

УДК 667.64:678.026

П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИНАМІКИ ПОШИРЕННЯ ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ З ДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Процес формування композитних матеріалів (КМ) після введення у матрицю дисперсного наповнювача приводить до зміни степеня її зшивання, при цьому навколо частинок наповнювача утворюються зовнішні шари значної протяжності, які за своїми фізико-механічними властивостями відрізняються від властивостей матеріалу матриці в об'ємі КМ [1, 2]. Контроль за динамікою формування контурів зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) окремих частинок (зерен) є одним із способів оцінки властивостей структури епоксикомпозитів [3].

*Мета роботи* – встановити аналітичні та графічні залежності між метричними характеристиками ЗПШ в процесі структуроутворення КМ а також створити моделі вимірювання і аналізу протяжності та швидкості поширення мікроструктур у процесі тверднення композитів з дисперсними наповнювачами різної фізичної природи.

Процес формування мікроструктур ЗПШ розглянемо на прикладі зразків плівок епоксикомпозитів на основі зв'язувача - епоксидного діанового олігомера марки ЕД-20. Тверднення здійснювали поліетеленполіаміном (ПЕПА). Як наповнювачі в КМ використано порошки електрокорунду, фериту марки 1500 НМЗ, карбиду кремнію та карбиду бору з дисперсністю 63мкм, які вводили у зв'язувач при вмісті 20мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли. На різних етапах зшивання зв'язувача у присутності часток наповнювачів фотографували зразки плівок КМ товщиною порядку 100-200мкм за допомогою мікроскопа і фотоапарата марки OLYMPUS C-8080, в результаті чого отримували фотографії у форматі BMP при збільшенні порядку  $10^4$  разів. Обробляли зображення у інтерактивному режимі з використанням програмного забезпечення у системі MathCAD. Досліджували області КМ, суміжні з вибраним ізольованим зерном наповнювача, застосовуючи оператор

максимального градієнту до матриці яскравостей зображення [2]. При цьому забезпечувався масштаб 5,36мкм/піксел для зразків із феритом і карбідом бору та 9,28мкм/піксел для електрокорунду та карбиду кремнію. Протяжність проявів ЗПШ вимірювали по напрямку перпендикулярному до поверхні дисперсного зерна наповнювача.

Дослідження над мікроструктурами композитних матеріалів (КМ) дають можливість стверджувати, що зовнішні поверхневі шари (ЗПШ), які утворюються навколо дисперсних часток наповнювача у процесі тверднення композиту, ростуть у часі не рівномірно і навіть не рівносповільнено (рис.1). Динаміку метричних змін останніх можна охарактеризувати як комбінацію асимптотично зростаючого інерційного та затухаючого коливного процесів.

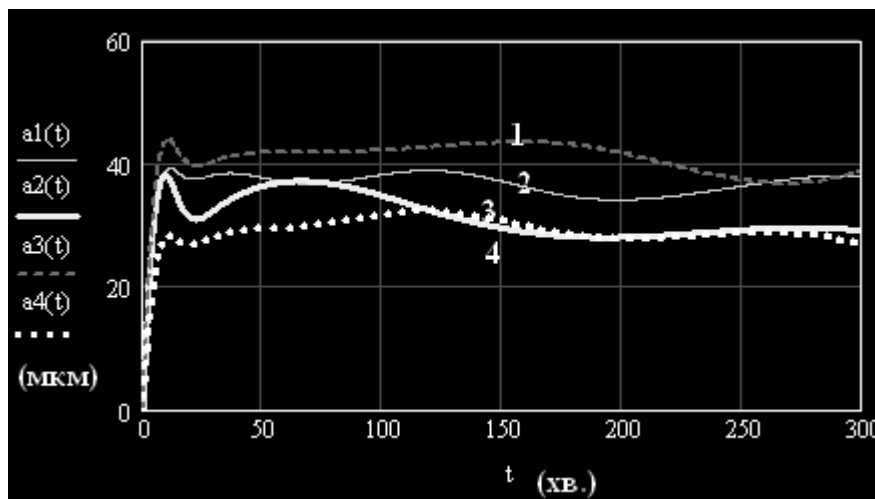


Рисунок 1. Залежності протяжності ЗПШ від процесу тверднення КМ із дисперсними (63мкм) наповнювачами: 1 – карбід кремнію, 2 – ферит, 3 – електрокорунд, 4 – карбід бору.

