

УДК 667.64:678.026

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

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ПРИ ЗШИВАННІ ЕПОКСИПЛАСТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛОКНИСТИЙ І ДИСПЕРСНИЙ НАПОВНЮВАЧ

Розраховано геометричні параметри поверхневих шарів на різних стадіях зшивання епоксикомпозитів. Встановлено збільшення об'єму поверхневих шарів внаслідок фізичного зшивання макромолекул епоксидної смоли з активними центрами на поверхні наповнювача. Доведено, що ультрафіолетове опромінення композицій до введення твердника забезпечує утворення поверхневих шарів з високим ступенем зшивання і значної протяжності.

I.Dobrotvor, P. Stuhlyak, A. Buketov, V. Levitskiy

RESEARCH OF PARAMETERS SURFACE LAYERS AT SEWING TOGETHER OF EPOXYPLASTS, THAT CONTAIN FIBRED AND DISPERSIBLE FILLERS

Expected the geometrical parameters of superficial layers on the different stages of sewing epoxycomposites. Set the increase volume of superficial layers as a result of the physical sewing together macromols epoxy resin with active centers on-the-spot of filler. It is proven that the ultraviolet irradiation of compositions to introduction filler provides formation of superficial layers with the high degree of sewing together and considerable slowness.

Умовні позначення

ЕД-20 – споксидний діановий олігомер;

КМ – композитний матеріал;

ПЕПА – поліетиленполіамін;

ρ – густина, кг/м^3 ;

μ – коефіцієнт Пуассона;

E – модуль пружності, ГПа;

G – модуль зсуву, ГПа;

$\text{tg}\delta$ – тангенс кута механічних втрат;

α_{n_0} – вміст наповнювача у зв'язувачі на початковому етапі досліджень;

α_{ni} – вміст наповнювача з врахуванням приєднаних поверхневих шарів на i -му кроці часу тверднення;

α_n – верхня межа вмісту поверхневих шарів у зв'язувачі;

V_k – об'єм композиту на початковому етапі зшивання;

d – приріст поперечного перерізу поверхневого шару;

A – діаметр поперечного перерізу наповнювача з приєднаним поверхневим шаром;

dd – сумарний приріст поверхневого шару.

Вступ. Розвиток сучасного матеріалознавства вимагає 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 зі складним профілем поверхні. Відомі епоксикомпозитні покриття характеризуються

незначною усадкою, добрими технологічними властивостями, високими адгезійною і когезійною міцністю, що суттєво збільшує міжремонтний ресурс роботи технологічного устаткування [1].

Для підвищення експлуатаційних характеристик КМ і покриттів на їх основі у епоксидний діановий олігомер вводять дисперсні і волокнисті наповнювачі різної фізичної природи. У процесі зшивання КМ навколо дисперсних часток наповнювача і волокон утворюються поверхневі шари з відмінними фізико-механічними властивостями ніж матеріал у об'ємі матриці. Тому важливим у дослідженнях є оцінювання критичного вмісту наповнювача, при якому епоксидний олігомер майже повністю переходить у стан поверхневих шарів. 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. У такий спосіб активуються фізична та хімічна міжфазна взаємодія макромолекули олігомера і пришивдшується процес зшивання епоксипластів [2]. Тому дослідження кінетики структуроутворення зв’язувача у поверхневих шарах на різних стадіях зшивання оброблених ультрафіолетовим опроміненням КМ, 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 об’єму (або протяжності) поверхневих шарів відносно об’єму усієї матриці на різних стадіях тверднення епоксикомпозитів, а також дослідження миттєвого модуля пружності шарів (модуль пружності розраховували за характеристиками модуля зсуву епоксидних композицій і зв’язувача) на межі поділу фаз “зв’язувач – наповнювач”, що дозволяє говорити про величину ступеня зшивання олігомера у процесі структуроутворення матеріалів.

