УДК 667.64:678.026
І.Г.Добротвор, П.Д.Стухляк, А.В.Букетов, О.І.Вербицький
Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРЕЛЯЦІЇ МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА ПРОТЯЖНОСТЕЙ ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ЩО МІСТЯТЬ ВОЛОКНИСТИЙ І ДИСПЕРСНИЙ НАПОВНЮВАЧІ

У роботі досліджено кореляційну залежність модуля зсуву від часу тверднення епоксикомпозитів з волокнами різної фізичної природи. Встановлено, що залежності модуля зсуву від часу тверднення композитів відповідають етапам зшивання композиту, які характеризують фізичні і хімічні процеси формування поверхневих шарів навколо волокон. Апроксимація результатів досліджень дала можливість візуалізації формування зовнішніх поверхневих шарів.

Вступ. Сучасна промисловість ставить умови створення нових композитних матеріалів (КМ), які у комплексі відзначаються високими фізико-механічними властивостями, значною корозійною тривкістю і стійкістю до спрацювання. Перспективним на сьогодні є використання КМ на епоксидній основі, які можна наносити як покриття на деталі і механізми технологічного устаткування. Відомі епоксикомпозитні покриття характеризуються незначною усадкою, добрими технологічними властивостями, високими адгезійною і когезійною міцністю, що суттєво збільшує міжремонтний ресурс роботи технологічного устаткування зі складним профілем поверхні [1].

Для підвищення експлуатаційних характеристик КМ і покриттів на їх основі у епоксидний діановий оліґомер вводять дисперсні і волокнисті наповнювачі різної фізичної природи. У процесі зшивання КМ навколо дисперсних часток наповнювача і волокон утворюються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ), з відмінними від фізико-механічних властивостей, ніж матеріалу у об’ємі матриці. Тому, важливим у дослідженнях є оцінювання критичного вмісту наповнювача, при якому епоксидний оліґомер майже повністю переходить у стан ЗПШ. Додаткового поліпшення процесів структуроутворення матеріалу на межі поділу фаз “зв’язувач – наповнювач” досягають попереднім ультрафіолетовим опроміненням (УФО) епоксидних композицій з дисперсними частками до введення твердника. В такий спосіб активуються фізична та хімічна міжфазна взаємодія макромолекули оліґомера, і пришвидшується процес зшивання епоксипластів [2]. Тому, дослідження кінетики структуроутворення зв’язувача у ЗПШ на різних стадіях зшивання, які містять дисперсні і волокнисті наповнювачі, є актуальним при розробці композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Зазначимо, що важливим, з наукової і практичної точки зору, є оцінювання протяжності ЗПШ на різних стадіях тверднення епоксикомпозитів, а також дослідження модуля зсуву шарів на межі поділу фаз “зв’язувач – наповнювач”, що дозволяє говорити про величину ступеня зшивання оліґомера у процесі структуроутворення матеріалів.

Мета роботи – дослідити геометричні характеристики і модуль зсуву ЗПШ на межі поділу фаз на різних стадіях зшивання необроблених і опромінених ультрафіолетом епоксипластів, які містять дисперсний і волокнистий наповнювач.

Матеріали і методика досліджень. Як зв’язувач при формуванні КМ використовували епоксидний діановий оліґомер марки ЕД-20 з густиною $\rho = 1{,}2\cdot10^3$кг/м^3 при температурі Т=293К, твердник - поліетеленполіаміном (ПЕПА). Як армуючий наповнювач використовували базальтові та скляні волокна (табл. 1).

Таблиця1

Властивості волокон

Характеристики	Скляне волокно	Базальтове волокно
Густина, кг/м^3	2500	2700
Діаметр дискретного волокна, мкм	10-12	9-11
Міцність при розриванні, МПа	2200-2600	2200-2800
Модуль пружності, ГПа	70	100-110

Додатково у епоксидний зв’язувач вводили дисперсний наповнювач оксид міді і коричневий шлам (КШ) з дисперсністю часток 40 мкм. Вміст дисперсного наповнювача у матеріалі вибирали на основі попередніх досліджень фізико-механічних властивостей епоксидних КМ. Встановлено [3], що оптимальний вміст дисперсних наповнювачів у КМ, які мають високу адгезійну і когезійну міцність, становить 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20.

Ультрафіолетове опромінення епоксидного оліґомера і окремо композицій з мінеральними частками проводили за допомогою ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила t=20±0,2хв.

Динамічні характеристики зразків при твердінні досліджували за допомогою торсійного маятника, який працює за методом TBA (Torsional Braid Analysis) [4]. Прилад призначений для вимірювання динамічних характеристик полімерних матеріалів при дослідженні і визначення кінетики твердіння КМ.

