

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

УДК 678.643'42'5:678.028:678.743+541.64

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

Метод та методологія дослідження деформаційних та пружних властивостей епоксидних композитів під час твердіння та термоударів

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

²Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Розглянуто відомі та удосконалений новий метод дослідження деформаційного та напруженого станів епоксидних композицій під час твердіння (хімічна та термічна усадки) та композитів під час термоударів. Приведені результати порівняльних статистичних оцінок деформаційних властивостей епоксидних композитів відомим та удосконаленим новим методами. Показано, що удосконалений новий метод дає більш точні та надійні результати, ніж відомий. Аналізуються результати кореляційних зв'язків напружень з деформаціями епоксидних композицій та кінетика розвитку деформацій під час твердіння та жорстких термоударів.

Ключові слова: метод, методологія, деформація, пружність, епоксидна смола, твердіння, композиція, композит, тензодавач, усадка, термоудари, статистичні оцінки.

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

Method and Methodology Research of Deformation and Elastic Properties of Epoxy Composites During Hardening and Thermal Shocks

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

²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

It is examined known and improved new method of research of deformation and elastic properties of the epoxy compounds during hardening (chemical and thermal contraction) and composites during thermal shock. It is given the results of comparative statistical estimation of deformation properties of epoxy composites known and new advanced methods. It is shown that the improved new method gives more exact and reliable results than are known. It is analyzed the results of strain correlation with deformation of epoxy compositions and kinetics of deformation development during hardening and hard thermal shocks.

Key words: method, methodology, deformation, elasticity, epoxy resin, hardening, composition, composite, strain gauge, contraction, thermal shock, statistical marks.

Стаття поступила до редакції 15.07.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. Термореактивні смоли – ненасичені поліестерні, епоксидні, поліорганосилоксанові, фенолометанальні тощо та їх суміші у вигляді композитів

на їх основі широко застосовуються у різних галузях техніки як ізолюючі, зв'язуючі тощо матеріали [1-7].

Серед них композиції та композити (компаунди) на основі епоксидних смол [8-18] з добавками

неактивних та активних пластифікаторів, наповнювачів у вигляді мінеральних порошків, дисперсних та неперервних волокон, спеціальних додатків, отверджувачів тощо [1-18], широко застосовуються у різних галузях техніки, наприклад, у техніці радіоелектронної промисловості для заливки і герметизації мікроелементів мікромодулів радіотехнічних схем електронних приладів, магнітом'яких матеріалів типу пермалю і фериту, чутливих до механічних та термічних навантажень. Герметизація є ефективним засобом захисту мікросхем від вологи, атмосферного повітря, хімічно агресивних середовищ, вакууму, покращує електроізоляційні, механічні характеристики, підвищує надійність апаратури тощо [8].

2. У зв'язку зі зростаючими вимогами до надійності та довговічності 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. У зв'язку з цим необхідно вивчення чинників, які визначають процеси розладу елементів мікромодулів. Вивчаючи фізику пружності полімерів [33] і процеси виникнення внутрішніх напруг [34, 35], 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 [19-32].

3. Розрізняють два типи залишкових напруг – мікроскопічні та структурні, масштаб зміни яких визначається розміром частинок наповнювача, і макроскопічні, величина яких визначається розмірами конструкції мікромодуля. Роль мікроскопічних напруг ще мало вивчена, так як одні автори стверджують, що внутрішні напруги, які обумовлені деформацією полімерної матриці, зв'язаного об'єму із зміною конфігурації макромолекул, на властивості полімерних виробів мало впливають. Крім того, мікроскопічні тріщини, що утворені за рахунок мікроскопічних напруг, зменшують опір композицій зсуву.

4. Внутрішні напруги можуть бути обумовлені як хімічною, так і термічною усадками. Залишкові напруги, що викликані хімічною усадкою, зв'язують із процесом утворення зшитої структури композиції, який супроводжується виникненням нових хімічних зв'язків і утворенням полімерних молекул, взаємне розміщення яких відрізняється від розміщення молекул мономера. При цьому відбувається зміна міжмолекулярної відстані у зв'язках, з чим пов'язана зміна об'єму композиції.

Структурні напруження від термічної усадки визначаються, в основному, відмінністю об'ємних коефіцієнтів теплового розширення наповнювача і зв'язуючого. Сюди ж, слід віднести і внутрішні напруження, які виникають у процесі переходу композиції з високо-еластичного у стан скла, коли різко знижується швидкість релаксаційних процесів. При цьому в полімері виникають, так звані, «заморожені» напруження. Це особливо характерно для композицій, які експлуатуються при циклічних змінах температури.

5. Характерним являється те, що дослідники, які займаються питаннями визначення внутрішніх напруг, у більшості випадків ігнорують величину залишкових напруг, обумовлених хімічною усадкою. Очевидно, це не зовсім правильно, оскільки ці напруження будуть сумуватися, в залежності від методів випробувань, з механічними або термічними напруженнями. Величина залишкових напруг, викликаних хімічною усадкою, для деяких композицій складає величини порядку 50% від нормальної величини термічних напруг.

Допускається, що руйнування мікроелементів мікромодулів під дією напруг під час твердіння і термоударів відбувається внаслідок послаблення поверхні мікроелемента у результаті термомеханічної усадки в умовах достатньо великих термоефектів твердіння, а також хімічною дією компонентів композиції. Враховуючи, що епоксидні смоли, пластифікатори та отверджувачі за своєю природою є поверхнево-активними речовинами, їх дія на поверхню мікроелемента призводить до пониження поверхневої міцності (ефект Ребіндера). Температури, які розвиваються в епоксидних композиціях, внаслідок високої екзотермічності процесу твердіння, в умовах ускладненого тепловідводу досягають величини порядку 373-423 К і вище. Високі температури впливають на послаблення мікроелементів внаслідок підвищення густини дислокацій, дефектів структури, їх розмноження від поверхні до об'єму при наступних термоударах.

6. За результатами дослідження впливу природи наповнювача і модифікації його поверхні та природи пластифікатора на напружений стан епоксидних композитів [36-38] застосовували статистичні методи [39, 40], мінімізацію напруг здійснювали шляхом оптимізації композицій [41]. Ще одним із методів зниження напруженого стану на межі розділу фаз епоксидний композит – поверхня мікроелементу мікромодуля є нанесення на поверхню мікроелементу оптимізованої композиції на основі поліорганосилоксанового каучуку [42-50].

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 епоксидних композицій [51-55].

I. Відомі методи визначення напруженого стану епоксидних композитів

До найбільш загальноприйнятих методів визначення внутрішніх напружень полімерів слід віднести поляризаційно-оптичний, консольний, метод магнітопружних давачів, метод дротяної тензометрії, усадки тощо.

1.1. Поляризаційно-оптичний метод.

Суть методу полягає в тому, що полімер, як ізотропний матеріал, у напруженому стані набуває оптичних властивостей кристалічних речовин. При цьому спостерігається ефект подвійного заломлення променів, обумовлений оптичною анізотропією, яка виникає внаслідок орієнтації й деформації ланцюгових макромолекул під дією механічних сил [33]. Дослідження внутрішніх напруг здійснюють на шліфах, вирізаних із готового виробу чи моделі. Подвійне заломлення променів світла визначають: або шляхом вимірювання показників заломлення за потрібними напрямками й обчислюють різницю цих показників, або безпосереднім вимірюванням різниці показників заломлення світла.

Метод придатний для вимірювання внутрішніх напруг лише прозорих і оптично-активних полімерів.

1.2. Консольний метод.

На поверхню, консольно закріпленої платівки, наноситься тонкий шар досліджуваної композиції. Під час твердіння відбувається усадка композиту, що призводить до спільної деформації консольної платівки й покриття. Виникаючі у покривному полімерному шарі композиту дотичних напруг розраховуються за величиною відхилення вільного кінця платівки. Метод призначений для вимірювання внутрішніх напруг у полімерному шарі товщиною 0,07-0,1 мм і не придатний для вимірювання внутрішніх напруг у великих об'ємах полімерних композитів.

1.3. Метод магнітопружних давачів.

В основу методу покладений ефект магнітопружності феромагнітних матеріалів, що проявляється у зміні магнітних властивостей під дією механічних навантажень [53]. В якості давача використовують магнітопружний давач дросельного типу, який включає феритове осердя тороїдальної форми діаметром 8 мм. Зовнішня дія передається через мембрану із секторними опорами на магнітопровід. Вихідним параметром давача є зміни повного електроопору котушки дроселя.

1.4. Метод дротяної тензометрії.

Відомі декілька способів вимірювання внутрішніх напруг за допомогою тензодавачів електричного опору.

1. В одних випадках виготовляють спеціальні металобазові тензодавачі, поміщаючи їх у спеціальні литі форми, які заливають термореактивною смолою [56]. Таким чином, отримують рідку

об'ємну основу давача, що характеризується високими копружними властивостями затверділої смоли. Інстосування таких об'ємних давачів більш, ніж сумнівне, оскільки необхідно знати залежність зміни в'язкопружних властивостей термореактивної смоли від температури, величини зовнішнього навантаження й часу.

