

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
POLIMĒRU MEHĀNIKAS INSTITŪTS

Oļesja Starkova

Fizikas un astronomijas doktora studiju programmas studente

APKĀRTĒJĀS VIDES IETEKME UZ POLIMĒRU
UN KOMPOZĪTMATERIĀLU FIZIKĀLAJĀM
UN MEHĀNISKAJĀM ĪPAŠĪBĀM

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs:

Dr. A. Aņiskevičs

Rīga 2007

Anotācija

Darbu kopums veltīts kompleksai izpētei par apkārtējās vides faktoru ietekmi uz dažu polimēru un uz to bāzes radīto kompozītmateriālu fizikālajām un mehāniskajām īpašībām.

Ekspierimentāli izpētīta dažu polimēru un vienvirziena šķiedru kompozītmateriālu mitruma un ūdens sorbcija. Sorbcijas kinētikas aprakstīšanai izotropos materiālos pielietoti zināmie modeļi, kā arī piedāvāts aditīvs ūdens sorbcijas modelis. Iegūti un izanalizēti analītiskie atrisinājumi sorbcijas uzdevumiem ar nestacionāriem robežnosacījumiem un nehomogēniem sākuma nosacījumiem, kas ļauj modelēt mitruma sorbciju reālos ekspluatācijas apstākļos. Kompozīta stieņiem ekspierimentāli konstatēta augsta sorbcijas procesa anizotropija un noteikti to difūzijas raksturlielumi. Piedāvāts kvazitrīsfāžu modelis oglekļa šķiedru kompozīta stieņu mitruma sorbcijas kinētikas precīzākai aprakstīšanai, kas ļauj ievērtēt starp šķiedru un matricu esošā robežslāņa ietekmi.

Izpētīta polimēru un polimēru kompozītmateriālu viskoelastīgā uzvedība šļūdē. Viskoelastīgās nelinearitātes aprakstīšanai izmantotas dažādas pieejas un veikta modeļu efektivitātes novērtēšana. Vispārināta lineārās viskoelastīgās uzvedības robežu noteikšanas metodika un, ņemot par piemēru dažus termoreaktīvos un termoplastiskos polimērus, apskatīts enerģētiskais kritērijs pārejas novērtēšanai uz nelineāro apgabalu. Konstatēts, ka šis kritērijs nav atkarīgs no laika, temperatūras un mitruma iedarbības un ir kopīgs dažādiem izpētes veidiem. Piedāvāta metodika, kā novērtēt mitruma iedarbības rakstura uz polimēru viskoelastīgo uzvedību un kā viennozīmīgi noteikt mitruma redukcijas funkciju.

Noskaidrots, ka sorbētais mitrums ievērojami izmaina materiālu struktūru un termofizikālos raksturlielumus un noved pie lineārās termiskās izplešanās koeficienta paaugstināšanās, stiklošanās temperatūras pazemināšanās un starpmolekulāro attālumu samazināšanās. Konstatēta arī anizotropas struktūras izveidošanās šajos materiālos pēc to ilglaicīgas deformēšanas mitrā vidē.

Iegūtos rezultātus var izmantot inženieru aprēķinos, lai prognozētu polimēru un kompozītmateriālu izstrādājumu un konstrukciju ekspluatācijas īpašības.

Promocijas darbs noformēts kā zinātnisku publikāciju kopums un iekļauj 10 rakstus (viens no tiem ir iesniegts) un 6 konferenču materiālus. Galvenie rezultāti ziņoti 17 starptautiskās zinātniskās konferencēs un atspoguļoti 24 konferenču tēzēs.

Darbs izpildīts galvenokārt LU Polimēru mehānikas institūtā laika posmā no 1999. līdz 2007. gadam.

Abstract

The series of papers is devoted to a complex investigation of environmental effects on the physical and mechanical properties of some polymers and polymer composite materials.

The moisture and water sorption by some polymers and unidirectional fiber-reinforced composites (rebars) is investigated experimentally. Some known models are used for describing the moisture sorption kinetics in isotropic polymers, and an additive model for water sorption is elaborated. Analytic solutions to sorption problems with nonstationary boundary and nonhomogeneous initial conditions are obtained and analyzed, which allow one to model the moisture sorption in actual service conditions. A high degree of anisotropy of the sorption process is revealed experimentally for composite rebars, and the diffusion characteristics are determined. A quasi-three-phase model is elaborated for a better description of moisture sorption kinetics in carbon-fiber-reinforced rebars. The model suggested allows one to take into account the influence of a boundary layer between the fibers and matrix.

The viscoelastic behavior of polymers and polymer composites in creep is also investigated. The nonlinear viscoelasticity is taken into account by using different approaches, and the efficiency of various models is evaluated. A procedure for determining the limits of linear viscoelastic behavior of the materials is generalized, and an energy criterion of transition to the nonlinear region is considered with examples of some thermoplastic and thermosetting polymers. It is revealed that this criterion does not depend on time, temperature, or moisture and is common for different types of tests. A procedure for evaluating the character of moisture effect on the viscoelastic behavior of polymers and for uniquely determining the moisture reduction function is suggested.

It is revealed that moisture sorption leads to significant changes in the structure and thermophysical characteristics of the materials — the linear thermal expansion coefficient grows, the glass-transition temperature falls, and the intermolecular distance decreases. After a long-term deformation in humid conditions an anisotropic structure is formed in them.

The results obtained can be used in engineering calculations for predicting the service characteristics of products and structures made from polymers and polymer composites.

The doctoral thesis consists of a series of scientific publications, which includes 10 papers (one of them submitted) and 6 proceedings of conferences. The results have been presented and discussed in 17 international conferences (24 abstracts).

The investigations were carried out at the Institute of Polymer Mechanics, University of Latvia, in 1999 – 2007.

Аннотация

Совокупность работ посвящена комплексному исследованию влияния факторов окружающей среды на физические и механические свойства некоторых полимеров и композитных материалов на их основе.

Экспериментально исследована сорбция влаги и воды некоторыми полимерами и однонаправлено армированными волокнистыми композитами. Для описания кинетики сорбции в изотропных полимерах применены некоторые известные модели, а также предложена аддитивная модель водопоглощения. Получены и проанализированы аналитические решения сорбционных задач с нестационарными граничными и неравновесными начальными условиями, которые позволяют моделировать влагопоглощение в реальных условиях эксплуатации. Для композитных стержней экспериментально выявлена высокая анизотропия сорбционного процесса и получены их диффузионные характеристики. Для более точного описания кинетики влагопоглощения углепластиковыми стержнями предложена квази-трехфазная модель, позволяющая учесть влияние пограничного слоя между волокном и матрицей.

Исследовано вязкоупругое поведение полимеров и полимерных композитных материалов при ползучести. Для учета нелинейности вязкоупругого поведения применены разные известные подходы и проведена оценка эффективности моделей. Обобщена методика определения границ линейного вязкоупругого поведения и на примере некоторых термопластичных и термореактивных полимеров рассмотрен энергетический критерий перехода в нелинейную область. Выявлено, что этот критерий не зависит от времени, действия температуры или влаги и является единым для различных видов испытаний. Предложена методика для оценки характера влияния влаги на вязкоупругое поведение полимеров и однозначного определения функции редукации.

Выявлено, что сорбированная влага значительно изменяет структуру и теплофизические характеристики материалов и приводит к возрастанию коэффициента термического расширения, снижению температуры стеклования и уменьшению межмолекулярного расстояния. Выявлено также возникновение анизотропной структуры после длительного деформирования материала во влажной среде.

Полученные результаты могут быть использованы в инженерных расчетах при прогнозировании эксплуатационных свойств изделий и конструкций из полимеров и композитных материалов на их основе.

Диссертация представляет собой совокупность научных публикаций и включает в себя: 10 статей (1 из них подана) и 6 трудов конференций. Результаты доложены на 17 международных конференциях и отображены в 24 тезисах конференций.

Работа выполнена в Институте механики полимеров ЛУ в период с 1999 по 2007 гг.

Pievienoto publikāciju saraksts

Publikācijas žurnālos un rakstu krājumos

- [P1] Plushchik¹ O. A., Aniskevich A. N., “Diffusion moisture sorption by an isotropic polymer material in atmosphere with stationary and nonstationary humidity,” *Mechanics of Composite Materials*, 38, No. 2, p. 149-162 (2002).
- [P2] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Moisture sorption and swelling of polyester resin [in Russian],” *Materials, technologies, instruments*, Vol. 6, No.1, p. 49-53 (2001).
- [P3] Starkova O., Aniskevich A., “Modeling of moisture sorption by CFRP rebars with vinylester matrix,” *Advanced Composite Letters*, 13, No. 6, p. 283-289 (2004).
- [P4] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Effects of temperature and moisture on the mechanical properties of polyester resin in tension,” *Mechanics of Composite Materials*, 36, No. 3, p. 233-240 (2000).
- [P5] Starkova O., Yang Jing-Lei, Zhang Zhong, “Application of time-stress superposition to nonlinear creep of polyamide 66 filled with nanoparticles of various sizes”. Accepted to the journal of *Composite Science and Technology*, March 2007.
- [P6] Starkova O., Aniskevich A., “Limits of linear viscoelastic behavior of polymers”. Submitted to the journal of *Mechanics of Time-dependent Materials*, December 2006.
- [P7] Aiello M. A., Leone M., Aniskevich A., Starkova O., “Moisture effects on elastic and viscoelastic properties of CFRP rebars and vinylester binder,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18, No. 5, p. 686-691 (2006).
- [P8] Jansons J., Starkova O., Aniskevich A., “Nonlinear moisture effects on long-term creep at stationary and nonstationary conditions,” *Science and Engineering of Composite Materials*, 12, No. 1-2, p. 125-130 (2005).
- [P9] Aniskevich A. N., Plushchik O., Maskavs M., “Aging of polyester resin under moisture action,” in: G.E. Zaikov, A.L. Bouchachenko and V.B. Ivanov (eds.), *Polymer aging at the cutting edge*, ISBN:1-59033-444-2, Nova Science Publishers, p. 1-10 (2002).
- [P10] Faitel'son E. A., Korkhov V. P., Aniskevich A. N., Starkova O. A., “Effects of moisture and stresses on the structure and properties of polyester resin,” *Mechanics of Composite Materials*, 40, No. 1, p. 57-66 (2004).