Мета роботи – дослідити геометричні і пружні характеристики поверхневих шарів 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 олігомер марки ЕД-20 при температурі $T = 293\text{K}$ з густиною $\rho = 1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, твердник – поліетиленполіаміном (ПЕПА). Як армуючий наповнювач використовували базальтові та скляні волокна (табл. 1).

Таблиця 1 – Властивості волокон

Характеристики	Скляне волокно	Базальтове волокно
Густина, кг/м^3	2500	2700
Діаметр елементарного 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 розміром часток 40 мкм. Вміст дисперсного наповнювача у матеріалі вибирали 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20 на основі результатів роботи [3].

Ультрафіолетове опромінення епоксидного олігомера і окремо композицій з мінеральними частками проводили за допомогою ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила $t = 20 \pm 0,2 \text{ хв.}$; маса композицій $m = 100 \text{ г.}$

Динаміку процесу зшивання зв’язувача у поверхневих шарах і швидкість перебігу релаксацийних процесів при формуванні КМ досліджували за розробленою методикою на торсійному маятнику [4].

Модуль зсуву G_k матеріалів досліджували відповідно до ГОСТу 14760-69.

Було виготовлено декілька варіантів зразків КМ [2, 3]:

- 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;
- 3) композит, що містить базальтові волокна і модифікований УФО епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача оксиду міді;
- 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);
- 6) композит, що містить скляні волокна і модифікований УФО епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача КШ.

У процесі дослідження об'єму поверхневих шарів у зв'язувачі навколо наповнювачів при зшиванні КМ, що містять епоксидну смолу і мінеральні волокна (базальтові та скляні), використали встановлені значення модуля зсуву G_k . Для оцінювання модуля пружності КМ на різних етапах тверднення зв'язувача використовували формулу [5]:

$$E_k = G_k \cdot (2 + \mu_1 + \mu_2), \quad i = 0, 1, \dots, n, \quad (1)$$

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

Позначимо через α_{i0} - вміст наповнювача у зв'язувачі на початковому етапі досліджень (без врахування поверхневих шарів), α_{in} - вміст наповнювача з врахуванням приєднаних поверхневих шарів на i -му кроці часу тверднення, α_{π} - верхня межа вмісту поверхневих шарів у зв'язувачі, V_k - об'єм композиту на початковому етапі зшивання.

На основі моделі Таканаяги [6] дослідження зміни об'єму поверхневих шарів навколо наповнювача від часу тверднення по відношенню до усього зв'язувача у КМ оцінювання станів α_{π} для кожного моменту часу t_i , що відповідає експериментально визначеним $\lg \delta_i$ зразків, знаходимо з рівняння:

$$\lg \delta_i = \frac{\frac{1}{E_k^{\alpha_{\pi}}} - \frac{1}{E_k^{\alpha_{i0}}}}{\left(\frac{1}{E_{c_i}^{\alpha_{\pi}}} + \frac{1}{E_k^{\alpha_{\pi}}} \right)^{1-\alpha_{\pi}}}. \quad (2)$$

Отримане співвідношення дозволяє оцінити граничний вміст поверхневих шарів у композиті.

Обговорення експериментальних результатів. Розроблену модель формування поверхневих шарів навколо наповнювача було застосовано для КМ на основі епоксидної смоли марки ЕД-20, яка містить дисперсні частки і мінеральні волокна різної фізичної природи. Формували композити з використанням УФО за варіантами, які наведено вище.

Експериментально встановлено, що при твердненні епоксидного зв'язувача протягом $t = 72$ год. модуль пружності матриці становить $E_{ck} = 3,04$ ГПа. На основі результатів експериментальних досліджень зміни тангенса кута механічних втрат ($\lg \delta$) і модуля зсуву (G_k) від тривалості тверднення КМ розраховано масиви характеристик для композитів, які сформовані за усіма варіантами протягом 5,0 год. досліджень: α_{in} - вміст наповнювача з приєднаними поверхневими шарами, d - приріст поперечного перерізу поверхневого шару, A - діаметр поперечного перерізу наповнювача з приєднаним поверхневим шаром, dd - сумарний приріст поверхневого шару. Зазначимо, що у таблицях наведено також апроксимовані розрахункові результати щодо зміни протяжності поверхневих шарів на момент часу 5,5 год. досліджень.

1. Композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач. Початкові параметри: $V_k = 1,13 \cdot 10^{-5} \cdot l$, m^3 , $\alpha_{i0} = 0,33$.

Аналіз результатів досліджень показує, що у процесі зшивання зв'язувача збільшується об'єм поверхневих шарів навколо волокнистого наповнювача, причому найбільша інтенсивність зростання об'єму шарів відбувається на початку структуроутворення КМ (протягом $t = 4,5$ год.). Підтвердженням цього є результати розрахунків вмісту наповнювача з поверхневими шарами у зв'язувачі (α_H) і сумарного приросту поверхнього шару на i -тому кроці часу (dd), які на початкових етапах зшивання є максимальними ($\alpha_H = 0,922$; $dd = 72,6 \cdot 10^{-5}$ м) (табл. 2). При збільшенні часу твердіння епоксидного зв'язувача об'єм поверхневих шарів збільшується, хоча швидкість їх зростання суттєво сповільнюється, про що свідчить різке зменшення показників d протягом 5,0 і 5,5 год. твердіння КМ ($d = 2,13 \cdot 10^{-5}$ м і $d = 0,34 \cdot 10^{-5}$ м відповідно).

Таблиця 2 – Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання КМ з базальтовими волокнами

i	t , год	G_k , ГПа	$tg\delta$	α_{cp}	α_H	$d \cdot 10^{-5}$, м	$A \cdot 10^{-3}$, м	$dd \cdot 10^{-5}$, м
1	3,0	0,028	1,10	0,041	0,333	4,41	2,28	4,4
2	4,0	0,040	1,40	0,052	0,366	5,32	2,38	9,7
3	4,5	0,040	0,30	0,722	0,922	62,92	3,64	72,6
4	5,0	0,056	0,35	0,748	0,924	2,13	3,68	74,7
5	5,5	-	-	-	-	0,34	3,69	75,1

Встановлено критичний вміст наповнювача (волокон) у композиті, який відповідає вмісту поверхневих шарів у зв'язувачі: $\alpha_{cp,cr} = 0,722$ для моменту часу твердіння $t = 4,5$ год. У цьому випадку суттєво зростає гель-фракція у зв'язувачі, порівняно попередніми етапами твердіння КМ, внаслідок чого інтенсивно формуються поверхневі шари.

2. Композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача оксиду міді (80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера).

Початкові параметри: $V_k = 0,08 \cdot 10^{-5} \cdot l$, м³, $\alpha_{H_0} = 0,47$.

Встановлено, що момент критичного часу зшивання становить $t_{cr} = 3$ год., тоді критичний вміст наповнювача у композиті: $\alpha_{H,cr} = 1,100$, а сумарний приріст поверхнього шару на цей момент зшивання становить: $dd_{cr} = 47,5 \cdot 10^{-5}$ м (табл. 3). Саме тоді відбувається значне взаємне накладання поверхнього шару і ефективного об'єму торсіону внаслідок проникнення макромолекули епоксидного зв'язувача у проміжки вільного об'єму між волокнами торсіону. При зшиванні відбувається усадка торсіону з волокон. У цьому випадку отримано значення вмісту наповнювача з приєднаними поверхневими шарами α_H , які більші від 1. Характеристику накладання шару і ефективного об'єму отримуємо з розрахунку радіуса перерізу зразка, вводячи коефіцієнт k :

$$r_i = \sqrt{bh(1-k)}. \quad (3)$$

Коефіцієнт, який у цьому випадку становить $k = 0,12$, відображає критичний радіус торсіону, при якому приріст d поверхнього шару не набуває від'ємних значень на жодному з етапів формування КМ.

