теплового прогиба композитов на основе ПЭС с различным соотношением волокно/полимер, армированных исходными (а), термообработанными (б), и силанированными в силане 6020 (в) и силане 6011 (г) стекловолокнами

Выводы

- 1) Разработаны подходы и способы термической обработки стекловолокна, обеспечивающие, с одной стороны, максимальное удаление аппрета с поверхности, и сохранение достаточного уровня механических свойств волокна – с другой стороны. Показано, что оптимальным режимом термической обработки стекловолокна является обработка при температуре 350 °С в течение 1 часа.
- 2) Разработаны подходы и способы химической обработки стекловолокна с использованием силановых связующих агентов (силан 6020 и силан 6011). Показано, что силан 6011 как поверхностное связующее обладает большим числом доступных открытых участков связи, которые могут соединяться с молекулами полимера, по сравнению с силаном 6020.
- 3) Показано, что оптимальным способом формирования композита, с точки зрения качества пропитки стекловолокна полимером и адгезии полимера к волокну, является растворный метод, тогда как расплавный метод не обеспечивает равномерной пропитки стекловолокна полимером из-за высокой вязкости расплава полимера.
- 4) Исследованы механические и теплофизические свойства композитов на основе полисульфона и полиэфирсульфона, армированных стекловолокном, в зависимости от соотношения волокна и полимера в композите. Установлено, что соотношение волокна и полимера 70/30 масс. % позволяет достичь наилучших механических и теплофизических свойств для композитов, армированных как предварительно термообработанными, так и силанированными СВ.
- 5) Установлено что термическая обработка СВ приводит к улучшению механических характеристик композитов на 10-20 % по сравнению с

композитами, армированными исходными волокнами, тогда как химическая обработка СВ силанами позволяет повысить механические характеристики в 1.5 раза по сравнению с композитами, армированными исходными волокнами.

- 6) Установлено, что использование силановых связующих агентов позволило повысить термическую стабильность композитов, обеспечив устойчивость механических свойств композитов вплоть до 200 °С.
- 7) Выявлены механизмы, обеспечивающие улучшение межфазного взаимодействия между стекловолокном и полимерной матрицей после термической и химической обработки СВ. Показано, что повышение адгезии происходит как за счет равномерного распределения полимера на поверхности СВ, так и за счет улучшения смачиваемости волокон полимером. Было обнаружено, что в результате обработки поверхности СВ силанами в межфазной области образовалась взаимопроникающая сеть, обеспечивающая химическую связь между функциональными группами на поверхности СВ и полимерной матрицей. Установлено, что более эффективное улучшение характеристик композитов при использовании силана 6011 по сравнению с силаном 6020 связано с длинными цепочками CH_2 в структуре силана 6020, которые ограничивают адгезию, а также образованием большого количества свободных аминогрупп на поверхности СВ, обработанных силаном 6011. Показано, что при обработке силаном 6011 на поверхности СВ образуется значительное количество функциональных непротонированных аминогрупп $\text{NH}^+/\text{NH}_2^+$, такие свободные аминогруппы, ориентированные в направлении от поверхности СВ, формируют прочные связи с матричным полимером.

- 8) Полученные результаты указывают на возможность применения разработанных композитов в качестве конструкционных материалов для изготовления нагруженных элементов корпусов в авиационной технике и в автомобилестроении.

Опубликованные работы по теме диссертации

(В журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science)