¹ Autora uzvārds *Pluschik* 2003. g. tika mainīts uz *Starkova*.

Konferenču materiāli (Proceedings)

[K1] Starkova O., Aniskevich A., Aiello M. A., “Moisture effect on elastic and viscoelastic properties of Arapree rods and vinylester matrix,” in: Proc. of the Third International Conference on Composites in Construction CCC 2005. Lyon, France, Vol. 2, p. 741-748 (2005).

[K2] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Experimental investigation and analysis of non-linear creep of different thermoplastic and thermosetting polymers,” in: Proc. of the First International Conference on Innovative Materials and Technologies for Construction and Restoration. Lecce, Italy, Vol. 1, p. 313-326 (2004).

[K3] Starkova O., Jansons J., Aniskevich A., “Energy limit of linear viscoelastic behavior of polymers,” in: Proc. of 12th European Conference on Composite Materials. Biarritz, France, CD (2006).

[K4] Aiello M. A., Frigione M., Leone M., Aniskevich A. N., Plushchik O. A., “Effect of temperature on mechanical performances of CFRP rebars,” in: Proc. of the 24th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering. Paris, France, p. 239-249 (2003).

[K5] Starkova O., “Deformability and Durability of CFRP Rebars and Components under Moisture and Temperature Action,” in: Proc. of 11th European Conference on Composite Materials. Rhodes, Greece, CD, (2004).

[K6] Aniskevich A., Jansons J., Starkova O., “Effect of Temperature on Nonlinear Creep of Some Thermoplasts,” in: Proc. of 11th European Conference on Composite Materials. Rhodes, Greece, Greece, CD, (2004).

Pateicības

Izsaku visdziļāko pateicību manam zinātniskā darba vadītājam Dr. sc. ing. A. Aņiskevičam par neaizstājamo atbalstu, konstruktīvām diskusijām un kritiku rezultātu apspriešanā, kā arī par milzīgo palīdzību visos darba etapos un zinātnisko publikāciju sagatavošanā. Īpašs paldies manam darba devējam – institūta direktoram un laboratorijas vadītājam, LZA akadēmiķim, Dr. h. sc. ing. J. Jansonam – par atbalstu, vērtīgiem padomiem un efektīvu darba koordinēšanu. Lielu pateicību izsaku visiem institūta un laboratorijas kolēģiem par konsultācijām, morālo atbalstu un sapratni, kas ļāva strādāt ļoti labvēlīgā, draudzīgā un radošā gaisotnē.

Esmu pateicīga arī RTU Polimērmateriālu institūta darbiniekiem par sadarbību un palīdzību termofizikālo eksperimentu veikšanā; Prof. Zhong Zhang un viņa darba grupai par efektīvu darba vadīšanu un atbalstu mana stažēšanās laikā Vācijā (Institute for Composite Materials, Kaiserslautern), kā arī par palīdzību kopīgas publikācijas sagatavošanā; Prof. M. A. Aiello par OglŠK un OrgŠK kompozītu stieņu paraugu sagādāšanu un kopīgu publikāciju sagatavošanu.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei par neizsmeļamo pacietību, rūpēm, saprotošo attieksmi un sirsnīgo atbalstu.

Šis darbs ir izstrādāts LZP projekta Nr. 05.1663 „Kompozītmateriālu ilglaicīgas īpašības un to prognozēšanas metodes” ietvaros. Par sniegto materiālo atbalstu izsaku pateicību IZM (Līgums Nr. 2005/9), Eiropas sociālajam fondam (projekts “Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības darba atbalsts Latvijas Universitātē”) un L'ORÉAL Baltic (stipendija „Sievietēm zinātnē” ar UNESCO LNK un LZA atbalstu).

Promocijas darba īss apraksts

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
POLIMĒRU MEHĀNIKAS INSTITŪTS

Oļesja Starkova

Fizikas un astronomijas doktora studiju programmas studente

APKĀRTĒJĀS VIDES IETEKME UZ POLIMĒRU
UN KOMPOZĪTMATERIĀLU FIZIKĀLAJĀM
UN MEHĀNISKAJĀM ĪPAŠĪBĀM

Promocijas darba īss apraksts

Rīga 2007

Saturs

Galveno apzīmējumu un saīsinājumu saraksts	11
1. Ievads un darba vispārējais raksturojums	12
2. Polimēru un polimēru kompozītmateriālu mitruma un ūdens sorbcija	15
2.1. Difūzijas mitruma sorbcija un ne-Ficka sorbcijas modeļi	15
2.2. Mitruma sorbcija nestacionāros apstākļos	19
2.3. Vienvirziena šķiedru kompozītu sorbcija	22
3. Polimēru viskoelastīgās īpašības	26
3.1. Lineārās viskoelastības likumsakarības	26
3.2. Polimēru nelineārā viskoelastīgā šļūde	27
3.3. Lineārās viskoelastības robežu noteikšana	30
4. Temperatūras un mitruma ietekme uz polimēru un kompozītmateriālu īpašībām	33
4.1. Temperatūras un mitruma ietekme uz elastības un stiprības raksturlielumiem	33
4.2. Temperatūras un mitruma ietekme uz viskoelastīgajām īpašībām. Analoģiju metožu pielietošana viskoelastīgās uzvedības prognozēšanai	35
4.3. Mitruma nelineārā ietekme ilglaicīgā šļūdē	37
4.4. Polimēru fizikālo īpašību un struktūras izpēte	38
5. Secinājumi	42
6. Literatūras saraksts	44
7. Promocijas darbā iekļauto publikāciju saraksts	46
7.1. Publikācijas žurnālos un rakstu krājumos	46
7.2. Konferenču materiāli (Proceedings)	47
8. Konferenču referātu tēzes	47

Galveno apzīmējumu un saīsinājumu saraksts

a, b, l — paralēlskaldņa formas parauga izmēri
 (A_i, τ_i) — diskrēts relaksācijas spektrs
 $a_{T,w,\sigma}$ — attiecīgi temperatūras, mitruma un sprieguma redukcijas funkcijas
 c — mitruma koncentrācija
 D — difūzijas koeficients
 E — elastības modulis
 $F(t)$ — šļūdes funkcija
 J — padevīgums pie šļūdes
 $K(t-s)$ — šļūdes kodols
 R, L — attiecīgi cilindriskā parauga rādiuss un garums
 t — laiks
 T — temperatūra
 T_g — stiklošanās temperatūra
 U_d — difūzijas aktivācijas enerģija
 w — relatīvais mitruma saturs (w_0 un w_∞ ir attiecīgi sākuma un līdzsvara mitruma saturs)
 W — enerģija
 χ — vidējais starpmolekulārais attālums
 ε — deformācija
 φ — atmosfēras relatīvais mitrums
 ε — deformācija
 $\dot{\varepsilon}_0$ — deformēšanas ātrums kvazistatiskos eksperimentos
 σ — spriegums

OrgŠK — organisku šķiedru kompozīts (aramid fiber reinforced plastic)

OglŠK — oglekļa šķiedru kompozīts (carbon fiber reinforced plastic)

DKT — difūzijas koeficientu tenzors

DSK — diferenciālā skenējošā kalorimetrija

EPs — epoksīda sveķi

LTIK — lineārās termiskās izplešanās koeficients

LVE — lineārā viskoelastība

PA6 — poliamīds 6 (neilons)

PEEK — poliestersestersketons

PEs — poliestera sveķi

PK — polikarbonāts

PKM — polimēru kompozītmateriāls

PoM — polioksimetilēns

RgA — rentgena struktūranalīze

SLA — sprieguma-laika analogija

VEs — vinilestera sveķi

1. Ievads un darba vispārējais raksturojums

Polimēri un polimēru kompozītmateriāli (PKM) tiek plaši izmantoti daudzās rūpniecības, transporta un būvniecības jomās. Dažādi PKM veidi var kalpot kā konstrukcijas pamatsastāvdaļa vai arī kā palīgelements. Piemēram, dispersi pildīts PKM – polimērbetons – ir galvenā sastāvdaļa, bet vienvirziena šķiedru kompozīts šādā konstrukcijā tiek izmantots kā stieģrojuma elements. PKM ir virkne priekšrocību ar tradicionāliem materiāliem salīdzinot: metālu, betonu vai koku. Neskatoties uz nelielo īpatsvaru, mehāniskās īpašības ir salīdzināmas un var arī pārspēt metālu mehāniskās īpašības. Viens no polimēru un PKM ievērojamiem trūkumiem ir šādu materiālu jutīgums pret ārējo faktoru, pirmkārt, temperatūras un atmosfēras mitruma, iedarbības, kas var būtiski saīsināt konstrukciju ekspluatācijas laiku [1-3]. Ņemot vērā daudzu pildvielu (stikla un oglekļa šķiedras, minerālas pildvielas) augsto izturību pret apkārtējās vides ietekmi, temperatūras un mitruma iedarbības nozīmīgumu PKM nosaka galvenokārt polimēru saistvielas (matricas) un robežslāņa starp pildvielu un matricu īpašības.

