

**ИЗОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Довгань А.Д. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

Введение. Исследование поведения композиционного материала под влиянием рецептурных факторов при условии постоянства уровня одного из его свойств возможно используя, для решения такой задачи, изопараметрический анализ (ИП-анализ). Так, требуется сравнить показатели прочностных и эксплуатационных свойств полимерных композитов изготовленных из технологической смеси одинаковой удобообрабатываемости. Экспериментальное определение составов материалов с изопараметрическим свойством (в частности, технологическим) трудоемко, а в ряде задач практически невозможно. Использование комплекса ЭС-моделей для ИП-анализа [1] позволило многократно снизить объем опытных работ и получить принципиально новую материаловедческую информацию. Развитие компьютерных технологий привело к упрощению ИП-анализа и повышению его достоверности за счет применения в вычислительных экспериментах метода Монте-Карло. Алгоритм такого ИП-анализа использован в исследованиях модифицированных эпоксидных композиций [2, 3], предназначенных для работы в адсорбционно-активных и агрессивных средах. Модификация полимерного композита направлена на улучшение эксплуатационных свойств материала без изменения реологических характеристик смесей.

Условие эксперимента и моделирование. Натурные и вычислительные эксперименты исследования свойств модифицированного полимерраствора проводились при учете влияния трехуровневых дозировок 4-х компонентов, объединенных, в зависимости от их характера действия на полимерную матрицу, в две группы факторов [2, 3].

В качестве модификаторов полимерной матрицы, способных повысить водо- и химическую стойкость, а также прочностные показатели полимерраствора, исследовано влияние содержания фурфурола (x_1) и тонкодисперсного цеолита (x_2) при уровнях: $X_1 \rightarrow 0, 5, 10$ и $X_2 \rightarrow 0, 8, 16$ м.ч. (на 100 м.ч. эпоксидной смолы, нормализованные к $|x_i| \leq 1$).

Факторами, составляющие минеральный каркас полимерной матрицы являются содержания мелкозернистого (x_3) и тонкомолотого

(x_4) наполнителей, которые благодаря своей высокой прочности, твердости и химической стойкости способны принимать активное участие в формировании структуры и свойств полимерного композита. Влияние дозировок кварцевого песка исследовано на уровнях $X_3 \rightarrow 50, 175, 300$, а диабазовой муки – $X_4 \rightarrow 50, 70, 90$ м.ч..

Реологические показатели определялись на ротационном вискозиметре РПЭ-1М. Показатели прочности и долговечности определены при испытании образцов $2 \times 2 \times 8$ см. По данным натурального эксперимента построен комплекс нелинейных структурированных ЭС-моделей (со значимыми при риске 0.1 коэффициентами), которые описывают поля физико-технических характеристик материала в координатах 4 факторов состава. По данным ЭС-моделей свойств (η , R_b , W и P , K_w и K_p) построены локальные поля в координатах факторов «Модификаторы полимерной матрицы» при средних уровнях факторов «Минеральный каркас» – содержание песка 175 и диабаза 70 м.ч. Локальные поля анализируемых свойств представлены на рис. 1.

