

Е. С. Бочкарев, В. В. Климов, Ю. Д. Григорьева, О. В. Коляганова
А. Н. Дынин, О. О. Тужиков, М. А. Ваниев*

**ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НА КАЧЕСТВО ПРОПИТКИ
НЕПРЕРЫВНОГО УГЛЕВОЛОКОННОГО РОВИНГА***

Волгоградский государственный технический университет

*E-mail: w_tovn@mail.ru

В статье представлены результаты исследований влияния олигоуретанметакрилатов 2002Т и МИФМ, а также эпоксидиановой и нефтеполимерной смол на значения контактного угла смачивания раствором полимера поверхности углеволокна и адгезионной прочности готовых препрегов. Результаты показывают, что при добавлении нефтеполимерной смолы в раствор термопласта адгезионная прочность покрытия увеличивается в 3 раза (до 1,68 МПа), а значение контактного угла смачивания снижается на 28°. Предварительно полученные данные позволяют смоделировать процесс вакуумной пропитки углеволокна и построить кинетические кривые для составов, что углубляет понимание процессов вакуумной пропитки.

Ключевые слова: непрерывное углеволокно, СБС-пластик, вакуумная пропитка, модификация, нефтеполимерная смола, контактный угол смачивания

Соотношение высоких прочностных характеристик и низкого веса армированных непрерывным углеродным ровингом (УВ) полимерных композиционных материалов (АрПКМ), детерминирует их применение в различных областях машино- и авиастроения. В ряде случаев при изготовлении нагруженных конструкций нет необходимости полностью армировать весь

объем изделия, а достаточно усилить отдельные участки. Эту особенность получения материалов, адаптивных к внешним воздействиям в заданном направлении, инженеры использовали в технологии FDM печати (метод послойного наплавления), что существенно расширило ее применение [0–0].

В условиях FDM-печати к препрегам на ос-

© Е.С. Бочкарев*, В.В. Климов, Ю. Д. Григорьева, О.В. Коляганова, А.Н. Дынин, О.О. Тужиков, М.А. Ваниев., 2024.

* Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 1/656-24.

нове непрерывного ровинга предъявляются высокие требования по уровню адгезии и глубине пропитки, поскольку эти параметры оказывают значительное влияние на качество изделий [4; 7]. Высокая вязкость расплавов термопластов и низкая адгезия к УВ приводит к образованию непропитанных участков, непосредственно влияющих на уровень механических свойств готовых АрПКМ [8–10]. Авторами [8] установлено, что в результате слабой прочности межфазной связи между волокнами и термопластом обеспечивается низкий уровень механических свойств.

Разработка новых составов и методов пропитки, обеспечивающих достижение высокого качества препрегов, пропитанных термопластичной матрицей, является актуальной задачей. В этой связи ряд работ посвящен улучшению пропитки волокон расплавами термопластов и термореактивных смол с использованием ультразвука, плазмы и вакуума [11–13]. Имеются работы, посвященные исследованию различных типов модификации поверхности углеволокна, в том числе и химические способы модификации, например, с использованием азотной кислоты [14–16]. Однако отмечено недостаточное количество исследований в области влияния полимер-олигомерных композиций на качество пропитки углеволокон.

В связи с вышесказанным, целью работы является изучение влияния олигоуретанметакрилатов, эпоксидной и нефтеполимерной смол в составах полимер-олигомерной пропитывающей композиции на контактный угол смачивания поверхности углеволокна и уровень их адгезионного взаимодействия в условиях вакуумной пропитки.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. Для пропитки использовали углеродный ровинг марки «ToRay T700SC» с характеристиками: 800 tex, плотность $1,79 \text{ г/см}^3$, предел прочности при растяжении 5100 МПа, модуль растяжения 250 ГПа, количество нитей 12000, вес 0,8 г/м и диаметром нити 7 мкм.

Для пропитки использовали 35 %-ный раствор стирол-бутадиен-стирольного термопласта (СБС), содержащий в качестве модификаторов адгезии олигоуретанметакрилаты 2002Т (рис. 1, а) и МИФМ (рис. 1, б), полученные реакцией 2,4-толуиленидиизоцианата или изофторондиизоцианата с монометакриловым эфиром пропиленгликоля и простыми полиэфирами.

Использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20 (рис. 1, в) и нефтеполимерную смолу (НПС) марки «Nikorez T-3100» (рис. 1, г). Последняя получена из смеси мономеров α -метилстирола, изомерных винилтолуолов, а также пентенов и пипериленов и рекомендуется для увеличения адгезии бутадиен-стирольным сополимером.

Методы исследования. Определение краевого угла смачивания проводили на приборе «ОСА 15 ЕС» фирмы «DataPhysics» со встроенным программным обеспечением SCA 20. Измерения проводили путем нанесения капель деионизированной воды объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли угол смачивания сидячей капли по методу Юнга – Лапласа. Проводили пять измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов.

По аналогичной методике определяли смачивание углеволокна исследуемыми растворами термопласта с модификаторами. Для оценки краевого угла смачивания на поверхность горизонтально расположенного волокна наносили раствор СБС и исследуемых олигомеров в толуоле. Фиксацию краевого угла смачивания оценивали через 30 сек, когда значительная часть толуола испарялась и дальнейшее растекание капли останавливалось.

Оценку адгезионного взаимодействия на границе УВ-термопласт проводили методом определения адгезионной прочности покрытия композиции на разрывной машине «Zwick/Roell 5,0 kN» со скоростью деформации 5 мм/мин, подобно проведению испытаний по ГОСТ Р ИСО 2411–2014. Однако в данном случае несколько отличались образцы, которые изготавливали в соответствии с методикой [17]. В качестве подложки выступала форма из фторопласта с углублением $50 \times 20 \times 2 \text{ мм}$ в которую наливали раствор пропитки. Затем часть формы (25 мм) накрывали алюминиевой фольгой и укладывали углеволокно в виде ленты шириной 7 м, предварительно смочив его часть (20 мм) раствором пропитки. При растяжении с указанной скоростью время испытания превышает 1 минуту и полученные образцы демонстрируют плато на графике «усилие–деформация».

Динамическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре Брукфелда с системой «конус-плита», в соответствии с ГОСТ 1929-87.

ИК-спектры Фурье (рис. 1) используемых модификаторов оценивали на приборе «FT-801» с использованием универсальной приставки НПВО.

