УДК 667.64:678.026

І. Добротвор[1], канд. фіз.-мат. наук; П. Стухляк[1], докт. техн. наук; Р. Золотий[1]; А. Букетов[1], докт. техн. наук; В. Яцюк[2]; В. Рубаха[2]

[1]Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя
[2]Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України Тернопільської області

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕОМЕТРИЧНИХ РОЗМІРІВ ТА СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ У НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТАХ

Досліджено структурні параметри та геометричні розміри зовнішніх поверхневих шарів у епоксикомпозитах, наповнених двокомпонентним полідисперсним наповнювачем різної природи та розмірів. На основі результатів досліджень вибрано оптимальний вміст дисперсних часток для формування композитних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

I.Dobrotvor, P.Stukhlyak, R.Zoloty, A.Buketov, V.Yacuk, V.Rubaha

GEOMETRICAL SIZES AND STRUCTURAL PARAMETERS RESEARCHES OF EXTERNAL SURFACE LAYERS IN FILLING EPOXYCOMPOSITES

Investigate structural parameters and geometrical sizes of external superficial layers in epoxycomposites, with filler of different nature and sizes. On the basis of researches results chosen optimum content of dispersible particles for forming composite materials with hight mechanical characteristics.

Вступ. Розвиток сучасної промисловості вимагає створення нових матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями. Перспективним у даному напрямку є розробка композитних матеріалів (КМ) на основі епоксидних зв'язувачів. Основною перевагою полімерних КМ є поєднання високих теплофізичних, механічних властивостей та інших експлуатаційних характеристик з низькою вартістю і технологічністю при формуванні виробів. Тому при створенні нових матеріалів необхідно враховувати вплив пластифікаторів, наповнювачів і температурно-часових режимів тверднення на структурні процеси при формуванні композитних матеріалів [1]. Такі матеріали мають високі показники експлуатаційних характеристик за рахунок введення у епоксидні олігомери дисперсних наповнювачів різної фізичної природи. При цьому встановлено, що при структуроутворенні у композитах на межі поділу фаз виникають зовнішні поверхневі шари (ЗПШ), які суттєво впливають на властивості полімерних КМ [2]. Тому дослідження явищ, що зумовлюють перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз при формуванні композитів, мають важливе значення при прогнозованому регулюванні фізико-механічних, теплофізичних, реологічних властивостей КМ і їх корозійної тривкості та стійкості до спрацювання.

Метою даної роботи є дослідження геометричних розмірів та структурних параметрів зовнішніх поверхневих шарів у композитах, наповнених полідисперсним двокомпонентним наповнювачем різної природи та розмірів.

Матеріали та методи досліджень. Об'єктом дослідження вибрано епоксидіановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується незначною усадкою, високою адгезійною та когезійною міцністю, технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю та розвинутою сировинною базою [3]. Зшивання зв'язувача здійснювали твердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) при стехіометричному співвідношенні компонентів ЕД-20 : ПЕПА – 100 мас. ч. : 10 мас. ч. Для дослідження параметрів ЗПШ у якості основного наповнювача було вибрано дисперсні частки різної фізичної природи (діамагнетик – карбід кремнію, парамагнетик

– карбід бору та феромагнетик – ферит марки 1500НМ3) з розміром 63 мкм. Враховуючи результати досліджень інших авторів [4-6], у якості додаткового наповнювача вибрали діамагнетик (оксид алюмінію), парамагнетик (оксид міді) та феромагнетик (коричневий шлам). Аналізуючи результати оптичного аналізу ділянок полімера у роботі [7] з метою зменшення полів від'ємних дивергенцій та збільшення розмірів ЗПШ розмір дисперсних часток додаткового наповнювача вибрали 40 мкм.

На першому етапі проводили фотографування зразків з допомогою мікроскопа марки OLYMPUS C-8080 з витримкою при фотографуванні 2 ± 0,1 сек. У результаті чого отримали фотографії у форматі JPEG при збільшенні у 10^4 разів. Зображення, отримані при фотографуванні, записували у персональний комп'ютер.

На другому етапі проводили обробку фрагментів зображень у програмі MathCAD згідно з попередньо розробленою методикою [7]. Враховуючи, що зв'язувач у області ЗПШ має іншу густину, а отже, і ступінь зшивання, ніж полімерна матриця та дисперсний наповнювач, йому властиві також відмінні оптичні характеристики, такі, як зміна градієнта кольору при переході від матриці до наповнювача. У зв'язку з цим, аналізуючи фотографії ділянок полімерів досліджуваних КМ, було обчислено максимальне значення градієнта кольорів у ЗПШ (що відображає ступінь зшивання) та кількість елементів у області структурних змін (що відображає кількість зв'язувача у стані ЗПШ). Зазначимо, що відсоток зв'язувача у стані ЗПШ на досліджуваних КМ наведено відносно всього фрагменту КМ.

Обговорення результатів дослідження. Експериментально встановлено (рис.1), що для КМ, наповнених карбідом кремнію (основний наповнювач) та оксидом алюмінію (додатковий наповнювач), при фіксованому вмісті основного наповнювача та зростанні вмісту додаткового наповнювача відсоток зв'язувача у ЗПШ зменшується з 12,95% до 5,47% при вмісті карбіду кремнію 50 мас.ч., з 10,98% до 8,47% при введенні 65 мас.ч. і з 12,45 до 11,26% при вмісті карбіду кремнію 80 мас.ч. на 100 мас. ч. олігомера. Встановлене зменшення ЗПШ пояснюють високим насипним об'ємом оксиду алюмінію, що приводить до недостатньої його змочуваності. При цьому при введенні 40 мас. ч. додаткового наповнювача (тут і далі по тексту вміст наповнювачів подано у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера) у композити спостерігали максимуми розмірів ЗПШ при вмісті карбіду кремнію 50 мас.ч.–13,86%, 65 мас.ч.–15,29%, 80 мас.ч.–13,46%.

