

РОЗДІЛ 4

Дослідження кінетики процесу зшивання модифікованих епоксикомпозитних матеріалів

Розроблення полімерних композитних матеріалів (КМ) для деталей вузлів технологічного устаткування ґрунтується на дослідженні фізико-хімічних процесів у системі “зв’язувач-наповнювач”. Важливе значення при формуванні композитів мають процеси структуроутворення зв’язувача у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) на межі поділу фаз навколо поверхні наповнювача. Саме тому дослідження їх на стадії формування є актуальним завданням при створенні КМ з наперед заданими експлуатаційними характеристиками [8].

Нині вже існує низка матеріалів на основі епоксидних смол, які мають високі експлуатаційні характеристики. Такі епоксикомпозити при зшиванні утворюють структуру, яка забезпечує високу хімічну тривкість в агресивних умовах експлуатації, що дозволяє використовувати їх як покриття для захисту деталей вузлів машин і механізмів технологічного устаткування. Підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів досягають наповненням олігомерних зв’язувачів як волокнистими, так і дисперсними наповнювачами різної природи [159]. Проте перспективним на сьогодні є дослідження поверхневих явищ при формуванні композитів, які містять волокнисті і дисперсні наповнювачі у комплексі. Такі КМ з комплексним наповнювачем, порівняно з традиційними, поліпшують фізико-механічні властивості, навантажувальну здатність і корозійну тривкість обладнання. Завдяки динамічним дослідженням релаксаційних процесів на торсійному маятнику встановлено вплив виду волокна на експлуатаційні характеристики КМ. Водночас у цьому розділі визначено часові параметри зшивання КМ і проаналізовано вплив природи волокнистого і дисперсного наповнювача на процеси, що мають місце на межі поділу фаз.

4.1. Дослідження комплексного впливу скляних волокон і дисперсних наповнювачів на процеси зшивання епоксикомпозитів

За зміною тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) з часом було визначено вплив наповнювачів різних видів і хімічної та фізичної природи, а також способів модифікування на процеси зшивання полімерної матриці у КМ. Дослідження процесу зшивання матриці та швидкості релаксаційних процесів при формуванні КМ виконували за допомогою пристрою на основі торсійного маятника протягом часу $\tau = 5 \pm 0,2$ год [109, 110]. Прилад призначений для вимірювання динамічних характеристик і дослідження кінетики тверднення КМ (рис. 4.1).

Торсійний маятник містить корпус 1, на якому кріпиться циліндр 2, що ізолює зразок 3 від довкілля, а також пусковий механізм 4. Пусковий механізм виконано у вигляді крокового двигуна, що задає імпульс обертового руху на заданий кут. До вихідного валу пускового механізму 4 кріпиться зразок 3 у вигляді торсіону, заплетеного у пучок з волокон з нанесеною епоксидною композицією. До зразка 3 закріплено інерційний диск 5, у якому виконано вікно у вигляді сектору, обмеженого двома дугами. Вікно обладнано також поляризаційним елементом 6. Маятник має оптичну систему реєстрації кута повороту, яка виконана у вигляді джерела лазерного випромінювання 7. Джерело розміщено над вікном інерційного диску і кріпиться до корпусу 1.

Крім того, оптична система реєстрації кута повороту містить поляризаційний елемент 6, аналізатор 8, який розміщений під вікном навпроти джерела лазерного випромінювання, та вимірювач лазерного випромінювання 9. Вимірювач випромінювання з'єднаний з платою "вводу-виводу" дискретних сигналів з гальванічною розв'язкою 10, яку через аналого-цифровий перетворювач 11 і таймер 12, з'єднано з персональним комп'ютером 13, для оброблення і зберігання результатів експерименту.

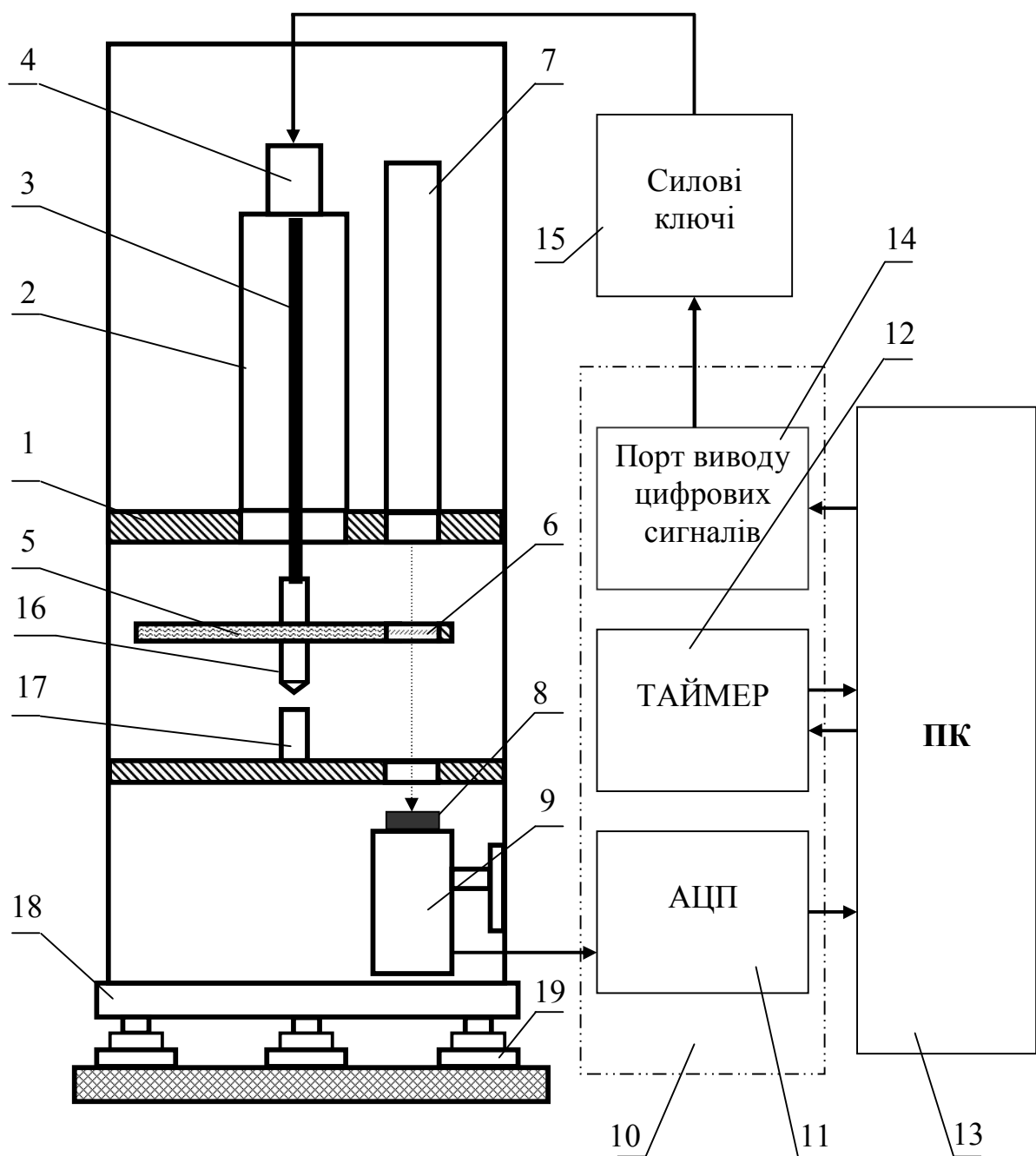


Рис. 4.1. Схема торсійного маятника: 1 – корпус; 2 – циліндр; 3 – зразок; 4 – кроковий двигун; 5 – інерційний диск; 6 – поляризатор; 7 – лазер; 8 – аналізатор; 9 – вимірювач випромінювання; 10 – плата “вводу-виводу” дискретних сигналів; 11 – аналогово-цифровий перетворювач (АЦП); 12 – таймер; 13 – персональний комп’ютер (ПК); 14 – порт виводу цифрових сигналів; 15 – підсилювач; 16 – магнітний сердечник; 17 – постійний магніт; 18 – стальна плита; 19 – гвинти.

Персональний комп'ютер 13 через порт виводу цифрових сигналів 14, який розміщено на платі “вводу-виводу” дискретних сигналів 10, і підсилювач, у вигляді силових ключів 15, з'єднано з пусковим механізмом 4. Це забезпечує можливість автоматизованого управління експериментом. Для центрування торсійного маятника у нижній частині інерційного диску 5 виконано магнітний сердечник 16 у вигляді циліндра з конусом, вершина якого направлена до постійного магніту 17, що кріпиться до корпусу маятника. Торсійний маятник встановлюють горизонтально і закріплюють на масивній сталій плиті 18 трьома гвинтами 19.

Як торсіон використано сплетену з безперервних скляних або базальтових волокон косу з такими параметрами: довжина $l = 200\text{мм}$, ширина $b = 4\text{мм}$ і товщина $h = 1,2\text{мм}$. Кількість елементарних волокон у косі – 1500...2000. На поверхню коси протягом часу $\tau = 1 \dots 3\text{хв.}$ наносили композицію, що твердне.

Експеримент виконували поетапно, досліджуючи зразки композитів, виготовлених із застосуванням різних наповнювачів, різних схем наповнення та способів оброблення як наповнювачів, так і олігомерної композиції.

На першому етапі досліджували композити, у яких пластифікована епоксидна матриця полімеризувалася лише у присутності скляних волокон торсіону. На другому етапі вивчали комплексний вплив скляного волокна та дисперсних наповнювачів різної хімічної та фізичної природи на кінетику зшивання полімерної матриці за динамічними механічними характеристиками торсіону. Зазначимо, що у композицію вводили частки коричневого шламу (КШ), оксиду алюмінію (Al_2O_3) і оксиду міді (CuO) з дисперсністю 63мкм при експериментально встановленому оптимальному вмісті 80мас.ч. на 100мас.ч. пластифікованого епоксидного олігомера [19]. Далі аналогічні дослідження проводили для зразків з полімерною матрицею, наповненою дисперсними частками різної природи, попередньо обробленими епоксидним олігомером перед введенням у олігомерну композицію, що дозволило активувати поверхню наповнювача і тим самим підвищити його реакційну здатність [106]. На останньому етапі було досліджено вплив ультрафіолетового опромінення (УФО)

на процесі зшивання композицій, що містять модифіковані епоксидним олігомером дисперсні наповнювачі.