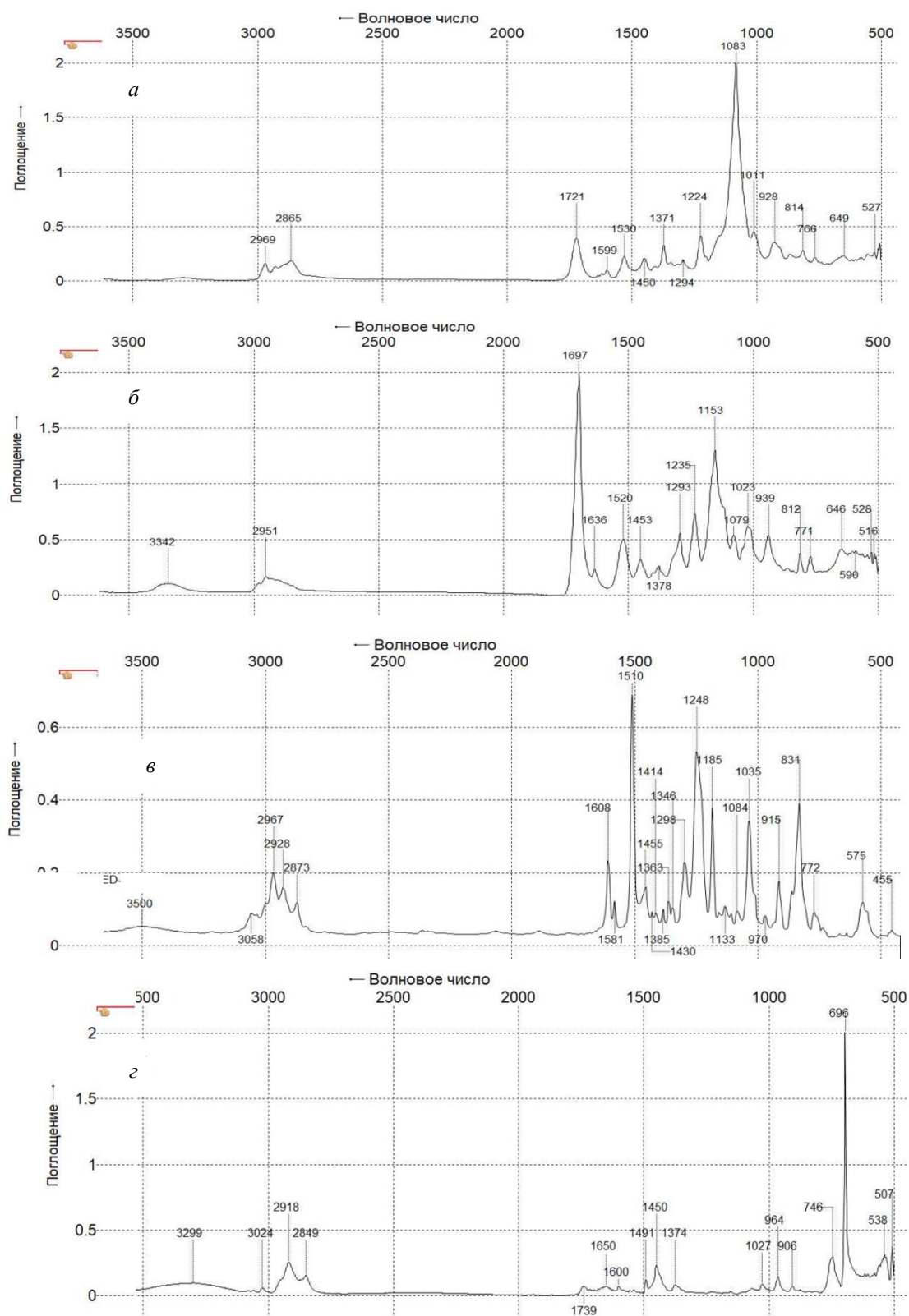


Рис. 1. ИК-спектры Фурье олигомеров и смол, используемых для модификации раствора полимера:
a – 2002Т; *б* – МИФМ; *в* – ЭД-20; *z* – НПС

С использованием ИК-спектров используемых олигомеров были уточнены структурные формулы олигоуретанметакрилатов и НПС для

расчета гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Отметим, что в спектрах 2002Т и МИФМ (рис. 1, *a* и 1, *б*) присутствуют полосы в облас-

ти 3340 см^{-1} , характерные для связи N-H групп, а для ЭД-20 (рис. 1, в) полоса поглощения 3500 см^{-1} характерная для O-H групп. На ИК-спектрах НПС наблюдаются полосы поглощения 1600 см^{-1} соответствующие валентным колебаниям группы C=C и 1374 см^{-1} , симметричные деформационные колебания связей C-H.

Однако на спектрах зафиксированы слабые полосы поглощения в области 3299 см^{-1} и 1739 см^{-1} , характерные валентным колебаниям групп –OH и C=O, соответственно. Это указывает на процесс окисления смолы на воздухе.

Схематичное изображение структурных формул приведено на рис. 2.

