

## РОЗДІЛ 2

### Вплив фізичної природи наповнювачів на властивості композитів

Полімерні композитні матеріали (КМ) на основі епоксидних смол для покриттів різного функціонального призначення в хімічній, нафтопереробній та харчовій промисловості мають комплекс переваг порівняно з металами і металокомпозитами завдяки високій адгезійній міцності, корозійній тривкості і стійкості до зміни температур [81, 82].

Особливістю полімеркомпозитних покриттів є формування в них неоднорідної структури внаслідок адсорбційної взаємодії полімерної матриці з наповнювачем та поверхнею металевої основи. Різна швидкість фізико-хімічних процесів при формуванні КМ супроводжується виникненням залишкових напружень, які у більшості випадків корелюють з адгезійною та когезійною міцністю системи. Одним зі способів поліпшення експлуатаційних характеристик епоксикомпозитів є регулювання структуроутворення на межі поділу фаз, після введення дисперсних наповнювачів різної хімічної і магнітної природи [83]. Водночас для отримання КМ з високими показниками експлуатаційних характеристик слід враховувати дисперсність і вміст введених у зв'язувач часток. У цьому розділі досліджено вплив вмісту і природи дисперсного наповнювача на механізм структуроутворення та експлуатаційні характеристики епоксидних КМ.

#### 2.1. Зв'язувач

У техніці та різних галузях промисловості широко застосовуються і надалі залишаються перспективними композити з епоксидною матрицею. Важливою характеристикою епоксикомпозитів є їхня висока хімічна тривкість в умовах впливу агресивних неорганічних речовин і нижча – до органічних. При цьому доведено, що полімерні матеріали мають здатність окислюватися, що призводить до швидкого старіння.

Об'єктом дослідження авторів були полімеркомпозитні матеріали на основі епоксидіанового олігомера марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю [29]. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні типових деталей машин і механізмів, а також умови нанесення покриттів для зшивання епоксидних композицій використано твердник ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати композит при кімнатних температурах. Для підбраної полімерної композиції експериментально встановлено та обґрунтовано температурно-часові режими полімеризації КМ.

## 2.2. Наповнювачі

Введення наповнювачів у полімерні матеріали зумовлює появу різних видів хімічної та фізичної взаємодії, які виникають на межі поділу фаз "полімер-наповнювач". Природа цих явищ значно залежить від хімічної активності наповнювача, питомої площі його поверхні, співвідношення інгредієнтів, і суттєво впливає на структуру матеріалу, його властивості та їх зміну у процесі експлуатації. Одним з важливих параметрів формування зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) у матриці є вплив магнітних характеристик наповнювача. Тому, з метою вивчення впливу природи і топології поверхні таких наповнювачів на структуру та фізико-механічні властивості КМ використано:

- ферит марки 1500НМЗ, коричневий шлам, газова сажа (ферромагнетики);
- оксид хрому зелений (ГОСТ 2912-79), оксид міді (парамагнетики);
- оксид алюмінію (ТУ 6-09-426-75), технічний графіт (ГОСТ 5420-74), карбід кремнію, цемент марки М400 (діамагнетики).

Вибрані наповнювачі характеризуються високою міцністю, твердістю, високим модулем пружності і добрим суміщенням з епоксидною матрицею [64]. Для поліпшення фізико-

механічних в КМ використовували наповнювачі з розміром часток від 5-10 до 60-65 мкм.

Коричневий шлам як доступний та структурноактивний наповнювач вводили з метою здешевлення композиції та збільшення адсорбційної взаємодії на межі поділу фаз “полімер-наповнювач”, завдяки значній кінетичній, хімічній і магнітній активності дисперсних часток. Коричневий шлам складається з суміші оксидів (мас.ч.): заліза - 46-48, алюмінію - 7-9, кремнію - 12-14, кальцію - 18-21, магнію - 1-2, титану - 4-7, ванадію – 1,5-2,5, олова – 0,9-1,6, барію – 0,7-1,0, та інші оксиди - до 100мас.ч.

Усі наповнювачі мають на своїй поверхні гідроксильні групи та інші активні центри, які мають підвищену адсорбційну та каталітичну активність відносно епоксидного зв'язувача [65]. Вони можуть блокуватися адсорбованими молекулами води, яка негативно впливає на адгезію епоксидних смол, перешкоджає утворенню хімічних і фізичних зв'язків між поверхнею наповнювача і полімером, знижуючи когезійну міцність системи. Щоб уникнути побічних ефектів дисперсні наповнювачі очищали методом ультразвукового оброблення у водному середовищі з подальшим просушуванням при температурі  $T=473$  К протягом 3 год.

Для встановлення міжфазової взаємодії компонентів систем і зшивання полімерної матриці очевидною є необхідність врахування магнітних властивостей дисперсних часток.

При дослідженні впливу вмісту наповнювачів на властивості наповнених епоксидів нами використано різні за хімічною і магнітною природою дисперсні частки, визначено їх вплив на структуроутворення і властивості КМ. На попередньому етапі досліджень було встановлено величину питомої площі поверхні і магнітні властивості (магнітна сприйнятність) кожного з вибраних наповнювачів. Експериментально встановлено (табл. 2.1), що наповнювачі суттєво відрізняються за своїми магнітними характеристиками. При зростанні напруженості магнітного поля (при визначенні магнітної сприйнятності часток) встановлено також зростання величини магнітного поля навколо наповнювача до певної величини.

Таблиця 2.1

**Характеристики дисперсних наповнювачів**

Властивості	Наповнювач							
	Ферит	КШ	ГС	Оксид хрому	Оксид міді	ТГ	Електрокорунд	Цемент марки М400
Магнітна природа*	Ф	Ф	Ф	П	П	Д	Д	Д
Магнітна сприйнятність, $\times 10^{-6} \text{ см}^3/\rho^{**}$	+4861,2	+3658,2	+2824,3	+94,3	+86,4	-1,3	-9,07	-0,44
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	15,3	16,7	14,2	7,8	11,4	18,6	16,4	15,7

Примітка.

\* П - парамагнетик; Д - діамагнетик; Ф - феромагнетик;

\*\* значення магнітної сприйнятності при напруженості магнітного поля – 0,1 Тл;

$\rho$  - густина наповнювача,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Тому з метою отримання достовірних результатів подано характеристики сприйнятності часток при величині напруженості зовнішнього магнітного поля, яка становить  $H = 0,1 \text{ Тл}$ . Встановлено, що величина сприйнятності феромагнетиків на два порядки вища, порівняно з парамагнетиками (табл. 2.1). Це свідчить про значну величину незкомпенсованого магнітного моменту феромагнітних часток за нормальних умов, що може суттєво впливати на фізико-механічні процеси при структуроутворенні матеріалу.

Крім магнітних властивостей важливою характеристикою наповнювачів є питома площа поверхні вибраних часток [89]. Експериментально встановлено, що питома площа поверхні використаних наповнювачів суттєво не відрізняється і знаходиться у межах  $7,0-19,0 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2.1). Більш активними при формуванні міжфазового шару при взаємодії інгредієнтів у системі є коричневий шлам, технічний графіт і електрокорунд завдяки високій насипній густині та значній питомій площі поверхні.

### **2.3. Технологічні режими формування композитів**

Для створення нових епоксикомпозитів із заданими властивостями дуже важливими є технологічні режими формування. Регулюючи вміст інгредієнтів композицій, температуру і тривалість полімеризації, забезпечують необхідні властивості КМ [49, 50]. Експериментально встановлено такий температурно-часовий режим полімеризації композицій: формування зразків і витримування при температурі  $T=293\pm 2 \text{ К}$  протягом 2,0 год; нагрівання зі швидкістю  $3 \text{ град/хв}$  до температури  $T=443 \text{ К}$  і витримування протягом 2,0 год; повільне охолодження до температури  $T=293\pm 2 \text{ К}$ . З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували на повітрі при температурі  $T=293\pm 2 \text{ К}$  протягом 60 год. Лише після цього їх випробовували та досліджували.

## **2.4. Вплив наповнювача на структуру і властивості композитів**

Використання низькомолекулярного епоксидного зв'язувача і дисперсних неорганічних наповнювачів відкриває широкі можливості для створення нових композитних матеріалів і формування на їхній основі багат шарових захисних покриттів з високими експлуатаційними характеристиками [84-89]. Одним з факторів, що визначають поведінку матеріалу в процесі його експлуатації є залишкові напруження.

### **2.4.1. Дослідження впливу дисперсного наповнювача на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксикомпозитів**

Попередньо було визначено залишкові напруження у КМ залежно від вмісту наповнювача та його хімічної і магнітної природи. Експериментально встановлено, що величина залишкових напружень, визначених консольним методом, для епоксидної матриці становить 7,2МПа (табл. 2.2) [66]. Оптимальний вміст наповнювача у системі становить 30-50мас.ч., а подальше зростання його вмісту призводить до погіршення властивостей КМ. Введення дисперсних часток наповнювача (30-50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли) залежно від його хімічної і магнітної природи приводить до зниження величини залишкових напружень на 30-50%.

Такий ефект пояснюють зміною швидкості структуроутворюючих процесів зшивання аморфних систем у процесі полімеризації у присутності наповнювача. Введення наповнювача зумовлює різкий градієнт швидкості фізико-хімічних процесів як біля поверхні металевої основи, так і в об'ємі матеріалу [90, 91]. Відбувається локалізація макромолекул і надмолекулярних структур олігомера на поверхні дисперсних часток, що підвищує ступінь зшивання матриці у ЗПШ.

Таблиця 2.2

**Вплив природи і вмісту дисперсних часток на залишкові напруження і руйнівне напруження при згинанні КМ**

Наповнювач	Вміст наповнювача, * q, мас.ч.	Залишкові напруження, $\sigma_{вн}$ , МПа	Руйнівне напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$ , МПа
-	0	7,2	33,2
Газова сажа	10	3,6	43,6
	20	4,8	50,4
	40	5,5	58,2
	60	4,4	62,3
	80	4,0	62,8
Технічний графіт	10	3,3	50,8
	20	4,0	61,4
	40	4,8	68,9
	60	5,6	70,3
	80	5,7	71,5
Коричневий шлам	10	5,3	48,6
	20	3,3	58,2
	40	3,0	75,4
	60	4,5	47,6
	80	3,7	43,3
	100	3,6	58,7

Продовження таблиці 2.2

	120	2,7	53,4
Ферит	10	6,5	45,2
	20	5,8	54,8
	40	4,9	78,1
	60	5,1	113,2
	80	5,5	111,6
	100	4,6	98,8
	120	4,2	91,7
Оксид хрому	10	6,3	67,5
	20	5,3	81,2
	40	5,0	70,6
	60	6,0	58,5
	80	5,9	54,3
	100	6,3	53,3
	120	4,8	50,4
Оксид міді	10	5,0	62,4
	20	3,4	78,6
	40	2,8	89,8
	60	4,1	90,5
	80	3,7	110,6
	100	5,3	114,2
	120	5,1	104,3



## Продовження таблиці 2.2

Електрокорунд	10	6,4	47,4
	20	5,5	53,3
	40	4,8	54,1
	60	5,2	58,7
	80	5,0	64,6
	100	4,1	98,2
	120	4,0	81,3
Цемент	10	5,6	59,5
	20	3,8	71,7
	40	2,6	78,4
	60	3,5	65,2
	80	3,7	58,3
	100	3,9	62,6
	120	3,4	71,9

\* У таблиці подано вміст наповнювача у мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли.

Зазначимо, що густина і ступінь зшивання матриці у ЗПШ залежать від активної площі поверхні і магнітної сприйнятності дисперсних часток наповнювача. Під активною площею розуміємо ту площу поверхні часток, яка безпосередньо взаємодіє за рахунок адсорбційних, хімічних, фізичних (електростатичних) процесів з макромолекулами зв'язувача. Недостатнє змочування дисперсних часток негативно впливає на міжфазову взаємодію у ЗПШ. В результаті у процесі фізико-хімічної взаємодії бере участь менша кількість активних центрів на поверхні наповнювача, що зумовлює погіршення властивостей КМ [92].

Експериментально встановлено, що ці припущення добре узгоджуються з результатами визначення руйнівного напруження і модуля пружності при згинанні (рис. 2.1-2.3, табл. 2.2). Як видно з графіків феромагнітні наповнювачі – КШ, ферит, газова сажа забезпечили більш суттєве зменшення величини залишкових напружень, порівняно з пара- та діамагнітними дисперсними наповнювачами (табл. 2.2). Незкомпенсований магнітний момент феромагнітних часток забезпечує впорядкування глобулярних утворень епоксидного олігомера, а також фізичну взаємодію магнітного поля наповнювача з доменами ланцюгів макромолекул матриці, що сприяє ефективному зшиванню зв'язувача у ЗПШ, а відповідно і отриманню матеріалу з поліпшеними характеристиками.

Крім того, експериментально встановлено вплив вмісту і природи дисперсного наповнювача на руйнівне напруження, модуль пружності при згинанні та ударну в'язкість матеріалів (рис. 2.1-2.3, табл. 2.2). При оптимальному вмісті дисперсних часток (50-80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) спостерігали характерне підвищення руйнівного напруження і модуля пружності при згинанні, а також ударної в'язкості епоксикомпозитів. Підвищення вмісту наповнювача призводить до погіршення характеристик КМ, що пояснюється впливом на дані показники кінетичних і термодинамічних критеріїв формування досліджуваних систем. Тобто, невисока ентропія у гетерогенних системах при значному вмісті наповнювача (понад 100мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли) погіршує між фазову взаємодію, внаслідок чого зменшується когезій на міцність КМ.

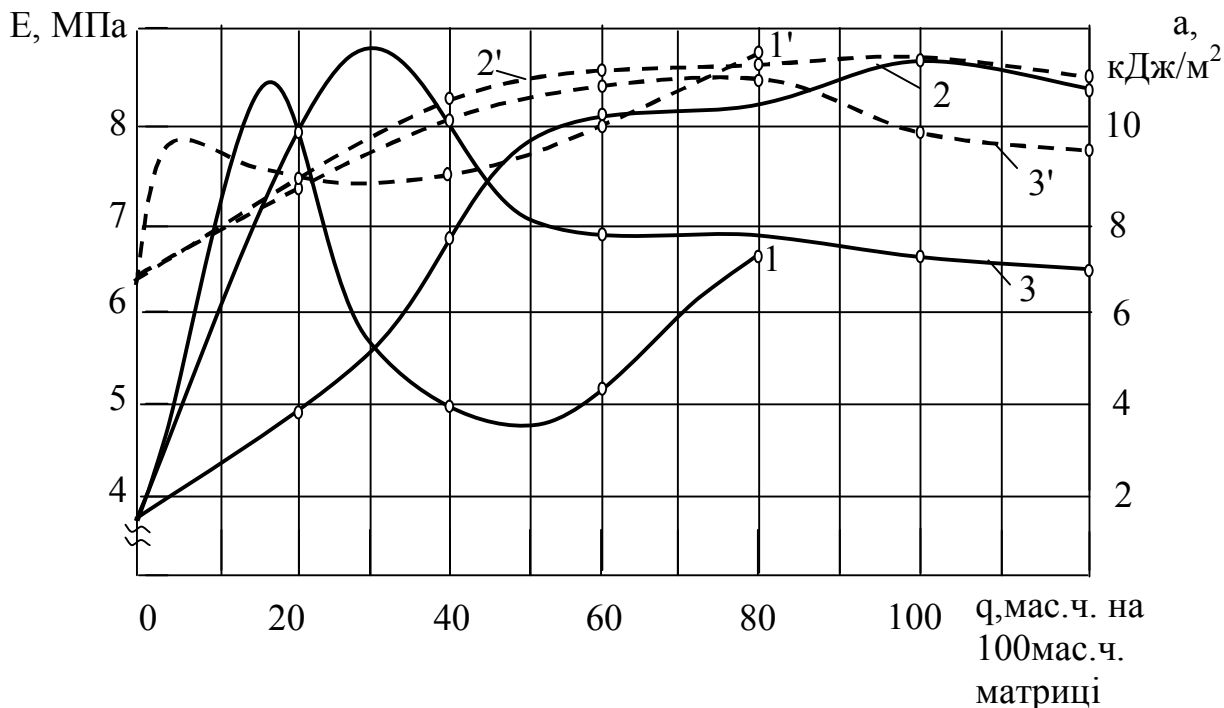


Рис. 2.1. Залежність модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості епоксикомполімерів від вмісту феромагнітного наповнювача: 1-газова сажа; 2-ферит; 3-КШ.

Штриховою і суцільною лінією позначено ударну в'язкість та модуль пружності епоксикомполімерів відповідно.

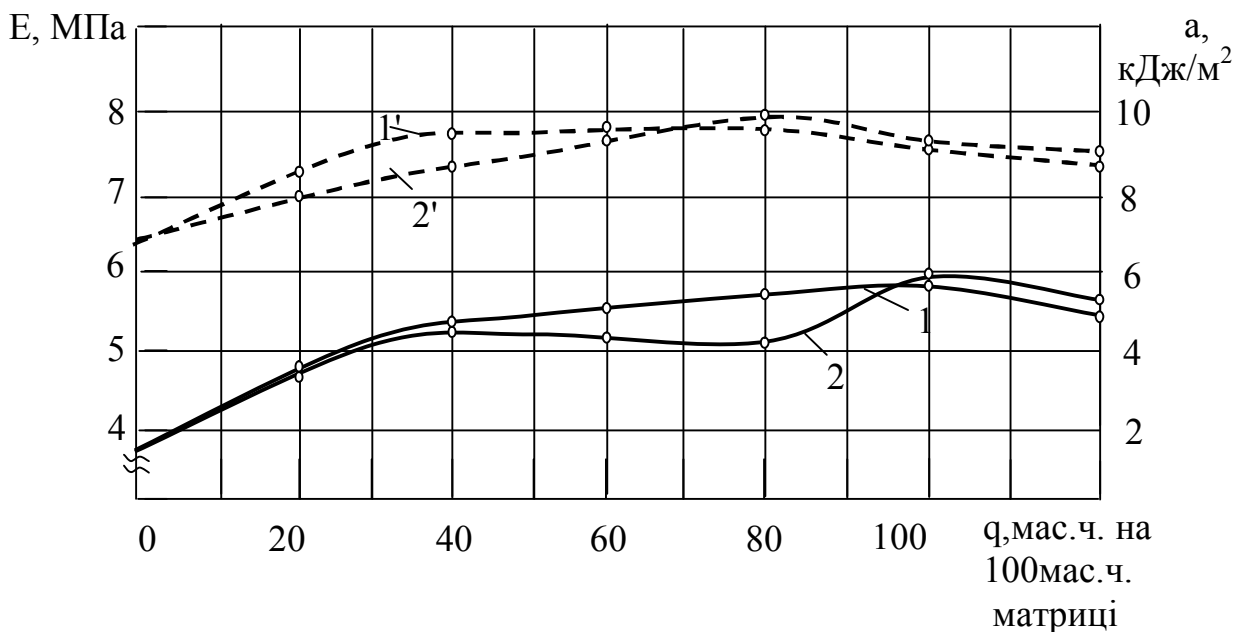


Рис. 2.2. Залежність модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості епоксикомполімерів від вмісту парамагнітного наповнювача: 1-оксид хрому; 2-оксид міді.

Штриховою і суцільною лінією позначено ударну в'язкість та модуль пружності епоксикомполімерів відповідно.

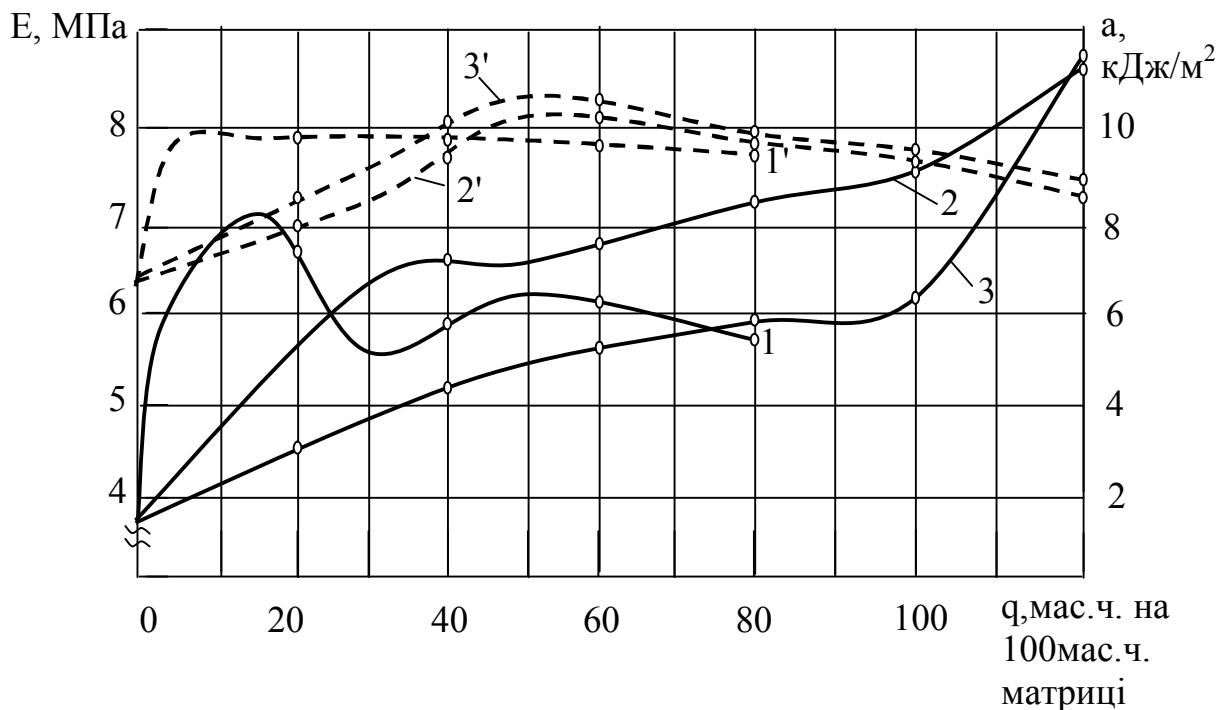


Рис. 2.3. Залежність модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості епоксикомпозитів від вмісту діамagnetного наповнювача: 1-технічний графіт; 2-електрокорунд; 3-цемент.