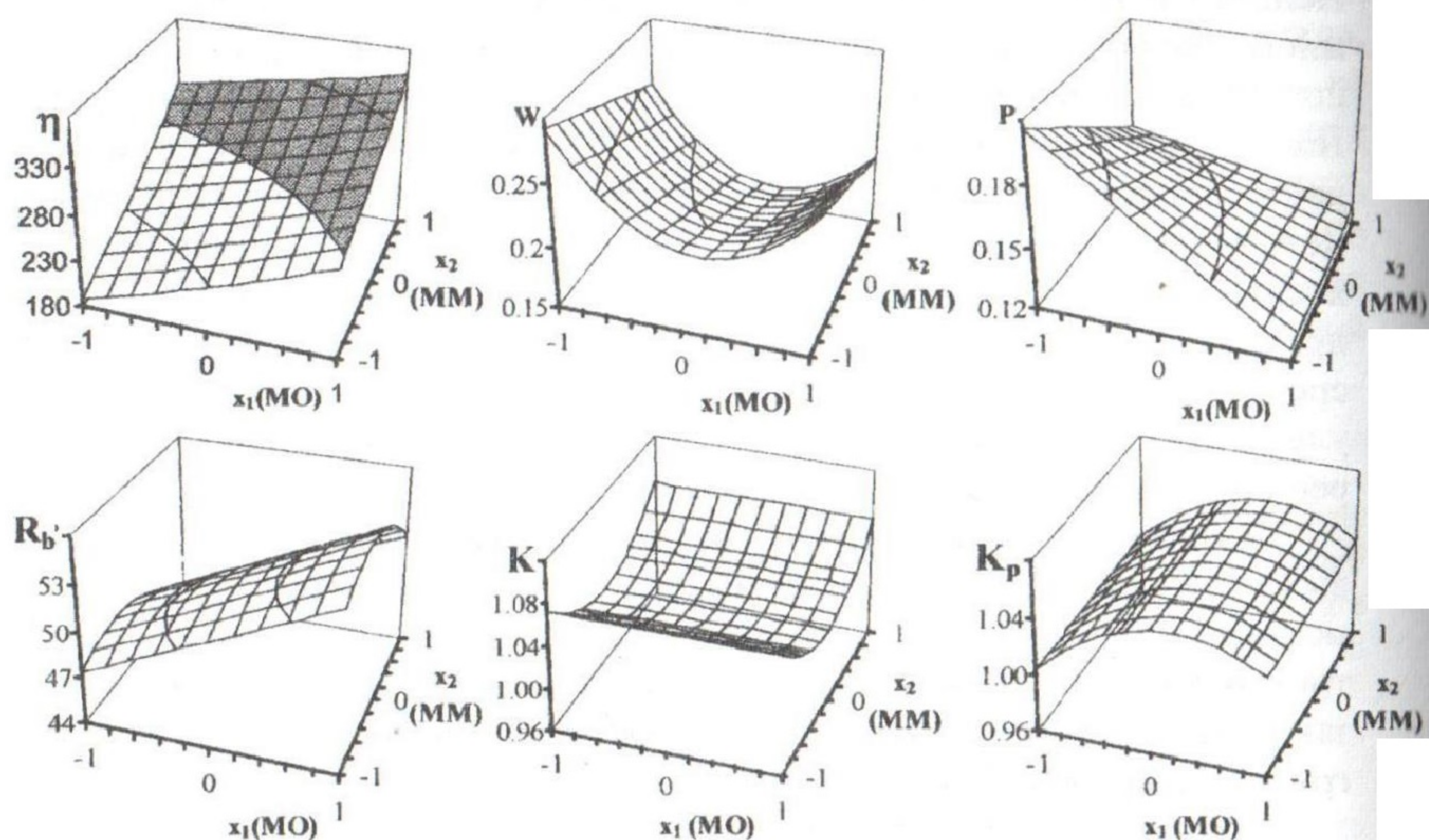


Рис. 1. Локальные поля шести свойств в координатах

Результаты вычислительного эксперимента по ИПА свойств композитов из равновязких смесей. Для изопараметрического анализа выбрана изолиния $\eta_{is}=280$ Па·с (рис. 2), что близко к уровню вязкости в центре этого локального поля ($\exp[5.66]=287$) и составляет

примерно середину нормируемого диапазона вязкости (от $\ln 150$ до $\ln 500$).