Аналіз експериментальних даних по росту протяжності ЗПШ з дисперсними (63мкм) наповнювачами дав можливість отримати аналітичні вирази апроксимацій потенціальних складових миттєвих швидкостей поширення ЗПШ КМ раціонального типу  $del_1(t)$  для наповнювачів: електрокорунд (1), ферит (2), карбід кремнію (3) та карбід бору (4), відповідно. Для збереження точності розмірності швидкостей подані в умовних одиницях – мкм/хв.:

$$del_{ecor}(t) = \frac{8.86}{1 + 0.08 \cdot t^2}; \quad (1)$$

$$del1_{feryt}(t) = \frac{9.89}{1 + 0.11 \cdot t^2}; \quad (2)$$

$$del1_{sic}(t) = \frac{10.47}{1 + 0.25 \cdot t^2}; \quad (3)$$

$$del1_{b4c}(t) = \frac{6.4}{1 + 0.09 \cdot t^2}. \quad (4)$$

У випадку вибору експоненціальної функції в якості потенціальної складової  $del2(t)$  миттєвої швидкості поширення ЗПШ для цих же наповнювачів КМ отримано аналітичні представлення (5-8):

$$del2_{ecor}(t) = 9.82 \cdot e^{-0.038t^2}; \quad (5)$$

$$del2_{feryt}(t) = 9.36 \cdot e^{-0.045t^2}; \quad (6)$$

$$del2_{sic}(t) = 8.26 \cdot e^{-0.034t^2}; \quad (7)$$

$$del2_{b4c}(t) = 5.96 \cdot e^{-0.034t^2}. \quad (8)$$

Знаючи вирази для потенціальних складових швидкості поширення ЗПШ, знаходимо величини ефективних протяжностей  $a_{ef}$ , які, взагалі кажучи, повинні відрізнятись від локального максимуму протяжності  $a_m$  (рис.2) протягом процесу тверднення. Використовуємо формулу (9):

$$a_{ef} = \int_0^{t_{ef}} del(t) dt, \quad (9)$$

де час релаксації  $t_{ef} \leq 120$  хв. і визначається першим мінімумом поза проміжком коливності і характером функції  $del(t)$ . Отримані величини приведені в табл.1.

Таблица 1

Значення перших локальних максимумів протяжностей ЗПШ ( $a_m$ ), ефективних протяжностей ( $a_{ef1}$  та  $a_{ef2}$ , що отримуються по формулі (9) відповідно для функцій  $del1(t)$  та  $del2(t)$ ) ЗПШ для різних дисперсних наповнювачів.

Дисперсний наповнювач	електрокорунд	ферит	карбід кремнію	карбід бору
$a_m$ (мкм)	44,04	38,22	39,34	28,45
$a_{ef1}$ (мкм)	42,48	45,33	47,54	32,24
$a_{ef2}$ (мкм)	44,73	38,93	39,87	28,48
$t_{ef}$ (хв.)	120	60	80	60

Графіки потенціальних (експоненціальних та дробово-раціональних) складових носять асимптотично спадний до нуля характер (рис.3). Коливну складову  $osc(t)$  швидкості поширення ЗПШ отримуємо як різницю між похідною по часу процесу поширення  $y'(t)$  і експоненційної складової  $del(t)$ . Графік затухаючої коливної складової швидкості поширення ЗПШ для КМ із феритом в якості наповнювача приведений в якості прикладу на рис.4.

