

УДК 667.64:678.026

І. Добротвор<sup>1</sup>, докт. техн. наук; Д. Стухляк<sup>2</sup>,  
А. Каплун<sup>2</sup>, докт. пед. наук,

<sup>1</sup>Тернопільський Національний економічний університет

<sup>2</sup>Тернопільський Національний технічний університет імені Івана Пулюя

## МОДЕЛЮВАННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ПАРАМЕТРАМИ ОПЕРАТОРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

**Резюме.** Розглянуто науково-практичну проблему створення композитних матеріалів і покриттів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками шляхом дослідження структур зон міжфазної взаємодії в процесі тверднення епоксикомпозитів. Встановлено закономірності кінетики формування зовнішніх поверхневих шарів як прояву таких зон залежно від умісту, дисперсності й фізико-хімічної природи введеного у зв'язувач наповнювача та видано рекомендації щодо прогнозованого регулювання властивостями сформованих матеріалів. Обґрунтовано вплив структурних характеристик і геометричних параметрів зовнішніх поверхневих шарів у матриці навколо частинок наповнювача на фізико-механічні характеристики композитного матеріалу.

**Ключові слова:** композит, наповнювач, структура, епоксидна матриця.

**I. Dobrotvor, D. Stuhlyak, A. Kaplun**

## SIMULATION OF EPOXICOMPOSITES STRUCTURES OPTICAL CHARACTERISTICS WITH OPERATOR TRANSFORMATIONS PARAMETERS

**Summary.** The theoretical and practical problem of composite materials and coatings creating with improved performance by studying the band structure of the interphase interactions during the curing epoxycomposites was considered. There were established the regularities of formation cinetics of the outer surface layers, as a manifestation of such zones. They depend on the content, dispersion and physico- chemical nature of the introduction in the filler and the type of recommendations for management of the predicted properties of generated materials.

There was investigated and substantiated the influence of structural characteristics and geometric parameters of the outer surface layers of the matrix around the filler particles and fibers on the dynamics of physical and mechanical characteristics of cross-linking of the composite material. A mathematical model of resource in the process of curing epoxycomposites based was builed on the methodology defined boundaries and visualization of spatial clusters of external potentials of the surface layers of dispersed filler. It made the possibility to assess the characteristics of the main stages of the dynamics around dispersed particles microstructures in the volume of the filler matrix composite.

It has been hypothesized about the decisive influence of the areas geometric parameters of interfacial interaction on changes in physical and mechanical properties of the filled epoxy composites was . This approach is based on well-developed views, including academician Lipatov Y. S., influence of the solid surface on the kinetics of the formation, morphology, intra

- and intermolecular bonds, on the topology of the nets, etc. and, in the end, on the final properties of the polymer matrix.

*The results of these studies will be used in the development of technology of formation materials and coatings based on them.*

**Key words:** *composit, filler, structure, epoxy matrix, oligomer, the area inter-phase interaction, the outer surface layer, a binder, kinetics*

**Постановка проблеми.** Прогрес у різних областях науки і техніки вимагає створення нових матеріалів, які мають комплекс необхідних властивостей. До них ставляться підвищені вимоги щодо міцності, твердості, теплостійкості, низької вартості тощо. Більшість з цих вимог задовольняють внаслідок впровадження у промисловості полімерних композитних матеріалів (КМ). При цьому з кожним роком створюються нові КМ з використанням різних матриць та дисперсних наповнювачів. Використання таких матеріалів забезпечує підвищення надійності устаткування, зниження вартості виробів, збільшення ресурсу роботи машин і агрегатів. До важливих показників експлуатаційної надійності КМ слід віднести адгезійну та когезійну міцність.