Штриховою і суцільною лінією позначено ударну в'язкість та модуль пружності епоксикомпозитів відповідно.

Крім того, наведені дані свідчать про те, що при однаковому об'ємному вмісті дисперсних часток у КМ найбільше руйнівне напруження, модуль пружності при згинанні спостерігали у композитах, наповнених феро- та парамагнетиками. Встановлено, що найбільша ударна в'язкість характерна для матеріалів, наповнених КШ, що пояснюється значною когезійною міцністю і седиментаційною стійкістю таких епоксидних систем при їх формуванні.

На наступному етапі результатами дослідження доведено вплив магнітних сил на запобігання агрегації часток фериту і коричневого шламу в олігомерній системі [93, 94]. Методом електронної мікроскопії підтверджено рівномірність розподілу наповнювача в об'ємі епоксидного олігомера у процесі зшивання, що забезпечує формування ЗПШ значної густини, підвищує ступінь зшивання зв'язувача, когезійні характеристики систем, і, відповідно, поліпшує фізико-механічні властивості епоксикомпозитів. Зокрема, фрактограми

зламу композитів, наповнених дисперсними частками (рис. 2.4, рис. 2.5), показують суттєвий вплив твердої фази на структурні перетворення при формуванні КМ.

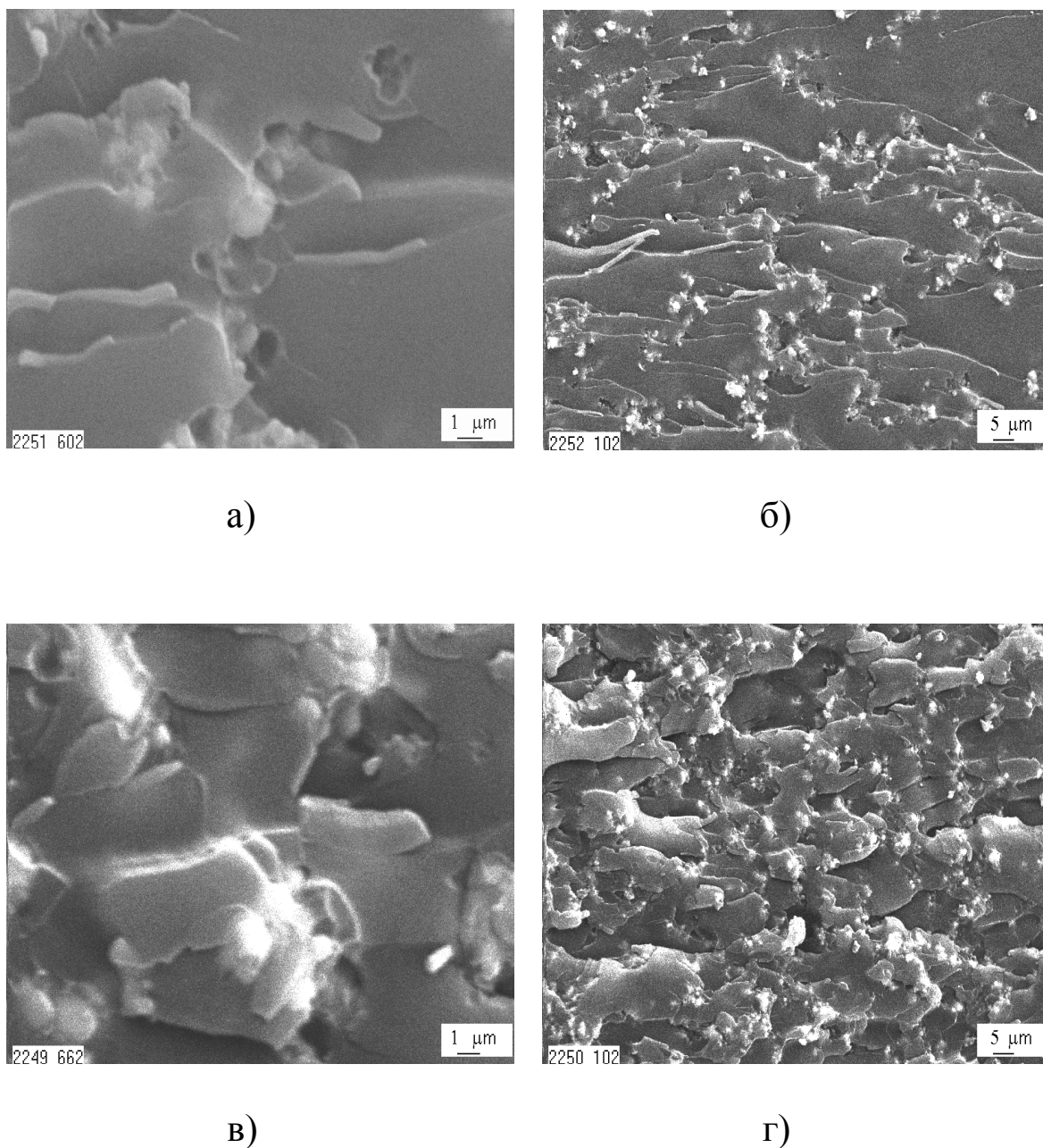


Рис. 2.4. Електронні мікрофотографії зламу епоксикомпозитів, наповнених дисперсними частками: а) ферит; б) технічний графіт; в) оксид міді; г) коричневий шлам.

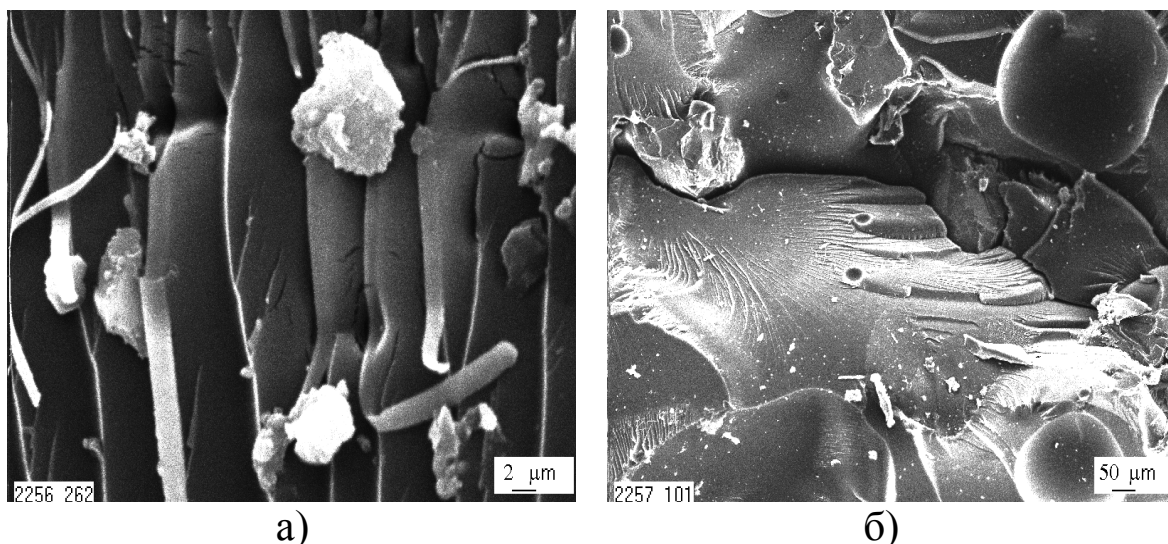


Рис. 2.5. Електронні мікрофотографії зламу епоксикомпозитів, наповнених дисперсними частками: а) електрокорунд; б) оксид хрому.

Фрактограми зламу КМ, наповнених дисперсними частками (50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли), у більшості випадків характеризуються значним напруженим станом, який виявляється у наявності ліній сколювання у полімерній матриці. Особливо це характерно для епоксикомпозитів, наповнених частками оксиду міді, коричневого шламу та електрокорунду (рис. 2.4,в,г, рис. 2.5,а). При введенні у матрицю часток фериту і технічного графіту кількість ліній сколювання на зламі КМ незначна, а поверхня характеризується рівномірним розподілом наповнювача у системах (рис. 2.4, а, б).

Це свідчить про формування тиксотропної структури у матеріалі з рівномірно розподіленим наповнювачем в об'ємі композиту. При цьому вказані матеріали мають низькі показники залишкових напружень (4,8-5,1МПа), що підтверджено попередніми дослідженнями (табл. 2.2).

Однак, взаємодія дисперсних часток з олігомерним зв'язувачем, незалежно від їхньої хімічної природи і магнітних властивостей, призводить до седиментації дисперсного наповнювача в об'ємі полімера. Це також зумовлює виникнення значних залишкових напружень і формування термодинамічно невірноваженої системи. Очевидно, що для створення більш стабільних і кінетично врівноважених систем, слід формувати матеріали з кількома наповнювачами різної

дисперсності. Так, введення часток технічного графіту і коричневого шламу (рис. 2.4) забезпечує значну стійкість до седиментації, проте у такому КМ утворюється велика кількість газових включень, що суттєво знижує когезійну міцність епоксикомпозитів і фізико-механічні характеристики. Наповнення системи електрокорундом (рис. 2.5,а) призводить до седиментації наповнювача. Різка межа поділу між наповненим матеріалом і ненаповненим полімером призводить до зростання градієнту залишкових напружень, що підтверджено виникненням ліній сколювання у перехідних областях на фрактограмах зламу композиту.

Наступним етапом було дослідження теплостійкості епоксикомпозитів залежно від вмісту дисперсного наповнювача у них. Експериментально встановлено підвищення теплостійкості (за Мартенсом) на 15-18% зразків з оптимальним вмістом наповнювача (50-80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера) (табл. 2.3). Підвищення вмісту наповнювачів зумовлює дефектність структури у ЗПШ, що призводить до зниження теплофізичних характеристик КМ. Введення у зв'язувач наповнювачів при вмісті понад 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера зменшує можливість утворення фізичних і хімічних зв'язків макромолекул епоксидного олігомера з активними центрами на поверхні дисперсних часток, що добре узгоджується з роботами авторів [95, 96].

Отже, на основі результатів досліджень фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидних композитів встановлено вплив вмісту і магнітних властивостей дисперсного наповнювача на фізико-механічні і теплофізичні характеристики. Показано, що введення у матрицю феромагнітного наповнювача забезпечує суттєве поліпшення властивостей гетерогенних матеріалів, порівняно з КМ, наповненими діа- і парамагнетиками. Поліпшення міжфазової взаємодії при використанні феромагнітного наповнювача пояснюють впливом як питомої площі поверхні дисперсних часток, так і взаємодією магнітного поля твердої фази з доменами макромолекул матриці.

Таблиця 2.3

**Залежність теплостійкості (за Мартенсом) епоксикомпозитів від вмісту і природи наповнювача**

Матеріал наповнювача	Вміст наповнювача, * q, мас.ч.	Теплостійкість, Т, К
-	0	358
Газова сажа	10	377
	20	387
	40	386
	60	390
	80	389
Техн. графіт	10	361
	20	366
	40	388
	60	395
	80	398
Коричневий шлам	10	361
	20	364
	40	366
	60	373
	80	371
	100	374



Продовження таблиці 2.3

	120	377
Ферит	10	373
	20	383
	40	385
	60	379
	80	375
	100	360
	120	361
Оксид хрому	10	360
	20	378
	40	384
	60	387
	80	394
	100	400
	120	398
Оксид міді	10	375
	20	387
	40	390
	60	399
	80	386
	100	384
	120	383

Продовження таблиці 2.3

Електрокорунд	10	360
	20	362
	40	368
	60	373
	80	369
	100	368
	120	371
Цемент	10	370
	20	377
	40	381
	60	384
	80	389
	100	394
	120	387

\* У таблиці подано вміст наповнювача у мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної матриці

В результаті у матеріалі навколо наповнювача формуються ЗПШ з вищим ступенем зшивання, порівняно з полімером у об'ємі композиту, що суттєво поліпшує його властивості. Встановлено залежність між вмістом дисперсних часток і залишковими напруженнями, руйнівним напруженням, модулем пружності при згинанні КМ. Подальше поліпшення вказаних характеристик можна здійснювати введенням полідисперсного двокомпонентного наповнювача. Це, на наш погляд, забезпечить зростання стійкості до динамічних навантажень епоксикомполімерів, що буде сприяти стабільності характеристик матеріалів у процесі експлуатації.

#### **2.4.2. Дослідження властивостей епоксикомполімерів в умовах напруженого стану**

Одним зі способів дослідження міцності матеріалу та його поведінки при динамічному навантаженні є випробовування зразків полімеркомполімерів в умовах навантаження на згинання [89, 91]. Це дозволяє проаналізувати динаміку змін параметрів зразка у процесі деформації і встановити значення руйнівних напружень та модуля пружності при різних деформаціях. Однак, стандартні методи (ГОСТ 4648-71) мають недоліки, що зумовлені тертям між опорами і зразком, локальним прикладанням та нерівномірністю сил деформації або – руйнуванням поза зоною дії максимальних напружень [91]. Похибки, зумовлені тертям, є суттєвими, позаяк коефіцієнт тертя залежить від стану поверхні досліджуваного матеріалу, швидкості відносного руху поверхонь, що труться, і їхньої геометричної форми. Від нерівномірності прикладання навантаження на зразок виникають тангенціальні деформації, що призводить до руйнування зразка поза областю максимальних напружень. Перелічені фактори спотворюють інформацію про реальний характер деформування КМ, що призводить до некоректного оцінювання властивостей матеріалу.

Авторами розроблено установку для дослідження фізико-механічних властивостей комполімерів при різних деформаціях [97-99]. Підвищення точності оцінювання фізико-механічних

показників на розробленій установці досягають за рахунок виконання у пристосуванні, яке міститься на розривній машині, нерухомої і рухомої опор внаслідок зменшення сили тертя між стінками досліджуваного матеріалу і вершиною опор. Крім того, рухома опора може переміщуватись вздовж зразка, що дозволяє досліджувати зразки різної довжини в автоматизованому режимі. Автоматизацію процесу роботи і обробки результатів досліджень досягали завдяки використанню блоку формування імпульсів, який з'єднується з персональним комп'ютером. Сигнал управління передавали на блок управління, який через підсилювач під'єднаний до крокового двигуна, що одночасно є пусковим механізмом і вимикачем. Кроковий двигун через компенсаційну муфту, редуктор і захоплювачі передавав крутний момент на маховик розривної машини, який забезпечував рівномірно-поступальний рух ідентора і зумовлював рівномірне навантаження зразка, зменшуючи похибку вимірювання деформації матеріалу.

Зразки досліджуваних матеріалів у поперечному перерізі мали форму прямокутника з розміром сторін  $15 \pm 0,2 \times 10 \pm 0,2$  мм і довжиною 80-120 мм.

За допомогою розробленої установки визначено динамічний модуль пружно-пластичної деформації ( $f_k$ ) зразків при згинанні, який характеризує поведінку матеріалу під навантаженням і враховує можливість перегрупування фізичних зв'язків під впливом зовнішнього навантаження, релаксацію залишкових напружень у процесі деформації та швидкість локального мікроруйнування гетерогенної системи. Крім того, досліджуваний коефіцієнт є функцією залежності від комплексного впливу зовнішніх факторів навантаження, а саме:

$$f_k = f(v, F_n, F_t, \Delta l, \delta),$$

де:

$v$  - фактор, що враховує рівномірність прикладання зовнішньої сили;

$F_n$  - фактор зміни абсолютної величини сили навантаження;

$F_t$  - фактор, що враховує величину тертя між площиною зразка та вершиною опор;

$\Delta l$  - показник залежності зміни абсолютної деформації від навантаження;

$\delta$  - фактор, що враховує зміну напруження на одиницю площі зразка залежно від величини залишкових напружень та когезійної міцності матеріалу.

Результати виконаних на розробленій установці досліджень КМ, наповнених дисперсними частками різної хімічної і магнітної природи, в умовах рівномірного навантаження наведено на рис. 2.6. Деформаційні властивості епоксикомпозитних матеріалів такі ж як і інших полімерних композитів, хоча механізми деформування можуть суттєво відрізнятися.

Результати експерименту дозволяють стверджувати, що пружна деформація на початкових стадіях деформування КМ, яка є проявом зсуву кінцевих груп макромолекул, поступово переходить у пластичну деформацію, що є результатом відносного зміщення окремих груп макромолекул і дисперсних часток. Коефіцієнт  $f_k$ , який враховує рівномірність навантаження зразка, величину тертя між зразком і опорами, абсолютний прогин при згинанні, залежить від структури матеріалу, вмісту і природи наповнювача.

Як відомо, у наповнених композитах у процесі полімеризації формуються міжфазові шари, об'єм і властивості яких суттєво впливають на зміну механічних властивостей матеріалу [100, 101]. Вибіркова сорбція компонентів полімерної композиції поверхнею наповнювача призводить до формування "м'яких" міжфазових шарів, тоді як орієнтація макромолекул і надмолекулярних утворень поверхнею дисперсних часток забезпечує утворення "твердих" міжфазових шарів, що суттєво підвищує опір композиту деформуванню. У результаті проведених досліджень встановлено, що механічні характеристики епоксикомпозитів залежать від структури, хімічної і магнітної природи наповнювача, який також забезпечує формування надмолекулярних утворень, "м'яких" і "твердих" міжфазових шарів у матеріалі матриці.

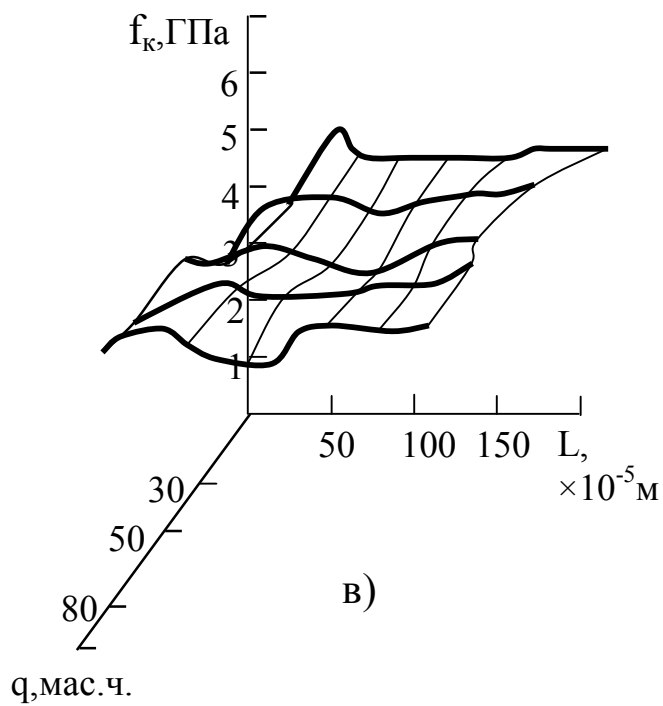
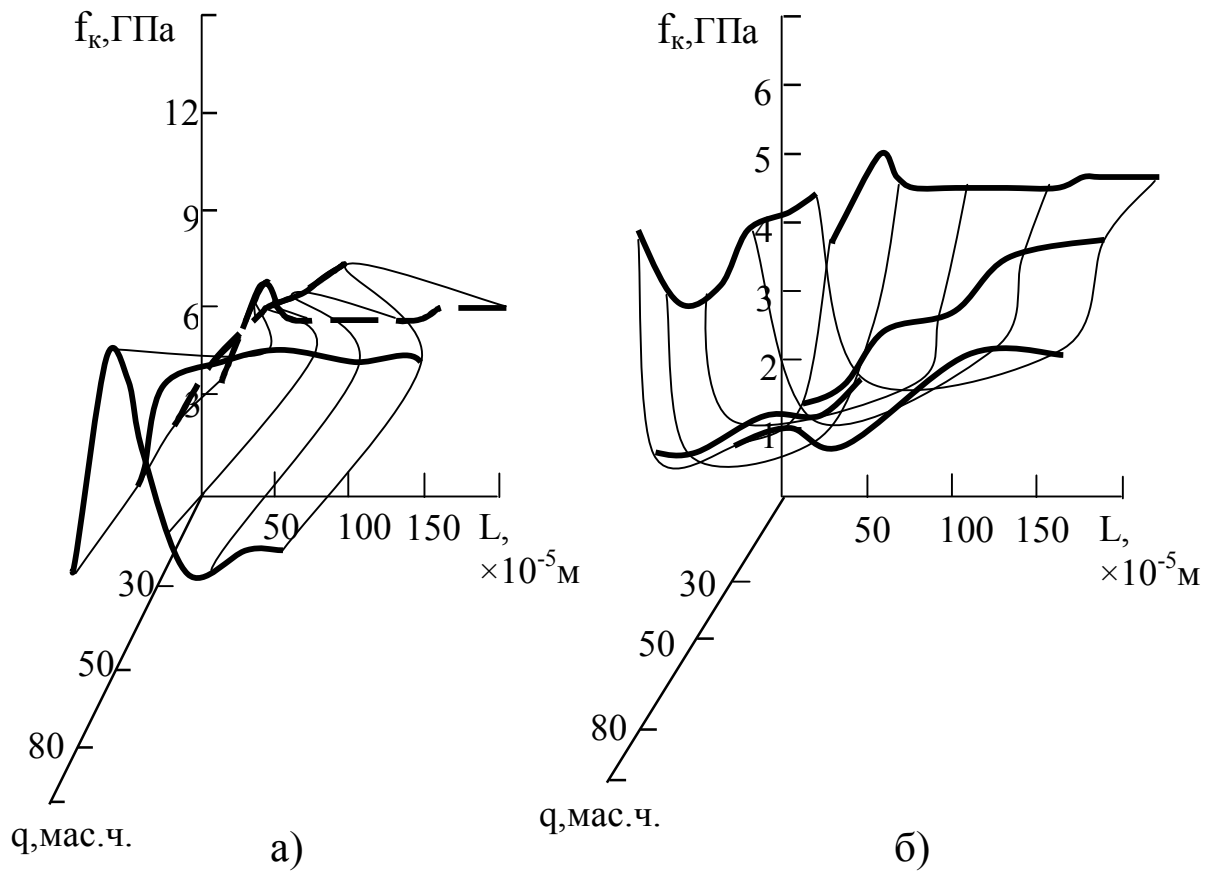


Рис. 2.6. Залежність коефіцієнта деформації ( $f_k$ ) від величини прогину зразка ( $L$ ) і вмісту наповнювача ( $q$ ):  
 а) фериту;  
 б) оксиду міді;  
 в) цементу марки А-400.