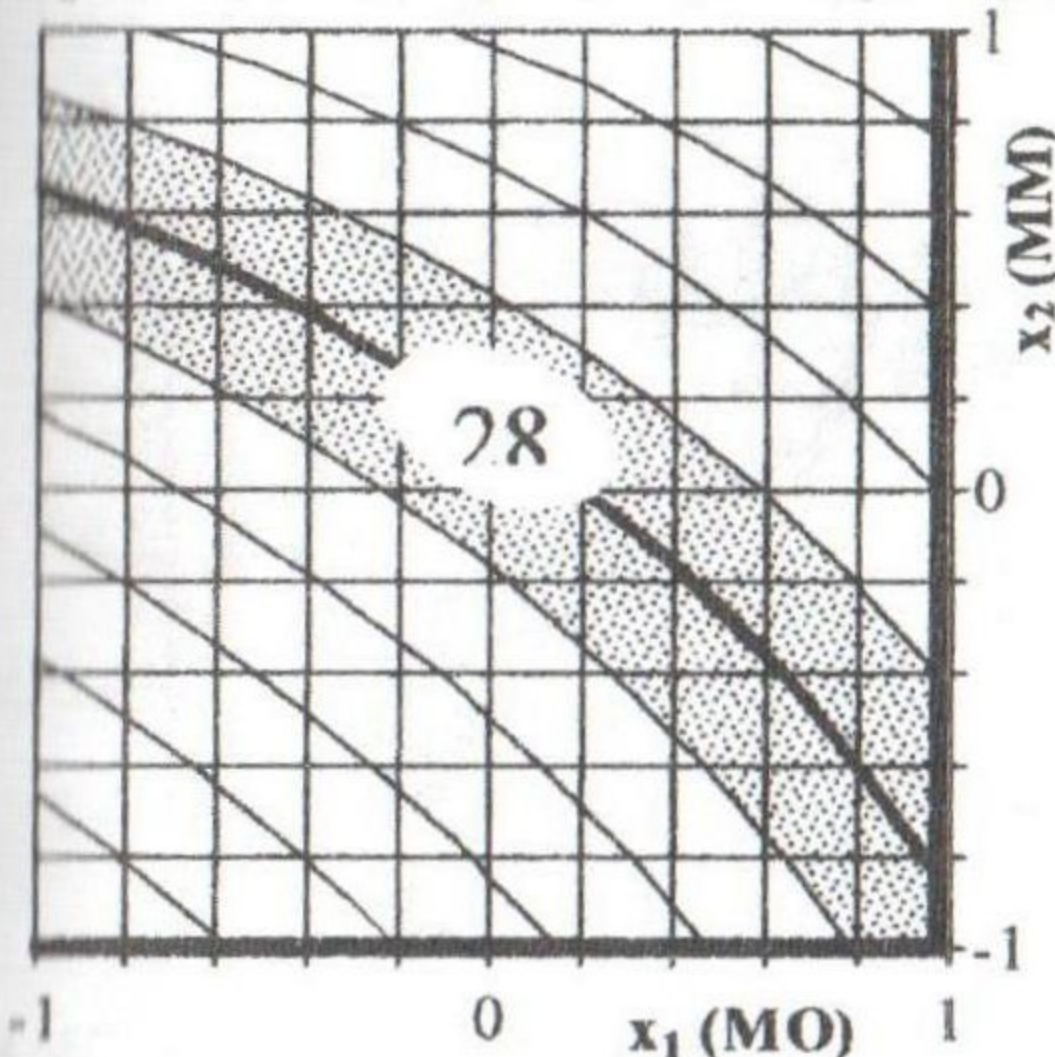


Рис. 2. Локальное поле вязкости, множество N_{is} случайных составов в ИП-коридоре $280 \pm 14.5 \text{ Па}\cdot\text{с}$

обязательных состава в вершинах квадрата. Из 504 отобраны те композиции, вязкость которых (изопараметр) попадает в доверительный коридор $265.5 \leq \eta \leq 294.5 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Таких составов 124, то есть, коридор покрывает около 25% квадрата (рис. 2). Для этих составов оцениваются уровни локальных модельно-детерминированных полей других свойств (рис. 1). Далее производится развертка коридора с 124 составами вдоль оси одного из факторов $\{x_1, x_2\}$, за счет изменения, которого предполагается управление свойствами – и А, и Y.

На рис. 3 приведены результаты ИП-анализа с разверткой вдоль оси органического (x_1) и минерального (x_2) модификаторов. Так, если управление свойствами в условиях $\eta_{is} = 280$ осуществляется через изменение количества органического модификатора (x_1 возрастает от -1 до $+1$, рис. 3а), то прочность на изгиб может возрасти на 30%, нефтепоглощение снизится, а водопоглощение будет минимальным вблизи $x_1=0$. Коэффициенты водо- K_w и нефтестойкости K_p при увеличении количества органического модификатора несколько возрастают: K_w на 4 %, K_p на 5%.

