
Методи вимірювання і випробувань

Геннадій Сіренко, Ігор Мандзюк, Тарас Шрам

РОЗРОБКА МЕТОДУ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИЮЧИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ І КОМПАУНДІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Вступ

Компаунди на основі епоксидних смол широко застосовуються у різних галузях, наприклад, у техніці радіоелектронній промисловості для заливки і герметизації мікроелементів радіотехнічних схем електронних приладів, магнітом'яких матеріалів типу пермалоя и феррита, чутливих до механічних навантажень, тощо. Герметизація є ефективним засобом захисту від вологи, хімічно агресивних середовищ. Герметизація покращує електроізоляційні, механічні характеристики, підвищує надійність апаратури.

Все ж таки, в зв'язку із зростаючими потребами до надійності роботи приладів в широкому інтервалі температур від -70 до $+70^{\circ}\text{C}$ і навіть від -170 до $+200^{\circ}\text{C}$, відомі склади компаундів не можуть у достатній мірі задовольняти потрібні вимоги.

Твердіння епоксидних смол і компаундів на їх основі і наступна термоциклічна дія викликають залишкове напруження, яке сприяє або безпосередньо веде до розладу елементів мікромодулів, розтріскування компаунда і втрати ним герметизуючої або несучої здатності. У зв'язку з цим необхідно вивчення факторів, які визначають процес розладу елементів мікромодулів.

Величини залишкових напруг у значній мірі визначаються термічною усадкою зв'язуючого із зміною в широких межах його в'язкопружних властивостей. Розрізняють два типи залишкових напруг: мікроскопічні структурні, масштаб зміни яких визначається розміром частинок наповнювача, і макроскопічні, величина яких визначається розмірами конструкцій. Роль мікроскопічних напруг ще до кінця невивчена. Так внутрішні напруги, які визначені деформацією об'єму зв'язуючого, зв'язаного із зміною конфігурації макромолекул, на

властивості полімерних виробів впливають незначно. Крім того, мікроскопічні тріщини, що утворені за рахунок мікроскопічних напружень, зменшують опір композицій зсуву.

Внутрішні напруги можуть бути обумовлені як хімічною, так і термічною усадками. Залишкові напруги, що викликані хімічною усадкою, зв'язують з процесом утворення зшитої структури композиту, який супроводжується виникненням нових хімічних зв'язків і утворенням полімерних молекул, взаємне розміщення в яких відрізняється від розміщення молекул мономеру. При цьому відбувається зміна міжмолекулярної відстані в зв'язках, з чим змінюється об'єм 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 високоеластичного в стан скла, коли різко знижується швидкість релаксаційних процесів. При цьому в полімері виникає так звані "заморожені" напруження. Це особливо характерно для композитів, які експлуатуються при циклічних змінах температури.

Характерним являється те, що дослідники, які займаються питаннями визначення внутрішніх напруг, у більшості випадках ігнорують величинами залишкових напружень 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 напружень, викликаних хімічною усадкою, як буде показано надалі в роботі, для деяких композицій складала порядку 50% від нормальної величини термічних напружень.

Допускається, що руйнування елементів мікромодулів під дією напружень при твердінні і термоударах відбувається внаслідок послаблення поверхні елемента в результаті термомеханічної усадки в умовах достатньо великих термоефектів твердіння, а також хімічною дією компонентів компаунда. Враховуючи, що епоксидні смоли пластифікатори і затверджувачі за своєю природою є поверхнево-активними речовинами, їх дія на поверхню елементів призводить до пониження поверхневої міцності (ефект Ребіндера). Температури, які розвиваються в епоксидних композиціях, внаслідок високої екзотермічності процесу твердіння, в умовах ускладненого тепловідводу досягають величини 100 °С і вище.

Високі температури впливають на послаблення мікроелементів внаслідок підвищення густини дислокацій, дефектів структури, їх

розмноження від поверхні до об'єму при наступних термоударах.

Розробка надійного і точного методу оцінки деформаційних властивостей епоксидних компаундів є важливим науковим завданням.

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

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 в наслідок орієнтації й деформації ланцюгових макромолекул під дією механічних сил [1,с.5]. Дослідження внутрішніх напруг здійснюють на шліфах, вирізаних із готового виробу чи моделі.

Подвійне заломлення променів визначають або шляхом вимірювання показників заломлення за потрібними напрямками й обчислюють різницю цих показників, або безпосереднім вимірюванням різниці показників.

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

Консольний метод

На поверхню консольно закріпленої пластинки наноситься тонкий шар досліджуваної композиції. При твердінні відбувається усадка композиту, що призводить до спільної деформації консольної пластини й покриття. Виникаючи в покривному полімерному шарі композиту дотичні напруги розраховуються за величиною відхилення вільного кінця пластини. 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 композицій.

Метод магнітопружних давачів

В основу методу покладений ефект магнітопружності феромагнітних матеріалів, що проявляється у зміні магнітних властивостей під дією механічних навантажень [2,с.10]. 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 електричного опору котушки дроселя.