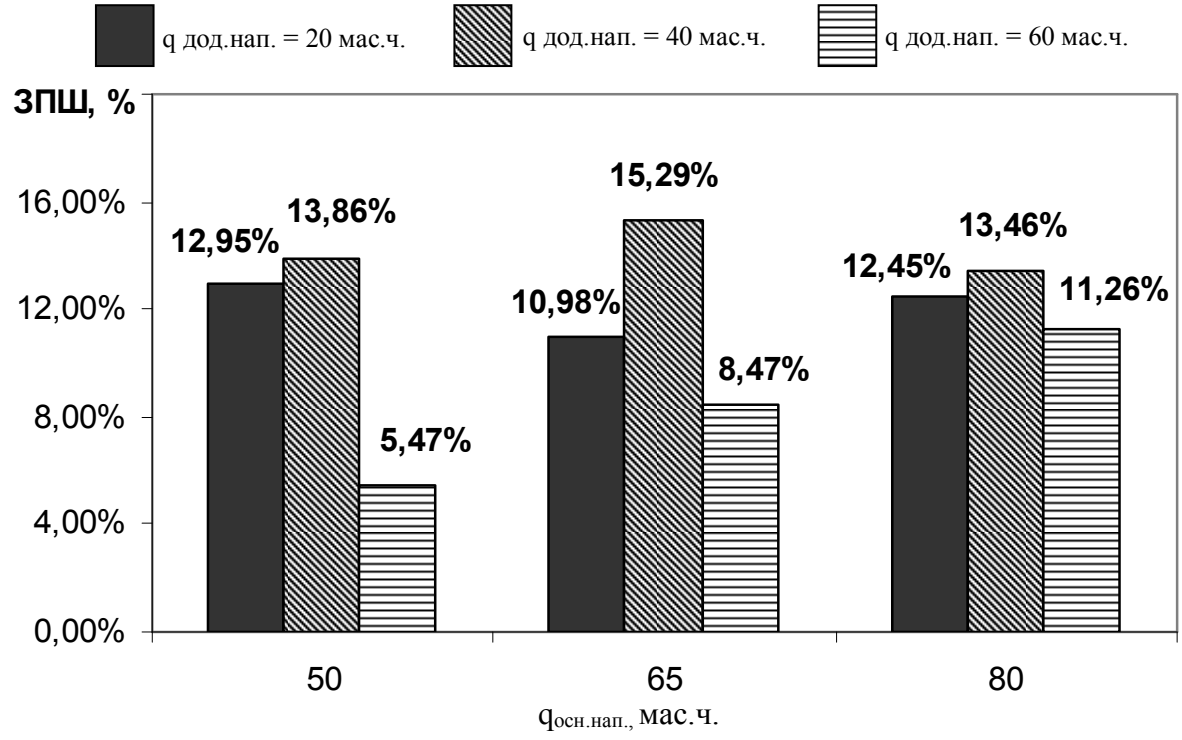

Рисунок 1 – Відсоток зв'язувача, який знаходиться у стані зовнішніх поверхневих шарів для КМ, наповнених карбідом кремнію та оксидом алюмінію

Експериментально встановлено (рис.2), що найвище значення максимального градієнта кольорів (Gradmax = 4,50), а значить, і максимальний ступінь зшивання, спостерігали у КМ при вмісті карбіду кремнію 50 мас. ч. та оксиду алюмінію 60 мас. ч. Проте відсоток зв'язувача у ЗПШ для цього композиту є найменшим (5,47%). При введенні у композити 65 мас. ч. основного наповнювача та збільшенні вмісту додаткового наповнювача значення максимального градієнта кольорів зменшується від Gradmax = 4,04 (SiC+Al_2O_3 65+20 мас. ч.) до Gradmax = 3,13 (SiC+ Al_2O_3 65+60 мас. ч.), проходячи через мінімум Gradmax = 2,55 (SiC+ Al_2O_3 65+40 мас. ч.). Враховуючи відсоток ЗПШ для цих матеріалів, оптимальним вмістом основного та додаткового наповнювача є 65 мас. ч. та 20 мас. ч. відповідно.

Для КМ, наповнених 80 мас. ч. карбіду кремнію, при збільшенні вмісту додаткового наповнювача значення максимального градієнта кольорів зменшується від Gradmax = 3,67 (SiC + Al_2O_3 80+20 мас. ч.) до Gradmax = 2,53 (SiC + Al_2O_3 80+40 мас. ч.) і потім зростає до Gradmax = 3,26 (SiC + Al_2O_3 80+60 мас. ч.). При цьому, аналізуючи параметри ЗПШ для цих матеріалів, оптимальним вмістом основного та додаткового наповнювача є 80 мас. ч. та 20 мас. ч. відповідно.

Встановлено (рис. 3), що при введенні 50 мас. ч. фериту та збільшенні вмісту оксиду міді відсоток ЗПШ зменшується до 5,99% (Ферит + CuO 50+60), проходячи через максимум 12,34% (Ферит + CuO 50+40). При введені 65 мас. ч. основного наповнювача відсоток матриці у ЗПШ зростає: із 8,67% (Ферит + CuO 65+20) до 11,18% (Ферит + CuO 65+60). При вмісті фериту 80 мас. ч. відсоток ЗПШ також зростає від 7,73% (Ферит + CuO 80+20) до 12,67% (Ферит + CuO 80+40). Для епоксикомпозиту з максимальним наповненням (80 мас. ч. основного і 60 мас. ч. додаткового наповнювача) неможливо було провести оптичний аналіз, внаслідок низьких оптичних характеристик композиту.