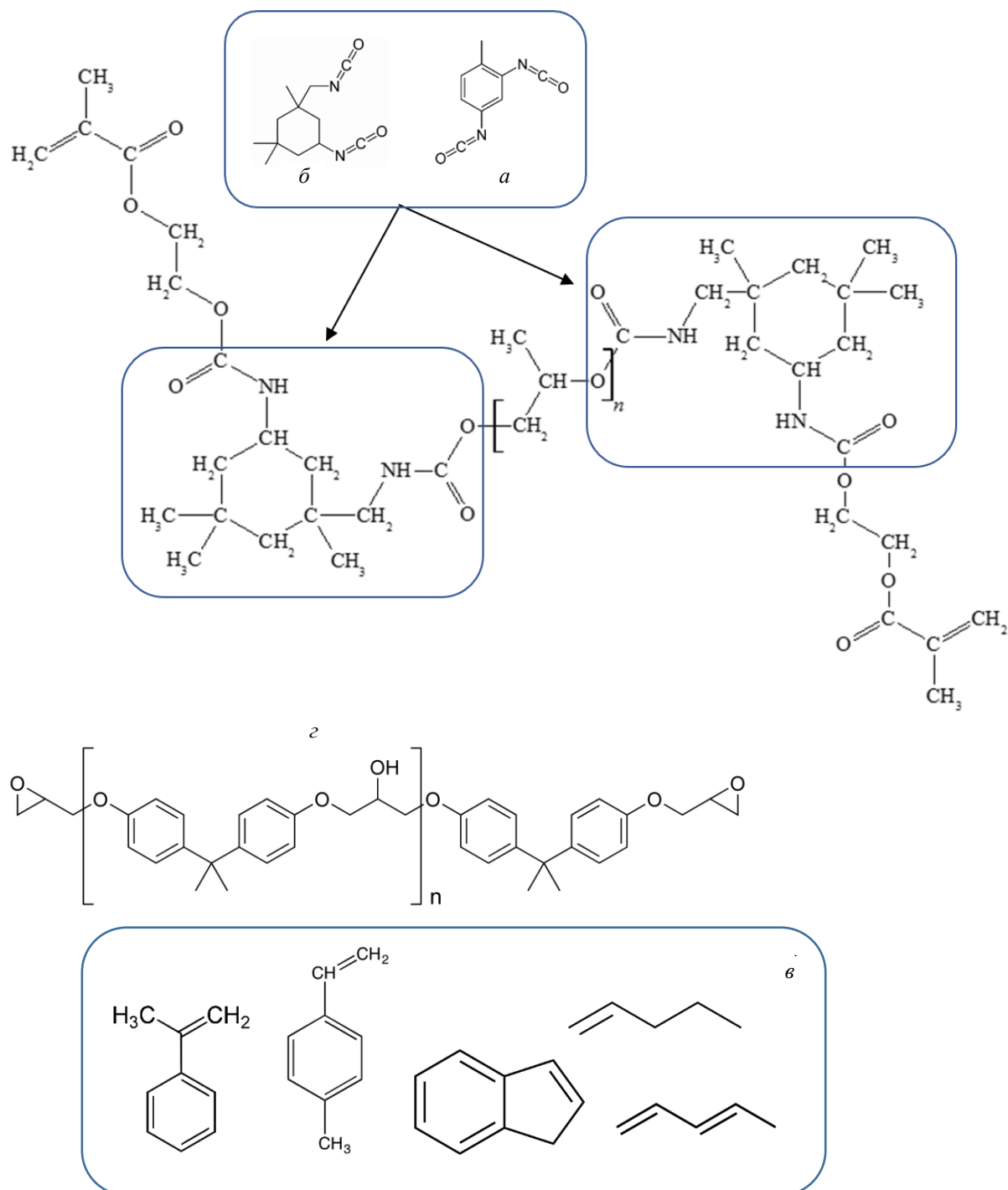


Рис. 2. Структурные формулы используемых олигоуретанметакрилатов 2002Т на основе 2,4-толуилеидиизоцианата (а) и МИФМ на основе изофорондиизоцианата (б), эпоксидной смолы (з) и НПС на основе мономеров: α -метилстирол, винилтолуол, пентен и пипериллен (е)

Обсуждение результатов

В качестве модификаторов были выбраны полярные олигомеры и смолы, имеющие достаточно хорошую совместимость с полимером пропитки стирол-бутадиен-стиролом (СБС-пластик). Поскольку процесс пропитки материалов тесно связан со смачиваемостью поверхности, были проведены расчеты ГЛБ по методу

Гриффина с оценкой вкладов молекулярных масс гидрофильной части молекулы (M_h) по отношению ко всей молекулярной массе молекулы (M) по уравнению 1:

$$H = 20 \cdot \frac{M_h}{M} \quad (1)$$

Рассчитанные значения для выбранных соединений представлены в таблице.

Значения ГЛБ модификаторов, а также контактного угла смачивания готовых композиций водой и углеволокна раствором СБС-пластика в толуоле (35 масс. %), содержащего 10 масс. % модификатора

Модификатор	Без добавок	2002Т	МИФМ	ЭД-20	НПС
H	—	6,8	6,4	3,6	1,3
Значения краевого угла смачивания поверхности водой, θ	100,9	108	103,8	99,5	98
Значения краевого угла смачивания поверхности углеволокна раствором полимера, θ	89	61	72	72	62

По результатам расчета значения ГЛБ используемых соединений не превышают 10. Это указывает на то, что добавляемые соединения являются водонерастворимыми. При этом наименьшую лиофильность следует ожидать от НПС. Также в таблице представлены значения краевого угла смачивания на поверхности исследуемых составов полимеров с содержанием модификатора 10 масс. % в расчете на СБС-пластик. Данные показывают, что введение олигоуретанметакрилатов или смол приводит к снижению контактного угла смачивания. Это в свою очередь согласуется с данными расчета ГЛБ.

Значения краевого угла смачивания углеволокна растворами СБС-пластика (35 масс. %) и модификаторов в толуоле (см. таблицу), оценивали через 30 секунд после нанесения капель на поверхность волокна и предотвращения их растекания из-за образования пленки на поверхности капли. Начальные значения угла смачивания деионизированной водой углеволокна, в зависимости от марки, составляет от 110 до 130° соответственно, то есть волокно имеет ограниченную смачиваемость [18]. По величине краевого угла смачивания видно, что введение 10 масс. % модификаторов олигоуретанметакрилатного типа приводит к увеличению гидрофобности полученного материала. Добавление нефтеполимерной смолы «Nikorez Т-3100» применяемой для увеличения адгезии при литье термопластов, в частности данная марка используется для стирольных пластиков,

приводит к незначительному увеличению смачиваемости композиции. В свою очередь такое изменение угла смачивания связано прежде всего с различной природой используемых добавок и их совместимостью с матрицей СБС. Визуально было отмечено, что после высыхания пленок составы, содержащие олигоуретанметакрилаты, белели, что может указывать на их низкую совместимость с пластиком.

При нанесении капель исследуемых составов на поверхность углеволокна было отмечено, что при введении 2002Т и НПС увеличивалась смачиваемость исследуемого углеволокна и значение краевого угла смачивания снижалось с 89° до 61° и 62°, соответственно. Ввиду хорошего уровня совместимости НПС с СБС-пластиком, а также дальнейшего увеличения адгезии полученного препрега при 3D-печати к термопластам, была проведена оценка влияния количества модификатора на изменение краевого угла смачивания (рис. 3).

По данным рис. 3 видно, что увеличение количества НПС приводит к увеличению смачиваемости полученных полимерных пленок водой. Введение 50 масс. % в расчете на содержание СБС-пластика значительно изменяют значения краевого угла смачивания и механические свойства.

Определение значений динамической вязкости в зависимости от концентрации полимера представлено на рис. 4. Для сравнения представлены данные 30 масс. % раствора СБС, содержащего нефтеполимерную смолу.