2. Отримав розповсюдження метод визначення контактної тиску [34].

Модуль для вимірювання уявляє собою металічний циліндр діаметром $32,6 \pm 0,02$ мм, товщиною стінки $0,4 \pm 0,01$ мм і висотою $10 \pm 0,02$ мм, виготовленого з алюмінієвого стопу Д16, чи довжиною 70 мм і товщиною стінок 0,7 мм із нержавіючої криці. Модуль оточений ззовні шаром досліджуваної полімерної композиції заданої товщини, на внутрішню поверхню якого наклеєні дротяні давачі електричного опору для вимірювання осьових і поверхневих деформацій. Тензодавачі наклеювали всією поверхнею на металевий циліндр за допомогою термореактивного клею двошаровим покриттям товщиною 0,02-0,08 мм. Для випробування підготовлювали два модулі з наклеєними тензодавачами – робочий й компенсаційний. Робочий модуль встановлювали у роз'ємну литтєву форму, яка виготовлялася з металу чи скла, і заливалася досліджуваною композицією. Активний тензодавач, наклеєний на робочий циліндр, і компенсаційний тензодавач, наклеєний на компенсаційний циліндр, збиралися у напівміст. У вимірювальну схему входить також підсилювач (другий напівміст) і реєструючий прилад.

Литтєву форму з робочим і компенсаційним модулями поміщали у термостат чи кріостат і фіксували деформацію робочого циліндру за зміною електричного опору активного тензодавача. Температура композиту визначалася за допомогою термопар. Перед дослідом модуль тарували.

Як показали наші дослідження, величини фіксованих за цим методом деформацій у більшій мірі визначаються: матеріалом, із якого виготовляли циліндри (табл. 1), точністю геометричного виготовлення циліндру, шорсткістю і дефектністю поверхні. Процес наклеєнки тензодавачів дуже трудомісткий і складний. Тому, досягти ідентичності між різними циліндрами ускладнено. У зв'язку з цим відхилення розбіжності у фіксованих деформаціях між двома парами циліндрів досягає значної величини, як під час твердіння (хімічна усадка) та наступної термічної усадки (табл. 1), так і при термоударах (табл. 2), що не дає можливості прослідкувати за кінетикою деформацій, а лише фіксувати кінцеві результати. Разом з тим, модуль, який містить робочий і компенсаційний кільця, дає більш високі величини деформацій, ніж окремі кільця (табл. 2).

1.5. Метод усадки композитів.

Результати за цим методом вимагають порівняння з результатами деформацій за методом дротяної тензометрії.

Таблиця 1

Вплив матеріалу кільця на величину деформацій (контактного тиску), що фіксується під час твердіння композиту ЕЗК-25 {тензодавач ПКБ 10-100: перша цифра – база активної частини тензодавача у [мм]; друга цифра – електричний опір дрота тензодавача в [Ом]}

Вид матеріалу кільця	Кільце	Величина деформації (в.о.) за температури	
		Твердіння (хімічна усадка за 343 К)	Твердіння (термічна усадка за 298 К)
Скло	1	+8	-0,5
	2	+12	+2
Картон	1	+11	+16
	2	+9	+18
Алюмінієвий стоп Д-16	1	+4	+12
	2	+7	+15

Таблиця 2

Величина деформації отвердженого композиту, яка фіксується кільцями з алюмінієвого стопу Д-16 з наклеєними тензодавачами ПКБ10-100, під час змін температурного режиму при термоударах

Об'єкт	Величина деформації (в.о.) під час зміни температури	
	від 298 до 343 К	від 343 до 298 К
1 кільце	+6,5	+1
2 кільце	-2,5	+1
Модуль з робочим і компенсаційним кільцями	+17	+7

1.6. Таким чином, відомі методи визначення внутрішніх напруг мають обмежене (поляризаційно-оптичний і консольний методи) або специфічне (метод магнітопружних давачів) застосування. Існуючі методи тензометричних вимірювань не дають можливості оцінити величину внутрішніх напруг в об'ємі полімерного композиту і їх кінетику під час твердіння і термоударах.

Контактні тиски являються результатом взаємного впливу твердіючого полімерного композиту і стороннього тіла (давача), яке вводиться до нього. Величина контактного тиску, яка визначається, залежить від геометричних розмірів і фізико-механічних констант давача чи модульного елемента [35]. При цьому характер напруженого стану самого композиту під час твердіння і термоударів залишається нев'яясненим.

У зв'язку з тим, що в останні роки створено значну кількість нових епоксидних композитів [9-16], у конструкторів виникли труднощі з вибором певного складу композитів для тої чи іншої конст-

рукції апаратури. Не завжди вибір композиту лише за його електроізоляційними та фізико-механічними властивостями, наведеними в довідниковій літературі, є вдалий. Тому, виникла необхідність у розробці єдиного уніфікованого методу та методології оцінки внутрішніх напруг в епоксидних композитах. Це дало б можливість визначати 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.

1.7. Метою даної роботи було: узагальнити опис нового тензометричного методу вимірювання деформаційних властивостей та напруженого стану епоксидних композитів [32, 36, 41, 47-50, 54, 55, 63-67], удосконалити методологію досліджень під час твердіння, залишкових деформацій та термоударів і провести набір статистичних даних.

II. Експериментальна частина

2.1. Устава та метод дослідження деформацій композицій.

1. Розроблена устава і методика визначення деформаційних властивостей та напруженого стану епоксидних композитів, які дозволили прослідкувати кінетику всього процесу виникнення кінцевих напруг на протязі стадії твердіння і наступної циклічної зміни температури (термоударів).

Для розрахунку кінцевих напруг і оцінки ефективності демфуючих властивостей покриттів і заливних компаундів недостатньо знати лише кінцеві значення деформації. Необхідно також прослідкувати за кінетикою деформації (напруженого стану) на протязі усього процесу твердіння композиції і наступними термоциклічними змінами деформацій композиту під час термоударів, а також здійснити подібну оцінку демфуючих властивостей компаундів відомими методами [51, 52], малоімовірно, так як унаслідок високої екзотермічності процесу твердіння епоксидної композиції і його порівняно низького коефіцієнта теплопровідності в масі композиції температура неперервно змінюється за величиною і досягає значень порядку 393-473 К, за температурами твердіння 333-393 К [9].

2. Метою дослідження складнонапруженого стану епоксидних композитів і отримання порівняльних характеристик різних демфуючих покриттів, в [32, 36-38, 41, 47-50, 54, 55] запропонована устава і розроблена методика, які дозволяють прослідкувати за кінетикою деформацій цілімеру на протязі процесу твердіння і наступної циклічної зміни температури з використанням тензометричного методу. У даній роботі приведений удосконалений метод та методологія визначення деформацій в епоксидних композитах.

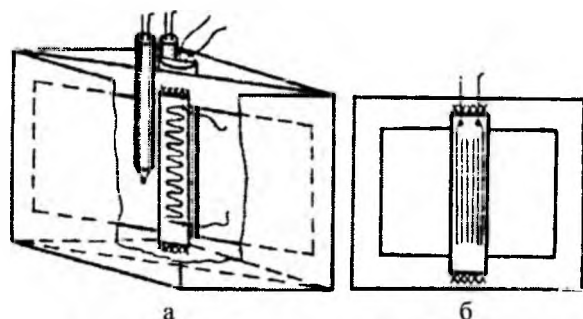


Рис. 1. Зовнішній вигляд зібраної комірки (а) і рамочки з «плаваючим» тензодавачем (б).

Основною активною частиною устави являється модуль у вигляді комірки (рис. 1), яка представляє собою паперовий стаканчик розмірами 35x25x25 мм, по діагоналі якого встановлена картонна рамочка товщиною 0,5 мм і шириною бокових смуг 5 мм. На бокові смуги рамочки наклеювали (за допомогою клею БФ-2) вузьку кромку підкладки активного тензодавача так, що його робоча частина була «плаваючою». Компенсаційний тензодавач, що був поміщений у середину тонкостінної скляної ампули (у вигляді циліндрика діаметром 10 мм), закріплений або наклеєний на картонну смужку за допомогою клею БФ-2 (термообробку клею здійснювали 48 год. за 343 К) і засипаний прокаленим кварцовим піском КП-3, який не виявляє екзо- і ендоефектів у діапазоні дослідних температур від 73 до 523 К. Ампула із компенсаційним тензодавачем була поміщена в кут стаканчика на відстані 5 мм від рамочки з активним тензодавачем. Тим самим із підвищенням температури автоматично була компенсована зміна електричного опору активного тензодавача. Це дозволяло правильно проводити оцінку швидкості зростання деформацій у момент екзотермічного розігріву композиції, що твердіє. Для виготовлення модулю використовували тензодавачі з базою 5-20 мм і електричним опором 50-200 Ом, наприклад, тензодавач «ФКПД-5-100 ГВ (партія №197), який мав такі характеристики: 1) база = 5 мм; 2) електричний опір (за упаковками)=88,4-88,8; 93,2-93,6; 94,0-94,4; 96,8-97,2 Ом; 3) S (за $20 \pm 5^\circ\text{C}$)=1,98; 4) Π (за $20 \pm 5^\circ\text{C}$)=0,49%; 5) ϵ (не більше)=3000мкм/м; 6) I (не більше) = 49,5 мА.