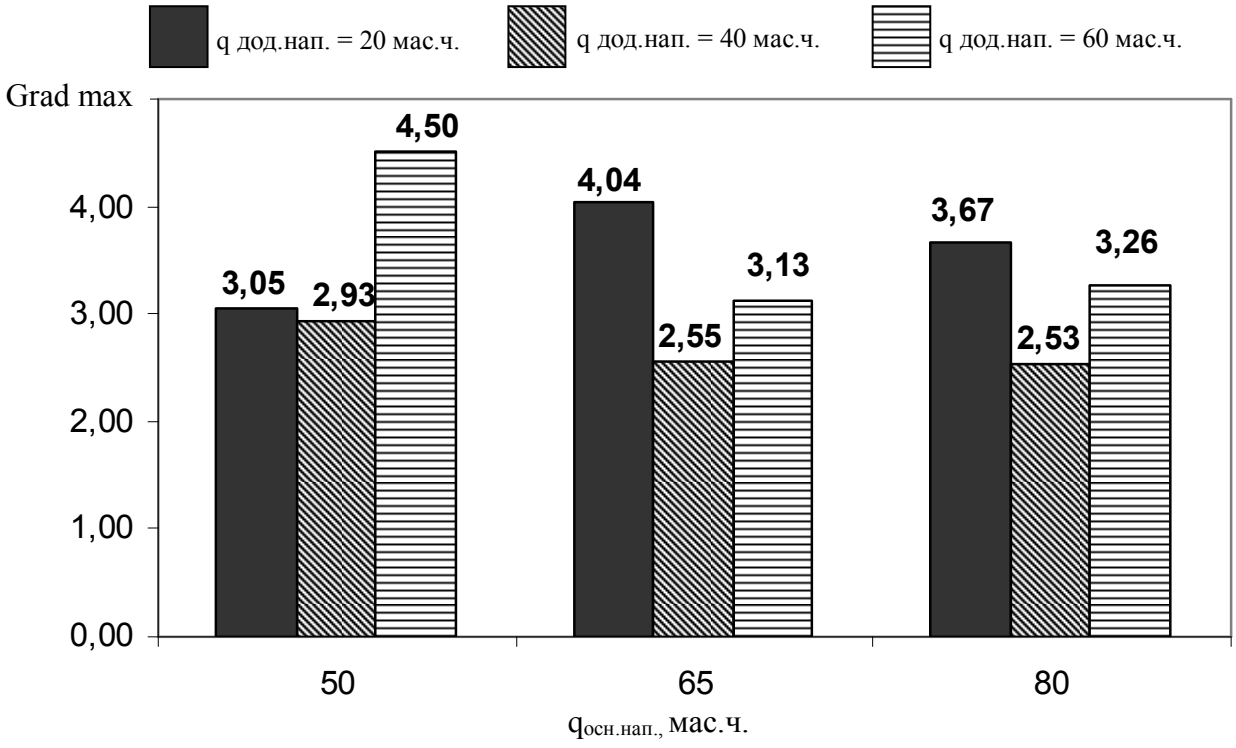

Рисунок 2 – Максимальне значення градієнта в області структурних змін для КМ, наповнених карбідом кремнію та оксидом алюмінію

Найвищі значення градієнта кольорів (рис. 4) спостерігали при середній наповненості у КМ з вмістом основного наповнювача фериту та додаткового оксиду міді 50 та 20 мас. ч. (Gradmax = 1,55) 50 та 60 мас. ч. (Gradmax = 1,88), 65 та 40 мас. ч. (Gradmax = 1,78), 65 та 60 мас. ч. (Gradmax = 1,47) відповідно. Як видно з графіків,

найвищий ступінь зшивання було зафіксовано у епоксикомпозитах з незначним вмістом основного наповнювача фериту (50 мас. ч.). Для матеріалу з таким вмістом наповнювачів характерні високий об'єм ЗПШ і ступінь зшивання.

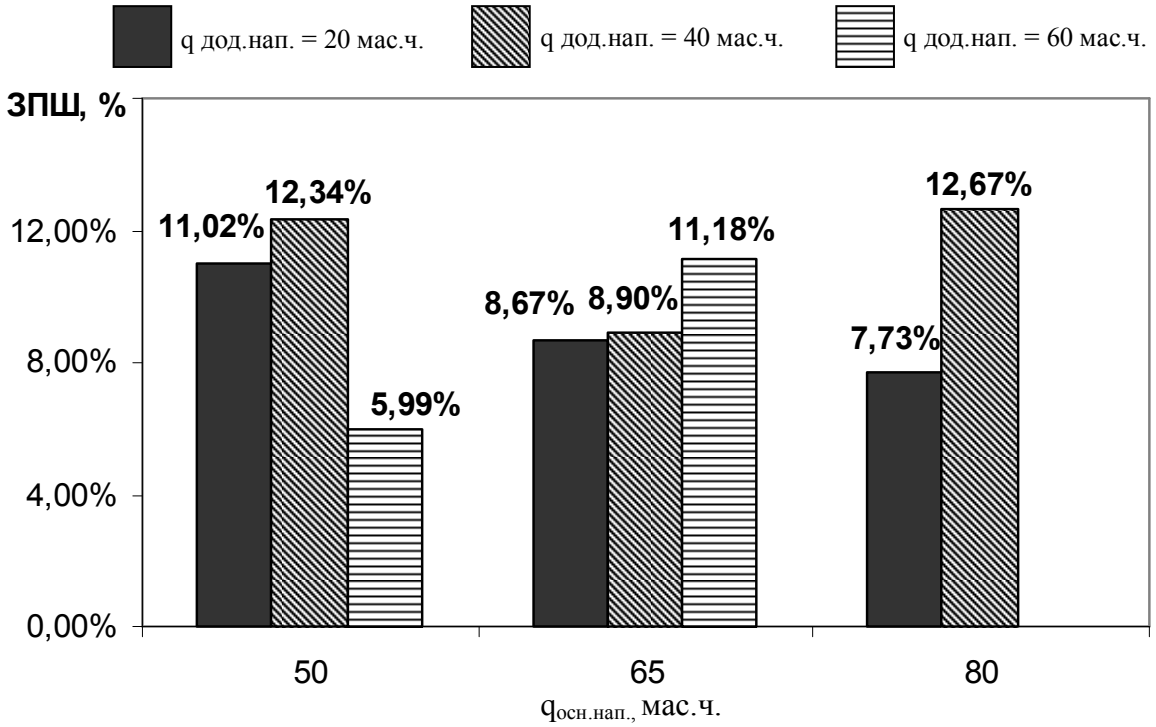

Рисунок 3 – Відсоток зв'язувача, який знаходиться у стані зовнішніх поверхневих шарів для КМ, наповнених феритом та оксидом міді