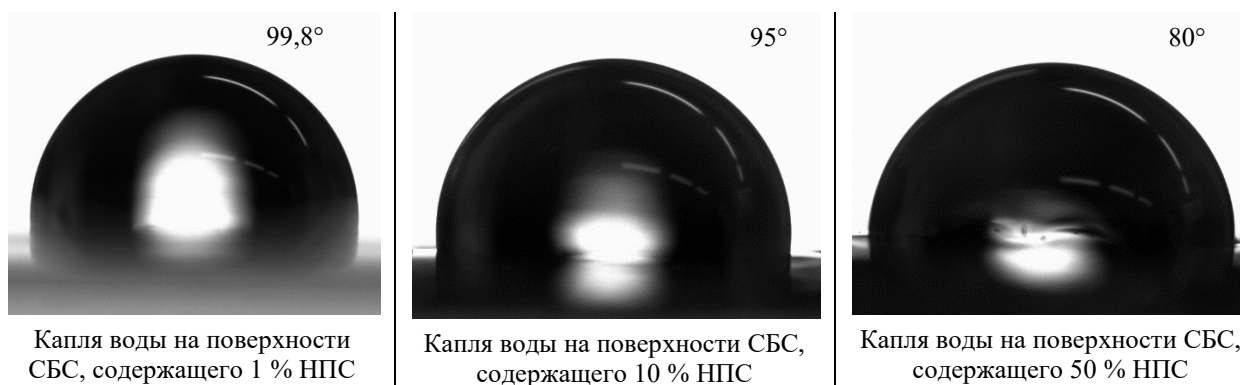


Рис. 3. Влияние количество нефтеполимерной смолы Nikorez T-3100 в 35 масс. % растворе СБС-пластика на значения краевого угла смачивания композитов водой

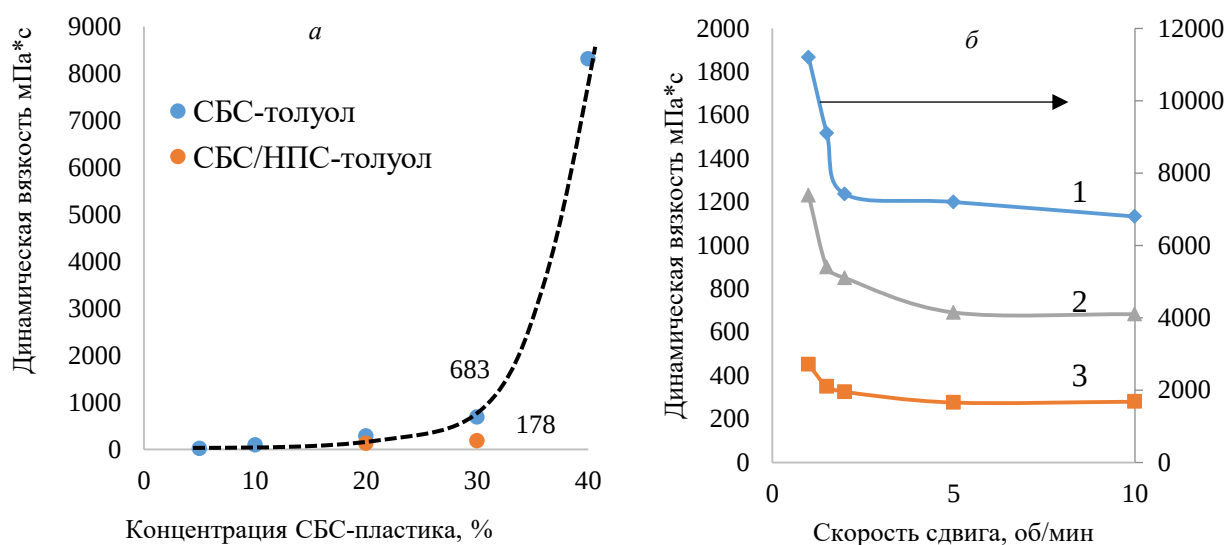


Рис. 4. Влияние концентрации полимера (а) и скорости сдвига (б) на значение динамической вязкости раствора СБС-пластика в толуоле с концентрацией 40 масс. % (1б), 30 масс. % (2б), 10 масс. % (3б)

Из рис. 4 видно, что в интервале значений концентрации СБС-пластика в толуоле от 30 до 40 масс. % значительно увеличивается динамическая вязкость композиции. Введение указанных добавок снижает данный параметр, на примере НПС видно, что введение 10 масс. % в раствор с концентрацией СБС-пластика 30 масс. %, динамическая вязкость снижается в 3,8 раз.

Математическое моделирование процесса пропитки углеродного ровинга рассматривается аналогично исследованию [0]. Однако основным отличием данной работы является рассмотрение вакуумного процесса пропитки из раствора полимера при протягивании через круглую пропитывающую головку. Кроме того, в вышеупомянутой работе авторы рассматривают течение расплава полимера и его проникновение в пористую среду волокна по закону

двухфазной фильтрации (закон Дарси), где в качестве одной из сред выступает воздух, а второй – полимер. Перемещение волокон под действием потока расплава, сил натяжения и реакции соседних волокон приводит к изменению конфигурации волокнистой системы, то есть к изменению геометрии ее порового пространства, которое заполняет полимер, а следовательно, и к изменению не только параметров, но и системы уравнений, описывающих процесс перколяции. Математическая база основывается на решении уравнений (2)–(5).

Для моделирования кинетики процесса пропитки необходимо определить распределение давления и касательных напряжений на поверхности волокон, которые находятся из решения задачи о течении раствора в зазорах между волокнами. Скорость раствора в канале, состоящем из m участков по уравнению (2):

$$U_k = \left(\frac{p_0}{A \cdot \sum_{i=1}^n h_i^{-1-n} \cdot h_i^{-n}} \right)^s \quad (2)$$

где p_0 – давление на входе в канал; $A = k(1+s)^n h_0^n \Delta x$; h_i – ширина участка с номером i ; n – показатель степени в законе течения.

Долю поверхности, смоченной раствором полимера, определяют по формуле (3):

$$C_n(t) = \frac{x(t)}{h} \quad (3)$$

Глубину пропитки $x(t)$ в зависимости от действующего давления определяют по формуле (4):

$$x(t) = \left[(1+s) \cdot K_x R^{1+s} \cdot P_n \left(\frac{p_0}{k} \right)^s t \right]^{\frac{1}{1+s}} \quad (4)$$

где s – насыщенность волокна; K_x – проницаемость материала, $K_x = \left(\frac{\pi R}{L P_n} \right)^{s+1} \frac{\Gamma(s+2) P_n^{s+2}}{2^{2(s+2)}}$; k – коэффициент вязкости; P_n – пористость, $P_n = 1 - \frac{m}{\rho V}$; R – радиус волокна.