Цікавими, з наукової і практичної точки зору, є результати досліджень приросту поперечного перерізу поверхнього шару на i -тому кроці часу (d). Встановлено, що на початкових етапах досліджень (при $i = 1$) приріст поперечного перерізу поверхнього шару має додатні значення ($d = 47,48 \cdot 10^{-5}$ м), що свідчить про збільшення об'єму поверхнього шару у зв'язувачі (табл. 2). Однак при збільшенні тривалості зшивання зв'язувача (при $i = 3, 4, 5$) величина d набуває від'ємних значень, які за модулем прямують до нуля (у нашому випадку: від 2,64 до 0,20). Отримані результати досліджень можна пояснити тим, що на початковому етапі відбувається фізична

взаємодія макромолекул епоксидного оліомера з активними центрами на поверхні волокон, внаслідок чого формуються поверхневі шари. При збільшенні часу тверднення відбуваються релаксаційні процеси, тобто перегрупування груп і сегментів макромолекул смоли у i -му поверхневому шарі, що збільшує молекулярну рухливість і зменшує, на наш погляд, об'єм поверхневого шару. Водночас при збільшенні віддалі від поверхні волокнистого наповнювача також формується матеріал у стані поверхневих шарів, і з плином часу (на проміжку часу $[i+1, i+2], \dots$) об'єм таких шарів зростає, про що свідчить зменшення модуля величини поперечного перерізу поверхневого шару у діапазоні часу від 4,0 до 5,5 год. Отже, в процесі формування матеріалу поверхневі шари навколо наповнювача на початкових етапах збільшуються, а на наступних етапах (після проходження критичного моменту часу) зменшуються.

Таблиця 3 – Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання КМ з базальтовими волокнами і оксидом міді

i	t , год	G , ГПа	$tg\delta$	α_{zp}	α_n	$d \cdot 10^{-5}$, м	$A \cdot 10^{-3}$, м	$dd \cdot 10^{-5}$, м
1	3,0	0,08	0,80	0,771	1,100	47,48	3,14	47,5
2	4,0	0,04	1,30	0,052	1,102	-0,17	3,15	47,3
3	4,5	0,063	0,35	0,762	1,045	-2,64	3,08	44,7
4	5,0	0,066	0,20	0,773	1,046	-1,28	3,06	43,4
5	5,5	-	-	-	-	-0,20	3,05	43,2

При твердненні епоксидної смоли протягом $t = 3,0-5,5$ год. відбувається перерозподіл областей поверхневих шарів. Збільшення сумарного вмісту наповнювача і граничного вмісту (верхньої межі) поверхневих шарів ($\alpha_n + \alpha_{zp} > 1$) у ці моменти часу тверднення зумовлено перекриванням поверхневих шарів, утворених дисперсними частками, з одного боку, і неперервними волокнами, з іншого боку (рис.1). Завершення часу тверднення характерне наявністю таких основних ділянок композиту: волокон, дисперсних часток, поверхневих шарів навколо волокна і дисперсних часток, областей перекривання поверхневих шарів, які виникли біля поверхні часток і волокна (рис. 2). Зазначимо, що у процесі зшивання формуються ділянки перерозподілу шарів після моменту насичення усього об'єму смоли поверхневими шарами. Тобто після формування поверхневих шарів у області їх перекривання відбуваються релаксаційні процеси і перерозподіл макромолекул внаслідок їх рухливості, що приводить до насичення – перехід максимального об'єму зв'язувача у стан поверхневих шарів.