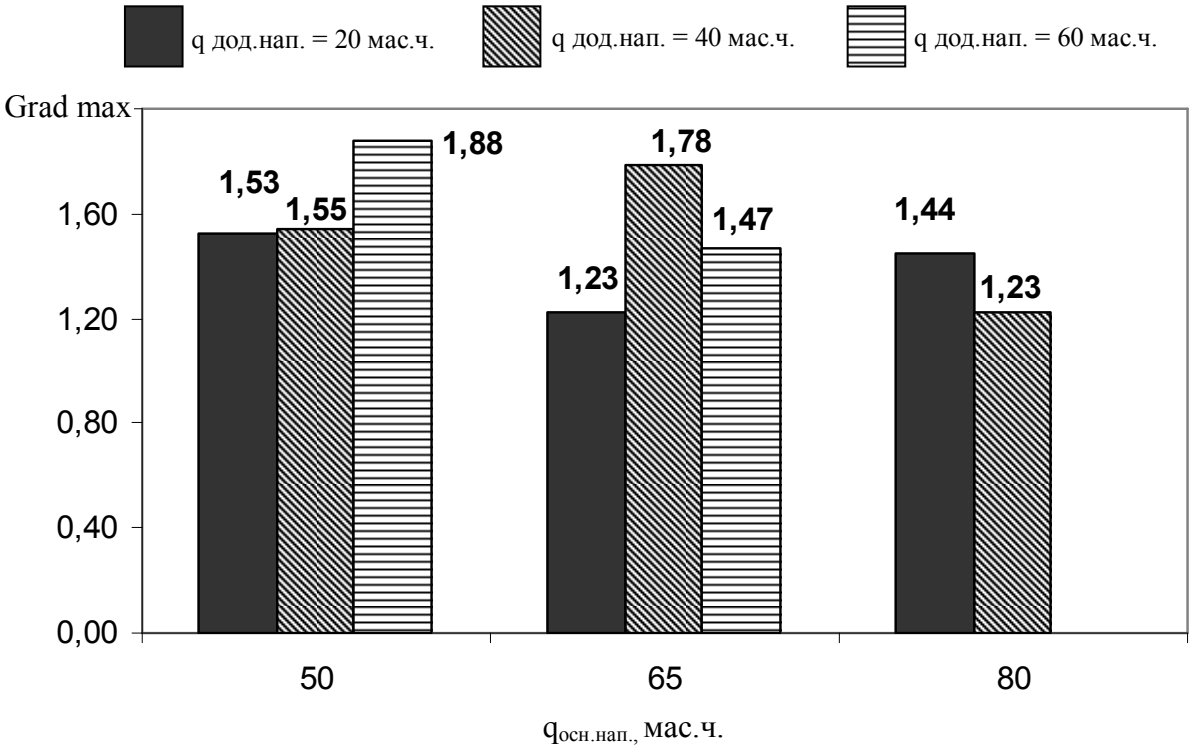

Рисунок 4 – Максимальне значення градієнта в області структурних змін для КМ, наповнених феритом та оксидом міді

Внаслідок цього, враховуючи відсоток матриці у стані ЗПШ, а також, аналізуючи значення максимального градієнта у ЗПШ, можна стверджувати, що оптимальним вмістом основного наповнювача фериту є 50 мас. ч. та додаткового

наповнювача оксиду міді – 40 мас. ч., оскільки володіє оптимальним комплексом параметрів ЗПШ: розмірами та ступенем зшивання.

Для матеріалів, наповнених феритом та коричневим шламом, неможливо було провести оптичний аналіз ділянок полімера при високих наповненнях композиту (при вмісті основного наповнювача 80 мас. ч., а також при вмісті основного наповнювача 65 ма.с ч. і одночасно додаткового – 60 мас. ч.). У зв'язку з цим аналізували лише результати досліджень композитів при вмісті основного наповнювача 50 та 65 мас. ч.

Встановлено (рис.5), що найвищий відсоток матриці у ЗПШ спостерігали при вмісті фериту та коричневого шламу: 50+60 мас. ч. та 65+40 мас. ч. відповідно (7,07% та 9,10 %), тобто при збільшенні наповненості композиту коричневим шламом у даному випадку відсоток зв'язувача у зовнішніх поверхневих шарах зростає.

Експериментально встановлено (рис. 6), що високі значення градієнта кольорів у ЗПШ спостерігали у КМ з вмістом фериту 50 мас. ч. та коричневого шламу 40 та 60 мас. ч. (Gradmax = 1,21 та Gradmax = 1,05) відповідно. Не дивлячись на високий відсоток зв'язувача у ЗПШ для матеріалу з вмістом основного наповнювача 65 мас. ч. та додаткового 40 мас. ч. (9,10 %), його недоцільно використовувати внаслідок низького ступеня зшивання у поверхневих шарах (Gradmax = 0,43).

Виходячи з аналізу графіків, можна стверджувати, що оптимальними характеристиками ЗПШ є матеріал, який містить 50 мас. ч. основного наповнювача фериту та 60 мас. ч. додаткового наповнювача – коричневого шламу.

Доведено (рис. 7), що у КМ, наповнених карбідом кремнію та оксидом міді, із збільшенням додаткового наповнювача відсоток ЗПШ зростає із 11,00% (SiC+CuO 50+20) до 18,06% (SiC+CuO 50+60) при вмісті 50 мас. ч. основного наповнювача. При введенні 65 мас. ч. карбіду кремнію із зростанням вмісту оксиду міді спостерігали зменшення кількості зв'язувача у ЗПШ (від 17,26% при вмісті SiC+CuO 65+20 до 14,37% для SiC+CuO 65+60). У епоксикомпозитах із вмістом 80 мас. ч. карбіду кремнію спостерігали максимум 11,94% (SiC+CuO 80+40 мас. ч.).