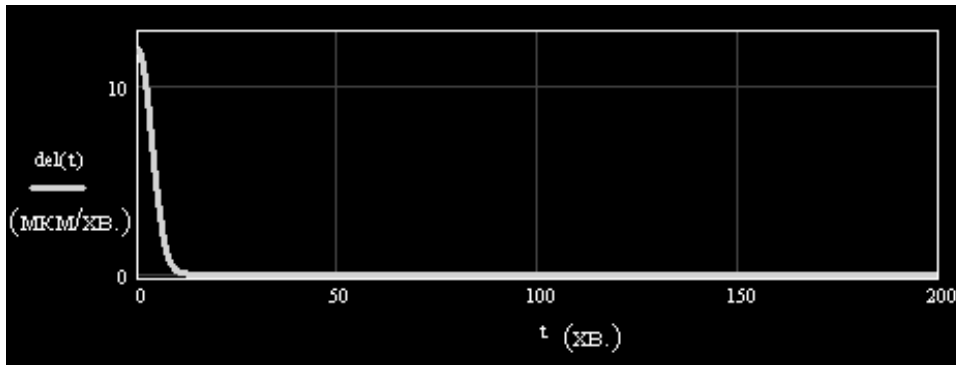


Рисунок 3. Експоненційна складова  $del_{feryt}(t)$  радіальної швидкості  $v(t) = \frac{d}{dt} a(t)$  розповсюдження структур ЗПШ епоксикомпозиту з феритом в якості дисперсного наповнювача (6)

Експоненційні (5), (6), (7), (8) та раціональні (1), (2), (3), (4) складові швидкостей розповсюдження ЗПШ для інших видів наповнювачів мають аналогічні графіки.

Експоненційна чи дробово-раціональна складові  $del(t)$  носять швидко затухаючий характер поза околom початку формування структуроутворення ЗПШ, а коливна складова  $osc(t) = v(t) - del(t)$  є відгуком на релаксаційні повільно затухаючі процеси в об'ємі КМ навколо дискретного зерна наповнювача (рис.4). Отримані результати дають можливість розрізнити два основні часові етапи формування мікроструктур КМ. Перший характеризується переважаючим впливом потенціальної складової миттєвої швидкості поширення ЗПШ. На другому етапі при співрозмірності або ж вищого порядку малості потенціальної складової в порівнянні із осциляційною завершається однорідність фізико-хімічних процесів в безпосередній близькості поверхні зерна наповнювача, співрозмірній із ефективною протяжністю ЗПШ