Изменение свойств на рис. 3б связано с увеличением количества минерального модификатора от 0 до 16 м.ч. (x_2 от -1 до $+1$). При таком изменении содержания цеолита прочность на растяжение при изгибе R_b вначале практически постоянна, а начиная с повышения дозировки $X_2 \approx$ от 4 до 16 м.ч. интенсивно снижается; нефтепоглощение P равномерно растет примерно на 0.05%, а водопоглощение W имеет минимум при $X_2 \approx 8$ м.ч. ($x_2 = 0$). Коэффициент нефтестойкости K_p при содержании X_2 от 0 до 8 м.ч. постоянен, а затем несколько снижается от 1.05 до 1.00, коэффициент водостойкости будет максимальным

ИП-анализ проводится в изопараметрическом коридоре, который учитывает с заданным риском $\alpha=0.05$ «размытость» определяемого по модели уровня свойства. Ширина доверительного коридора задается ошибкой s_A экспериментального определения свойства А, критерием Стьюдента t_α и зависит от координат x через функцию дисперсии предсказания d . Ошибка s_A для модельно-детерминированной изолинии $\eta=280$ составляет 21 Па·с [2].

Генерировано 500 случайных составов, равномерно распределенных в области двух факторов (x_1, x_2); к этому множеству добавлено 4