- [1] G. Sherif, D. Chukov, V. Tcherdyntsev, and V. Torokhov, "Effect of formation route on the mechanical properties of the polyethersulfone composites reinforced with glass fibers," *Polymers*, vol. 11, no. 8, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11081364>
- [2] D. Chukov, S. Nematulloev, V. Torokhov, A. Stepashkin, G. Sherif, and V. Tcherdyntsev, "Effect of carbon fiber surface modification on their interfacial interaction with polysulfone," *Results in Physics*, vol. 15, no. July, pp. 0–3, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102634>
- [3] V. G. Torokhov, A. A. Stepashkin, M. Y. Zadorozhnyy, D. D. Zherebtsov, and G. Sherif, "Structure and Properties of Polysulfone Filled with Modified Twill Weave Carbon Fabrics," *Polymers*, vol. 12, pp. 13–15, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12010050>
- [4] G. Sherif, D. I. Chukov, V. V. Tcherdyntsev, V. G. Torokhov, and D. D. Zherebtsov, "Effect of glass fibers thermal treatment on the mechanical and thermal behavior of polysulfone based composites," *Polymers*, vol. 12, no. 4, pp. 1–11, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12040902>
- [5] D. Chukov, V. Torokhov, G. Sherif, and V. Tcherdyntsev, "Thermal treatment as an effective method of carbon/glass fibers surface modification for high-performance thermoplastic polymer matrix composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 33, pp. 2027–2031, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.331>

Тезисы докладов:

- 1) Galal Sherif, Dilyus Chukov, and Victor Tcherdyntsev, Assessment of the mechanical performance of polyethersulfone and polysulfone composites reinforced with thermal treatment glass fibers //The 10th International

Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2020), 26-29 March 2020, Madrid, Spain.

- 2) Valerii Torokhov, Dilyus Chukov, Dmitry Zherebtsov and Galal Sherif, Development of carbon fiber reinforced composite materials, based on polyethersulfone matrix // The 10th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2020), 26-29 March 2020, Madrid, Spain.
- 3) Галал И. Шериф, Дилюс И. Чуков и Виктор В. Чердынцев, Влияние термической обработки стекловолокна на свойства композитов на основе полисульфона //X-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22 апреля 2021 г., НИТУ "МИСиС", г. Москва, Россия.

Список литературы:

- [1] J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering: an introduction*, 7th ed., vol. 26, no. 14. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [2] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 3 rd. 1996.
- [3] H. N. Dhakal and S. O. Ismail, “Introduction to composite materials,” *Sustain. Compos. Light. Appl.*, pp. 1–16, 2021.
- [4] E. E. Gdoutos, “Composite Materials,” *Solid Mech. its Appl.*, vol. 263, pp. 333–352, 2020.
- [5] D. L. Deborah Chung, *3 - Polymer-Matrix Composites: Structure and Processing*, Second Edi. Elsevier Inc., 2017.
- [6] E. N. Peters, *Engineering Thermoplastics-Materials, Properties, Trends*, Second Edi. Elsevier Inc., 2017.
- [7] R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, “Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties,” *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 5, no. 9, pp. 2375–2398, 1967.
- [8] D. Kyriacos, *High-Temperature Engineering Thermoplastics*. Elsevier Ltd, 2017.
- [9] G. S. K. Raymond B. Seymour, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*. Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., 1986.
- [10] V. R. Sastri, *Plastics in Medical Devices Properties, Requirements, and Applications*, 2nd Editio. Elsevier Inc., 2014.
- [11] J. M. Margolis, “Engineering Plastic Handbook,” *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 2762–2768, 2006.
- [12] I. Chemical, P. Division, and W. G. City, “Preparation and properties of