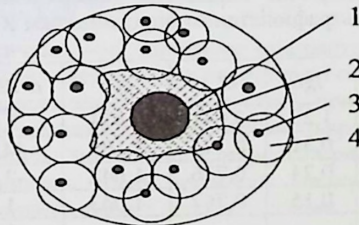


Рисунок 1 – Схема формування поверхневих шарів у зв'язувачі навколо дисперсних часток наповнювача і волокон: 1 – волокно; 2 – поверхневий шар навколо волокна; 3 – частка дисперсного наповнювача; 4 – поверхневий шар навколо дисперсної частки.

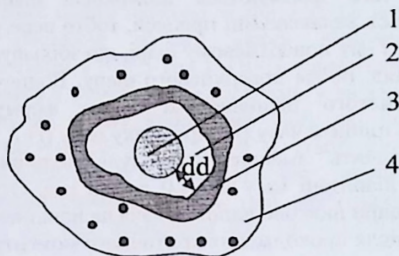


Рисунок 2 – Схема формування поверхневих шарів у зв'язувачі навколо дисперсних часток наповнювача і волокон з врахуванням областей перекривання поверхневих шарів: 1 – волокно; 2 – поверхневий шар, сформований на поверхні волокна за участю дисперсних часток до критичного моменту (насичення); 3 – ділянки перерозподілу після моменту насичення; 4 – поверхневий шар, сформований дисперсними частками до моменту насичення.

3. Модифікований УФО композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача оксиду міді (80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера).

Початкові параметри: $V_k = 0,08 \cdot 10^{-5} \cdot l, \text{ м}^3$, $\alpha_{\text{н}} = 0,47$.

Експериментально встановлено критичний момент зшивання КМ: $t_{\text{кр}} = 4,0$ год. (табл. 4). Критичний радіус торсіону відповідає параметру $k = 0,10$. Коефіцієнт критичного радіуса є меншим, порівняно з аналогічним коефіцієнтом, при аналізі тверднення епоксидної смоли у присутності базальтових волокон і дисперсного наповнювача без УФО. Такий ефект зумовлений взаємодією олігомера не лише з активними центрами на поверхні волокон, але й з дисперсним наповнювачем. Зазначимо, що береться до уваги об'єм поверхневих шарів, які виникають 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 зменшується не лише внаслідок зменшення вільного об'єму між волокнами коси, але й за рахунок формування поверхневих шарів навколо часток дисперсного наповнювача після УФО.

Таблиця 4 – Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання обробленого ультрафіолетовим опроміненням КМ з базальтовими волокнами і оксидом міді

i	t , год	G , ГПа	$\text{tg} \delta$	α_{zp}	$\alpha_{\text{н}}$	$d \cdot 10^{-5}$, м	$A \cdot 10^{-3}$, м	$dd \cdot 10^{-5}$, м
1	3,0	0,024	1,25	0,041	0,471	2,46	2,24	2,5
2	4,0	0,053	0,31	0,745	1,100	44,81	3,14	47,3
3	4,5	0,063	0,24	0,756	1,042	-2,57	3,09	44,7
4	5,0	0,075	0,15	0,767	1,043	-1,22	3,06	43,5
5	5,5	-	-	-	-	-0,02	3,06	43,3

Показано, що сумарний приріст поверхневого шару у початковий момент часу тверднення КМ (на момент часу $t = 3$ год.) суттєво зменшується після УФО композицій з частками оксиду міді ($dd = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м). На наступних етапах тверднення (на момент часу $t = 4,0$ год.) сумарний приріст поверхневого шару у модифікованих УФО композитах різко зростає до $dd = 47,3 \cdot 10^{-5}$ м, після чого об'єм поверхневих шарів починає зменшуватися. Можна стверджувати, що області перерозподілу після моменту

насичення поверхневих шарів (рис. 2) мають такий же об'єм, що й області у немодифікованих матеріалах. Однак після УФО поверхнів шари суттєво ущільнюються за рахунок зростання вмісту гель-фракції у КМ, про що свідчать результати розрахунків вмісту наповнювача з поверхневими шарами (α_{II}) у зв'язувачі. Отримані результати можна пояснити тим, що в процесі УФО формуються вільні радикали, які активніше взаємодіють з центрами на поверхні наповнювачів, внаслідок чого формуються поверхнів шари з високим ступенем зшивання і значною протяжністю [2].