Prognozējot PKM uzvedību ekspluatācijas apstākļos, ir svarīgi izpētīt mitruma iedarbības mehānismus uz paša PKM un tā komponentu fizikālajām īpašībām, kā arī aprakstīt mitruma sorbcijas kinētiku stacionāros un nestacionāros apstākļos. Fizikālo procesu kinētikas un struktūras izmaiņu analīze, iedarbojoties temperatūrai un mitrumam, ļauj novērtēt ārējo faktoru iedarbības atgriezeniskumu. Tas, savukārt, ļauj paaugstināt PKM uzvedības prognozi ekspluatācijas apstākļos. Ņemot vērā daudzu PKM anizotropiju un nehomogenitāti, mehānisko un fizikālo raksturlielumu noteikšanas uzdevums, un tāpat arī šādu materiālu uzvedības prognozēšanas uzdevums, kļūst daudz sarežģītāks [4].

Polimēru relaksācijas daba izpaužas to mehānisko un fizikālo raksturlielumu laika atkarībā [3]. Lineārās viskoelastības (LVE) teoriju joprojām var uzskatīt par visvērtīgāko instrumentu polimēru ilglaicīgās uzvedības modelēšanā un prognozēšanā, pateicoties tās vienkāršībai un superpozīciju principu izpildei [5-7]. Taču pie noteiktiem ekspluatācijas apstākļiem lielākai daļai polimēru piemīt nelineārās viskoelastīgās īpašības, kas ierobežo LVE modeļu pielietojamību [8]. Lai izvēlētos atbilstošu modeli ilglaicīgās uzvedības prognozēšanai, ir svarīgi novērtēt robežas, kad notiek pāreja no lineārā uz nelineāro viskoelastības apgabalu [9]. Ārējo faktoru iedarbība paātrina relaksācijas procesu polimēros un veicina nelineāro efektu attīstīšanos tajos. Tas noved pie LVE teorijas pielietojamības robežas nobīdes un sašaurināšanās, kas savukārt var būtiski ietekmēt izstrādājuma ilglaicīgās prognozes ticamību.

Tātad **problēmas aktualitāti** nosaka polimēru un PKM daudzveidība, to pielietošanas iespējas daudzās nozarēs, kas savukārt nosaka ekspluatācijas apstākļu daudzveidību un prognozēšanas uzdevuma sarežģītību. Lai gan par apskatāmo problēmu pietiekami plaša interese ir jau ilgus gadus, literatūras datus par mitruma un ūdens sorbciju, temperatūras un ilglaicīgas mehāniskas slodzes iedarbību uz PKM fizikālajām un mehāniskajām īpašībām, kā arī par materiālu ilglaicīgās uzvedības prognozēšanu nevar uzskatīt par izsmeļošiem.

Darba mērķis un uzdevumi

Darba pamatmērķis ir novērtēt temperatūras, mitruma un mehāniskās slodzes iedarbību uz dažu polimēru un PKM ilglaicīgo uzvedību. Tā sasniegšanai tika uzstādīti šādi uzdevumi:

- Eksperimentāli izpētīt un aprakstīt dažu polimēru un PKM mitruma un ūdens sorbcijas kinētiku plašā stacionāras un nestacionāras temperatūras un mitruma iedarbības diapazonā. Novērtēt mitruma sorbcijas procesa īpatnības PKM ar anizotropu struktūru, ņemot par piemēru transversāli izotropus oglekļa un ar organisko šķiedru pildītus kompozīta stieņus.
- Izpētīt polimēru un PKM deformatīvās īpašības plašā stacionāras un nestacionāras temperatūras un mitruma iedarbības diapazonā. Izstrādāt LVE robežu noteikšanas metodiku un novērtēt to atkarību no temperatūras, mitruma un slogošanas ātruma. Noskaidrot polimēru ilglaicīgās šķūdes aprakstīšanas un prognozēšanas iespējas, ievērojot nelineāros viskoelastības efektus.
- Izanalizēt ārējo faktoru ilglaicīgas iedarbības radītās izmaiņas polimēru fizikālajās īpašībās un struktūrā, kā arī šo izmaiņu atgriezeniskumu.

Materiāli un izpētes metodes

Darbā tika pētīti termoreaktīvie polimēri poliestera sveķi (PEs) un vinilestera sveķi (VEs), kā arī termoplastiskie polimēri poliamīds 6 (PA6), polioksimetilēns (PoM), poliesterestersketons (PEEK), kā arī vienvirziena oglekļa (OglŠK) un organisko (OrgŠK) šķiedru kompozīta stieņi.

Materiālu mehāniskās īpašības tika pētītas ar dažādu metožu palīdzību: kvazistatiskā stiepē pie pastāvīga slogošanas ātruma, šķūdē zem stiepes sprieguma, kā arī ar rezonanses metodi nosakot elastīgos (dinamiskos) raksturlielumus pēc parauga īpašsvārstību frekvences rīšanās. Struktūras un fizikālo īpašību izmaiņas tika pētītas, pielietojot diferenciālas skenējošās kalorimetrijas (DSK), termogravimetrijas, dilatometrijas un rentgena struktūranalīzes (RgA) metodes.

Zinātniskā novitāte

- Piedāvāts aditīvs modelis PEs ūdens sorbcijas aprakstīšanai.
- Pirmo reizi iegūtas analītiskas izteiksmes mitruma sorbcijas novērtēšanai pie nehomogēniem sākuma nosacījumiem un nestacionāriem robežnosacījumiem, kas modelē atmosfēras mitruma klimatiskās izmaiņas.
- Eksperimentāli noteikti OglŠK un OrgŠK stieņu sorbcijas raksturlielumi un konstatēta augsta difūzijas procesa anizotropija tajos. Piedāvāts kvazitrīsfažu modelis mitruma sorbcijas aprakstīšanai OglŠK stieņos. Iegūts atrisinājums uzdevumam par mitruma koncentrācijas frontes izplatīšanos no momentāna avota, kas ļauj novērtēt anizotropijas efektu vienvirziena šķiedru kompozītos.
- Aprobēta enerģētiskā pieeja LVE robežas noteikšanai un parādītas tās priekšrocības salīdzinājumā ar tradicionālajām metodēm. Ar kvazistatiskas un šķūdes izpētes piemēriem dažiem termoplastiskiem un termoreaktīviem polimērmateriāliem parādīts, ka enerģētiskais kritērijs ir materiāla raksturlielums un nav atkarīgs no izpētes veida, temperatūras un mitruma iedarbības.
- Piedāvāta metodika, kā novērtēt raksturu mitruma iedarbībai uz polimēru viskoelastīgo uzvedību šķūdes apstākļos un kā viennozīmīgi noteikt mitruma redukcijas funkciju pēc reducētā padevīguma funkcijas.
- Novērota anizotropas struktūras izveidošanās PEs ilglaicīgā mitruma un slodzes iedarbībā. Noskaidrots, ka anizotropijas pakāpe ir ievērojami augstāka, ja šķūde realizējas vienlaikus ar mitruma sorbciju, nekā tad, ja tā notiek higroskopiskā līdzsvara apstākļos.

Praktiskā nozīmība

Iegūtos rezultātus var izmantot inženieru aprēķinos, prognozējot polimēru un PKM izstrādājumu un konstrukciju ekspluatācijas īpašības. Atbilstoša modeļa izvēle kā mitruma sorbcijas kinētikas, tā arī šķūdes aprakstīšanai, kopā ar ticamu LVE robežas novērtējumu, ļaus paaugstināt ilglaicīgās uzvedības prognozes precizitāti. Piedāvātā metodika, kas izstrādāta, lai novērtētu mitruma iedarbības raksturu uz polimēru viskoelastīgo uzvedību un lai noteiktu mitruma redukcijas funkciju, ļaus arī samazināt nepieciešamo eksperimentu skaitu materiālu ilglaicīgo īpašību paātrinātai prognozēšanai.

Rezultātu apspriešana

Galvenie rezultāti ir atspoguļoti 8 publicētos, 1 pieņemtā un 1 iesniegtā zinātniskajā rakstā [P], kā arī 6 konferenču materiālos [K]. Rezultāti ziņoti 17 starptautiskās zinātniskās konferencēs un apspriesti 24 konferenču tēzēs [T].