Експериментально встановлено, що при різних навантаженнях коефіцієнт пружно-пластичної деформації для композитів, наповнених феритом, є максимальним і становить 4,5-5,8ГПа, для КМ з оксидом міді і цементом змінюється у межах 3,9-4,5ГПа. Встановлено, що частки цементу і оксиду міді, зумовлюють формування “м’яких” міжфазових шарів матриці з неоднорідною структурою. Неоднакова швидкість фізико-хімічних процесів при структуроутворенні таких КМ призводить до виникнення значних залишкових напружень, які корелюють, у більшості випадків, з адгезійною та когезійною міцністю систем [102, 103].

Епоксикомпозити, наповнені частками оксиду міді і цементу, характеризуються не достатньо високими показниками руйнівного напруження при згинанні і теплостійкістю. Це свідчить про невисокі значення когезійної міцності КМ, внаслідок дефектності ЗПШ навколо часток наповнювача.

Введення у матрицю часток фериту забезпечує високі когезійні характеристики епоксикомпозитів, що підтверджено значеннями коефіцієнта пружно-пластичної деформації КМ. Зазначимо, що поряд з високими значеннями модуля пружності при згинанні та ударної в’язкості, ці матеріали характеризуються і значними показниками коефіцієнта пружно-пластичної деформації  $f_k$ , що свідчить про достатню жорсткість таких матеріалів, з одночасно високою їх пластичністю при динамічних навантаженнях. Структурні зміни у наповнених полімерних системах з наповнювачами магнітної природи значно впливають як на швидкість фізико-хімічних процесів при формуванні композицій, так і на швидкість релаксаційних процесів у сформованих матеріалах. У результаті введення феромагнітного наповнювача формуються ЗПШ з високим ступенем зшивання і значної протяжності, що зумовлює поліпшення фізико-механічних властивостей таких КМ [104]. У процесі експлуатації матеріалів під навантаженням відбувається релаксація залишкових напружень і формування мікро- та макродефектів. Отже, феромагнітним наповнювачем у матеріалі можна

регулювати структуру, ступінь зшивання зв'язувача у ЗПШ і релаксацію залишкових напружень.

Релаксацію залишкових напружень при експлуатації епоксикомпозитів можна пояснити [105-107]:

- фізико-хімічними змінами на межі поділу фаз “наповнювач – зв’язувач”;
- в’язкопружною релаксацією напружень, які виникають при взаємодії зв’язувача з наповнювачем;
- релаксацією напружень, пов’язаних з формуванням мікротріщин у полімерній матриці.

Це фізико-хімічні процеси, пов’язані з рухливістю різного типу фізичних зв’язків (структурних мікроблоків), утворених диполь-дипольними локальними зв’язками між макромолекулами. Перебудова та руйнування хімічних зв’язків у зшитих полімеркомпозиціях також сприяє виникненню процесів релаксації. У захисних покриттях відбуваються процеси, зумовлені рухливістю часток наповнювача, що є причиною мікророзриву хімічних зв’язків між наповнювачем і полімером, а також зниження когезійної міцності системи. Ці результати добре узгоджуються з результатами дилатометричних і динамічних досліджень [108-121].

Отже, використання розробленої установки і методики визначення коефіцієнта пружно-пластичної деформації одночасно дозволяє автоматизувати процес дослідження та зменшити похибку вимірювань, визначати як кількісні критерії динамічних досліджень, так і якісні параметри зміни структури композиту. Встановлено, що введення дисперсного наповнювача феромагнітної природи поліпшує властивості композитів внаслідок кращого зшивання матриці у ЗПШ. На наш погляд, це пов’язано з фізичною взаємодією магнітного поля феромагнітних часток і доменів макромолекул епоксидного олігомера, що додатково поліпшує когезійну міцність матеріалу і у подальшому визначає його експлуатаційні характеристики в умовах складного напруженого стану.



### **2.4.3. Дослідження ефективної площі поверхні дисперсного наповнювача з використанням наближених числових методів**

Вплив наповнювачів на полімери є досить багатостороннім і складним. Зокрема, такий вплив можна охарактеризувати зміною фізичних, механічних, структурних, кінетичних, хімічних і термодинамічних властивостей наповнених полімерів. У роботах [82, 83] детально розвинуті уявлення про структурну, кінетичну і термодинамічну активність наповнювачів та вплив цих факторів на експлуатаційні характеристики КМ. Зазначимо, що хімія поверхні наповнювача має важливе значення при взаємодії олігомера з твердими частками, а, відповідно, вносить значний вклад у перебіг фізичних і хімічних процесів на межі поділу фаз [83]. Це, у свою чергу, визначає експлуатаційні характеристики матеріалів. Як правило, такі матеріали є структурно-активними.

Під структурною активністю наповнювача розуміють можливість його поверхні змінювати конформаційний набір надмолекулярних утворень у полімері при його зшиванні [18]. Крім того, структурна активність наповнювача залежить від вмісту, форми і розміру введених у полімер дисперсних часток.

Кінетичну активність наповнювача пов'язують з його здатністю впливати на рухливість кінетичних одиниць макромолекул (груп, сегментів, ланцюгів), а також на час релаксації полімера [83]. При цьому наповнювач може бути активним відносно всього набору кінетичних одиниць полімера, до деяких з них або до однієї конкретної одиниці. У працях авторів показано, що при наповненні полімера дисперсними частками відбувається зміна термодинамічних характеристик системи (густини, ентропії, ентальпії) [18, 82, 83]. Отже, термодинамічна активність наповнювача полягає у його здатності впливати на стан термодинамічної рівноваги і на значення термодинамічних характеристик полімера. Під хімічною активністю наповнювачів розуміють здатність поверхні дисперсних часток вступати у хімічну взаємодію з макромолекулами олігомера при його зшиванні. Хімічна

активність, у свою чергу, залежить від кількості активних центрів на поверхні наповнювача, що здатні взаємодіяти з макромолекулами зв'язувача. Зауважимо, що хімічна активність наповнювача суттєво впливає на умови формування композитів залежно від температурно-часових режимів полімеризації [81, 82].

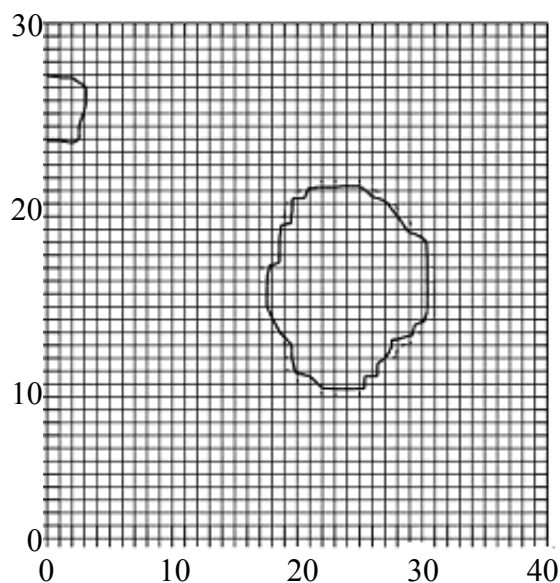
Відоме поняття магнітної активності наповнювача, під якою розуміють здатність зовнішнього магнітного поля навколо дисперсного феромагнітного наповнювача впливати на зміну конформаційного набору доменів полярних макромолекул або вільних активних радикалів у системі [87-89]. При цьому таке поняття активності наповнювача відносно полімерної матриці, як і поняття хімічної активності, суттєво залежить від топології поверхні наповнювача у полімерній системі, а також від його дисперсності. Встановлено, що при аналізі впливу добавок на фізико-механічні властивості композитів слід враховувати у комплексі усі поняття активності наповнювачів і лише тоді визначати вплив кожної такої складової зокрема [89].

Відомо, що для визначення топології поверхні і полідисперсності часток наповнювача використовують мікроскопію, ситовий аналіз і седиментаційні методи [85]. Однак, відомі методи не є досить точними і достатньо трудомісткими.

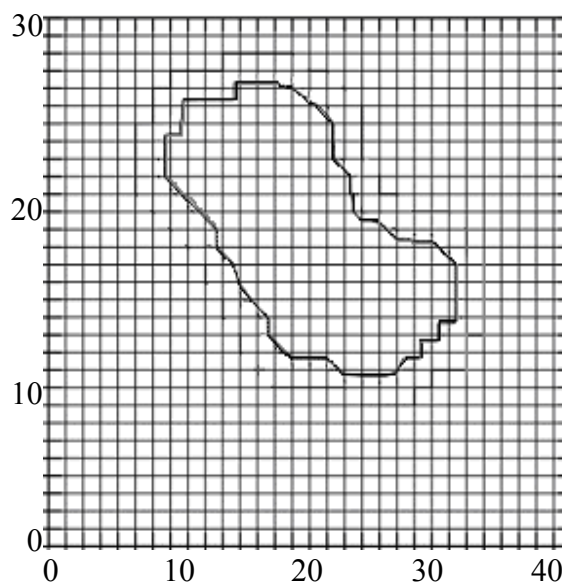
Аналізували поверхню дисперсних часток методом електронної мікроскопії з обробкою зображень за допомогою математичного апарату, реалізованого з використанням програмного забезпечення у системі MathCad. Такий підхід дозволив отримати точнішу інформацію про досліджуваний об'єкт, що дозволяє в подальшому прогнозувати його поведінку при створенні гетерогенних систем.

На попередньому етапі досліджень з метою порівняльного аналізу ефективності впливу наповнювача на процеси структуроутворення у матриці вибрано частки різної магнітної природи. Це зокрема, дисперсні частки карбіду кремнію (діамагнетик), карбіду бору (парамагнетик) і фериту марки 1500НМ3 (феромагнетик), зернистість яких становила 63мкм.

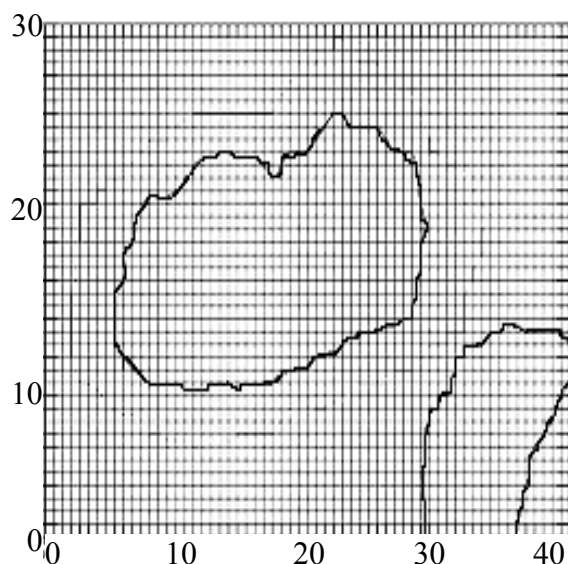
На першому етапі фотографували зразки за допомогою мікроскопа і фотоапарата марки OLYMPUS C-8080 з витримкою при фотографуванні  $2 \pm 0,1$ с, у результаті чого отримували фотографії у форматі JPEG при збільшенні у  $10^4$  разів (рис.2.7).



а)



б)



в)

Рис. 2.7. Загальний вигляд зображень дисперсних часток, які підлягали комп'ютерному аналізу:

а) SiC (масштаб  $10^4:2$ );

б)  $B_4C$  (масштаб  $10^4:1$ );

в) ферит (масштаб  $10^4:1$ ).

На другому етапі обробляли фотографії у інтерактивному режимі і обчислювали ефективний периметр та ефективну

площу поверхні дисперсних часток. З метою порівняльного аналізу вибірково вибрано три дисперсні частки одного наповнювача і математично оброблено результати експерименту.

Визначення характеристик розподілу наповнювача у матриці пов'язано з оцінюванням периметру проекцій часток як елементів дискретної множини. Лінійні розміри мікрооб'єктів оцінювали за допомогою введення метрики, запропонованої Ріманом [112, 115].

При аналізі проекції зразків метрика має вигляд:

$$dS = \sqrt{\sum_i dx_i^2} \pm l_0. \quad (2.1)$$

Точність вимірів  $l_0$  визначається “пробним тілом” досліджуваної області, яким є піксель цифрового зображення, оскільки меншого елемента для кожного окремого експерименту не існує. Вимірювання, що проводили з допомогою встановленого масштабу, мали високу точність і метрика (2.1) була статистичною.

Для  $k$ -тої елементарної ділянки  $\Delta l_k$  визначали елемент довжини  $\Delta S_k$  у межах проекції об'єкта через горизонтальні  $\Delta x_k$  та вертикальні  $\Delta y_k$  прирости координат руху пробної точки вздовж дуги периметру:

$$\Delta S_k = \sqrt{\Delta x_k^2 + \Delta y_k^2} \pm l_k, \quad (2.2)$$

де: величина похибки  $l_k$  є рівномірно розподіленою випадковою величиною:

$$-l_0 < l_k < l_0. \quad (2.3)$$

В областях, ефективні радіуси яких менші за  $l_0$ , точки досліджуваних об'єктів програмою не розрізняються, а тому не можуть вважатись окремими. Простір вимірювань має зернисту структуру, кожна окрема точка якого оточена сферою з радіусом  $l_0$ .

Отже, елемент довжини об'єкта визначали за формулою:

$$\Delta x_k = \Delta x = 2l_0.$$

Тоді:

$$\Delta S_k = l_0 \left( 2 \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta y_k}{2l_0} \right)^2} \pm 1 \right). \quad (2.4)$$

Для визначення довжини  $L$  периметру, об'єкт розбивали на дуги  $L_m$  так, щоб кількість спільних точок з довільною прямою, паралельною хоча б до однієї з осей вибраної системи координат, була б не більше однієї.

Тоді, якщо:

$$L_m = \sum_k \Delta S_k, \quad (2.5)$$

і враховуючи (2.4), а також зауваження про рівномірний розподіл похибки вимірювання (2.3), отримали:

$$L_m = 2l_0 \left( \sum_k \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta y_k}{2l_0} \right)^2} \pm \theta_k \right), \quad (2.6)$$

де:  $0 \leq \theta_k < 0,5 \cdot 10^{-M}$ ,

$M$  – невід'ємне ціле число.

Периметр  $P$  обчислювали за формулою:

$$P = \sum_{m=1}^n L_m.$$

Враховуючи кількість дуг  $L_m$  розбиття (2.6) периметр обчислювали за формулою:

$$P = 2l_0 \left( \sum_{m=1}^n \sum_k \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta y_{k,m}}{2l_0} \right)^2} \pm \Delta \right), \quad (2.7)$$

де:

$\Delta = nl_0$  - межова похибка.

Оцінку граничної похибки здійснювали для надійності  $\gamma = 0,99$  і  $N$  – верхньої межі числа пікселів, по яких проходить ефективна межа, тобто без врахування кратності переходу реальної межі по кожному пікселю. Зокрема, для  $M = 0$  і  $N \approx 100$ , маємо:  $\Delta \leq 7,5$  (пікселів).

Розроблена методика дає змогу, після оцінювання величини  $l_0$  у пікселях (1 піксель становить  $10583 \cdot 10^{-6}$  мм), обчислити периметри проєкцій часток наповнювача з точністю до  $10^{-6}$  мм, що на кілька порядків перевищує шорсткість поверхні частки, яка оцінюється в межах  $R_a = 0,02$ . Зауважимо, що обчислювали ефективний периметр часток, який не враховує параметрів довжини, дрібніших від межової величини  $l_0$ .

Крім того, ефективний агрегований діаметр дисперсних часток обчислювали за формулою:

$$d^a = \sqrt{d_{\min} d_{\max}},$$

а міру округлості зразків обчислювали за формулою:

$$C = \frac{\pi \cdot d^a}{P}.$$

Міра округлості характеризує близькість форми проєкції часток до форми круга і змінюється в межах від нуля до одиниці.

Площу поверхні дисперсних часток оцінювали враховуючи ефективний агрегований діаметр:

$$S^a = \pi (d^a)^2. \quad (2.8)$$

Відомо, що однією з найбільш важливих властивостей композицій є їх седиментаційна стійкість [97]. Запропоновано методику визначення коефіцієнта седиментації дисперсних часток  $v$ , який враховує структурні характеристики наповнювача. Зокрема:

$$v = v \frac{S^a}{V^a} = \frac{6v}{d^a},$$

де:

$\nu$  – коефіцієнт взаємодії полімера з наповнювачем, що розраховується на одиницю площі поверхні частки.

У дослідженнях використано одну полімерну матрицю, отже коефіцієнт  $\nu$  можна вважати сталим. Тоді, умовний коефіцієнт седиментації часток наповнювача обчислювали за формулою:

$$\nu_y = \frac{6}{d^a}.$$

Зазначимо, що коефіцієнт седиментації не враховує в'язкості зв'язувача, хімічної активності і магнітних властивостей наповнювача.

Значення середніх розмірів часток, що враховують при стандартних методиках досліджень, не забезпечують точності при оцінюванні площі поверхні наповнювача, позаяк можливі значні відхилення від їхнього середнього розміру. Оскільки відмінність у характері розподілу часток за розмірами суттєво впливає на реологічні та фізико-механічні властивості композитів, то на початкових етапах необхідно досліджувати площу поверхні часток. Переважно для оцінки полідисперсності і топології поверхні наповнювача використовують напівлогарифмічні і логарифмічні криві середньочислового або середньомасового розподілу часток за розмірами. Розподіл часток за розмірами у логарифмічних координатах будують у вигляді прямої лінії, де відхилення від неї дає можливість проаналізувати характеристики дисперсного наповнювача [2].

На основі розробленої методики розраховано мінімальний ( $d_{\min}$ ), максимальний ( $d_{\max}$ ) діаметри, агрегований діаметр ( $d^a$ ) часток карбїду кремнію, карбїду бору і фериту, а також міру округлості ( $C$ ) наповнювачів для мінімально вибраних елементів довжин  $L_0$  (табл. 2.4). Встановлено, що найменший агрегований діаметр, а також найбільшу середню округлість мають частки карбїду кремнію. Частки карбїду бору і фериту мають еліпсоїдну форму, і меншу, на 12 і 15% відповідно, міру округлості.

Таблиця 2.4

**Характеристики дисперсних часток**

Наповнювач	$L_0 \times 10^{-3}$ , мм	$d_{\min}$ , мм	$d_{\max}$ , мм	$d^a$ , мм	C	$C_{\text{сер.}}$
SiC	2,671	0,058	0,074	0,066	0,914	0,912
SiC	2,671	0,064	0,082	0,072	0,939	
SiC	2,671	0,060	0,094	0,075	0,884	
B <sub>4</sub> C	2,646	0,069	0,196	0,116	0,707	0,803
B <sub>4</sub> C	5,292	0,079	0,222	0,133	0,756	
B <sub>4</sub> C	2,646	0,069	0,143	0,099	0,947	
Ферит	5,292	0,055	0,195	0,104	0,671	0,775
Ферит	5,292	0,087	0,124	0,104	0,928	
Ферит	5,292	0,035	0,076	0,052	0,727	

Крім того, розраховано ефективний периметр (P) і ефективну площу поверхні (S) дисперсних часток, а також межову похибку ( $\Delta$ ) вимірювань при обчисленні периметра. Встановлено, що максимальні значення ефективного периметра і площі поверхні мають частки карбіду бору (табл. 2.5, табл. 2.6). Площа поверхні дисперсних часток карбіду кремнію і фериту є у 2,0-2,5 рази меншою і становить 0,015-0,026мм<sup>2</sup>. Розраховані значення периметра і площі поверхні часток, які обчислювали незалежно за формулами (2.7) і (2.8), корелюють між собою, що свідчить про достовірність отриманих результатів досліджень.