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

Початкові параметри: $V_k = 1,32 \cdot 10^{-5} \cdot l, \text{ м}^3$, $\alpha_{II_0} = 0,28$.

Встановлено, що найбільша інтенсивність зростання об'єму шарів відбувається на момент часу $t = 4,5$ год., тому цей час є критичним моментом зшивання (табл. 5). Показано, що на різних етапах зшивання у КМ зі скляними волокнами вміст наповнювача з приєднаними поверхневими шарами (α_{II}) менший на 7% від діаметра перерізу КМ з базальтовими волокнами. Сумарний приріст поверхневого шару (dd) на момент часу $t = 3$ год. досліджень у КМ зі скляними волокнами менший на 12%, ніж у КМ з базальтовими волокнами. Проте протягом проміжку досліджень $t = 4,5-5,5$ год. сумарний приріст поверхневого шару (dd) у КМ зі скляними волокнами вищий на 15%, порівняно з аналогічним приростом шару у КМ з базальтовими волокнами. Це зумовлено впливом активності поверхні волокон на процесі зшивання при структуроутворенні матеріалу, що забезпечує різні часові діапазони кінетики формування поверхневих шарів у КМ.

Таблиця 5 - Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання КМ зі скляними волокнами

i	t , год	G , ГПа	$\text{tg} \delta$	α_{zp}	α_{II}	$d \cdot 10^{-5}$, м	$A \cdot 10^{-3}$, м	$dd \cdot 10^{-5}$, м
1	3,0	0,016	1,12	0,028	0,285	3,83	2,27	3,8
2	4,0	0,044	1,83	0,050	0,342	6,45	2,40	10,5
3	4,5	0,056	0,82	0,750	0,876	72,13	3,84	82,6
4	5,0	0,060	0,30	0,752	0,876	3,32	3,91	85,9
5	5,5	-	-	-	-	0,52	3,92	86,5

5. Композит, що містить скляні волокна і епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача коричневого шламу (80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера).

Початкові параметри: $V_k = 1,02 \cdot 10^{-5} \cdot l, \text{ м}^3$, $\alpha_{II_0} = 0,37$.

Встановлено, що критичний час зшивання становить $t_{cp} = 4,5$ год. (табл. 6): Введення в епоксидний зв'язувач часток КШ у присутності скляних волокон приводить до утворення поверхневих шарів значної протяжності, про що свідчить збільшення вмісту наповнювача з приєднаними поверхневими шарами (α_{II}) протягом часу $t = 3-5$ год. досліджень на 7-12%. Зменшення сумарного приросту поверхневого шару (dd) на усіх стадіях досліджень після введення дисперсних часток зумовлено перерозподілом ділянок поверхневих шарів, тобто формуванням областей перекривання шарів біля поверхні часток і волокон.

Таблиця 6 – Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання КМ зі скляними волокнами і коричневим шламом

i	t , год	G , ГПа	$\operatorname{tg} \delta$	α_p	α_{II}	$d \cdot 10^{-5}$, м	$A \cdot 10^{-3}$, м	$dd \cdot 10^{-5}$, м
1	3,0	0,019	1,44	0,040	0,368	3,76	2,27	3,8
2	4,0	0,038	1,79	0,051	0,405	4,54	2,36	8,3
3	4,5	0,053	0,82	0,745	0,924	55,72	3,47	64,0
4	5,0	0,054	0,25	0,744	0,925	2,11	3,51	66,1
5	5,5	-	-	-	-	0,34	3,52	66,5

6. Модифікований УФО композит, що містить базальтові волокна і епоксидний зв'язувач з частками дисперсного наповнювача оксиду міді (80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера).