Darbs izpildīts galvenokārt LU Polimēru mehānikas institūtā laika posmā no 1999 līdz 2007. gadam.

2. Polimēru un polimēru kompozītmateriālu mitruma un ūdens sorbcija

2.1. Difūzijas mitruma sorbcija un ne-Fika sorbcijas modeļi

[P11], [P12]

Polimērmateriālu vairākam dominējošais sorbcijas mehānisms ir difūzija. Sorbcijas kinētikas aprakstīšanai šajā gadījumā pielieto otro Fika likumu, kuru vispārīgā difūzijas gadījumā trīsdimensiju anizotropā vidē var pierakstīt šāda veidā [10]:

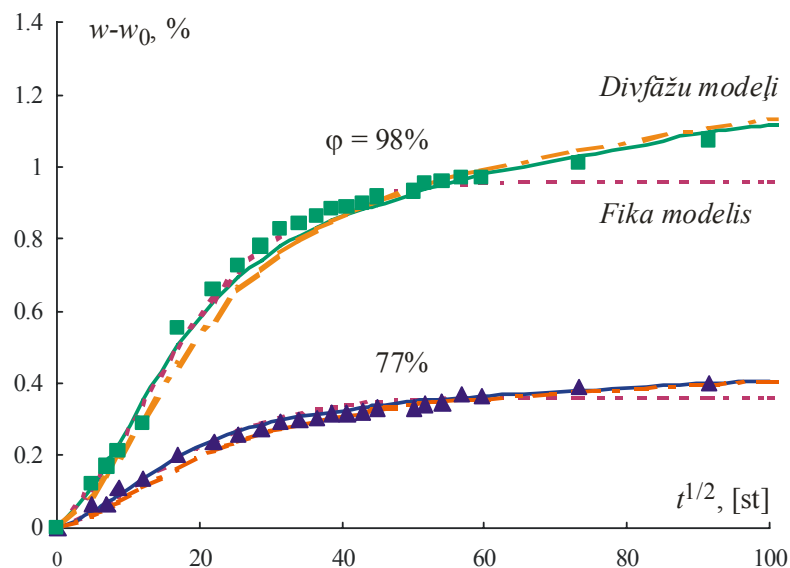
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{i,j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (2.1)$$

kur $c(x, y, z, t)$ ir difundējošā mitruma koncentrācija punktā ar koordinātēm (x, y, z) un laika momentā t , D_{ij} ir difūzijas koeficientu otrā ranga tenzora (DKT) komponentes. Izotropā materiālā difūziju var raksturot tikai ar vienu difūzijas koeficientu D . Atrisinot vienādojumu (2.1) paralēlskalda formas paraugam ar izmēriem $a \times b \times l$ pie sākuma nosacījumiem $c(x, y, z, t = 0) = c_0$ un stacionāriem robežnosacījumiem $c(x = 0; a) = c(y = 0; b) = c(z = 0; l) = c_\infty$, iegūst izteiksmi $c(x, y, z, t)$ aprēķināšanai. Savukārt, izteiksmi relatīvā mitruma satura $w(t)$ aprēķināšanai iegūst, nointegrējot šo risinājumu pa parauga tilpumu:

$$\frac{w(t) - w_0}{w_\infty - w_0} = 1 - \frac{8}{\pi^6} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2 [1 - (-1)^n]^2 [1 - (-1)^m]^2}{k^2 n^2 m^2} \exp[-\lambda_{k,n,m}^2 Dt], \quad (2.2)$$

kur $\lambda_{k,n,m}^2 = \lambda_k^2 + \lambda_n^2 + \lambda_m^2 = (\pi k/a)^2 + (\pi n/b)^2 + (\pi m/l)^2$, w_0 un w_∞ ir attiecīgi parauga sākuma un līdzsvara mitruma saturs.

Gadījumos, kad parauga izmērs vienā no virzieniem ir ievērojami mazāks nekā citos (piemēram, $a \ll b$ un l), apskata viendimensijas sorbcijas uzdevumu. Tipiskas VEs sorbcijas līknes un to aproksimācija ar difūzijas modeli ir parādītas Att. 2.1 [T10]. Mitruma saturs saskaņā ar Fika likumu asimptotiski tuvojas līdzsvara stāvoklim. Taču dažiem polimērmateriāliem pēc ilgstošas mitrināšanas noteiktos apstākļos pēc šķietamas iziešanas uz līdzsvara stāvokli novēro tālāku masas pieaugumu, kas var būt gan ierobežots, gan arī neierobežots. Pirmajā gadījumā, mitruma sorbcijas kinētikas aprakstīšanai pielieto divfāžu – Lengmūra modeli vai Jakoba-Džonsa – modeļus.



Att. 2.1. VEs sorbcijas līknes atmosfērā ar $\varphi = 77$ (\blacktriangle) un 98% (\blacksquare), $T = 20^\circ\text{C}$. Punktētās, nepārtrauktās un svītru līnijas atbilst aprēķiniem attiecīgi pēc Fika (2.2), Lengmūra (2.3) un Jakoba-Džonsa (2.4) modeļiem.

Lengmūra modelī [11] tiek pieņemts, ka sorbētais ūdens (mitrums) eksistē divos stāvokļos: brīvajā un saistītajā, turklāt ūdens difūzija brīvajā stāvoklī pakļaujas Fika likumam. Sorbcijas aprakstīšanai šajā gadījumā tiek ievadīti divi papildus parametri: α un β , kuri attiecīgi raksturo ūdens molekulas pārejas varbūtību no saistītā uz brīvo stāvokli un molekulas pārejas varbūtību no brīvā uz saistīto stāvokli. Izteiksme mitruma sorbcijas aprēķināšanai pēc Lengmūra modeļa pie $\alpha, \beta \ll \pi^2 D/a^2$ ir šāda:

$$\frac{w(t) - w_0}{w_\infty - w_0} = \left[1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{a}\right)^2 Dt\right] \right]. \quad (2.3)$$

Jakoba-Džonsa modelī [12], otrādi, pats polimērs tiek uzskatīts par kādu divfāžu sistēmu, kas sastāv no pamatfāzes, kurā notiek galvenā mitruma sorbcija, un otrās, mazāk nozīmīgās, fāzes, kas atšķiras no pirmās ar lielāku blīvumu un hidrofilītāti. Turklāt tiek pieņemts, ka sorbcija katrā no fāzēm notiek pēc difūzijas mehānisma, bet raksturojas ar dažādiem sorbcijas koeficientiem: attiecīgi $w_{\infty 1}, D_1$ un $w_{\infty 2}, D_2$. Tātad, saskaņā ar (2.2) izotropam materiālam viendimensijas sorbcijas gadījumā, izteiksme mitruma satura aprēķināšanai pieņem šādu veidu:

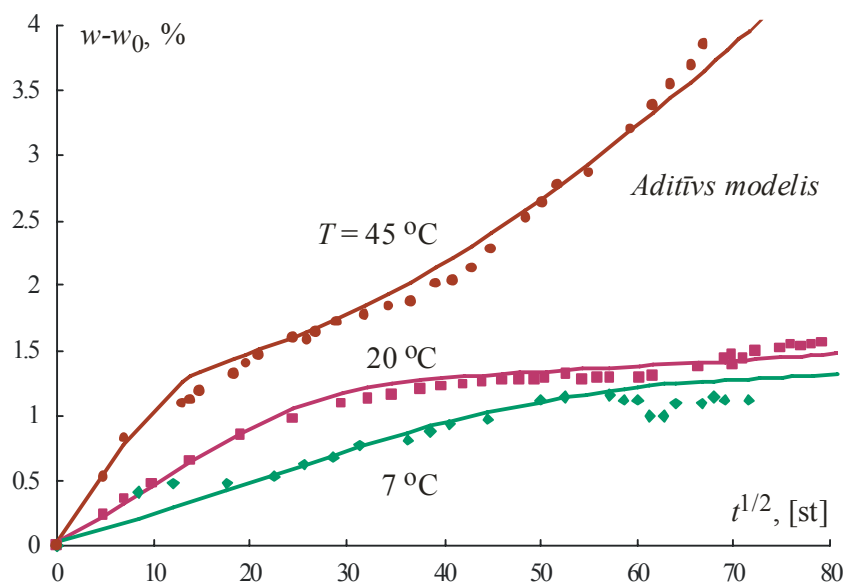
$$w(t) = w_{\infty 1} \left[1 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{a}\right)^2 D_1 t\right] \right] + w_{\infty 2} \left[1 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{a}\right)^2 D_2 t\right] \right]. \quad (2.4)$$

Acīmredzami, ka šādas sistēmas līdzsvara mitruma saturs ir attiecīgo mitruma saturu summa katrai no fāzēm, t.i., $w_{\infty} = w_{\infty 1} + w_{\infty 2}$.