На цей час розроблені методи дослідження структури матриці композитних матеріалів (КМ) навколо наповнювача, є трудомісткими і відзначаються значною похибкою експерименту [1, 2]. Ці методи є непрямими. У цьому плані перспективою є розробка нових методів досліджень структури матеріалу матриці навколо наповнювача на основі світлової мікроскопії і подальшою обробкою отриманих зображень з використанням програмного забезпечення у системі MathCAD. Це дозволить якісно і кількісно оцінити структурні характеристики матеріалу з незначною похибкою експерименту, що у подальшому забезпечить підбір інгредієнтів КМ з оптимальними експлуатаційними характеристиками.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У спектрі наведених положень цікавими і перспективними, з практичної точки зору, є дослідження структурних характеристик і геометричних розмірів як наповнювачів, так і зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), які формуються у полімерах навколо введених добавок [6], незалежно та встановлення закономірностей їх формування у КМ, залежно від вмісту, дисперсності і фізичної природи введеного у зв'язувач наповнювача. Розроблення нового методу оцінювання і аналізу кінетики формування ЗПШ під впливом активного до зв'язувача наповнювача забезпечить отримання КМ з прогнозованими експлуатаційними характеристиками.

Науковцями Тернопільської полімерної школи розроблено методика, основу на основних положеннях теорії розпізнавання образів, для дослідження структурних характеристик ЗПШ у матриці навколо дисперсних часток наповнювача з використанням вбудованих функцій та операторів програми MathCAD [3]. Виготовлення дослідних зразків виконували шляхом введення у епоксидний зв'язувач дисперсних наповнювачів, після чого сумішали компоненти протягом 3-5хв. з додаванням твердника ПЕПА. У подальшому композицію наносили на скляну основу і формували композит рівномірної товщини ( $0,40 \pm 0,01$  мм). Оцінювали структурні характеристики (густина, ступінь зшивання) і геометричні параметри (об'єм, протяжність) ЗПШ, використовуючи оптичну апаратуру та вказане програмне забезпечення. У результаті отримували світлини у форматі BMP при збільшенні у  $(0,6-1,0) \cdot 10^3$  разів. Зображення з отриманих світлин записували на електронні носії. На другому етапі виконували оброблення зображень у інтерактивному режимі. Для цього були вибірково вибрані фрагменти КМ, які містили одну дисперсну частку наповнювача із ЗПШ.

Розпізнавання об'єктів – найчастіше кінцевий етап обробки, що лежить в основі процесів інтерпретації та розуміння. Вхідними для розпізнавання є зображення,

виділені в результаті сегментації і, частково, відреставровані. Вони відрізняються від еталонних геометричними і яркостними спотвореннями, а також збереженими шумами [3].

Кореляційні методи знайшли широке застосування при виявленні і розпізнаванні зображень в системах навігації, спостереження, промисловості. При повністю заданому еталоні багатокрокова кореляція шляхом сканування вхідного поля зору є по суті повним перебором в просторі сигналів. Тому цю процедуру можна вважати базовою, потенційно найбільш завадостійку, хоча і найбільш трудомісткою. Всі інші методи спрямовані на скорочення обчислювальних витрат при спробі забезпечення наперед заданої надійності розпізнавання, габаритно-вагових характеристик обчислювача та вартості витрат на створення програмних та технічних засобів. Проте, скільки-небудь строгої математичної моделі оптимізації подібної задачі ще не створено.

Значно більш прості з точки зору обчислювальної складності методи засновані на переході у простір ознак, які характеризуються істотно меншою розмірністю порівняно з простором сигналів (зображень). В залежності від поставленої мети (наприклад, досягнення заданої точності) виконується кореляційна обробка ознак, отриманих від еталону і вхідного зображення як з використанням порогів за величиною подібності, так і без встановлення порогу (коли шукається максимум подібності). При цьому актуальною є задача комплексування різнотипних і різношкальних ознак (метричних, статистичних, логічних, текстурних, структурно-лінгвістичних та ін), отриманих різними вимірювальними засобами з метою вирішення задачі розпізнавання (виявлення). Нові підходи, засновані на паралельно-фрагментарній обробці комплексних даних кореляційним методом, викладені в [2, 4].

**Мета роботи** – проаналізувати відомі і розробити нові методи дослідження міцності адгезійних з'єднань на межі поділу фаз “полімер – наповнювач” для подальшого прогнозованого регулювання процесами структуроутворення гетерогенних композитів.

