

**І. Добротвор, канд. фіз.-мат. наук; П. Стухляк, докт. техн. наук;
А. Букетов, канд. техн. наук**

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ЗМІНИ МИТТЄВОГО МОДУЛЯ ПРУЖНОСТІ ЕПОКСИПЛАСТІВ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ

У роботі досліджено залежність миттєвого модуля пружності від часу тверднення епоксикомпозитів з волокнами і дисперсними частками різної фізичної природи. Встановлено існування точки перегину на кривій залежності модуля пружності від часу тверднення композитних матеріалів, розташування якої залежить від фізико-хімічних процесів формування зовнішніх поверхневих шарів навколо волокон. Апроксимація результатів досліджень забезпечила на графіках залежностей миттєвого модуля пружності від тривалості візуалізацію часових проміжків формування зовнішніх поверхневих шарів.

I. Dobrotvor, P. Stuhljak, A. Buketov

INVESTIGATION OF DYNAMICAL CHANGING OF THE EPOXYCOMPOSITES ELASTICITY MODULE BASED ON THE EXTERNAL LAYERS MODELING

In the article there was investigated dependance of the elasttcity module changing from solidifiability time of epoxycomposites with the fibers of different physical nature. It was setting up the existence of the inflection point on the crooked dependence of the module from the composite materials solidifiability time. It's location is defined by the stages of sewing together the composit fractions and characterize forming outward fibers layers physical and chemical processes. Approximation results of investigations make able visualization on the graphs the dependences of elasticity module change from time of solidifiability composites of sentinals intervals forming external layers.

Умовні позначення

КМ – композитні матеріали;
УФО – ультрафіолетове опромінення;
ЗПШ – зовнішні поверхневі шари;
ШЗН – шари залишкових напружень;
 G_k - модуль зсуву, ГПа;
 E_k - модуль пружності, ГПа;
 μ - коефіцієнт Пуассона.

Вступ. Оцінювання основних топологічних параметрів зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) у об'ємі зв'язувача композитів навколо дисперсних чи волокнистих наповнювачів на різних стадіях формування композитних матеріалів (КМ) дозволяє визначити не тільки їх усереднені характеристики, але і описати локальні особливості кінетики формування фізичних і хімічних процесів на межі поділу фаз [1]. Фізико-хімічні явища, що відбуваються на межі поділу “олігомер – наповнювач” на початкових етапах структуроутворення матеріалу забезпечують утворення адсорбційних ЗПШ, які зумовлені фізичними зв'язками активних центрів на поверхні наповнювача і олігомерними макромолекулами епоксидної смоли. Крім того, у процесі тверднення епоксикомпозитів додатково формуються шари залишкових напружень (ШЗН), які поширюються у матеріалі на значні відстані від поверхні наповнювача і є результатом впливу фізичної природи дисперсної чи волокнистої добавки на ступінь зшивання матриці. Аналіз динаміки формування ШЗН у складі ЗПШ має важливе значення для прогнозованого регулювання процесів структуроутворення і фізико-механічних властивостей, у тому числі і модуля пружності, матеріалів.

Мета роботи – дослідити динаміку зміни у часі миттєвого модуля пружності композитних матеріалів із врахуванням особливостей зовнішніх поверхневих шарів на межі поділу фаз на різних стадіях зшивання необроблених і опромінених ультрафіолетом епоксипластів, що містять дисперсний і волокнистий наповнювач.

Матеріали для досліджень. Як зв'язувач при формуванні КМ використовували епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Тверднення здійснювали поліетеленполіаміном (ПЕПА). Як армуючі наповнювачі використовували базальтові та скляні тканини з волокон, властивості яких наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Властивості базальтового та вуглецевого волокна

Характеристики	Скляне волокно	Базальтове волокно
Густина, кг/м ³	2500	2700
Діаметр неперервного волокна, мкм	10-12	9-11
Міцність при розриванні, МПа	2200-2600	2200-2800
Збереження міцності, % при 473 К при 673 К при 973 К	100 50 -	100 80 50
Модуль пружності, ГПа	70	100-110
Водопоглинання, %	0,20	0,01

Додатково в епоксидний зв'язувач вводили дисперсний наповнювач оксид міді і коричневий шлам (КШ) з дисперсністю часток 40мкм. Вміст дисперсного наповнювача у матеріалі вибирали на основі попередніх досліджень фізико-механічних властивостей епоксидних КМ. Встановлено, що оптимальний вміст дисперсних наповнювачів у КМ, які мають високу адгезійну і когезійну міцність, становить 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20 [2].