Початкові параметри: $V_k = 1,02 \cdot 10^{-5} \cdot l$, м³, $\alpha_{II_0} = 0,37$.

Встановлено, що момент критичного часу зшивання становить $t_{kp} = 4,0$ год. (табл. 7). Показано, що на початкових етапах зшивання (протягом $t = 4,0$ год.) сумарний приріст поверхневого шару у КМ після УФО суттєво зростає у 8,7 разів порівняно з аналогічним приростом шару у немодифікованих матеріалах з дисперсними частками, що свідчить про інтенсивний вплив опромінення на міжфазну взаємодію при структуроутворенні матеріалу. Збільшення тривалості зшивання КМ до $t = 5,0$ - $5,5$ год. забезпечує збільшення сумарного приросту поверхневого шару лише на 6% після попереднього УФО композицій. Крім того, після УФО зростає на 7% поперечний переріз наповнювача. Отримані результати досліджень, як зазначалося вище, зумовлені активацією процесу зшивання зв'язувача після УФО внаслідок інтенсивної взаємодії активних радикалів і центрів на поверхні волокнистого і дисперсного наповнювача.

Таблиця 7 – Геометричні параметри поверхневих шарів на різних етапах зшивання обробленого ультрафіолетовим опроміненням КМ зі скляними волокнами і коричневим шламом

i	t , год	G , ГПа	$\operatorname{tg} \delta$	α_p	α_{II}	$d \cdot 10^{-5}$, м	$A \cdot 10^{-3}$, м	$dd \cdot 10^{-5}$, м
1	3,0	0,019	1,26	0,040	0,368	3,76	2,27	3,8
2	4,0	0,045	0,33	0,773	0,993	66,60	3,60	70,4
3	4,5	0,052	0,15	0,743	0,993	0,17	3,60	70,5
4	5,0	0,064	0,12	0,757	0,993	0,18	3,61	70,7
5	5,5	-	-	-	-	0,29	3,61	70,7

Висновки. У роботі на основі експериментальних досліджень зміни тангенса кута механічних втрат і модуля зсуву від тривалості зшивання КМ розраховано геометричні параметри поверхневих шарів на різних стадіях зшивання епоксидних композитів.

Встановлено, що на різних етапах зшивання епоксидного зв'язувача відбувається збільшення об'єму поверхневих шарів внаслідок фізичного зшивання макромолекул епоксидної смоли 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 релаксацийних процесів внаслідок перегрупування макромолекул олігомера при структуроутворенні КМ.

Доведено, що ультрафіолетове опромінення композицій до введення твердника забезпечує утворення поверхневих шарів з високим ступенем зшивання і значної протяжності. У такому випадку відбувається перерозподіл макромолекул у поверхневих шарах, утворених частками наповнювача і волокнами. Тобто утворюються

області перекривання поверхневих шарів, що суттєво збільшує ступінь зшивання зв'язувача і поліпшує когезійну міцність епоксипластів.

З метою підтвердження отриманих результатів у майбутньому авторами планується провести дослідження вмісту гель-фракції на різних етапах зшивання КМ, що містять дисперсні і волокнисті наповнювачі.

Література

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.-М.:Химия.-1977.-304с.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадишук 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. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадишук В.І. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник ТДГУ.-2003.-№4.-С.12-20.
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
5. Экспериментальные методы исследования деформаций и напряжений / Под ред. Б.С. Касаткина. Справочное пособие. – К.: Наукова думка.-1981.- 584с.
6. Маркин В. А., Тарасов А.К. Оценка вязкоупругих характеристик межфазных слоев и закономерности их влияния на механические свойства полимерных композиционных материалов. Див.: <http://www.aomai.ab.ru:8080/books/Filles/1999-03/HTML/12/pap-12.html>.

Одержано 24.01.2007 р.