- poly(arylene ether sulphones)” *Polymer*, vol. 15, July, 1974.
- [13] <https://www.gminsights.com/>
- [14] M. Ionita, A. M. Pandele, L. Crica, and L. Pilan, “Composites : Part B Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide,” *Compos. PART B*, vol. 59, pp. 133–139, 2014.
- [15] M. Ionita, A. M. Pandele, L. E. Crica, and A. C. Obreja, “Preparation and characterization of polysulfone/ammonia-functionalized graphene oxide composite membrane material,” *High Perform. Polym.*, vol. 28, no. 2, pp. 131–139, 2016.
- [16] J. C. C. Janire Pena-Bahamonde , Veronica San-Miguel, Juan Baselga, Juan P. Fernandez-Blazquez, Gabriel Gedler , Rahmi Ozisik, “Effect of polysulfone brush functionalization on thermo-mechanical properties of melt extruded graphene / polysulfone nanocomposites ndez-Bl a,” *Carbon N. Y.*, vol. 151, pp. 84–93, 2019.
- [17] J. Seyyed Monfared Zanjani, B. Beylergil, L. H. Poudeh, B. Alkhateab, Y. Menciloglu, and M. Yildiz, *Effect of nanomaterials/nanofibers on the structure and properties of fiber-reinforced composites*. INC, 2020.
- [18] A. V Khvatov, P. N. Brevnov, N. G. Shilkina, and S. M. Lomakin, “Thermal and Physical and Mechanical Properties of Polysulfone Composites with Carbon Nanotubes,” *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 13, no. 3, pp. 519–524, 2019.
- [19] Y. Zhang, P. Song, S. Fu, and F. Chen, “Morphological structure and mechanical properties of epoxy/polysulfone/cellulose nanofiber ternary nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 115, pp. 66–71, 2015.
- [20] D. Olmos, S. G. Prolongo, and J. González-benito, “ Thermo-mechanical

- properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles,” *Compos. PART B*, vol. 61, pp. 307–314, 2014.
- [21] D. Chukov, S. Nematulloev, V. Torokhov, A. Stepashkin, G. Sherif, and V. Tcherdyntsev, “Effect of carbon fiber surface modification on their interfacial interaction with polysulfone,” *Results in Physics*, vol. 15, no. July, Article 102634, 2019.
- [22] D. Chukov, S. Nematulloev, M. Zadorozhnyy, and V. Tcherdyntsev, “Structure , Mechanical and Thermal Properties of Polyphenylene Sulfide and Polysulfone Impregnated Carbon Fiber Composites,” *Polymers*, vol.11, no. 4, pp.684, 2019.
- [23] G. Sherif, D. I. Chukov, V. V. Tcherdyntsev, V. G. Torokhov, and D. D. Zherebtsov, “Effect of glass fibers thermal treatment on the mechanical and thermal behavior of polysulfone based composites,” *Polymers (Basel)*., vol. 12, no. 4, pp. 1–11, 2020.
- [24] S. Chakraborty, J. Pionteck, B. Krause, S. Banerjee, and B. Voit, “Influence of different carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of melt mixed poly(ether sulfone)-multi walled carbon nanotube composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 15, pp. 1933–1940, 2012.
- [25] F. Li *et al.*, “Effectively enhanced mechanical properties of injection molded short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by phenol-formaldehyde resin sizing,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 139, pp. 216–226, 2018.
- [26] A. I. Anjum Saleem, Lars Frommann, “High Performance Thermoplastic Composites: Study on the Mechanical, Thermal, and Electrical Resistivity Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polyetheretherketone and Polyethersulphone,” *Polym. Compos.*, vol. 28, no. 6, pp. 785–796, 2007.

- [27] F. Li *et al.*, “Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating,” *Polymer (Guildf)*., vol. 59, pp. 155–165, 2015.
- [28] Y. Li *et al.*, “Synthesis and characterization of a new hierarchical reinforcement by chemically grafting graphene oxide onto carbon fibers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 36, pp. 18748–18752, 2012.
- [29] M. Sharma, J. Bijwe, and P. Mitschang, “Abrasive wear studies on composites of PEEK and PES with modified surface of carbon fabric,” *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 81–91, 2011.
- [30] G. Sherif, D. Chukov, and V. Tcherdyntsev, “Effect of Formation Route on the Mechanical Properties of the Polyethersulfone Composites Reinforced with Glass Fibers,” *Polymers*, vol. 11, pp. 1364, 2019.
- [31] G. A. Bootsma, “Characterization of interfaces,” *Sensors and Actuators*, vol. 1, no. C, pp. 289–303, 1981.
- [32] S. Sethi and B. C. Ray, “Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 217, pp. 43–67, Mar. 2015.
- [33] C. E. Sina Ebnesajjad, *Surface treatment of materials for adhesive bonding: theories of adhesion.*, 2nd editio. William Andrew an imprint of Elsevier, 2014.
- [34] J.-K. Kim, Y.-W. Mai, and Y.-W. Mai, “Characterization of interfaces,” *Eng. Interfaces Fiber Reinf. Compos.*, pp. 5–41, Jan. 1998.
- [35] R. N. WENZEL, “Surface Roughness and Contact Angle,” *J. Phys. Chem.*, vol. 53, no. 9, pp. 1466–1467, 1949.
- [36] V. S. G. Jochen Gassana, “Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol.