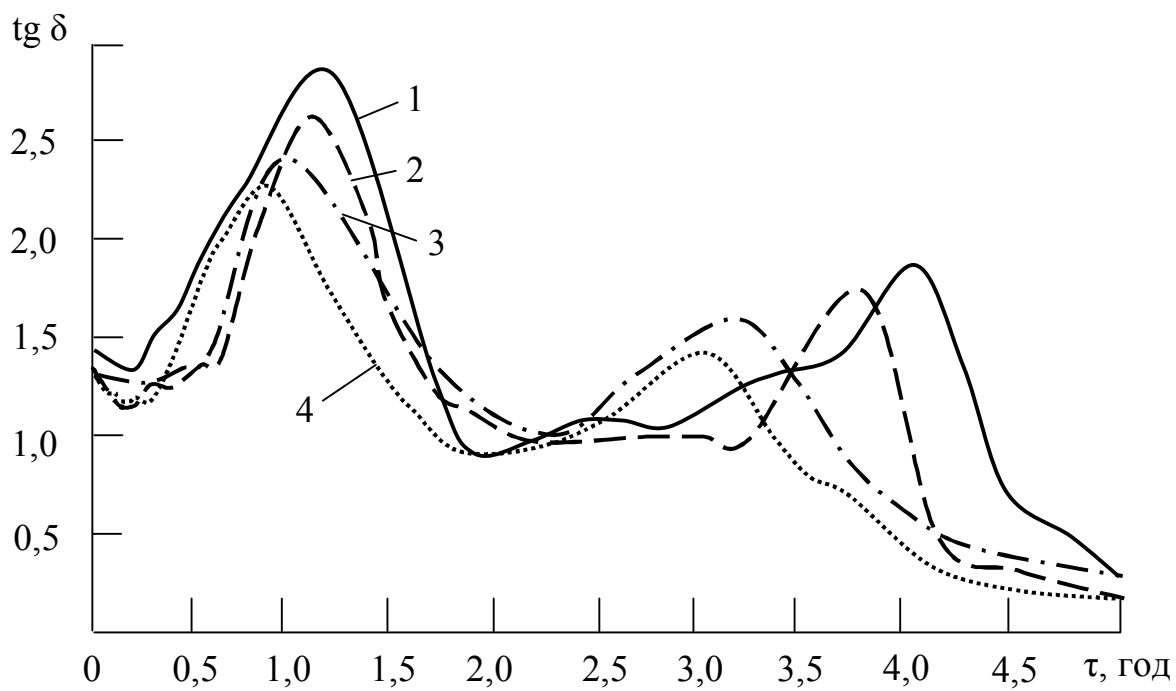
Експериментально встановлено, що на кривих залежності тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ від часу тверднення епоксидної матриці у присутності скляного волокна спостерігаються два максимуми (рис. 4.2):

- після 0,8...1,3 год. тверднення, максимум зумовлений рухливістю сегментів і бокових груп ланцюгів;

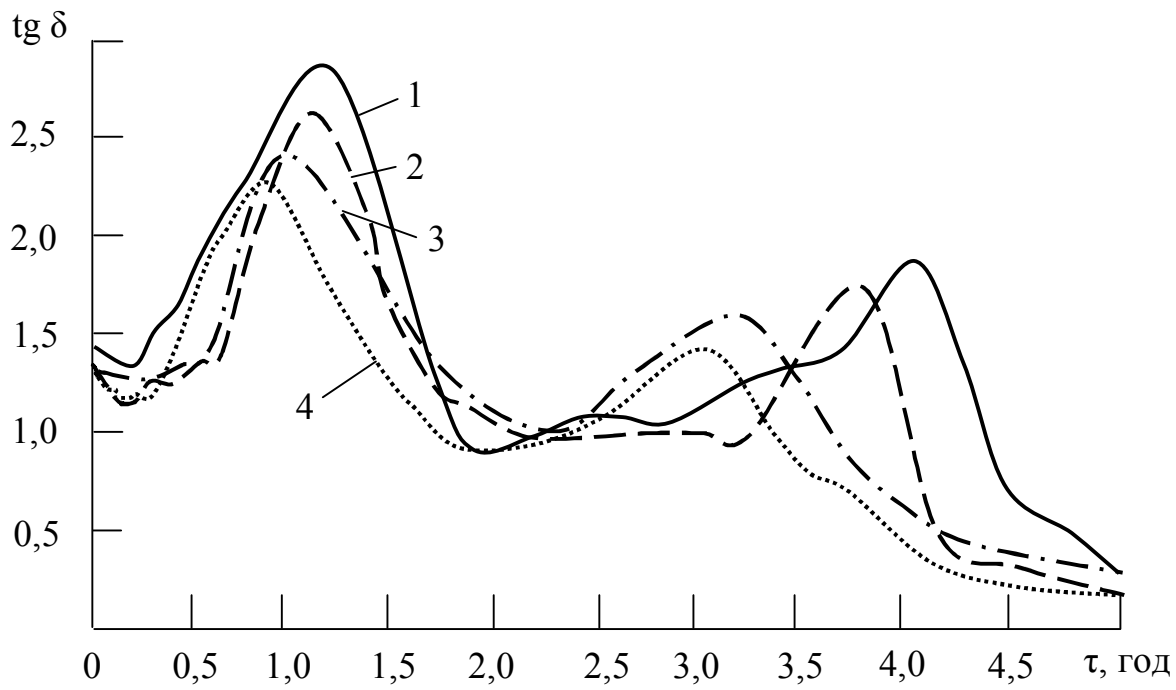
- після 3,8...4,3 год. тверднення, максимум зумовлений процесом релаксації бокових груп макроланцюга зв'язувача.

Відомо, що внаслідок внутрішнього навантаження, зумовленого крутним моментом резонансних коливань торсійного маятника, частина сегментів і бокових груп ланцюгів релаксують за рахунок руйнування фізичних зв'язків [160]. Після цього відбувається утворення нових фізичних зв'язків, що приводить до зменшення рухливості структурних кінетичних одиниць (сегментів, груп) макроланцюга матриці [20]. Залежно від природи введеного у матрицю наповнювача відбувається перерозподіл фізичних зв'язків, що впливає на міжмолекулярну взаємодію, а також на рухливість сегментів, груп і ланцюгів макромолекул зв'язувача. Максимальні абсолютні показники тангенса кута механічних втрат, а також зміщення по осі часу максимумів втрат композитів з дисперсними наповнювачами, порівняно з ненаповненим зв'язувачем лише у присутності скляного волокна, дозволяють встановити вплив природи наповнювача і технологічних режимів його попереднього оброблення на ступінь та швидкість зшивання за зміною релаксаційних характеристик епоксикомпозитів.

На основі аналізу результатів досліджень залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксидної матриці у присутності скляного волокна з різними дисперсними наповнювачами (рис. 4.2) оцінено параметри піків, що характеризують процеси релаксації КМ. Результати оцінювання максимумів тангенса кута механічних втрат і час їх прояву для процесу релаксації сегментів та бокових груп, а також для процесу релаксації лише бокових груп наведено у табл. 4.1.



a)



б)

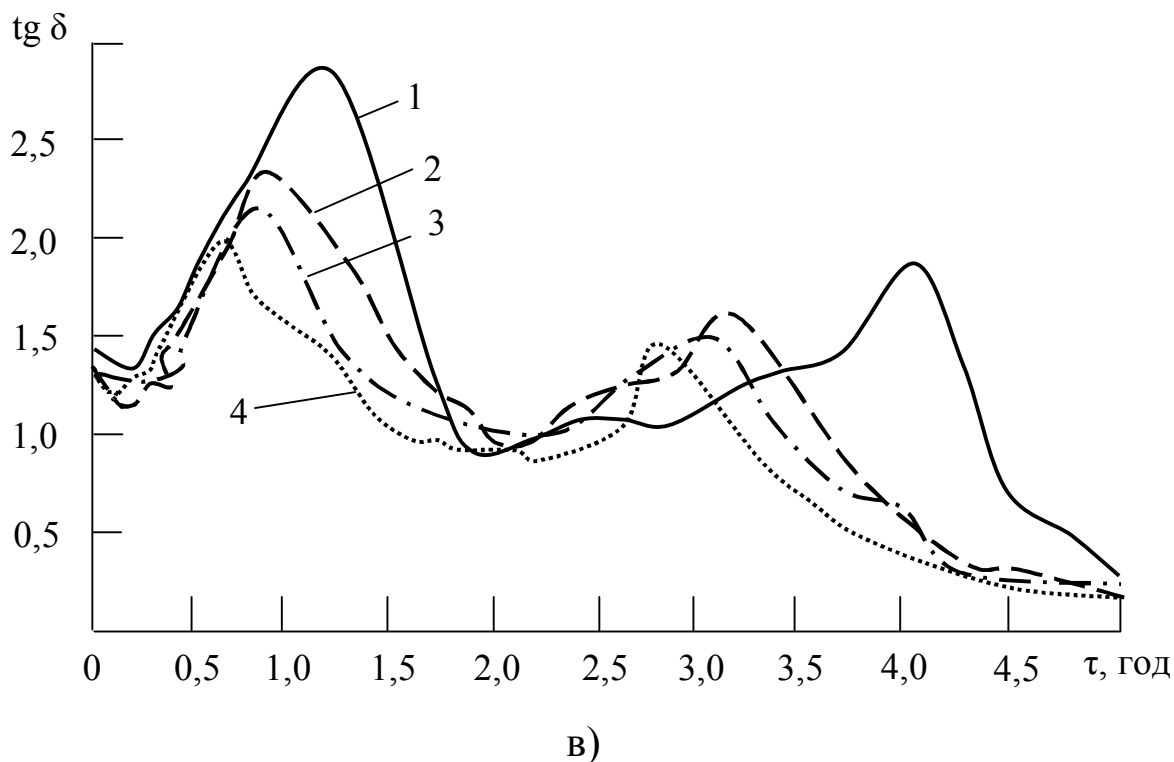


Рис. 4.2. Залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення у присутності скляного волокна КМ з епоксидної матриці, що містить 80мас.ч. наповнювача (а – оксид алюмінію; б – оксид міді; в – коричневий шлам) на 100мас.ч. епоксидної смоли:

1 – зразок у вигляді торсіону зі скляних волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем;

2 – зразок у вигляді торсіону зі скляних волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем, що містить немодифікований наповнювач;

3 – зразок у вигляді торсіону зі скляних волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем, що містить модифікований епоксидною смолою наповнювач;

4 – зразок у вигляді торсіону зі скляних волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем, що містить модифікований епоксидною смолою наповнювач з подальшим УФО композиції до введення твердника.