Метод дротяної тензометрії

Відомо декілька способів вимірювання внутрішніх напруг за допомогою тензодавачів опору. В одних випадках виготовляють спеціальні

малобазні тензодавачі, поміщаючи їх у спеціальні литі форми, які заливають терморективною смолою [3]. Таким чином отримують рідку об'ємну основу давача, що характеризується в'язкопружними властивостями затвердлої смоли. Застосування таких об'ємних давачів більш ніж сумнівне, оскільки необхідно знати залежність зміни в'язкопружних властивостей терморективної смоли від температури, величини зовнішнього навантаження й часу.

Отримав розповсюдження метод визначення контактного тиску [4, с. 3]. Модуль для вимірювання являє 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 сплаву Д16, чи довжиною 70 мм і товщиною стінок 0,7 мм із нержавіючої сталі. Модуль оточений ззовні шаром досліджуваної полімерної композиції заданої товщини, на внутрішню поверхню якого наклеєні дротяні давачі опору для вимірювання осьових і поверхневих деформацій. Тензодавачі наклеювали всією поверхнею на металевий циліндр за допомогою терморективного клею двохшаровим покриттям товщиною 0,02-0,08 мм. Для випробування підготовлюються два модулі з наклеєними тензодавачами - робочий й компенсаційний. Робочий модуль встановлюють у роз'ємну литтєву форму, яка виготовляється з металу чи скла, і заливають досліджуваною композицією. Активний тензодавач, наклеєний на робочий циліндр, і компенсаційний тензодавач, наклеєний на компенсаційний циліндр, збираються в напівміст. У вимірювальну схему входить також підсилювач (другий напівміст) і реєструючий прилад.

Литтєву форму з робочим і компенсаційним модулями поміщають у термостат чи криостат і фіксують деформацію робочого циліндру за зміною опору активного тензодавача. Температура компаунда визначають за допомогою термопар. Перед дослідом модуль тарують.

Як показали наші дослідження, величини фіксованих за цим методом деформацій у більшій мірі визначаються матеріалом, із якого виготовляються циліндри (табл. 1), точністю геометричного виготовлення циліндру, шорсткістю і дефектністю поверхні. Процес наклейки тензодавачів дуже трудомісткий і складний. Тому досягти ідентичності між різними циліндрами складно. У зв'язку з цим відхилення розбіжності у фіксованих деформаціях між двома парами циліндрів досягає великої величини, як при твердінні і наступній термічній усадці (табл. 1), так і при термоударах (табл. 2), що не дає можливості прослідкувати за кінетикою деформацій, а дає можливість лише фіксувати кінцеві результати. Разом з тим, модуль який містить робочий і компенсаційний

кільця, містить більш високі величини деформацій, ніж окремі кільця (табл.2).

Таблиця 1
Вплив матеріалу кільця на величину деформацій (контактного тиску), що фіксується при твердінні компаунда ЕЗК-25 (давач ПКБ 10-100)

Вид матеріалу кільця	Кільце	Величина деформації (відн.од.) при температурі	
		+70 ⁰ С(твердіння)	+25 ⁰ С(термічна усадка)
Скло	1	+8	-0,5
	2	+12	+2
Картон	1	+11	+16
	2	+9	+18
Алюмінієвий сплав Д-16	1	+4	+12
	2	+7	+15

Таблиця 2
Величина уявної деформації отвердженого компаунду, яка фіксується кільцями з алюмінієвого сплаву Д-16 з наклеєними тензодавачами ПКБ 10-100, при зміні температурного режиму при термоударах (за нульову прийнята лінія залишкової деформації при 25⁰С)

Об'єкт	Величина деформації (відн. од.) при зміні температури	
	від +25 до +70 ⁰ С	від +70 до +25 ⁰ С
1 кільце	+6,5	+1
2 кільце	-2,5	+1
модуль з робочим і компенсаційним кільцями	+17	+7

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

Контактні тиски являються результатом взаємного впливу твердого полімерного композиту і стороннього тіла (давача), яке вводиться до нього. Величина контактної тиску, яка визначається, залежить від геометричних розмірів і фізико-механічних констант давача чи модульного елемента [5, с. 612]. При цьому характер напруженого стану самого композиту при твердінні і термоударах залишається не виясненим.

У зв'язку з тим, що в останні роки створено значну кількість нових епоксидних компаундів [6, с. 153; 7, с. 199; 8, с. 992; 9, с. 5; 10, с. 5; 11, с. 3; 12, с. 209; 13, с. 12], у конструкторів виникли труднощі з вибором певного складу компаунда для тої чи іншої конструкції апаратури. Не завжди вибір компаунда лише за його електроізоляційними й фізико-механічними властивостями, наведеними в довідковій літературі, є вдалий. Тому виникла необхідність розробки єдиної уніфікованої методики оцінки внутрішніх напруг у епоксидних компаундах. Це дало б можливість визначати деформаційні властивості епоксидних компаундів за однією методикою, які є одні з основних показників працездатності компаунду при необхідних умовах експлуатації. Знаючи величину внутрішніх напруг у компаунді у визначеній ділянці температур, можна аналітично здійснити розрахунок величин контактних тисків для конструкції, виготовленої з будь-якого матеріалу та довільної геометричної форми.