С целью учета полученных ранее экспери-

ментальных данных влияния добавок на значения контактного угла смачивания была использована формула Дюпре – Юнга (5):

$$W_a = \sigma_{12}(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

где σ_{12} – поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз (жидкость-газ), $\cos \theta$ – краевой угол смачивания, W_a – обратимая работа адгезии.

Дополнив уравнение Дарси (4) данными контактного угла смачивания из уравнения Дюпре – Юнга (5) и параметрами используемого углеволокна, получим общую формулу для расчета (6):

$$x(t) = 1 - \exp \left(-t \cdot (\cos \theta \cdot \frac{\pi}{180}) / (\eta \cdot d) \right) \quad (6)$$

Основываясь на полученных экспериментальных данных для моделирования кинетики пропитки непрерывного углеволокна вязким раствором полимера, была написана программа в среде MathLab, листинг с комментариями которой представлен ниже:

Листинг программы для моделирования кинетики пропитки углеволокна вязким раствором полимера.

1) Функция для расчета:

```
function [time, degree_of_impregnation] = impregnation_kinetics(contact_angle, viscosity, fiber_diameter, other_params)
```

```
% Расчет кинетики пропитки по уравнению Дарси с расчетом контактного угла смачивания по Дюпре – Юнгу
```

```
time = linspace(0, 100, 101); % Временной диапазон (от 0 до 100 с с шагом 1 с)
```

```
degree_of_impregnation = 1 - exp(-time .* (cos(contact_angle*pi/180) / (viscosity * fiber_diameter)));
```

```
% Визуализация результатов
```

```
figure;
```

```
plot(time, degree_of_impregnation);
```

```
xlabel('Time, s');
```

```
ylabel('Degree of impregnation');
```

```
title('Kinetics of polymer impregnation into continuous carbon fiber');
```

```
end
```

2) Исходные параметры экспериментальные данные

```
% Ввод исходных данных где contact_angle – контактный угол смачивания; viscosity – динамическая вязкость раствора пропитки, fiber_diameter – диаметр волокна.
```

```
[time, degree_of_impregnation] = impregnation_kinetics(contact_angle, viscosity, fiber_diameter, other_params);
```

```
[time, degree_of_impregnation] = impregnation_kinetics(contact_angle, viscosity, fiber_diameter, other_params).
```

Полученные данные по кинетике пропитки углеволокна с учетом вязкости раствора полимера и контактного угла смачивания представлены как зависимость доли пропитки на поверхности волокна от времени (рис. 5).

Из данных рис. 5 следует, что при увеличении концентрации СБС-пластика значительно снижается доля поверхности волокна, смоченная составом. Для достижения равных значений пропитки для 40 масс % СБС-пластика требуется значи-

тельное количество времени. Введение в состав пропитывающего раствора НПС в количестве

10 % способно приводить к увеличению скорости пропитки пучка ровинга диаметром 0,6 мм.

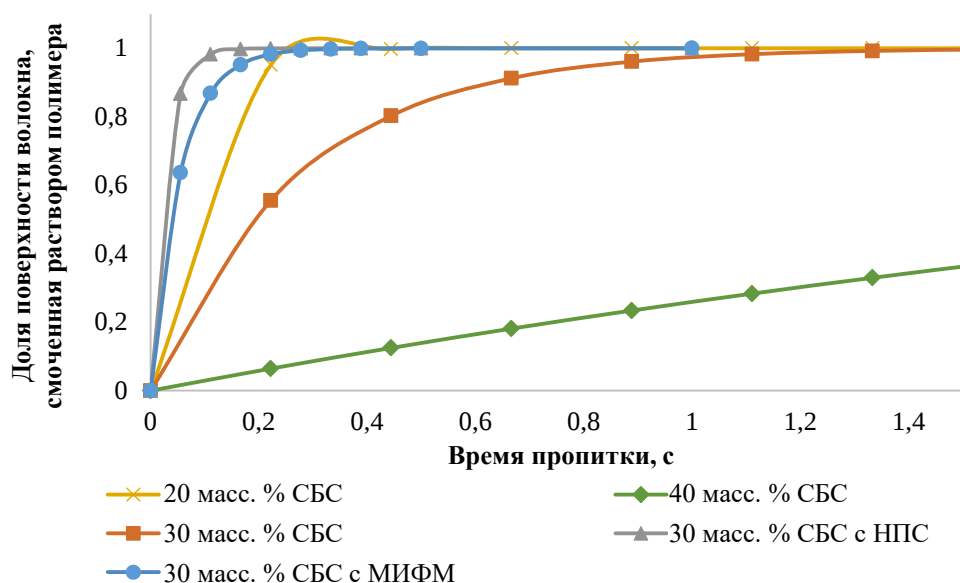


Рис. 5. Кинетические кривые пропитки углеволокна раствором СБС-пластика с различной концентрацией, а также содержащими в качестве модификаторов МИФМ и НПС

Модуль при изгибе является важной характеристикой пропитанного волокна, поскольку исходное волокно достаточно гибкое, что осложняет его подачу в 3D-принтере. Используя правило смешивания для композитов, была определена доля связующего СБС-пластика в композите для обеспечения достаточного модуля при изгибе пропитанной нити (7):

$$E_{cfr} = V_f \cdot E_f + (1 - V_f) \cdot E_n \quad (7)$$

E_{cfr} – модуль при изгибе пропитанного волокна; V_f – объемная доля волокон композиционного материала, E_f – модуль при изгибе углеволокна менее 0,016 ГПа; E_n – модуль при изгибе СБС-пластика, 1,25 ГПа и композит СБС с 10 масс. % НПС 1,1 МПа.

Взвешиванием готового препрега было определено, что доля связующего составляет 33 масс. %. В свою очередь модуль пропитанного композита составил 0,41 ГПа. Использование модифицированного пропиточного состава НПС увеличивает долю связующего до 52 %, в результате чего рассчитанное значение модуля при изгибе составило 0,63 МПа. Это достаточная величина модуля на изгиб получаемого препрега, поскольку 3D-печать гибкими филаментами (например, СЭБС) с модулем на изгиб, равным 0,17 ГПа, по технологии FDM осуществима, но затруднена изгибом филамента при повышении давления на выходе из сопла принтера.

Дополнительно оценивали адгезию на гра-

нице полимер-углеволокно к композициям в зависимости от типа олигомера. Полученные данные адгезии покрытия представлены на гистограмме (рис. 6).