Аналізуючи отримані результати встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач часток оксиду алюмінію приводить до зменшення абсолютної величини $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ від 2,8 до 2,6 у процесі релаксації сегментів і бокових груп, порівняно з ненаповненою епоксидною матрицею, у присутності скляного волокна (рис. 4.2,а). У присутності дисперсного наповнювача зростає когезійна міцність КМ внаслідок додаткового утворення

фізичних зв'язків сегментів макромолекул зв'язувача з активними центрами на поверхні часток Al_2O_3 . Максимум кута втрат у процесі релаксації сегментів при введенні оксиду алюмінію зміщується по осі часу тверднення ліворуч від $\tau = 71$ хв. для ненаповненої матриці у присутності скляного волокна до $\tau = 64$ хв., що свідчить про зростання швидкості зшивання у присутності часток оксиду алюмінію у полімерній композиції. Макромолекули взаємодіють одночасно як з активними групами на поверхні скляного волокна, так і з центрами дисперсного наповнювача. На кривій залежності тангенса кута механічних втрат від часу тверднення у процесі релаксації лише бокових груп спостерігається зменшення $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для епоксидної матриці у присутності скляного волокна з 2,1 до 2,0 та зміщення по осі часу від $\tau = 254$ хв. до $\tau = 223$ хв. при введенні часток Al_2O_3 . Зменшення $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ у процесі релаксації груп внаслідок введення дисперсного наповнювача приводить до інтенсивнішого зшивання матеріалу матриці та підвищення вмісту гель-фракції у КМ. Експериментально встановлено, що вміст гель-фракції у епоксидній матриці становить 95%. Введення часток оксиду алюмінію забезпечує підвищення вмісту гель-фракції на 2%.

Результати дослідження зразків КМ з наповнювачем Al_2O_3 , попередньо модифікованим епоксидним діановим олігомером, продемонстрували підвищення швидкості зшивання матриці та когезійної міцності композитів. Модифікування наповнювача у такий спосіб дозволяє зменшити $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ з 2,8 до 2,4 у процесі релаксації сегментів та бокових груп і тривалість тверднення з $\tau = 71$ хв. до $\tau = 61$ хв. При аналізі процесу релаксації лише бокових груп встановлено аналогічне зменшення абсолютної величини максимуму кута втрат від 2,1 до 1,8 та зміщення його по осі часу тверднення з 254хв. до 202хв., порівняно з матеріалом із ненаповненого епоксидного зв'язувача у присутності скляного волокна. Такі результати зумовлені тим, що у процесі модифікування при змочуванні часток наповнювача епоксидним діановим олігомером на межі поділу фаз формуються фізичні зв'язки, кількість яких збільшується після термооброблення. При змішуванні модифікованого наповнювача і зв'язувача відбувається взаємодія між макромоле-

кулами епоксидної смоли, за рахунок утворення фізичних зв'язків з активними центрами на поверхні дисперсних часток, і макромолекулами зв'язувача у об'ємі матеріалу. Внаслідок цього зростає швидкість зшивання матеріалу матриці та, відповідно, на 3% зростає ступінь гелеутворення у КМ, порівняно з композитами, які містять немодифіковані дисперсні частки оксиду алюмінію.

Логічним продовженням експерименту було дослідження зміни тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ з часом для зразків композитів, отриманих із застосуванням комплексного модифікування – оброблення наповнювача епоксидним діановим олігомером і ультрафіолетовим опроміненням олігомерної композиції до введення твердника. На ділянці кривої залежності $\text{tg } \delta$ від часу тверднення, яка описує процес релаксації сегментів та бокових груп у композитах з частками оксиду алюмінію після комплексного модифікування (рис. 4.2,а), суттєво зменшилася (з 2,8 до 2,3) абсолютна величина $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, а по осі часу максимум змістився з $\tau = 71$ хв. до $\tau = 52$ хв., порівняно з ненаповненою епоксидною матрицею у присутності скляного волокна. Перебігом процесу релаксації груп також доведено, що комплексне модифікування приводить до інтенсифікації процесу зшивання у КМ, свідченням чого є зменшення $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ на 0,2, порівняно з аналогічними показниками для композитів, які містять лише модифікований дисперсний наповнювач. Крім того, порівняно з КМ, що містять модифікований епоксидною смолою дисперсний наповнювач, додаткове УФО композицій забезпечує збільшення на 3% вмісту гель-фракції у матриці і становить 97,6%.

Ефект комплексного модифікування дисперсного наповнювача та полімерної композиції полягає також у скороченні часу тверднення матриці композиту. Відомо, що УФО олігомерної композиції сприяє виникненню рухливих вільних радикалів, які взаємодіють з активними центрами на поверхні наповнювача, а також з макромолекулами у поверхневих шарах матриці навколо наповнювача [82].

Таблиця 4.1

Часова характеристика процесів релаксації КМ у присутності скляного волокна

Вид наповнювача	Вид модифікування*	Процес релаксації сегментів та бокових груп		Процес релаксації бокових груп	
		$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	Час прояву максимуму, τ , хв.	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	Час прояву максимуму, τ , хв.
–	1	2,8	71	2,1	254
Оксид алюмінію	2	2,6	64	2,0	223
	3	2,4	61	1,8	202
	4	2,3	52	1,6	184
Оксид міді	2	2,4	82	1,7	243
	3	2,3	55	1,7	194
	4	2,2	53	1,6	186
Коричневий шлам	2	2,3	51	1,8	196
	3	2,2	47	1,7	187
	4	2,0	38	1,6	178

Примітка. Композит містить 80мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. епоксидної смоли.

* 1..4 – варіанти формування композитів наведено у підписі до рис. 4.2.

За такою самою схемою було досліджено зразки КМ, які містять частки оксиду міді. Отримано криві залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення матриці, зображені на рис. 4,2,б. Встановлено, що на ділянці, яка відповідає процесу релаксації сегментів та бокових груп, спостерігали зменшення абсолютної величини тангенса кута втрат з 2,9 до 2,4 та зміщення максимуму $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ праворуч по осі часу з $\tau = 71\text{хв.}$ до $\tau = 82\text{хв.}$, що свідчить про сповільнення процесу тверднення, порівняно з ненаповненою матрицею у присутності скляного волокна. Отримані результати дослідження дозволяють стверджувати, що введення часток CuO приводить до поліпшення фізичної взаємодії на межі поділу фаз на початкових етапах формування композиту, що зменшує швидкість утворення хімічних зв'язків при полімеризації. На нашу думку, це пов'язано з інтенсифікацією адсорбційних процесів на поверхні часток оксиду міді. На наступних етапах полімеризації у області, яка описує процес релаксації лише бокових груп, спостерігали зменшення абсолютної величини тангенса кута втрат з 2,1 до 1,7 і зміщення максимуму $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ ліворуч по осі часу тверднення з $\tau = 254\text{хв.}$ до $\tau = 243\text{хв.}$, що вказує на зростання швидкості зшивання на межі поділу фаз “зв'язувач – дисперсний наповнювач – скляне волокно”, порівняно з ненаповненою матрицею у присутності скляного волокна. Порівняно з КМ, які містять немодифіковані частки оксиду алюмінію, введення наповнювача оксиду міді сприяє зменшенню абсолютного значення $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для процесу релаксації сегментів та бокових груп з $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,6$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,4$. Це свідчить, що введення наповнювача оксиду міді забезпечує формування композиту з вищим ступенем зшивання, а, відповідно, і з високими когезійними характеристиками. Кінетика процесу зшивання у цьому випадку інша.

Оброблення часток CuO епоксидним діановим олігомером, а також комплексне модифікування і наповнювача, і олігомерної композиції УФО теж забезпечують зменшення абсолютного значення $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ і зміщення його максимуму ліворуч по осі часу на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення у процесах

релаксації як сегментів, так і бокових груп (рис. 4.2,б, табл. 4.1). Проте, у процесі релаксації бокових груп ці зміни не суттєві, порівняно з КМ, які містять немодифікований наповнювач. Це означає, що на зшивання полімерної матриці, наповненої частками оксиду міді у присутності скляного волокна, комплексне модифікування суттєво не впливає. Значне пришвидшення зшивання та підвищення когезійних характеристик матеріалу з наповнювачем CuO спостерігали лише на початковому етапі тверднення.

Особливе зацікавлення викликали результати дослідження зразків композитів, наповнених частками коричневого шламу, позаяк КШ має феромагнітні властивості, на відміну від парамагнітного оксиду міді та діамагнітного оксиду алюмінію. На кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення, зображених на рис. 4.2,в, виявлено мінімальне значення тангенса кута механічних втрат у процесі релаксації сегментів і максимальне зміщення його піка у бік скорочення часу тверднення, порівняно з іншими наповненими композитами. Зокрема показано (табл. 4.1), що введення у матрицю немодифікованого КШ у присутності скляного волокна забезпечує зменшення абсолютного значення тангенса кута втрат у процесі релаксації сегментів та бокових груп з 2,8 до 2,3, що на 0,3 і на 0,1 менше, порівняно з аналогічними показниками $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ КМ, які містять немодифіковані частки оксиду алюмінію та оксиду міді, відповідно, а також зміщення максимуму $\text{tg } \delta$ ліворуч по осі часу тверднення з $\tau = 64\text{хв.}$ і $\tau = 82\text{хв.}$, відповідно, до $\tau = 51\text{хв.}$ Аналіз процесу релаксації лише бокових груп у композиті з немодифікованими частками КШ теж виявив максимальне зміщення піка $\text{tg } \delta$ ліворуч по осі часу тверднення з $\tau = 254\text{хв.}$ до $\tau = 196\text{хв.}$, порівняно з КМ, ненаповненими дисперсними частками Al_2O_3 і CuO у присутності скляного волокна. Важливо зазначити, що для процесу релаксації бокових груп абсолютні значення величини $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для композитів з немодифікованими наповнювачами КШ і оксидом міді практично не відрізняються (різниця становить 0,1). Отримані результати експериментальних досліджень можна пояснити хімічною активністю поверхні часток КШ, що сприяє значній міжфазовій взаємодії. Крім того,

магнітне поле КШ, впливаючи на сегменти і бокові групи макромолекул, як на домени, забезпечує зміну їхніх конформацій, що сприяє інтенсифікації процесу зшивання та формування навколо часток поверхневих шарів значної протяжності.