Експериментальна частина

Розроблена установка і методика визначення деформаційних властивостей епоксидних компаундів, яка дозволила прослідкувати весь процес виникнення кінцевих напруг на протязі стадії твердіння і наступної циклічної зміни температури (термоударах).

Для розрахунку кінцевих напруг і оцінки ефективності демпфуючих властивостей покриттів і заливних компаундів недостатньо знати лише кінцеві значення деформації, а необхідно також прослідкувати за кінетикою деформації на протязі усього процесу твердіння компаунда і наступними термоциклічними змінами.

Здійснити подібну оцінку демпфуючих властивостей компаундів відомими методами [14, с. 68; 15, с. 68] мало ймовірно, так як унаслідок високої екзотермічності процесу твердіння епоксидного компаунду і його порівняно низького коефіцієнта теплопровідності, в масі компаунда температура неперервно змінюється за величиною і досягає значень порядку 120-200 °С при температурах твердіння 60-120 °С [8, с. 992].

З метою дослідження складнонапруженого стану епоксидних компаундів і отримання порівняльних характеристик різних демпфуючих покриттів, в [16, с. 42] запропонована установка і розроблена методика, які дозволяють прослідкувати за кінетикою деформації полімеру на протязі процесу твердіння і наступної циклічної зміни температури з використанням тензометричного методу.

У даній роботі приведений удосконалений метод [16, с. 42]

визначення деформацій в епоксидних компаундах.

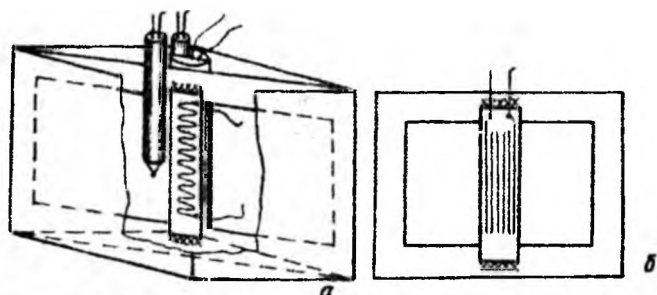


Рис. 1. Зовнішній вигляд зібраної комірки (а) і рамочки з "плаваючим" тензодавачем (б)

Основної активною частиною установки являється модуль у вигляді комірки (рис. 1), яка представляє собою паперовий стаканчик розмірами $35 \times 25 \times 25$ мм, по діагоналі якого встановлюється картонна рамочка товщиною 0,5 мм і шириною бокових смуг 5 мм. На бокові смуги рамочки наклеювалася за допомогою клею БФ-2 вузька кромка підкладки активного тензодавача так, що його робоча частина була "плаваючою". Компенсаційний тензодавач, що був поміщений в середину тонкостінної скляної ампули (у вигляді циліндрика діаметром 10 мм), був незакріплений або наклеєний на картонну смужку за допомогою клею БФ-2 (термообробку клею здійснювали 48 год. при $+70^{\circ}\text{C}$) і засипаний прокаленим при $900-1000^{\circ}\text{C}$ кварцовим піском КП-3, який не виявляє екзо- і ендоефектів у діапазоні дослідних температур від -200 до $+250^{\circ}\text{C}$. Ампула із компенсаційним тензодавачем була поміщена в кут стаканчика на відстані 5 мм від рамочки. Тим самим із підвищенням температури автоматично була компенсована зміна опору активного тензодавача. Це дозволяло правильно проводити оцінку швидкості наростання деформацій у момент екзотермічного розігріву компаунда, що твердіє. Для виготовлення модулю використовували тензодавачі з базою 5-20 мм і електричним опором 50-200 Ом. 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 давача, що відповідало реальному тілу - мікромодулю.

Для термостатування теплового поля застосовували термостат і

кріосгат. Комірку під'єднували до 8-канального підсилювача 8АГЧ-7М. Запис величин деформацій здійснювали на стрічку самопишучих потенціометрів КСП-4 і КСП-2-005.

На відстані 3 мм від обидвох давачів у центральній площині комірки і ампули закріплювалися термопари ХК (діаметр дроту 0,1мм) у чохлі з кераміки Al_2O_3 . Прямий і диференціальний запис величин температури здійснювали за допомогою самопишучих потенціометрів КСП-4 та КСП-2-005