**Об'єкт дослідження:** процеси формування епоксидних композитів. В якості **предмета** досліджень вибрано технологічні засади отримання композитних матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками. При формуванні КМ використовували в якості зв'язувача епоксидно-діановий олігомер марки ЕД-20, який зшивали поліетиленполіаміном (ПЕПА) при стехіометричному співвідношенні компонентів. Як наповнювачі, вибрано дисперсні частинки однакового розміру ( $63 \pm 8$  мкм) різної фізичної природи: ферит марки 1500 НМЗ, карбід бору і карбід кремнію.

Найбільш стійкими при дії як випадкових завад, так і локальних перешкод є алгоритми, засновані на методі приватних кореляцій. При цьому приватні коефіцієнти кореляцій, отримані для окремих фрагментів еталону в сигнальному просторі можуть розглядатися як ознаки (у загальному випадку різношкальні). Обробка таких ознак, тобто їх згортка, залежить від типу зображень, завадовій ситуації (наприклад, ступеня заслонення корисного зображення, наявності помилкових зображень в полі зору)

**Обговорення результатів дослідження.** При розпізнаванні характеристик ЗПШ на попередньому етапі отримували зображення у файлі  $F$  з форматом BMP за допомогою вбудованої функції MathCAD  $A = READBMP(F)$ . Далі отримували матрицю (масив), кожен елемент якої відповідає інтенсивності чорно-білого прояву одного пікселя зображення у межах від 0 до 255. Виділивши фрагмент масиву  $A$ , що відповідає досліджуваному об'єкту,  $P = submatrix(A, r1, r2, c1, c2)$  за допомогою послідовного застосування швидкого дискретного двовимірного перетворення Фур'є та оберненого до нього

$$K = cfft(P), g_{i,j} = if(k1 \leq |K_{i,j}| \leq k2, K_{i,j}, 0), C = icfft(g),$$

де:  $i$  та  $j$  відповідні індекси рядка та стовпця масиву, нівелювали шуми на фрагменті. При цьому обмежували набір частот за допомогою параметрів  $k_1$  та  $k_2$ , що виділяють набір коефіцієнтів у Фур'є розкладі. Зауважимо, що повинна виконуватись умова  $r_2 - r_1 = 2^m$ ,  $c_2 - c_1 = 2^m$ , де:  $m$  – ціле число.

Різницева матриця, як аналог матриці градієнтів, побудована на основі матриці  $h$  – грубозернистості [44]. Елементи матриці  $C_1$ , що формують періодичну структуру зображення, утворені об'єднанням  $h \times h$  ділянок матриці  $C$  фрагменту  $D_{i,j}$ :

$$D_{i,j} = \text{submatrix}(C, hi, h(i+1), hj, h(j+1)),$$

$$C_{1,i,j} = \max(D_{i,j}) - \min(D_{i,j}).$$

Досліджуваний градієнт дозволяє оцінити швидкість зростання характеристик структури матеріалу у вибраному фрагменті об'єкту, тобто структури матриці у ЗПШ навколо частки наповнювача.

Величину модуля градієнту обчислювали за формулою

$$C_{1,i,j} = \sqrt{(nx_{i,j})^2 + (ny_{i,j})^2},$$

де

$$nx_{i,j} = \frac{n_{i+1,j+1} - n_{i-1,j+1} + n_{i+1,j-1} - n_{i-1,j-1}}{4 \cdot h_1}; \quad ny_{i,j} = \frac{n_{i+1,j+1} - n_{i-1,j+1} + n_{i+1,j-1} - n_{i-1,j-1}}{4 \cdot h_2}$$

$$n_{i,j} = \frac{\text{mean}(D_{i,j})}{\mu}$$

$\text{mean}(D_{i,j})$  – середнє значення масиву  $D_{i,j}$ ;  $\mu$  – нормуючий дільник, що враховує розподіл значень яскравостей матриці КМ у масиві  $D_{i,j}$ .

Проведені перетворення дозволяють здійснити «нечітке оконтурювання» об'єкта, геометрія якого залежить від міри грубозернистості зображення  $F$ . Зауважимо, що у будь-якому випадку мова може йти лише про «ефективний» контур при заданому рівні роздільної здатності зображення проекції межі об'єкта [45].