Оброблення часток КШ епоксидним діановим олігомером і ультрафіолетове опромінення полімерних композицій, як видно на рис. 4.2, в, забезпечують додаткове зміщення $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ з $\tau = 47\text{хв.}$ до $\tau = 38\text{хв.}$ у процесі релаксації сегментів та бокових груп і з $\tau = 187\text{хв.}$ до $\tau = 178\text{хв.}$ у процесі релаксації лише бокових груп, а також зменшення його абсолютного значення в обох випадках. У випадку такого комплексного модифікування максимум тангенса кута втрат $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0$ у процесі релаксації сегментів та бокових груп є найнижчим, порівняно з іншими КМ, а його зміщення ліворуч по осі часу тверднення є максимальним ($\tau = 33\text{хв.}$), порівняно з ненаповненим зв'язувачем у присутності скляного волокна. Отже, комплексне модифікування, яке включає попереднє оброблення наповнювача КШ з магнітними властивостями та ультрафіолетове опромінення олігомерної композиції до введення твердника, забезпечує максимальну швидкість зшивання і підвищує показники когезійних характеристик (абсолютне значення тангенса кута механічних втрат зменшується), порівняно з модифікованими у такий спосіб композитами, які містять дисперсні частки оксиду алюмінію та оксиду міді.

Отже, досліджено вплив фізичної природи наповнювача, а також способів модифікування дисперсних часток і епоксидних композицій ультрафіолетовим опроміненням, на релаксаційні процеси у КМ. Аналіз результатів досліджень дозволяє визначити швидкість і ступінь зшивання матриці у поверхневих шарах навколо часток дисперсного наповнювача в КМ, які містять ще й скляні волокна.

Встановлено, що спосіб комплексного модифікування – попереднього оброблення часток дисперсного наповнювача та ультрафіолетового опромінення епоксидних композицій до введення твердника, значно впливає на підвищення швидкості і ступеня зшивання композитів і, відповідно, на зростання їх когезійної міцності. Підтвердженням цього ефекту є зменшення

абсолютної величини тангенса кута механічних втрат і зміщення його максимуму ліворуч по осі часу на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксикомпозитів з немодифікованими частками, незалежно від їхньої фізичної природи, у присутності скляного волокна. Завдяки магнітним властивостям найефективнішим дисперсним наповнювачем у системі “зв’язувач – дисперсний наповнювач – скляне волокно” є коричневий шлам. А спосіб комплексного модифікування забезпечує максимальне зшивання епоксикомпозитів, наповнених коричневим шламом, у присутності скляних волокон і, відповідно, високі показники когезійної міцності матеріалу, порівняно з композитами, наповненими частками оксиду алюмінію та оксиду міді.

4.2. Дослідження комплексного впливу базальтових волокон і дисперсних наповнювачів на процеси зшивання епоксикомпозитів

Відомо, що наповнення епоксидних зв’язувачів дискретними або неперервними базальтовими волокнами забезпечує у комплексі підвищення експлуатаційних характеристики КМ [161]. Результати вивчення хімічної природи та будови базальтових волокон показали, що вони окрім SiO_2 , містять хімічно зв’язані метали (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). Кількість катіонів металів на поверхні волокна вища, ніж всередині, і перебувають вони у складі силанольних $-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ або $-\text{Me}-\text{OH}$ груп. Саме ці групи є активними центрами, які забезпечують глибину процесу тверднення полімерної матриці, а також якісно змінюють фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз у композиті [162]. Відповідно, змінюються і фізико-хімічні властивості полімерного зв’язувача внаслідок взаємодії з поверхнею базальтових волокон.

Експериментально встановлено залежність зміни тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) з часом при зшиванні КМ, наповненими частками коричневого шламу, оксиду міді і оксиду алюмінію у присутності базальтових волокон. Для достовірності результатів дослідження комплексного впливу волокнистих і дисперсних наповнювачів на процеси зшивання

епоксидної матриці, а також умов формування епоксикомпозитів було виготовлено та досліджено зразки таких КМ:

- з пластифікованою епоксидною матрицею, армованою лише базальтовим волокном;
- з пластифікованою епоксидною матрицею, армованою базальтовим волокном і дисперсними наповнювачами;
- з пластифікованою епоксидною матрицею, армованою базальтовим волокном і модифікованими дисперсними наповнювачами;
- з пластифікованою опроміненою УФО епоксидною матрицею, армованою базальтовим волокном і модифікованими дисперсними наповнювачами.

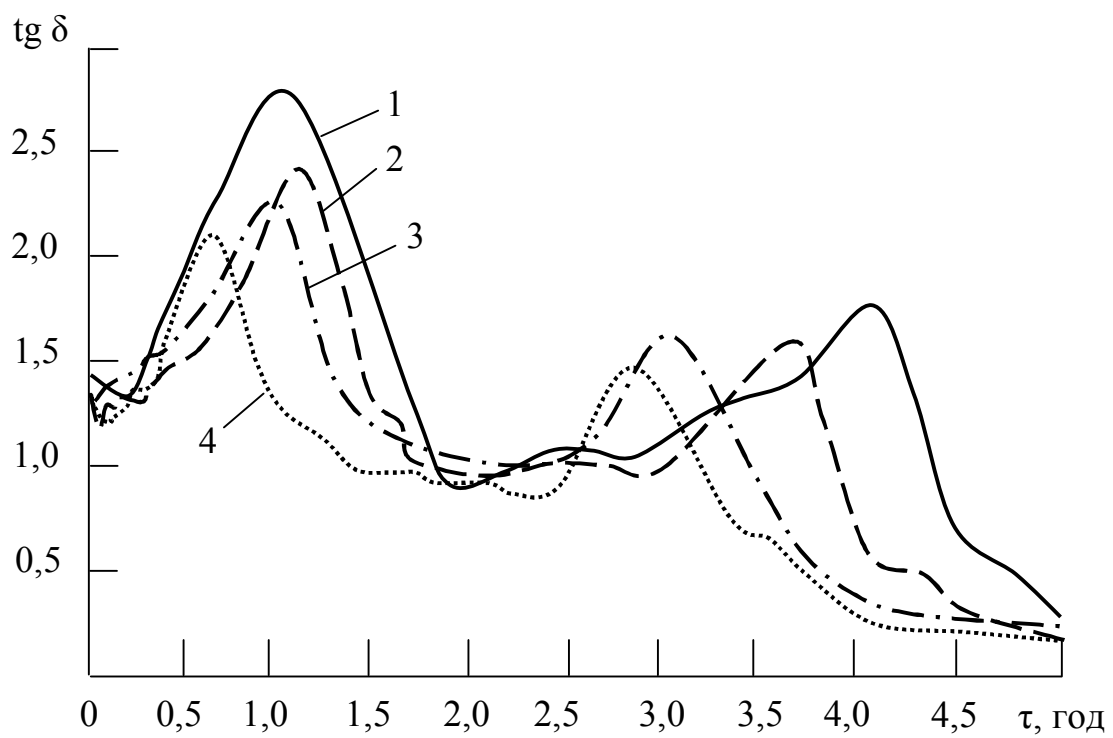
Відомо, що на процеси структуроутворення і експлуатаційні характеристики КМ значно впливають хімічні та фізичні властивості поверхні оксидів, які залежать, відповідно, від вмісту і кислотності поверхневих груп [155, 156]. За характером впливу Al_2O_3 належить до сильнокислотних оксидів, CuO – до основних оксидів, а КШ є сумішшю кислотних (Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 , PbO) і основних (Fe_2O_3 , CaO , BaO , MgO , TiO_2) оксидів приблизно у однаковій кількості за складом. Позаяк у коричневому шламі кислотні оксиди проявляють каталітичну дію, а основні виступають як інгібітори процесу полімеризації епоксидного зв'язувача.

Дослідження зразків КМ, армованих базальтовими волокнами і наповнених дисперсними частками оксидів металів, підтвердили результати попереднього експерименту. Композити продемонстрували додаткове поліпшення фізико-механічних властивостей як внаслідок щільності бімодальної упаковки волокнистого та дисперсного наповнювача, так і зростання швидкості процесу полімеризації епоксидного зв'язувача. Для усіх зразків КМ швидкість процесу полімеризації зростає внаслідок значної кількості активних центрів на поверхні обох наповнювачів.