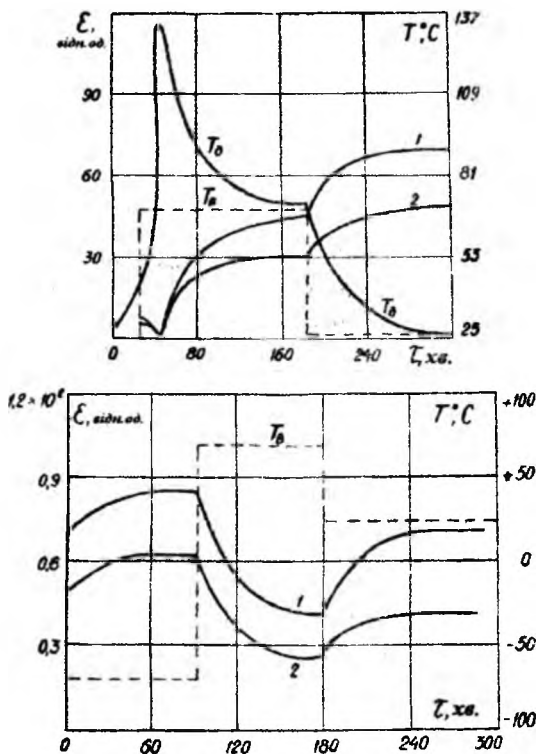


Рис. 2. Розвиток деформації в часі для епоксидного компаунда і демпфуючого покриття при твердінні компаунда і при термоударах:

1 – епоксидний компаунд ЕЗК-25, 2 – демпфуючий шар КЛТ-30 (для епоксидного компаунда ЕЗК-25); T_d – температура активного тензодавача; T_n – температура ванни (компенсаційного тензодавача)

Внутрішня поверхня паперового стаканчика, зовнішня поверхня скляної ампули, термопари і чохла та поверхня картонної рамочки були покриті демфуючим підшаром КЛТ-30 на основі низькомолекулярного гідроксиддиметилсилоксанового каучуку. Установка дозволяла отримувати надійні, добре відтворюванні результати з високою точністю порядку $0,5 \cdot 10^{-3}$ відн. од. деформації.

Таблиця 3

Склад досліджених компаундів

Компоненти	Склад компаунда, мас. ч.		
	ЕЗК-25	ЕБС-5	ЕБС-5М
Епоксидна смола ЕД-20	100	100	100
Пластифікатори:			
трикрезилфосфат	20	-	-
моногліцидиловий ефір			
оксидіарилметану	-	6,4	9,3
Наповнювачі:			
кварцовий пісок	40	-	-
слюда помелена	20	10,1	3,9
бентоніт	-	46,3	51,5
молібденіт високої			
чистоти МВЧ-1		1,0	1,0
Затверджувач:			
поліетиленполіамін	14,0	14,0	14,0

Для дослідження деформацій використали компаунд старого покоління ЕЗК-25 та компаунди нового покоління ЕБС-5 і ЕБС-5М (табл. 3). Для дослідження демфуючих властивостей проміжного шару між елементом мікросхеми і епоксидним компаундом, що усаджуються при твердінні та термоударах, прийняли модель, у якій активний тензодавач виконує роль елемента мікросхеми, на який було нанесено покриття КЛТ-30 такого складу: 100 мас. ч. низькомолекулярного гідроксиддиметилсилоксанового каучуку + 1,7 мас. ч. TiO_2 (наповнювач) + 2,8 мас. ч. метилацетоксилан (каталізатор твердіння).

Результати та обговорення

Матеріал несучого елемента (рамочки), на який наклеєний тензодавач, вибраний на основі визначення деформацій епоксидних

компаундів ЕЗК-25 та ЕБС-5М при твердінні (табл. 4) і термоударах (табл. 5). Як видно з табл. 4 і 5, тензодавач на несучому елементі з картону фіксує більші величини деформацій і більш чутливий до типу компаундів.

Дані табл. 6 і 7 показують на величини уявної деформації (без дії компаунда при усадці), обумовленої температурними змінами опору тензодавача. Попередньо тензосхема була збалансована зовнішнім опором при 25⁰С (давач 2ФКПД 5-100 ГВ). Ці дані показують на автоматичну компенсацію другим тензодавачем зміни опору від температурного приросту активного давача.

Характерні криві розвитку деформацій епоксидного компаунда ЕЗК-25 і деформацій демфуючого покриття КЛТ-30 від хімічної і термічної усадки епоксидного компаунда ЕКЗ-25 та температури екзофектів показані на рис. 2.

Таблиця 4

Вплив матеріалу несучого елемента (рамочки) розробленого модуля на визначення величини деформацій (відн. од.) епоксидних компаундів ЕЗК-25 та ЕБС-5М при твердіння (тензодавач ПКБ 10-100)

Несучий елемент	Компаунд	Деформації (відн. од.) при температурі		Різниця між абсолютними величинами деформацій (відн. од.) двох компаундів	
		+70 ⁰ С	+25 ⁰ С	+70 ⁰ С	+25 ⁰ С
Рамочка з картону (товщина 0,5 мм)	ЕЗК-25	+27	+52	9	20
	ЕБС-5М	+18	+32		
Рамочка склотекстолітова (товщина 0,8 мм)	ЕЗК-25	+3	+25	4	11
	ЕБС-5М	-7	+14		
Рамочка металева (сталь Ст. 3) товщиною 0,5мм	ЕЗК-25	-6	+13	2	1
	ЕБС-5М	-4	+12		

Різні схеми наклейки давача (рис. 3) і розміщення рамочки в комірці відносно вертикальної осі симетрії дозволяли моделювати процес деформації елементів мікромодулів (реальне тіло), а зі складного напруженого стану всього епоксидного компаунда виділити лише ті види деформацій, які обумовлені силами, що виявляють при даному розміщенню давача основну дію. Надалі приведені результати для схеми III.