Тарування тензодавачів здійснювали за допомогою балки рівного механічного опору, що була виготовлена з дослідного матеріалу.

Таке взаємне розміщення циліндрика й рамочки створювало декомпенсацію маси компаунда по обидві сторони активного тензодавача, що відповідало реальному тілу – мікромодулю.

3. Для термостатування теплового поля застосовували термостат і криостат. Комірку під'єднували до 8-канального підсилювача 8АНЧ-7М. Запис величин деформацій здійснювали на стрічку самопишучих потенціометрів КСП-4 і КСП-2-005.

4. На відстані 3 мм від обидвох тензодавачів у центральній площині комірки і ампули закріплювалися термопари ХК (діаметром дроту 0,1 мм)

у чохлах з кераміки Al_2O_3 . Прямий і диференціальний запис величин температури здійснювали за допомогою самопишучих потенціометрів КСП-4 та КСП-2-005.

5. Внутрішня поверхня паперового стаканчика, зовнішня поверхня скляної ампули, термопари і чохла та поверхня картонної рамочки була покрита демфуючим підшаром КЛТ-30 на основі низькомолекулярного гідроксиддиметилсилоксанового каучуку.

Установка дозволяла отримувати надійні, добре відтворювані результати з високою точністю порядку $0,5 \cdot 10^{-3}$ в.о. деформації.

2.2. Матеріали для досліджень.

Для дослідження деформацій та напруженого стану використали композити старого покоління ЕЗК-25 та нового покоління ЕБС-5 і ЕБС-5М. Склади досліджених композицій приведені у табл. 3. Для дослідження демфуючих властивостей проміжного шару між елементом мікросхеми і епоксидним композитом прийняли модель, у якій активний тензодавач виконує роль елемента мікросхеми, на який було нанесено покриття КЛТ-30 такого складу: 100 м.ч. низькомолекулярного гідроксиддиметилсилоксанового каучуку + 1,7 м.ч. TiO_2 (наповнювач) + 2,8 м.ч. метилацетосилоксану (каталізатор твердіння).

Таблиця 3

Склади досліджених епоксидних композицій [63-67]

Компоненти композицій	Склад композиції, м.ч.		
	ЕЗК-25	ЕБС-5	ЕБС-5М
1. Епоксидна смола ЕД-20	100	100	100
2. Пластифікатори:			
трикрезилфосфат	20	–	–
моногліцидиловий етероксидпарилметану	–	6,4	9,3
3. Наповнювачі:			
кварцовий пісок	40	–	–
сляда помелена	20	10,1	3,9
бентоніт	–	46,3	51,5
молібденіт високої чистоти МВЧ-1 (MoS_2)	–	1,0	1,0
4. Затверджувач:			
поліетиленполіамін	14,0	14,0	14,0

III. Результати та обговорення

3.1. Удосконалення нового методу та методології тензометричного дослідження деформаційного та напруженого станів епоксидного композиту.

1. Матеріал несучого елемента (рамочки), на який наклеєний тензодавач, вибраний на основі визначення деформацій епоксидних композитів ЕЗК-25 та ЕБС-5М під час твердіння (табл. 4) і термоударів (табл. 5). Як видно з табл. 4 і 5, тензодавач на несучому елементі з картону фіксує більші величини деформацій і більш чутливий до типу композитів.

Результати, що приведені у табл. 6 і 7, показують на величини деформації (без дії композиту під час усадки), обумовленої температурними змінами електричного опору тензодавача. Попередньо тензосхема була збалансована зовнішнім електричним опором за 298 К (тензодавач 2ФКПД 5-100 ГВ). Ці дані показують на автоматичну компенсацію пасивним тензодавачем зміни електричного опору від температурного приросту активного тензодавача.

2. Різні наклейки тензодавача (рис. 2) і розміщення рамочки в комірці відносно вертикальної вісі симетрії дозволяли моделювати процес деформації елементів мікромодулів (реальні тіла) і зі

складного напруженого стану всього епоксидного композиту виділити лише ті види деформацій, які обумовлені силами, що виявляють, при даному розміщенню тензодавача, основну дію.

Залежність фіксованих величин деформації від різних наклейок тензодавача та різного положення рамочки у литтєвій формі (рис. 2) наведена в табл. 8.

Табл. 8 дає наочне уявлення щодо впливу просторового розміщення та способу наклейки тензодавачів на зафіксовану величину деформації епоксидного композиту під час твердіння. Надалі приведені результати досліджень для схеми III.

3.2. Деформації епоксидних композицій під час твердіння та композитів під час термоударів.

1. Диференціальний запис температури під час твердіння композиту ЕЗК-25 і наступного термоудару при зміні теплового режиму від 343 до 298 К показана на рис. 3. Як видно з рис. 3, найбільший температурний розбаланс між компенсаційним та активним тензодавачами спостерігається від 7 до 27 хв. і складає 281-285 К під час твердіння епоксидної композиції, що відповідає моменту екзоэффекту твердіння (хемоусадка), та на протязі 5-6 хв. і складає 276 К під час наступної зміни температурного режиму (після хемоусадки) від 343 до 298 К (термоусадка).

Таблиця 4

Вплив матеріалу несучого тензодавач елемента (рамочки) розробленого модуля на визначення величини деформації (в.о.) епоксидних композитів ЕЗК-25 та ЕБС-5М під час твердіння (тензодавач ПКБ 10-100)

Несучий елемент	Композит	Деформації (в.о.) при температурі		Абсолютна різниця між величинами деформацій (в.о.) двох композитів	
		343 К	298 К	343 К	298 К
Рамочка з картону (товщина 0,5 мм)	ЕЗК-25	+27	+52	9	20
	ЕБС-5М	+18	+32		
Рамочка з склотекстоліту (товщина 0,8 мм)	ЕЗК-25	+3	+25	10	11
	ЕБС-5М	-7	+14		
Рамочка із металу (криця Ст.3 товщиною 0,5 мм)	ЕЗК-25	-6	+13	2	1
	ЕБС-5М	-4	+12		

Таблиця 5

Вплив матеріалу несучого тензодавач елемента (рамочки) розробленого модуля на визначення величини деформації (в.о.) епоксидних композитів ЕЗК-25 та ЕБС-5М під час термоударів (тензодавач ПКБ 10-100)

Несучий елемент	Композит	Деформації (в.о.) при зміні температури [К] під час термоударів				Абсолютна різниця між величинами деформацій (в.о.) двох композитів за програмою змін температур			
		від 298 до 203	від 203 до 343	від 343 до 203	від 203 до 298	I	II	III	IV
		I	II	III	IV				
Рамочка з картону (товщина 0,5 мм)	ЕЗК-25	+29	-26	+27	+1	22	18	16	1
	ЕБС-5М	+7	-8	+11	0				
Рамочка склотекстоліта (товщина 0,8 мм)	ЕЗК-25	+14	-9	+23	+19	1	22	5	6
	ЕБС-5М	+13	+13	+18	+13				

Таблиця 6

Величини деформації, обумовленої температурними змінами опору тензодавача (без композиту) при попередньому балансу тензосхеми зовнішнім опором за 298 К

Варіант	Деформація	
	Температура випробувань	
	343 К	298 К
Активний тензодавач (без компенсаційного тензодавача)	-8	0
Компенсаційний тензодавач (без активного тензодавача в ампулі, що заповнена алюмінієвим порошком)	+9	0
Теж саме з кварцовим піском	+11	0
Активний+компенсаційний тензодавачі (ампули заповнені алюмінієвим порошком)	+0,5	+0,5

Таблиця 7

Величини розбалансу між активним і компенсаційним тензодавачами за різними способами фіксації компенсаційного тензодавача в розбавленому модулі (без заливки епоксидної композиції)

Спосіб кріплення компенсаційного тензодавача	Величини деформаційного розбалансу за температури [К]	
	343	298
Скляна ампула, що заповнена повітрям; фіксація тензодавача верхньою крайкою у пробці	-4	0
Скляна ампула, що заповнена кварцовим піском; фіксація тензодавача – теж саме	+1	0
Скляна ампула, що заповнена алюмінієвим порошком	+0,5	+0,5
Скляна ампула, що заповнена кварцовим піском; наклейка тензодавача на стрічку з картону	+0,5	+0,5

Таблиця 8

Вплив просторового розміщення тензодавачів (рис. 2) на величину деформацій епоксидного композиту ЕЗК-25

Номер позиції на рис. 2	Величина деформації (в.о.) за температури [К]	
	343	298
I	26	63
II	10	50
III	29	46
IV	4	18
V	9	23
VI	2	11
VII	0	18

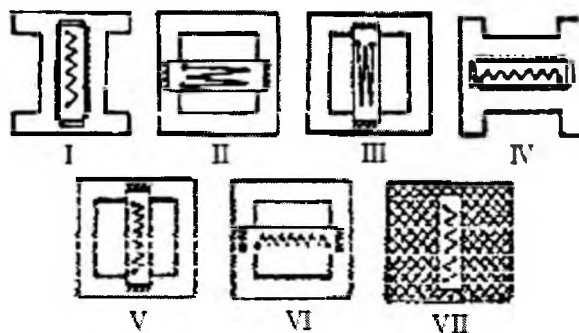


Рис. 2. Схема наклейки й розміщення тензодавачів під час визначення складного напруженого стану епоксидного композиту ЕЗК-25.