Зокрема, досліджували зміну тангенса кута механічних втрат при зшиванні матеріалу на торсійному маятнику протягом 5±0,2 год. Зауважимо, що формували торсіон у вигляді коси з базальтових і скляних волокон. Параметри торсіону: довжина l = 200 мм, ширина b = 4 мм, товщина h = 1,2 мм. Торсіон містив 1500-2000 волокон. Після вакуумування торсіону на його поверхню наносили оліґомерну композицію протягом мінімально-можливого короткого проміжку часу: τ = 2,0-2,5 хв.

Обговорення результатів експерименту. В процесі оцінювання збільшення поверхневих шарів у зв'язувачі навколо наповнювачів при зшиванні КМ, що містять епоксидну смолу і мінеральні волокна (базальтові та скляні) (рис. 1), використовували результати досліджень модуля зсуву G_k..

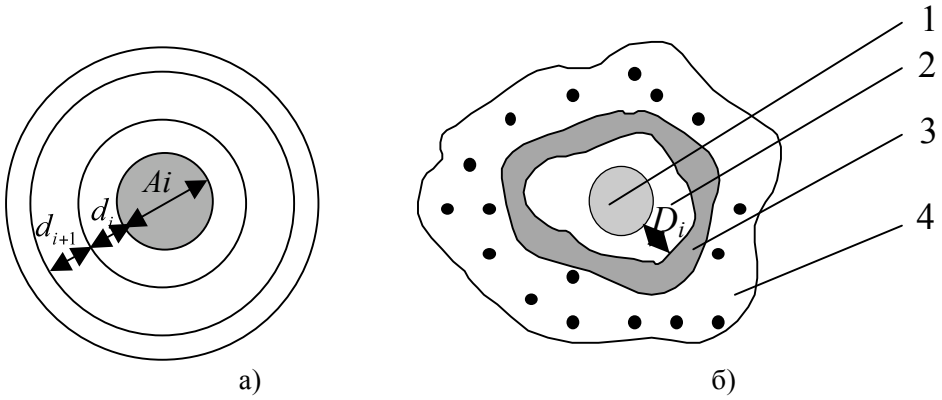

Рис. 1. а) Схема покрокового формування ЗПШ навколо дискретного волокна наповнювача на різних стадіях тверднення КМ: Ai – ефективний переріз волокна з ЗПШ до і-го крок; d_i – приріст поверхневого шару на і-му кроці. б) Схема формування ЗПШ у зв'язувачі навколо дисперсних часток наповнювача і волокон з врахуванням областей перекривання ЗПШ: 1 – волокно; 2 – ЗПШ, сформований на поверхні волокна; 3 –ділянки перерозподілу ЗПШ між волокном і дисперсними частками; 4 – ЗПШ, сформований дисперсними частками; D_i – сумарний приріст ЗПШ після і-того кроку.

Дослідження модуля зсуву волокнистого композиту, що складається з двох компонент: волокна (скляного чи базальтового) і матриці (епоксидна смола з твердником) (рис.1) дає можливість оцінити поведінку характеристичної складової матеріалу - миттєвого модуля пружності, викликаної зміною стану смоли при переході її у гель-фракцію на різних етапах часу тверднення. Отримано експериментальні результати досліджень модуля зсуву композитів зі скляним (Gs) та базальтовим (Gb) волокнами при кімнатній температурі (табл.2, 3).

Проводили обчислення кореляції отриманих оцінок модуля зсуву (G) досліджуваних матеріалів із оцінками приростів протяжностей ЗПШ (d) і загальною протяжністю ЗПШ (D) навколо волокон наповнювача КМ в кожному із процесів тверднення до 5-тої години перебігу процесу. При цьому використовували формули для обчислення значень парної кореляції модуля зсуву і загальної протяжності ЗПШ (rD):

$$rD = \frac{\sum_i (G_i - \overline{G}) \cdot \sum_i (D_i - \overline{D})}{\sqrt{\sum_i (G_i - \overline{G})^2 \cdot \sum_i (D_i - \overline{D})}}, \quad \overline{G} = \frac{1}{n} \cdot \sum_i G_i, \quad \overline{D} = \frac{1}{n} \cdot \sum_i D_i \qquad (1)$$