При умові достатнього порядку гладкості палітри зображення фону та об'єкта еталонне оцінювання  $a_2$  яскравості межі зображення можна підібрати так, щоб при формуванні матриці  $C_2$

$$C_{2,i,j} = \text{if}(C_{i,j} \geq a_2, C_{i,j}, 0)$$

спостерігали лише «класичний» поверхневий шар, створюваний особливостями межі даного об'єкта. Число  $a_2$  є верхньою межею інтервалу оцінювання параметра  $a$ ,  $a_1 \leq a \leq a_2$ , такого, що нижня межа  $a_1$  відповідає найменшому порогу розрізнення між фоном та поверхневим шаром, а верхня межа  $a_2$  відповідає мінімуму впливу поверхневого шару на оцінювання зображення матеріалу ядра об'єкта. Вибравши  $a = a_2$ , оцінюють ефективний периметр  $P$  зображення проекції ЗПШ.

$$C3_{i,j} = if(C2_{i,j} \neq 0,1,0), P = \sum_j \sum_i C3_{i,j}.$$

На основі отриманих матриць C1, C2, C3 будують двовимірні діаграми, які дають можливість оцінити структуру, протяжність та взаємодію ЗПШ дисперсних часток КМ.

Аналогічні результати можна отримати з допомогою дискретної згортки у процесі маскуванню масиву  $P$  оригіналу, що дозволяє позбутися шумів із подальшим застосуванням оператора модуля градієнт до отриманої матриці  $C$  [46].

Як приклад наведено фрагмент КМ з дисперсним наповнювачем карбідом бору (рис.1). Як маску вибрано матрицю  $h3$ , згортання здійснювали за допомогою оператора кореляції  $Z3$  програми Mathcad 14:

$$h3 := \frac{1}{9} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$Z3 := \text{correl2d}(C, h3)$$

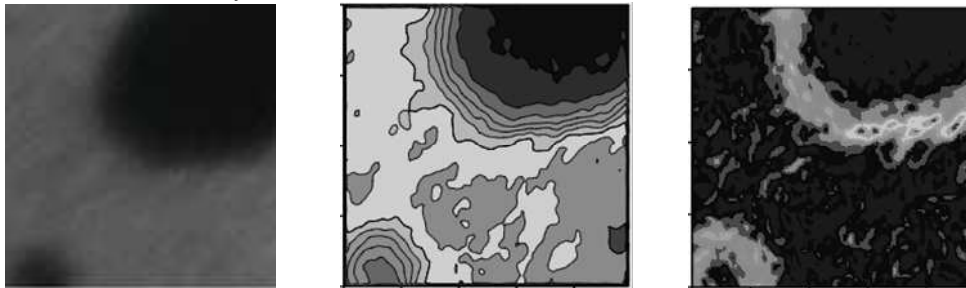
Модуль градієнта обчислювали, послідовно застосовуючи оператори

$$\text{dif}(m,n) := Z3_{m,n} - Z3_{m-1,n},$$

$$\text{djf}(m,n) := Z3_{m,n} - Z3_{m,n-1},$$

$$\text{gf}(m,n) := (\text{dif}(m,n)^2 + \text{djf}(m,n)^2)^{1/2}$$

до згладженого масиву  $C$ .



а)

б)

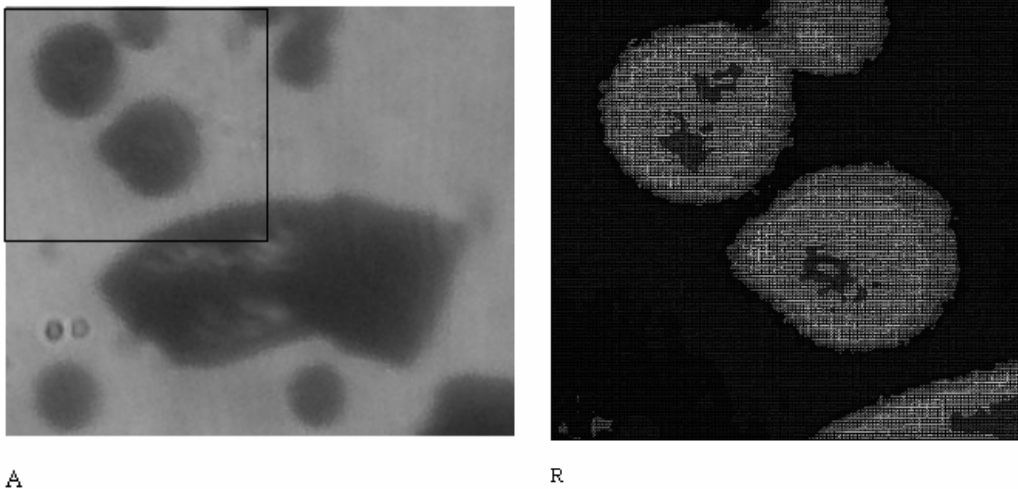
в)