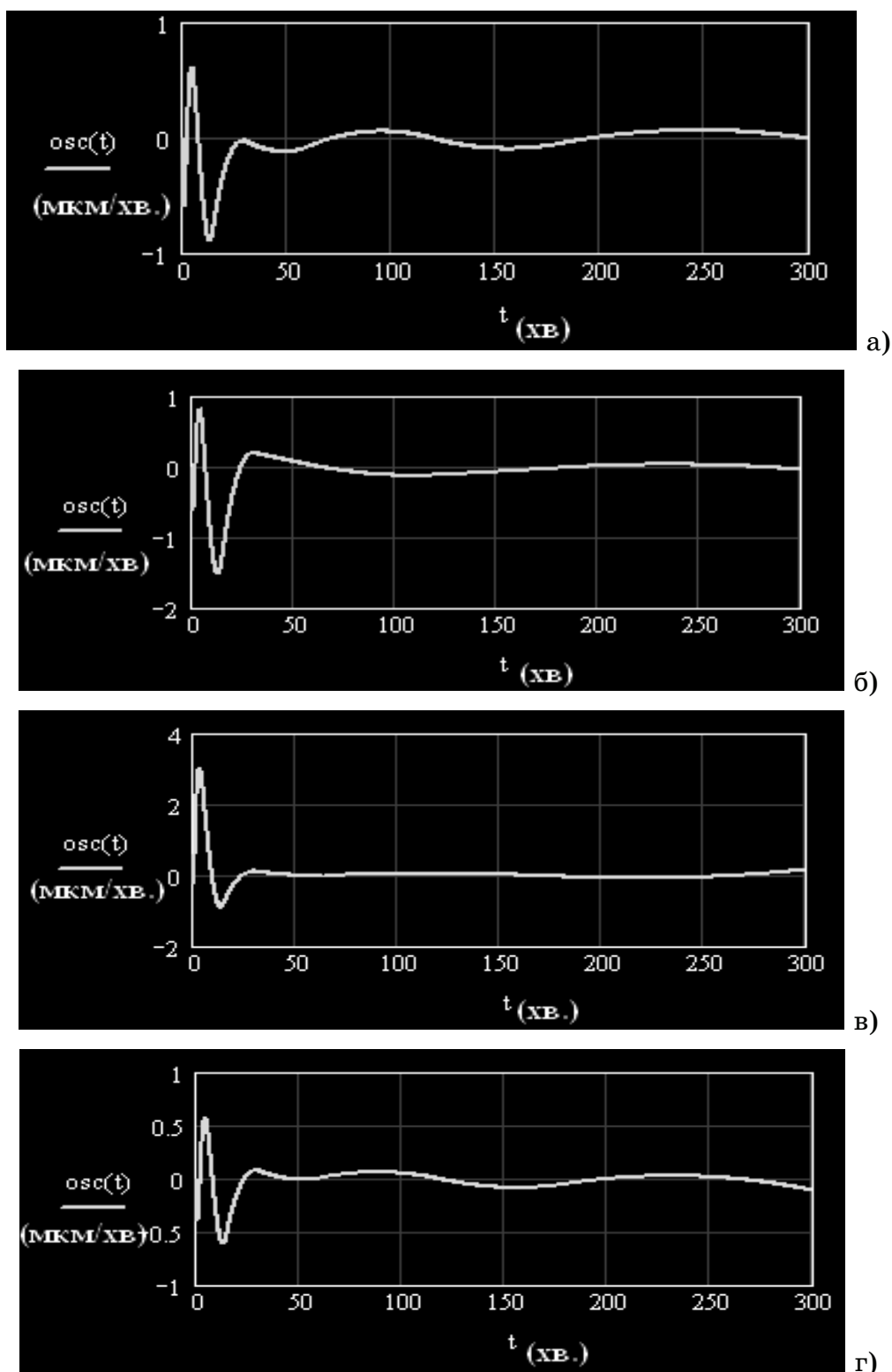


Рисунок 4. Коливна складова радіальної швидкості розповсюдження структур ЗПШ епоксикомпозиту відповідно з карбідом кремнію (а), феритом (б), електрокорундом (в) та карбідом бору (г) в якості дисперсного наповнювача.

Фронтальне поширення процесів потенціальних взаємодій продовжується по мірі міграції макромолекул епоксидного олігомера до межі поділу фаз із одночасним зменшенням потенціальної енергії

внаслідок збільшення їх рухливості під час взаємопроникнення ЗПШ різних зерен наповнювача і перерозподілом окремих ділянок матриці між різними центрами структуроутворення. Другий етап характеризується затухаючим коливним характером інтенсивності поширення структур КМ.

Подальші дослідження проблем формування мікроструктур КМ будуть проводитись поряд із дослідженням умов осциляції перехідних процесів у матриці та їх асимптотиці.

#### ЛІТЕРАТУРА.

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.-М.: Химия.-1977.-304с.
2. П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор, Р.З.Золотий, А.В.Букетов. Дослідження впливу природи наповнювачів і товщини покриттів на зміну градієнта кольорів та внутрішні напруження в епоксикомпозитах. // Вісник КНУДТ №5, 2006, с.82-87.
3. І.Г.Добротвор, П.Д.Стухляк. Використання методів кластерного аналізу моделей процесів формування епоксикомпозитів. // Материалы международной научно-технической конференции «Автоматизация: проблемы, идеи, решения», 11-15 сентября 2007 года, Севастополь, с.14-16.

Получено 12.03.2008 г.