Таблиця 2

Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання КМ з базальтовими волокнами, КМ з базальтовими волокнами і оксидом міді, обробленого ультрафіолетовим опроміненням КМ з базальтовими волокнами і оксидом міді

i	t, год	базальтові волокна			базальтові волокна і оксид міді			базальтові волокна і оксид міді, УФО		
		G, Па	$d\cdot10^{-5}$, м	$D\cdot10^{-5}$, м	G, ГПа	$d\cdot10^{-5}$, м	$D\cdot10^{-5}$, м	G, ГПа	$d\cdot10^{-5}$, м	$D\cdot10^{-5}$, м
1	3,0	0,028	4,41	4,4	0,08	47,48	47,5	0,024	2,46	2,5
2	4,0	0,040	5,32	9,7	0,04	-0,17	47,3	0,053	44,81	47,3
3	4,5	0,040	62,92	72,6	0,063	-2,64	44,7	0,063	-2,57	44,7
4	5,0	0,056	2,13	74,7	0,066	-1,28	43,4	0,075	-1,22	43,5
5	5,5	-	0,34	75,1	-	-0,20	43,2	-	-0,02	43,3

Таблиця 3

Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання КМ з скляними волокнами, КМ з скляними волокнами і коричневим шламом, обробленого ультрафіолетовим опроміненням КМ з скляними волокнами і коричневим шламом

i	t, год	скляні волокна			скляні волокна і коричневий шлам			скляні волокна і коричневий шлам, УФО		
		G, ГПа	$d\cdot10^{-5}$, м	$D\cdot10^{-5}$, м	G,ГПа	$d\cdot10^{-5}$, м	$D\cdot10^{-5}$, м	G, ГПа	$d\cdot10^{-5}$, м	$D\cdot10^{-5}$, м
1	3,0	0,016	3,83	3,8	0,019	3,76	3,8	0,019	3,76	3,8
2	4,0	0,044	6,45	10,5	0,038	4,54	8,3	0,045	66,60	70,4
3	4,5	0,056	72,13	82,6	0,053	55,72	64,0	0,052	0,17	70,5
4	5,0	0,060	3,32	85,9	0,054	2,11	66,1	0,064	0,18	70,7
5	5,5	-	0,52	86,5	-	0,34	66,5	-	0,29	70,7

Аналогічні до (1) формули використовували і для обчислення парних кореляцій модуля зсуву і приросту протяжностей ЗПШ (rd). Результати досліджень приведені в таблицях 4 і 5.

Таблиця 4

Попарна кореляція кінетики модуля зсуву та параметрів протяжностей ЗПШ на різних етапах зшивання КМ з базальтовими волокнами, КМ з базальтовими волокнами і оксидом міді, обробленого ультрафіолетовим опроміненням КМ з базальтовими волокнами і оксидом міді

базальтові волокна		базальтові волокна і оксид міді		базальтові волокна і оксид міді, УФО	
rd	rD	rd	rD	rd	rD
-0,049	0,742	-0,13	0,691	-0,105	0,879

Таблиця 5

Попарна кореляція кінетики модуля зсуву та параметрів протяжностей ЗПШ на різних етапах зшивання КМ з скляними волокнами, КМ з скляними волокнами і КШ, обробленого ультрафіолетовим опроміненням КМ з скляними волокнами і КШ

скляні волокна		скляні волокна і КШ		скляні волокна і КШ, УФО	
rd	rD	rd	rD	rd	rD
0,423	0,855	0,466	0,905	-0,05	0,913

Висновки. Отримані результати показують високу ступінь корельованості між модулем зсуву та сумарною протяжністю ЗПШ в процесі формування структури КМ для обох видів епоксикомпозитів, причому найвищого значення кореляція досягає у випадку комбінованих наповнювачів при попередній обробці ультрафіолетовим опроміненням. Цим підтверджується вплив протяжностей ЗПШ на фізико-механічні характеристики КМ при незмінних умовах складових матеріалу. На відміну від цього покроковий часовий приріст протяжностей ЗПШ показує слабку корельованість (або ж її відсутність) із величиною модуля зсуву і як наслідок із

іншими механічними характеристиками КМ для різних умов формування матеріалу. Це свідчить про те, що апріорі вибрані дискретні часові проміжки дослідження не співпадають з часовими проміжками формування структур ЗПШ в епоксикомпозитах.

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.-М.:Химия.-1977.-304с.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Циклічна міцність сталі Ст.3 з модифікованими зовнішніми полями епоксикомпозитними покриттями в умовах навантажень високої частоти // Вопросы химии и химической технологии.-2006.-№2.-С.79-86.
3. Добротвор І., Стухляк П., Букетов А., Левицький В.. Дослідження параметрів поверхневих шарів при зшиванні епоксипластів, що містять волокнистий і дисперсний наповнювач. // Вісник ТДТУ.-2007.-№1.-С.33-41.
4. Стухляк П.Д., Микитишин А.Г., Митник М.М., Букетов А.В. Автоматизація досліджень кінетики тверднення епоксиполімерних композитів // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2002. - Т.2, №3.– С.59-62.98