**Рисунок 1.** Фото фрагменту КМ (а), діаграма матриці  $C$  – результат застосування оператора згортки (б) та діаграма матриці  $|C1|$  модуля градієнта досліджуваного масиву  $C$  із областями ЗПШ навколо частки наповнювача (в)

**Figure 1.** A picture of CM fragment (a), the matrix  $C$  graph as the result of the application of the convolution operator (b) and matrix  $C1$  graph module of the gradient of the studied array  $C$  with fields around the particles of the filler (c)

При визначенні градієнта зображення композитів на першому етапі проводили фотографування зразків з допомогою цифрового фотоапарата (рис.2). Для комплексного порівняння характеристик КМ використовували розроблену методику числового оброблення фотографій досліджуваних матеріалів з результатами

досліджень КМ (лістинг 1). Для дослідження градієнту зображень, фотографії були перетворені у матриці кольорів [3].



**Рисунок 2.** Матриця А яскравостей тонкої плівки композиту та графік матриці R усереднених яскравостей виділеного фрагмента композиту

**Figure 2.** Matrix A of the composite thin film brightness and the matrix R graph of averaged brightness of the selected composite

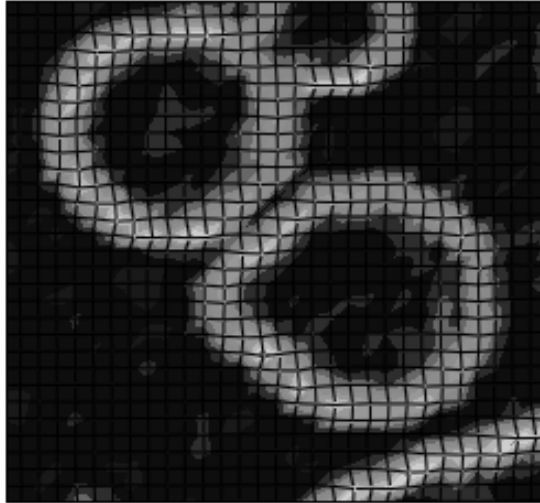
Це дозволило оцінити зміну структурних характеристик матриці у поверхневих шарах. У подальшому було розраховано різницеві матриці (рис.3) на основі масивів яскравостей різної грубозернистості, що дає можливість формувати комірки розміром  $h \times h$  пікселів (лістинг 2).

Лістинг 1.

```
file1 := "E:\exp1.bmp" A := READBMP(file1)
q := cols(A)  q := 281      r := rows(A)  r := 226
a1 := 0  a2 := 127  b1 := 0  b2 := 127
i := a1..a2  j := b1..b2  c := submatrix(A, a1, a2, b1, b2)
```

Лістинг 2.

```
C := submatrix(R, 0, r-1, 0, c-1)  i := 0..c-2  j := 0..c-2  h := 4
Di,j := submatrix[R, h·i, h·(i+1), h·j, h·(j+1)]  матриця h – грубозернистості
Mi,j := mean(Di,j)  матриця середніх значень h – зерен зображення
mi,j := max(Di,j)  li,j := min(Di,j)  d := m-1  різницева матриця
```



d

**Рисунок 3.** Графік різницевої матриці  $d$  досліджуваного фрагмента епоксидного композиту, наповненого дисперсіями

**Figure 3.** Graph of the difference matrix  $d$  of the investigated fragment epoxy composite fragment filled with dispersions