$K_w=1.07$ при отсутствии в композите минерального модификатора

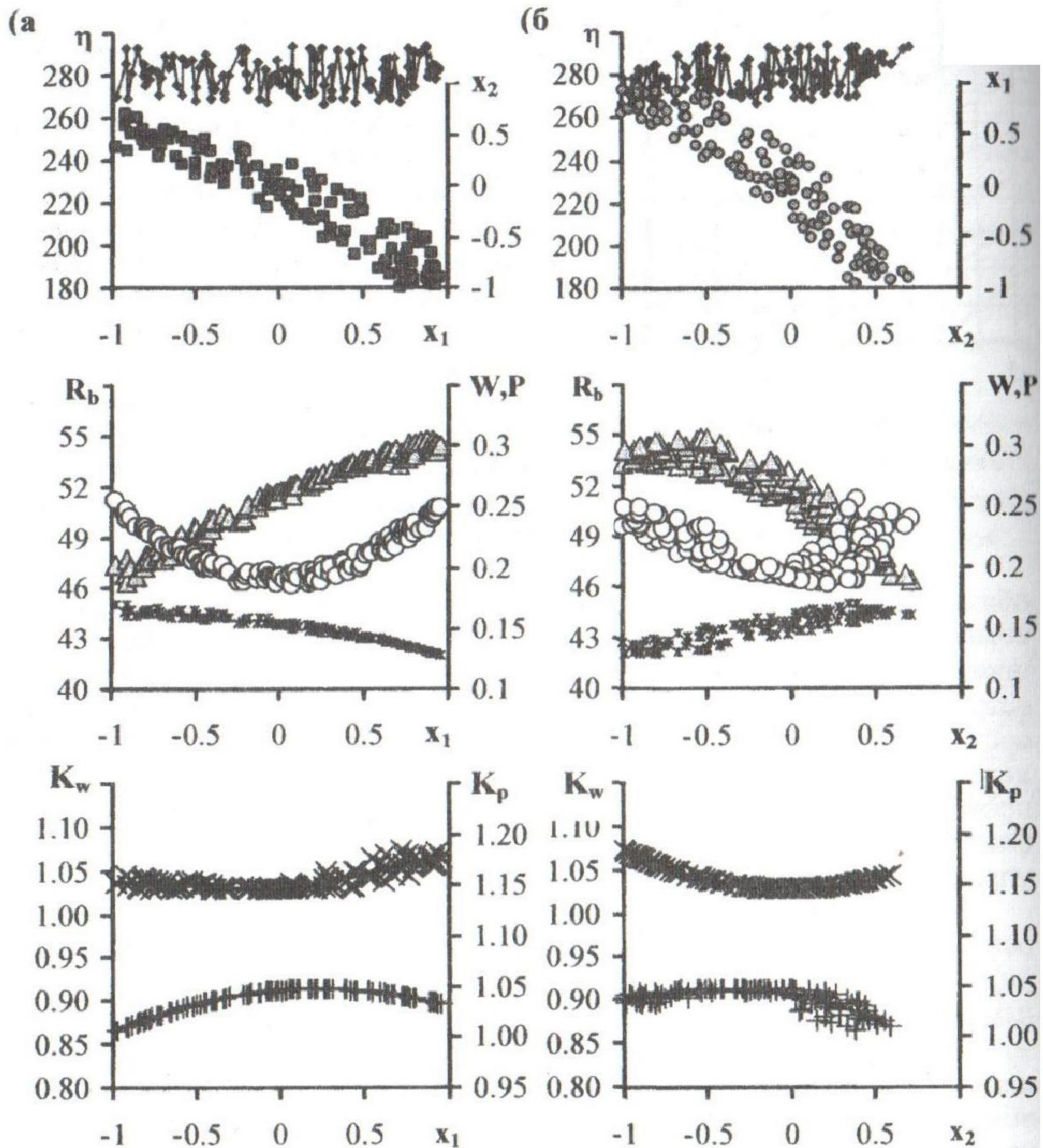


Рис. 3. Результаты ИП-анализа при независимом управлении в диапазоне $-1 \leq x_i \leq +1$ органическим модификатором (а) или минеральным (б).

($x_2=-1$), а дальнейшее увеличение x_2 приводит к снижению данного показателя.

Результаты ИП-анализа ($\eta=280$ Па·с) при переходе к другим уровням факторов «Минеральный каркас». Смеси с эффективной вязкостью $\eta = 280$ Па·с, естественно, можно получить при различных

уровнях факторов «Минеральный каркас». Влияние изменений в каркасе на свойства затвердевшего композита (R_b , W и P , K_w и K_p) из равновязких смесей проанализировано на составах, у которых $\eta = 280$ Па·с достигается при средних уровнях модификации $x_1=x_2=0$ (МО=5 и ММ=8 м.ч.).