Данные рис. 6 показывают зависимость изменения адгезионной прочности покрытия от типа используемого модификатора и свидетельствуют о достаточно низком уровне взаимодействия на границе СБС-углеволокно, которое составляет 0,53 МПа. В результате проведенного исследования было отмечено, что добавление 10 масс. % эпоксидной смолы, олигоуретанметакрилатов 2002Т и МИФМ происходит снижение данного взаимодействия. Кроме того, отмечено, что олигоуретанметакрилат 2002Т из-за низкой совместимости с СБС-пластиком выпотевает на поверхность материала. В свою очередь, это также может приводить к снижению взаимодействия полимер-волокно, что приводит к минимальным значениям на диаграмме. Напротив, введение 10 масс. % нефтеполимерной смолы в состав композиции СБС-пластика увеличивает уровень адгезии покрытия практически в 3 раза. Увеличение НПС до 50 масс. % в составе СБС-пластика, пропитывающего предварительно немодифицированное углеволокно, не позволило оценить значения адгезионной прочности покрытия, поскольку такая композиция разрушалась не на границе полимер-УВ.

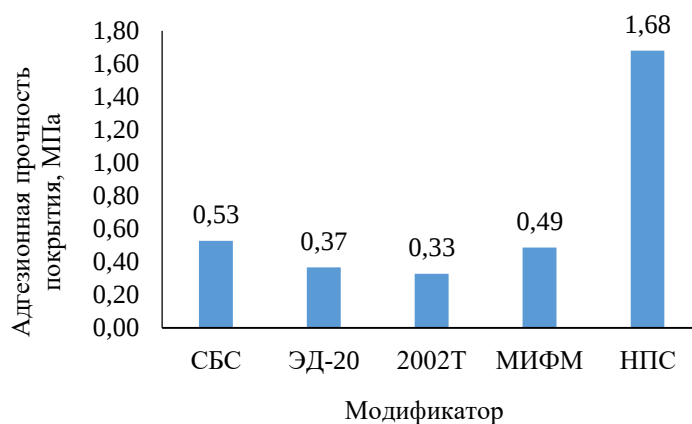


Рис. 6. Изменение адгезии на границе углеволокну-полимер в зависимости от типа модификатора в количестве 10 мас. %

Исходя из полученных данных, отметим, что более подходящим в условиях вакуумной пропитки волокна в растворе является состав, содержащий 30–35 масс. % СБС-пластика и 10 масс. % НПС.

С учетом полученных результатов для про-

питки углеволокна была выбрана пропитывающая смесь на основе СБС-пластика с оптимальным содержанием НПС 10 масс. % в толуоле.

Пропитка углеродного ровинга осуществлялась на лабораторной установке, представленной на рис. 7.

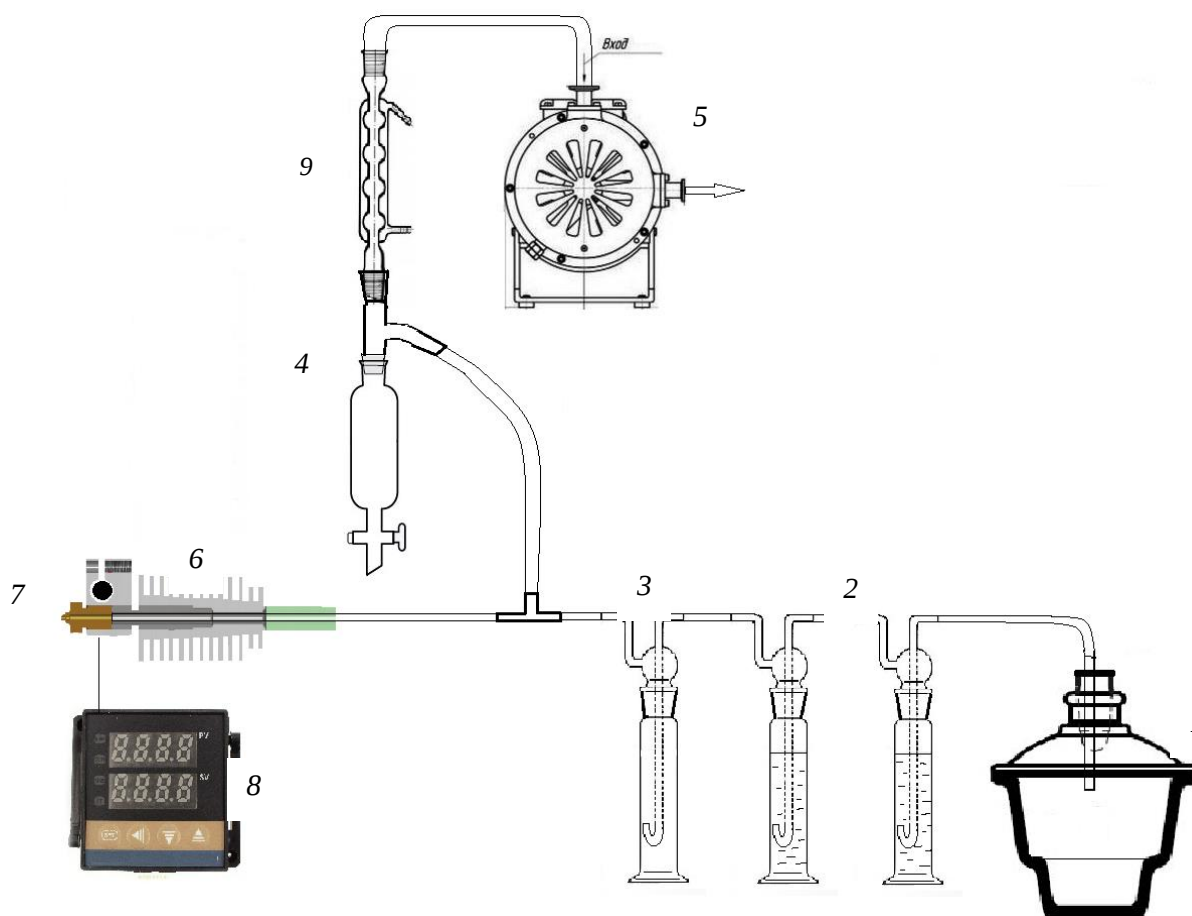


Рис. 7. Принципиальная схема устройства для осуществления вакуумной пропитки непрерывного ровинга из раствора полимера:

- 1 – герметичный эксикатор; 2 – блок воронок Дрекселя для пропитки волокна; 3 – ловушка для излишка раствора; 4 – ловушка для сконденсированного растворителя; 5 – вакуумный насос; 6 – нагревательный блок; 7 – калибрующая фильера; 8 – ПИД регулятор температуры; 9 – обратный холодильник

