

**Букетов А.В., к.т.н, доцент, Стухляк П.Д., д.т.н., професор,
Чихіра І.В., Сай В.З.
Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя**

***Вплив ультразвукової обробки на фізико-хімічні процеси у поверхневих шарах
епоксикомпозитів***

У роботі досліджено вплив ультразвукової обробки (УЗО) на швидкість зшивання та молекулярну рухливість епоксидної матриці, що містить волокнисті та дисперсні наповнювачі. Встановлено комплексний вплив природи волокнистого, дисперсного наповнювача та обробки композицій ультразвуком на ступінь зшивання полімерної матриці у поверхневих шарах. Це призводить до покращення фізико-механічних характеристик матеріалів. Обґрунтовано перспективність використання досліджуваних матеріалів з метою підвищення стійкості до спрацювання технологічного устаткування.

Вступ. Епоксидні смоли широко використовують у якості основи для формування клеїв, фарб, композитів у різних галузях сільськогосподарства України. Широке впровадження таких матеріалів пов'язано з комплексом цінних властивостей епоксикомпозитів. До них відносять високу адгезійну міцність до металів, мінімальну усадку, малі внутрішні напруження, технологічність при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю. У затверділому стані епоксикомпозити характеризуються високими міцнісними показниками, хімічною тривкістю, широким діапазоном робочих температур [1]. При цьому змінюючи режими процесу тверднення, а також – концентрацію і вид наповнювача регулюють експлуатаційні характеристики епоксидних композитних матеріалів (ЕКМ). Останнім часом у різних галузях промисловості в залежності від умов експлуатації ЕКМ для покращення властивостей епоксидних матриць використовують дисперсні та волокнисті наповнювачі. Відомо [2], що введення у епоксидне в'язуче будь-якого наповнювача приводить до утворення гетерогенних, ізотропних або анізотропних матеріалів. В залежності від типу наповнювача та його концентрації властивості матеріалу можуть визначатися властивостями полімерної матриці або властивостями наповнювача. У першому випадку отримують ізотропний матеріал з достатньо високими адгезійними і когезійними властивостями відносно вихідної (ненаповненої) матриці. Вказані властивості є значно меншими порівняно з властивостями армованих ЕКМ. У випадку наповнення епоксидів металічними, борними, вугільними чи скляними волокнами отримують композити з високими фізико-механічними властивостями, однак дані матеріали є анізотропними.

Отже, цікавим з наукової та практичної точки зору є дослідження впливу "гібридних" (волокнистих і дисперсних) наповнювачів на експлуатаційні властивості ЕКМ. При цьому слід відмітити, що когезійна міцність таких матеріалів буде визначатися сукупністю властивостей усіх інгредієнтів, а також – фізико-хімічною взаємодією на межі поділу фаз інгредієнтів при формуванні гетерогенних систем. Відомо [3], що при відсутності специфічних взаємодій олігомера з поверхнею неактивного відносно матриці наповнювача зміна молекулярної рухливості не суттєво залежить від природи добавки. По даних інших авторів [2] введення навіть невеликої кількості наповнювачів (до 1%) призводить до зміни фізико-механічних властивостей композитів. У такому випадку відбувається обмеження молекулярної рухливості олігомерних макроланцюгів і збільшення жорсткості матеріалу внаслідок контактування макромолекул з поверхнею наповнювача. Встановлено, що введення у в'язуче одночасно волокнистих та дисперсних наповнювачів приводить до значного зменшення максимуму кута механічних втрат та зміщення ділянки прояву релаксаційних процесів у бік меншого часу початку зшивання відносно вихідної матриці [4]. Широкий спектр часів релаксації свідчить про суттєвий вплив кожного із інгредієнтів наповнювача на релаксацію сегментів та груп ланцюгів олігомера у системі. Крім того, встановлено вплив на релаксаційні процеси зовнішніх факторів. При цьому, на наш погляд, комплексний вплив "гібридного" наповнювача на рухливість макромолекул і ступінь зшивання епоксиду у поверхневих шарах визначається не лише індивідуальними властивостями дисперсних частинок та волокон. Визначальним фактором у цьому випадку є збільшення швидкості проходження дифузійних і релаксаційних процесів. При зростанні ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах спостерігали сумісний вплив волокон та дисперсних наповнювачів різної хімічної природи на поверхневі явища при зшиванні композицій. Тобто має місце синергічний ефект.

Враховуючи вищесказане цікавим напрямком активації фізико-хімічних процесів у системі "олігомер – наповнювач" при зшиванні є попередня модифікація композицій зовнішніми силовими полями. Останнім часом у нашій країні і за кордоном інтенсивно проводять дослідження з використанням різних видів енергетичних впливів (магнітних, акустичних, рентгенівських) для підвищення швидкості

зшивання ЕКМ. Одним з найбільш ефективних шляхів у напрямку, що базується на застосуванні силових полів, є використання ультразвукової обробки. При цьому важливою особливістю ультразвукової (УЗ) обробки є можливість передачі у оброблюване середовище потужного енергетичного імпульсу за короткий проміжок часу. Порівняно з традиційними способами це не потребує значних енергетичних затрат і спеціальної підготовки [5,6]. Це, у свою чергу, приводить до значного прискорення процесів взаємодії у системі “адгезив – субстрат”.