Важливим, у проведених експериментальних випробуваннях, є дослідження коефіцієнта седиментації ( $v_y$ ) дисперсних часток за обчисленими і описаними вище параметрами.



Таблиця 2.5

**Характеристики дисперсних часток**

Наповнювач	Ефективний периметр, Р, мм	$\Delta \cdot 10^{-3}$ , мм	$P_{\text{сер.}}$ , мм
SiC	0,225	8,0	0,245
SiC	0,242	5,3	
SiC	0,267	5,3	
B <sub>4</sub> C	0,516	7,9	0,466
B <sub>4</sub> C	0,552	16,0	
B <sub>4</sub> C	0,329	11,0	
Ферит	0,486	3,7	0,355
Ферит	0,353	7,5	
Ферит	0,226	3,7	

Таблиця 2.6

**Характеристики дисперсних часток**

Наповнювач	Ефективна площа, S, мм <sup>2</sup>	$S_{\text{сер.}}$ , мм <sup>2</sup>	$\nu_y$ , мм <sup>-1</sup>	$\nu_{y \text{ сер.}}$ , мм <sup>-1</sup>
SiC	0,013	0,015	91,58	84,81
SiC	0,016		82,89	
SiC	0,018		79,97	
B <sub>4</sub> C	0,042	0,043	51,70	52,46
B <sub>4</sub> C	0,055		45,17	
B <sub>4</sub> C	0,031		60,52	
Ферит	0,034	0,026	57,69	76,92
Ферит	0,034		57,69	
Ферит	0,009		115,39	

Виходячи з прийнятих нами припущень, розраховані параметри коефіцієнта седиментації дозволять прогнозувати поведінку часток при твердненні епоксидних гетерогенних систем, що, у свою чергу, дозволить оцінити вплив хімічної активності наповнювача та його магнітних властивостей на перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз при структуроутворенні композитів.

Встановлено, що максимальний коефіцієнт седиментації часток має наповнювач карбіду кремнію ( $v_y=84,81$ ), а для наповнювача  $B_4C$  коефіцієнт седиментації менший у 1,6 разів (табл. 2.6). Аналіз отриманих результатів дослідження дозволяє стверджувати, що в епоксидному зв'язувачі седиментаційна стійкість наповнювача  $SiC$ , порівняно з іншими добавками, є достатньо високою. Попередньо встановлено, що умовна в'язкість епоксидної композиції з карбідом кремнію є дещо більшою, порівняно з композиціями, наповненими карбідом бору і феритом [99]. Це підтверджує наведені вище результати експериментальних досліджень. Зауважимо, що для більш повного аналізу поведінки наповнювача при твердненні системи слід у комплексі враховувати усі властивості наповнювача. Важливо враховувати такі параметри дисперсних часток, як форму, дисперсність, розподіл часток за розмірами, хімічну активність і магнітну природу.

Отже, дисперсні наповнювачі можна охарактеризувати особливостями їхнього впливу на властивості епоксидних композитів, що дозволяє прогнозувати і регулювати перебіг міжфазових процесів при формуванні матеріалів у виробництві. При оцінюванні фізичних характеристик дисперсних наповнювачів важливо враховувати такі параметри дисперсних часток, як форма, зернистість, розподіл часток за розмірами, їхню хімічну (структурну, кінетичну, термодинамічну) активність і магнітну природу.

Розроблено нову методику дослідження параметрів поверхні дисперсних часток з використанням методу електронної мікроскопії та комп'ютерної обробки результатів експериментальних випробувань. На основі проведених досліджень дисперсних наповнювачів розраховано їх периметр, площу поверхні, відхилення від округлості та коефіцієнт

седиментації. Отримані результати можуть бути використані для регулювання фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “наповнювач – матриця” після введення добавок різної природи для отримання матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками.

#### **2.4.4. Використання спектрального аналізу ділянок полімера для дослідження параметрів зовнішніх поверхневих шарів у епоксикомпозитах**

Відомо, що введення у олігомерний зв'язувач наповнювачів приводить до зміцнення самого матеріалу і утворення у ньому гетерогенних ізотропних або анізотропних структур [90]. При цьому значний вплив на механічні властивості КМ мають сорбційні процеси, що проходять на межі поділу фаз “наповнювач – зв'язувач” та визначають адгезійну взаємодію між макромолекулами матриці та поверхнею наповнювача [82, 84]. В результаті адсорбції на поверхню адсорбенту переходять не тільки макромолекули, але й агрегати макромолекул. Це зумовлює зміну однорідності у структурі полімерної матриці навколо часток наповнювача, що призводить до утворення, навколо введених у олігомер добавок, ЗПШ з властивостями, які відрізняються від властивостей матриці та наповнювача. Отже, науково-обґрунтоване введення у матрицю активного відносно зв'язувача дисперсного наповнювача при оптимальному вмісті забезпечує прогнозоване поліпшення властивостей КМ.

Залежно від фізичної природи добавок на межі поділу фаз “полімер – наповнювач” можуть формуватися ЗПШ різної густини, протяжності і ступеня зшивання. На сьогодні геометричні характеристики таких шарів вивчено ще не достатньо, оскільки відсутня єдина наукова методика для їх дослідження. Тому актуальним на теперішній час є дослідження характеристик ЗПШ полімера навколо наповнювача на основі нових методологічних підходів.

При дослідженні геометричних характеристик ЗПШ у КМ використано наповнювачі різної фізичної природи з дисперсністю 40, 63 та 120мкм. Це, зокрема, діаманетик

(карбід кремнію), парамагнетик (карбід бору) та феромагнетик (ферит марки 1500 НМЗ).

Методика дослідження геометричних характеристик ЗПШ у КМ полягає у тому, що епоксидні композиції формували з товщиною  $h = 0,4 \pm 0,01$  мм між двома скляними субстратами. Це дозволило спостерігати за фізико-хімічними процесами при структуроутворенні композитів і формуванням ЗПШ у процесі зшивання зв'язувача.

На різних етапах зшивання зв'язувача у присутності часток наповнювачів фотографували зразки і обробляли фотографії у інтерактивному режимі з використанням програмного забезпечення у системі MathCad. При обчисленні площі січення ЗПШ з кожної фотографії було вибірково вибрано фрагменти, які містили одну і три дисперсні частки наповнювача.

Зазначимо, що поверхневі шари складаються з безпосередньо граничних (адсорбційних) поверхневих шарів і зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), які формуються при структуроутворенні матеріалу та є результатом розподілу залишкових напружень в епоксидній матриці навколо дисперсних часток. Тобто, за розподілом залишкових напружень навколо дисперсних часток, або об'ємом ЗПШ чи поверхневих шарів в цілому, можна стверджувати про вплив наповнювача на формування матеріалу, що має змінені, відносно зв'язувача, властивості. Отже, об'єм ЗПШ характеризує вплив фізичної природи дисперсного наповнювача на залишкові напруження у матриці навколо дисперсних часток, які характеризують ступінь зшивання епоксидного зв'язувача, а отже й фізико-механічні властивості, у тому числі і когезійну міцність, епоксикомпозитів. Тому, згідно з розробленою методикою, аналізували оптичні зображення тонких зразків композитів і обчислювали кількість точок біло-сіро-чорної градації навколо часток наповнювача на фотографіях. Таким чином навколо дисперсних часток наповнювача проаналізовано область розподілу залишкових напружень у матриці, яку ототожнювали з площею січення ЗПШ.

Фрагменти фотографій були представлені у вигляді функції (рис. 2.8):

$$F = f(x, y, z),$$

де:

$x, y$  – поточні значення координати точки фрагменту за осями;

$z$  – значення кольору поточної точки.

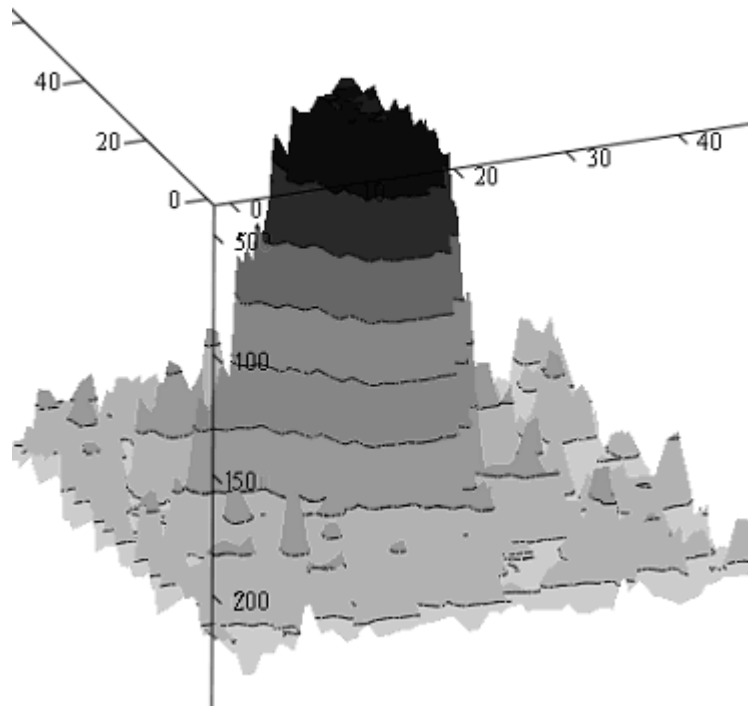


Рис. 2.8. Гістограма розподілу кольорів фрагменту фотографії.

На наступному етапі функцію було переведено у матрицю  $a$  (рис. 2.9), у результаті чого отримали можливість обчислити кількість точок кожного кольору на фрагменті. Для групування точок застосовували створену програму з використанням вбудованої мови програмування у системі MathCad, у якій значення 255 відповідає білому кольору, а 0 – чорному. Таким чином рахували кількість точок для усього спектру кольорів від білого до чорного.

У результаті на основі вибраного фрагменту було створено матрицю, кожен елемент якої  $f[i, j]$  містив числове значення кольору точки з відомими координатами. Межі зміни параметрів  $i, j$  залежали від величини виділеного фрагменту.

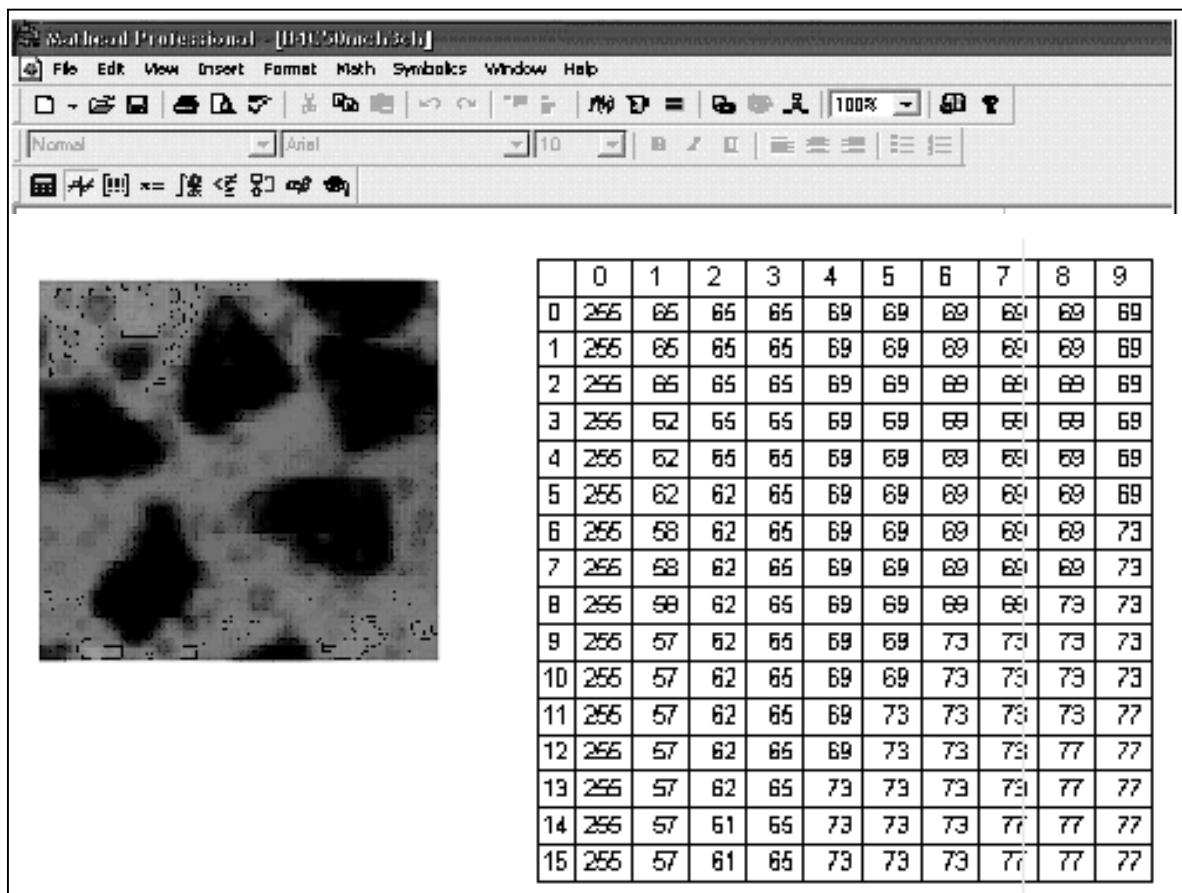


Рис. 2.9. Фрагмент матриці кольорів вихідного зображення.

Для кожного значення  $i \in 0..N$  ( $N$  - довжина фрагменту, у пікселях) та  $j \in 0..V$  ( $V$  - ширина фрагменту, у пікселях) вибирали значення  $z_i$  в матриці  $color [z]$  до відповідного елементу додавали одиниці ( $z \in 0..255$ ). В результаті цього було сформовано матрицю з кількістю точок кожного відтінку (рис. 2.10).

Для визначення площі необхідних об'єктів було створено однорідне заповнення контурів наповнювача, ЗПШ і полімерної матриці з використанням ліній рівня та оброблено усі значення  $f[i, j]$  (рис. 2.11). При підрахунку кількості точок  $z$  кольорів всі значення  $z$ , що більші від  $n$  ( $n$  - можливе значення кольору наповнювача, яке вибирали візуально), замінювали величинами  $n_{сер}$  (середній колір наповнювача, який становить:

$$n_{сер} = \frac{n + 255}{2}).$$

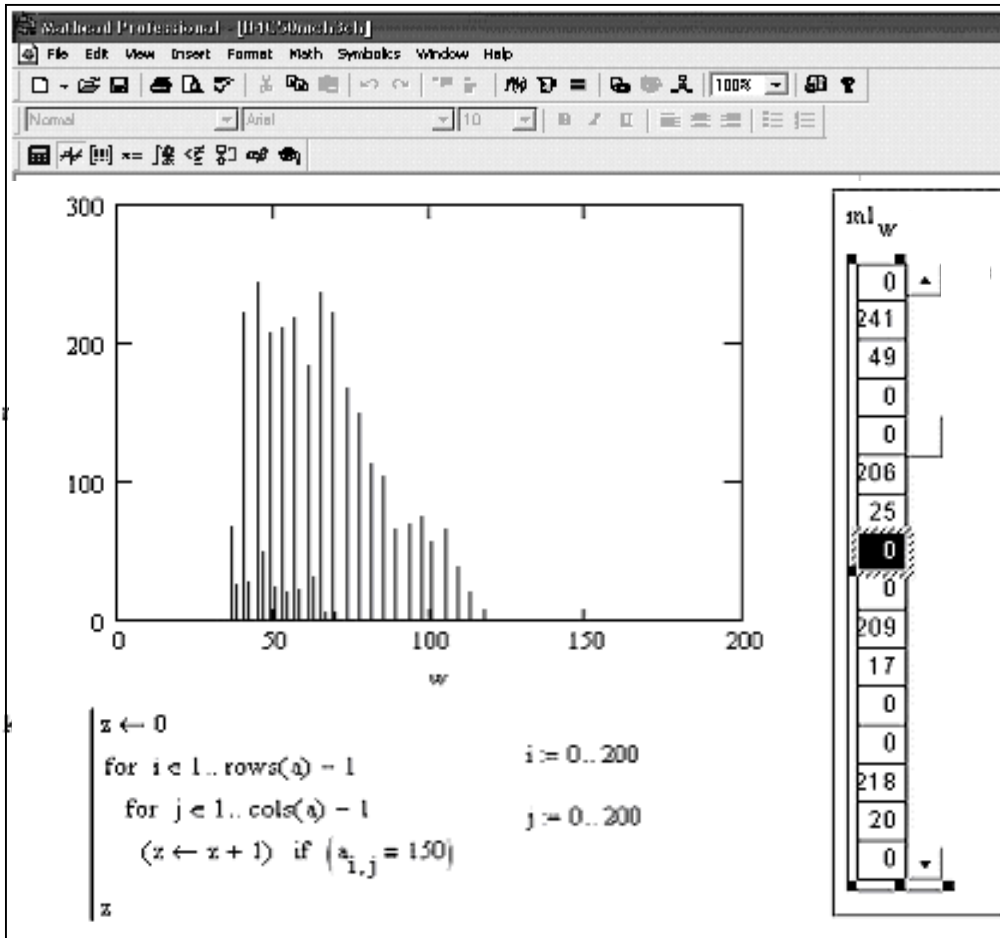


Рис. 2.10. Гістограма та сформована матриця кількості кольорів.

Всі значення  $z$ , які менші від  $m$  ( $m$  – граничне значення кольору полімерної матриці), замінювали величинами  $m_{\text{сер}}$  (середній колір матриці, який становить:  $m_{\text{сер}} = \frac{m}{2}$ ). Значення  $z$  в межах  $p1 > z > m$  замінювали величинами  $p_{\text{сер}1}$  (середній колір першої області ЗПШ). Значення  $z$  в межах  $p2 > z > p1$  замінювали величинами  $p_{\text{сер}2}$  (середній колір другої області ЗПШ). Значення  $z$  в межах  $p3 > z > p2$  замінювали величинами  $p_{\text{сер}3}$  (середній колір третьої області ЗПШ). Значення  $z$  в межах  $p_i > z > p_{i-1}$  замінювали величинами  $p_{\text{сер}i}$  (середній колір  $i$ -тої області ЗПШ).

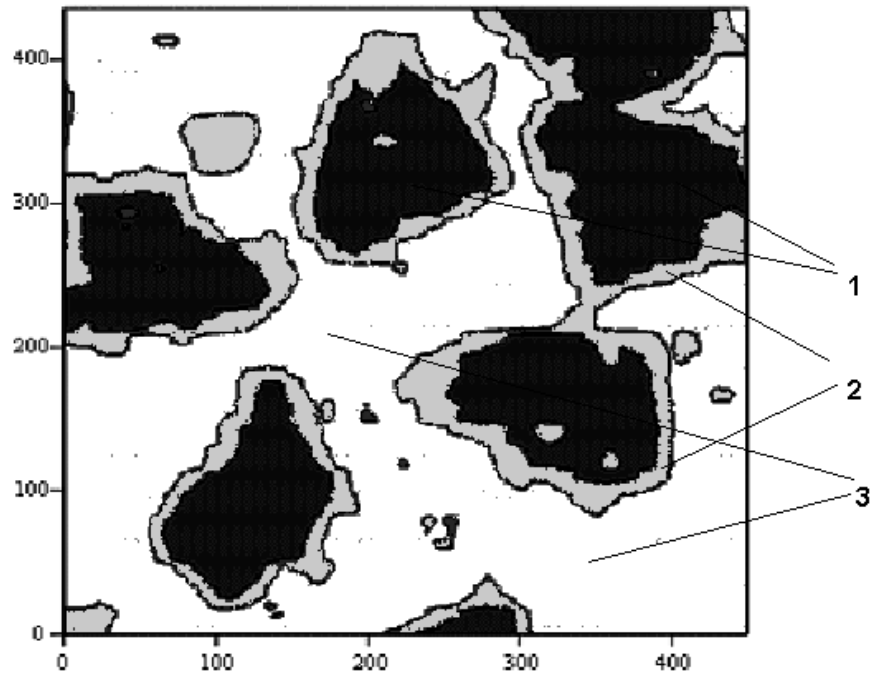


Рис. 2.11. Поверхні рівня при обробці вихідного фрагменту:  
 1- частка наповнювача; 2- ЗПШ; 3- полімерна матриця.

Надалі обчислювали кількість точок у матриці зі значеннями  $n_{сер}$ ,  $m_{сер}$ ,  $p_{сер}$ , що дозволило обчислити площу січення ЗПШ навколо наповнювачів різної фізичної природи і дисперсності (рис. 2.12).