По данной технологии разряжение давления в установке создается вакуумным насосом. Углеродный ровинг по системе фторопластовых трубок из герметичного бокса протягивается через пропиточный блок, содержащий полимерную систему на основе растворителя, термопласта и компатибилизатора с определенными концентрациями. Для увеличения качества пропитки в растворе полимера можно предварительно пропускать нить через активатор поверхности. Затем нить протягивается через ловушку для сбора излишек раствора пропитываемой композиции. Испаряющийся растворитель собирается в ловушке в результате конденсации с использованием обратного холодильника и льда. Высушенное волокно протягивается в нагревательный блок, где термопластичное связующее плавится и распределяется равномерно на поверхности нитей, при этом температура устройства контролируется ПИД-регулятором. На последнем этапе осуществляется калибровка сечения непрерывного ровинга, пропитанного термопластичным связующим, через калибрующее отверстие фильеры. При этом перекрытие фильеры от воздуха для создания вакуума в системе осуществляется непосредственно небольшим избытком термопласта.

Заключение

В результате проведенного исследования отмечено, что модификаторы олигоуретанметакрилаты, эпоксидная и нефтеполимерная смолы, введенные в раствор СБС-пластика, оказывают влияние на процесс вакуумной пропитки. В условиях эксперимента установлено, что СБС-пластик имеет низкую совместимость с олигоуретанметакрилатами, что отражается в выпотевании модификаторов и снижении адгезионного взаимодействия на границе полимер-углеволокно. Содержание 10 масс. % нефтеполимерной смолы в пропитываемой композиции приводит к увеличению смачивания поверхности углеволокна раствором СБС (контактный угол 62°), что обеспечивает совместимость и увеличение значения адгезионной прочности на границе раздела СБС-углеволокно с 0,53 МПа до 1,68 МПа. Полученные данные контактного угла смачивания и динамической вязкости составов были использованы для расчета доли пропитанного углеволокна от времени. Применение нефтеполимерной смолы в качестве модификатора для термопласта стирол-бутадиен-стирола в условиях вакуумной

пропитки углеродного ровинга марки «Тогау Т700SC» позволяет осуществлять процесс с высокой скоростью. Полученные оптимальные условия пропитки были использованы для получения препрегов на основе углеволоконного ровинга, содержащего до 45 масс. % термопластичной матрицы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Александрова, Д. С. Создание новых композиционных материалов для 3D-печати на основе полиимидных связующих и непрерывного углеродного волокна / Д. С. Александрова, М. В. Богдановская, А. С. Егоров, Я. С. Выгодский // Труды Крыловского государственного научного центра. – 2021. – № S2. – С. 97–107.
2. Торубаров, И. С. Развитие технологии 3D печати с армированием непрерывным волокном / И. С. Торубаров, А. В. Дроботов, А. Л. Плотников, И. А. Гушин // Известия ВолГГТУ : научный журнал № 8 (255) / ВолГГТУ. – Волгоград, 2021. – С. 81–86.
3. Торубаров, И. С. Исследование адгезии между матрицей и армированием из непрерывного углеволокна в аддитивной технологии послойного наплавления материала / И. С. Торубаров, А. В. Дроботов, А. Л. Плотников // Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. – 2024. – С. 674.
4. Kabir, S.M.F. A critical review on 3D printed continuous fiber reinforced composites: history, mechanism, materials and properties / Kabir, S.M.F., Mathur, K., Seyam, A.M. // Composite Structures. – 2019. – P. 56.
5. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced PLA composites / Tian, X., et al. // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2016. – 88 – P. 198–205.
6. Rimkus, A., Farh M.M., Gribniak V. Continuously Reinforced Polymeric Composite for Additive Manufacturing–Development and Efficiency Analysis // Polymers. – 2022. – № 14 – P. 3471.
7. Гарифуллин, А. Р. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента / А. Р. Гарифуллин, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 80–85.
8. Daisuke Kuba, Ryosuke Matsuzaki, Shono Ochi, Shinji Ogihara 3D printing of composite materials using ultralow-melt-viscosity polymer and continuous carbon fiber // Composites Part C: Open Access. – 2022. – P.100250.
9. Пат. 2640553 Рос. Федерация, МПК C08J 5/24; C08J 5/06; B29D 29/00; B32B 27/02; D01F 8/18. Композитная армирующая нить, препрег, лента для 3D печати и установки для их изготовления. заявл. 26.04.2016; опубл. 09.01.2018, бюл. № 1.
10. Пат. 2733604 Рос. Федерация, Термопластичный препрег и способ его изготовления. МПК B29C 70/52; B29C 48/34; заявл. 12.02.2020; опубл. 05.10.2020, бюл. № 28.
11. Скобова, Н. В. Подготовка дисперсных систем к пропитке текстильных материалов из полиэфирных волокон в условиях ультразвуковых колебаний / Н. В. Скобова, Н. Н. Ясинская // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2019. – № 2(37). – С. 97–103.

12. Злобина, И. В. Исследование влияния ультразвуковой пропитки на физико-механические характеристики армированных углеродными волокнами полимерных композиционных материалов / И. В. Злобина, Н. В. Бекренев // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2020. – № 2(85). – С. 72–78.

13. Рожко, Т. Е. Особенности вакуумной пропитки оптического волокна / Т. Е. Рожко, В. В. Есаулов, А. В. Колосков // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2022. – № 5. – С. 195–198.

14. Maximilian Pitto Carbon fibre surface modification by plasma for enhanced polymeric composite performance: A review / Maximilian Pitto, Holger Fiedler, Nam Kyeun Kim, Casparus Johannes Reinhard Verbeek, Tom David Allen, Simon Bickerton // Composites. – Part A. – № 180 – 2024. – P. 108087.

15. Mohd Shadab Ansari A comprehensive review of surface modification techniques for carbon fibers for enhanced performance of resulting composites / Mohd Shadab Ansari, Sunny Zafar, Himanshu Pathak // Results in Surfaces and Interfaces. – № 12. – 2023. – P. 10014.

16. Yubo Zhang Achieving optimal infiltration behavior of carbon fiber/Al-2219 composites by chemical modification of carbon fiber / Yubo Zhang, Xi Yang, Miao Cui, Jiaming Liu, Tongmin Wang, Tingju Li // Results in Engineering. – № 21. – 2024. – P. 101843.

17. Горбаткина, Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно [Текст] / Ю. А. Горбаткина. – Москва: Химия, 1987. – 192 с.