Ūdens sorbciju, īpaši augstās temperatūrās, parasti pavada materiāla struktūras izmaiņas un/vai destrukcija [2, 13]. Turklāt var novērot gan neierobežotu mitruma satura pieaugumu, gan arī tā samazināšanos. Tā, piemēram, kā redzams no Att. 2.2, PEs ūdens sorbcija notiek ar neierobežotu masas pieaugumu, pie tam jo straujāk, jo augstāka ir temperatūra. Šāda sarežģīta termoaktivēta procesa aprakstīšanai piedāvāts ūdens sorbcijas aditīvs modelis [P12]. Modelī tiek uzskatīts, ka paraugu masas izmaiņu ūdenī nosaka trīs termoaktivēti procesi: difūzijas rakstura Fika sorbcija, w_d , papildus sorbcija, kas ir nepieciešama hidrolīzei, w_h , un zemmolekulāro komponentu izskalošana, w_l , kuras nav noreāģējušas, sveķiem sacietējot, un izveidojušās iespējamās polimēra un ūdens ķīmiskas mijiedarbības dēļ, t.i.,

$$w = w_d + w_h - w_l. \quad (2.5)$$

Šeit w_d aprēķina pēc (2.2), bet izteiksmes w_h un w_l aprēķināšanai iegūst, atrisinot attiecīgus pirmās kārtas diferenciālos vienādojumus [P12]. Pieņemts, ka hidrolīzi tiek aktivizē zemmolekulāro komponentu izskalošana, ko savukārt aktivizē ūdens un polimēra ķīmiskā mijiedarbību (t.i., izskalošana un hidrolīze ir savstarpēji saistīti procesi). Ja izskalošana notiek ievērojami lēnāk nekā ūdens ienākšana, tad novēro paraugu masas pieaugumu, kā, piemēram, PEs gadījumā (Att. 2.2). Ja izskalošanai ir dominējošs raksturs noteiktajā ūdens sorbcijas intervālā, tad sorbcijas līknei ir minimums, kā tas tika novērots PoM [T10].



Att. 2.2. PEs ūdens sorbcija pie dažādām temperatūrām un to aprakstīšana ar aditīvu modeli.

Difūzija ir termoaktivēts process. Difūzijas koeficienta temperatūras atkarības aprakstīšanai pielieto Areniusa vienādojumu $D(T) = D_0 \exp(-U_d / R_g T)$, kur R_g ir universāla gāzes konstante, D_0 ir materiāla parametrs un T ir absolūtā temperatūra [1]. Difūzijas aktivācijas enerģiju U_d nosaka pēc taisnes $\ln D - 1/T$ slīpuma. Polimēru sorbcijas ietilpība jeb līdzsvara mitruma saturs w_∞ pieaug, palielinoties apkārtējās vides relatīvajam mitrumam φ . Sorbcijas izotermu $w_\infty(\varphi)$ polimēru vairākumam var pierakstīt polinoma veidā $w_\infty - w_0 = a_1 \varphi^2 + a_2 \varphi$.

Pētāmo polimēru sorbcijas raksturlielumi un to temperatūras atkarības ir parādītas Tab.2.1.

Tabula 2.1. Materiālu sorbcijas raksturlielumi un aproksimācijai pielietotie modeļi.

Materiāli	Aproksimācijai pielietotie modeļi*	Sorbcijas izotermas parametri		$D, 10^3$ mm ² /st**	$w_\infty,$ %**	$U_d,$ kJ/mol***
		a_1	a_2			
PEs	$F, L, J-Dž, A$	0.0001	0.0022	1.0	1.44	60
VEs	$F, L, J-Dž$	0.0001	-0.0002	0.65	1.42	39
PoM	F, A	0.0024	-0.136	2.8	0.67	
PA6	F	0.0002	-0.0124	1.4	8.8	
PEEK	F, A	0	0.0038	1.8	0.36	

* Pieņemti šādi apzīmējumi: F – Fika, L – Lengmūra, $J-Dž$ – Jakoba-Džonsa modeļi; aditīvs (A) modelis pielietots tikai ūdens sorbcijas aprakstīšanai.

** Noteikti agrīnos sorbcijas etapos, kad mitruma sorbcijai ir Fika raksturs pie $\varphi = 98\%$ un $T = 20$ °C.

*** Noteikta pēc ūdens sorbcijas eksperimentu datiem pie dažādām temperatūrām.

Kā pirmais tuvinājums polimēru mitruma un ūdens sorbcijas aprakstīšanai pielietots Fika modelis un tad noteikti sorbcijas raksturlielumi. PEs un VEs datu aproksimācijai pie ilgstošas mitrināšanas pielietoti divfāžu sorbcijas modeļi. PEs, PoM un PEEK ūdens sorbcija ir dažu konkurējošu procesu vienlaicīgas norises rezultāts, kas izpaužas masas zudumos vai tās neierobežotā pieaugumā [T10]. Ūdens sorbcijas kinētikas aprakstīšanai šajos gadījumos pielietots aditīvs modelis. Materiālu sorbcijas raksturlielumu un sorbcijas procesu īpatnību salīdzināšana ļaus izvēlēties vispiemērotāko materiālu pielietošanai konkrētajos ekspluatācijas apstākļos, kam ir praktiskā nozīmība inženieru aprēķinos. Ir svarīgi arī atzīmēt, ka materiāla mitruma vai ūdens sorbcijas izturību nosaka gan paša procesa ātrums D , gan arī materiāla maksimālā sorbcijas ietilpība w_∞ .

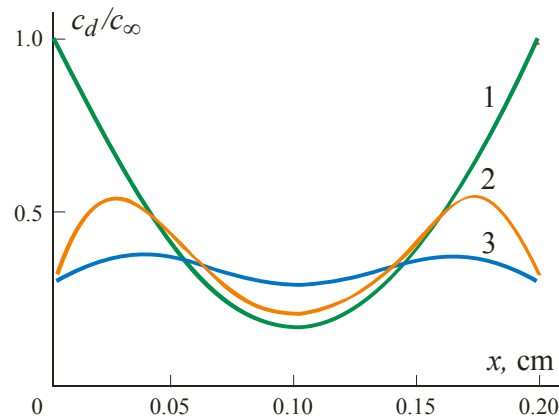
2.2. Mitruma sorbcija nestacionāros apstākļos

[P11]

Materiāliem, kas pakļauti ekspluatācijai nestacionāros mitruma apstākļos, mitruma sorbcijas modelēšanas uzdevums kļūst ievērojami komplicētāks. Ņemot vērā mitruma sorbcijas procesa ilgumu polimēros, izstrādājumu lielo izmēru un sorbcijas laika ierobežojuma dēļ līdzsvars nespēj iestāties pirms izmaiņās mitruma apstākļi, piemēram, pie pakāpjveidīgas atmosfēras mitruma izmaiņas ciklā sorbcija-desorbcija. Šādā gadījumā mitruma sadalījums parauga šķērsgriezumā nav vienmērīgs un desorbcija sākas no mitruma satura vērtībām, kas ir tālu no līdzsvara. Materiāla mitruma stāvokļa novērtēšanai patvaļīgā laika momentā tiek apskatīts viendimensijas difūzijas uzdevums (2.1) pie sākuma $c_d(x, \tau = 0) = c_{0d}(x, t_0)$ un robežu $c_d(x = 0, x = a, t \geq t_0) = c_{0d}$ nosacījumiem, kur $\tau = t - t_0$ ir desorbcijas laiks. Mitruma koncentrācijas sākuma sadalījums $c_{0d}(x, t_0) = c(x, t_0)$ iegūts no zināma risinājuma $c(x, t)$ pie $t = t_0$. Par šāda sadalījuma piemēru var uzskatīt līkni 1 Att. 2.3, kas ir aprēķināta PEs paraugam ar biezumu $a = 2$ mm pie $t_0 = 168$ st. un sorbcijas koeficientiem no Tab. 2.1. Uzdevuma risinājums ar nehomogēniem sākuma nosacījumiem iegūts ar mainīgo atdalīšanas metodes palīdzību:

$$c_d(x, \tau) = c_{0d} + \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]}{k} \left\{ (c_{\infty} - c_{0d}) \exp[-\lambda_k^2 D \tau] - (c_{\infty} - c_0) \exp[-\lambda_k^2 D(\tau + t_0)] \right\} \sin(\lambda_k x). \quad (2.6)$$

Pie $t_0 \rightarrow \infty$ (t.i., desorbcija sākas pēc mitruma satura piesātināšanās) izteiksme (2.6) kļūst analogiska risinājumam sorbcijas gadījumam. Mitruma koncentrācijas sadalījuma piemēri parauga šķērsgriezumā ir parādīti Att. 2.3 (līknes 2 un 3) gadījumiem, kad desorbcija sākas pirms līdzsvara iestāšanās.

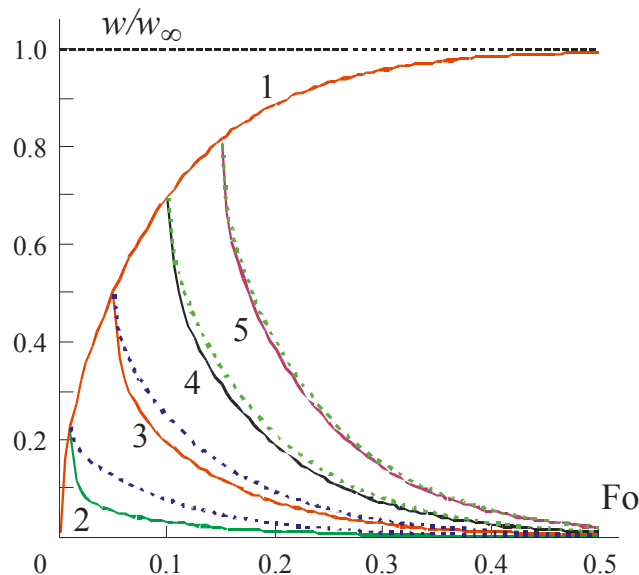


Att. 2.3. Mitruma koncentrācijas sadalījums pie desorbcijas dažādos laika momentos: $\tau = 0$ (1), 20 (2), 80 st (3). Aprēķins pēc (2.6).