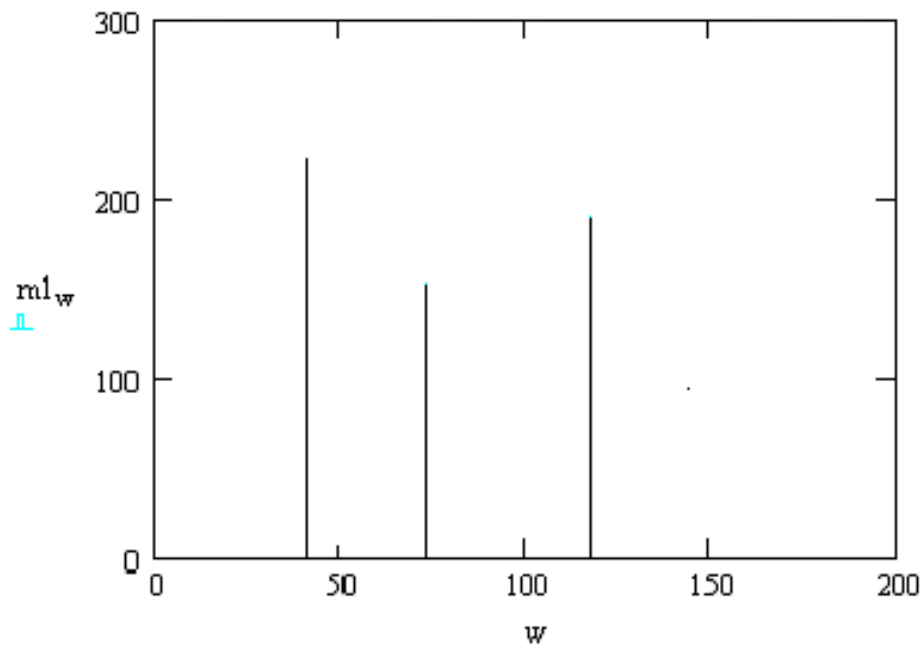


Рис. 2.12. Гістограма кількості точок.



Площу січення ЗПШ обчислювали виходячи з роздільної здатності фрагменту  $R$  dpi (кількість точок на квадратний дюйм), де площу однієї точки знаходили за формулою:

$$S_T = \frac{R^2}{S_1},$$

де:  $R$  – роздільна здатність фрагменту ( $R=4800$  пікселів);  
 $S_1$  – коефіцієнт приведення площі.

Коефіцієнт приведення площі обчислювали за формулою:

$$S_1 = \frac{K^2}{M^2},$$

де:  $M$  - коефіцієнт збільшення при фотографуванні;  
 $K$  - коефіцієнт переведення системи відліку (з дюймів у міліметри).

Звідси:

$$S_T = \frac{R^2}{K^2} \cdot M^2.$$

Тоді площу січення ЗПШ знаходили за формулою:

$$S_{нов} = S_T \cdot N_{p_{сер}},$$

де:

$N_{p_{сер}}$  - кількість точок із значеннями  $p_{сер}$ .

Аналогічно обчислювали площу січення часток наповнювача.

Аналізуючи результати досліджень припускали, що:

- розміри часток усіх наповнювачів однакові і становлять 40, 63 та 120мкм;
- питома площа поверхні усіх наповнювачів відрізняється несуттєво.

Аналізували результати експериментальних досліджень у два етапи. На першому етапі з фрагментів фотографій вибірково вибирали п'ять незалежних часток, обчислюючи їх площу поперечного перерізу, а також площу січення ЗПШ навколо них. Зауважимо, що інтенсивність насичення кольорів суттєво відрізнялася при розрахунку площі січення частки,

ЗПШ і зв'язувача в об'ємі. Це свідчить про відмінність характеристик матеріалів.

На другому етапі з фрагментів фотографій вибірково вибирали п'ять ділянок, які містять три суміжні частки наповнювача, що не дотикаються одна до одної. Такі дослідження проводили для порівняння впливу природи наповнювача і сукупного впливу суміжних часток на формування ЗПШ у зв'язувачі.

Експериментально встановлено, що введення часток з різною хімічною активністю і магнітною природою зумовлює формування ЗПШ з різними характеристиками (табл. 2.7).

У табл. 2.7 застосовано такі скорочені позначення геометричних характеристик наповнювача і ЗПШ:

$S_n$  – площа поперечного перерізу наповнювача;

$S_{nc}$  – середня площа поперечного перерізу наповнювача;

$S_n$  – площа поперечного перерізу ЗПШ;

$S_{nc}$  – середня площа ЗПШ;

$S_{n1}$ ,  $S_{n2}$  – площа поперечного перерізу першого і другого ЗПШ відповідно;

$S_{n1c}$ ,  $S_{n2c}$  – середня площа поперечного перерізу першого і другого ЗПШ відповідно;

$S_{nzc}$  – середня загальна площа поперечного перерізу ЗПШ.

Встановлено, що введення у олігомер часток наповнювача з дисперсністю 63 мкм приводить до утворення залишкових напружень, які ототожнювали з ЗПШ, площа січення якого у 1,5-2,2 рази більша (залежно від природи наповнювача) від площі поперечного перерізу частки. Результатами досліджень підтверджено припущення авторів про те, що навколо добавок у олігомері при зшиванні КМ на межі поділу фаз формуються ЗПШ з достатньо великою протяжністю і з властивостями, котрі відрізняються від властивостей полімера у об'ємі [82]. Встановлено, що введення пара- ( $B_4C$ ) і діаманетика ( $SiC$ ) зумовлює формування кожного окремого ЗПШ із приблизною площею  $S_{nc}=(13-15)\cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ . Це свідчить про не суттєву різницю впливу часток пара- і діаманетної природи на геометричні характеристики ЗПШ.

Таблиця 2.7

**Геометричні розміри часток і зовнішніх поверхневих шарів у КМ  
при оптичному аналізі однієї частки**

Карбід бору (63мкм)				Карбід кремнію (63мкм)				Ферит (63мкм)							
$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П}$	$S_{Пc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П}$	$S_{Пc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П1}$	$S_{П1c}$	$S_{П2}$	$S_{П2c}$	$S_{П3}$	$S_{П3c}$
$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$
мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>
7	7	15	13	7	6	18	15	50	60	22	27	43	55	65	82
7		14		6		10		48		27		66		93	
6		10		5		18		65		37		51		88	
7		13		6		13		60		19		50		69	
7		15		5		14		77		30		64		94	

Експериментально встановлено, що наповнення епоксидного зв'язувача частками фериту приводить до формування двох областей ЗПШ значної протяжності  $S_{\text{пзс}}=82 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$  (табл. 2.7). Отже, можна стверджувати про суттєвий вплив на процеси структуроутворення матриці у ЗПШ не лише хімічної активності, але й магнітної природи наповнювача. Отримані результати дослідження можна пояснити взаємодією магнітного поля дисперсної частки і окремих макромолекул чи надмолекулярних структур олігомера вже на початкових стадіях зшивання КМ. У процесі такої взаємодії між компонентами системи формуються фізичні зв'язки і навколо дисперсних часток орієнтуються макромолекули, що зумовлює появу першої області ЗПШ на межі поділу фаз. Площа січення таких ЗПШ не велика ( $S_{\text{плс}} = 27 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ ), що підтверджено результатами досліджень густини шарів у КМ з цими наповнювачами [68].

Цікавими, з наукової і практичної точки зору, є результати дослідження площі січення другої області ЗПШ, яка в усіх, без винятку, дослідженнях перевищує площу січення першої області ЗПШ (табл. 2.7-2.10). Отримані результати добре узгоджуються з результатами роботи [68], де показано, що протяжність і густина другої області ЗПШ перевищує аналогічні характеристики першої області ЗПШ. Збільшення ступеня зшивання зв'язувача у цьому випадку можна пояснити інтенсивним впливом магнітного поля феромагнітних часток не лише на макромолекули біля поверхні наповнювача, але й на більші об'єми полімера, що знаходяться на значній відстані від поверхні наповнювача.

На наступному етапі досліджували площу січення ЗПШ використовуючи фрагменти фотографій КМ, що містять агрегацію наповнювача з трьох часток (табл. 2.8). Показано, що при введенні у олігомер часток карбіду бору і карбіду кремнію формуються ЗПШ з площею січення у 1,8-2,2 рази більшою від середнього значення загальної площі січення поперечного перерізу трьох часток наповнювача із тією ж дисперсністю (63мкм). Отримані результати досліджень добре узгоджуються з результатами досліджень геометричних характеристик ЗПШ у КМ при аналізі однієї частки наповнювача (табл. 2.7).

Таблиця 2.8

**Геометричні розміри часток і зовнішніх поверхневих шарів у КМ при оптичному аналізі трьох часток \***

Карбід бору (63мкм)				Карбід кремнію (63мкм)				Ферит (63мкм)							
$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П}$	$S_{Пc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П}$	$S_{Пc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П1}$	$S_{П1c}$	$S_{П2}$	$S_{П2c}$	$S_{П3}$	$S_{П3c}$
$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$	$\cdot 10^{-3},$
мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>
36	25	51	48	22	18	55	45	38	93	15	31	26	48	41	79
18		48		18		30		172		47		66		113	
18		57		16		53		52		24		40		64	
23		42		18		39		83		28		47		75	
33		51		17		42		117		43		60		103	

\*Позначення ті ж, що й у табл. 2.7.

Встановлено, що у КМ з частками фериту площа січення другої області ЗПШ не так суттєво відрізняється від площі січення першої області ЗПШ ( $S_{п1}=48 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ ;  $S_{п2}=31 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ ), а загальна площа січення ЗПШ менша від абсолютного значення середньої площі січення трьох часток ( $S_{пзс}=79 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ ;  $S_{нс}=93 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ ). Результати дослідження можна пояснити лише з точки зору зменшення впливу магнітного поля кожної незалежної дисперсної частки на макромолекули олігомера при зшиванні. Очевидно, при агрегації дисперсних часток відбувається блокування такого впливу іншими (суміжними) частками, що призводить до зменшення загальної площі січення ЗПШ у матриці на межі поділу фаз.

З метою підтвердження достовірності отриманих результатів досліджували фрагменти фотографій КМ, що містять частки наповнювачів з дисперсністю 120мкм (табл. 2.9). Встановлено, що введення карбиду бору і карбиду кремнію забезпечує формування ЗПШ з площею січення у 1,6-1,7 разів більшою за площу січення частки. При наповненні КМ частками фериту встановлено існування двох областей ЗПШ з однаковою площею січення ( $S_{п1}=S_{п2}=66 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ ). Зауважимо, що середнє значення загальної площі січення шарів, обчислених для однієї окремої частки становить  $S_{пзс} = 132 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ , а це майже у два рази менше площі січення дисперсної частки (табл. 2.9). Отримані результати можна пояснити впливом магнітного поля на формування першої області ЗПШ значної площі. Площа січення другої області ЗПШ не відрізняється від площі січення першої області шару, оскільки вплив магнітного моменту не поширюється на достатньо велику відстань. З іншого боку, при наповненні зв'язувача частками фериту з дисперсністю 120мкм відбувається вирівнювання об'ємів ЗПШ, оцінка яких визначається площею січення обох областей ЗПШ, що, на нашу думку, забезпечить високі когезійні властивості композиту. Водночас формування такого ізотропного матеріалу забезпечить високі експлуатаційні характеристики КМ.

Таблиця 2.9

**Геометричні розміри часток і зовнішніх поверхневих шарів у КМ при оптичному аналізі однієї частки\***

Карбід бору (63мкм)				Карбід кремнію (63мкм)				Ферит (63мкм)							
$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{II}$	$S_{IIc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{II}$	$S_{IIc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{II1}$	$S_{II1c}$	$S_{II2}$	$S_{II2c}$	$S_{II3}$	$S_{II3c}$
$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>
101	126	230	241	107	135	222	225	277	234	71	66	93	66	164	130
128		248		180		252		161		55		46		99	
144		256		118		162		298		79		76		155	
136		221		149		261		172		51		53		166	
121		248		122		230		261		43		63		124	

\* Позначення ті ж, що й у табл. 2.7.

Таблиця 2.10

**Геометричні розміри часток і зовнішніх поверхневих шарів у КМ при оптичному аналізі трьох часток\***

Карбід бору (63мкм)				Карбід кремнію (63мкм)				Ферит (63мкм)							
$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П}$	$S_{Пc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П}$	$S_{Пc}$	$S_H$	$S_{Hc}$	$S_{П1}$	$S_{П1c}$	$S_{П2}$	$S_{П2c}$	$S_{П3}$	$S_{П3c}$
$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>	$\cdot 10^{-3}$ , мм <sup>2</sup>
495	503	421	441	496	551	357	414	653	693	198	223	245	263	443	485
526		502		599		526		640		210		250		460	
436		406		520		358		793		244		352		596	
497		420		675		464		657		194		251		445	
563		456		465		420		724		270		215		485	

\* Позначення ті ж, що й у табл. 2.7.



При дослідженні фрагментів фотографій з трьома частками встановлено, що при використанні усіх, без винятку, наповнювачів (дисперсність часток становить 120мкм) спостерігали зменшення відношення площі січення ЗПШ до загальної площі січення часток порівняно до аналогічного відношення площі січення ЗПШ до площі січення однієї частки (табл. 2.10). Отримані результати досліджень можна пояснити тим, що внаслідок присутності іншої суміжної частки відбувається попередження взаємодії поверхні наповнювача з макромолекулами олігомера, які розміщені на певній відстані від частки. Аналіз мікрофотографій, які містять ділянки композитів з агрегацією дисперсних часток дозволяє стверджувати, що ЗПШ формуються в основному на загальному периметрі з трьох часток наповнювача. Між частками ЗПШ накладаються, що й призводить до зменшення областей їх загальної площі у матриці. А це, відповідно, зумовлює зменшення загальної площі січення ЗПШ у композиті.

На наступному етапі досліджували фрагменти фотографій КМ, що містить ферит з дисперсністю 40мкм, причому аналіз геометричних характеристик ЗПШ проводили для трьох часток. Експериментально встановлено існування двох областей ЗПШ з площею січення  $S_{п1с} = S_{п2с} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{мм}^2$ . Показано, що загальна площа січення ЗПШ у 1,7 разів більша від сумарної площі січення трьох часток наповнювача (табл. 2.11). Отже, результати дослідження дозволяють стверджувати, що відносна площа січення ЗПШ суттєво залежить від дисперсності і питомої площі поверхні наповнювача.

Виходячи з результатів досліджень, можна стверджувати, що у нашому випадку оптимальна дисперсність наповнювача у КМ становить 40мкм. Введення часток такої дисперсності забезпечує формування ЗПШ зі значним об'ємом і забезпечує перехід максимального об'єму полімера у стан ЗПШ, що приводить до формування КМ з високими експлуатаційними характеристиками. Розроблена методика оцінювання геометричних характеристик зовнішніх поверхневих шарів навколо часток наповнювача у КМ дозволяє визначити оптимальний вміст і дисперсність наповнювача у КМ, а також

проаналізувати вплив природи добавок різної фізичної природи на процеси структуроутворення композитів.

Таблиця 2.11

**Геометричні характеристики часток і зовнішніх поверхневих шарів у КМ при оптичному аналізі трьох часток \***

Ферит (40 мкм)							
$S_H \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{HC} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{п1} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{п1с} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{п2} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{п2с} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{п3} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$	$S_{п3с} \cdot 10^{-3}, \text{мм}^2$
2,1	2,1	2,0	1,8	2,1	1,8	4,2	3,6
2,4		2,0		2,2		4,3	
1,5		1,5		1,4		2,9	
2,1		1,6		1,9		3,6	
2,4		1,7		1,4		3,2	

\* Позначення ті ж, що й у табл. 2.7.

Вперше запропоновано новий підхід та обґрунтовано методику дослідження площі січення зовнішніх поверхневих шарів у зв'язувачі навколо часток наповнювача. На основі результатів дослідження методом електронної мікроскопії та їх математичної обробки з використанням програмного забезпечення розраховано площі січення зовнішніх поверхневих шарів навколо дисперсних часток різної фізичної природи.

**2.4.5. Кінетика формування зовнішніх поверхневих шарів у епоксикомпозитах**

Попередніми дослідженнями встановлено, що хімічна активність, магнітна природа і дисперсність наповнювача суттєво впливають на протяжність ЗПШ у матриці [99]. Використання розробленої методики розрахунку протяжності ЗПШ залежно від природи і вмісту введених добавок на

експериментальних зразках дозволяє прогнозовано вводити наповнювач у епоксидний олігомер для отримання КМ з заданими властивостями [68, 89].

Проведено дослідження структури ЗПШ у процесі зшивання полімерної матриці з використанням методів спектрального аналізу. Об'єктом дослідження вибрано КМ на основі епоксидіанового олігомера ЕД-20, який зшивали твердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) при стехіометричному співвідношенні компонентів ЕД-20:ПЕПА 100мас. ч. : 10мас. ч. Для дослідження ЗПШ використовували наповнювачі дисперсністю 40мкм. Враховуючи те, що параметри ЗПШ залежать від активності поверхні наповнювача, використано дисперсні частки різної фізичної природи, а зокрема – діамагнетик (карбід кремнію), парамагнетик (карбід бору) та феромагнетик (ферит марки 1500НМЗ). Вміст наповнювачів у зв'язувачі становив 50мас. ч. на 100мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20, що дає можливість найбільш достовірно оцінити протяжність ЗПШ часток без їх взаємного впливу.

Фотографування зразків проводили з витримкою  $2 \pm 0,1$ с через кожні 5хв, 10хв, 30хв, 60хв, 120хв, 180хв, 240хв та 300хв після додавання твердника до олігомерного зв'язувача. В результаті були отримані фотографії у форматі JPEG при збільшенні  $10^4$  разів.

На наступному етапі проводили обробку фотографій у інтерактивному режимі, в результаті чого отримали фрагменти, які містили одну дисперсну частку. В результаті заповнення однорідних контурів було отримано матрицю кольорів фрагменту, яка задає деяку функцію кольору зображення:

$$z = f(x, y)$$

де:  $x, y$  - значення поточної координати точки фрагменту;

$z$  - значення кольору точки з координатами  $x, y$ .

На наступному етапі з використанням поверхонь рівня було виділено окремими кольорами полімерну матрицю, ЗПШ та дисперсну частку. У подальшому було проведено підрахунок

кількості точок, які розташовані у областях, обмежених контурами матриці, наповнювача та ЗПШ.

На останньому етапі було проведено розрахунок площ областей за формулою:

$$S = \frac{R^2}{K^2} \cdot M^2 \cdot N$$

де:  $R$  - роздільна здатність зображення (кількість точок на квадратний дюйм). У нашому випадку  $R=2400$  пікселів,

$K$  - коефіцієнт переводу системи відліку (з дюймів в міліметри),

$M$  - коефіцієнт збільшення при фотографуванні,

$N$  - кількість точок у заданому контурі.

При обробці зображень було отримано результати експериментальних досліджень, які наведені нижче.

При аналізі експериментальних результатів досліджень виходили з таких припущень:

– досліджувані ЗПШ знаходяться на значній відстані від сусідніх ЗПШ, внаслідок чого вплив останніх вважається несуттєвим;

– діаметри усіх часток наповнювачів однакові і становлять 40мкм;

– питома площа поверхні усіх наповнювачів відрізняється несуттєво.

Для аналізу результатів кожного типу наповнювача на усіх фотографіях було вибрано 5 незалежних часток та проведено розрахунок площі ЗПШ і площі самої частки дисперсного наповнювача. На усіх фотографіях були вибрані одні і ті ж частки та розраховано параметри ЗПШ, що утворюються навколо них і формуються у часі. Далі було обчислено відношення площі поверхневого шару  $S_{зов.ш.}$  до площі самої дисперсної частки наповнювача  $S_{нан.}$

Результати отриманих досліджень для наповнювачів різної природи наведено у таблицях 2.12-2.14.

Таблиця 2.12

**Залежність відношення площі ЗПШ до площі перерізу дисперсної частки карбиду кремнію від тривалості полімеризації КМ**

Карбід кремнію (40мкм)					
Тривалість полімеризації, $\tau$ , хв	$S_{зov.ш..} / S_{част}$				
	I част.	II част.	III част.	IV част.	V част.
5	0,272	0,199	0,140	0,365	0,204
15	0,738	0,548	0,449	0,570	0,506
30	1,032	0,866	0,570	1,031	0,667
60	0,751	1,146	0,702	0,884	0,622
120	0,927	1,109	0,721	1,229	0,732
180	1,256	0,692	1,188	1,735	1,032
240	0,650	0,885	1,279	0,961	0,584
300	0,553	1,751	0,853	1,121	0,740

Таблиця 2.13

**Залежність відношення площі ЗПШ до площі перерізу дисперсної частки карбиду бору від тривалості полімеризації КМ**

Карбід бору (40мкм)					
Тривалість полімеризації, $\tau$ , хв	$S_{пов.ш..} / S_{част}$				
	I част.	II част.	III част.	IV част.	V част.
5	0,173	0,297	0,557	0,846	0,561
15	0,347	0,532	0,641	1,490	0,513
30	0,308	0,519	1,263	1,158	0,421
60	0,425	0,515	1,486	1,815	0,720
120	0,607	0,641	1,598	1,097	0,697
180	0,845	0,751	1,356	1,238	0,982
240	0,845	0,554	1,421	1,651	0,686
300	0,910	0,598	1,505	1,772	0,686

Таблиця 2.14

**Залежність відношення площі ЗПШ до площі перерізу  
дисперсної частки фериту від тривалості полімеризації КМ**

Ферит 1500 НМЗ (40мкм)					
Трива- лість полімери- зації, $\tau$ , хв	$S_{зов.ш.} / S_{част}$				
	I част.	II част.	III част.	IV част.	V част.
5	0,404	0,504	0,813	0,595	0,797
15	0,697	0,633	0,543	0,571	0,660
30	0,803	0,738	0,840	0,920	0,947
60	0,970	0,792	0,843	1,047	1,166
120	0,942	0,643	0,712	0,859	0,918
180	0,861	0,856	0,870	0,930	1,117
240	0,922	0,924	0,974	0,896	1,529
300	0,970	1,008	0,878	0,896	1,378

На останньому етапі досліджень проводили аналіз зміни площі ЗПШ, для чого були побудовані графіки зміни відносної площі шару в часі  $z = f(t)$  (рис. 2.13-2.15). Для більш узагальненого аналізу для кожного виду наповнювача розраховано середнє значення (mean) і середнє квадратичне відхилення (std) вимірюваного параметру по досліджуваній вибірці часток і побудовані графіки кривих зміни площі ЗПШ ( $z(t) = mean(t)$ ) та кривих можливих відхилень ( $l_{1,2}(t) = z(t) \pm std(t)$ ) у часі для кожного виду наповнювача.