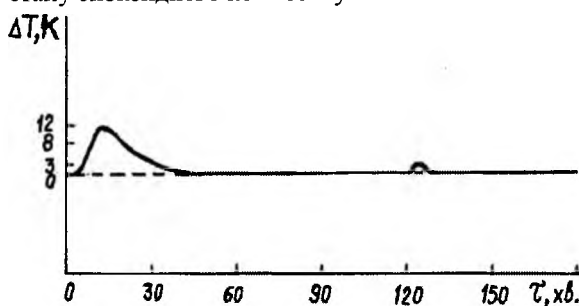


Рис. 3. Диференціальний запис температури в зоні тензодавачів під час твердіння композиції та наступної термоусадки композиту.

Матеріал несучого елемента (картон) вибраний на основі експериментальних даних (табл. 1 та 2). Дані табл. 4 та 5 вказують на переваги виготовлення рамочки активного елемента модуля з картону в порівнянні зі склотекстолітними і металічними матеріалами.

Дані табл. 6 і 7 вказують на автоматичну компенсацію пасивним тензодавачем зміни електричного опору від температурного нарощування активного тензодавача.

2. Характерні криві кінетики деформацій епоксидного композиту ЕЗК-25 без та при наявності демфуючого покриття КЛТ-30 від хімічної усадки композиції та наступної термічної усадки епоксидного композиту та температури екзофектів показані на рис. 4.

IV. Контрольні випробування

4.1. Статистичний аналіз.

1. З метою перевірки точності і надійності результатів, що отримані за новим удосконаленим методом визначення деформацій епоксидних композитів, провели набір статистичних даних та їх математичної обробки для компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 та ЕБС-5М.

2. Число повторних дослідів дорівнювало $N=9$, тензодавач ПКБ 10-100 (база 10мм, електричний опір 100 Ом).

Запис нульової точки A_1 (рис. 5) до заливки композиції до мікро модуля здійснювали за 298 К з наступним термостатуванням 30 хв. Точка A_2

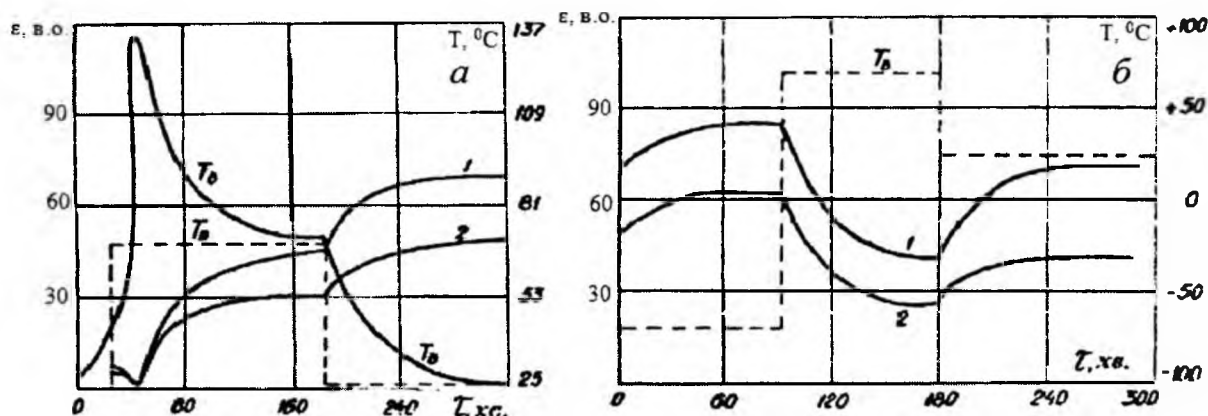


Рис. 4. Кінетика деформації у часі для епоксидної композиції під час твердіння композиції (а) та термоударів композиту (б): 1 – епоксидний композит ЕЗК-25; 2 – епоксидний композит ЕЗК-25 + демфуючий шар КЛТ-30; T_2 – температура активного тензодавача; T_b – температура ванни (компенсаційного тензодавача).

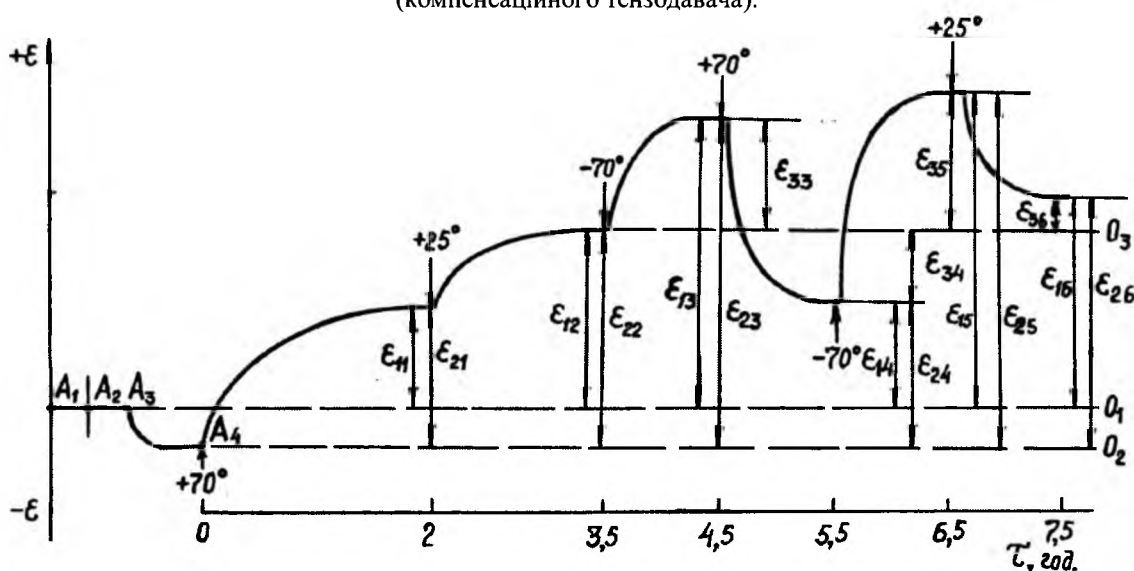


Рис. 5. Схеми розшифровки позначення деформацій епоксидної композиції під час твердіння та композиту під час термоударів.

(рис. 5) відповідає введенню затверджувача у композицію. Точка A_3 (рис. 5) відповідає заливки композиції у модуль. Точка A_4 (рис. 5) відповідає постановки модуля в термостат з температурою 343 К. Час від моменту введення затверджувача до постановки модуля у термостат з температурою 343 К складало 30-35 хв. З моменту заливки композиції у модуль до постановки останнього у термостат з 343 К модуль з композицією знаходився в термостаті за температури 298 К.

3. Режим твердіння композиції був такий (рис. 5):

343 К (+70 °С) [2 год.] + 298 К (+25 °С) [1,5 год.].

Програма термоударів була така:

I удар: 298 К (+25 °С) → 203 К (-70 °С) [1 год.];

II удар: 203 К (-70 °С) → 343 К (+70 °С) [1 год.];

III удар: 343 К (+70 °С) → 203 К (-70 °С) [1 год.];

IV удар: 203 К (-70 °С) → 298 К (-25 °С) [1 год.].

Температурний режим з температурою 203 К підтримували у термостаті за допомогою сухого льоду (CO_2).