Мета роботи - дослідження комплексного впливу “гібридного” наповнювача та попередньої УЗ-обробки композицій на релаксаційні процеси у поверхневих шарарх при зшиванні епоксикомпозитів за нормальних умов.

Матеріали та методика досліджень. Об'єктом дослідження вибрано епоксидно-діановий олігомер марки ЕД-20 і як твердник - поліетиленполіамін (ПЕПА). Амінний твердник дає змогу затверджувати композити при нормальних умовах. Як армуючий наповнювач використовували базальтові, вуглецеві та скляні волокна з діаметром 9-12 мкм. З метою визначення впливу активності магнітної складової наповнювача на релаксаційні процеси у матриці при зшиванні використано дисперсні порошки феро-(газова сажа (ГС)), пара- (оксид хрому) та діаманітної (оксид алюмінію) природи з розмірами частинок 5-40 мкм.

Відомо [5], що на даний час існують три основних технологічних методи формування адгезійних з'єднань з використанням ультразвукових коливань високої інтенсивності.

За першим способом УЗ-енергію використовують на стадії формування адгезиву. Компоненти адгезиву поміщають у ванну, де проводять УЗ-обробку композиції. Після цього вводять твердник і наносять олігомерну композицію на поверхню деталі традиційним способом. Такий метод дозволяє суттєво збільшити швидкість суміщення інгредієнтів композиції та зшивання матриці.

За другим способом УЗ-енергію використовують на стадії нанесення адгезійної маси. УЗ-обробку адгезиву здійснюють у хвилеводі, який переміщується під оптимальним кутом по поверхні деталі, або – навпаки – деталь переміщується у ділянці стаціонарно закріпленого наконечника хвилеводу. Недоліком такого способу є висока вартість технологічного устаткування.

Згідно третього способу на попередньому етапі наносять адгезив, після чого склеюють дві поверхні. Передачу УЗ-енергії здійснюють через матеріал самої деталі. У такому випадку зовнішня енергія, переходячи через субстрат, поглинається адгезивом. При цьому відбувається нагрівання з'єднання і, відповідно, зростає швидкість його зшивання. У цьому випадку суттєво зростають внутрішні напруження захисних покриттів.

Виходячи з вищесказаного найбільш простим з точки зору реалізації технологічного процесу та економічно вигідним є перший спосіб УЗ-обробки композицій з наступним нанесенням адгезиву на поверхню основи традиційним способом. Авторами даної роботи розроблено установку для обробки композицій ультразвуком, яка складається з таких елементів: генератор електричних високочастотних коливань, підсилювач коливань, магнітострикційний перетворювач, хвилевід-концентратор пружних коливань, формуючі наконечники змінної товщини та площі. Основні технічні характеристики установки: резонансна частота коливань концентратора $\nu = 22$ кГц, амплітуда коливань $A = 10-20$ мкм, діаметр формуючих наконечників $d = 2-10$ мм, оптимальна тривалість обробки композицій (з масою $m = 30$ г), час обробки – $t = 4-6$ хв. [7].

Дослідження релаксаційних процесів при зшиванні епоксидних композицій з “гібридним” наповнювачем проводили на розробленому авторами торсійному маятнику [8]. При цьому технологічний процес формування зразків для досліджень складається з таких етапів: введення дисперсного наповнювача у епоксидний олігомер у кількості 50 мас.ч. на 100 мас.ч. в'язучого, УЗ-обробка композиції (4-6хв.), введення твердника при стехіометричному співвідношенні компонентів, просякнення композитом торсіону, який формується у вигляді коси на основі вуглецевих, скляних та базальтових волокон, проведення досліджень кінетики релаксаційних процесів при зшиванні матеріалу на торсійному маятнику протягом $t = 5 \pm 0.2$ год. Параметри коси: довжина $l = 200$ мм, ширина $b = 4$ мм, товщина $h = 1.2$ мм. Кількість ниток у косі становила 1500-2000 одиниць.

Для обробки результатів експериментальних досліджень використовували сплайн-інтерполяцію. Кубічна сплайн-інтерполяція дозволяє сформувати криву через набір точок таким чином, що перші і другі похідні кривої будуть неперервними у кожній точці. Причому вказана крива формується шляхом введення ряду кубічних поліномів, що проходять через набір трьох сусідніх точок. В подальшому кубічні поліноми з допомогою програми Mathcad 11 з'єднують з утворенням єдиної кривої. Крім того, одночасно при використанні кубічної сплайн-інтерполяції інтегрували функцію згладжування з обробки експериментальних даних $\text{Supsmootx}(x,y)$ [9]. Вказана функція повертає n -вимірний вектор, утворений локальним використанням симетричної лінійної процедури згладжування методом найменших квадратів за правилом K -ближчих сусідів, де K вибирається адаптивно. Тут x і y – n -вимірні вектори вихідних даних. Важливим у використанні цієї функції є забезпечення фільтрації експериментальних даних.