- 60, no. 15, pp. 2857–2863, 2000.
- [37] S. Sethi, D. K. Rathore, and B. C. Ray, “Effects of temperature and loading speed on interface-dominated strength in fibre/polymer composites: An evaluation for in-situ environment,” *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 617–626, 2015.
- [38] D. A. Hays, “Role of Electrostatics in Adhesion,” *Fundam. Adhes.*, pp. 249–278, 1991.
- [39] E. M. Petrie, *Adhesive bonding of textiles: Principles, types of adhesive and methods of use*. 2013.
- [40] P. G. Pape and E. P. Plueddemann, “Methods for improving the performance of silane coupling agents,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 10, pp. 831–842, 1991.
- [41] N. Chawla and K. K. Chawla, “Metal matrix composites,” *Met. Matrix Compos.*, vol. 9781461495, pp. 1–370, 2013.
- [42] A. T. DiBenedetto, “Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: A review,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, no. 1, pp. 74–82, 2001.
- [43] P. Krishnan, *18 - Evaluation and methods of interfacial properties in fiber-reinforced composites*. Elsevier Ltd, 2019.
- [44] L. A. Khan and A. H. Mehmood, *Cost-Effective Composites Manufacturing Processes for Automotive Applications*. Elsevier Ltd, 2016.
- [45] B. Borup and K. Weissenbach, “Silane Coupling Agents,” *Funct. Fill. Plast.*, pp. 61–90, 2010.
- [46] E. P. Plueddemann, “5 Nature of Adhesion Through Silane Coupling Agents,” *Silane Coupling Agents*, pp. 115–151, 1991.
- [47] J. L. Thomason and L. J. Adzima, “Sizing up the interphase: An insider’s guide to the science of sizing,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 313–321, 2001.

- [48] J. L. Thomason, "Glass fibre sizing : A review," *Compos. Part A*, vol. 127, no. August, 2019.
- [49] S. Yu, K. H. Oh, J. Y. Hwang, and S. H. Hong, "The effect of amino-silane coupling agents having different molecular structures on the mechanical properties of basalt fiber-reinforced polyamide 6,6 composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 163, no. September 2018, pp. 511–521, 2019.
- [50] A. C. Miller and J. C. Berg, "Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 34, no. 4, pp. 327–332, 2003.
- [51] B. Arkles, "Tailoring Surfaces with Silanes.," *Chemtech*, vol. 7, no. 12, pp. 766–777, 1977.
- [52] J. L. Thomason, "Glass Fibre Sizing: A Review of Size Formulation Patents," *Compos. Part A*, p. 105619, 2019.
- [53] M. Jing, J. Che, S. Xu, Z. Liu, and Q. Fu, "The effect of surface modification of glass fiber on the performance of poly(lactic acid) composites: Graphene oxide vs. silane coupling agents," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 435, pp. 1046–1056, 2018.
- [54] G. Wang, D. Zhang, G. Wan, B. Li, and G. Zhao, "Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability," *Polymer (Guildf)*, vol. 181, no. July, 2019.
- [55] J. F. Feller and Y. Grohens, "Coupling ability of silane grafted poly(propene) at glass fibers/poly(propene) interface," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [56] H. Cui and M. R. Kessler, "Glass fiber reinforced ROMP-based bio-renewable polymers : Enhancement of the interface with silane coupling agents," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 11, pp. 1264–1272, 2012.