18. Пропитка натянутой волокнистой системы полимерным расплавом / В. П. Ставров, В. В. Ставров, Е. И. Кордикова, Н. В. Панкова // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. – Т. 4, № 1. – С. 9–14.

REFERENCES

1. Aleksandrova, D. S. Sozdanie novykh kompozitsionnykh materialov dlya 3D-pechati na osnove poliimidnykh svyazuyushchikh i nepreryvnogo uglerodnogo volokna / D. S. Aleksandrova, M. V. Bogdanovskaya, A. S. Egorov, Ya. S. Vygodskij // Trudy Krayevskogo gosudarstvennogo nauchnogo centra. – 2021. – № 52. – С. 97–107.

2. Torubarov, I. S. Razvitiye tekhnologii 3D pečati s armirovaniem nepreryvnym voloknom / I. S. Torubarov, A. V. Drobotov, A. L. Plotnikov, I. A. Gushhin // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2021. – № 8(255). – С. 81–86.

3. Torubarov, I. S. Issledovanie adgezii mezhdu matricей i armirovaniem iz nepreryvnogo uglevolokna v additivnoy tekhnologii poslojnego naplavlenniya materiala / I.S. Torubarov, A.V. Drobotov, A.L. Plotnikov // Sankt-Peterburg: POLITEX-PRESS. – 2024. – С. 674.

4. Kabir, S.M.F. A critical review on 3D printed continuous fiber reinforced composites: history, mechanism, materials and properties / Kabir, S.M.F., Mathur, K., Seyam, A.M. // Composite Structures. – 2019. – R. 56.

5. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced PLA composites / Tian, X., et al. // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2016. – 88 – P. 198–205.

6. Rimkus, A., Farh M.M., Gribniak V. Continuously Reinforced Polymeric Composite for Additive Manufacturing–Development and Efficiency Analysis // Polymers. – 2022. – № 14 – R. 3471.

7. Garifullin, A. R. Sovremennoe sostoyaniye problemy poverkhnostnoy obrabotki uglerodnnykh volokon dlya posleduyushhego ix primeneniya v polimernyykh kompozitax v kachestve armiruyushhego elementa / A. R. Garifullin, I. Sh. Abdullin // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 80–85.

8. Daisuke Kuba, Ryosuke Matsuzaki, Shono Ochi, Shinji Ogihara 3D printing of composite materials using ultralow-melt-viscosity polymer and continuous carbon fiber // Composites Part C: Open Access. – 2022. – R.100250.

9. Pat. 2640553 Ros. Federaciya, MPK C08J 5/24; C08J 5/06; B29D 29/00; B32B 27/02; D01F 8/18. Kompozitnaya armiruyushchaya nit', prepreg, lenta dlya 3D pečati i ustanovki dlya ix izgotovleniya. zayavl. 26.04.2016; opubl. 09.01.2018, byul. № 1.

10. Pat. 2733604 Ros. Federaciya, Termoplastichnyy prepreg i sposob ego izgotovleniya. MPK B29C 70/52; B29C 48/34; zayavl. 12.02.2020; opubl. 05.10.2020, byul. № 28.

11. Skobova, N. V. Podgotovka dispersnykh sistem k propitke tekstil'nykh materialov iz poliefirnykh volokon v usloviyakh ul'trazvukovykh kolebaniy / N. V. Skobova, N. N. Yasinetskaya // Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2019. – № 2(37). – С. 97–103.

12. Zlobina, I. V. Issledovanie vliyaniya ul'trazvukovoy propitki na fiziko-mexanicheskie kharakteristiki armirovannykh uglerodnymi voloknami polimernyykh kompozitsionnykh materialov / I. V. Zlobina, N. V. Bekrennev // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2020. – № 2(85). – С. 72–78.

13. Rozhko, T. E. Osobennosti vakuumnoy propitki opticheskogo volokna / T. E. Rozhko, V. V. Esaulov, A. V. Koloskov // Sborka v mashinostroyenii, priborostroyenii. – 2022. – № 5. – С. 195–198.

14. Maximilian Pitto Carbon fibre surface modification by plasma for enhanced polymeric composite performance: A review / Maximilian Pitto, Holger Fiedler, Nam Kyeun Kim, Casparus Johannes Reinhard Verbeek, Tom David Allen, Simon Bickerton // Composites. – Part A. – № 180 – 2024. – P. 108087.

15. Mohd Shadab Ansari A comprehensive review of surface modification techniques for carbon fibers for enhanced performance of resulting composites / Mohd Shadab Ansari, Sunny Zafar, Himanshu Pathak // Results in Surfaces and Interfaces. – № 12. – 2023. – P. 10014.

16. Yubo Zhang Achieving optimal infiltration behavior of carbon fiber/Al-2219 composites by chemical modification of carbon fiber / Yubo Zhang, Xi Yang, Miao Cui, Jiaming Liu, Tongmin Wang, Tingju Li // Results in Engineering. – № 21. – 2024. – P. 101843.

17. Gorbatkina, Yu. A. Adgezionnaya prochnost' v sistemakh polimer-volokno [Tekst] / Yu. A. Gorbatkina. – Moskva: Khimiya, 1987 – 192 с.

18. Propitka natyanutoy voloknistoy sistemy polimernym rasplavom / V. P. Stavrov, V. V. Stavrov, E. I. Kordikova, N. V. Pankova // Materialy, tekhnologii, instrumenty. – 1999. – Т. 4, № 1. – С. 9–14.

*E. S. Bochkarev, V. V. Klimov, Yu. D. Grigorieva, O. V. Kolyaganova
A. N. Dynin, O. O. Tuzhikov, M. A. Vaniev*

**INFLUENCE OF OLIGOMERS ON THE QUALITY
OF IMPREGNATION OF CONTINUOUS CARBON FIBER**

Volgograd State Technical University

Abstract. The results of the experimental data on the influence of oligourethane methacrylates 2002T and MIFM, as well as epoxy dianic and oil polymer resins, on the values of the contact angle of wetting with a polymer solution on the surface of carbon fibers and the adhesion strength during peel testing of finished prepregs have been obtained. The results indicate that with the presence of oil polymer resin in the impregnating solution, the adhesion strength during peel testing increases threefold (1.68 MPa), while the contact angle of wetting decreases by 28°. The preliminary data obtained allow for modeling the vacuum impregnation process of carbon fibers and generating kinetic curves for different compositions, thereby deepening the understanding of the interaction mechanisms among the components of the system.

Keywords: continuous carbon fiber, SBS-plastic, vacuum infusion, modification, polymeric petroleum resin, contact angles of wetting