Найбільш часто метою такої фільтрації є попередження швидких варіацій $y(x_i)$, що зумовлені шумом. В результаті отримуємо згладжену залежність, у якій домінує більш низькочастотна складова.

Обговорення результатів експериментальних досліджень. На першому етапі проводили дослідження процесів релаксації при твердненні вихідної та модифікованої ультразвуком епоксидної матриці на торсіоні, який сформований у вигляді коси з вуглецевих, скляних та базальтових волокон. При дослідженні кінетики зшивання епоксидних композицій на торсійному маятнику встановлено спектр релаксаційних переходів, які зумовлені рухливістю основного ланцюга макромолекул, ділянок ланцюга, сегментів та бокових груп. Вказані релаксаційні процеси залежно від природи наповнювача та фізико-хімічних процесів взаємодії на межі поділу фаз можуть проявлятися на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості зшивання. Однак, у багатьох випадках в результаті комплексного впливу на рухливість макромолекул дисперсного та волокнистого наповнювача, окремі релаксаційні процеси можуть накладатись, що зменшує можливість їх виявлення. Тому з метою пояснення процесів релаксації авторами виділено два таких процеси, як ті, що найчастіше проявляються при зшиванні досліджуваних гетерогенних композицій. Це – процеси релаксації сегментів, які проявляються в середньому через 0.3-1.0 год. після початку формування матеріалу, та процеси релаксації бокових груп макромолекул, що спостерігали через 2.0-3.0 год. після початку випробувань.

Експериментальні результати дослідження проходження процесів релаксації сегментів та бокових груп ланцюгів у епоксикомпозитах без дисперсного наповнювача наведені у табл.1. Встановлено, що під впливом зовнішнього навантаження (зворотньо-обертальний рух маятника) на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості зшивання незалежно від природи волокнистого наповнювача майже в усіх зразках чітко проявляються процеси релаксації сегментів та бокових груп. При дослідженні процесів релаксації сегментів у ЕКМ після УЗ-обробки епоксидного олігомера спостерігали зміщення максимуму тангенса кута механічних втрат ($tg\ g_{max}$) при меншій тривалості тверднення. Також зменшується його величина відносно вказаних характеристик для вихідних (без УЗ-обробки) ЕКМ. Це свідчить про збільшення швидкості проходження дифузійних та релаксаційних процесів при твердненні оброблених ультразвуком ЕКМ, що приводить до зростання швидкості його зшивання стосовно вихідних матеріалів. Встановлено (табл.1), що найбільше зміщення $tg\ g_{max}$ ($\Delta t = 22$ хв.) та максимальне зменшення абсолютної величини тангенса кута втрат в результаті УЗ-обробки ЕД-20 спостерігали для композиту, який містить скляне волокно. Це вказує на збільшення швидкості проходження фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “олігомер – волокно” та про значний ступінь зшивання матриці вже на початкових етапах тверднення матеріалу після УЗ-обробки. На нашу думку, зміщення максимуму кута механічних втрат після УЗ-обробки, пов'язано з тим, що у поверхневому шарі навколо волокна змінюється рухливість функціональних груп та сегментів, що зумовлено зміною кількості можливих конформацій, у яких макромолекула може перебувати на межі поділу фаз. У випадку армування епоксидного олігомера вуглецевим та базальтовим волокном спостерігали менш суттєве зміщення тангенса кута втрат після УЗ-обробки ліворуч по часовій осі тверднення епоксикомпозиту (на 7 та 12 хв. відповідно). Причому $tg\ g_{max}$, який відповідає процесу релаксації сегментів для ЕКМ з вуглецевим волокном майже не змінюється, а $tg\ g_{max}$, який відповідає процесу релаксації сегментів для ЕКМ з базальтовим волокном, спадає на 0.5 після УЗ-обробки. Аналіз отриманих даних показує, що обробка смоли ЕД-20 у будь-якому випадку інтенсифікує процеси зшивання, внаслідок чого останні проходять з більшою швидкістю вже на початкових етапах тверднення. Ступінь зшивання матриці у поверхневих шарах у цьому випадку залежить від молекулярної рухливості в'язучого та фізико-механічної взаємодії активних центрів на поверхні волокна із сегментами ланцюгів ЕД-20.

Таблиця 1. Часова характеристика процесів релаксації вихідної та обробленої ультразвуком епоксидних матриць.