Коричневий шлам як доступний та структурноактивний наповнювач вводили у зв'язувач з метою здешевлення композиції та збільшення, внаслідок активності дисперсних часток, фізичної і хімічної взаємодії на межі фаз “олігомер – наповнювач”. Коричневий шлам складається з суміші оксидів (мас.ч.): оксид заліза – 46-48, оксид алюмінію – 7-9, оксид кремнію – 12-14, оксид кальцію – 18-21, оксид магнію – 1-2, оксид титану – 4-7, оксид ванадію – 1,5-2,5, оксид олова – 0,9-1,6, оксид барію – 0,7-1,0, інші оксиди - до 100 масових частин.

З метою поліпшення когезійної міцності гетерогенних матеріалів на попередньому етапі їх формування епоксидний олігомер і окремо композиції з мінеральними частками опромінювали ультрафіолетом (УФО) за допомогою розробленого ультрафіолетового випромінювача, що містить бактерицидну лампу ДРБ-8-1. Довжина хвилі ультрафіолетових променів становить 254 нм, робоча напруга – 220В, частота струму – 50 Гц, потужність – 15ВА. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила $t = 20 \pm 0,2$ хв., маса композицій $m = 100$ г.

Методика досліджень. Динаміку процесу зшивання зв'язувача у поверхневих шарах та швидкість перебігу релаксаційних процесів при формуванні КМ досліджували на розробленому торсійному маятнику [3]. Зокрема, досліджували зміну тангенса кута механічних втрат при зшиванні матеріалу на торсійному маятнику протягом $5 \pm 0,2$ год. Зауважимо, що формували торсіон у вигляді коси зі скляних і базальтових 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 олігомерну композицію протягом мінімально-можливого короткого проміжку часу: $\tau = 2,0-2,5$ хв. Такі режими формування КМ зумовлені попередженням взаємодії активних

радикалів, що утворилися у зв'язувачі після УФО з акцепторами, які містяться у повітряному середовищі (кисень та інші газу).

Модуль зсуву G_k матеріалів досліджували відповідно до ГОСТу 14760-69. Попередньо змочували скляну і базальтову тканини епоксидними композиціями. Потім епоксидними композиціями, що містять тканину, склеювали зразки зі сталі Ст.3 з робочою площею поверхні $S = 375\text{мм}$ (рис. 1). Зразки витримували на повітрі при температурі $T = 293\text{К}$ протягом часу $\tau = 1 - 10\text{год.}$ з кроком 20хв. і досліджували на зсув на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с , а потім обчислювали модуль зсуву G_k .

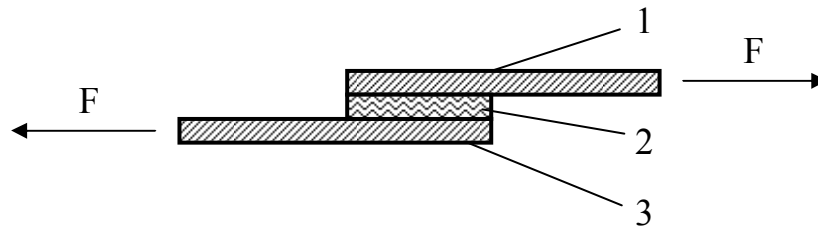


Рисунок 1 - Схема формування зразків для дослідження модуля зсуву КМ, що містять волокнистий наповнювач: 1, 3 – основа зі сталі Ст.3, 2 – змочена олігомерним зв'язувачем (або олігомерною композицією з дисперсними частками) тканина

Обговорення експериментальних результатів. У процесі оцінювання геометричних змін параметрів ЗПШ у зв'язувачі навколо наповнювачів при зшиванні КМ, що містять епоксидну смолу і мінеральні волокна (базальтові та скляні), використовували результати досліджень модуля зсуву G_k композитів на різних етапах їх тверднення. Для оцінювання модуля пружності E_k композитів на різних етапах тверднення зв'язувача використовували формулу [4]:

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

де: μ - коефіцієнт Пуассона КМ ($0,37 \leq \mu \leq 0,41$).