Таблиця 5

Вплив матеріала несучого елемента (рамочки) розробленого модуля на визначення величини деформацій (відн. од.) епоксидних компаундів ЕЗК-25 та ЕБС-5М при термоударах (тензодавач ПКБ 10-100)

Несучий елемент	Компаунд	Деформації (відн. од.) при зміні температури				Різниця між абсолютними величинами деформацій двох компаундів програма			
		+25 ⁰ С	-70 ⁰ С	+70 ⁰ С	-70 ⁰ С	I	II	III	IV
		→ -70 ⁰ С I	→ +70 ⁰ С II	→ -70 ⁰ С III	→ +25 ⁰ С 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 склотекстолітова (товщина 0,8 мм)	ЕЗК-25	+14	-9	+23	+19	1	4	5	6
	ЕБС-5М	+13	+13	+18	+13				

Залежність фіксованих величин деформації від різних схем наклею давача і різного положення рамочки в литтєвій формі (рис. 3) наведена в табл. 8.

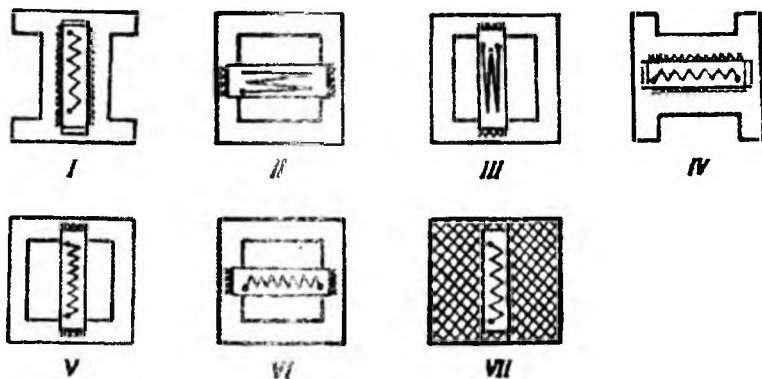


Рис. 3. Схема наклею й розміщення давачів при визначенні складного напруженого стану епоксидного компаунда ЕЗК-25

Таблиця 6
Величини уявної деформації, обумовленої температурними змінами опору тензодавача (без компаунда) при попередньому балансу тензосхеми зовнішнім опором при 25^oC

Варіант	Температура випробувань	
	+70 ^o C	+25 ^o C
Активний тензодавач (без компенсаційного тензодавача)	-8	0
Компенсаційний тензодавач (без квіткового тензодавача) в ампулі, що заповнена алюмінієвою пудрою	+9	0
Теж саме з кварцовим піском	+11	0
Активний+компенсаційний тензодавачі (ампули заповнені алюмінієвою пудрою)	+0,5	0,5

Таблиця 7
Величина розбалансу між активним і компенсаційним тензодавачами при різних способах фіксації компенсаційного тензодавача в розробленому модулі (без заливки епоксидним компаундом)

Спосіб кріплення компенсаційного тензодавача	Величини розбалансу при температурі	
	+70 ^o C	+25 ^o C
Скляна ампула, що заповнена повітрям; фіксація тензодавача верхньою крайкою у пробці	-4	0
Скляна ампула, що заповнена кварцовим піском; фіксація тензодавача – теж саме	+1 +0,5	0 +0,5
Скляна ампула заповнена алюмінієвою пудрою	+0,5	+0,5
Скляна ампула, що заповнена кварцовим піском; наклейка тензодавача на стрічку з картону		

Таблиця 8

Вплив просторового розміщення датчиків (рис. 3) на величину деформацій епоксидного компаунда ЕЗК-25

Номер позиції на рис 3	Величина деформації (відн. од.) при температурах	
	+70 ⁰ С	+25 ⁰ С
I	26	63
II	10	50
III	29	46
IV	4	18
V	9	23
VI	2	11
VII	0	18

Табл. 8 дає наочне уявлення про вплив схеми наклепки датчиків і про їх просторове розміщення на зафіксовану величину деформації епоксидного компаунда при твердінні.

Диференціальний запис температури при твердінні компаунда ЕЗК-25 і наступного термоудару при зміні теплового режиму від +70⁰ до +25⁰С показана на рис. 4. Як видно з рис. 4, найбільший температурний розбаланс між компенсаційним і активним тензодатчиками спостерігається на протязі 5-10хв. і складає 8-12⁰С при твердінні епоксидного компаунду, що відповідає моменту екзоэффекта твердіння, і на протязі 6-7 хв. і складає 3⁰С при наступному зміні режиму від +70 до +25⁰С (термоусадка).