Sorbcijas-desorbcijas procesu aprakstīšanai vienā laika skalā relatīvajam mitruma saturam iegūtas šādas izteiksmes:

$$\left\{ \begin{array}{l} w(t) = w_{\infty} - 2 \frac{(w_{\infty} - w_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp[-\lambda_k^2 Dt], \quad t < t_0 \\ w_d(t) = w_{0d} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \left\{ (w_{\infty} - w_{0d}) \exp[-\lambda_k^2 D(t - t_0)] - (w_{\infty} - w_0) \exp[-\lambda_k^2 Dt] \right\}, \quad t \geq t_0 \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Lai novērtētu, kādā mērā sākuma stāvokļa nehomogēnitātes pakāpe ietekmē tālāko desorbcijas kinētiku, konstruēta normētā relatīvā mitruma satura w/w_{∞} atkarība no Furjē kritērija $Fo = Dt/a^2$ (Att. 2.4). Datu attēlošana šādās asīs ļauj izvairīties no rezultātu atkarības no konkrēta materiāla raksturlielumiem un apstākļiem, kādos izpildīts sorbcijas eksperiments. Maksimāla atšķirība (50% un vairāk) starp desorbcijas līknēm, aprēķinātām pēc (2.7) un (2.2), tiek novērota gadījumā, kad desorbcija sākas agrīnās sorbcijas procesa stadijās un Furjē kritērijs „pagrieziņa punktā” ir mazāks par apmēram 0.05 (līknes 2, Att. 2.4).



Att. 2.4. Normētā relatīvā mitruma satura w/w_{∞} atkarība no Furjē kritērija Fo pie sorbcijas (1) un desorbcijas (2–5), kas sākas dažādos mitruma sorbcijas etapos: $Fo = 0.01$ (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5). *Nepārtrauktās un svītru līnijas ir aprēķinātas pēc (2.7) un (2.2).*

Mitruma stāvoklis novērtēts arī periodiski mainoties atmosfēras mitrumam [P11]. Tika apskatīta mitruma satura kinētika pie diennakts, gada vai citām apkārtējās vides relatīvā mitruma svārstībām, kuru izmaiņas laikā vispārīgā gadījumā var aprakstīt ar šāda tipa harmonisko funkciju:

$$\varphi(t) = A \sin(\omega t + \Psi) + B, \quad (2.8)$$

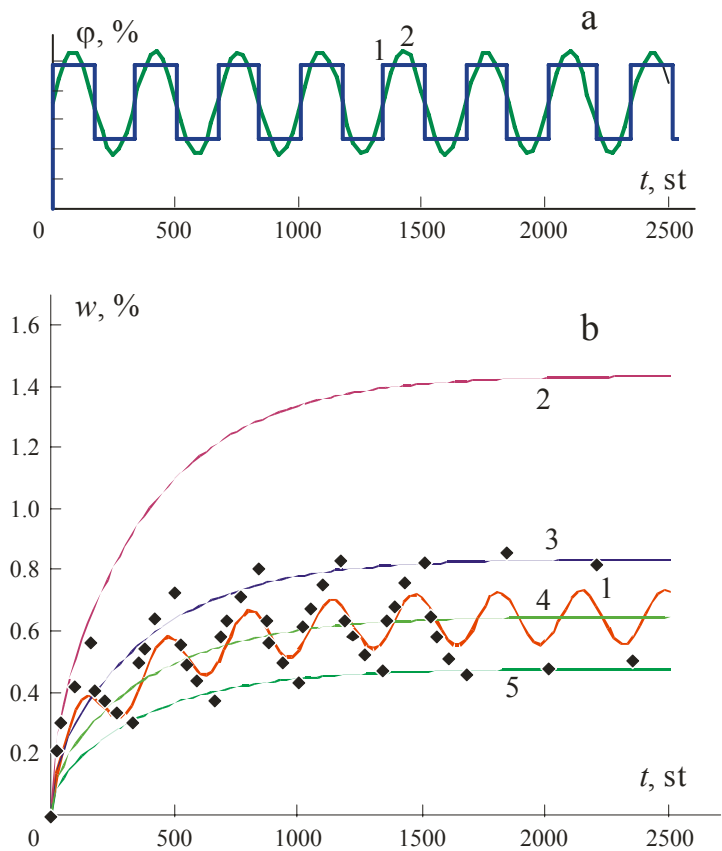
kur A ir svārstību amplitūda, B ir mitruma stacionāra komponente, ω ir svārstību frekvence, $\omega = 2\pi/P$, P ir svārstību periods un Ψ ir fāzes sākuma nobīde.

Iegūts Fika vienādojuma (2.1) atrisinājums viendimensijas difūzijas gadījumam pie sākuma $c(x, t = 0) = c_0$ un robežu $c(x = 0, x = a, t) = A_c \sin(\omega t + \Psi) + B_c$ nosacījumiem:

$$w(x, t) = A_w \sin(\omega t + \Psi) + B_w - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \left\{ \frac{A_w}{\left(1 + \frac{\lambda_k^4 D^2}{\omega^2}\right)} \left[\sin(\omega t + \Psi) + \frac{\lambda_k^2 D}{\omega} \cos(\omega t + \Psi) - \left(\sin \Psi + \frac{\lambda_k^2 D}{\omega} \cos \Psi \right) \exp(-\lambda_k^2 D t) \right] + (w_0 - A_w \sin \Psi - B_w) \exp(-\lambda_k^2 D t) \right\} \quad (2.9)$$

Šeit A_c , B_c un A_w , B_w ir mitruma koncentrācijas un mitruma satura vērtības, kas atbilst parametriem A un B izteiksmē (2.8). Pieņemts, ka atmosfēras mitruma harmoniskā izmaiņa noved pie attiecīgas mitruma koncentrācijas harmoniskas izmaiņas uz parauga virsmas.

Mitruma satura paātrinātai novērtēšanai laboratorijas apstākļos parādīta iespēja aizvietot atmosfēras mitruma svārstību dabas ciklu ar pakāpjveidīgu taisnstūrveida ciklu, kura shēma ir attēlota Att. 2.5a. Pārbaudes eksperiments veikts PEs paraugiem. Funkcijas (2.8) parametri, ar kuru palīdzību aproksimēts eksperimentālais cikls, noteikti pēc sorbcijas izoterma, pielietojot lineāro aproksimāciju. Ekstrēma punkti (mitruma satura vērtības, kas atbilst atmosfēras mitruma lēcieniem) Att. 2.5b neatrodas uz aprēķinātās līknes, jo mitruma izmaiņas taisnstūrveida cikla aproksimācija ar sinusoīdu aprēķinos ienes zināmas neprecizitātes. Taču, neskatoties uz to, iegūtie dati ļauj pārliecināties par mitruma sorbcijas procesa periodiskumu un nosacīta piesātinājuma sasniegšanu, periodiski mainoties atmosfēras mitrumam, kā arī noteikt mitruma satura stacionāro komponenti noteiktas formas PEs paraugiem pie konkrēti uzdotiem nestacionāriem mitruma nosacījumiem.



Att. 2.5. Atmosfēras mitruma izmaiņas cikla shēma pārbaudes eksperimentā (1) un tā aproksimācija (2) ar harmonisko funkciju (a) un PE mitruma sorbcija pie atmosfēras mitruma izmaiņas ar periodu $P = 14$ diennaktis (b). Simboli ir eksperimentālie dati, līnijas — aprēķins. 1— aprēķins pēc (2.9) pie $A_w = 0.38\%$ un $B_w = 0.65\%$; 2, 3, 4 un 5 — aprēķins pēc (2.2) pie $w_0 = 0\%$ un attiecīgi $w_\infty = 1.4, 0.8, 0.65$ un 0.4% .