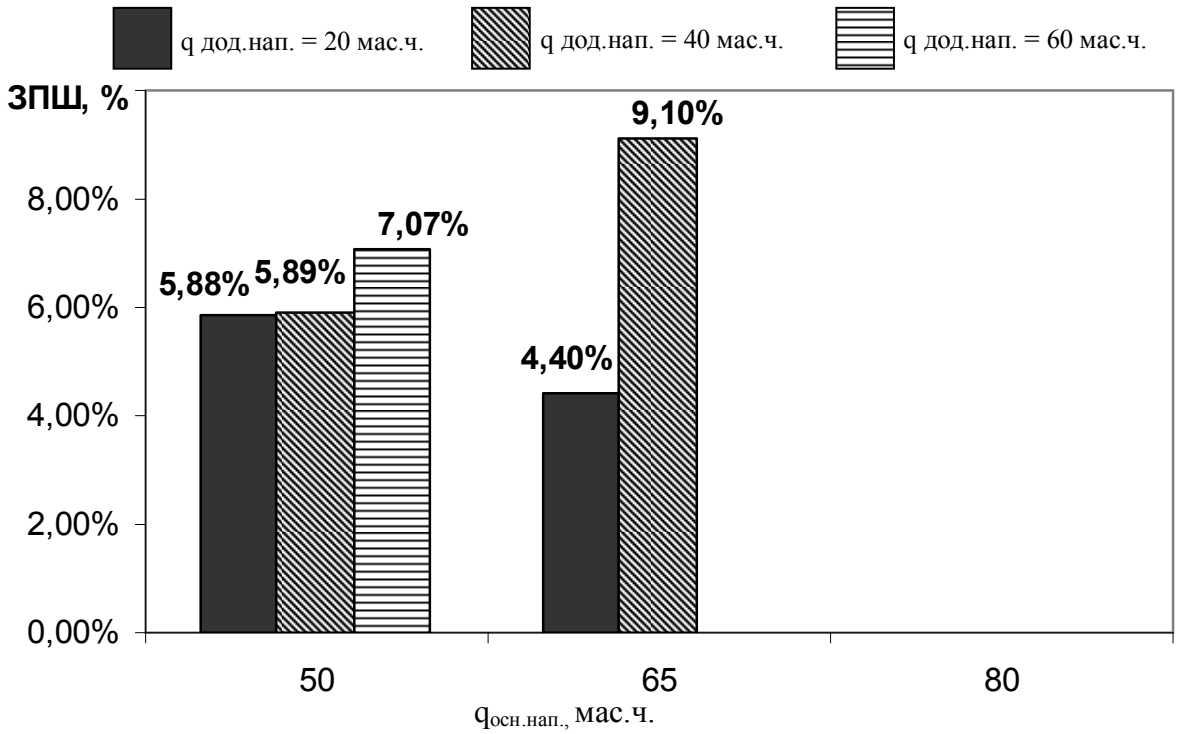

Рисунок 5 – Відсоток зв'язувача, який знаходиться у стані зовнішніх поверхневих шарів для КМ, наповнених феритом та коричневим шламом

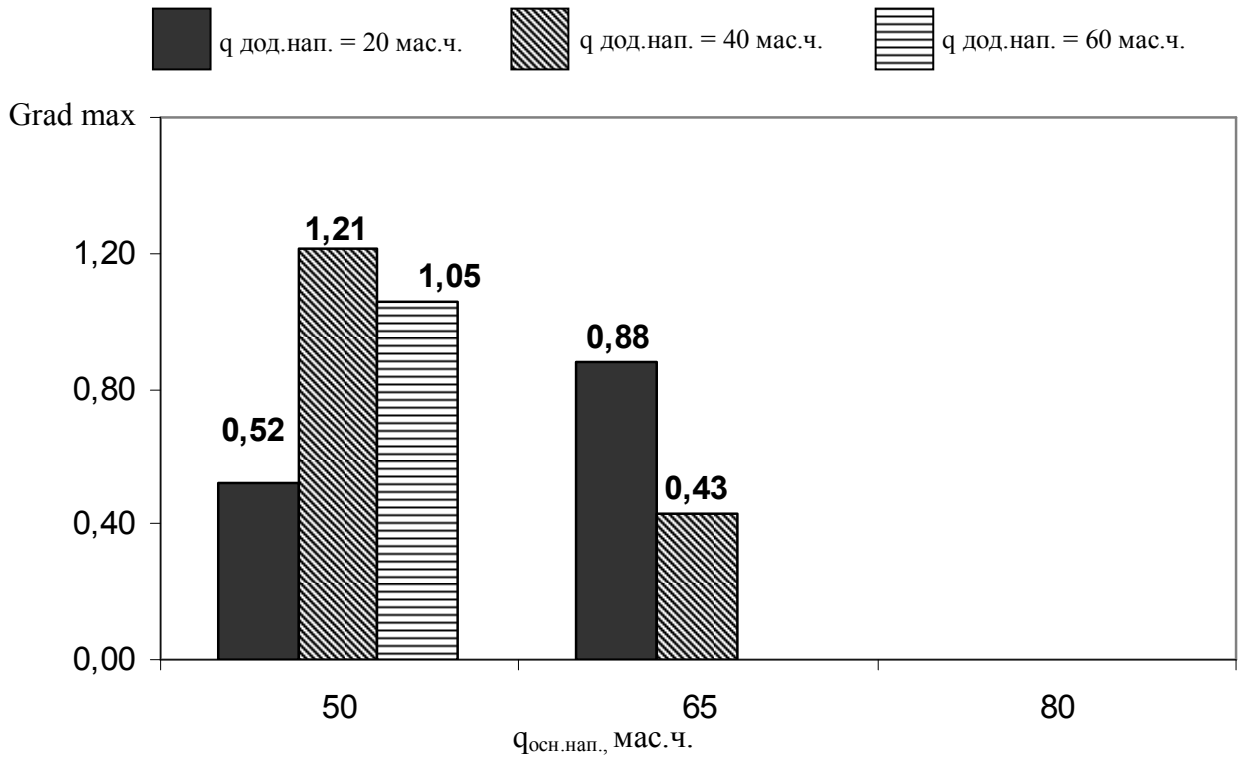

Рисунок 6 – Максимальне значення градієнта в області структурних змін для КМ, наповнених феритом та коричневим шламом