Як наслідок з формули (1) отримуємо n послідовних значень модуля пружності E_k при твердненні КМ у часі, як середнє для крайніх значень інтервалу зміни μ :

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

На наступному етапі оцінювали модуль пружності композитів E_k з врахуванням кінетики зміни G_k від тривалості зшивання матеріалу. Модуль пружності зв'язувача E_c при його твердненні протягом $\tau = 72\text{год.}$ при температурі $T = 293\text{К}$ змінюється за арктангенціальним законом як межовий в асимптотіці за часом. Експериментально встановлено, що модуль пружності епоксидної матриці у твердому стані після тверднення протягом $\tau = 72\text{год.}$ при температурі $T = 293\text{К}$ становить $E_{ck} = 3,1\text{ГПа}$ [2]. Тоді графік залежності модуля пружності епоксидної смоли від тривалості її тверднення має вигляд арктангенціальної кривої з, по крайній мірі, однією точкою перегину (рис. 2).

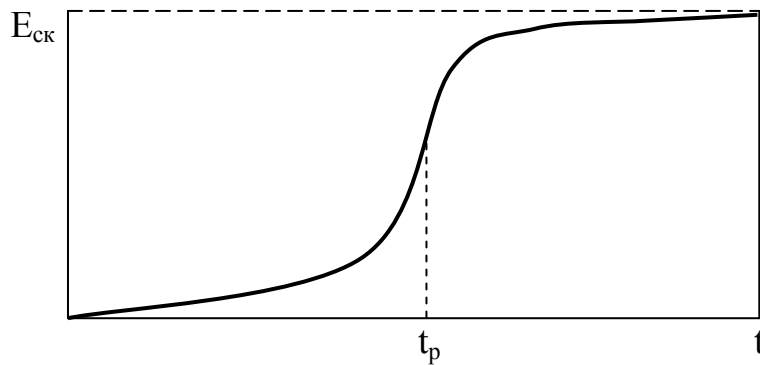


Рисунок 2 - Залежність модуля пружності епоксидного зв'язувача від часу його тверднення

Абсолютне значення E_c у будь-який проміжок часу тверднення можна обчислити за формулою:

$$E_c = E_{ck} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \arctg \left(\frac{t_i - t_p}{3} \right) \right), \quad (3)$$

де t_p - точка перегину графіка зміни E_c у часі, що відповідає першому мінімуму залежності тангенса кута механічних втрат від часу тверднення [5].

Експериментальними дослідженнями зміни тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксидного зв'язувача у присутності торсіонів з базальтового і скляного волокон встановлено існування двох піків, які характеризують етапи процесу утворення фізичних і хімічних зв'язків у матриці [5]. Доведено, що перший пік закінчується після $t = 2$ год. тверднення епоксидного зв'язувача. Тому можна стверджувати, що точка перегину (t_p) графіка зміни E_c у часі знаходиться в околі часу: $t = 2 \pm 0,5$ год. після початку тверднення епоксидного олігомера.

При оцінюванні ефективного радіуса перерізу зразка, як єдиного цілого, враховували зовнішні параметри торсіону з волокон h і b (рис. 3).