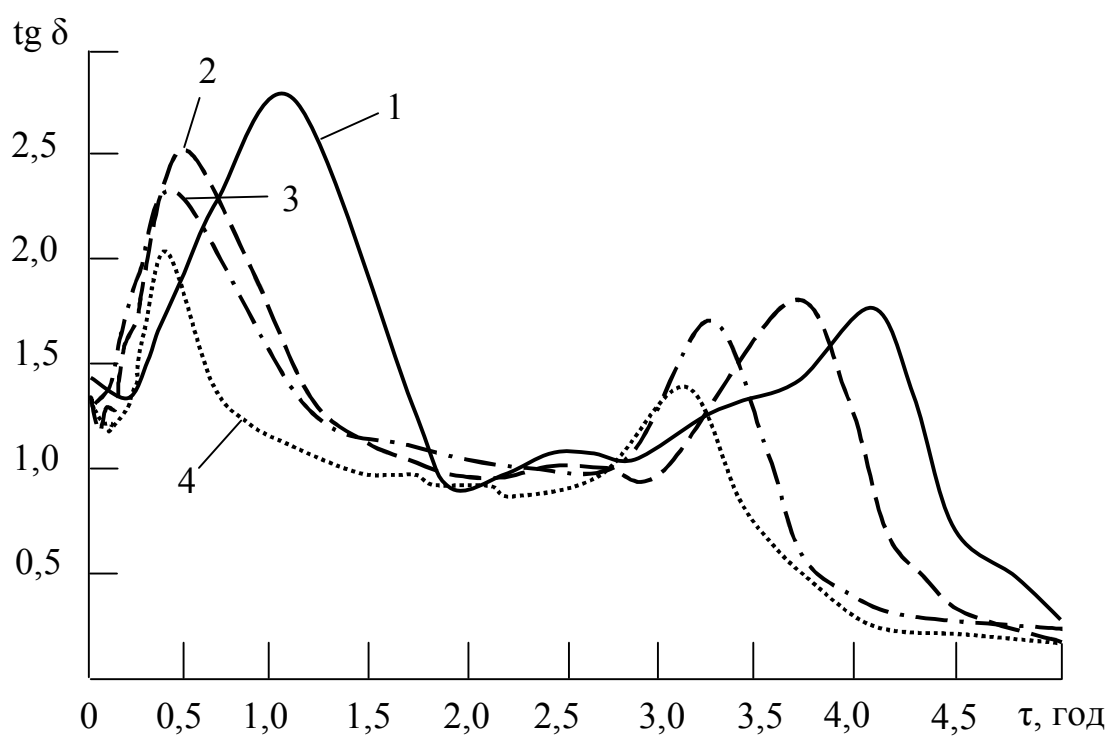
На кривих залежності тангенса кута механічних втрат від часу зшивання експериментально встановлено два максимуми (рис. 4.3). Перший максимум має абсолютну величину $tg \delta_{max} = 2,7$ і виникає через 63хв. від початку дослідження,

характеризуючи рухливість сегментів і бокових груп макроланцюгів епоксидного олігомера. Другий максимум має абсолютну величину $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0$ і виникає через $\tau = 246$ хв. від початку дослідження. Цей максимум характеризує процес релаксації бокових груп основного ланцюга макромолекул матриці при її хімічному зшиванні, тобто утворенні хімічних зв'язків між компонентами композиції.

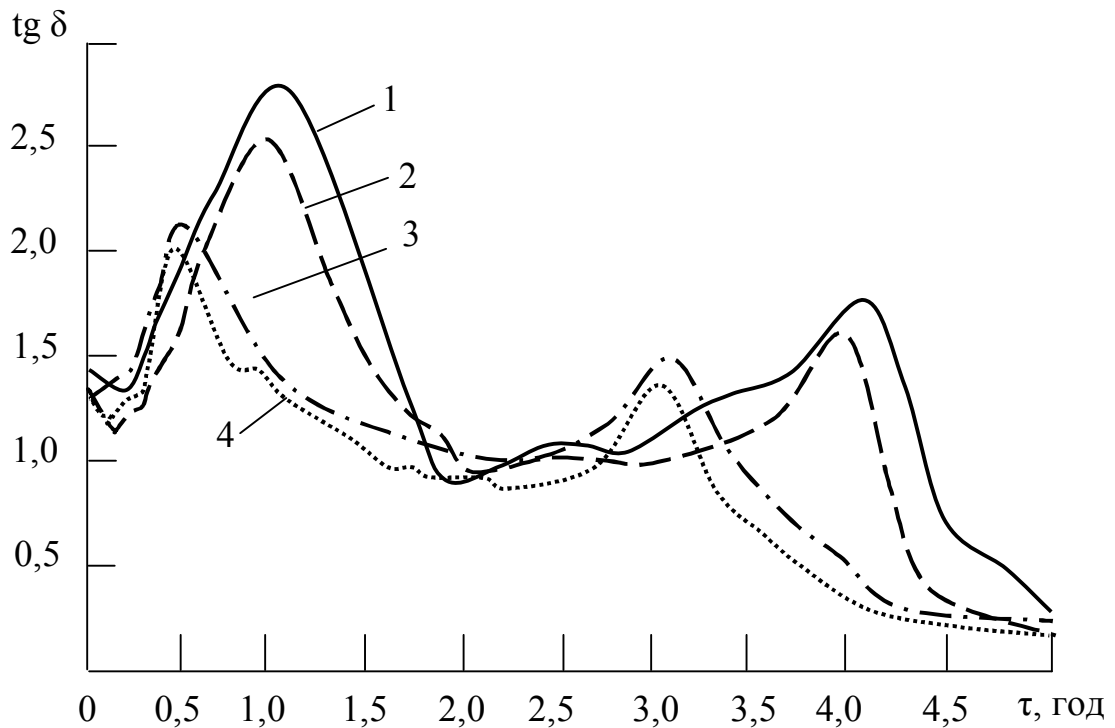
На першому етапі досліджували зміну тангенса кута механічних втрат у КМ з часом у присутності базальтового волокна з додатково введеними дисперсними наповнювачами різної фізичної природи. Першим для виготовлення зразків наповнених епоксикомпозитів застосовано оксид алюмінію (Al_2O_3), який отримують як проміжний продукт у виробництві металічного алюмінію. Встановлено, що введення у пластифіковану епоксидну матрицю дисперсних часток оксиду алюмінію приводить до зменшення абсолютної величини першого максимуму тангенса кута механічних втрат до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,5$ і зміщення його праворуч по осі часу на $\Delta\tau = 5$ хв., порівняно з КМ без дисперсного наповнювача (рис. 4.3,а). Це свідчить про незначне сповільнення процесу зшивання і водночас про підвищення ступеня зшивання на межі поділу фаз “зв'язувач – дисперсний наповнювач – базальтове волокно” у епоксикомпозитах. Дисперсні частки оксиду алюмінію завдяки кислотним властивостям поверхні сприяють формуванню на межі поділу фаз поверхневих шарів з вищим ступенем хімічного зшивання, ніж у об'ємі матриці. Другий максимум тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ теж зменшився до абсолютної величини $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 1,8$ і змістився ліворуч по осі часу на $\Delta\tau = 24$ хв., порівняно з КМ із ненаповненою епоксидною матрицею у присутності базальтового волокна (табл. 4.2). Спостерігали прискорення процесу зшивання матриці поблизу поверхні наповнювачів у присутності волокон і часток оксиду алюмінію внаслідок хімічної взаємодії активних функціональних груп усіх складових КМ [162]. Зміщення тангенса кута втрат зумовлено хімічними процесами структуроутворення матеріалу у ЗПШ навколо наповнювачів, що сприяє підвищенню когезійної міцності епоксикомпозитів.



a)



б)



в)

Рис. 4.3. Залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення у присутності базальтового волокна КМ з епоксидною матрицею, що містить 80мас.ч. наповнювача (а – оксиду алюмінію; б – оксиду міді; в – коричневого шламу) на 100мас.ч. епоксидної смоли:

1 – зразок у вигляді торсіону з базальтових волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем;

2 – зразок у вигляді торсіону з базальтових волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем, що містить немодифікований наповнювач;

3 – зразок у вигляді торсіону з базальтових волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем, що містить модифікований епоксидною смолою наповнювач;

4 – зразок у вигляді торсіону з базальтових волокон, просякненого епоксидним зв'язувачем, що містить модифікований епоксидною смолою наповнювач з подальшим УФО композиції до введення твердника.

Таблиця 4.2

Характеристики процесів релаксації КМ у присутності базальтового волокна

Вид наповнювача	Вид модифікування*	Процес релаксації сегментів		Процес релаксації груп	
		$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	Час виникнення максимуму, τ , хв.	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	Час виникнення максимуму, τ , хв.
–	1	2,7	63	2,0	246
Оксид алюмінію	2	2,5	68	1,8	222
	3	2,4	62	1,8	183
	4	2,3	43	1,7	176
Оксид міді	2	2,5	32	2,1	219
	3	2,3	28	2,0	204
	4	2,0	31	1,9	186
Коричневий шлам	2	2,5	62	1,8	244
	3	2,2	46	1,6	198
	4	2,1	41	1,5	185

Примітка. Композит містить 80мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. епоксидної смоли.

* 1..4 – варіанти формування композитів наведено у підписі до рис. 4.3.

Наступним етапом було дослідження змін тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення КМ, які містять модифіковані епоксидною смолою дисперсні частки оксиду алюмінію. Експериментально встановлено, що попереднє модифікування наповнювача епоксидним олігомером забезпечує зменшення абсолютної величини максимуму тангенса кута механічних втрат до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,4$ і зміщення його ліворуч по осі часу на $\Delta\tau = 1\text{хв.}$, порівняно з КМ на основі ненаповненої епоксидної матриці та базальтового волокна (рис. 4.3,а). Швидкість зшивання у цьому випадку практично не змінюється, а ступінь зшивання матриці у ЗПШ навколо модифікованого наповнювача зростає, позаяк максимум тангенса кута механічних втрат зменшується на 12% в результаті модифікування наповнювача. Це зумовлено тим, що попереднє модифікування наповнювача діановим олігомером з подальшим термообробленням дисперсних часток Al_2O_3 забезпечує як фізичну (міжмолекулярну, орієнтаційну, дипольну, індукційну, дисперсійну), так і хімічну взаємодію епоксидної смоли з наповнювачем [163].

У результаті вже на початковому етапі, після суміщення компонентів, зростає швидкість формування ЗПШ, що зумовлює підвищення ступеня зшивання у матриці і забезпечує підвищення швидкості процесів структуроутворення. Свідченням цьому є зміщення другого максимуму тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ ліворуч по осі часу на $\Delta\tau = 63\text{хв.}$, порівняно з КМ на основі ненаповненої епоксидної матриці і базальтового волокна (рис. 4.3,а). Величина максимуму тангенса кута втрат становить $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 1,8$ і практично не відрізняється від величини $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ КМ, які містять немодифіковані дисперсні частки оксиду алюмінію. Попереднє модифікування часток Al_2O_3 епоксидіановим олігомером ЕД-20 значно прискорює процес структуроутворення матеріалу, але не підвищує когезійної міцності КМ. Отримані результати є важливими для оцінювання процесів старіння створених КМ в умовах впливу статичних і динамічних навантажень та агресивних середовищ.