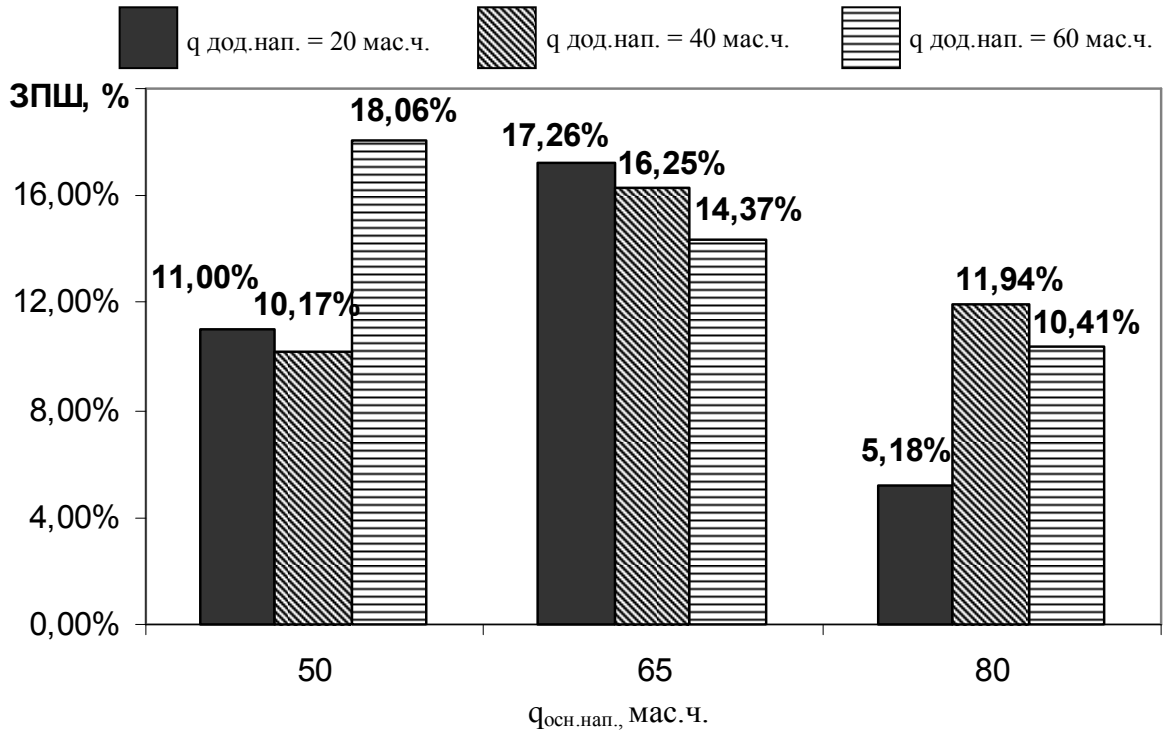

Рисунок 7 – Відсоток зв'язувача, який знаходиться у стані зовнішніх поверхневих шарів для КМ, наповнених карбідом кремнію та оксидом міді

Виходячи з результатів дослідження максимального значення градієнта кольорів (рис. 8), встановлено, що значення максимального градієнта кольорів, а отже, і ступеня зшиваня у КМ з вмістом основного наповнювача карбіду кремнію 65 мас. ч. є невисоким (2,09..2,61). Найвищі значення цього параметру спостерігали у КМ, які містили 80 мас. ч. основного наповнювача та 20-60 мас. ч. додаткового наповнювача (Gradmax = 3,97..4,44). Тому, на думку авторів, оптимальним за вмістом ЗПШ (у

відсотках) і ступенем зшивання у ЗПШ є КМ, наповнений карбідом кремнію (50 мас. ч.) та оксидом міді (60 мас. ч.).