Відомо, що у наповнених епоксикомпозитах процес зшивання змінюється у присутності розвинутої поверхні наповнювача [82, 83]. При цьому відбувається адсорбція макромолекул до поверхні дисперсного наповнювача. Внаслідок обмежуючого впливу твердої поверхні змінюються умови перебігу дифузійних процесів у епоксикомпозитному матеріалі, внаслідок чого відбувається селективна адсорбція компонентів поблизу межі поділу фаз. Це приводить до зменшення можливого конфірмаційного набору макромолекул і до утворення ЗПШ, які за своєю структурою і фізико-

механічними властивостями відрізняються від властивостей епоксидної матриці.

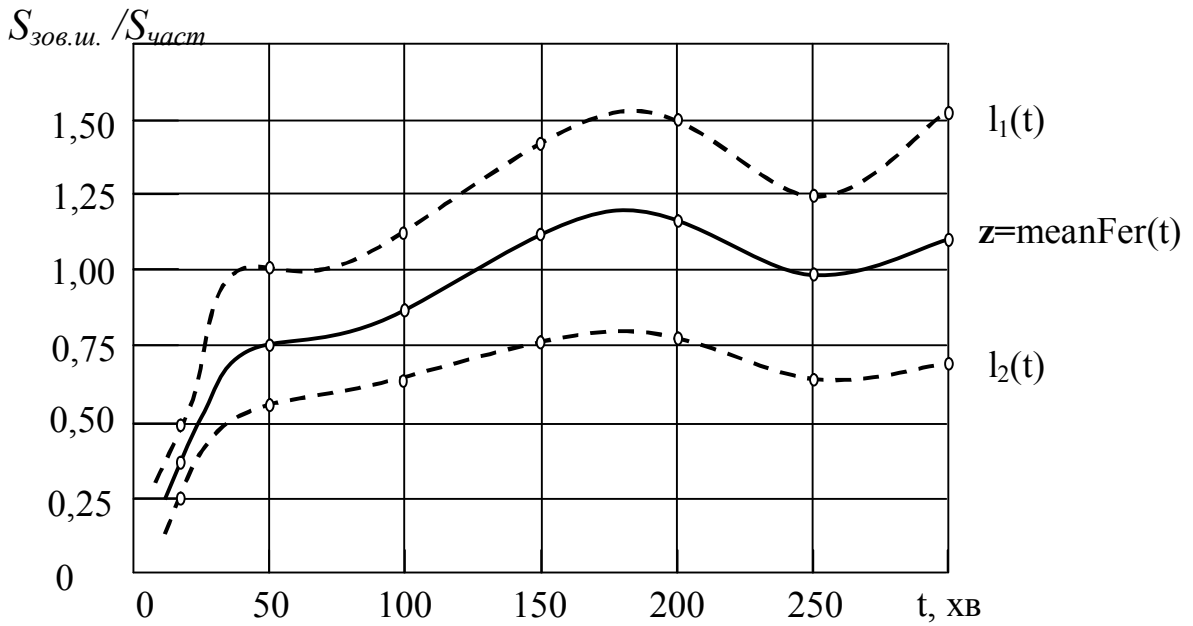


Рис. 2.13. Залежність зміни відносних розмірів ЗПШ у часі при дослідженні КМ з карбідом кремнію:  $z=meanCSi(t)$  – середнє значення площі ЗПШ;  $l_1(t)$ ,  $l_2(t)$  – верхня і нижня межа похибки.

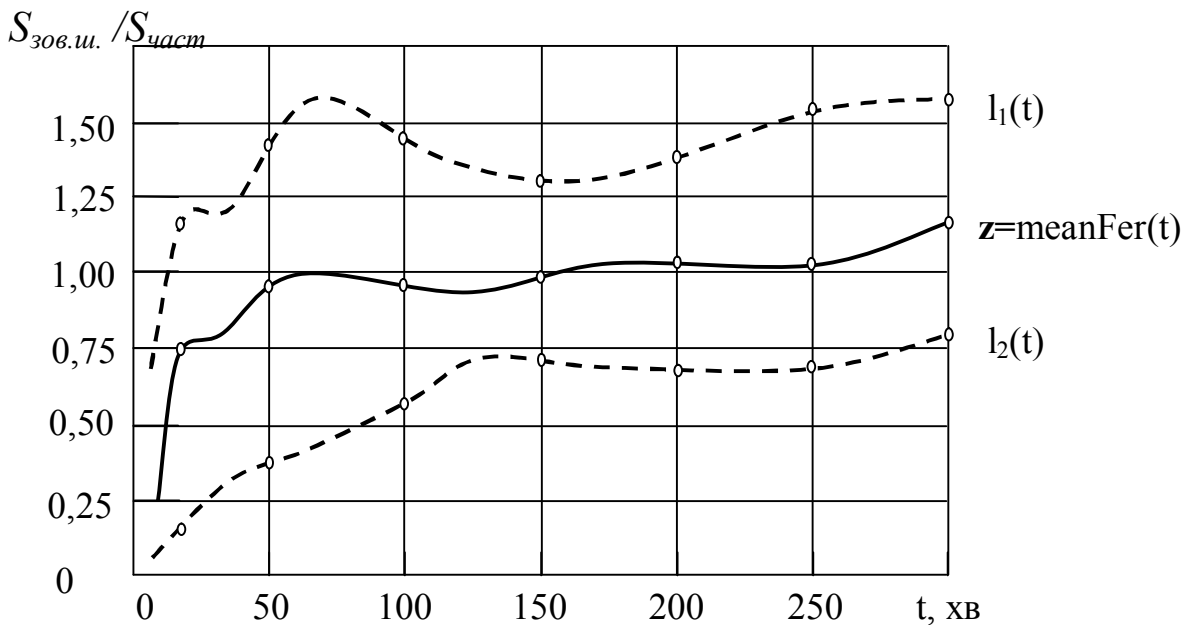


Рис. 2.14. Залежність зміни відносних розмірів ЗПШ у часі при дослідженні КМ із карбідом бору:  $z=meanCSi(t)$  – середнє значення площі ЗПШ;  $l_1(t)$ ,  $l_2(t)$  – верхня і нижня межа похибки.

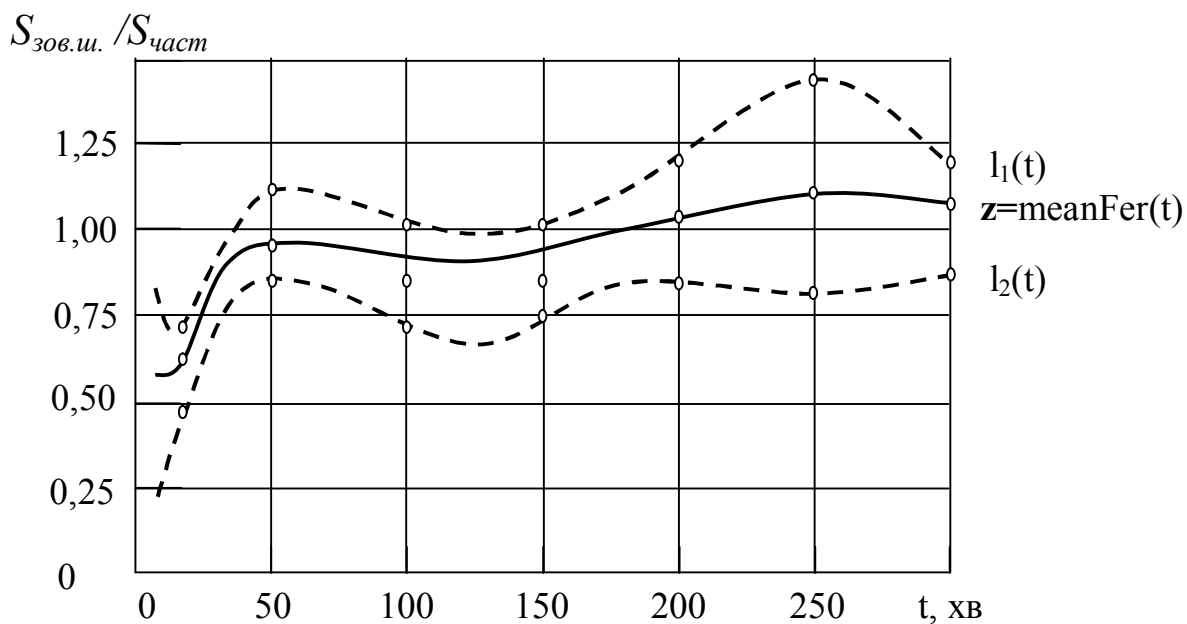


Рис. 2.15. Залежність зміни відносних розмірів ЗПШ у часі при дослідженні КМ з феритом:  $z=\text{meanFer}(t)$  – середнє значення площі ЗПШ;  $l_1(t)$ ,  $l_2(t)$  – верхня і нижня межа похибки.

Оптичний аналіз за вказаною вище методикою показав, що введення часток різної хімічної і магнітної природи зумовлює появу ЗПШ з різними геометричними характеристиками. Встановлено, що вже через 5 хвилин після введення твердника формується ЗПШ з розміром від 0,2 до 0,6 одиниць відносної площі, причому найбільші розміри ЗПШ спостерігали у КМ, що містить ферит ( $S_{\text{зов.ш.}}/S_{\text{част.}}=0,40-0,80$ ) (рис. 2.13-2.15). ЗПШ найменшого розміру спостерігали при використанні діаманетика карбїду кремнію ( $S_{\text{зов.ш.}}/S_{\text{част.}}=0,14-0,37$ ). Враховуючи полярність ланцюгів і сегментів макромолекул епоксидної смоли це можна пояснити суттєвим впливом магнітного поля наповнювача на зміну конформаційного набору ланцюгів і надмолекулярних утворень у ЗПШ, що приводить до утворення шарів значних розмірів вже на початкових стадіях формування КМ.

Далі в усіх зразках спостерігали зростання площі ЗПШ. Це можна пояснити адсорбцією олігомерних молекул до поверхні дисперсного наповнювача, що приводить до зміни умов зшивання у ЗПШ. Внаслідок дії поверхні наповнювача



змінюються умови дифузії молекул. У результаті адсорбційної взаємодії блокуються функціональні групи, що можуть приймати участь у процесі зшивання. Вказаний процес приводить до селективної адсорбції компонентів поблизу межі поділу фаз, внаслідок чого відбувається розподіл компонентів полімерної системи з утворенням ЗПШ. Зазначимо, що у ЗПШ переходять не поодинокі молекули, а цілі агрегати макромолекул [27]. Внаслідок цього за межами адсорбційного шару виникають збіднені шари полімера значної протяжності, які відрізняються за своєю структурою від структури матриці. Сумарна площа ЗПШ зростає.

Аналіз графіків показує, що найбільших відносних розмірів стосовно наповнювача ЗПШ досягає протягом 60хв. тверднення при використанні, як наповнювача, феро- та парамагнетика:  $\{S_{зов.ш.}/S_{част.}\}_{max} = 0,98-1,20$  для фериту та  $\{S_{зов.ш.}/S_{част.}\}_{max} = 0,40-1,40$  для карбіду бору і 3 год. тверднення для діаманетика:  $\{S_{зов.ш.}/S_{част.}\}_{max} = 0,80-1,20$  для карбіду кремнію. На нашу думку це свідчить про вплив фізичної активності наповнювача на швидкість зшивання полімерних макромолекул. Зміна динаміки перебігу процесів зшивання у полімерній матриці приводить до виникнення ЗПШ різної густини та протяжності, внаслідок чого може утворюватись більш жорстка або більш дефектна структура КМ, фізико-механічні характеристики якої змінюються залежно від віддалі до дисперсної частки [30].

При подальшому проходженні процесу зшивання в усіх наповнених системах спостерігали зменшення швидкості формування ЗПШ. Вже після 120хв. тверднення КМ з феритом зменшується площа ЗПШ, що свідчить про значну швидкість процесу зшивання. Такі процеси також спостерігали і у КМ з карбідом бору у межах 120- 180хв. тверднення, а у КМ з діаманетиком він починається лише на 240 хвилині після введення твердника. На даному етапі зшивання у матеріалі проходить часткове насичення збіднених ЗПШ новими макромолекулами, які переходять з об'єму матриці у ЗПШ та перебіг локальних релаксаційних процесів у епоксикомпозиті. Після цього у епоксикомпозитах спостерігали зростання площі ЗПШ. Таке збільшення можна пояснити формуванням третьої

області ЗПШ, яка знаходиться поза “збідненою” ділянкою. Це приводить до збільшення сумарної площі ЗПШ. Після 300хвилин процесу тверднення спостерігали стабілізацію досліджуваного параметру, що свідчить про суттєве зменшення швидкості фізико-механічних процесів зшивання. У цьому випадку, на нашу думку, формування ЗПШ практично завершено.

У кінцевому випадку в усіх досліджуваних зразках утворився ЗПШ, який співрозмірний з площею дисперсної частки з діаметром 40мкм. Зазначимо, що площа ЗПШ залежить як від хімічної, так і від магнітної природи наповнювача. Встановлено, що ЗПШ найбільшої площі, а отже – і об’єму формуються навколо часток фериту ( $\{S_{зов.ш.}/S_{част.}\}_{max} \approx 0,90-1,10$ ). Отримані результати можна пояснити впливом магнітної природи вказаного наповнювача на процеси структуроутворення при зшиванні композитів. Це, у свою чергу, дозволяє прогнозовано вводити у КМ наповнювачі за оптимального вмісту і отримувати матеріал, що майже повністю переходить у стан ЗПШ. Це забезпечує отримання КМ з високими експлуатаційними характеристиками.

Абсолютна товщина ЗПШ пов’язана із відношенням площі січень часток наповнювача КМ з допомогою співвідношення:

$$d = r \cdot (2\sqrt{1 + M} - 1),$$

де:  $r$  – середній радіус січення частки наповнювача у композиті; параметр  $M = S_{зов.ш.}/S_{част.}$ .

Оскільки в дослідженні використовували наповнювачі дисперсністю 40мкм, тоді  $r = 2 \cdot 10^{-5}$  м. Отримано графіки часової залежності товщин ЗПШ для часток карбіду кремнію, карбіду бору та фериту, які показують граничні межі росту ЗПШ у процесі тверднення КМ (рис. 2.16). Встановлено, що граничні межі для КМ з усіма досліджуваними наповнювачами становлять  $d_{гр} = 37,2\text{мкм} = 3,72 \cdot 10^{-5}$  м в межах допустимих похибок ( $\Delta = \pm 1,2\text{мкм}$ ). Спостереження з використанням оптичної мікроскопії показують, що товщини ЗПШ окремих досліджуваних часток, ЗПШ яких не мають спільних точок, практично не залежать від їх дисперсності, а лише від природи часток та фізико-хімічних умов тверднення

КМ. Таким чином, отримані графіки характеризують кінетику зміни геометричних характеристик ЗПШ навколо часток вибраної дисперсності (рис. 2.16).

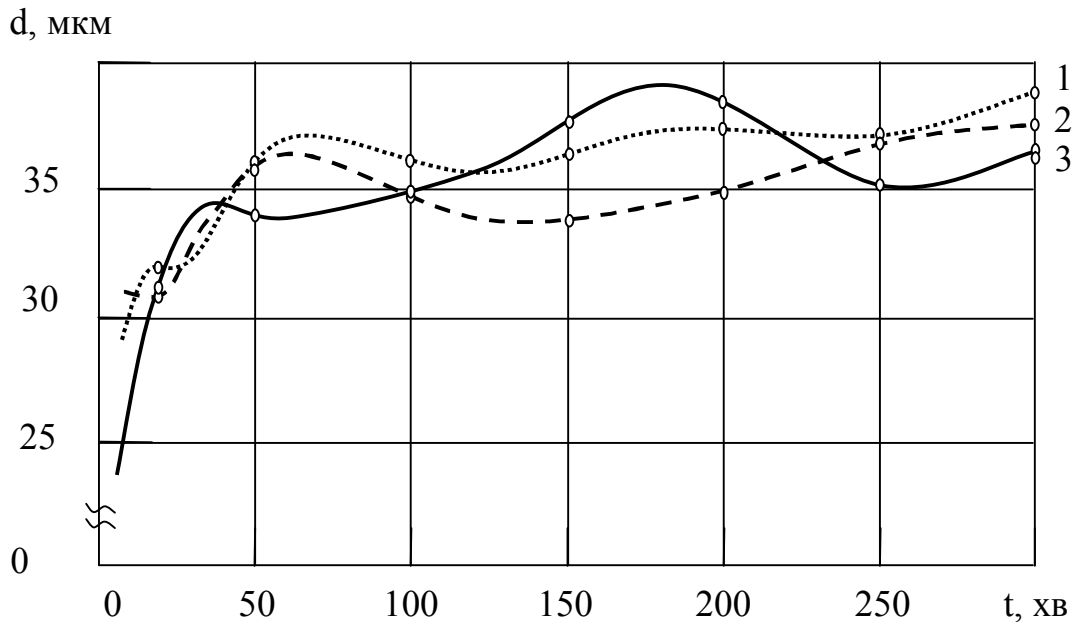


Рис. 2.16. Часова залежність зміни абсолютної товщини ЗПШ при дослідженні КМ, що містить: 1 – карбід бору; 2 – ферит; 3 – карбід кремнію.

При дослідженні кінетики перебігу процесів зшивання у КМ, наповнених дисперсними частками різної фізичної природи, встановлено також значний вплив магнітної природи наповнювачів на кінетику процесу зшивання. Керуючи процесами зшивання і враховуючи магнітні властивості та активність поверхні наповнювача можна отримати КМ з високими експлуатаційними характеристиками.

#### **2.4.6. Дослідження впливу природи наповнювача на структурні характеристики зовнішніх поверхневих шарів у матриці**

Використання композитних матеріалів як покриттів робочих поверхонь забезпечує підвищення надійності технологічного устаткування, у тому числі збільшення ресурсу роботи механізмів і машин різного функційного призначення. Використання епоксидних смол як основи для композитів,

дозволяє суттєво підвищити когезійну та адгезійну міцність покриттів до металевої основи, а введення мінеральних дисперсних наповнювачів дає можливість у широких межах регулювати фізико-механічні властивості, корозійну тривкість та теплостійкість матеріалів.

Тому важливим є вивчення міжфазної взаємодії олігомерного зв'язувача з поверхнею наповнювача, а також визначення впливу такої взаємодії на властивості КМ при експлуатації. Теорія міжфазових явищ розглядає принципи структуроутворення композитних систем, як наслідок таких взаємопов'язаних фізико-хімічних процесів [46]:

- адсорбція олігомерів до поверхні часток;
- адгезія олігомерів до поверхні часток;
- дифузійні процеси, що сприяють формуванню ЗПШ на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”.

Визначення характеристик ЗПШ на межі поділу фаз “наповнювач – зв'язувач”, таких як густина чи товщина, є особливо актуальним на теперішній час, оскільки у більшості випадків властивості таких шарів визначають властивості матеріалу в цілому.

Для визначення характеристик ЗПШ запропоновано такі крайові умови:

1. Стан матеріалу на межі поділу фаз “наповнювач – зв'язувач” ізотропний.
2. Дисперсна частка наповнювача має форму близьку до сферичної.
3. При збільшенні віддалі від поверхні частки наповнювача характеристики ЗПШ змінюються з наближенням до характеристик матриці.

Для визначення характеристик ЗПШ використали методику досліджень, що описана авторами у роботі [68]. Припустили, що дисперсні частки наповнювача у композиті розміщені рівномірно. Умовно розділили композит на багатогранники, в середині яких знаходиться одна дисперсна частка. Поблизу дисперсної частки виділили сферичну область з радіусом

$R_{об} = \frac{K d}{2}$ , яка буде околom частки наповнювача ( $d$  - середня відстань між частками наповнювача;  $K$  – коефіцієнт, що

більший 1). Довкола частки наповнювача можна отримати багатогранні комірки, провівши через середини ліній, що з'єднують сусідні частки наповнювача, площини, які перпендикулярні цим лініям. При цьому вважали, що у кожному багатограннику знаходиться тільки одна частка наповнювача, а об'єми багатогранників близькі за величиною. Біля поверхні частки наповнювача, внаслідок його сферичності, густина ЗПШ також буде сферично симетрична. На границі багатогранника внаслідок симетрії має виконуватись умова  $\frac{\partial \rho}{\partial n} = 0$ , де:  $n$  - нормаль до поверхні багатокутника. Ця умова буде виконуватись, якщо багатогранник апроксимувати сферою того ж об'єму. Тоді радіус сфери, або ідеальної комірки, визначається за формулою:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3 V_k}{4 \pi}}, \quad (2.9)$$

де:  $V_k$  - середній об'єм комірки.