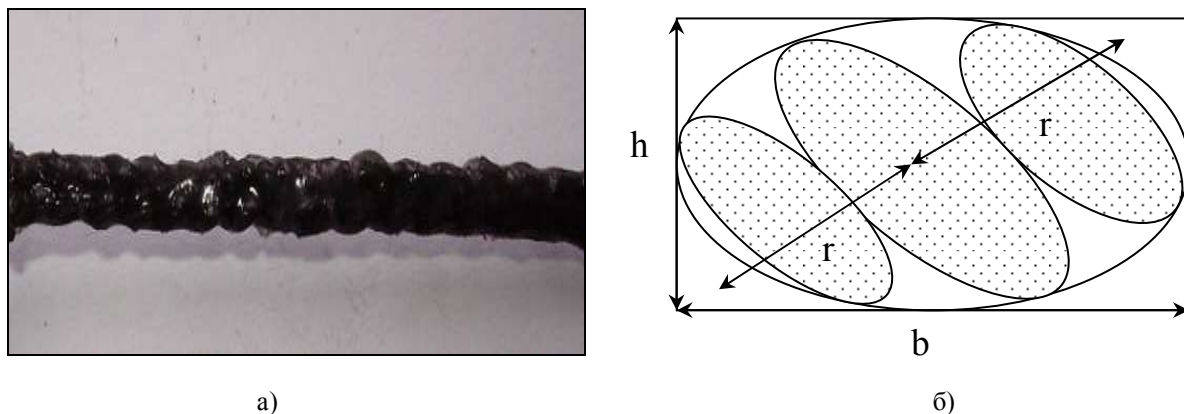


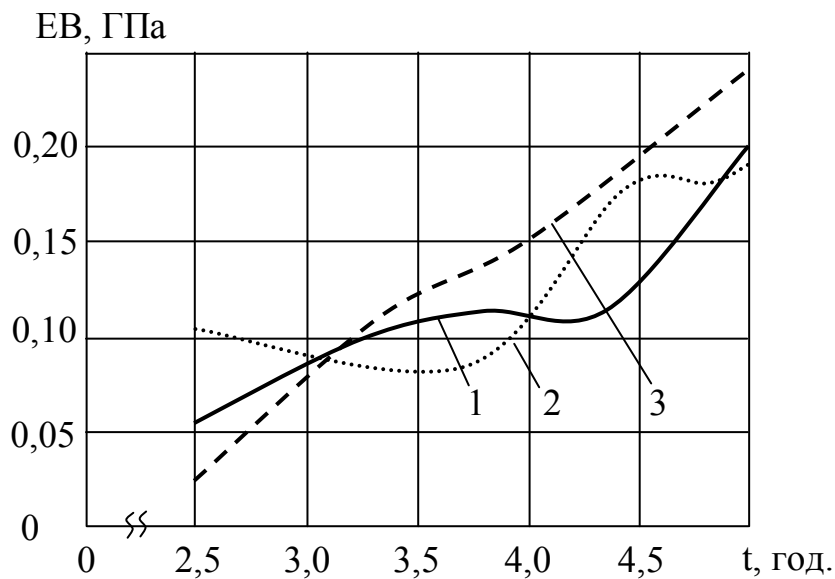
Рисунок 3 - Вигляд торсіону (коси) зі сплетених волокон: а) зовнішній вигляд коси з нанесеною епоксидною матрицею після її затвердіння; б) схема розташування волокон у косі (вигляд у поперечному перерізі)

Розроблену модель зовнішніх шарів навколо наповнювача було застосовано для КМ на основі епоксидної смоли, яка містить дисперсні частки і волокна різної фізичної природи. Враховуючи результати попередніх досліджень зміни тангенса кута механічних втрат від тривалості зшивання зв'язувача, а також залежність фізико-механічних властивостей модифікованих УФО матеріалів від природи дисперсних

часток і наповнювачів у вигляді неперервних волокон, КМ формували за такими варіантами [2]:

1. Композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач;
2. Композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача оксиду міді (40 мкм);
3. Композит, що містить базальтові волокна і модифікований УФО епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача оксиду міді (40 мкм);
4. Композит, що містить скляні волокна і епоксидний зв'язувач;
5. Композит, що містить скляні волокна і епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача коричневого шламу (КШ) (40 мкм);
6. Композит, що містить скляні волокна і модифікований УФО епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача КШ (40 мкм).

Отримано залежності зміни модуля пружності від тривалості зшивання КМ протягом часу 2,5-5,5 год. (рис. 4). Зазначимо, що досліджували КМ з базальтовими тканинами, графіки залежності модуля пружності ($EB1(t)$, $EB2(t)$, $EB3(t)$) яких від часу тверднення матеріалу показано на рис. 4,а (схема формування зразків за варіантами 1-3), і КМ зі скляними тканинами, графіки залежності модуля пружності ($ES1(t)$, $ES2(t)$, $ES3(t)$) від часу тверднення матеріалу показано на рис. 4,б (схема формування зразків за варіантами 4-6). Відомо, що протягом часу $t=2,0-2,5$ год. на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості зшивання КМ спостерігали перший пік (зростання абсолютної величини тангенса кута втрат), який характеризує фізичні процеси міжфазової взаємодії активних центрів на поверхні наповнювача і макромолекул епоксидного олігомера [3,5]. Це зумовлює формування адсорбційних поверхневих шарів. На наступних етапах тверднення на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості зшивання КМ також спостерігали піки, які свідчать про перебіг процесів хімічної взаємодії на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”. Таким чином, можна стверджувати, що встановлені у роботі залежності зміни модуля пружності від тривалості тверднення КМ описують період формування структури ШЗН у ЗПШ навколо наповнювачів у композитах, тобто після перебігу процесів утворення фізичних зв'язків у матриці (адсорбційних шарів) (рис.4).