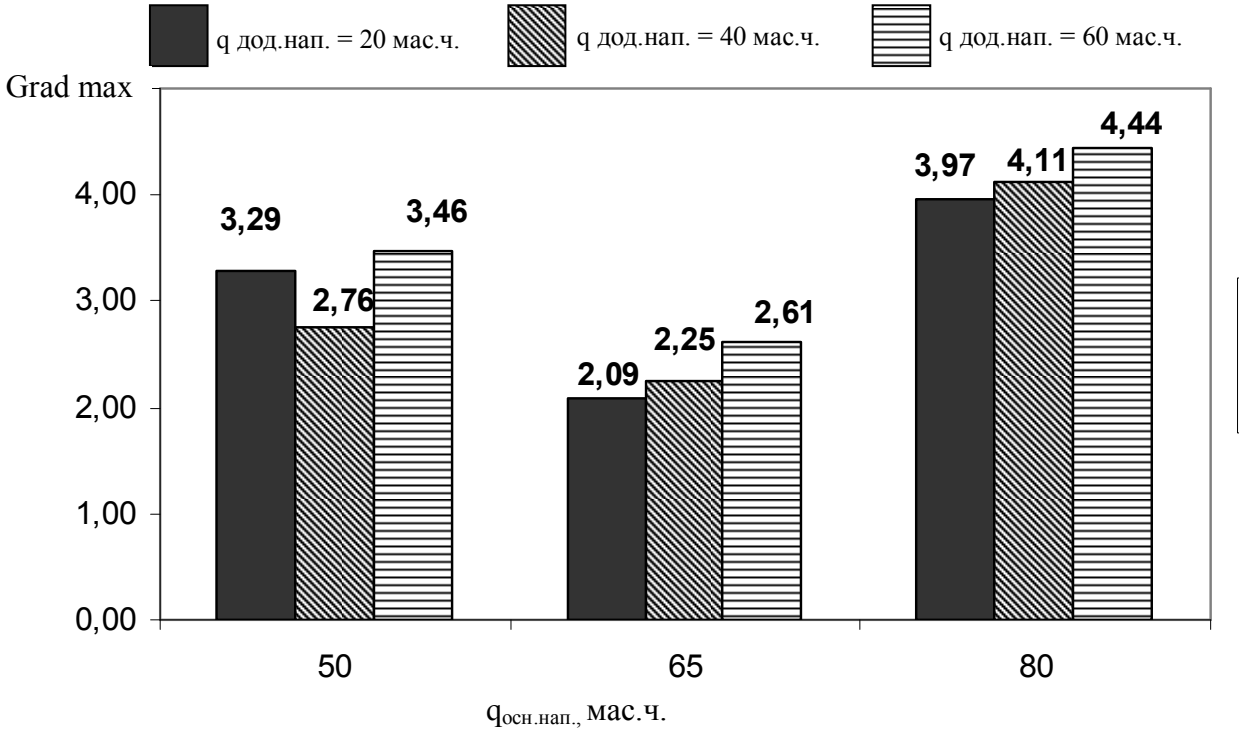

Рисунок 8 – Максимальне значення градієнта в області структурних змін для КМ, наповнених карбідом кремнію та оксидом міді

При введенні 50 мас. ч. карбіду бору (рис. 9) із збільшенням вмісту оксиду міді відсоток ЗПШ зменшується від 9,63% (20 мас. ч. додаткового наповнювача) до 9,06% (40 мас. ч.) і потім зростає до 12,41% при вмісті оксиду міді 60 мас. ч.

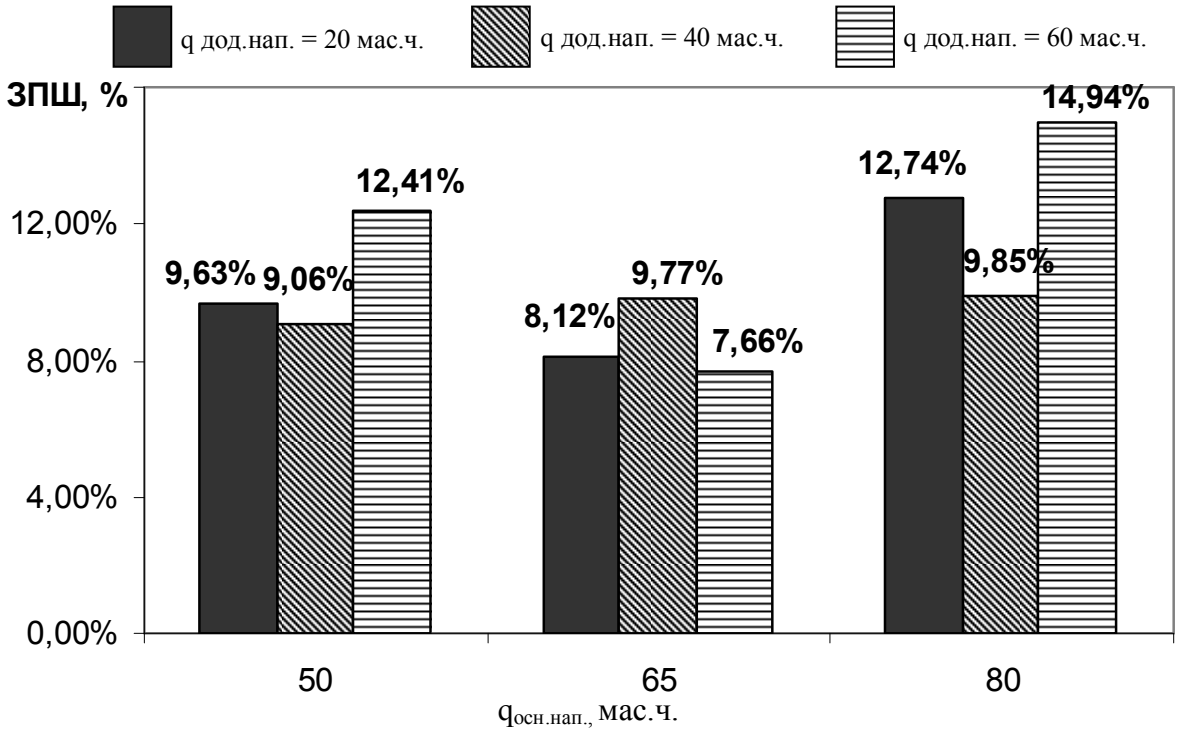

Рисунок 9 – Відсоток зв'язувача, який знаходиться у стані зовнішніх поверхневих шарів для КМ, наповнених карбідом бору та оксидом міді

Така ж залежність спостерігалась і при вмісті у КМ 80 мас. ч. карбіду бору: із збільшенням вмісту додаткового наповнювача відсоток ЗПШ зменшувався із 12,74% (B_4C + CuO 80+20 мас. ч.) до 9,85% (B_4C + CuO 80+40 мас. ч.) і потім збільшувався до

14,94% (B_4C + CuO 80+60 мас. ч.) При введенні 65 мас. ч. основного наповнювача найвище значення спостерігали у епоксикомпозиті, наповненому 65 мас. ч. карбіду бору та 40 мас. ч. оксиду міді.

Експериментально встановлено (рис. 10), що із збільшенням вмісту оксиду при фіксованому вмісті карбіду бору 50 мас. ч. максимальне значення градієнта кольорів зменшується із Gradmax = 3,33 (B_4C + CuO 50+20 мас. ч.) до Gradmax = 2,00 (B_4C + CuO 50+60 мас. ч.). При введенні 80 мас. ч. максимальне значення градієнта кольорів також зменшувалось із Gradmax = 3,23 (B_4C + CuO 80+20 мас. ч.) до Gradmax = 2,70 (B_4C + CuO 80+60 мас. ч.), тоді як при вмісті 65 мас. ч. B_4C навпаки зростало із Gradmax = 2,37 (B_4C + CuO 65+20 мас. ч.) до Gradmax = 3,88 (B_4C + CuO 65+60 мас. ч.).