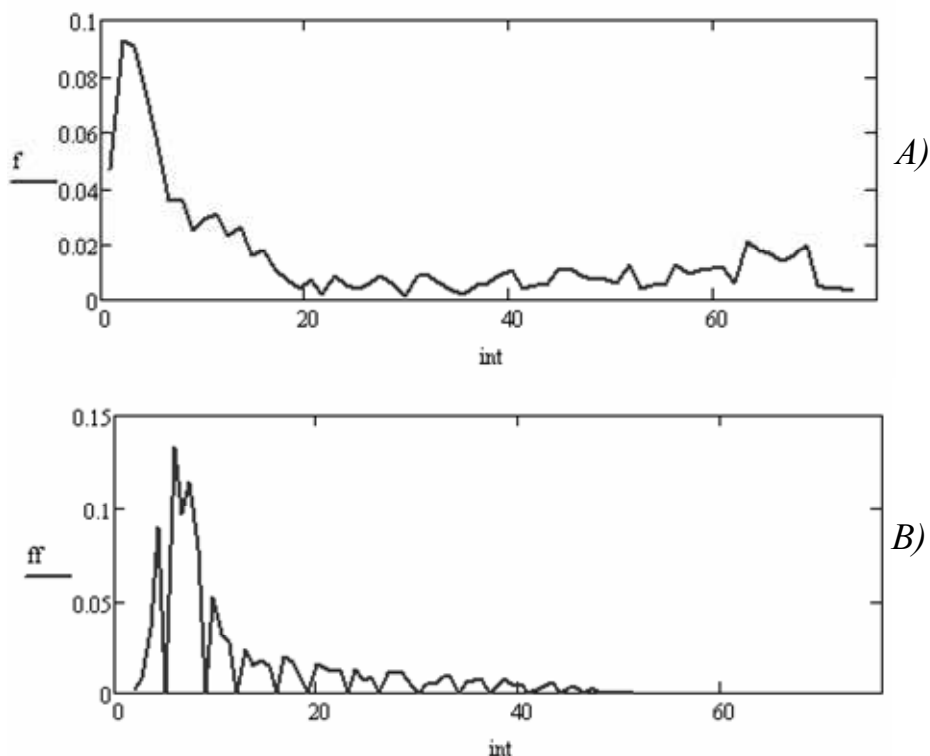
У результаті опрацювання результатів досліджень за описаною вище методикою було отримано матриці значень градієнта кольорів на фрагментах сфотографованих зображень для КМ, що містить кожен вибраний наповнювач і ненаповнений композит. На усіх вибраних фрагментах спостерігали наявність областей високих значень градієнта навколо дисперсної частинки наповнювача. Це свідчить про наявність поверхневих шарів навколо дисперсних частинок в усіх досліджуваних композитах. Крім того, в епоксидній матриці навколо повітряних включень або частинок пилу з повітря, що мають нанорозміри, також спостерігали вказані області, дещо менші за максимальними значеннями градієнта порівняно з наповненими матеріалами (рис.3). Це вказує на те, що у даному випадку структурні зміни відбуваються в меншій мірі порівняно з частинками наповнювача також у ненаповненій епоксидіановій матриці. Це явище можна пояснити утворенням надмолекулярних структур у вигляді глобулярних агрегатів макромолекул як навколо повітряних включень, так і в об'ємі матриці, що вказує на утворення гетерогенної структури.

Отримані розподіли (лістинг 3) масивів усереднених значень по кожній  $h \times h$  комірці цифрового зображення та градієнтних значень досліджуваного фрагмента КМ дають можливість порівняти інформативність операторних перетворень двовимірного масиву. Спектр градієнтних оцінок (рис.4В) на відміну від спектру усереднених значень надає можливість оптимального вибору зернистості при дослідженні періодичності структури КМ, що корелює із розміром комірок  $h$ .

Лістинг 3.

$$\begin{aligned} \text{bin} &:= 64 & k &:= 0..bin \\ \text{lower} &:= \min(\text{MM}) & \text{lower} &= 0.96 & \text{upper} &:= \max(\text{MM}) & \text{upper} &= 74.84 \\ H &= \mu(w, T) = K_{\mu} \cdot e^{-(K_w w + K_T T)} \end{aligned}$$

$$H := \frac{upper - lower}{bin} \quad int_k := lower + H \cdot k \quad f := \frac{hist(int, MM)}{cols(M)^2}$$



**Рисунок 4.** Розподіл значень усереднених по комірках зернистості яскравостей (A) та різницевої матриці (B) досліджуваного фрагмента КМ