- [57] A. Norström, H. Watson, B. Engström, and J. Rosenholm, "Treatment of E-glass fibres with acid, base and silanes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 194, no. 1–3, pp. 143–157, 2001.
- [58] H. Watson, P. J. Mikkola, J. G. Matisons, and J. B. Rosenholm, "Deposition characteristics of ureido silane ethanol solutions onto E-glass fibres," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 161, no. 1, pp. 183–192, 2000.
- [59] J. K. Kim, M. L. Sham, and J. Wu, "Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 5, pp. 607–618, 2001.
- [60] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)," *Perkin-Elmer Corp.*, 1992.
- [61] E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, and C. G. Pantano, "Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 298, no. 2, pp. 825–831, 2006.
- [62] P. S. Arora, J. G. Matisons, A. Provatas, and R. S. C. Smart, "Aminohydroxysiloxanes on E-Glass Fibers," no. 22, pp. 2009–2017, 1995.
- [63] C. G. Pantano, L. A. Carman, and S. Warner, "Glass fiber surface effects in silane coupling," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 49–60, 1992.
- [64] N. Venkatachalam, P. Navaneethakrishnan, R. Rajsekar, and S. Shankar, "Effect of pretreatment methods on properties of natural fiber composites: A review," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 24, no. 7, pp. 555–566, 2016.
- [65] S. L. Gao, E. Mäder, A. Abdkader, and P. Offermann, "Sizings on alkali-resistant glass fibers: Environmental effects on mechanical properties," *Langmuir*, vol. 19, no. 6, pp. 2496–2506, 2003.
- [66] C. H. Chiang, H. Ishida, and J. L. Koenig, "The structure of γ -

- aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 74, no. 2, pp. 396–404, 1980.
- [67] S. Naviroj, S. R. Culler, J. L. Koenig, and H. Ishida, “Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber; dependence on pH,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 97, no. 2, pp. 308–317, 1984.
- [68] H. H. Chang, C. L. Cheng, P. J. Huang, and S. Y. Lin, “Application of scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: FE-SEM, ESEM-EDS, and EDS mapping for studying the characteristics of topographical microstructure and elemental mapping of human cardiac calcified deposition,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 1, pp. 359–366, 2014.
- [69] L. C. M. Barbosa, S. D. B. de Souza, E. C. Botelho, G. M. Cândido, and M. C. Rezende, “Fractographic evaluation of welded joints of PPS/glass fiber thermoplastic composites,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 102, no. April, pp. 60–68, 2019.
- [70] Y. Yoo, M. W. Spencer, and D. R. Paul, “Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 1, pp. 180–190, 2011.
- [71] S. Li, W. Wang, L. Yu, Z. Xia, and X. Li, “Influence of different compatibilizers on the morphology and properties of PA6/PET/glass fiber composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 26, pp. 1–7, 2018.
- [72] D. M. Laura, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, “Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 17, pp. 4673–4687, 2002.
- [73] H. Frenzel, U. Bunzel, R. Häßler, and G. Pompe, “Influence of different glass

- fiber sizings on selected mechanical properties of pet/glass composites,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 5, pp. 651–660, 2000.
- [74] E. Mäder, E. Moos, and J. Karger-Kocsis, “Role of film formers in glass fibre reinforced polypropylene - new insights and relation to mechanical properties,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 5, pp. 631–639, 2001.
- [75] R. Wongpajan *et al.*, “Interfacial Shear Strength of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites by the Modified Rule of Mixture and Kelly-Tyson Model,” *Energy Procedia*, vol. 89, pp. 328–334, 2016.
- [76] N. A. Nassir, R. S. Birch, W. J. Cantwell, Q. Y. Wang, L. Q. Liu, and Z. W. Guan, “The perforation resistance of glass fibre reinforced PEKK composites,” *Polym. Test.*, vol. 72, no. November, pp. 423–431, 2018.
- [77] L. Zheng and X. Jian, “Enhanced continuous glass fibre-reinforced poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composites by blending polyetherimide and polyethersulfone,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 19, no. 6, pp. 445–450, 2011.
- [78] M. MacHado, L. Murenu, M. Fischlschweiger, and Z. Major, “Analysis of the thermomechanical shear behaviour of woven-reinforced thermoplastic-matrix composites during forming,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 86, pp. 39–48, 2016.
- [79] A. M. B. Mouhmid, A. Imad, N. Benseddiq, S. Benmedakhene, “ARTICLE IN PRESS POLYMER A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6, 6 : Experimental investigation,” *Polym. Test.*, vol. 25, pp. 544–552, 2006.
- [80] A. F. S. Mortazavian, “Tensile and fatigue behaviors of polymers for automotive applications,” *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, vol. 46, no. 2, pp.