Аналіз результатів досліджень параметрів ЗПШ за їх об'ємом і ступенем зшивання за максимальним градієнтом кольорів на межі поділу фаз (рис. 9, 10) дозволяє стверджувати, що для отримання КМ з поліпшеними властивостями необхідно вводити карбід бору (основний наповнювач) і оксид міді (додатковий наповнювач) при оптимальному вмісті: 80 та 20 мас. ч. відповідно.

Висновки

У результаті використання методу оптичного аналізу ділянок полімера з використанням диференційних операторів І-го порядку встановлено, що найвищим відсотком зв'язувача у ЗПШ володіють КМ, наповнені карбідом кремнію та оксидом міді (18,06% при вмісті SiC+CuO 50+60), а найвищим значенням градієнта кольорів – матеріал, наповнений карбідом кремнію та оксидом алюмінію (Gradmax = 4.50 $SiC+Al_2O_3$ 50+60).

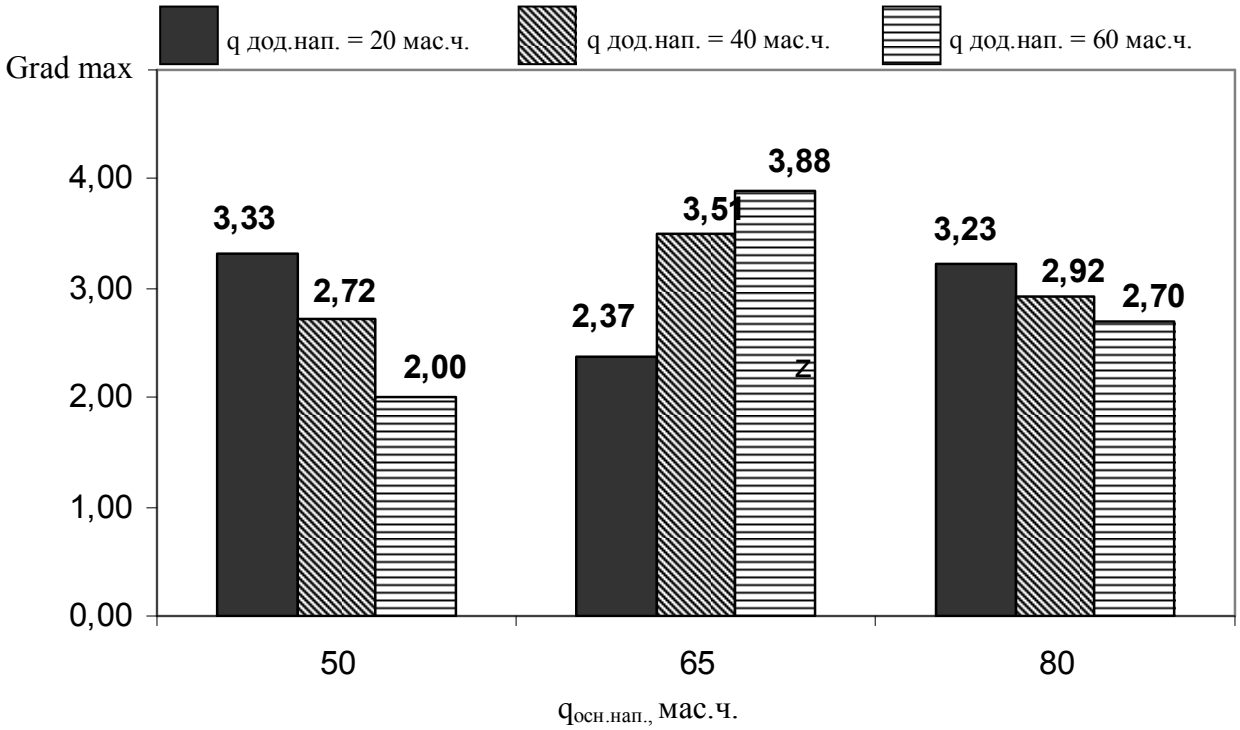

Рисунок 10 – Максимальне значення градієнта в області структурних змін для КМ, наповнених карбідом бору та оксидом міді

У результаті проведених досліджень встановлено оптимальні концентрації основного та додаткового наповнювача для матеріалів з високими параметрами ЗПШ (об'єм і ступінь зшивання за максимальним градієнтом кольорів).

Результати дослідження з використанням методу оптичного аналізу ділянок полімера дозволяють спрогнозувати оптимальне співвідношення вмісту компонентів для створення КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками. З метою

підтвердження отриманих результатів в майбутньому планується провести дослідження фізико-механічних та теплофізичних характеристик епоксикомпозитів, наповнених полідисперсним двокомпонентним наповнювачем різної природи та розмірів.

Література

1. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах.- К.: Наукова Думка, 1980.- 260 с.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров.-М.: Химия, 1989.-192с.
3. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.-К.: Наукова думка,1981.-288с.
4. Стухляк П.Д., Митник М.М., Орлов В.О. Вплив граничних прошарків на властивості композитних полімерних матеріалів (Огляд). // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- №1.- 2001.- С. 69-75.
5. Стухляк П.Д., Букетов В.А., Левицький В.В. Дослідження механізму впливу технології формування на властивості епоксидних композитів // Вісник ТДТУ.- Тернопіль.- 2004.- № 2.- С. 9-17.
6. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник ТДТУ.- Тернопіль.- 2003.- Т.8, № 4.- С. 12-20.
7. Стухляк П.Д., Золотий Р.З., Добротвор І.Г., Букетов А.В. Використання диференційних операторів І-го порядку для дослідження структури поверхневих шарів на межі поділу фаз у епоксикомпозитах // Вісник ХНУ.- 2006.- Т.2.- С. 160-163.

Одержано 23.04.2008 р.