Середній об'єм комірки рівний:

$$V_k = \frac{4 \pi R_{\text{нап}}^3 (q_{\text{нап}} + q_{\text{мат}}) \rho_{\text{нап}}}{3 q_{\text{нап}} \rho_{\text{ком}}}, \quad (2.10)$$

де:  $R_{\text{нап}}$  - середнє значення радіуса дисперсної частки наповнювача;  $q_{\text{нап}}$  - масова частка наповнювача у композиті;  $q_{\text{мат}}$  - масова частка полімерної матриці в композиті;  $\rho_{\text{нап}}$  - густина наповнювача;  $\rho_{\text{ком}}$  - густина композиту.

Отже, радіус ідеальної комірки рівний:

$$R = R_{\text{нап}} \sqrt[3]{\frac{(q_{\text{нап}} + q_{\text{мат}}) \rho_{\text{нап}}}{q_{\text{нап}} \rho_{\text{ком}}}}, \quad (2.11)$$

З іншого боку, внаслідок симетрії відносно меж комірки, густина ЗПШ досягає максимального значення. Оскільки комірка близька до сфери, то згадана умова має наближено виконуватись на межі сфери.

Симетрію навколо центру дисперсної частки наповнювача можна описувати диференціальним рівнянням, яке характеризує залежність густини ЗПШ  $\rho$  від координати. З цих положень випливає, що густина ЗПШ  $\rho$  буде описуватись формулою:

$$\rho_{\text{ком}}(R) = \frac{\sum_n \int V_n \rho dV}{\sum_n V_n}, \quad (2.12)$$

де:  $n$  - номер комірки довкола дисперсної частки наповнювача.

Припустимо, що комірка ідеальної форми, тоді отримаємо:

$$\rho_{\text{ком}}(R) = \frac{\int \rho dV}{V_k}, \quad (2.13)$$

Застосуємо для ідеальної комірки сферичні координати ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ) [68]. Інтегруючи по  $\theta$  та  $\varphi$ , отримаємо залежність у вигляді рівняння Вольтери першого роду:

$$\rho_{\text{ком}}(R) = \frac{3}{R^3} \int_0^R \rho(r) r^2 dr, \quad (2.14)$$

З отриманого рівняння визначали густина ЗПШ у композиті. Визначали  $\rho(r)$  за методикою викладеною у роботі [68]. Враховуючи неперервність густин композиту залежно від радіуса ідеальної комірки  $R$ , вказане вище рівняння може бути записане у вигляді:

$$\rho(r) = \frac{1}{3} R \frac{\partial}{\partial r} \rho_{\text{ком}}(r) + \rho_{\text{ком}}(r), \quad (2.15)$$

За отриманою формулою можна визначити наближене значення густини у досліджуваному ЗПШ залежно від радіуса  $R$ .

Проте розраховувати значення виразу  $\frac{\partial \rho_{\text{ком}}(r)}{\partial r}$  для густини, отриманої експериментально з деякою похибкою, є нетривіальною задачею.

Тому похідну визначали за два етапи:

- інтерполяція функції густини від радіуса  $R$  ідеальної комірки;
- визначення наближеного значення похідної за допомогою регуляризованого алгоритму.

Експериментально визначено величину  $\rho_{\text{ком } i}$  при заданому вмісті різних наповнювачів  $q_i$ , де  $q_i < q_{i+1}$ ,  $i=0..M$ . Результати наведено у табл. 2.15.

За допомогою формули (2.11) визначили радіус ідеальної комірки  $R$ , що відповідає заданому значенню  $q$ . Інтерполювали функцію  $\rho_{\text{ком } i}(R)$  квадратичним сплайном  $\rho_{\text{ком } i}(R) = A_i + B_i R + C_i R^2$  в інтервалах  $[R_{i+1} .. R_i]$ , ( $i = 1 .. M-1$ ).

В інтервалі  $[R_1 .. \infty)$  функцію інтерполювали за допомогою виразу  $\rho_{\text{ком } 0}(R) = A_0 + \frac{B_0}{R}$ . На межі інтервалів існують умови спряження, що зручно записати у вигляді:

$$\rho_{\text{ком } i}(R_i) = \rho_{\text{ком } i};$$

$$\rho_{\text{ком } i}(R_{i+1}) = \rho_{\text{ком } i+1};$$

$$R_i \left. \frac{\partial \rho_{\text{ком } i}(R)}{\partial R} \right|_{R=R_{i+1}} = R_i \left. \frac{\partial \rho_{\text{ком } i+1}(R)}{\partial R} \right|_{R=R_{i+1}}. \quad (2.16)$$

Таблиця 2.15

**Залежність густин композитів від виду наповнювача і його вмісту**

Матеріал наповнювача	Густина композитів, $\rho_{\text{ком}}$ , г/см <sup>3</sup>								Густина наповнювача, $\rho_{\text{н}}$ , г/см <sup>3</sup>
	Вміст наповнювача (мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20)								
	0	5	10	20	30	50	80	100	
Ферит	0,9695	1,0606	1,1357	1,1421	1,1545	1,1545	1,3707	1,4819	4,65
КШ	0,9695	1,0721	1,1299	1,1345	1,1418	1,1508	1,3922	1,4989	5,24
Технічний графіт	0,9695	1,0517	1,1572	1,2569	1,2734	1,3565	–	–	2,25
Газова сажа	0,9695	1,0787	1,1150	1,1423	1,1486	1,1503	–	–	2,04
Оксид хрому	0,9695	1,0734	1,0972	1,1146	1,1543	1,2135	1,4272	1,4809	5,21
Оксид міді	0,9695	1,1392	1,1583	1,2238	1,3034	1,3645	1,4310	1,4951	6,40
Електрокорунд	0,9695	1,0554	1,1358	1,1439	1,1500	1,1627	1,2977	1,3584	3,22
Цемент (А-400)	0,9695	1,0732	1,0973	1,1262	1,1564	1,2092	1,3688	1,3800	4,23



Для пошуку регуляризованої похідної на інтервалі  $[R_N .. R_1]$  скористалися методикою [68]. Замінили функцію  $f$  на  $\rho_{\text{ком}}(R)$  з відповідним модифікуванням оцінки похибки та кроку регуляризації:

$$R \frac{\partial \rho_{\text{ком}}}{\partial R} = \frac{2((R+H)\rho_{\text{ком}}(R+H) - (R-H)\rho_{\text{ком}}(R-H))}{H} - \rho_{\text{ком}}(R), \quad (2.17)$$

$$\text{де: } H = \sqrt{\frac{2 \delta}{L_2}},$$

$\delta$  - максимальна абсолютна похибка визначення експериментальних даних, знайдена за формулою:

$$\delta = \max_{R \in [R_N .. R_1]} |(\rho_{\text{ком вим}}(R) - \rho_{\text{ком д}}(R))R|, \quad (2.18)$$

У цьому випадку:

$\rho_{\text{ком вим}}(R)$  - значення густини композиту, отримане експериментально;

$\rho_{\text{ком д}}(R)$  - апроксимоване значення густини композиту.

$L_2$  - апріорна оцінка “гладкості” густини композиту, яку визначили за формулою:

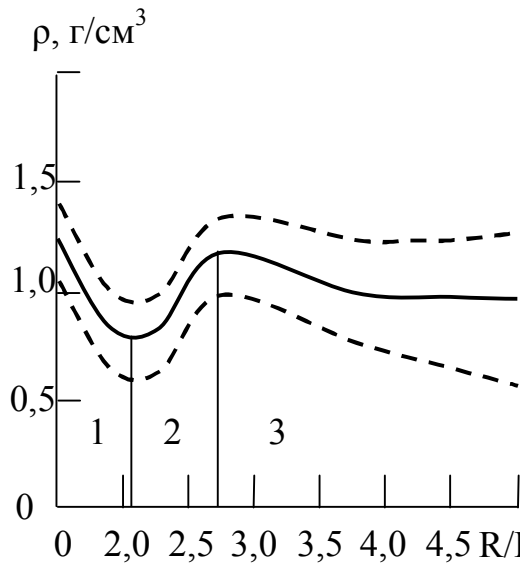
$$L_2 = \max_{R \in [R_N .. R_1]} \left| \frac{\partial^2 \rho_{\text{ком}}}{\partial R^2} + 2 \frac{\partial \rho_{\text{ком}}}{\partial R} R \right|, \quad (2.19)$$

Похибку визначення виразу  $R \frac{\partial \rho_{\text{ком}}}{\partial R}$  оцінювали за формулою:

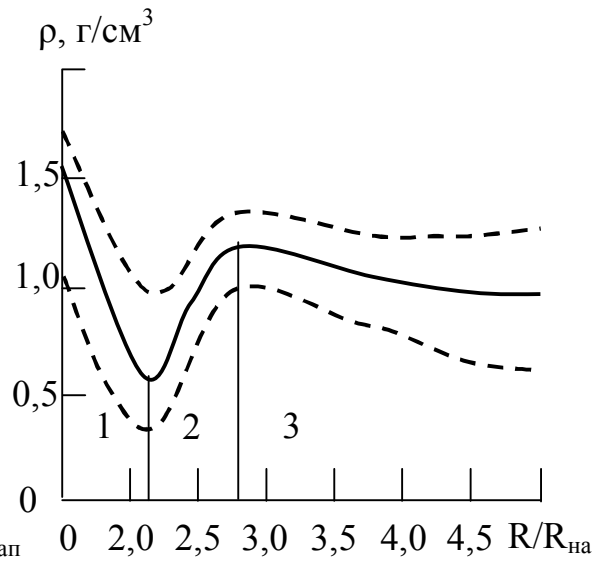
$$\Delta = \sqrt{2 \delta L_2} \frac{R_1 - R_N}{2} + \frac{\delta}{R_1} \quad (2.20)$$

Внаслідок оброблення отриманих результатів за допомогою наведених вище формул у середовищі Maple V5 було розроблено програму оцінки протяжності і густини ЗПШ у матриці залежно від природи наповнювача (додаток 1). За допомогою цієї програми отримано графіки залежності густини ЗПШ навколо частки наповнювача від відстані до її центру (рис. 2.17). На графіках по осі абсцис відкладено протяжність зовнішнього поверхневого шару ( $R$ ) відносно радіуса наповнювача ( $R_{\text{нап}}$ ).

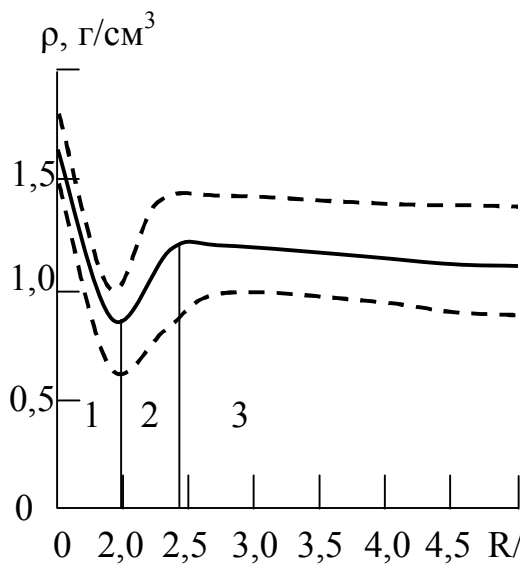
У процесі полімеризації КМ адсорбція олігомерних макромолекул на поверхні часток призводить до зміни умов зшивання. Внаслідок обмежуючого впливу твердої поверхні зменшується дифузія макромолекул, а в результаті адсорбційної взаємодії блокуються функціональні групи, які здатні брати участь у реакції [5]. Крім того слід врахувати, що в гетерогенних системах, зокрема в епоксидних композитах, можлива селективна адсорбція макромолекул активними центрами на поверхні часток, що може призвести до перерозподілу надмолекулярних утворень системи у ЗПШ [21]. Внаслідок цього змінюються інтенсивність перебігу фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз, що суттєво буде впливати на процес зшивання КМ. Отже, залежно від природи та вмісту інгредієнтів системи на межі поділу фаз може виникнути більш жорстка, або більш дефектна сітка полімера, порівняно з полімером у об'ємі матриці. При цьому, об'єм ЗПШ у КМ можна визначити виходячи з поняття критичного стану наповнювача у композиті. Введення наповнювача у критичному стані забезпечує формування КМ з високими експлуатаційними характеристиками. При визначенні оптимального вмісту наповнювача слід врахувати його хімічну та магнітну природу, яка також суттєво іміобілізує впливає на структурні перетворення у зв'язувачі при його зшиванні. Тому нами запропоновано модель формування зовнішніх поверхневих шарів та визначення їхніх геометричних характеристик на різних віддалях від поверхні дисперсних часток.



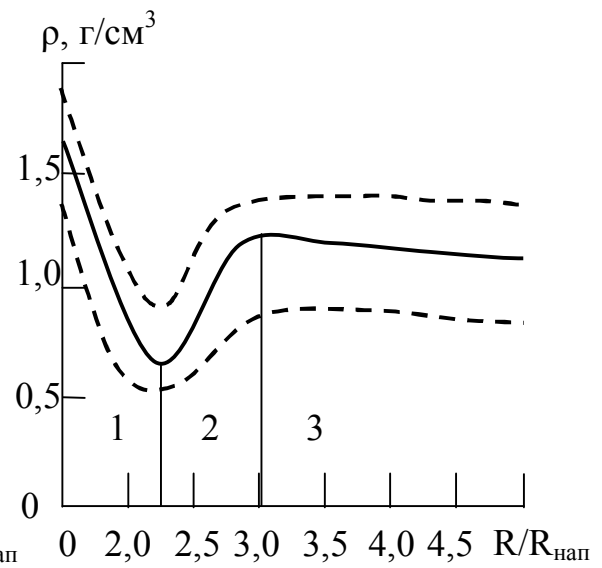
а)



б)

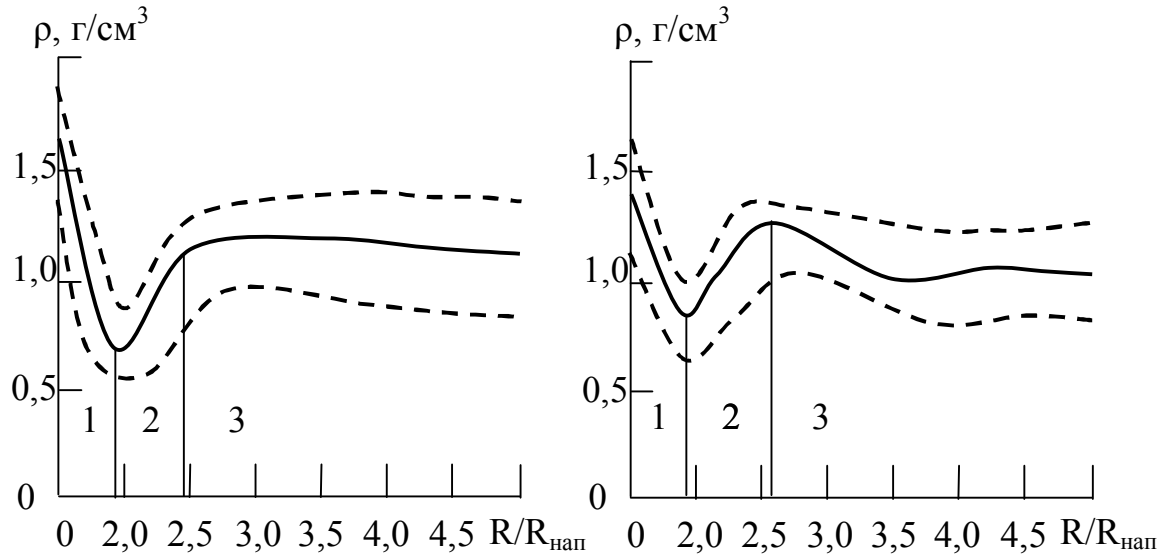


в)



г)

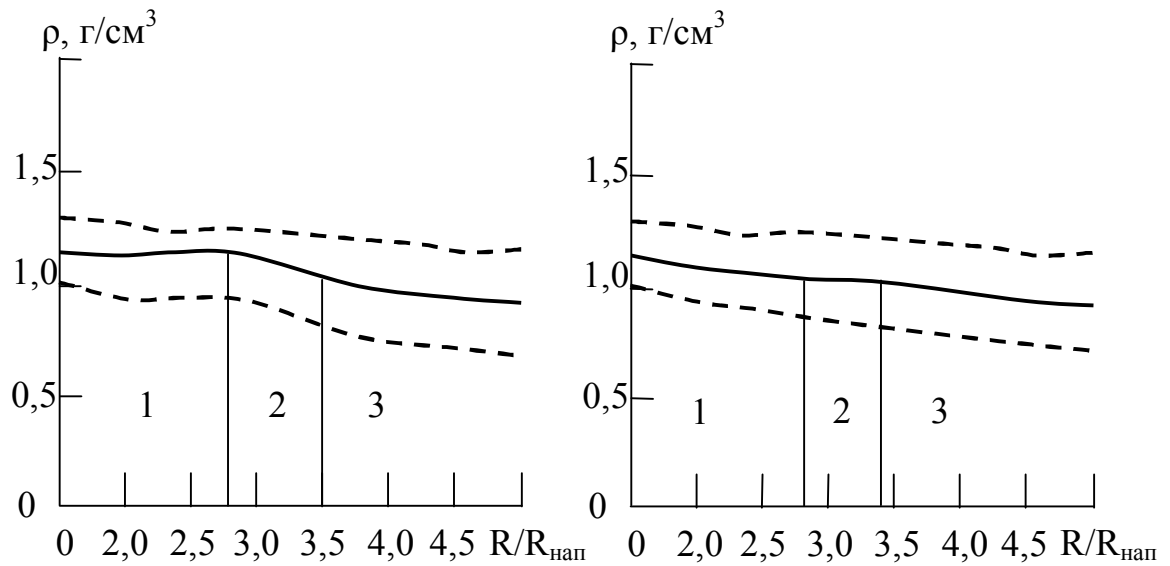
— Густина ЗПШ  
 - - - Нижня і верхня межа похибки



— Густина ЗПШ  
 - - - Нижня і верхня межа похибки

д)

е)



— Густина ЗПШ  
 - - - Нижня і верхня межа похибки

е)

ж)

Рис. 2.17. Залежність густини ЗПШ навколо частки наповнювача від його протяжності стосовно центра наповнювача: а) ферит; б) коричневий шлам; в) оксид хрому; г) оксид міді; д) цемент; е) електрокорунд; є) технічний графіт; ж) газова сажа.

Інтерполяція досліджуваної функції квадратичним сплайном забезпечує врахування та нівелювання похибок експериментальних досліджень густини і протяжності ЗПШ матеріалів при різному вмісті наповнювачів, а врахування факторів дисперсності, фізичної і хімічної природи добавок, на наш погляд, забезпечує оптимальний комплексний підхід до опису фізико-хімічних процесів при розробленні математичної та фізичної моделей формування ЗПШ на межі поділу фаз “наповнювач – зв’язувач”.

Результати експериментальних досліджень вказують на відхилення властивостей ЗПШ при збільшенні віддалі від поверхні частки наповнювача (рис. 2.17). Встановлено, що незалежно від хімічної та магнітної природи дисперсних добавок на графіках залежності густини шару від його протяжності можна виділити три характерні області (рис. 2.17, табл. 2.16). Область I, яка формується біля поверхні дисперсної частки, має достатньо високу густину, і, відповідно, значний ступінь зшивання матриці. У такий іміобілізований стан, характерний для “жорстких” ЗПШ, переходить лише ближня до поверхні наповнювача частина ЗПШ. Встановлено, що такі шари формуються у результаті дії поверхневих сил і наявності активних центрів на поверхні наповнювача [21, 26]. При цьому, ступінь зшивання матриці в області I залежить від топології поверхні, поверхневої енергії, кількості активних центрів на поверхні дисперсних часток, а також від величини магнітного моменту, що визначається магнітною сприйнятністю наповнювача. Враховуючи полярність ланцюгів і сегментів макромолекул епоксидної смоли можна констатувати, що магнітне поле наповнювача суттєво впливає на зміну конформаційного набору ланцюгів і надмолекулярних утворень у ЗПШ при формуванні композитів. Це добре узгоджується з попередніми результатами досліджень ударної в’язкості, руйнівного напруження і модуля пружності при згинанні КМ (рис. 2.1-2.3).

Встановлено, що при зшиванні полімерів у присутності наповнювача властивості ЗПШ формуються під впливом двох основних факторів: іміобілізації макромолекул під впливом кінетичної взаємодії з твердою поверхнею і зміною густини

хімічних зв'язків у таких шарах внаслідок вибіркової взаємодії компонентів зв'язувача з поверхнею частки наповнювача.

В результаті, виникнення області II з незначною густиною, пояснюють “збідненням” зв'язувача у діапазоні відстаней  $h = (1,9-2,8)R/R_{\text{нап}}$  до поверхні частки внаслідок дифузійних процесів і міграції ланцюгів макромолекул у область I, що зумовлює формування “м'якого” зовнішнього поверхневого прошарку у області II.