Далі досліджували вплив УФО на процеси формування КМ. Попередньо оброблені епоксидним олігомером частки оксиду алюмінію вводили у епоксидну композицію до введення

твердника і обробляли ультрафіолетовими променями у процесі формування. Встановлено, що модифікування наповнювача з подальшим УФО композицій забезпечує зміщення на $\Delta\tau = 20$ хв. у бік менших часів зшивання максимуму кута механічних втрат $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ у процесі релаксації сегментів і зменшення його величини від $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,7$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,3$, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна (рис. 4.3,а). Тобто, таке комплексне модифікування часток оксиду алюмінію забезпечує максимальну швидкість зшивання матриці і суттєве зростання ступеня гелеутворення матеріалу у ЗПШ, порівняно з іншими досліджуваними КМ (табл. 4.2). Отримані результати дослідження можна пояснити утворенням у полімерній композиції у процесі УФО активних радикалів, які взаємодіють з поверхнею базальтового волокна та дисперсним наповнювачем. Такі процеси пришвидшують структуроутворення матриці, що приводить до формування більш жорсткого матеріалу. Підтвердженням цьому є аналіз результатів дослідження тангенса кута механічних втрат у процесі релаксації бокових груп. Встановлено, що комплексне модифікування (оброблення олігомером + УФО композицій) часток оксиду алюмінію забезпечує зміщення максимуму тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ на $\Delta\tau = 70$ хв. у бік менших часів зшивання і зменшення його абсолютного значення від $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 1,7$, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна (рис. 4.3,а). Отримані результати підтверджують, що УФО інтенсифікує процеси зшивання і додатково підвищує ступінь гелеутворення матриці у ЗПШ навколо часток модифікованого дисперсного наповнювача оксиду алюмінію і базальтових волокон.

Для розширення асортименту пропонованих КМ відповідно до потреб промисловості було досліджено композити, які містять базальтові волокна та дисперсний наповнювач – оксид міді немодифікований і модифікований епоксидною смолою та оброблену УФО композицію. Аналіз кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення для процесу релаксації сегментів свідчить, що введення немодифікованих часток CuO забезпечує зміщення максимуму тангенса кута втрат ліворуч по осі часу на $\Delta\tau = 31$ хв. і

зменшення його абсолютного значення від $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,7$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,5$, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна (рис. 4.3,б). Таке ж значення максимуму тангенса кута втрат $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,5$ отримано і для КМ, які містять немодифіковані частки Al_2O_3 , але зміщення його у бік меншого часу зшивання на $\Delta\tau = 36\text{хв.}$ Порівняння отриманих результатів показує, що у присутності часток CuO процес зшивання матриці відбувається відчутно швидше. Підтвердженням цьому є зміщення максимуму $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ на $\Delta\tau = 27\text{хв.}$ у області релаксації бокових груп на кривій залежності тангенса кута втрат від тривалості тверднення КМ.

Відомо, що ОН-групам на поверхні оксиду міді притаманні основні властивості, і він може бути інгібітором процесу полімеризації зв'язувача [164]. Проте Cu є перехідним *p*-металом і під впливом УФО його оксид (CuO) перетворюється на напівпровідник *p*-типу, і у нього з'являються каталітичні властивості. Такий ефект є специфічним для процесів полімеризації у присутності оксидів перехідних металів під дією УФ-променів [164].

Застосування комплексного модифікування: модифікування епоксидним олігомером часток CuO і УФО композицій дає можливість створити КМ з більш зшитим зв'язувачем, про що свідчить зміщення максимуму $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ ліворуч по осі часу на $\Delta\tau = 32\dots 35\text{хв.}$ і зменшення його значення від $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,7$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0\dots 2,3$, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна.

Аналіз результатів, отриманих для КМ, наповнених Al_2O_3 і CuO , з використанням повного комплексу факторів впливу на процес їх структуроутворення, продемонстрував перевагу оксиду міді та значне поліпшення властивостей сформованого композиту, що добре видно при порівнянні кривих на рис. 4.3. Такі особливості в'язко-пружної поведінки композитів можна пояснити відмінністю властивостей оксидів Al_2O_3 і CuO , а також їхнього впливу на процес зшивання матриці. CuO – аморфний тонкодисперсний чорний порошок з високою питомою площею поверхні, здатний змінити процес структуроутворення матриці. Саме цими властивостями можна пояснити ефект прискорення полімеризації епоксидної композиції у

присутності базальтових волокон і металевої поверхні, на яку наносять композитні покриття.

Відповідно до запропонованої методики було досліджено зразки КМ, наповнених частками коричневого шламу (КШ). Експериментально встановлено незначний вплив цього наповнювача на релаксаційні процеси у полімерній матриці, про що свідчать криві залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення КМ (рис. 4.3,в). Аналіз отриманих результатів дозволяє стверджувати, що введення у епоксидну матрицю часток КШ у присутності базальтового волокна не впливає на швидкість процесу структуроутворення матеріалу матриці, хоча приводить до підвищення ступеня зшивання зв'язувача у поверхневих шарах навколо дисперсного наповнювача і базальтових волокон. Застосування модифікованих епоксидним олігомером часток КШ, а також комплексного модифікування наповнювача і УФО композицій приводить до зменшення абсолютного значення обох максимумів тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ на 25...33% та достатньо суттєвого їх зміщення у бік менших часів зшивання, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна. Аналіз кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення КМ, наповненого частками КШ, порівняно з КМ, наповненими Al_2O_3 і CuO , із застосуванням комплексного модифікування, засвідчив незначний його вплив на процеси структуроутворення, а відповідно, і несуттєве поліпшення когезійних властивостей матеріалів. Тенденція зміни властивостей залишається такою ж, як і без волокна, але базальтові волокна додають КМ міцності, термо- та хімічної стійкості. Слід очікувати, що такий композит зберігає ці властивості стабільними в жорстких умовах експлуатації.

У результаті проведених досліджень можна констатувати, що природа як базальтового, так і дисперсного наповнювача, а також способи модифікування композицій суттєво впливають на процеси структуроутворення композитів на основі епоксидної пластифікованої матриці. Внаслідок аналізу зміни динамічних характеристик матеріалів у процесі зшивання отримано такі результати.

1. Введення дисперсних наповнювачів (оксиду алюмінію, оксиду міді, коричневого шламу), незалежно від їх природи, приводить здебільшого до прискорення процесів структуроутворення, про що свідчить зміщення максимумів тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ ліворуч по осі часу, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна.

2. Введення вказаних наповнювачів, незалежно від їхньої хімічної і фізичної природи, приводить до підвищення ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах, про що свідчить зменшення значення обох максимумів тангенса кута механічних втрат, відповідно, від $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,7$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,5$ і від $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 1,8 \dots 1,9$, порівняно з КМ на основі ненаповненої пластифікованої матриці та базальтового волокна.

3. Встановлено, що попереднє модифікування таких дисперсних наповнювачів, незалежно від їх хімічної і фізичної природи, епоксидним олігомером з подальшим його термообробленням сприяє зменшенню значення обох максимумів тангенса кута механічних втрат, відповідно, до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,2 \dots 2,4$ і до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 1,6 \dots 1,8$. Це свідчить про підвищення ступеня зшивання матриці у КМ, завдяки взаємодії макромолекул полімерної композиції як з дисперсним наповнювачем, так і з поверхнею базальтових волокон у процесі структуроутворення КМ.

4. Встановлено, що комплексна дія модифікування наповнювача епоксидним олігомером та ультрафіолетове опромінення композицій до введення твердника забезпечують зменшення при формуванні матеріалу значення першого та другого максимумів тангенса кута механічних втрат, відповідно, до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0 \dots 2,3$ та $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 1,5 \dots 1,7$. Доведено, що цей ефект зумовлено утворенням у полімерній композиції внаслідок опромінення активних радикалів, які сприяють підвищенню ступеня зшивання полімерної матриці, порівняно з неопроміненим матеріалом за рахунок їх рекомбінації з активними центрами на поверхні наповнювача та у об'ємі зв'язувача.

5. Експериментально доведено, що оптимальним дисперсним наповнювачем, який слід вводити у пластифіковану матрицю у присутності базальтового волокна, є порошок оксиду міді CuO . Встановлено, що попереднє модифікування

його епоксидним олігомером і подальше УФО епоксидної композиції приводять до максимального зменшення значення тангенса кута механічних втрат з $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,7$ до $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 2,0$, порівняно з КМ на основі ненаповненої матриці та базальтового волокна. Крім того, введення модифікованого оксиду міді забезпечує максимальну швидкість зшивання полімерної матриці, порівняно з КМ, які містять інші досліджувані дисперсні наповнювачі, після комплексного модифікування.

4.3. Дослідження параметрів зовнішніх поверхневих шарів при зшиванні епоксипластів, що містять волокнистий і дисперсний наповнювач

Відомо, що у процесі зшивання КМ введення у зв'язувач наповнювача забезпечує утворення навколо дисперсних часток і волокон ЗПШ, які відзначаються вищим ступенем зшивання і фізико-механічними властивостями, ніж матеріал у об'ємі матриці. Тому, важливим є оцінювання критичного вмісту наповнювача у зв'язувачі, що забезпечить перехід епоксидного олігомера майже повністю у стан ЗПШ. Водночас дослідження кінетики структуроутворення зв'язувача у ЗПШ на різних стадіях зшивання модифікованих УФО композитів, які містять волокнисті і модифіковані епоксидним олігомером частки дисперсних наповнювачів, є актуальним для прогнозованого регулювання експлуатаційних характеристик епоксидних матеріалів. Зазначимо, що важливим, з наукової і практичної точки зору, є оцінювання об'єму ЗПШ на різних стадіях тверднення епоксикомпозитів, а також дослідження модуля пружності шарів на межі поділу фаз "зв'язувач – наповнювач", що дозволить стверджувати про величину ступеня зшивання олігомера у процесі структуроутворення матеріалів.