На рис. 5 позначені деформації відносно ліній O_1 (запис до заливки композиції у модуль), O_2 (після заливки і термостатування за 298 К), O_3 (відповідає остаточним деформаціям після твердіння композиту – хімічної і термічної усадок):

$\epsilon_{11}, \epsilon_{21}$ – величини деформацій відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після 2 год. твердіння композиції за 343 К (+70 °С);

$\epsilon_{12}, \epsilon_{22}$ – величини залишкових деформацій (хімічної за 343 К + термічної за 298 К усадок) відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після 2 год. твердіння за композиції за 343 К + 1,5 год. витримки композиту за 298 К;

$(\epsilon_{12} - \epsilon_{11})$ та $(\epsilon_{22} - \epsilon_{21})$ – величини деформацій відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після термічної усадки від 343 К до 298 К;

$\epsilon_{13}, \epsilon_{23}$ – сумарні величини деформацій відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після термічної усадки композиту під час 1-го термоудару від 298 К до 303 К і витримки 1 год. за 303 К;

$\epsilon_{33}=(\epsilon_{13}-\epsilon_{12})=(\epsilon_{23}-\epsilon_{22})$ – величина додаткової деформації від термічної усадки композиту під час 1-го термоудару від 298 К до 303 К і витримки 1 год. за 303 К;

$(\epsilon_{33}+\epsilon_{34})$ – величини приросту деформації у композиті під час 2-го термоудару від 203 К до 343 К відносно лінії O_3 ;

$\epsilon_{14}, \epsilon_{24}$ – величини залишкових деформацій у композиті відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після 2-го термоудару від 203 К до 343 К;

$(\epsilon_{34}+\epsilon_{35})$ – величини приросту деформації у композиті під час 3-го термоудару від 343 К до 203 К відносно лінії O_3 ;

$\epsilon_{15}, \epsilon_{25}$ – величини залишкових деформацій у композиті відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після 3-го год. термоудару від 343 К до 203 К;

ϵ_{36} – величини приросту деформації у композиті під час 4-го термоудару від 203 К до 298 К відносно лінії O_3 ;

$\epsilon_{16}, \epsilon_{26}$ – величини залишкових деформацій у композиті відносно ліній O_1 і O_2 відповідно після 4-го термоудару від 203 К до 298 К.

4. Довірчі інтервали (точність результату) з довірчою ймовірністю (надійність результату) $p=1-\alpha=0,95$ (де $\alpha=0,05$ – рівень значущості знайдених довірчих інтервалів) для генеральних характеристик: генеральної сукупності значень випадкової величини (y) [математичного сподівання (a_y); генеральної дисперсії (σ_y^2); генерального середньоквадратичного відхилення (σ_y)], які розраховали за вибірковими характеристиками [вибіркової середньоарифметичної (\bar{y}); вибіркової дисперсії (S_y^2); вибірковим середньоквадратичним відхиленням (S_y)] за формулами [57-61]:

а) для математичного сподівання:

$$P\left[\left(\bar{y}-\frac{S_y \cdot t_T}{\sqrt{N}}\right) \leq a_y < \left(\bar{y}+\frac{S_y \cdot t_T}{\sqrt{N}}\right)\right] = 1-\alpha = 0,95, \quad (1)$$

де $t_T\{q=(1-\alpha/2)=0,975; f_1=N-2=9-2=7\}=2,365$ [58] – табличне (теоретичне) значення критерія Стьюдента;

f_1 – число ступенів вільностей;
 $N=9$ – число результатів виборки;

б) для генеральної дисперсії:

• за Z – функцією [57-61]:

$$P\left[\left(Z_1^2 \cdot S_y^2 \frac{f_2}{f_2+1}\right) \leq \sigma_y^2 < \left(Z_2^2 \cdot S_y^2 \frac{f_2}{f_2+1}\right)\right] = 1-\alpha = 0,95, \quad (2)$$

де $Z_1, Z_2\{p=(1-\alpha)=0,95; N=9\}$ [60]: ($Z_1=0,675; Z_2=1,916$ [60];
 $f_2=N-1=8$;

• за критерієм Пірсона χ_T^2 :

$$P\left[\left(\frac{f_2 \cdot S_y^2}{\chi_T^2\{q_1; f_2\}}\right) \leq \sigma_y^2 < \left(\frac{f_2 \cdot S_y^2}{\chi_T^2\{q_2; f_2\}}\right)\right] = 1-\alpha = 0,95, \quad (3)$$

де χ_T^2 – табличне теоретичне значення критерію Пірсона для q_1 (або q_2) і f_2 ;

$q_1=1-\alpha/2=0,975$;

$q_2=1-q_1=\alpha/2=0,025$;

$f_2=N-1=9-1=8$;

$\chi_T^2\{q_1=0,975; f_2=8\}=17,53$ [58];

$\chi_T^2\{q_2=0,025; f_2=8\}=2,18$ [58];

в) для генерального середньоквадратичного відхилення:

• за Z – функцією [57-61]:

$$P\left[\left(Z_1 \cdot S_y \sqrt{\frac{f_2}{f_2+1}}\right) \leq \sigma_y < \left(Z_2 \cdot S_y \sqrt{\frac{f_2}{f_2+1}}\right)\right] = 1-\alpha = 0,95; \quad (4)$$

• за критерієм χ_T^2 :

$$P\left[\left(S_y \sqrt{\frac{f_2}{\chi_T^2\{q_1; f_2\}}}\right) \leq \sigma_y < \left(S_y \sqrt{\frac{f_2}{\chi_T^2\{q_2; f_2\}}}\right)\right] = 1-\alpha = 0,95. \quad (5)$$

На цих же модульних комірках гідростатичним методом визначали величини внутрішніх напруг (p [МПа]) епоксидних композитів.

Удосконалений метод також дозволяє розрахувати і величини внутрішніх напруг (p [МПа]). Перевірка 9-ти результатів досліджень окремих спостережень за критерієм ω^2 [57-61] показали, що їх розсіяння підпорядковано нормальному закону розподілу Гавса з ймовірністю 0,95. Для вибраних композитів також були проведені статистичні оцінки для відомого методу визначення деформацій [34].

5. Результати статистичного набору експериментальних даних ($N=9$) величин деформацій епоксидних композитів ЕЗК-25, ЕБС-5, ЕБС-5М під час твердіння та термоударів за розробленим та відомим [34] методами приведені у табл. 9, 10.

Як видно з табл. 9, розробленим та удосконаленим новим методом фіксуються більші величини деформацій (ϵ) відповідно механічного напруження композитів під час хімічної (11,56-27,00 в.о.), так і термічної (25,22-52,22 в.о.) усадок, ніж відомим методом [34] під час хімічної усадки (7,00-12,00 в.о.) та під час термічної усадки (3,60-10,25 в.о.). Коефіцієнти варіацій (γ) деформацій склали: від 33,85 до 111,6% – для відомого методу [34] та від 15,27 до 30,54% – для удосконаленого нового методу під час хімічної усадки за 343 К; від 56,73 до 58,93% – для відомого [34] та 5,96 до 11,20% – для удосконаленого нового методу під час термічної усадки від 343 до 298К після твердіння. При цьому для розробленого методу механічне напруження (P) складало від 7,5 до 16,2 МПа – під час хімічної усадки та 17,4 до 32,0 МПа – під час термоусадки після твердіння.

Таблиця 9

Статистичний набір експериментальних даних (N=9) величин деформацій (ϵ) (тензодавач ПКБ 10-100) та внутрішнього механічного напруження (P) під час твердіння за 343К епоксидних композицій (табл. 3) та наступного термоудару на композит від 343 до 298 К за тензометричними дослідженнями за розробленим удосконаленим новим та відомим [34] методами

Термічний вплив та статистичні характеристики	Величина деформації					
	Епоксидна композиція					
	ЕЗК-25		ЕБС-5		ЕБС-5М	
	Метод		Метод		Метод	
	відомий	розроблений	відомий	розроблений	відомий	розроблений
1. Твердіння (хімічна усадка) за 343 К композиції:						
$\bar{\epsilon}$, в.о.	10,25	27,00	3,60	11,56	8,70	16,89
S_{ϵ}^2 (в.о.) ²	96,74	17,00	16,14	5,02	8,67	26,61
S_{ϵ} , в.о.	9,84	4,12	4,02	2,24	2,94	5,16
γ_{ϵ} , %	96,00	15,27	111,6	19,38	33,85	30,54
$\pm\Delta\epsilon$, в.о.	7,75	3,25	3,17	1,77	2,32	4,07
$\Delta S_{\epsilon}^2(Z)$, (в.о.) ² :						
min	39,18	6,89	6,54	2,03	3,51	10,78
max	315,68	55,47	52,67	16,38	28,29	86,83
$\Delta S_{\epsilon}^2(\chi^2)$, (в.о.) ² :						
min	44,11	7,75	7,36	2,30	3,95	12,13
max	355,04	62,39	59,23	18,42	31,82	97,66
$\Delta S_{\epsilon}(Z)$, в.о.:						
min	6,26	2,62	2,56	1,43	1,87	3,28
max	17,77	7,44	7,26	4,05	5,31	9,32
$\Delta S_{\epsilon}(\chi^2)$, в.о.:						
min	6,65	2,78	2,72	1,51	1,99	3,49
max	18,85	7,89	7,70	4,29	5,63	9,89
P, МПа	-	16,2	-	7,5	-	12,3
$\pm\Delta P$, МПа	-	1,95	-	1,15	-	2,96
2. Термічна усадка під час твердіння від 343 до 298 К (залишкова деформація за 298 К):						
$\bar{\epsilon}$, в.о.	11,60	52,22	7,50	25,22	12,00	34,22
S_{ϵ}^2 (в.о.) ²	44,69	9,70	18,10	7,45	50,00	14,70
S_{ϵ} , в.о.	6,69	3,12	4,25	2,73	7,07	3,83
γ_{ϵ} , %	57,63	5,96	56,73	10,82	58,93	11,20
$\pm\Delta\epsilon$, в.о.	5,27	2,46	3,35	2,15	5,57	3,02
$\Delta S_{\epsilon}^2(Z)$, (в.о.) ² :						
min	18,10	3,93	7,33	3,02	20,25	5,95
max	145,82	31,65	59,06	24,31	163,15	47,97
$\Delta S_{\epsilon}^2(\chi^2)$, (в.о.) ² :						
min	20,38	4,42	8,25	3,40	22,80	6,70
max	164,01	35,60	66,43	27,34	183,50	53,95
$\Delta S_{\epsilon}(Z)$, в.о.:						
min	4,25	1,98	2,70	1,74	4,50	2,44
max	12,08	5,64	7,68	4,93	12,77	6,92
$\Delta S_{\epsilon}(\chi^2)$, в.о.:						
min	4,52	2,11	2,87	1,84	4,78	2,59
max	12,82	5,98	8,14	5,23	13,54	7,34
P, МПа	-	32,00	-	17,40	-	25,00
$\pm\Delta P$, МПа	-	1,51	-	1,49	-	2,21