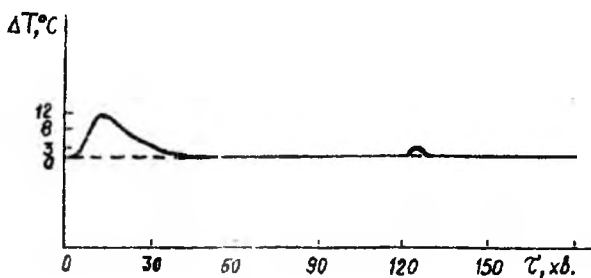


Рис. 4. Диференціальний запис температури в зоні датчиків при твердінні компаунду і наступної термоусадки

Матеріал несучого елемента (картон) вибраний на основі експериментальних даних (табл. 1 та 2). Дані табл. 4, 5 вказують на

переваги виготовлення рамочки активного елемента моделі з карбону в порівнянні зі склотекстолітовими і металічними.

Дані табл. 6, 7 вказують на автоматичну компенсацію другим давачом зміни опору від температурного нарощування активного давача.

Контрольні випробування

З метою перевірки точності і надійності результатів що отримані за розробленим методом визначення деформацій, провели набір статистичних даних для компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 та ЕБС-5М.

Число повторних дослідів 9, тензодавач ПКБ 10-100 (база 10мм, електричний опір 100 Ом).

Запис нульової точки A_1 (рис. 5) до заливки компаунда в модуль здійснювали при $+25^{\circ}\text{C}$ з наступним термостатуванням 30 хв. Точка A_2 (рис. 5) відповідає введенню затверджувача в компаунд. Точка A_3 (рис. 5) відповідає заливці компаунда в модуль. Точка A_4 (рис. 5) відповідає постановки модуля в термостат з температурою $+70^{\circ}\text{C}$. Час від моменту введення затверджувача до постановки модуля в термостат з температурою $+70^{\circ}\text{C}$ складав 30-35 хв. З моменту заливки компаунда в модуль до постановки останнього в термостат з $+70^{\circ}\text{C}$ модуль з компаундом знаходився в термостаті при температурі $+25^{\circ}\text{C}$.

Режим твердіння компаунда був такий (рис. 5):

$+70^{\circ}\text{C}$	2 год.
$+25^{\circ}\text{C}$	1,5 год.

Таблиця 9

Статистичний набір експериментальних даних (N=9) величин деформацій тензодавача ПКБ 10-100 при твердінні і термоударах епоксидних компаундів за розробленою та відомою [4, с.5] методиками

Деформація	Епоксидний компаунд					
	ЕЗК-25		ЕБС-5		ЕБС-5М	
	Методика		Методика		Методика	
	відома	розроблена	відома	розроблена	відома	розроблена
1	2	3	4	5	6	7
Твердіння ($+70^{\circ}\text{C}$):						
ε , відн.од.	10,25	27,0	3,6	11,56	8,7	16,89
S^2 , відн.од. ²	96,74	17,0	161,4	5,02	8,67	26,61

Продовження таблиці 9

1	2	3	4	5	6	7
ε , відн.од.						
S^2 , відн.од. ²	9,84	4,12	12,71	2,24	2,95	5,16
S, відн.од.	96,0	15,23	353,1	19,38	33,9	30,55
γ , %	15,60	3,17	20,2	1,72	5,1	3,97
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	16,2	-	7,5	-	12,3
ρ , МПа						
Чалишкова (+25 ⁰ С):						
ε , відн.од.	11,6	52,22	7,5	25,22	12,0	34,22
S^2 , відн.од. ²	44,69	9,70	181,0	7,45	50,0	14,70
S, відн.од.	6,68	3,11	13,45	2,73	7,07	3,83
γ , %	57,5	5,96	179,3	10,82	58,9	11,19
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	10,62	2,39	21,4	2,10	12,2	2,95
ρ , МПа	-	32,0	-	17,4	-	25,0
Термоударів						
1) +25 ⁰ → -70 ⁰ С:						
ε , відн.од.	-	78,89	-	34,11	-	43,0
S^2 , відн.од. ²	-	12,36	-	13,61	-	13,25
S, відн.од.	-	3,51	-	3,69	-	3,64
γ , %	-	4,45	-	10,82	-	8,47
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	2,7	-	2,84	-	2,80
ρ , МПа	-	48,1	-	23,7	-	31,4
2) -70 ⁰ → +70 ⁰ С:						
ε , відн.од.	-	25,44	-	14,78	-	22,44
S^2 , відн.од. ²	-	15,02	-	4,70	-	14,52
S, відн.од.	-	3,88	-	2,16	-	3,81
γ , %	-	15,25	-	14,61	-	16,98
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	2,99	-	1,66	-	2,93
ρ , МПа	-	15,3	-	9,8	-	16,4
3) +70 ⁰ → -70 ⁰ С:						
ε , відн.од.	-	80,78	-	35,78	-	45,78
S^2 , відн.од. ²	-	19,20	-	16,45	-	26,20
S, відн.од.	-	4,38	-	4,06	-	5,12
γ , %	-	5,42	-	11,35	-	11,18
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	3,37	-	3,12	-	3,94
ρ , МПа	-	49,3	-	24,9	-	34,6
4) -70 ⁰ → +25 ⁰ С:						
ε , відн.од.	-	55,11	-	25,33	-	35,56
S^2 , відн.од. ²	-	17,86	-	14,62	-	19,77
S, відн.од.	-	4,23	-	3,82	-	4,44
γ , %	-	7,68	-	15,08	-	12,49
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	3,26	-	2,94	-	3,42
ρ , МПа	-	33,6	-	17,4	-	26,0

Програма термоударів була така:

- 70⁰C 1 год.
- +70⁰C 1 год.
- 70⁰C 1 год.
- +25⁰C 1 год.