Вид волокна	Вид обробки	Процес релаксації сегментів		Процес релаксації груп	
		$tg\ g_{max}$	Часове зміщення, Δt , хв	$tg\ g_{max}$	Часове зміщення, Δt , хв
Скляне волокно	-	8.3	-	3.8	-
	УЗ	7.5	22↓	3.6	12↑
Вуглецеве волокно	-	8.9	-	4.9	-
	УЗ	8.6	7↓	4.3	19↓
Базальтове волокно	-	8.0	-	4.3	-
	УЗ	7.5	12↓	3.8	7↑

Подальше дослідження вказаних матеріалів показало, що при релаксації бокових груп ланцюгів після УЗ-обробки в залежності від природи волокна $tg\ g_{max}$ зміщується по часовій осі тверднення відносно вихідних ЕКМ. Відомо [10], що вказані процеси не залежать від параметрів структурної сітки в'язучого,

а процеси релаксації є результатом накладання кількох типів молекулярної рухливості, які на даний час досліджені не достатньо. Встановлено, що у випадку армування ЕКМ скляним чи базальтовим волокном після УЗ-обробки $\text{tg } g_{\text{max}}$, що відповідає процесу релаксації бокових груп, зміщується у бік більшого часу зшивання ЕКМ, а його абсолютна величина зменшується порівняно з вихідними ЕКМ. На наш погляд, отримані результати свідчать про формування додаткових фізичних вузлів полімерної сітки. Крім того встановлено, що роздвоєння максимуму тангенса кута втрат для цього процесу релаксації, збільшення його ширини відносно такого ж $\text{tg } g_{\text{max}}$, дослідженого при релаксації груп вихідних матеріалів, свідчать про релаксаційні процеси бокових груп ланцюгів, що проходять як у адсорбційному, так і в поверхневих прошарках навколо наповнювача. Внаслідок неоднорідності адсорбційного та поверхневих шарів по густині, змінюється молекулярна рухливість макромолекул у об'ємі в'язучого на різних віддальх від поверхні наповнювача. Таку рухливість у різних шарах спостерігали у вигляді кількох піків $\text{tg } g_{\text{max}}$ у даній області релаксації. Причому слід зауважити, що зміщення максимуму тангенса кута втрат праворуч по часовій осі тверднення ЕКМ свідчить про довший час релаксації бокових груп. У цьому випадку такі процеси зшивання приводять до зниження внутрішніх напружень у сформованому матеріалі. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними роботами авторів [11], якими встановлено існування областей з різною густиною у поверхневих шарах на основі експериментальних досліджень молекулярної рухливості матриці. Навпаки, суттєве зміщення $\text{tg } g_{\text{max}}$ у бік меншого часу початку зшивання по осі тривалості тверднення та зменшення його величини на 0.3 після УЗ-обробки матриці для процесу релаксації бокових груп у ЕКМ, що містять вуглецеве волокно, свідчить про збільшення швидкості зшивання олігомера у поверхневих шарах на цьому етапі тверднення. Це призводить до формування дефектної структури полімеру із жорсткими кінетичними одиницями, що негативно позначається на експлуатаційних характеристиках ЕКМ.

Наступним етапом було проведення досліджень з метою визначення впливу попередньої ультразвукової обробки композицій, що містять дисперсні наповнювачі, на релаксаційні процеси при твердненні ЕКМ у присутності волокон. На рис.1 представлено результати досліджень молекулярної рухливості у поверхневих шарах ЕКМ після УЗ-обробки вихідної епоксидної смоли та оброблених ультразвуком композицій, що містять дисперсні наповнювачі у присутності волокон. Результати розрахунку тангенса кута механічних втрат, його ширина та зміщення піка $\text{tg } g_{\text{max}}$ по часовій осі тверднення після УЗ-обробки дисперснонаповнених композицій для процесу релаксації сегментів і бокових груп приведено у табл.2.

Встановлено, що для ЕКМ, армованих скляним та базальтовим волокном, незалежно від природи дисперсного наповнювача, відбувається зменшення максимуму тангенса кута втрат, збільшення ширини його прояву і зменшення часу тверднення тверднення матеріалу відносно ЕКМ без дисперсних частинок у ділянці прояву процесу релаксації сегментів. Як зазначалося вище, зменшення $\text{tg } g_{\text{max}}$ та його зміщення у бік меншого часу початку зшивання свідчить про більш інтенсивне проходження процесів релаксації сегментів. Встановлено збільшення ширини цього процесу, порівняно з вихідною армованою матрицею. Отримані результати є підтвердженням раніше описаного механізму формування однорідної структури у поверхневих шарах матриці під впливом УЗ-обробки композицій. Підтвердженням цього є результати релаксації у системі “вуглецеве волокно – дисперсний наповнювач – олігомер”. Показано (табл.2), що у випадку наповнення ЕКМ оксидом хрому та газовою сажею (ГС) тангенс кута механічних втрат для процесу релаксації сегментів зменшується, але його зміщення в бік меншого часу тверднення по часовій осі не є суттєвим. Це свідчить про інтенсивність прояву цих процесів у адсорбційному та інших шарах, що проявляється у накладанні піків $\text{tg } g_{\text{max}}$ між собою.