Таблиця 10

Статистичний набір експериментальних даних (N=9) величин деформацій (ϵ) (тензодавач ПКБ 10-100) та внутрішнього механічного напруження (P) під час термоударів на епоксидні композити (табл. 3): від 298 до 203 К (1-й термоудар); від 203 до 343 К (2-й термоудар); від 343 до 203 К (3-й термоудар); від 203 до 298 К (4-й термоудар) за тензометричними дослідженнями за розробленим удосконаленим новим методом

Термічний вплив та статистичні характеристики	Величина деформації					
	Епоксидний композит					
	ЕЗК-25	ЕБС-5	ЕБС-5М	ЕЗК-25	ЕБС-5	ЕБС-5М
	Розроблений метод			Розроблений метод		
	1-й термоудар від 298 до 203 К:			2-й термоудар від 203 до 343 К:		
$\bar{\epsilon}$, в.о.	78,89	34,11	43,00	25,44	14,78	22,44
S_{ϵ}^2 (в.о.) ²	12,36	13,61	13,25	15,02	4,70	14,52
S_{ϵ} , в.о.	3,52	3,69	3,64	3,88	2,17	3,81
γ_{ϵ} , %	4,46	10,82	8,47	15,23	14,67	16,98
$\pm\Delta\epsilon$, в.о.	2,77	2,91	2,87	3,06	1,71	3,00
$\Delta S_{\epsilon}^2(Z)$, (в.о.) ² :						
min	5,02	5,51	5,37	6,08	1,90	5,88
max	40,33	44,41	43,24	49,01	15,34	47,38
$\Delta S_{\epsilon}^2(\chi^2)$, (в.о.) ² :						
min	5,64	6,21	6,04	6,85	2,14	6,62
max	45,36	49,95	48,63	55,12	17,25	53,29
$\Delta S_{\epsilon}(Z)$, в.о.:						
min	2,24	2,35	2,32	2,47	1,38	2,42
max	6,36	6,66	6,57	7,01	3,92	6,88
$\Delta S_{\epsilon}(\chi^2)$, в.о.:						
min	2,38	2,49	2,46	2,62	1,47	2,57
max	6,74	7,07	6,97	7,43	4,16	7,30
P, МПа	48,1	23,7	31,4	15,3	9,8	16,4
$\pm\Delta P$, МПа	1,69	2,02	2,10	1,84	1,13	2,20
	3-й термоудар від 343 до 203 К:			4-й термоудар від 203 до 298 К:		
$\bar{\epsilon}$, в.о.	80,78	35,78	45,78	55,11	25,33	35,56
S_{ϵ}^2 (в.о.) ²	19,20	16,45	26,20	17,86	14,62	19,77
S_{ϵ} , в.о.	4,38	4,06	5,12	4,23	3,82	4,45
γ_{ϵ} , %	5,42	11,34	11,18	7,67	15,10	12,50
$\pm\Delta\epsilon$, в.о.	3,45	3,20	4,04	3,33	3,01	3,51
$\Delta S_{\epsilon}^2(Z)$, (в.о.) ² :						
min	7,78	6,66	10,61	7,23	5,92	8,01
max	62,65	53,68	85,49	58,28	47,71	64,51
$\Delta S_{\epsilon}^2(\chi^2)$, (в.о.) ² :						
min	8,76	7,50	11,95	8,14	6,67	9,02
max	70,46	60,37	96,15	65,55	53,66	72,56
$\Delta S_{\epsilon}(Z)$, в.о.:						
min	2,79	2,58	3,26	2,69	2,43	2,83
max	7,91	7,33	9,84	7,64	6,90	8,04
$\Delta S_{\epsilon}(\chi^2)$, в.о.:						
min	2,96	2,74	3,46	2,86	2,58	3,01
max	8,39	7,78	9,81	8,10	7,32	8,52
P, МПа	49,3	24,9	34,6	33,6	17,4	26,0
$\pm\Delta P$, МПа	2,11	2,23	3,05	2,03	2,07	2,56

Для удосконаленого нового методу визначаються більш вузькі довірчі інтервали: (1,77-4,07 в.о.) – під час твердіння композиції (хімічної усадки) та (2,15-3,02 в.о.) – під час термічної усадки композиту після твердіння композиції, ніж для відомого методу [34]: (2,32-7,75 в.о.) – під час хімічної усадки та (3,35-5,57 в.о.) – під час термічної усадки при твердінні композиції. Для удосконаленого нового методу коефіцієнти варіації деформацій композиту під час жорстких термоударів становили (табл. 10) при переході:

- від 298 до 203К – 4,46-10,82%;
- від 203 до 343К – 14,67-16,98%;
- від 343 до 203 К – 5,42-11,34%;
- від 343 до 298 К – 7,67-15,10%.

При цьому величини напружень (P) в композитах під час термоударів становили (табл. 10) при переході:

- від 298 до 203 К – 23,7-48,1 МПа;
- від 203 до 343 К – 9,8-16,4 МПа;
- від 343 до 203 К – 24,9-49,3 МПа;
- від 343 до 298 К – 17,4-33,6 МПа.

4.2. Кореляційний аналіз.

1. **Результати експерименту** (табл. 9 і 10) були виділені в окремий масив інформації (табл. 11)

і піддані кореляційному аналізу [57-61] зв'язків між величиною деформації ($\bar{\varepsilon}$) та механічних напружень (\bar{P}) і між величинами довірчого інтервалу деформації ($|\Delta\varepsilon|$) та довірчого інтервалу механічного напруження ($|\Delta P|$) епоксидних композитів ЕКЗ-25, ЕБС-5, ЕБС-5М [за результатами, які отримані під час випробувань композитів за удосконаленим новим методом].

З цією метою висували: **нульову гіпотезу:**

$$H_0 : \rho = 0$$

$$\uparrow$$

$$r_p \neq 0$$

(статистично значимий нелінійний зв'язок), де ρ – генеральний та r_p – вибірковий коефіцієнти кореляції, а також висували **альтернативну (щодо H_0) гіпотезу:**

$$H_1 : \rho \neq 0$$

$$\uparrow$$

$$r_p \neq 0$$

(статистично значимий лінійний зв'язок).

Під час кореляційного аналізу розраховували вибірковий коефіцієнт кореляції $|r_p|$ (N=18) та визначали його значущість (з рівнями значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$): де N – кількість варіацій, визначаючи прийняття H_0 або H_1 за:

Таблиця 11

Вихідні дані масиву інформації (табл. 9 і 10) для кореляційного аналізу

i	$\bar{\varepsilon}$, в.о.	P, МПа	$ \Delta\varepsilon $, в.о.	$ \Delta P $, МПа
	x_{1i}	y_{1i}	x_{2i}	y_{2i}
1	27,00	16,2	3,25	1,95
2	11,56	7,5	1,77	1,15
3	16,89	12,3	4,07	2,96
4	52,22	32,0	2,46	1,51
5	25,22	17,4	2,15	1,49
6	34,22	25,0	3,02	2,21
7	78,89	48,1	2,77	1,69
8	34,11	23,7	2,91	2,02
9	43,00	31,4	2,87	2,10
10	25,44	15,3	3,06	1,84
11	14,78	9,8	1,71	1,13
12	22,44	16,4	3,00	2,20
13	80,78	49,3	3,45	2,11
14	35,78	24,9	3,20	2,23
15	45,78	34,6	4,04	3,05
16	55,11	33,6	3,33	2,03
17	25,33	17,4	3,01	2,07
18	35,56	26,0	3,51	2,56

• за критичним коефіцієнтом кореляції для $\alpha=0,05$ $r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,975$; число ступенів вільностей $f=N-2=18-2=16\}=0,4683$ та для $\alpha=0,01$ $r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,995$; $f=16\}=0,5897$ [58]. Порівнюючи $|r_p|$ з $r_{кр}$, визначали при цьому ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}}, \quad (6)$$

а ступінь нелінійності кореляційного зв'язку – за співвідношеннями:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|}; \quad (7)$$