Виходячи з результатів дослідження залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення модифікованих КМ (п.4.1 і п.4.2), у епоксидний зв'язувач вводили дисперсний наповнювач оксид міді і коричневий шлам (КШ) з дисперсністю часток 63мкм при вмісті 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20. Попередньо досліджували модуль зсуву G_k матеріалів, сформованих на основі

пластифікованої епоксидної композиції з дисперсними частками і базальтових та скляних тканин. Для підтвердження достовірності отриманих результатів та аналізу впливу природи дисперсних наповнювачів, їх модифікування епоксидним олігомером, а також впливу УФО композицій, на кінетику структуроутворення у часі і властивості ЗПШ, композити формували за такими варіантами:

1. Композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач;

2. Композит, що містить базальтові волокна і оброблений УФО зв'язувач з модифікованими епоксидним олігомером частками дисперсного наповнювача оксиду міді у співвідношенні 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера;

3. Композит, що містить скляні волокна і епоксидний зв'язувач;

4. Композит, що містить скляні волокна і оброблений УФО зв'язувач з модифікованими епоксидним олігомером частками дисперсного наповнювача коричневого шламу у співвідношенні 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера.

Для дослідження кінетики зміни ЗПШ у часі і їх властивостей, залежно від природи наповнювачів і режимів формування КМ, розроблено математичну модель, яка ґрунтується на таких положеннях.

Модуль зсуву G_k оцінювали за формулою [165]:

$$G_k = \frac{E_k}{2(1 + \mu)}, \quad (4.1)$$

де:

μ - коефіцієнт Пуассона ($0,37 \leq \mu \leq 0,41$) [165, 166].

Як наслідок з формули (4.1) маємо n послідовних значень модуля пружності E_k при твердненні КМ у часі, як середнє для крайніх значень інтервалу зміни μ :

$$E_{k_i} = G_{k_i} \cdot (2 + \mu_1 + \mu_2), \quad i = 0, 1, \dots, n. \quad (4.2)$$

На наступному етапі оцінювали модуль пружності композитів E_k з врахуванням кінетики зміни G_k у часі зшиван-

ня матеріалу. Модуль пружності матриці E_c при її твердненні протягом $t=72$ год. за нормальних умов змінюється за арктангенціальним законом як межовий у асимптотиці за часом [152]. Попередньо встановлено, що модуль пружності епоксидної матриці у твердому стані після тверднення протягом $\tau=72$ год. за нормальних умов становить $E_{ск}=3,04$ ГПа (п. 2.3).

При оцінюванні ефективного радіуса перерізу зразка для дослідження зміни у часі тангенса кута механічних втрат КМ, як єдиного цілого, враховували зовнішні параметри торсіону з волокон: $b=4$ мм, $h=1,2$ мм.

Середнє геометричне значення ефективного радіуса перерізу зразка знаходили, виходячи з формули площі кругового та еліптичного перерізів, за формулою:

$$r = \sqrt{\frac{4b \cdot h}{\pi}}, \quad (4.3)$$

а ефективний поперечний переріз торсіону з волокон обчислювали за формулою:

$$S_0 = 2r = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

На початковій стадії тверднення ефективний об'єм композиту визначали як суму:

$$V_k = V_v + V_c, \quad (4.4)$$

де:

V_v – об'єм волокон (торсіону),

V_c – початковий об'єм олігомера на поверхні волокон.

Тоді, вміст наповнювача V_k (волокон) у КМ на початковій стадії тверднення можна визначити за формулою:

$$\alpha_0 = \frac{V_\epsilon}{V_\epsilon + V_c} \quad (4.5)$$

Звідси, для відомого α_0 об'єм епоксидного олігомера, потенційно придатного до переходу у стан ЗПШ навколо волокон, можна знайти за формулою:

$$V_c = V_\epsilon \left(\frac{1}{\alpha_0} - 1 \right) \quad (4.6)$$

Вважаючи, що масові частки олігомера (q_c) і наповнювача (q_ϵ) пропорційні їх ефективному об'єму і обернено пропорційні густині, можна перейти до залежності:

$$\alpha_0 = \frac{q_\epsilon / \rho_\epsilon}{q_\epsilon / \rho_\epsilon + q_c / \rho_c} \quad (4.7)$$

де:

ρ_ϵ – густина волокон;

ρ_c – густина епоксидного олігомера ЕД-20.

Залежність (4.7) дає змогу за допомогою зважування компонентів (волокон і зв'язувача) на попередній стадії формування КМ обчислити параметри α_0 . Отже, використовуючи послідовно залежності (4.7) і (4.6), а також, враховуючи формулу для визначення об'єму волокон у фрагменті одичної довжини, можна стверджувати, що:

$$V_\epsilon = \pi \cdot \frac{\alpha_0^2}{4} \quad (4.8)$$

Тоді:

$$V_k = V_\epsilon \cdot \frac{q_\epsilon / \rho_\epsilon + q_c / \rho_c}{M_\epsilon / q_\epsilon} \quad ,$$

або:

$$V_k = \frac{V_\epsilon}{\alpha_0} \quad (4.9)$$

Особливу увагу при оцінюванні кінетики ЗПШ навколо наповнювача у процесі тверднення КМ слід звернути на параметр α_{zp} , який характеризує граничний вміст (верхню межу) ЗПШ на поверхні наповнювача у зв'язувачі. Параметр α_{zp} змінюється з плином часу, зменшуючи, відповідно, і вміст олігомера, який не знаходиться у стані ЗПШ.

Виходячи з граничного представлення ступеня армування та логарифмічного представлення модуля пружності компози-ту, як двокомпонентної суміші, отримуємо [85]:

$$\ln E_k \approx \alpha_{zp} \cdot \ln E_{ни} + (1 - \alpha_{zp}) \cdot \ln E_c, \quad (4.10)$$

де:

$E_{ни}$ – модуль пружності поверхневих шарів;

або:

$$E_k \approx E_{ни}^{\alpha_{zp}} \cdot E_c^{1-\alpha_{zp}}. \quad (4.11)$$

Показано, що взаємодія зв'язувача з наповнювачем або основою приводить до обмеження рухливості ланцюгів у полімерній сітці [129]. Тому у процесі зшивання матриці на кожному наступному послідовному кроці часу утворюється додаткова область ЗПШ, що збільшує товщину (ефективний переріз) поверхневого шару. Відповідно змінюються параметри α_{zp} , V_k та V_c (рис. 4.4). Зазначимо, що на кожному наступному етапі структуроутворення гетерогенний поверхневий шар, який в сумі складається з об'єму сусідніх областей ($\sum d_i$), розглядали як основу для формування наступної області (d_{i+1}) ЗПШ.

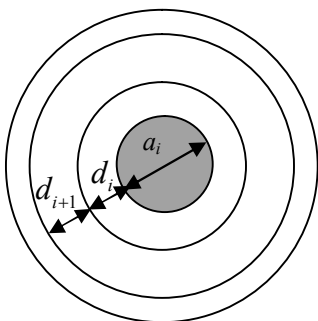


Рис. 4.4. Схема покрокового формування ЗПШ навколо торсіону з волокон на різних стадіях тверднення КМ: a_i – ефективний переріз торсіону із зовнішнім поверхневим шаром до i -го кроку; d_i – приріст зовнішнього поверхневого шару на i -му кроці.

Враховуючи зв'язок тангенса кута механічних втрат з модулем пружності поверхневих шарів E_{nu} і модулем пружності епоксидного зв'язувача у об'ємі E_c , а також, використовуючи формулу (4.11) з врахуванням припущень при означенні α_{ep} [167], отримаємо:

$$tg\delta = \frac{E_{nu}^{1-\alpha_{ep}}}{(E_c + E_{nu})^{1-\alpha_{ep}}} . \quad (4.12)$$

Тоді приріст товщини поверхневого шару d_i обчислюємо за допомогою ітерацій:

$$d_i = \frac{\alpha_{ep} \cdot a_i \cdot (1 - \alpha_{H_i})}{4 \cdot \alpha_{H_i}} \cdot \left(\frac{a_0}{a_i}\right)^2 , \quad (4.13)$$

$$a_i = a_{i-1} + 2 \cdot d_{i-1} \quad (4.14)$$

де:

a_i – товщина наповнювача (торсіону з волокон) з приєднаними на попередніх етапах тверднення поверхневими шарами;

α_{H_i} – вміст наповнювача з приєднаними поверхневими шарами у КМ на i -тому кроці часу.

При твердненні епоксидного олігомера протягом $t=3,0...5,5$ год. відбувається перерозподіл областей у ЗПШ. Збільшення сумарного вмісту наповнювача з приєднаними ЗПШ і граничного вмісту (верхньої межі) поверхневих шарів ($\alpha_H + \alpha_{ep} > 1$) у ці моменти часу тверднення зумовлено перекриванням поверхневих шарів, утворених як дисперсними частками, так і неперервними волокнами. Завершення часу тверднення характерне наявністю таких основних ділянок композиту: волокон, дисперсних часток, поверхневих шарів навколо волокон і дисперсних часток, областей перекривання поверхневих шарів, які виникли біля поверхні часток і волокон.

Зазначимо, що у процесі зшивання формуються ділянки перерозподілу після моменту насичення усього об'єму олігомера поверхневими шарами. Тобто, після формування поверхневих шарів у області їх перекривання відбуваються релаксаційні процеси і перерозподіл макромолекул, внаслідок їх рухливості, що приводить до насичення – переходу максимального об'єму зв'язувача у стан ЗПШ.

Розроблену модель формування ЗПШ навколо наповнювача було застосовано для оброблених УФО композитів на основі епоксидного олігомера, який містить модифіковані дисперсні частки і волокна різної фізичної природи. Формували опромінені КМ за варіантами, які наведено вище.

На основі результатів експериментальних досліджень зміни тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) і модуля зсуву (G_k) від тривалості тверднення КМ розраховано масиви характеристик для композитів, які сформовані за усіма варіантами протягом $t = 5,0$ год. дослідження:

α_n – вміст наповнювача з приєднаними поверхневими шарами;

d – приріст поперечного перерізу поверхневого шару;

a – діаметр поперечного перерізу наповнювача з приєднаним поверхневим шаром (4.14).

Зазначимо, що у таблицях наведено також апроксимовані розрахункові результати щодо зміни протяжності ЗПШ на момент часу 5,5 год. дослідження.

Композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач.

Початкові параметри: $V_k = 1,13 \cdot 10^{-5} \cdot l$, м³; $\alpha_{n_0} = 0,33$.