**Figure 4.** Distribution of average cells values for grain brightness (A) and differential matrix (B) of the investigated fragment CM

Крім того зазначимо, що найбільші значення градієнтів та найбільший розмір ділянок високих значень спостерігали у КМ, наповнених феритом. Це свідчить про утворення більш щитої структури, оскільки більша частина в'язучого, порівняно з іншими досліджуваними КМ, знаходиться у стані поверхневих шарів. Це явище можна пояснити впливом природи наповнювача на структуротворення у процесі зшивання. Отже, аналіз вище наведених експериментальних результатів дозволяє на основі використання методу електронної мікроскопії і програмного забезпечення у системі MathCad проводити аналіз структури поверхневих шарів у КМ з наповнювачами різної природи. Це дозволить направлено регулювати когезійні характеристики досліджуваних матеріалів шляхом введення у матрицю критичної концентрації наповнювача.

Слід відзначити, що розмір поверхневих шарів у багатьох випадках має той самий порядок, що і товщина захисних покриттів з досліджуваного матеріалу. У цьому випадку вплив твердої поверхні основи, на яку наносять покриття, буде впливати на кінетику утворення поверхневих шарів біля наповнювачів [4]. Це, у свою чергу, приведе до зміни фізико-механічних характеристик покриття, у тому числі і залишкових напружень. Відомо, що, у свою чергу, залишкові напруження у матеріалі залежать як від природи наповнювача, так і від товщини покриттів [5].



**Висновки.** У роботі на основі розробленої методики досліджено градієнт кольорів при аналізі досліджуваних фрагментів для КМ, наповнених частинками різної фізичної природи. Проведено порівняльний аналіз ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах на основі розробленої методики. З метою підтвердження отриманих результатів досліджено вплив товщини покриттів на внутрішні напруження у матеріалі. Встановлено оптимальну товщину покриттів ( $H = 0,8 \dots 1,0$  мм), що мають незначні внутрішні напруження.

**Conclusions.** In the work on the basis of the developed methodology investigated the gradient colors when the analysis of the studied fragments for composites, filled with particles of different physical nature. A comparative analysis of the degree of crosslinking of the matrix in the surface layers on the basis of the developed methodology. In order to confirm the obtained results, the influence of coating thickness on the internal stresses in the material. Optimal coating thickness ( $H = 0,8 \dots 1,0$  mm), which have little internal stress.

#### Список використаної літератури

#### Список використаної літератури

1. Бартенев, Г. М. Физика полимеров [Текст] / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. – Л. : Химия, 1990. – 432 с.
2. Стухляк, П. Д. Вплив граничних прошарків на властивості композитних полімерних матеріалів; огляд [Текст] / П. Д. Стухляк, М. М. Митник, В. О. Орлов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – №1. – С. 69–75.
3. Быков, Р. Е. Цифровое преобразование изображений: учеб. пособие для вузов [Текст] / Р. Е. Быков, Р. Фраер, К. В. Иванов, А. А. Манцетов; год ред. профессора Р. Е. Быкова. – М. : Горячая линия – Телеком, 2003. – 228 с.
4. Технологія нанесення захисних покриттів на основі оцінок характеристик структур епоксикомпозитів [Текст] / П. Стухляк, І. Добротвор, М. Митник, О. Яструбчак // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2014. – №3(75). – с. 114–121.
5. Гиренко, А. В. Методы корреляционного обнаружения объектов [Текст] / А. В. Гиренко, В. В. Ляшенко, В. П. Машталир, Е. П. Путятин. – Харьков: БизнесИнформ, 1996. – 112 с.
6. Рудаков, К. В. Об алгебраической теории универсальных и локальных ограничений для задач классификации [Текст] / К. В. Рудаков // Распознавание, классификация, прогноз. Математические методы и их применение. Вып. 1. – М. : Наука, 2007. – С. 176–200.
7. Журавлев, Ю. И. Об алгебраическом подходе к решению задач распознавания или классификации [Текст] / Ю. И. Журавлев // Проблемы кибернетики. – Вып. 33. – М. : Наука, 2005. – С. 5–68.

*Отримано 06.05.2015*