Температуру -70⁰C підтримували в кріостаті за допомогою сухого льоду (CO₂).

На рис. 5 позначені деформації відносно ліній O₁ (запис до заливки модуля), O₂ (після заливки і термостатування при +25⁰C), O₃ (відповідає залишковим деформаціям після твердіння компаунда – хімічної і термічної усадок). Розраховували такі вибіркові статистики [9, с. 232]

- середні арифметичні $\bar{\epsilon}$;
- дисперсії S^2 ;
- середні квадратичні відхилення S ;
- коефіцієнти варіації γ ;
- довірчі інтервали $\pm \Delta \epsilon$ (за допомогою критерію Стьюдента при рівні значущості $\alpha=0,05$ і ймовірності $p=1-\alpha=0,95$).

Метод дозволив розрахувати і величини внутрішніх напруг (p).

Перевірка результатів окремих спостережень за критерієм ω^2 показала, що їх розсіяння підпорядковано нормальному закону розподілу з ймовірністю 0,95. Для вибраних компаундів також проведені статистичні оцінки для відомого методу визначення деформацій [4, с.3].

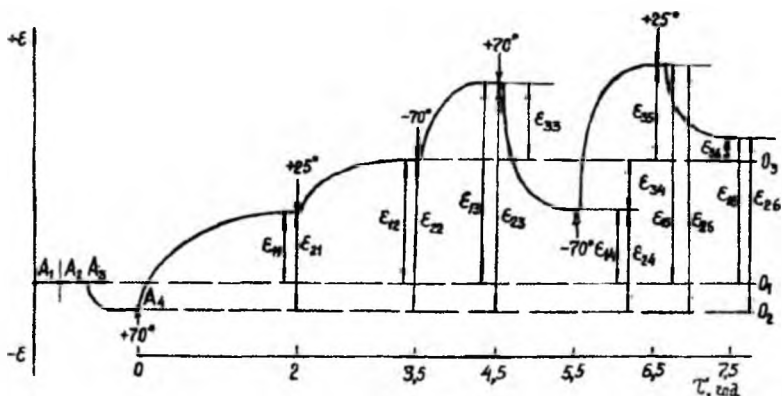


Рис. 5. Схема режимів твердіння та програма термоударів і розшифровки позначення деформацій епоксидних компаундів

Результати статичного набору експериментальних даних величин деформацій епоксидних компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 і ЕБС-5М при твердінні і термоударах приведенні в табл. 9.

Як видно з табл. 9, розробленим методом фіксуються більші величини деформацій компаундів як при хімічній, так і при термічній усадці, ніж відомим методом. Коефіцієнти варіації деформацій склали: від 33,9 до 353,1% для відомого і від 15,23 до 30,55% для розробленого методу при хімічній усадці та від 57,5 до 179,3% для відомого і від 5,96 до 11,19% для розробленого методу при термічній усадці від $+70^{\circ}\text{C}$ до $+25^{\circ}\text{C}$ після твердіння. Для розробленого методу коефіцієнти деформацій затвердженого компаунду при термоударах становили при переході:

від $+25^{\circ}\text{C}$ до -70°C	4,45-10,82%,
від -70°C до $+70^{\circ}\text{C}$	14,61-16,98%,
від $+70^{\circ}\text{C}$ до -70°C	5,42-11,35%;
від -70°C до $+25^{\circ}\text{C}$	7,68-15,08%.

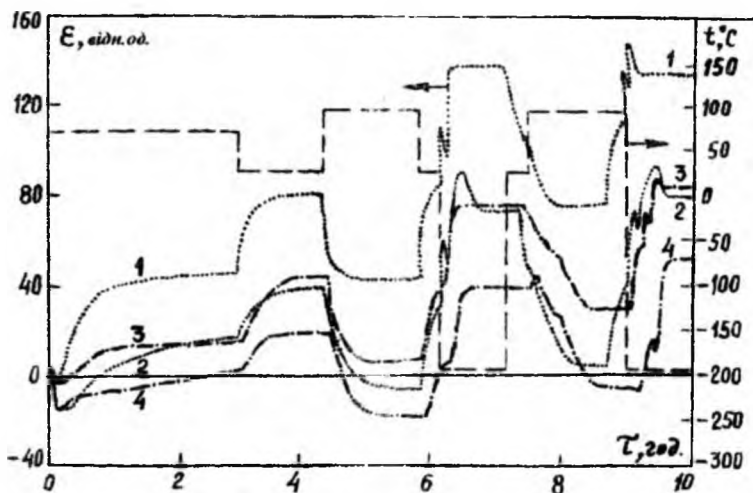


Рис. 6. Кінетика деформацій епоксидного компаунду ЕЗК-25 (1,3) та ЕБС-5 (2,4) при твердінні і в жорсткому режимі термоударів при використанні тензодавачів 2ФКПА 10-100 ГВ (1,2) ФКПД 5-200 ГВ (3,4). Крижована лінія програма температур