- 204–213, 2015.
- [81] L. Crema, M. Sorgato, F. Zanini, S. Carmignato, and G. Lucchetta, “Experimental analysis of mechanical properties and microstructure of long glass fiber reinforced polypropylene processed by rapid heat cycle injection molding,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, no. July 2017, pp. 366–373, 2018.
- [82] T. Bayerl, M. Duhovic, P. Mitschang, and D. Bhattacharyya, “The heating of polymer composites by electromagnetic induction – A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 57, pp. 27–40, Feb. 2014.
- [83] M. Arhant and P. Davies, *Thermoplastic matrix composites for marine applications*. Elsevier Ltd., 2019.
- [84] H. Rangaswamy, H. H. M, M. P. Gowdru Chandrashekarappa, D. Y. Pimenov, K. Giasin, and S. Wojciechowski, “Experimental investigation and optimization of compression moulding parameters for MWCNT/glass/kevlar/epoxy composites on mechanical and tribological properties,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 327–341, 2021.
- [85] C. H. Park and W. I. Lee, *Compression molding in polymer matrix composites*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [86] T. B. Yallem, E. Kassegn, S. Aregawi, and A. Gebresias, “Study on effect of process parameters on tensile properties of compression molded natural fiber reinforced polymer composites,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–8, 2020.
- [87] H. S. Kim and S. H. Chang, “Simulation of compression moulding process for long-fibre reinforced thermoset composites considering fibre bending,” *Compos. Struct.*, vol. 230, no. July, p. 111514, 2019.
- [88] M. I. M. Kandar and H. M. Akil, “Application of Design of Experiment (DoE) for Parameters Optimization in Compression Moulding for Flax

- Reinforced Biocomposites,” *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 433–440, 2016.
- [89] J. Ružbarský and J. Žarnovský, “Optimization of parameters in the compression moulding process of thermoset products,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 801, pp. 61–66, 2013.
- [90] C. D. Rudd, A. C. Long, K. N. Kendall, and C. G. E. Mangin, “Introduction to liquid composite moulding,” *Liq. Mould. Technol.*, pp. 1–37, 1997.
- [91] G. A. Taylor, “Fabrication of glass fiber-reinforced transparent composites using vacuum assisted resin transfer molding process,” 2014.
- [92] S. H. Han, E. J. Cho, H. C. Lee, K. Jeong, and S. S. Kim, “Study on high-speed RTM to reduce the impregnation time of carbon/epoxy composites,” *Compos. Struct.*, vol. 119, pp. 50–58, 2015.
- [93] <https://www.eppcomposites.com/rtm-process.html>
- [94] M. Bodaghi, R. Costa, R. Gomes, J. Silva, N. Correia, and F. Silva, “Experimental comparative study of the variants of high-temperature vacuum-assisted resin transfer moulding,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 129, p. 105708, 2020.
- [95] S. K. Laraib Alam Khan, Ali Hasan Mahmood, Bilal Hassan, Tahir Sharif and Z. M. Khan, “Cost-Effective Manufacturing Process for the Development of Automotive From Energy Efficient Composite Materials and Sandwich Structures,” *Polym. Compos.*, vol. 15, no. 1, pp. 97–104, 2014.
- [96] T. Yokozeki, Y. Kobayashi, T. Aoki, D. Yoshida, and T. Hirata, “VaRTM process of composites using porous mold,” *Adv. Compos. Mater.*, vol. 22, no. 2, pp. 99–107, 2013.
- [97] W. Li *et al.*, “Process and performance evaluation of the vacuum-assisted process,” *J. Compos. Mater.*, vol. 38, no. 20, pp. 1803–1814, 2004.
- [98] J. M. Lee, B. M. Kim, and D. C. Ko, “Development of vacuum-assisted