а)

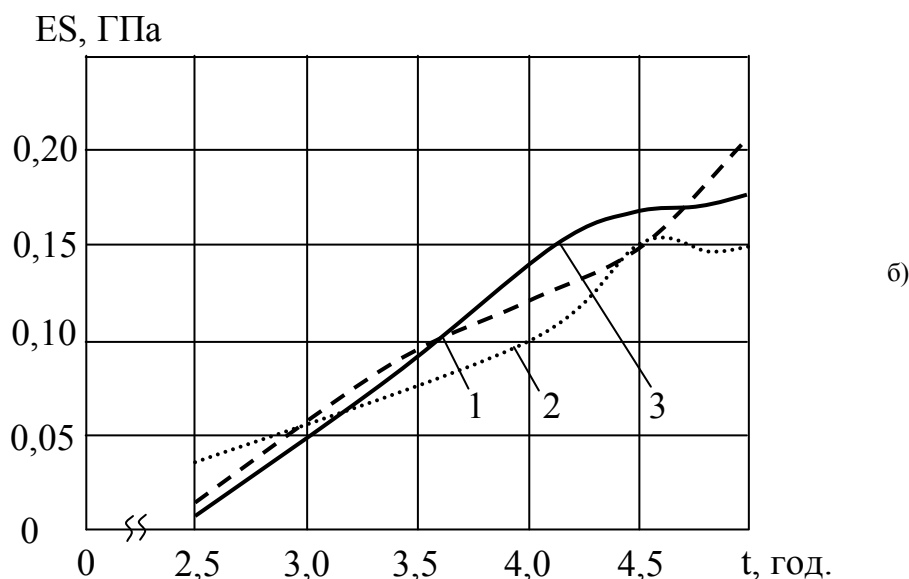


Рисунок 4 - Графіки залежності модуля пружності від часу тверднення КМ, що містять базальтові і скляні тканини з дисперсними наповнювачами. (позначення див. у тексті)

Встановлено, що введення у епоксидну смолу базальтових волокон у вигляді тканини забезпечує зростання миттєвого модуля пружності КМ з $EBI=0,05$ ГПа до $EBI=0,11$ ГПа на проміжку часу $t=2,5-3,6$ год (рис. 4, а). Очевидно, що у цей період тверднення матеріалу навколо неперервних базальтових волокон у епоксидній матриці інтенсивно формуються ШЗН у ЗПШ, внаслідок чого поліпшуються фізико-механічні властивості композита. На наступному етапі тверднення протягом часу $t=3,6-4,5$ год. модуль пружності КМ зменшується до $EBI=0,10$ ГПа, що свідчить про перегруповання міжмолекулярних зв'язків у ЗПШ. На цьому етапі структуроутворення КМ відбувається одночасне руйнування і утворення нових фізичних і хімічних міжфазових зв'язків, у результаті чого зростає рухливість макромолекул у ЗПШ і, відповідно, погіршуються фізико-механічні властивості КМ. При твердненні матеріалу протягом часу $t=4,5-5,5$ год. спостерігали зростання миттєвого модуля пружності КМ з $EBI=0,10$ ГПа до $EBI=0,20$ ГПа, що зумовлено інтенсивним утворенням міжфазових зв'язків і збільшенням ЗПШ навколо волокон у КМ.

Цікавим, з наукової і практичної точки зору, є аналіз залежності модуля пружності від часу тверднення КМ, що містить базальтові волокна у вигляді тканини і дисперсні частки оксиду міді. Експериментально встановлено, що у діапазоні часів тверднення КМ від 2,5 до 3,5 год. і від 4,6 до 5,3 год. спостерігали зменшення миттєвого модуля пружності композитів $EB2$ на 28% і 6% відповідно. Таке зменшення когезійних характеристик КМ з волокнистим і дисперсним наповнювачем можна пояснити тим, що після часу $t=2,5$ год. тверднення КМ у матриці інтенсивно зростає об'єм ШЗН, які формуються одночасно навколо волокон і дисперсних часток. При цьому утворюються ділянки їх перетину, які у період часу $t=2,5-3,5$ год. відзначаються значним градієнтом і неоднорідністю зв'язків в одиниці об'єму, що погіршує фізико-механічні властивості матеріалу [6]. На наступному етапі досліджень протягом часу $t=3,5-4,6$ год. спостерігали різке зростання миттєвого модуля пружності композитів $EB2$, що свідчить про закінчення релаксаційних процесів і перегруповання міжмолекулярних зв'язків у ділянках перетину ЗПШ.