Досліджували кінетику деформацій епоксидних компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 при твердінні при 70°C (хімічну і залишкову термічну при 25°C

деформації) та жорстких термоударів від $+25^{\circ}\text{C}$ до $+95^{\circ}\text{C}$ (I), від $+35^{\circ}$ до -196°C (II), від -196° до $+95^{\circ}\text{C}$ (III), від $+95^{\circ}$ до -196°C (IV) (рис. 6). Перед термоударами компаунди витримували 48 год. при 25°C після твердіння. При зміні режиму від $+95^{\circ}$ до -196°C модуль з компаундом витримували 15 хв. при температурі 25°C . Використовували 2 типа датчиків: 1) з базою 5мм і електричним опором 200 Ом (2ФКПД 5-200ГВ); 2) з базою 10мм і електричним опором 100 Ом (2ФКПА 10-100ГВ).

Тепловий режим $+70^{\circ}\text{C}$, $+25^{\circ}\text{C}$ і $+95^{\circ}\text{C}$ підтримували у водяному термостаті, занурюючи модуль разом зі склянкою у воду (фактично модуль знаходився в атмосфері). Після прогріву при $+95^{\circ}\text{C}$ модуль занурювали у рідкий азот (-196°C). Контакт модуля з рідким азотом був безпосередній, рівень азоту був на 30-40 мм вищій верхньої крайки модулю.

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, особливо, більші амплітуди коливань деформацій при термоударах епоксидних компаундів. Наявно виявлена різниця між епоксидними компаундами ЕЗК-25 та ЕБС-5.

Висновки

1. Відомі методи визначення внутрішніх напруг епоксидних компаундів мають обмежене (поляризаційно-оптичний і консольний) або специфічне (магнітопружних давачів) застосування, а відомі методи тензометричних вимірювань не дають можливості оцінювати величини внутрішніх напруг в об'ємі компаунда і їх кінетику при твердінні і термоударах.
2. Розроблений метод фіксує більші величини деформацій епоксидних компаундів і результати випробувань за цим методом більш точні і надійні, ніж за відомим методом [4, с.232].
3. Розроблений метод дозволяє досліджувати кінетику деформацій епоксидних компаундів при твердінні і в жорстких режимах термоударів від -70°C до 70°C та -196°C до $+95^{\circ}\text{C}$.

1. Трелоар Л. Физика упругости каучука. – М: Иностран. л-ра, 1953. – С. 5.
2. Бахтин Б. И. Прибор для исследования напряжений в полимерных материалах// Вопросы радиотехники. – Сер. Технология производства и оборудования. – 1972. – Вып. 1. – С 10.
3. А. С. СССР №270316. МКП 601, 1/22.

4. Галушко А. И. Внутренние напряжения в герметизирующих компаундах РЭА. – М.: Сов. радио, 1974. – С. 3.
5. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М., Носов Е. Ф. Исследование процессов, сопровождающих отверждение диглицидиловых эфиров в присутствии порошкообразных наполнителей и их влияние на физико-механические свойства отвержденных связующих // Высокомолекулярные соединения. – 1973. - №3. – С. 612.
6. Справочник по пластическим массам. В 2-х т./Под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина. – Т.2. – М.: Химия, 1969. – С. 153.
7. Справочник по пластическим массам. В 2-х т./Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. Н. Сажина. – Т. 2. – М.: Химия, 1975. – С. 199.
8. Энциклопедия полимеров в 3-х т. / Под ред. В. А. Кабанова, М. С. Акутина, Н. Ф. Бакеева и др - М.: Сов энциклопедия, 1977 - С. 992.
9. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер с англ. - М.: Химия, 1973. – С. 5.
10. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / Пер. с нем – Л.: Химия, 1962. – С. 5.
11. Червяк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. – Л.: Химия, 1967. – С. 10.
12. Encyclopedia of polymer science and technology.-Vol.6. – N.Y. – [a.o], 1967. – P. 209.
13. Epoxy resins. Chemistry and technology, ed. C. A. May, Y Tanaka. – N.Y., 1973. – P. 12.
14. Ольховик О. Е. Изучение усадки эпоксидных смол с помощью проволочных тензодатчиков // Пластические массы. – 1969 - №9. - С. 68.
15. Зотов Л. И., Седов Л. Н. Метод изучения кинетики линейной и трехмерной полимеризации // Пластические массы. – 1968 - №8. – С. 68.
16. Мандзюк И. А., Нестер В.Е., Кравченко В. П. Новая методика тензометрического измерения деформаций эпоксидных компаундов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 42.
17. Зажиганов Л. С., Кишьян А. А., Романиков Ю. Н. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. – 232с.

Sirenko H., Mandzuk I., Shram T. Elaboration method of investigation deformation epoxy resins and sealing compounds become hard The method of deformation epoxy resins and epoxy compounds for polymerization and thermosetting is describing. Fig.6, Tabl.9, Litr.17.