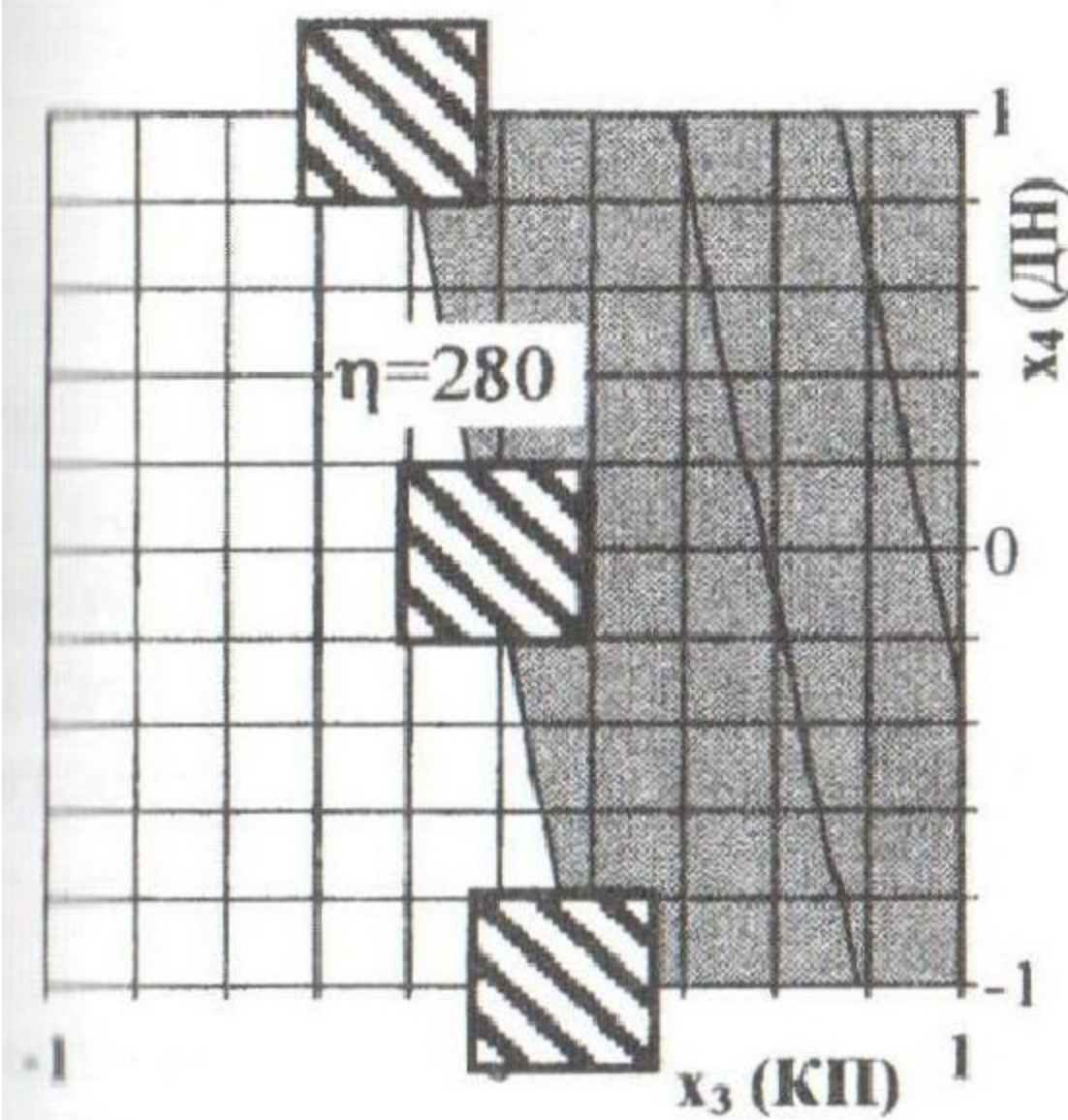


Рис. 4. Положение сравниваемых локальных полей $\eta(x_1, x_2)$ на локальном поле $\eta(x_3, x_4)$

На рис. 4 показано локальное поле $\eta(x_3, x_4)$ при $x_1=x_2=0$. Наиболее удалены от центра области поля (а именно здесь проведен описанный выше ИПА) составы с граничными дозировками диабазового наполнителя. Таким образом, для сравнения с полем, проанализированным на рис. 2-3, привлекаются поля $Y(x_1, x_2)$ при двух «Минеральных каркасах»: $x_3=-0.22$, $x_4=+1$ (кварцевый песок 147.5 и диабазовый наполнитель 90 м.ч.) и $x_3=+0.18$, $x_4=-1$ (КП=197.5 и ДН=50 м.ч.). Результаты изопараметрического анализа на этих полях показали, что

рост доли диабазового наполнителя с 50 до 90 м.ч. (а, следовательно, увеличение суммарной поверхности зерен и утончения матрицы в межзеренных прослойках) приводит к следующим основным изменениям свойств композита: максимальный предел прочности на растяжение при изгибе несколько возрастает с 53.8 до 56.5 МПа, водопоглощение и нефтепоглощение снижаются (W с 0.19 до 0.14%, P с 0.11 до 0.07), а стойкость материала к действию воды и нефти возрастает (K_w с 1.00 до 1.04, а K_p с 0.96 до 1.00).

Заключение. Компьютерный изопараметрический анализ равновязких композиций показал, что введение органического и минерального модификаторов эпоксидной матрицы, а также диабазового наполнителя повышает прочности полимерраствора на растяжение при изгибе и стойкость композита к действию агрессивных сред, уменьшает поглощение им воды и нефти.

Литература: 1. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – К.: Будивэльнык, 1989. – 240 с. 2. ЭС-модели в компьютерном материаловедении / В. Вознесенский, Т. Ляшенко // Материалы к 45-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов. – Одесса: «Астропринт», 2006. – 115с. 3. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Довгань А.Д. Изопараметрический анализ в компьютерном материаловедении строительных материалов // Збірник наукових праць Луганського держав. аграр. універ. Серія: Технічні науки. – Луганськ: Видавництво ЛНАУ, 2004. – №40(52). – С. 240-248.