2.3. Vienvirziena šķiedru kompozītu sorbcija

[P13], [K7]

Vienvirziena šķiedru kompozītmateriālus var uzskatīt par transversāli izotropu jeb monotropa materiāla piemēru, kuram galvenajās simetrijas asīs paliek tikai divi neatkarīgie difūzijas koeficienti. Cilindriskas formas paraugam vienādojumu (2.1) ir izdevīgi pierakstīt cilindriskajās koordinātēs [10]. Nointegrējot šo risinājumu pa cilindriskā parauga ar rādiusu R un garumu L tilpumu pie stacionāriem robežu un līdzsvara sākuma nosacījumiem, iegūst šādu izteiksmi relatīvā mitruma satura aprēķināšanai:

$$\frac{w(t) - w_0}{w_\infty - w_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_{k,m}^2 t) [1 - (-1)^m]^2}{\gamma_k^2 m^2}, \quad (2.10)$$

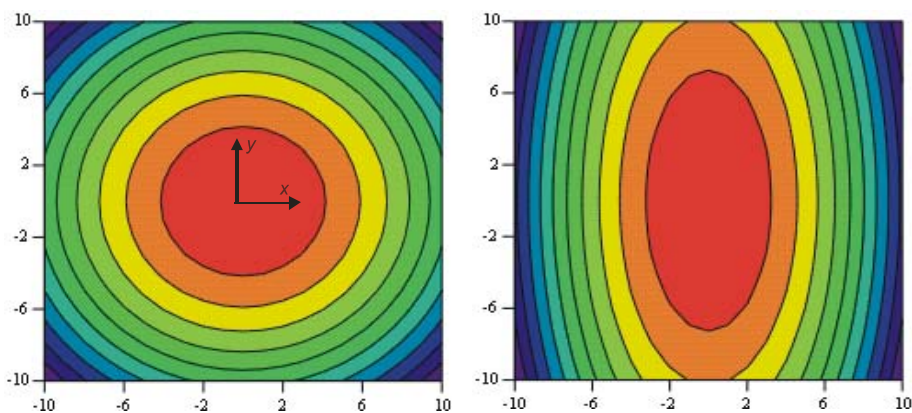
kur $\lambda_{k,m}^2 = D_r (\gamma_k / R)^2 + D_z (\pi m / L)^2$, D_r un D_z ir DKT komponentes (koordinātes r un z virzītas attiecīgi pa cilindra rādiusu un asi) un γ_k ir Besseļa funkcijas 0-tās kārtas saknes.

Eksperimentāli izpētīta mitruma sorbcija vienvirziena oglekļa [P13] un organisku [K7] šķiedru kompozītu stieņiem (OglŠK un OrgŠK attiecīgi). Lai noteiktu difūzijas koeficientu stieģojumam gareniskā un šķērsvirzienos, eksperimenti tika veikti dažāda garuma paraugiem ($L_1 \approx R$ un $L_2 \gg R$), kas ļāva novērtēt katra koeficienta ieguldījumu un tādā veidā novērtēt sorbcijas anizotropijas efektu. Tā, OglŠK un OrgŠK stieņu paraugiem attiecība L_2/L_1 bija 50 un 10 attiecīgi pie $R = 4$ un 2.25 mm. Difūzijas koeficientu attiecība, t.i. anizotropijas koeficients $\delta = D_z/D_r$, ir ļoti augsta: 40 oglekļa un 120 organisku šķiedru stieņiem.

Anizotropijas efekta nozīmīguma ilustrācijai tika atrisināts mitruma koncentrācijas izplatīšanās no punktveida avota plakans uzdevums transversāli izotropam kompozītam ar difūzijas koeficientiem D_{11} un D_{22} divos savstarpēji perpendikulāros virzienos: attiecīgi y un x . Iegūta šāda izteiksme mitruma koncentrācijas aprēķināšanai [T16]:

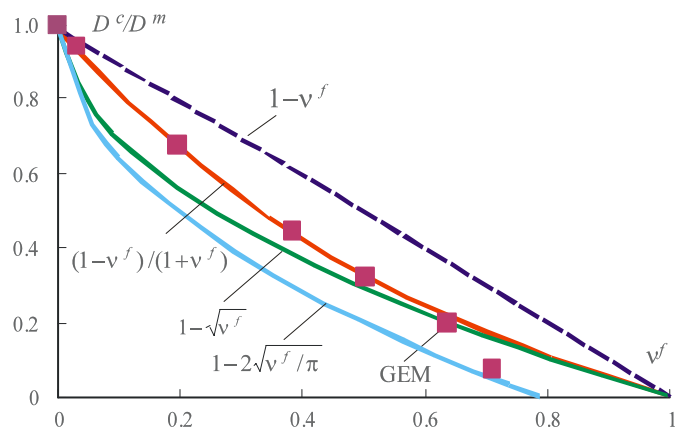
$$c(x, y, t) = \frac{C_0}{4\pi t \sqrt{D_{11} D_{22}}} \exp\left[-\frac{1}{4t} \left(\frac{x^2}{D_{22}} + \frac{y^2}{D_{11}}\right)\right], \quad (2.11)$$

kur C_0 ir parametrs, kas raksturo uz z ass novietotā momentānā lineārā avota jaudu. Kā seko no (2.11), pie $D_{11} = D_{22}$, t.i. izotropam materiālam, mitruma koncentrācijas sadalījuma diagrammām ir koncentrisku gredzenu forma, bet anizotropam materiālam gredzeni transformējas elipsēs. Tipiski mitruma koncentrācijas sadalījuma piemēri izotropā un anizotropā ar $D_{11}/D_{22} = 5$ (t.i., anizotropijas pakāpe ir $\delta = 5$) materiālā ir parādīti Att. 2.6. Šis uzdevums modelē lokālo bojājumu vienvirziena šķiedru kompozītā, kas var būtiski ietekmēt tā uzvedību, iedarbojoties ārējam faktoram. Iegūtie analītiskie atrisinājumi ļauj novērtēt kompozīta mitrās zonas izmērus un formu. Ņemot vērā daudzu PKM īpašību ievērojamo jutīgumu pret mitruma iedarbību, šīs zonas var uzskatīt par zonām, kurās materiālam ir pavājinātas mehāniskās īpašības.



Att. 2.6. Mitruma koncentrācijas sadalījums no punktveida avota izotropā (pa kreisi) un anizotropā (pa labi) materiālā. Aprēķins pēc (2.11) attiecīgi pie $D_{11} = D_{22}$ un $D_{11}/D_{22} = 5$.

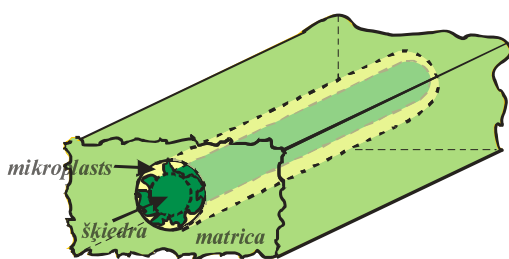
Transversāli izotropa kompozīta sorbcijas raksturlielumu novērtējums, pielietojot struktūrteorijas pieeju, tika veikta OglŠK stieņu piemēram. Šī metode ļauj aprēķināt kompozīta īpašības pēc tā komponentu attiecīgām īpašībām [P13]. Difūzijas koeficients stieģrojuma gareniskajā virzienā D_{11} aprēķināts pēc maisījuma likuma. Šķērskomponentes D_{22} novērtēšanai pielietoti zināmie modeļi [1, 14, 15], kā arī risināts difūzijas uzdevums divfāžu vidē „matrica-šķiedra” ar galīgo elementu metodes (GEM) palīdzību. Ņemot vērā oglekļa šķiedru hidrofobitāti, difūzijas koeficientu komponentu (kā gareniskajā, tā arī šķērsvirzienos) aprēķins tika novests pie vienkāršām izteiksmēm, kas iekļauj sevī tikai divus parametrus: v^f — šķiedru tilpuma saturu kompozītā un D^m — matricas difūzijas koeficientu. Aprēķinu rezultāti normētam kompozīta difūzijas koeficientam D^c/D^m ir parādīti Att. 2.7.



Att. 2.7. Normētie kompozīta difūzijas koeficienti kā funkcijas no hidrofobu šķiedru tilpuma satura. Punktētā līnija atbilst D_{11} aprēķinam, nepārtrauktās līnijas un simboli — D_{22} .

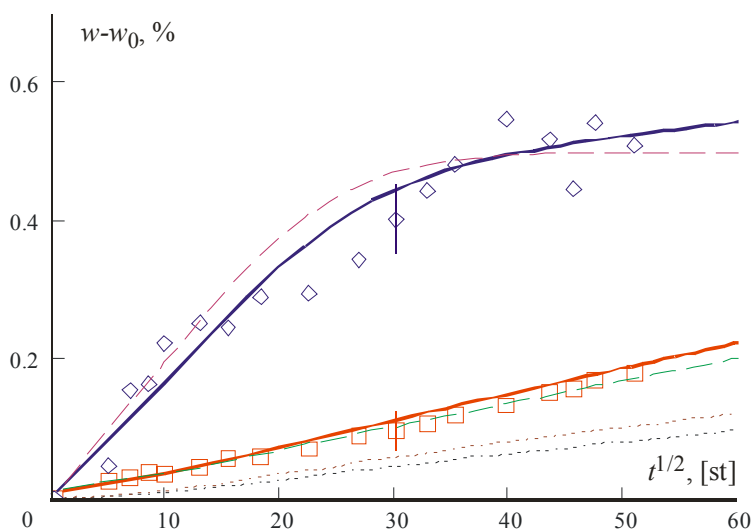
Noteikts, ka atšķirība starp D_{22} aprēķiniem pēc dažādām pieejām iekļaujas 20% robežās, bet maksimālā attiecība D_{11}/D_{22} nepārsniedz 4, kas ir par kārtu zemāk nekā iegūtie eksperimentālie dati atbilstoši attiecībai D_z/D_r OglŠK stieņiem. Lai izskaidrotu augsto anizotropijas pakāpi, tika

mēģināts ievērot starpfāžu slāņa ietekmi, kurš veidojas starp šķiedru un matricu un kura sorbcijas īpašības atšķiras no matricas sorbcijas īpašībām. Ņemot vērā šāda slāņa ģeometrisku izmēru noteikšanas sarežģītumu, kā arī tā izmēru iespējamo izmaiņu mitrināšanas procesā un pašu šķiedru nelīdzenumu, piedāvāts uzskatīt kompozītu par kvazitrīsfāžu sistēmu „matrica-mikroplasts”, kur mikroplasts iekļauj sevī gan šķiedru, gan arī starpfāžu slāni. Šāda kompozīta shēma ir parādīta Att. 2.8.