- prepreg compression molding for production of automotive roof panels,” *Compos. Struct.*, vol. 213, no. January, pp. 144–152, 2019.
- [99] J. Schuster, M. Duhovic, and D. Bhattacharyya, *Manufacturing and Processing of Polymer Composites*, First Edit. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012.
- [100] S. Pantelakis and K. Tserpes, *Revolutionizing Aircraft Materials and Processes*. 2020.
- [101] S. Pantelakis, *Historical Development of Aeronautical Materials*. 2020.
- [102] P. K. Mallick, “Thermoplastics and thermoplastic-matrix composites for lightweight automotive structures,” *Mater. Des. Manuf. Light. Veh.*, pp. 174–207, 2010.
- [103] “<https://www.compositesworld.com/articles/thermoplastic-composites-in-flight-for-decades>.” .
- [104] A. James, R. Wilson, G. Jacob, and M. Alagar, “ScienceDirect Studies on thermo mechanical and surface properties of polysulfone / poly (ether imide ester) blends,” *Mater. Today Proc.*, vol. 9, pp. 279–294, 2019.
- [105] G. Nechifor, A. C. Nechifor, and G. Sorina, “hemodialysis Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis,” no. October, 2017.
- [106] X. Wei, Z. Wang, J. Wang, and S. Wang, “A novel method of surface modification to polysulfone ultrafiltration membrane by preadsorption of citric acid or sodium bisulfite,” vol. 3, no. 1, pp. 35–49, 2012.
- [107] <https://www.materialdatacenter.com/mb/>
- [108] S. Sen Du, F. Li, H. M. Xiao, Y. Q. Li, N. Hu, and S. Y. Fu, “Tensile and flexural properties of graphene oxide coated-short glass fiber reinforced polyethersulfone composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 99, pp. 407–415,

2016.

- [109] D. Ren *et al.*, “Modification on glass fiber surface and their improved properties of fiber-reinforced composites via enhanced interfacial properties,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 177, no. September, p. 107419, 2019.
- [110] S. I. M. AURILIAL, SORRENTINO, L. SANGUIGNO, “Nanofilled Polyethersulfone as Matrix for Continuous Glass Fibers Composites: Mechanical Properties and Solvent Resistance,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 29, no. 2010, pp. 146–160, 2010.
- [111] M. García, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, “Processability and Mechanical Performance of Hybrid Composites Based on Poly(ether sulfone) Modified with a Glass Fiber-Reinforced Liquid Crystalline Polymer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 2, pp. 854–860, 2004.
- [112] S. Shokoohi, A. Arefazar, and R. Khosrokhavar, “Silane coupling agents in polymer-based reinforced composites: A review,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 27, no. 5, pp. 473–485, 2008.
- [113] G. M. Wu and J. M. Schultz, “Processing and properties of solution impregnated carbon fiber reinforced polyethersulfone composites,” *Polym. Compos.*, vol. 21, no. 2, pp. 223–230, 2000.
- [114] L. Jiang, E. Morelius, J. Zhang, M. Wolcott, and J. Holbery, “Study of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing,” *J. Compos. Mater.*, vol. 42, no. 24, pp. 2629–2645, 2008.
- [115] S. H. Han, H. J. Oh, and S. S. Kim, “Evaluation of the impregnation characteristics of carbon fiber-reinforced composites using dissolved polypropylene,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 91, pp. 55–62, 2014.
- [116] Y. Wu, D. Dhamodharan, Z. Wang, R. Wang, and L. Wu, “Effect of