Аналіз результатів дослідження показує, що у процесі зшивання зв'язувача збільшується об'єм ЗПШ навколо волокнистого наповнювача, причому найбільша інтенсивність зростання об'єму шарів відбувається на початку процесу структуроутворення КМ (протягом $t = 4,5$ год.). Підтвердженням цьому є результати розрахунків вмісту наповнювача з поверхневими шарами у зв'язувачі (α_n) і товщини наповнювача (торсіону з волокон) з приєднаними на попередніх етапах

тверднення поверхневими шарами (a), які на початкових етапах зшивання є максимальними: $\alpha_n = 0,922$; $a = 3,64 \cdot 10^{-3}$ м (табл. 4.3). При збільшенні часу тверднення епоксидного зв'язувача об'єм ЗПШ збільшується, хоча швидкість їх зростання суттєво сповільнюється, про що свідчить різке зменшення показників d протягом часу $t = 5,0$ і $t = 5,5$ год. тверднення КМ ($d = 2,13 \cdot 10^{-5}$ м і $d = 0,34 \cdot 10^{-5}$ м відповідно).

Таблиця 4.3

Геометричні параметри ЗПШ на різних етапах зшивання
КМ з базальтовими волокнами

i	t , год.	G_k , ГПа	$\text{tg}\delta$	α_n	$d \cdot 10^{-5}$, м	$a \cdot 10^{-3}$, м
1	3,0	0,028	1,10	0,333	4,41	2,28
2	4,0	0,040	1,40	0,366	5,32	2,38
3	4,5	0,040	0,30	0,922	62,92	3,64
4	5,0	0,056	0,35	0,924	2,13	3,68
5	5,5	–	–	–	0,34	3,69

Встановлено критичний вміст наповнювача (волокон) у композиті, який відповідає високому вмісту ЗПШ у зв'язувачі: $\alpha_{\text{кр.кр.}} = 0,722$ для моменту часу тверднення $t = 4,5$ год. У цьому випадку суттєво зростає гель-фракція у зв'язувачі, порівняно з попередніми етапами тверднення КМ, внаслідок чого інтенсивно формуються ЗПШ.

Композит, що містить базальтові волокна і оброблений УФО зв'язувач з модифікованими епоксидним оліомером частками дисперсного наповнювача оксиду міді (80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного оліомеру).

Початкові параметри: $V_k = 0,08 \cdot 10^{-5} \cdot l$, м³, $\alpha_{n_0} = 0,47$.

Експериментально встановлено критичний момент зшивання КМ: $t_{\text{кр}} = 4,0$ год. (табл. 4.4). Коефіцієнт критичного

радіуса α_{H_0} є більшим, порівняно з аналогічним коефіцієнтом, при аналізі тверднення епоксидної смоли у присутності базальтових волокон. Такий ефект зумовлений взаємодією олігомера не лише з активними центрами на поверхні волокон, але й з дисперсним наповнювачем. Зазначимо, що враховується об'єм поверхневих шарів, які формуються навколо волокнистого наповнювача. Хоча важливе значення у структуроутворенні поверхневих шарів має вміст і природа дисперсних часток, а також технологія формування композицій з використанням УФО. Тому, у цьому випадку критичний радіус торсіону з поверхневими шарами збільшується не лише внаслідок зменшення вільного об'єму між волокнами, але й за рахунок формування поверхневих шарів навколо модифікованих епоксидним олігомером часток дисперсного наповнювача після УФО.

Таблиця 4.4

Геометричні параметри ЗПШ на різних етапах зшивання оброблених УФО композитів з базальтовими волокнами і модифікованими частками оксиду міді

i	t , год	G , ГПа	$\text{tg}\delta$	α_H	$d \cdot 10^{-5}$, м	$a \cdot 10^{-3}$, м
1	3,0	0,024	1,25	0,471	2,46	2,24
2	4,0	0,053	0,31	1,100	44,81	3,14
3	4,5	0,063	0,24	1,042	-2,57	3,09
4	5,0	0,075	0,15	1,043	-1,22	3,06
5	5,5	—	—	—	-0,02	3,06

Показано, що сумарний приріст поверхневого шару у початковий момент часу тверднення опромінених композицій з частками оксиду міді (на момент часу $t=3,0$ год.) становить $a = 2,24 \cdot 10^{-3}$ м. На наступних етапах тверднення ($t=4,0$ год.) товщина наповнювача (волокон) зі сформованими на попередніх етапах тверднення областями ЗПШ становить $a=3,14 \cdot 10^{-3}$ м, після чого

об'єм поверхневих шарів починає зменшуватися. Можна стверджувати, що області перерозподілу після моменту насичення поверхневих шарів (рис. 4.4) мають такий же об'єм, порівняно з областями у немодифікованих матеріалах. Однак після УФО у поверхневих шарах суттєво збільшується ступінь зшивання, на що вказує зростання вмісту гель-фракції у КМ. Підтвердженням цьому є результати розрахунків вмісту наповнювача з поверхневими шарами (α_n) у зв'язувачі. Отримані результати можна пояснити тим, що у процесі УФО формуються вільні радикали, які активніше взаємодіють з центрами на поверхні наповнювачів, внаслідок чого формуються ЗПШ з високим ступенем зшивання і значною протяжністю [81].

Композит, що містить скляні волокна і епоксидний зв'язувач.

Початкові параметри: $V_k = 1,32 \cdot 10^{-5} \cdot l$, м³, $\alpha_{n_0} = 0,28$.

Встановлено, що найбільша інтенсивність зростання об'єму шарів відбувається на момент часу $t=4,5$ год., тому цей час є критичним моментом формування просторової сітки (табл. 4.5). Показано, що на різних етапах зшивання у КМ зі скляними волокнами вміст наповнювача з приєднаними ЗПШ (α_n) менший на 7% від діаметра перерізу КМ з базальтовими волокнами. Сумарний приріст поверхневого шару на момент часу $t=3,0$ год. дослідження у КМ зі скляними волокнами менший на 12%, ніж у КМ з базальтовими волокнами. Проте, протягом проміжку дослідження $t=4,5 \dots 5,5$ год. сумарний приріст поверхневих шарів у КМ зі скляними волокнами вищий на 15%, порівняно з аналогічним приростом шарів у КМ з базальтовими волокнами. Це зумовлено впливом активності поверхні волокон на процеси зшивання при структуроутворенні матеріалу, що зумовлює різні часові діапазони кінетики формування поверхневих шарів у КМ.

Таблиця 4.5

Геометричні параметри ЗПШ на різних етапах зшивання
КМ зі скляними волокнами

i	t , год.	G , ГПа	$\text{tg}\delta$	α_H	$d \cdot 10^{-5}$, м	$a \cdot 10^{-3}$, м
1	3,0	0,016	1,12	0,285	3,83	2,27
2	4,0	0,044	1,83	0,342	6,45	2,40
3	4,5	0,056	0,82	0,876	72,13	3,84
4	5,0	0,060	0,30	0,876	3,32	3,91
5	5,5	–	–	–	0,52	3,92

Композит, що містить скляні волокна і оброблений УФО зв'язувач з модифікованими епоксидним олігомером частками дисперсного наповнювача КШ (80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера).

Початкові параметри: $V_k = 1,02 \cdot 10^{-5} \cdot l$, м³, $\alpha_{H_0} = 0,37$.

Встановлено, що момент критичного часу зшивання становить $t_{кр} = 4,0$ год. (табл. 4.6). Показано, що на початкових етапах зшивання (протягом $t = 4,0$ год.) сумарний приріст поверхневого шару у КМ після УФО суттєво зростає у 10,3 разів, порівняно з аналогічним приростом шару у немодифікованому зв'язувачі зі скляним волокном. Це свідчить про інтенсивний вплив опромінення на міжфазову взаємодію при структуроутворенні КМ. Збільшення тривалості зшивання КМ до $t = 5,0 \dots 5,5$ год. забезпечує збільшення сумарного приросту поверхневого шару лише на $(0,18 \dots 0,29) \cdot 10^{-5}$ м, тобто на 0,2...0,3%. Крім того, поперечний переріз наповнювача у цьому часовому діапазоні тверднення КМ практично не змінюється. Отримані результати дослідження зумовлені активацією процесу зшивання зв'язувача після УФО саме на початкових етапах зшивання матеріалів (до часу $t = 4,0$ год. тверднення).

Отже, розроблено математичну модель кінетики росту ЗПШ і зміни їхніх властивостей у часі, залежно від природи

наповнювачів і режимів формування КМ. На основі експериментальних досліджень зміни тангенса кута механічних втрат і модуля зсуву від тривалості зшивання КМ розраховано геометричні параметри ЗПШ на різних стадіях зшивання композитів.

Таблиця 4.6

Геометричні параметри ЗПШ на різних етапах зшивання оброблених УФО композитів зі скляними волокнами і модифікованими частками коричневого шламу

i	t , год.	G , ГПа	$\text{tg}\delta$	α_n	$d \cdot 10^{-5}$, м	$a \cdot 10^{-3}$, м
1	3,0	0,019	1,26	0,368	3,76	2,27
2	4,0	0,045	0,33	0,993	66,60	3,60
3	4,5	0,052	0,15	0,993	0,17	3,60
4	5,0	0,064	0,12	0,993	0,18	3,61
5	5,5	–	–	–	0,29	3,61

Встановлено, що на різних етапах зшивання епоксидного зв'язувача відбувається збільшення об'єму поверхневих шарів, внаслідок фізичного зшивання макромолекул епоксидного олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача. Водночас після критичного моменту, спостерігали зменшення об'єму поверхневих шарів, що характерно для матеріалів з дисперсним наповнювачем. Такий ефект зумовлений перебігом релаксаційних процесів внаслідок перегрупування макромолекул олігомера при структуроутворенні композитів.

Доведено, що ультрафіолетове опромінення композицій до введення твердника забезпечує утворення поверхневих шарів з високим ступенем зшивання і значного об'єму. У такому випадку відбувається перерозподіл макромолекул у ЗПШ, утворених частками наповнювача і волокнами. Тобто, утворюються області перекривання поверхневих шарів, що суттєво збільшує ступінь зшивання зв'язувача і поліпшує когезійну міцність епоксипластів.