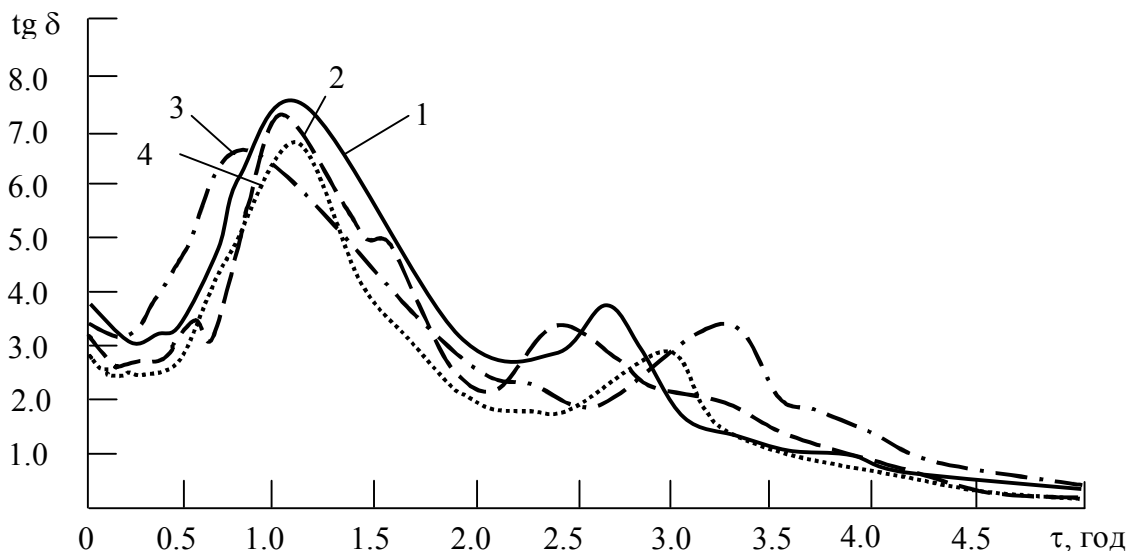


Рис. 1, а. Залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксидних композитів (50 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. епоксидної смоли) після обробки ультразвуком: 1 – епоксидна матриця; 2- оксид алюмінію; 3 – оксид хрому; 4 – газова сажа, у присутності скляного волокна.

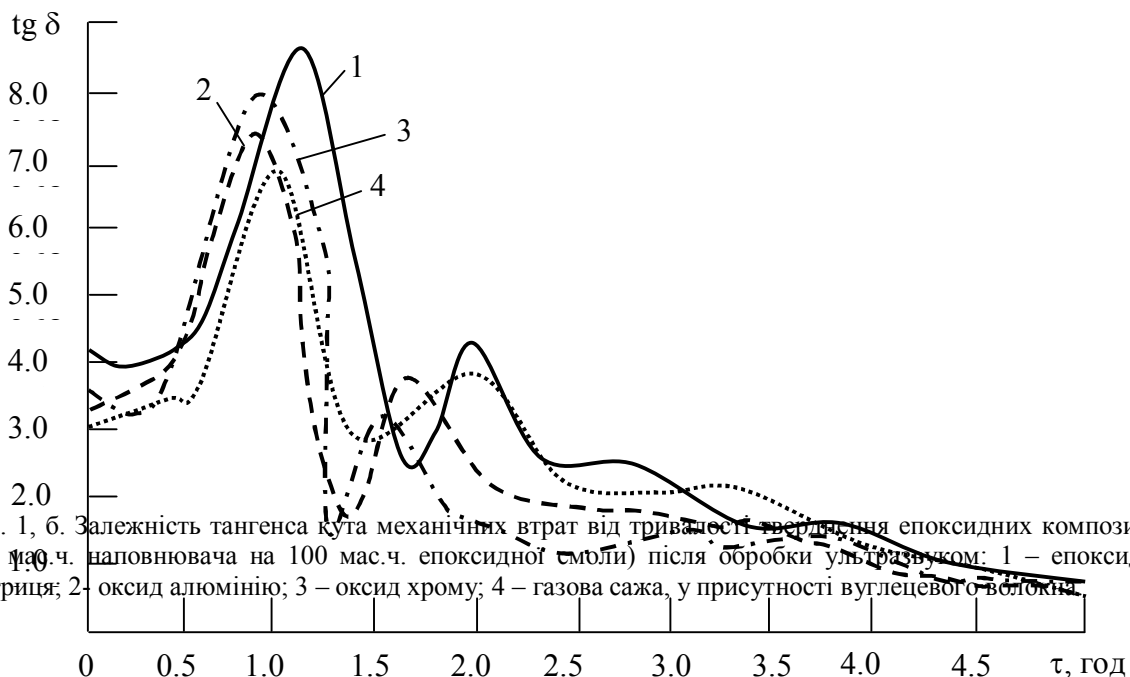


Рис. 1, б. Залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксидних композитів (50 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. епоксидної смоли) після обробки ультразвуком: 1 – епоксидна матриця; 2- оксид алюмінію; 3 – оксид хрому; 4 – газова сажа, у присутності вуглецевого волокна.