При створенні фізико-математичної моделі структури ЗПШ на межі поділу фаз цікавим з наукової і практичної точки зору є виникнення області III (рис. 2.17). Встановлено, що на відстанях  $h = (2,0-3,5)R/R_{\text{нап}}$  густина матеріалу і, відповідно, ступінь зшивання, різко зростають і надалі (зі збільшенням відстані від поверхні частки наповнювача) практично не змінюється. Крім того встановлено (табл. 2.16), що максимальні показники густини матеріалу в цій області у більшості випадків перевищують максимальні показники густини в області I. На наш погляд, це пов'язано з перекриванням області III із областями впливу інших дисперсних часток. Фізико-хімічні процеси, які зумовлюють різке підвищення ступеня зшивання матриці у області III потребують детальнішого вивчення, тому у даній монографії не розглядаються.

На основі аналізу наведених у таблиці 2.16 результатів досліджень нами запропоновано фізичну модель ЗПШ навколо частки наповнювача у гетерогенних епоксидних системах. Показано (рис. 2.18), що навколо дисперсної частки виникають ЗПШ з різною густиною, ступенем зшивання і протяжністю  $h_1, h_2, h_3$ , які відповідають областям I, II, III, відповідно (рис. 2.17). Зауважимо, що залежно від природи наповнювача протяжність областей, а також максимальні показники густини у них суттєво відрізняються.

У роботі використано наповнювачі, близькі за величиною площі питомої поверхні. Тому, при аналізі процесів формування ЗПШ важливо було врахувати вплив магнітної сприйнятності, тобто магнітного поля часток на ступінь зшивання матриці. На основі розрахункових залежностей зміни густини ЗПШ при збільшенні його протяжності (рис. 2.17) визначено максимальні значення густин ЗПШ і протяжність

трьох визначених областей для наповнювачів різної природи. Встановлено (табл. 2.16), що дисперсні частки феро- (ферит, КШ) і парамагнітної ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) природи забезпечують формування області I з високою густиною ( $1,2-1,5\text{г/см}^3$ ) та значною протяжністю ( $h_1 = R/R_{\text{нап}} = 2,05-2,30$ ). При введенні діамагнетиків (цементу і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) область I набуває таких параметрів:  $\rho = 1,07-1,10\text{г/см}^3$ ;  $h_1=1,90-1,95$ .

Таблиця 2.16

**Характеристики зовнішніх поверхневих шарів  
на межі поділу фаз залежно від природи наповнювачів**

Наповнювач	Область I		Область II		Область III ( $R \rightarrow \infty$ )
	Густина $\rho$ , $\text{г/см}^3$	Відстань $R/R_{\text{нап}}$	Густина $\rho$ , $\text{г/см}^3$	Відстань $R/R_{\text{нап}}$	Густина $\rho$ , $\text{г/см}^3$
Ферит	1,18	2,05	0,79	2,68	1,23
КШ	1,30	2,13	0,68	2,82	1,21
Газова сажа	1,11	2,92	1,03	3,60	1,05
Оксид хрому	1,30	2,12	0,77	2,56	1,08
Оксид міді	1,50	2,29	0,70	3,18	1,20
Цемент	1,09	1,92	0,85	2,38	1,09
Електрокорунд	1,07	1,95	0,87	2,59	1,23
ТГ	1,13	2,79	1,18	3,50	1,09

Отримані результати і припущення підтверджуються також розрахунками густини і протяжності областей II і III (табл. 2.16). Протяжність області II при використанні добавок феро- і парамагнітної природи дещо більша, ніж при використанні діамагнетиків, що зумовлено більшою міграцією макро-

молекул, внаслідок чого “збіднюється” матеріал і зростає вільний об’єм. При цьому, густина матеріалу у області III підвищується, порівняно з областю I.

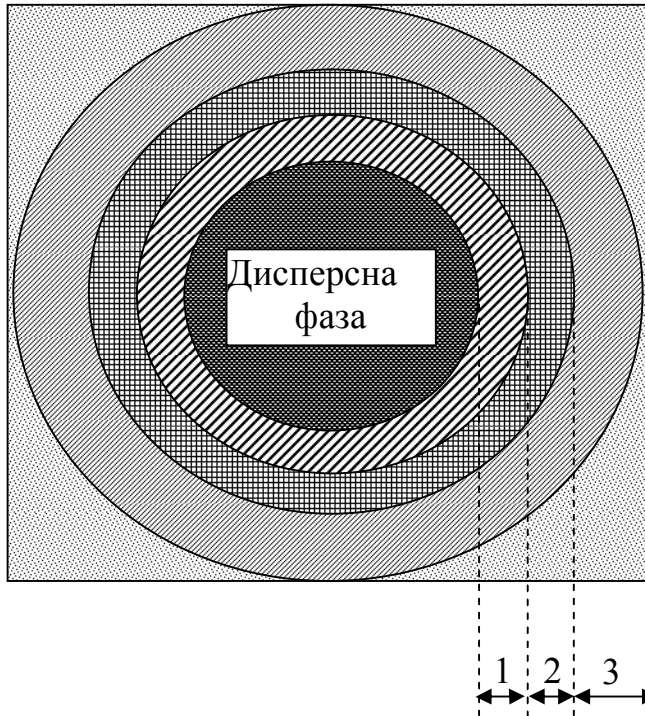


Рис. 2.18. Модель ЗПШ у системі “зв’язувач – дисперсний наповнювач”:

- 1 -  $\Delta h_1$ ;
- 2 -  $\Delta h_2$ ;
- 3 -  $\Delta h_3$ .

Отже, як результат експерименту і математичного моделювання фізико-хімічних процесів при структуроутворенні епоксидних композитів запропоновано:

- нову методику визначення густини і протяжності ЗПШ біля поверхні часток наповнювача;
- фізичну модель формування ЗПШ біля часток залежно від вмісту, хімічної та магнітної природи наповнювачів;
- механізм впливу наповнювачів, що мають магнітні властивості, на ступінь зшивання і протяжність “жорстких” і “м’яких” ЗПШ навколо дисперсних часток.

Враховуючи припущення, які були прийняті при створенні математичної моделі, можна констатувати, що досліджений механізм оцінювання характеристик ЗПШ на межі поділу фаз “наповнювач – зв’язувач” є дещо ідеалізованим. Зокрема, не врахований взаємний вплив перехідних областей дії сусідніх дисперсних часток на поліпшення властивостей матриці та відхилення часток наповнювача від сферичної форми.



#### 2.4.7. Дослідження міжфазової взаємодії в процесі структуроутворенні епоксикомпозитів

Дослідження міжфазової взаємодії КМ, що містять дисперсні наповнювачі різної магнітної природи, проводили методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ). ІЧ-спектри знімали на спектометрі марки “Spekord 75” в області частот  $400-4000\text{см}^{-1}$  двопробним способом у відбитому світлі. Зразки виготовляли у вигляді таблеток розміром  $5\times 26\times 2\text{мм}$ , які формували з суміші досліджуваної композиції (1мг) і KBr (300мг).

При аналізі ІЧ-спектрів матриці на основі епоксидної смоли ЕД-20, спостерігали смуги поглинання в області  $3850-3360\text{см}^{-1}$ , зумовлені валентними коливаннями ОН-груп зв'язувача, з'єднаних внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Область  $2980-2890\text{см}^{-1}$  та смуги при  $1460, 1430\text{см}^{-1}$  характеризують коливання радикалу -  $\text{CH}_2$  - та  $=\text{C}-\text{H}$  - групи в цьому радикалі, смуги поглинання в області  $1300-1000\text{см}^{-1}$  характерні для коливань С-О-груп у складних ефірах, при  $1690-1700\text{см}^{-1}$  – валентними коливаннями зв'язку С-С в бензольному кільці.

Полімеризація відбувається при введенні поліетилен-поліаміну, який містить кінцеві групи  $-\text{NH}_2$ . Розкрите кінцеве епоксидне кільце та радикал  $=\text{CH}-\text{OH}$  взаємодіють з групою  $\text{NH}_2$ , утворюють більш стійкі зв'язки  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ,  $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ , внаслідок чого збільшується маса та довжина лінійних полімерних ланцюгів. При полімеризації молекули епоксидної матриці мають достатню кількість полярних гідроксильних груп, які здатні утворювати як фізичні, так і хімічні зв'язки зі сталевою основою. Формуються водневі зв'язки  $\text{C}-\text{OH}\dots\text{OH}-\text{Me}$  між адгезивом та гідроксильною поверхнею металу. Однак, низька стійкість водневих зв'язків і відносно невелика їх кількість зумовлюють невисоку когезійну міцність полімерної матриці. Завдяки наявності у складі епоксидного зв'язувача гідроксильних, амінних, епоксидних груп можливе утворення водневих зв'язків між активними групами на поверхні наповнювача та функціональними групами зв'язувача.

Встановлено, що при введенні дисперсних наповнювачів відбуваються процеси зшивання макромолекул з активними центрами на поверхні часток, про що свідчить зниження інтенсивності основних смуг поглинання.

Аналіз ІЧ-спектрів полімеркомпозитів, наповнених дисперсними частками, дозволяє стверджувати про наявність активної взаємодії з утворенням хімічних зв'язків між зв'язувачем і дисперсними частками фериту та КШ. В ІЧ-спектрах композитів з цими наповнювачами спостерігали зміщення смуги поглинання гідроксильної групи при частоті  $3760\text{см}^{-1}$  на  $30\text{см}^{-1}$  та зменшення її інтенсивності, особливо при використанні фериту. Крім того встановлено, що у присутності наповнювачів відбувається зміщення смуги поглинання карбонільної групи, коливання якої виявлено при частоті  $1700\text{см}^{-1}$ . Зменшення інтенсивності коливань цієї групи, а також групи  $-\text{CH}_2-$  дозволяє сподіватись на підвищення адгезійної міцності системи.

Введення в епоксидну матрицю наповнювачів електрокорунду, технічного графіту і цементу не викликає суттєвих змін в ІЧ-спектрах композитів. Зміщення основних смуг поглинання хоч і відбувається, однак їхня інтенсивність майже не змінюється, що свідчить про їх несуттєвий вплив на зміну ступеня зшивання матеріалу зв'язувача.

Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) внаслідок реєстрації поглинання зразком високочастотної енергії зовнішнього магнітного поля досліджено рухливість макромолекул полімерного зв'язувача, характер фізичних зв'язків у досліджуваних матеріалах. Встановлено, що активні групи на поверхні наповнювача взаємодіють з епоксидною матрицею, утворюючи в основному фізичні зв'язки [28, 121]. Це свідчить про те, що на межі поділу фаз формуються зовнішні поверхневі шари полімера, макромолекули якого додатково зшиті за рахунок фізичних зв'язків. Відомо, що під час зшивання епоксидного зв'язувача внаслідок розкриття епоксидних груп утворюються вільні радикали – парамагнітні центри [122]. Внаслідок поглинання енергії зовнішнього магнітного поля кожен парамагнітний центр створює у навколишньому середовищі власне локальне магнітне поле, що

впливає на сусідні центри, в результаті чого спостерігається їх взаємодія. При наявності теплових коливань або молекулярної дифузії локальні поля будуть хаотично змінюватися за величиною та напрямком магнітного моменту, середнє значення якого буде змінюватися залежно від рухливості радикалів макромолекул. Отже, визначення кількості парамагнітних центрів дозволяє вивчити кінетику тверднення і ступінь зшивання полімеризованого зв'язувача.

Зазначимо, що на початковому етапі досліджували кількість парамагнітних центрів у епоксидному зв'язувачі і на поверхні наповнювачів незалежно. На наступному етапі проводили інтерпретацію отриманих результатів випробувань відносної кількості активних центрів у зшитих епоксикомпозитах стосовно кількості парамагнітних центрів у зв'язувачі і на поверхні наповнювачів.

Аналіз залежності відносної кількості парамагнітних центрів показує, що при оптимальному вмісті наповнювача у матриці (30-80мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) кількість парамагнітних центрів у композитах мінімальна (табл. 2.17). Це свідчить про те, що завдяки утвореним зв'язкам між групами макромолекул і активними центрами твердої фази при вказаному вмісті наповнювача просторова сітка матриці є більш зшитою.

На основі результатів ЕПР-спектроскопії можна зробити такі висновки:

- при оптимальному вмісті дисперсного наповнювача формується сітчаста структура полімера, що забезпечує суттєве підвищення фізико-механічних властивостей КМ;
- структуроутворення у композитах зумовлено виникненням додаткових фізичних зв'язків між матрицею і активними центрами на поверхні наповнювача, формуванням ЗПШ, які характеризують густину зшивання зв'язувача;
- введення феромагнетиків КШ і фериту як наповнювачів забезпечує утворення значної кількості фізичних зв'язків у композитах, порівняно з іншими наповнювачами, про що свідчить інтенсивність та

ширина піків ЕПР-спектрів зразків зі вказаними частками.

Таблиця 2.17

**Залежність відносної кількості парамагнітних центрів у композитах від вмісту і природи наповнювача**

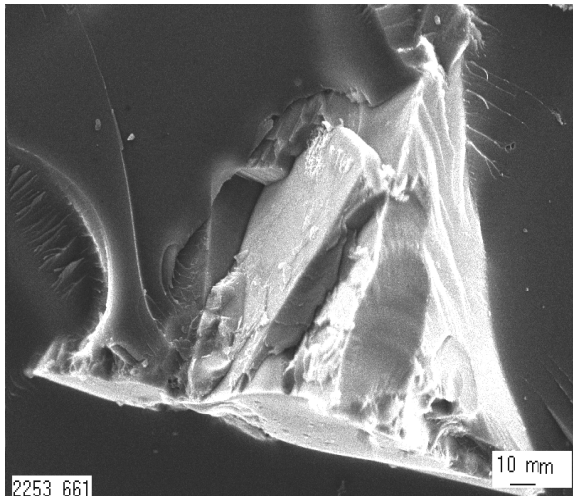
Наповнювач	Кількість парамагнітних центрів у кополімерному матеріалі відносно епоксидної матриці $N_k/N_0^*$				
	Вміст наповнювача $q$ , мас.ч.				
	30	50	50	100	120
Цемент	2,32	4,18	0,85	2,12	2,34
КШ	1,78	0,61	1,01	0,79	0,56
Оксид хрому	0,68	0,82	0,55	1,06	0,46
Електро-корунд	2,86	0,62	0,43	0,84	0,58
Ферит	0,92	1,19	1,06	1,02	0,63

\* Індексом  $N_k$  і  $N_0$  позначено наповнений і чистий зв'язувач відповідно.

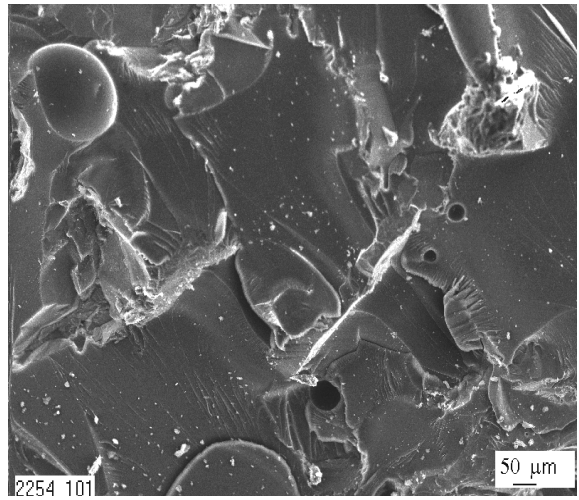
Зміна властивостей полімера у ЗПШ відбувається внаслідок:

- виникнення просторової орієнтації молекул полімера на поверхні часток;
- впливу термонапружень, оскільки усадка полімерної матриці значно перевищує усадку наповнювача;
- появою тріщин та інших дефектів структури матриці.

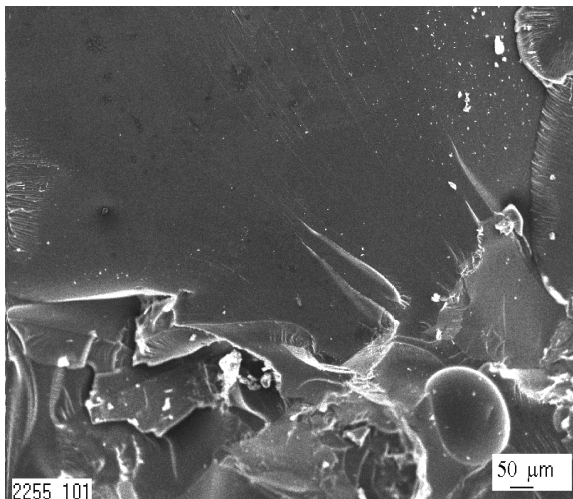
Методом електронної спектроскопії встановлено, що введення у полімер феро- і парамагнітних дисперсних наповнювачів, порівняно з діаманетиками, забезпечує когезійний або змішаний характер руйнування клейового з'єднання (рис. 2.19).



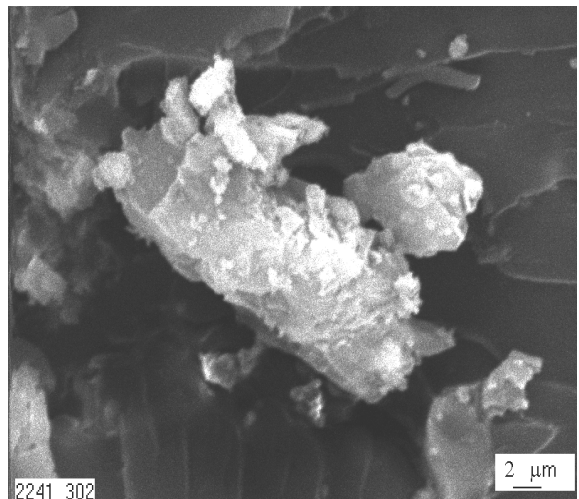
а)



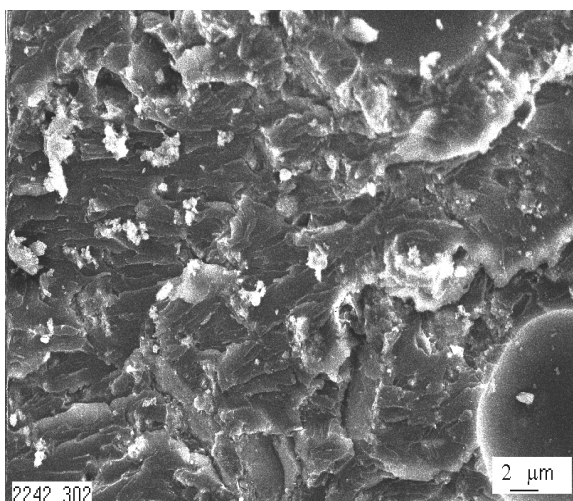
б)



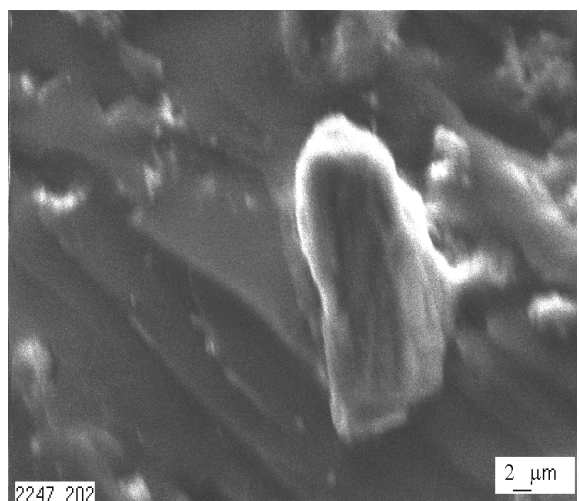
в)



г)



д)



е)

Рис. 2.19. Електронні мікрофотографії зламу епоксикомпозитів, що містять частки наповнювача: а) електрокорунд; б) ферит; в) оксид міді; г) газова сажа; д) цемент; е) коричневий шлам.

У системах, наповнених магнітними частками, формуються ЗПШ значної товщини та густини під впливом магнітного поля наповнювача (рис. 2.19,б,г,е). Крім того, підвищення когезійних характеристик і незначну величину залишкових напружень пояснюють збільшенням густини міжфазового шару макромолекул на межі поділу фаз. Введення діамагнітних наповнювачів з від'ємним значенням магнітної сприйнятності призводить до дефектності структури у ЗПШ і зменшення кількості фізичних зв'язків, що знижує показники когезійної міцності КМ (рис. 2.19, а,д).

Отже, за результатами експериментальних досліджень і математичного моделювання перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні епоксидних композитів обґрунтовано механізм впливу магнітних властивостей дисперсних часток на ступінь зшивання і протяжність “жорстких” і “м'яких” ЗПШ навколо дисперсних добавок.

Враховуючи припущення, які були прийняті при розробленні математичної моделі, можна констатувати, що досліджений механізм оцінювання характеристик ЗПШ на межі поділу фаз “наповнювач – зв'язувач” характеризує фізико-механічні властивості епоксикомпозитів.

Встановлено, що наявність міжмолекулярної взаємодії з утворенням хімічних і фізичних зв'язків між активними центрами на поверхні наповнювача та групами епоксидного зв'язувача суттєво впливає на структуру та характеристики ЗПШ і визначає властивості полімеркомпозитних матеріалів. Доведено, що товщина, густина та дефектність структури ЗПШ залежить від величини магнітного поля наповнювача і визначається його магнітною сприйнятністю. Це забезпечує утворення зовнішніх поверхневих шарів з високим ступенем зшивання та формування гетерогенних систем з підвищеними експлуатаційними характеристиками.