Аналіз залежності зміни миттєвого модуля пружності, модифікованого ультрафіолетовими променями КМ, що містить базальтові волокна у вигляді тканин і дисперсні частки оксиду міді, від тривалості тверднення матеріалу свідчить про зростання $EB3$ протягом усього часу досліджень (від $t=2,5$ год. до $t=2,5$ год. тверднення епоксикомпозита). Відомо, що в результаті УФО епоксидних композицій до введення

твердника в олігомері утворюються вільні активні радикали, які мають більшу рухливість порівняно з неопроміненими макромолекулами смоли [5]. Отже, після УФО такі радикали активніше взаємодіють з центрами на поверхні дисперсних часток і волокон, утворюючи ЗПШ значного об'єму. Це приводить до поліпшення фізико-механічних властивостей КМ, порівняно з необробленими матеріалами. Доведено, що миттєвий модуль пружності модифікованих УФО композитів після часу $t=5,5$ год. тверднення на 19% більший порівняно з *EB2* немодифікованих КМ, які містять ті ж наповнювачі (рис.4,а).

Аналогічні результати спостерігали при аналізі залежності миттєвого модуля пружності від тривалості тверднення КМ, що містить скляні волокна у вигляді тканини і дисперсні частки КШ (рис. 4,б). Однак зазначимо, що при збільшенні часу тверднення, в основному, спостерігали зростання *ES1* і *ES3*, що добре узгоджується з результатами досліджень, які показані на рис. 4,а. При введенні у матрицю одночасно дисперсних часток і скляних волокон у вигляді тканини після часу $t=4,6$ год. тверднення спостерігали незначне зменшення миттєвого модуля пружності *ES2* матеріалу, що зумовлено, як зазначалося вище, утворенням перехідних ділянок ЗПШ. Крім того, зауважимо, що миттєвий модуль пружності модифікованих УФО композитів після часу $t=5,5$ год. тверднення на 21% більший, порівняно з *EB2* немодифікованих КМ, які містять ті ж наповнювачі (рис.4,б). Отримані результати досліджень підтверджують, що попередня УФО епоксидних композицій забезпечує суттєве зростання ЗПШ протягом усього часу тверднення КМ незалежно від фізичної природи дисперсного і волокнистого наповнювача.

Висновки. У роботі на основі розробленої методики досліджено залежність миттєвого модуля пружності від часу тверднення епоксикомпозитів з волокнами у вигляді тканини і дисперсних часток різної фізичної природи. Встановлено існування точок перегину на кривій залежності миттєвого модуля пружності від часу тверднення КМ, розташування якої залежить від перебігу фізико-хімічних процесів формування зовнішніх поверхневих шарів навколо наповнювача. Експериментально встановлено тривалість часових проміжків формування зовнішніх поверхневих шарів навколо наповнювача у КМ. Показано, що попереднє ультрафіолетове опромінення епоксидних композицій забезпечує інтенсифікацію процесів зшивання матеріалу, збільшення об'ємів зовнішніх поверхневих шарів, що забезпечує поліпшення когезійних властивостей епоксикомпозитів.

У подальших дослідженнях авторами заплановано дослідження протяжності зовнішніх поверхневих шарів у матриці залежно від природи введеного у олігомер наповнювача.

Література

1. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. – Львів: Вища школа, 1980.-284с.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник ТДТУ.-2003.-№4.-С.12-20.
3. 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.
4. Экспериментальные методы исследования деформаций и напряжений / Под ред. Б.С. Касаткина. Справочное пособие. – К.: Наукова думка.-1981.- 584с.
5. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Чихіра І.В. Дослідження впливу волокнистого наповнювача на процеси релаксації епоксикомпозитів // Матеріали І Міжнародної науково-практичної конференції “Наука: теорія та практика – 2006”.-Дніпропетровськ: Наука і освіта.-2006.- Т.3.-С.79-81.
6. Fortelny I, Zivny I. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer // Polymer.- 2000.-V.41.-P.6865-6897.

Одержано 20.08.2007 р.