• за теоретичним значенням **t-критерію Стьюдента** для $\alpha=0,05$ $t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,975$; $f=N-2=16\}=2,120$; для $\alpha=0,01$ $t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,995$; $f=N-2=16\}=2,921$ [58], розраховуючи статистику t_p [57]:

$$|t_p| = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{N-2}, \quad (8)$$

і, порівнюючи $|t_p|$ з t_T , визначали ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_T}, \quad (9)$$

а ступінь нелінійності кореляційного зв'язку – за співвідношеннями:

$$\xi_2(t) = \frac{t_T}{|t_p|}; \quad (10)$$

• за функцією перетворення **Фішера**, розраховуючи з статистику [57]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r_p}{1-r_p} \right), \quad (11)$$

та середнє квадратичне відхилення з [57]:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,2582. \quad (12)$$

Порівнюючи $|z_p|$ зі стандартом у вигляді добутку для $\alpha=0,05$ ($\sigma_z \cdot z_T\{q=1-(\alpha/2)=0,975\}=0,5061$; де $z_T\{q=0,975\}=1,96$ (квантиль нормованого нормального розподілу), а для $\alpha=0,01$ ($\sigma_z \cdot z_T\{q=1-(\alpha/2)=0,995\}=0,6662$, де $z_T\{q=0,995\}=2,58$ [57]; визначали ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}, \quad (13)$$

а ступінь нелінійності кореляційного зв'язку – за співвідношеннями:

$$\xi_2(z) = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z_p|}. \quad (14)$$

2. Результати розрахунків за табл. 11 коефіцієнтів кореляції та ступенів лінійності та нелінійності кореляційних зв'язків зведені в табл. 12.

Таблиця 12

Результати кореляційного аналізу співвідношень $\bar{\varepsilon} \sim \bar{P}$ та $\Delta\varepsilon \sim \Delta P$ за ймовірностями $p_1=0,95$ та $p_2=0,99$ та рівнями значущості $\alpha_1=0,05$ та $\alpha_2=0,01$ відповідно

Розрахункові та табличні значення величин	Кореляційний зв'язок			
	$\bar{\varepsilon} \sim \bar{P}$		$\Delta\varepsilon \sim \Delta P$	
	Рівень значущості			
	$\alpha_1=0,05$	$\alpha_2=0,01$	$\alpha_1=0,05$	$\alpha_2=0,01$
Розрахунковий вибіркового коефіцієнт кореляції (r_p)	0,9850	0,9850	0,9444	0,9444
Табличне критичне значення коефіцієнт кореляції ($r_{кр}$)	0,4683	0,5897	0,4683	0,5897
Ступінь лінійності за $\xi_1(r)$	2,1034	1,6703	2,0167	1,6015
Ступінь нелінійності за $\xi_2(r)$	0,4754	0,5987	0,4959	0,6244
Розрахункова статистика Стьюдента (t_p)	22,833	22,833	11,489	11,489
Теоретичне (табличне) значення критерія Стьюдента (t_T)	2,120	2,921	2,120	2,921
Ступінь лінійності за $\xi_1(t)$	10,771	7,817	5,419	3,933
Ступінь нелінійності за $\xi_2(t)$	0,093	0,128	0,185	0,254
Розрахункова Z-статистика Фішера (Z_p)	2,4427	2,4427	1,7773	1,7773
Середнє квадратичне відхилення функції $Z(\sigma_z)$	0,2582	0,2582	0,2582	0,2582
Квантиль нормованого нормального розподілу (Z_T)	1,96	2,58	1,96	2,58
Добуток ($\sigma_z \cdot Z_T$)	0,5061	0,6662	0,5061	0,6662
Ступінь лінійності за Z_1	4,827	3,667	3,512	4,668
Ступінь нелінійності за Z_1	0,207	0,273	0,285	0,375

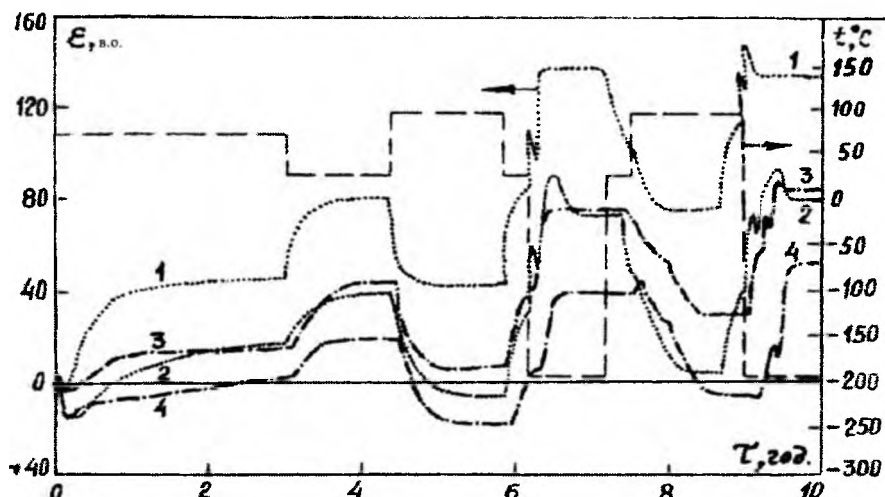


Рис. 6. Кінетика деформацій епоксидних композитів ЕЗК-25 (1,3) та ЕБС-5 (2,4) під час твердіння та в жорстких режимах термоударів під час використання тензодавачів (2ФКПА 10-100ГВ (1,2) і ФКПД 5-200ГВ. Крискована лінія – програма температур.

Як видно з табл. 12 між деформацією ($\bar{\epsilon}$) та напруженням (\bar{P}) в епоксидних композитах під час твердіння (хімічної та термічної усадок) та термоударах існує з ймовірністю 95% надійний лінійний зв'язок (за критичним коефіцієнтом кореляції) із ступенем лінійності: 2,1034 та із залишковою нелінійністю 0,4754 та з ймовірністю 99% із ступенем лінійності 1,6703 (за критичним коефіцієнтом кореляції) та із залишками нелінійності 0,5987.

Аналогічно існує надійний лінійний зв'язок між цими ж величинами з ймовірністю 95% (за критерієм Стьюдента) із ступенем лінійності 10,771 та залишками нелінійності 0,093 та з ймовірністю 99% із ступенем лінійності 7,817 та залишками нелінійності 0,128.

Аналогічно існує надійний лінійний зв'язок між цими ж величинами з ймовірністю 95% (за Z-статистикою Фішера) із ступенем лінійності 4,827 та залишками нелінійності 0,207 та з ймовірністю 99% із ступенем лінійності 3,667 та залишками нелінійності 0,273.

Аналогічні висновки стосуються й надійного лінійного зв'язку між довірчими інтервалами деформацій ($\Delta\epsilon$) та довірчими інтервалами напружень (ΔP).

4.3. Деформаційні властивості епоксидних композитів під час жорстких термоударів.

Досліджували кінетику деформацій епоксидних композитів ЕЗК-25, ЕБС-5 і ЕБС-5М під час твердіння за 343 К (+70°C) (хімічну і залишкову термічну деформації за 298 К (+25°C) та жорстких термоударів від 298 К (+25°C) до 368 К (+95°C) (I-ий термоудар); від 368 К (+95°C) до 77 К (-196°C) (II-ий термоудар); від 77 К (-196°C) до 368 К (+95°C) (III-ий термоудар); від 368 К (+95°C) до 77 К (-196°C) (IV-ий термоудар) (рис. 6). Перед термоударами композити витримували 48 год. за 298 К (+25°C). При зміні режиму від 368 К (+95°C) до 77 К (-196°C) модуль з композитом витримували 15 хв. за температури 298 К. Використовували 2

типа тензодавачів: 1) з базою 5 мм і електричним опором 200 Ом (2ФКПД 5-200ГВ); 2) з базою 10мм і електричним опором 100 Ом (2ФКПА 10-100ГВ).

Тепловий режим 343 К, 298 К, 368 К підтримували у водяному термостаті, занурюючи модуль разом зі склянкою у воду (фактично модуль знаходиться в атмосфері). Після прогріву за 368 К модуль занурювали у рідкий азот 77 К. Контакт модуля з рідким азотом був безпосередній, рівень азоту був на 30-40 мм вищим верхньої крайки модуля.

Результати дослідження показані на рис. 6. Як видно з рис. 6, тензодавач з більшою базою і меншим електричним опором фіксує більш високі рівні деформацій і, що особливо, більші амплітуди коливань деформацій під час жорстких термоударів на епоксидні компаунди, при цьому наявно виявлена суттєва різниця між епоксидними компаундами ЕЗК-25 та ЕБС-5.

Висновки

1. Дано опис удосконаленому новому методу та методології тензометричних досліджень напруженого стану за допомогою вимірювання деформацій в епоксидних композиціях під час хімічної та термічної усадок та жорстких термоударів.