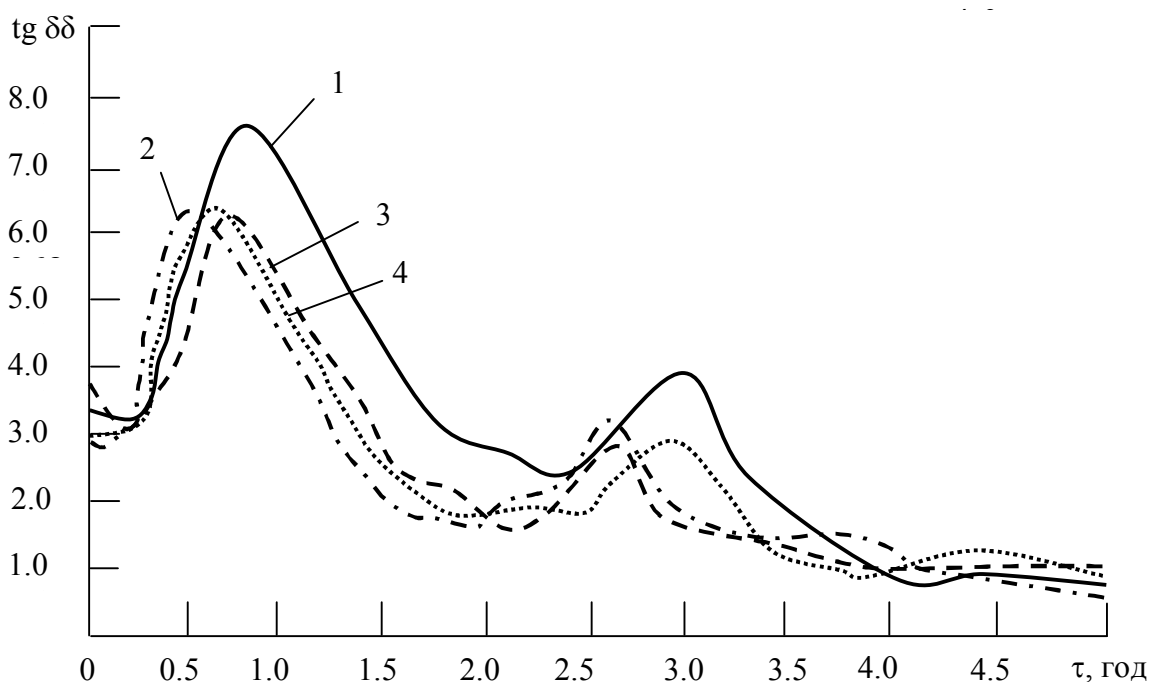


Рис. 1, в. Залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксидних композитів (50 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. епоксидної смоли) після обробки ультразвуком: 1 – епоксидна матриця; 2- оксид алюмінію; 3 – оксид хрому; 4 – газова сажа, у присутності базальтового волокна.

Таблиця 2. Часова характеристика процесів релаксації оброблених ультразвуком епоксикомпозитів

Вид волокна	Вид дисперсного наповнювача	Процес релаксації сегментів			Процес релаксації груп		
		tg g _{max}	Часове зміщення, Δt, хв	Ширина максимума, t, хв.	tg g _{max}	Часове зміщення, Δt, хв	Ширина максимума t, хв.
Скляне	-	7.5	-	23	3.6	-	19

волокно	Al ₂ O ₃	7.3	5 ↓	32	3.0	20 ↓	30
	Cr ₂ O ₃	6.8	16 ↓	38	3.2	33 ↑	29
	ГС	7.0	4 ↑	31	3.0	19 ↑	28
Вуглецеве волокно	-	8.6	-	18	4.3	-	17
	Al ₂ O ₃	7.4	15 ↓	27	3.8	20 ↓	25
	Cr ₂ O ₃	7.8	9 ↓	25	3.0	19 ↓	15
	ГС	7.0	12 ↓	32	4.0	7 ↑	16
Базаль- тове волокно	-	7.5	-	27	3.8	-	11
	Al ₂ O ₃	6.4	18 ↓	38	3.2	15 ↓	14
	Cr ₂ O ₃	6.3	9 ↓	42	3.0	14 ↓	18
	ГС	6.0	1 ↓	40	2.8	7 ↓	20

Крім того, вплив УЗ-обробки композицій з дисперсними наповнювачами можна пояснити наступним. Поширення УЗ коливань у композиції супроводжується комплексом фізико-механічних і хімічних явищ, основними з яких є – акустичні потоки, радіаційний тиск, дегазація, нагрівання і кавітація. Вказані явища суттєво впливають на деструктивні процеси при обробці, а також – посилюють хімічну і фізичну взаємодію інгредієнтів при зшиванні. В результаті відбувається зростання швидкості тверднення, що спостерігали при дослідженні молекулярної рухливості сегментів (табл.1,2). При поясненні ефективності УЗ-обробки необхідно врахувати комплекс впливу вищевказаних факторів на зміну властивостей матеріалу при його зшиванні. Зокрема, авторами [6] показано, що ультразвукова обробка забезпечує зменшення (до 2%) у композиції повітряних включень. Це суттєво підвищує когезійні характеристики матеріалу і є більш економічно вигідним порівняно із процесом вакуумування. Крім того, при поглинанні УЗ-енергії композицією відбувається її нагрівання, а отже – зменшується в'язкість олігомера і зростає змочуваність дисперсних частинок наповнювача. Змочування адгезивом частинок сприяє формуванню кращого контакту між фазами, що забезпечує зближення їх на відстань міжмолекулярної взаємодії. Проникнення макромолекули олігомера у пори та нерівності на поверхні наповнювача зумовлює покращення фізичної взаємодії на межі поділу фаз. Крім того, важливим фактором при УЗ-обробці композицій є проходження кавітаційних процесів, які призводять до утворення вільних радикалів. Відомо [7], що висока інтенсивність та частота коливань концентратора приводить до знищення новоутворених кавітаційних бульбашок під високим тиском. Це також зумовлює формування активних радикалів, які відзначаються значною рухливістю при зшиванні.

Вплив вказаних факторів на процеси зшивання в'язучого після УЗ-обробки композицій підтверджено результатами досліджень молекулярної рухливості бокових груп ЕКМ (рис.1, табл.2). Показано, що у деяких випадках, залежно від природи дисперсного наповнювача, відбувається зміщення $tg\ g_{max}$ у бік більших часів тверднення ЕКМ. Це свідчить про більшу рухливість вільних радикалів, що утворилися у процесі УЗ-обробки. Однак у випадку використання як наповнювача ГС спостерігали несуттєве зміщення процесів релаксації сегментів і бокових груп порівняно з іншими ЕКМ, що містять оксид алюмінію та оксид хрому. Значна ширина максимуму для двох релаксаційних процесів в усіх без винятку ЕКМ з даним наповнювачем свідчить про специфічний вплив частинок ГС на фізико-хімічні процеси при твердінні матеріалу. Як зазначалось вище, дисперсні наповнювачі у даній роботі вибрано залежно від їхньої магнітної природи. Припускали, що уведення феромагнітного наповнювача (ГС) зумовить інтенсифікування процесів зшивання у поверхневих шарах матриці, внаслідок взаємодії магнітного поля дисперсного наповнювача і дипольного моменту полярних макромолекул епоксидної смоли. Причому така взаємодія буде більш інтенсивною після УЗ-обробки композицій, коли формуються у олігомері вільні активні радикали незалежно від волокна, з якого сформовано торсіон. Авторами [12] показано, що при уведенні феромагнетиків у гетерогенні системи одночасно проходять процеси хімічного прививання макромолекул до його поверхні та міжмолекулярна пластифікація. При цьому впорядковане розташування макроланцюгів навколо наповнювача приводить до збільшення ступеня зшивання поверхневих шарів, що підвищує міцнісні властивості ЕКМ. Це підтверджено експериментальними дослідженнями. Показано (табл. 2), що уведення як наповнювача феромагнетика ГС приводить до несуттєвого зміщення $tg\ g_{max}$ по осі тверднення композитів, порівняно з ЕКМ, які містять оксид алюмінію та хрому. Це свідчить про значний вплив даного наповнювача на рухливість радикалів та сегментів у поверхневих шарах. Значна ширина $tg\ g_{max}$ процесів релаксації у ЕКМ з даним наповнювачем дозволяє стверджувати про значний ступінь зшивання олігомера навколо поверхні дисперсних частинок. При цьому формуються шари з більш рівномірною структурою, порівняно з іншими досліджуваними матеріалами.

Слід зауважити, що сумарне використання впливу магнітного поля феромагнетиків та УЗ-обробки композицій призводить до синергічного ефекту. Покращення властивостей ЕКМ зумовлено перебудовою надмолекулярної структури епоксидного в'язучого. Експериментально встановлено, що у необробленій епоксидній смолі спостерігали глобулярні агрегати розміром 20-100 мкм, які хаотично розміщені у

полімері. У той же час обробка ультразвуком композицій із феромагнітним наповнювачем забезпечує формування більш упорядкованих глобулярних структур розміром 20-40 мкм у поверхневих шарах навколо дисперсних частинок. Це суттєво впливає на когезійну міцність зшитих ЕКМ. Отримані дані добре узгоджуються з результатами експериментальних робіт авторів [5], де встановлено, що після УЗ-обробки при старінні в умовах впливу агресивних середовищ матеріали зберігають міцнісні характеристики на у 1.5-2.0 рази вищі, ніж вихідні композити.

Висновки. В результаті проведення експериментальних досліджень встановлено, що ефективність впливу УЗ-обробки на фізико-хімічні процеси при зшиванні зумовлена такими факторами:

- дегазацією олігомерної композиції;
- поліпшеним змочуванням дисперсного наповнювача;
- кавітаційними процесами, які забезпечують активацію макромолекул за рахунок утворення вільних активних радикалів.

Методом релаксаційної спектроскопії встановлено часові інтервали молекулярної рухливості сегментів та фізичних вузлів у поверхневих шарах епоксикомполімерів, що містять “гібридний” (дисперсний і волокнистий) наповнювач. Експериментально показано інтенсифікацію процесів зшивання епоксидної смоли після УЗ-обробки композицій в результаті зміщення $\text{tg } g_{\text{max}}$ для процесу релаксації сегментів у бік менших значень часу початку тверднення ЕКМ. Встановлено синергійний ефект в результаті використання як наповнювача феромагнетика газової сажі та УЗ-обробки композицій. Суттєве покращення фізико-хімічної взаємодії впливу вказаних факторів пояснюють позитивним впливом магнітного поля наповнювача на зміну конформаційного набору макромолекул і вільних радикалів, які утворилися внаслідок попередньої обробки гетерогенних композицій ультразвуком. Це, у свою чергу, приводить до формування композиту з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Зауважимо, що абсолютні значення тангенса кута механічних втрат дещо відрізняються від $\text{tg } g_{\text{max}}$, досліджених у роботі [8]. Вказану різницю пояснюють розбіжністю у розмірних параметрах коси з однієї сторони, а також – іншим підходом у визначенні відносної амплітуди коливань маятника. Зокрема, у цій роботі, обчислювали абсолютні значення амплітуд коливань сусідніх піків при дослідженнях незалежно коси та коси з матеріалом композицій. Тобто у кінцевому випадку отримували відносні значення амплітуд коливань математичного маятника, по яких розраховували тангенс кута механічних втрат.

В майбутньому авторами планується дослідити вплив обробки ультразвуком волокнистого наповнювача на фізико-хімічну взаємодію компонентів та релаксаційні процеси при зшиванні “гібридних” епоксикомполімерів.

Література.

1. Композиционные материалы. Справочник / Под ред. Васильева В.В., Тернопольского Ю.М. // М.:Машиностроение, 1990.-510с.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях. В сб.: Физическая химия полимерных композиций.-К.: Наукова думка, 1974.-184с.
3. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность макроцепей в полимерных системах, содержащих аэросил различной модификации. В кн.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров / Под ред. Липатова Ю.С.-К.: Наукова думка, 1976.-160с.
4. Стухляк П.Д., Микитишин А.Г., Митник М.М., Букетов А.В. Автоматизация исследования процессов твердения композитных материалов // Материалы международной научно-практической конференции «ИНФОТЕХ-2002». -Севастополь: СНТУ, 2002.-С.96-100.
5. Трофимов Н.Н., Пугачев С.И. Применение ультразвука в технологии создания адгезионных соединений.-Л.:ЛДНТП,1979.-20с.
6. Москалев Е.В., Вишинецкая Л.П., Тривно М.С. Опыт ультразвукового склеивания при использовании эпоксидных адгезивов.-Л.:ЛДНТП, 1983.-16с.
7. Кальба С.М., Букетов А.В. Регулирование структуры и свойств полимеркомпозиционных зносо- та коррозионностойких покрытий магнитной обработкой // Физико-химия конденсированных структурно-неоднородных систем. Материалы III Всеукраїнської наукової конференції “Функціональна та професійна підготовка фахівців з фізики”.Ч.ІІ.-К.:НПУ.-1998.-С.104-107.
8. Стухляк П.Д., Микитишин А.Г., Митник М.М., Букетов А.В. Автоматизация исследований кинетики твердения эпоксиполимерных композитов // Вісник технологічного університету “Поділля”.Т.2,2002.-№3.-С.59-62.
9. Макаров Е.Г. Инженерные расчеты в Mathcad.-СПб: Питер.,2003-448с.
10. Чернин И.З., Смехов Ф.Н., Смехов Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции.-М.:Химия, 1982.-232с.
11. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях.-К.:Наукова думка, 1983.-144с.

12. *Кущевская Н.Ф., Олешко А.И.* Новая композиция в технология изготовления магнитных материалов при их конвентировании // Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції “Композиційні матеріали”.-К.:ІВЦ “Видатництво “Політехніка”, 2004.-С.42.

Дата надходження статті до редакції:

Анотация

В работе исследовано влияние ультразвуковой обработки композиций на молекулярную подвижность эпоксидной матрицы, наполненной дисперсными частицами в присутствии волокон. Установлено влияние природы волокнистого и дисперсного наполнителя на степень сшивания полимерной матрицы в поверхностных слоях.

Abstract

Existence of chemical and physical links between active groups of epoxy resin and dispersed particles is determined due. It provides forming interlayers in the filled systems. Influence of nature of dispersed fillers on adhesive resistance and physical-mechanical properties of polymer-composites.

Відомості про авторів

Букетов Андрій Вікторович – доцент кафедри комп’ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету, кандидат технічних наук, доцент. **Наукові інтереси:** експериментальні дослідження у напрямку створення нових технологій формування полімеркомпозитних матеріалів.

Стухляк Петро Данилович - професор кафедри комп’ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету, доктор технічних наук, професор. **Наукові інтереси:** експериментальні дослідження у напрямку створення нових технологій формування полімеркомпозитних матеріалів.

Чіхіра Ігор Вікторович – асистент кафедри комп’ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету, аспірант. **Наукові інтереси:** експериментальні дослідження у напрямку створення нових технологій формування полімеркомпозитних матеріалів.

Сай Василь Зіновійович – асистент кафедри комп’ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету, аспірант. **Наукові інтереси:** експериментальні дослідження у напрямку створення нових технологій формування полімеркомпозитних матеріалів.

Адреса для переписки: 46000, м.Тернопіль, вул. Руська,56. ТДТУ ім.І.Пуллюя, кафедра комп’ютерно-інтегрованих технологій

Тел. 8-0352-25-88-51.

E-mail: Totosko@tstu.edu.ua