- electrophoretic deposition followed by solution pre-impregnated surface modified carbon fiber-carbon nanotubes on the mechanical properties of carbon fiber reinforced polycarbonate composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 195, p. 108093, 2020.
- [117] N. R. M. Kevin P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*. 2020.
- [118] X. Gabrion, V. Placet, F. Trivaudey, and L. Boubakar, “About the thermomechanical behaviour of a carbon fibre reinforced high-temperature thermoplastic composite,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 95, pp. 386–394, 2016.
- [119] E. Karatas, O. Gul, N. G. Karsli, and T. Yilmaz, “Synergetic effect of graphene nanoplatelet, carbon fiber and coupling agent addition on the tribological, mechanical and thermal properties of polyamide 6,6 composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 163, no. November 2018, pp. 730–739, 2019.
- [120] K. T. Baghaei, M. F. Horstemeyer, and C. U. P. Jr, “Heat deflection temperatures of bio-nano-composites using experiments and machine learning predictions,” *Mater. Today Commun.*, p. 100789, 2019.
- [121] A. C. Y. Wong, “Heat deflection characteristics of polypropylene and polypropylene/polyethylene binary systems,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 199–208, 2003.
- [122] N. Saha, D. Basu, and A. N. Banerjee, “Heat-Distortion Temperature of Unidirectional Polyethylene – Glass Fiber – PMMA Hybrid,” no. 1, pp. 541–545, 1998.
- [123] P. A. B. Frederick T. Wallenberger, *Fiberglass and Glass Technology*. Springer, 2010.
- [124] J. G. Matison, “Silanes and Siloxanes as Coupling Agents to Glass: A Perspective,” *Silicone Surf. Sci.*, vol. 4, pp. 281–298, 2012.

- [125] M. Liao, Y. Yang, and H. Hamada, "Mechanical performance of glass woven fabric composite: Effect of different surface treatment agents," *Compos. Part B Eng.*, vol. 86, pp. 17–26, 2016.
- [126] S. Feih, E. Boiocchi, G. Mathys, Z. Mathys, A. G. Gibson, and A. P. Mouritz, "Mechanical properties of thermally-treated and recycled glass fibres," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 3, pp. 350–358, 2011.
- [127] J. L. Thomason, U. Nagel, L. Yang, and D. Bryce, "A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 121, pp. 56–63, Jun. 2019.
- [128] J. L. Thomason, U. Nagel, L. Yang, and D. Bryce, "A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 121, no. December 2018, pp. 56–63, 2019.
- [129] V. Manikandan, J. T. Winowlin Jappes, S. M. Suresh Kumar, and P. Amuthakkannan, "Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 2, pp. 812–818, 2012.
- [130] J. L. Thomason, L. Yang, and R. Meier, "The properties of glass fibres after conditioning at composite recycling temperatures," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 61, pp. 201–208, 2014.
- [131] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, and A. Pegoretti, "Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 73, pp. 1–43, 2015.
- [132] G. Luo *et al.*, "Coupling effects of glass fiber treatment and matrix modification on the interfacial microstructures and the enhanced mechanical properties of glass fiber/polypropylene composites," *Compos. Part B Eng.*,

- vol. 111, pp. 190–199, 2017.
- [133] C. Dizman, S. Ates, L. Torun, and Y. Yagci, “Synthesis , characterization and photoinduced curing of polysulfones with (meth) acrylate functionalities,” vol. 7, pp. 1–7, 2010.
- [134] D. Ficai, A. Ficai, R. Trusca, and B. S. Vasile, “Synthesis and Characterization of Magnetite-Polysulfone Micro- and Nanobeads with Improved Chemical Stability in Acidic Media Synthesis and characterization of magnetite-polysulfone micro- and nanobeads with improved chemical stability in acidic media,” no. April 2013, 2018.
- [135] D. Chukov, V. Torokhov, G. Sherif, and V. Tcherdyntsev, “Thermal treatment as an effective method of carbon/glass fibers surface modification for high-performance thermoplastic polymer matrix composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 33, pp. 2027–2031, 2020.