2. За результатами дослідження деформаційного і напруженого стану трьох композитів за відомим та удосконаленим новим методами та методологіями показано, що новим методом фіксується більш високі рівні деформацій, ніж за відомим методом, окрім того ці результати є більш точними і надійними, а різниця між композитами більш суттєва.

3. Кореляційним аналізом за 3-ма критеріями та за двома рівнями значущості доведено наявність надійних лінійних зв'язків між абсолютними величинами деформацій та напруженням, а також між довірчими інтервалами для деформацій та напружень.

Література

1. И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров: Учебник. 2-е изд. (Химия, Москва, 1964).
2. Ф.Ф. Боечко, Хімія полімерів: Навчальний посібник (Радянська школа, Київ, 1965).
3. А.М. Шур, Высокомолекулярные соединения: Учебное пособие (Высш. шк., Москва, 1966).
4. И.Г. Жигун, В.А. Поляков, Свойства пространственно-армированных пластиков (Зинатне, Рига, 1978).
5. М.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев, Полимерные материалы: Справочник (Химия, Ленинград, 1982).
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак, Хімія та технологія полімерів: Підручник (Бескид Біт, Львів, 2006).
7. Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак, Хімія високомолекулярних сполук: Підручник (Вид-во Львів. Нац.ун-ту «Львівська політехніка», Львів, 2008).
8. К.И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение (Судостроение, Москва, 1960).
9. Энциклопедия полимеров в 3-х т. Под ред. В.А. Каргина, М.С. Акутина, Е.В. Вонского и др. (Сов. энциклопедия, Москва, Т.1. А – К, 1972; Т.2. Л-П, 1974; Т.3. П-Я, 1977).
10. Справочник по пластическим массам. В 2-х т. Под ред. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина (Химия, Москва, 1969).
11. Справочник по пластическим массам. В 2-х т. Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.Н. Сажина (Химия, Москва, 1975).
12. Г. Ли, К. Невил, Справочное руководство по эпоксидным смолам (Энергия, Москва, 1973).
13. А.М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы (Химия, Ленинград, 1962).
14. К.И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение (Химия, Ленинград, 1967).
15. J.R. Darby, J.L. Sears, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, N.Y., 10, 209 (1967).
16. С.А. Мау, Y. Tanaka, Epoxy resin. Chemistry and technology, N.Y., 12, 1973.
17. И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, Краткий справочник по химии (Наукова думка, Киев, 1987).
18. И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров. 3-е изд. (Химия, Москва, 1971).
19. В.Е. Гуль, Структура и механические свойства полимеров (Высш. шк., Москва, 1966).
20. Ю.С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров (Наукова думка, Киев, 1967).
21. А.А. Тагер, Физико-химия полимеров. 2-е изд. (Химия, Москва, 1968).
22. В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. (Высш. шк., Москва, 1972).
23. Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин, Реология полимеров (Химия, Москва, 1977).
24. Н.В. Михайлов, В.А. Шершнев, Т.А. Шарай и др., Основы физики и химии полимеров (Высш. шк., Москва, 1977).
25. Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов, Физика и механика полимеров (Высш. шк., Москва, 1983).
26. Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко, Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров (Наука, Москва, 1988).
27. Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель, Физическая химия полимеров (Химия, Ленинград, 1990).
28. І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький, Фізико-хімія полімерів (Нац. ун-т «Львівська політехніка», Львів, 2005).
29. Ф.Г. Фабуляк, С.В. Иванова, Л.Д. Масленникова, Полімерне матеріалознавство (Книж. Вид-во Нац. авіац. ун-ту, Київ, 2006).
30. В.В. Нижник, Т.Ю. Нижник, Фізична хімія полімерів, 2009.
31. Ю.В. Мигалина, О.П. Козар, Основы хімії та фізико-хімії полімерів (Кондор, Київ, 2010).
32. И.А. Мандзюк, Исследование условий возникновения внутренних напряжений в многокомпонентных эпоксидных системах с целью создания новых эпоксикомпозитов (Дис., к.т.н. за спец. 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений, Днепропет. химико-технол. ин-т, 1981).
33. Л. Третлоар, Физика упругости каучука (Иностр. л-ра, Москва, 1953).
34. А.И. Галушко, Внутренние напряжения в герметизирующих компаундах РЭА (Сов.радио, Москва, 1974).
35. Е.Б. Тростянская, А.М. Пойманов, Е.Ф. Носов, Высокомолекулярные соединения, (3), 612 (1973).
36. Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, В.А. Выпирайленко, Влияние природы наполнителя и модификации его поверхности на деформацию эпоксидных смол: Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
37. И.А. Мандзюк, Н.К. Мошинская, А.М. Каратаев, Совместное влияние пластификаторов и наполнителей на деформацию эпоксидных смол: Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
38. Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, 4-я республиканская конференция по ВМС (УкрНИИТИ, Киев, 1976), 34 с.

39. Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.Н. Романиков, Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента (Атомиздат, Москва, 1978).
40. Ю.М. Тарнопольский, Т.Я. Кинц, Методы статистических испытаний армированных пластиков (Химия, Москва, 1975).
41. Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, Пласт. массы, (8), 25 (1977).
42. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, Силиконы (Госхимиздат, Москва, 1960).
43. Р.Н. Милс, Ф.М. Льюис, Силиконы (Химия, Москва, 1964).
44. Ф.А. Галил-Оглы, А.С. Новиков, З.Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе (Химия, Москва, 1966).
45. А.А. Пашенко, Кремнийорганические покрытия холодного отверждения (Высш. шк., Киев, 1972).
46. А.В. Карлин, В.О. Рейхсфельд, Е.Г. Каганида и др., Химия и технология кремнийорганических эластомеров (Химия, Ленинград, 1973).
47. Состав демпфирующего покрытия: А.с. №50706707(СССР), С08L,83/04/Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, В.В. Нестер и др. – Заявка №2056702; заявлено 23.08.74; опубл. 25.03.76. Бюл.№11.
48. Состав для покрытия на основе низкомолекулярного гидроксилсодержащего диметилсилоксанового каучука: А.с.№525731 (СССР), МКИ С08L 8304; С09К, 3/20/ Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, А.С. Чиркина, В.В. Нестер. – Заявка №2123499; заявлено 14.03.76; опубл. 25.08.76. Бюл.№31.
49. Композиция для получения пенопласта: А.с.№640552 (СССР), МКИ С08J, 9/10; С08L, 63/02; / Г.А. Сиренко, И.А. Мандзюк, Н.К. Мошинская, А.С. Чиркина. – Заявка №2455477; Заявлено 22.02.77; Опубл. 10.09.78.
50. И.А. Мандзюк, Г.А. Сиренко, А.С. Чиркина, Н.И. Базюк, Влияние кремнийорганических гидкостей и органоаеросилов на демпфирующие свойства силоксанового каучука: Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
51. Л.И. Зотов, Л.Н. Седов, Пластические массы, (8), 68 (1968).
52. О.Е. Ольховик, Пластические массы (9), 68 (1969).
53. Б.И. Бахтин, Вопросы радиотехники. Сер. Технология производства и оборудования, (1), 10 (1972).
54. И.А. Мандзюк, В.Р. Нестер, В.П. Кравченко, Новая методика тензометрического измерения деформаций эпоксидных компаундов: Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняске, Кишинеу, 1975).
55. Г.О. Сиренко, И.А. Мандзюк, Т.В. Шрам, Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника, Сер. Хімія, (II), 115 (2002).
56. А.с.№270316 (СССР), МКИ 601, 1/22.
57. М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).
58. П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
59. Дж. Бендат, А. Пирсол, Измерение и анализ случайных процессов (Мир, Москва, 1971).
60. Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.Н. Романиков, Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента (Атомиздат, Москва, 1978).
61. В.Б. Тихомиров, Планирование и анализ эксперимента (при проведение исследований в легкой и текстильной промышленности) (Легкая индустрия, Москва, 1974).
62. Ю.М. Кобельчук, Исследование в области синтеза и применения новых активных разбавителей эпоксидных смол (Автореф. канд. дис., Днепропетровськ, ДХТИ, 1974).
63. К. Тиниус, Пластификаторы. Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Э.М.Левиной. Под ред. Е.Б.Тростянской (Химия, Москва, 1964).
64. Н.К. Мошинская, Н.И. Васильев, Н.М. Будинская, Известия высш. уч.заведений СССР: Химия и химическая технология, (1), 1964.
65. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, М.І. Мартинюк, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (4), 1064 (2012).
66. Смазочная композиция: А.с.1121285 (СССР), МКИ С10М1/18). Г.А.Сиренко. – Заявка №3500694/23.-04. – Заявлено 15.10.82. – Опубл. 30.10.84. – Бюл. №40, с.68.
67. Смазочная композиция: А.с.1167195 (СССР), МКИ С10М33/04); С10N30/06/Г.А.Сиренко.– Заявка №3500693/23.-04. – Заявлено 15.10.82. – Опубл. 15.07.85.– Бюл. №26, с.111.

Сиренко Геннадій Олександрович – заслуженний діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Мартинюк Марія Іванівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Мандзюк Ігор Андрійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології.