

Г.О. Сіренко¹, М.І. Мартинюк¹, Л.М. Солтис¹, І.А. Мандзюк²

Порівняльний аналіз визначення напруженого стану епоксидних компаундів гідростатичною усадкою та тензометричною деформацією

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

²Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Зроблено порівняльний аналіз визначення напруженого стану епоксидних компаундів гідростатичною усадкою та тензометричною деформацією. Приведені результати коефіцієнта усадки в залежності від обраної розрахункової формули.

Ключові слова: метод, методологія, усадка, деформація, пружність, епоксидна смола, твердіння, термокомпозиція, композит, тензодавач, термоудар.

Стаття постуила до редакції 20.07.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

У різних галузях техніки, наприклад, у техніці радіоелектронної промисловості для заливки і герметизації мікроелементів мікромодулів радіотехнічних схем електронних приладів, магнітом'яких матеріалів типу пермалоя і фериту, чутливих до механічних та термічних навантажень, широкого застосування набули композиції та композити (компаунди) на основі епоксидних смол [18, 19] з добавками неактивних та активних пластифікаторів, наповнювачів у вигляді мінеральних порошків, дисперсних та неперервних волокон, спеціальних додатків, отверджувачів тощо [1-19]. Герметизація є ефективним засобом захисту мікросхем від вологи, атмосферного повітря, хімічно агресивних середовищ, вакууму, покращує електроізоляційні, механічні характеристики, підвищує надійність апаратури тощо [18].

У зв'язку зі зростаючими вимогами до надійності роботи приладів у широкому інтервалі температур від 203 до 343 К і навіть від 103 до 473 К відомі склади епоксидних композитів [14] не можуть у достатній мірі задовольняти вимоги промисловців.

Твердіння епоксидних смол і композицій на їх основі і наступна термоциклічна дія викликають залишкові напруження, які сприяють або безпосередньо ведуть до розладу елементів мікромодулів, розтріскування композитного матеріалу і втрати ним герметизуючої або несучої здатності. В зв'язку з цим необхідно вивчення чинників, які визначають процеси розладу елементів

мікромодулів. Вивчаючи фізику пружності полімерів [4] і процеси виникнення внутрішніх напруг [4, 5], можна прийти до таких висновків: величини залишкових напруг у значній мірі визначаються термічною усадкою зв'язуючого із зміною у широких межах його в'язкопружних, фізико-хімічних, фізико-механічних та інших властивостей [17-19].

Розробка методів та методології дослідження деформаційних властивостей та напруженого стану епоксидних композитів для отримання точних та надійних результатів є важливим науковим завданням для оптимізації складу композицій [17].

I. Матеріали та методи дослідження

1.1. Матеріали: для дослідження деформацій використали компаунд ЕЗК-25 та ЕБС-15 [18]. Склади досліджених епоксидних композицій [5-6] приведені в табл. 1.

1.2. Методи дослідження.

До найбільш загальноприйнятих методів визначення внутрішніх напружень полімерів слід віднести поляризаційно-оптичний, консольний, метод магнітопружних давачів, метод дротяної тензометрії, метод усадки композитів (результати за цим методом вимагають порівняння з результатами деформацій за методом дротяної тензометрії) [18]. Відомо декілька способів вимірювання внутрішніх напруг з допомогою тензодавачів опору: 1) в одних випадках виготовляють спеціальні металобазові тензодавачі, поміщаючи їх у спеціальні литі форми, які заливають термореактивною смолою [18]. Таким чином,

Table 1
Compound of investigated epoxy compositions [5-6]

Components of compositions	Compound of compositions, m.f.	
	EZC-25	EBS-15
1.Epoxy ED-20	100	100
2.Plasticizers:		
a)tricresyl phosphate.....	20	-
b)monoglycidyl etheroxydiarilmethane.....	-	6.4
3.Fillers:	40	-
quartz sand	20	10.1
milled mica	-	46.3
bentonite		
high purity molybdenite	-	1.0
MVCh-1 (MoS ₂)		
4.Hardeners:	14.0	14.0
polyethylenedensity		

отримують рідку об'ємну основу давача, що характеризується в'язкопружними властивостями затвердлої смоли; 2) метод визначення контактного тиску [4].

В останні роки створено значну кількість нових епоксидних композитів [6-9], у конструкторів виникли труднощі з вибором певного складу композитів для тої чи іншої конструкції апаратури. Не завжди вибір композиту лише за його електроізоляційними й фізико-механічними властивостями, наведеними в довідниковій літературі, є вдалий. Тому виникла необхідність у розробці єдиної уніфікованої методики та методології оцінки внутрішніх напруг в епоксидних композитах. Це дало можливість визначити деформаційні властивості та пружний стан епоксидних композитів за однією методикою, які є одні з основних показників працездатності композиту під час необхідних умов експлуатації. Знаючи величину внутрішніх напруг у композиті у визначених межах температур, можна аналітично здійснити розрахунок величини контактних тисків для конструкції, виготовленої з будь-якого матеріалу довільної геометричної форми [18].

Метою даної роботи було: доповнити опис нового тензометричного методу вимірювання деформаційних властивостей та напруженого стану епоксидних композитів [16-19], удосконалити методологію досліджень та привести порівняльний аналіз визначення напруженого стану епоксидних композитів гідростатичною усадкою та тензометричною деформацією [18].

II. Визначення усадки гідростатичним методом

1. За допомогою методу гідростатичного зважування вивчений процес зміни густини під час твердіння наповненої епоксидної смоли. Установка для дослідження усадки складалася з аналітичної терези АДВ-200А і термостата з термостатуючою рідиною. В якості гідростатуючого і термостатуючого середо-

вищ використовували поліетилсолоксанову рідину ПМС – 15, або рідину ПМС-20. Приготовлену на основі епоксидної смоли ЕД-5 композицію заливали в поліетиленовий мішечок, і запаювали паяльником. Попередній підігрів смоли, повільне перемішування композиції виключалась можливість появи повітряних бульбашок.

2. Компаунд, запаяний в поліетиленовий мішечок, підвішували на тонку ніхромову нитку товщиною 0,1-0,2 мм до лівого важеля коромисла аналітичної терези і опускали у посудину з термостатуючою рідиною. До запаяного мішечка підвішували мідну вагу, або вантаж з мосяжем, який давав можливість проводити наступні зважування пустого мішечка. Посудина згідростатуючою рідиною прогрівалась у двох водяних термостатах з температурою рідини $343 \pm 1\text{K}$ і $298 \pm 1\text{K}$.

3. Твердіння композиції вели за таким режимом: 30 хв. від моменту введення отверджувача за температури 298К, 120 хв. за 343К, 70 хв. за 298 К. На перемішування композиції, вакуумування і запаювання мішечка витрачалось 15 хв. Таким чином, до моменту постановки у термостат з температурою 343 К композиція термостатувалась за 298 К на протязі 15 хв. Маса композиції безперервно контролювалась за допомогою аналітичної терези з точністю до $\pm 0,0002\text{г}$. Оскільки у процесі твердіння композиції відбувається усадка, яка обумовлена зміною густини компаунда, зменшується виштовхувальна сила з боку рідини. Після закінчення процесу твердіння, мішечок відкрили і композит зважували на повітрі. При розрахунках враховували зміну густини поліетиленового мішечка і ваги.

4. Розрахунки коефіцієнта усадки Θ для компаундів ЕЗК-25 і ЕБС-15 проводили за формулами (1) [2] і формулою (2):

$$\Theta = \frac{S_i - S_{\min}}{S_i}; \quad (1)$$

$$\Theta = \frac{S_i - S_{\min}}{S_{\min}}, \quad (2)$$

де S_{\min} – мінімальна густина під час твердіння;

S_i – значення густини в даний момент часу.

Розрахунки за формулою (1) дають менше значення усадки (рис. 1), ніж за формулою (2).

При обробці дослідних даних гідростатичного зважування також використана розрахункова формула (3):

$$\Theta = \frac{S_i - S_{298}}{S_{298}}; \quad (3)$$

$$\Theta = \frac{S_i - S_{343}}{S_{343}}, \quad (4)$$

де S_{298} – густина компаунда за 298К після 30 хв. від моменту введення отверджувача – поліетиленполіаміну; S_{343} – густина компаунда за 343К після 120 хв. від моменту введення отверджувача – поліетиленполіаміну.

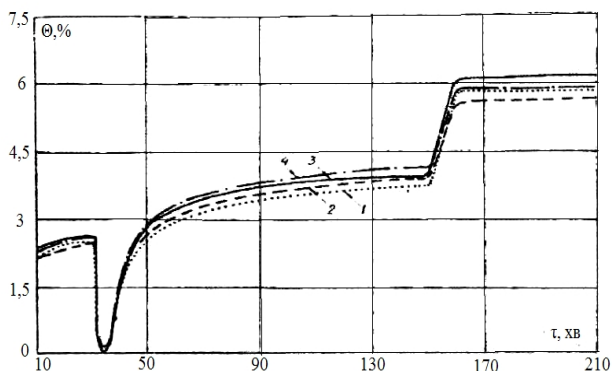


Fig. 1. Dependence of shrinkage coefficient from selected formula for compound EBS-15 (1,3) and EZC-25 (2,4). Formula(1) – curves (1,2), formula(2) – curves (3, 4).

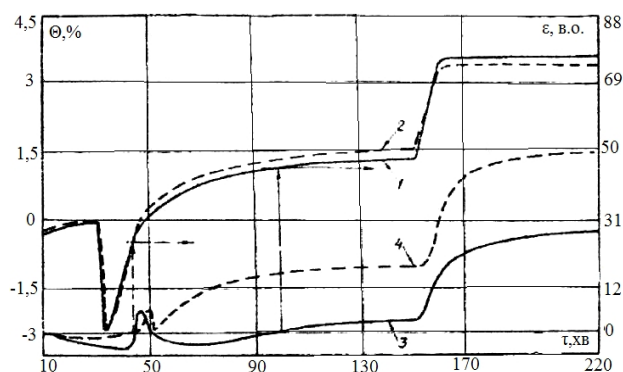


Fig. 2. Interconnection of shrinkage coefficient (1,2) with the value of deformation (3,4) during hardening compound EBS-15 (1,3) and EZC-25 (2,4).

5. Вибір початкового стану S_{298} або S_{343} в розрахункових формулах пов'язані з бажанням співставити результати за зміною коефіцієнта усадки методом гідростатичного зважування з величиною деформації, визначених тензометричним методом [18] для одних і тих же складів компаундів. За нульову точку тензометричного вимірювання вибрано величину умовної деформації тензодавача до моменту заливки компаунда при 298K. Величина усадки компаунда EZC-25 при 343K перевищує усадку компаунда ЕБС-15. Кінцева усадка обох компаундів практично однакова.

6. Дані тензометричного вимірювання, що проведені за [18, 19], дають можливість прослідкувати за ростом деформації, обумовлених усадочними явищами (рис. 2, криві 3,4).

Як видно з рис. 2, ріст внутрішніх напруг і їх величина однозначно не визначаються величиною усадки компаунда, розрахованою за зміною густини. Деякі ж автори [14] пов'язують явища об'ємної усадки смоли з вільною деформацією тіла, думаючи, що для визначення величини усадки достатньо виміряти відносну деформацію.

Різниця в активності введених у склад компаундів наповнювачів і пластифікаторів [19] обумовлює й величини усадки. Деформації, які фіксуються тензодавачем, визначається швидкістю утворення зшитої структури епоксидної смоли та швидкістю релаксації напруг компаунда. При малих значеннях густини, коли протікають процеси полімеризації і гелеутворення епоксидної смоли, тензодавач не фіксує деформації компаунда.

Table 2

Dependence of shrinkage coefficient of epoxy compound from selected the calculation formula (1) and (2)

Compound	№ curve on figure 2	N calculation formula	The absolute value of shrinkage, %		
			Θ_1 (343K)	Θ_2 (298K)	$\Theta_2 - \Theta_1$
EBS-15	1	(1)	3.71	5.82	2.11
	3	(2)	3.97	6.16	2.19
EZC-25	2	(1)	3.93	5.70	1.77
	4	(2)	4.16	5.90	1.74

Table 3

The difference of shrinkage coefficient of epoxy compound depending on the selected the calculation formula (1) and (2)

Compound	№ curve on figure 2	N calculation formula	The difference Θ between calculation formulas, %					
			The absolute value of shrinkage, %			Relative values, %		
			Θ_1 (343K)	Θ_2 (298K)	$\Theta_2 - \Theta_1$	Θ_1 (343K)	Θ_2 (298K)	$\Theta_2 - \Theta_1$
EBS-15	1	(1)	0.26	0.34	0.08	7.01	5.84	3.79
	3	(2)				6.55	5.52	3.65
EZC-25	2	(1)	0.23	0.20	0.03	5.85	3.51	1.70
	4	(2)				5.53	3.39	1.72

Поєднуючи у часі криві 3 і 4 (рис. 2), які отримані за результатами тензометрування, з кривими 1 і 2, відповідно, отриманими при розрахунку коефіцієнта усадки (при умові вибору в якості визначаючих точок момент початку росту позитивних деформацій на кривих 3 і 4), отримуємо можливість визначити глибину усадки, при якій починається розвиток складного напруженого стану в середині компаунда. А при умові вибору певного співвідношення між скалами побудованих кривих, можна встановити, що результати тензометрування співпадають з результатами розрахованого коефіцієнта усадки. Таким чином, метод гідростатичного зважування є лише приблизним, дотичним методом визначення залишкових напружень у компаунді. Безумовно, для отримання інформації про протікання певного процесу, до методів дослідження необхідний вибірковий підхід. У таких випадках, коли визначаючими є величини внутрішніх і залишкових напруг, слід віддати перевагу методу тензометрування, а методу гідростатичного зважування тоді, коли першорядне значення має зміна геометричних розмірів тіла і усадки в рідкій і твердій фазах. Залежність коефіцієнта усадки епоксидного компаунда від обраної розрахункової формули (1) і (2) приведені у табл. 2. Різниця коефіцієнта усадки епоксидного компаунда в залежності від обраної розрахункової формули (1) і (2) приведені в табл. 3.

Висновки

1. Метод гідростатичного зважування є лише наближеним, дотичним методом визначення залишкових напружень у епоксидних компаундах.

2. Метод гідростатичного зважування має переваги у визначенні напруженого стану в епоксидних компаундах тоді, коли першорядне значення має зміна геометричних розмірів тіла і усадки, яка відбувається в рідких і твердих фазах.

3. Метод тензометричних визначень напруженого стану в епоксидних компаундах має перевагу під час визначення внутрішніх і залишкових напруг.

Сіренко Г.О. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Мартинюк М.І. – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Мандзюк І.А. – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімічної технології.

- [1] L. Tretloar, Fizika uprogosti kauchuka (Inostr. l-ra, Moskva, 1953).
- [2] B.I. Bahtin, Voprosy radiotekhniki. Ser. Tehnologija proizvodstva i oborudovanija, (1), 10 (1972).
- [3] A.s. SSSR №270316. MKP 601, 1/22.
- [4] A.I. Galushko, Vnutrennie naprjazhenija v germetizirujushhijh kompaundah RJeA (Sov.radio, Moskva, 1974).
- [5] E.B. Trostjanskaja, A.M. Pojmanov, E.F. Nosov, Visokomolekuljarnye soedinenija, (3), 612 (1973).
- [6] M.I. Garbar, V.M. Kataeva, M.S. Akutina, Spravochnik po plasticheskim massam. V 2-h t. (Himija, Moskva, 1969).
- [7] V.M. Kataeva, V.A. Popov, B.N. Sazhin, Spravochnik po plasticheskim massam. V 2-h t. (Himija, Moskva, 1975).
- [8] V.A. Kargin, M.S. Akutina, E.V. Vonskij i dr., Jenciklopedija polimerov v 3-h t. (Sov. enciklopedija, Moskva, T.1, A-K, 1972; T.2, L-P, 1974; T.3, P-Ja, 1977).
- [9] G. Li, K. Nevil, Spravochnoe rukovodstvo po jepoksidnym smolam (Energija, Moskva, 1973).
- [10] A.M. Paken, Jepoksidnye soedinenija i jepoksidnye smoly (Himija, Leningrad, 1962).
- [11] K.I. Chernjak, Jepoksidnye kompaundy i ih primenenie (Himija, Leningrad, 1967).
- [12] J.R. Darby, J.L. Sears, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, N.Y., 10, 209 (1967).
- [13] C.A. May, Y. Tanaka, Epoxy resin. Chemistry and technology, N.Y., 12, (1973).
- [14] O.E. Ol'hovik, Plasticheskie massy (9), 68 (1969).
- [15] L.I. Zotov, L.N. Sedov, Plasticheskie massy, (8), 68 (1968).
- [16] I.A. Mandzjuk, V.R. Nester, V.P. Kravchenko, Novaja metodika tenzometričeskogo izmerenija deformacij jepoksidnyh kompaundov: Primenenie sinteticheskijh materialov (Kartja Moldovenjaske, Kishineu, 1975).
- [17] L.S. Zazhigaev, A.A. Kish'jan, Ju.N. Romanikov. Metody planirovanija i obrobky rezul'tatov fizicheskogo jeksperimenta (Atom-izdat., Moskva, 1978).
- [18] H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, I.A. Mandzyuk, Visnyk Prykarpats'koho natsional'noho universytetu imeni Vasylya Stefanyka. Seriya Khimiya, (XX), 97 (2016).
- [19] H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.I. Martynyuk, I.A. Mandzyuk, Fyzyka i khimiya tverdoho tila, 17 (3), 440 (2016).

H.O. Sirenko¹, M.I. Martynyuk¹, L.M. Soltys¹, I.A. Mandzyuk²

Comparative Analysis of the Definition of Stress State of Epoxy Compounds by Hydrostatic Shrinkage and Tensometric Deformation

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*Khmelnysky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The comparative analysis of definition of stress state of epoxy compounds by hydrostatic shrinkage and tensometric deformation has been done. The results of the shrinkage coefficient depending on the selected calculation formula have been shown.

Key words: method, methodology, shrinkage, deformation, elasticity, epoxy, hardening, thermal composition, composite, tensodavach, thermal shock.