Att. 2.8. Kvazitrīsfāžu kompozīta shēma.

Pieņemts, ka gan matricā, gan mikroplastā sorbcija notiek pēc difūzijas mehānisma. Tad, pēc analogijas ar Jakoba-Džonsa divfāžu modeli (2.4), mitruma saturu kvazitrīsfāžu kompozītam w^{qc} nosaka divi saskaitāmie w^c un w^{mp} , kur indeksi qc , c un mp attiecīgi nozīmē kvazitrīsfāžu kompozītu, divfāžu kompozītu ar hidrofobām šķiedrām un mikroplastu. Eksperimentālās un aprēķinātās sorbcijas līknes ir parādītas Att. 2.9. Redzams, ka kvazitrīsfāžu kompozīta sorbcijas modelis ļauj aprakstīt OglŠK stieņu mitruma sorbcijas kinētiku ar lielāku precizitāti nekā Fika modelis.



Att. 2.9. OglŠK stieņu mitruma sorbcijas līknes; $\varphi = 98\%$, $T = 20^\circ\text{C}$. Simboli ir eksperimentālie dati paraugiem ar garumu 0.5 (\diamond) un 25 cm (\square). Nepārtrauktās, svītru un punktētās līnijas ir aprēķini attiecīgi pēc kvazitrīsfāžu modeļa; Fika modeļa (2.10) un pēc (2.10) ar difūzijas koeficientiem, noteiktiem ar struktūrteorijas metodi.

3. Polimēru viskoelastīgās īpašības

3.1. Lineārās viskoelastības likumsakarības

[P14]

Materiālu lineāri viskoelastīgās uzvedības aprakstīšanai raksturīgos vienādojumus parasti pieraksta integrālajā formā, balstoties uz Bolcmana superpozīcijas principu [5, 7]. Vienvirziena stiepes gadījumā šļūdes deformācijas atbalss laika momentā t var būt izteikta sekojošā veidā:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_0} + \int_0^t \sigma(s) K(t-s) ds, \quad (3.1)$$

kur E_0 ir momentānais elastības modulis, σ ir pieliktā slodze (parasti tā ir nemainīga un vienāda ar σ_0). Šļūdes kodols izteikts kā eksponenšu summa $K(t-s) = \sum_{i=1}^k \frac{A_i}{\tau_i} e^{-\frac{t-s}{\tau_i}}$, ieviešot diskrēta relaksācijas spektra (A_i, τ_i) jēdzienu.

Pakāpjveidīga slodzes σ_{j+1} pielikšanas gadījumā laika momentos t_j vienādojums (3.1) pieņem šādu izskatu [P14]:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_1 + u(t_1)\sigma_2 + u(t_2)\sigma_3 + \dots + u(t_j)\sigma_{j+1}}{E_0} + \sum_{i=1}^k A_i \sigma_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) + u(t_1) \sum_{i=1}^k A_i (\sigma_2 - \sigma_1) \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{\tau_i}}\right) + \dots + u(t_j) \sum_{i=1}^k A_i (\sigma_{j+1} - \sigma_j) \left(1 - e^{-\frac{t-t_j}{\tau_i}}\right), \quad (3.2)$$

kur $u(t_j)$ ir Hevisaida pakāpjveidīga funkcija: $u = 0$ pie $t < t_j$, un $u = 1$ pie $t \geq t_j$.

Padevīgumam vienādojumu (3.1) var pārrakstīt veidā

$$J(t) = J_0 + F(t), \quad F(t) = \sum_i A_i (1 - e^{-t/\tau_i}), \quad (3.3)$$

kur J_0 ir momentānais padevīgums, $F(t)$ ir šļūdes funkcija. Šļūdes funkciju bieži apskata arī pakāpes atkarības formā $F(t) = J_1 t^n$, kur J_1 un n ir materiāla parametri, kurus nosaka empīriski [8]. Tātad šajā gadījumā padevīgumu aprēķina pēc izteiksmes

$$J(t) = J_0 + J_1 t^n. \quad (3.4)$$

Relaksācijas tipa izpētē ir spēkā šāda izteiksme sprieguma atbalss aprēķināšanai jebkurā laika momentā t [7]:

$$\sigma(t) = E_0 \varepsilon(t) - \int_0^t \varepsilon(s) E(t-s) ds. \quad (3.5)$$

Kvazistatiskos eksperimentos deformēšanas ātrums $\dot{\varepsilon}_0$ ir nemainīgs, tad var pierakstīt $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_0 t$. Izvēloties relaksācijas funkciju, analogiski šļūdes kodolam, eksponenšu summas veidā

$E(t-s) = \sum_{i=1}^k E_i e^{-\frac{t-s}{\tau_i}}$, pēc integrēšanas vienādojums (3.5) pieņem izskatu:

$$\sigma(t) = \dot{\varepsilon}_0 \left[E_0 t + \sum_{i=1}^k E_i \tau_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \right]. \quad (3.6)$$

Šeit (E_i, τ_i) , tāpat kā šļūdes gadījumā, ir diskrēts relaksācijas spektrs.

3.2. Polimēru nelineārā viskoelastīgā šļūde

[K8], [P15]

Lai aprakstītu materiālu nelineāri viskoelastīgo uzvedību šļūdē, pielietotas dažādas pieejas. Viena no tām ir raksturīgā vienādojuma (3.1) izteikšana multiintegrālā formā, kas ļauj ievērot sprieguma priekšimpulsu kopējo ietekmi attiecīgos laika momentos s_j [4, 8]:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \frac{\sigma}{E_0} + c_1 \int_0^t \sigma(s) K_1(t-s) ds + c_2 \int_0^t \int_0^t \sigma(s_1) \sigma(s_2) K_2(t-s_1, t-s_2) ds_1 ds_2 + \\ & + c_3 \int_0^t \int_0^t \int_0^t \sigma(s_1) \sigma(s_2) \sigma(s_3) K_3(t-s_1, t-s_2, t-s_3) ds_1 ds_2 ds_3 + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

kur c_j ir materiāla konstantes. Apskatot sprieguma priekšimpulsu kopējo ietekmi vienādos laika momentos ($s_1 = s_2 = \dots = s_n$) un pieņemot $K_1 = K_2 = \dots = K_j$, vienkāršā gadījumā, kad materiāla īpašības pie stiepes un spiedes ir vienādas, vienādojumu (3.7) padevīgumam partikulārā gadījumā var pierakstīt šādā veidā [4]:

$$J(t, \sigma) = J_0 + (c_1 + c_3 \sigma^2) F(t). \quad (3.8)$$

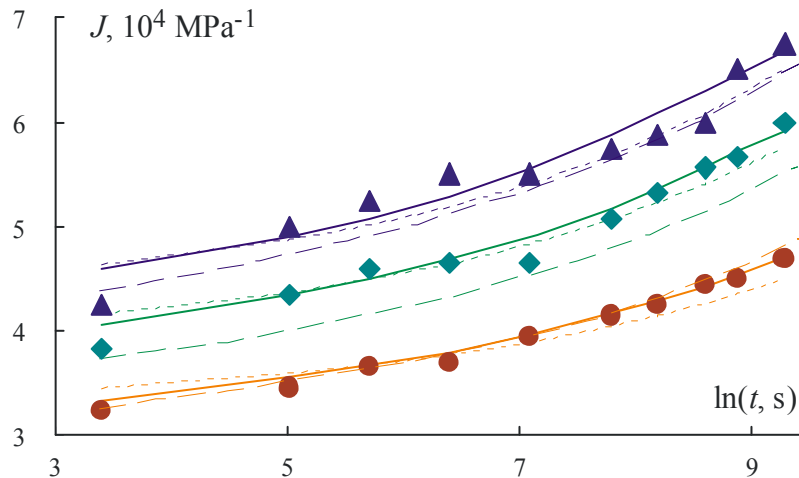
Apskatāmā kubiskā modeļa priekšrocība ir tāda, ka, ievadot tikai vienu papildus parametru c_3 , kurš ir viegli noteicams empīriski, var aprakstīt daudzu materiālu nelineāro šļūdi.

Citas pieejas pamatā, aprakstot nelineāri viskoelastīgo uzvedību, ir sprieguma-laika analogijas (SLA) izpilde [6]. Spriegumu uzskata par faktoru, kurš paātrina relaksācijas procesus materiālā, bet redukcijas funkciju $a_\sigma(\sigma)$ – par kvantitatīvu relaksācijas spektra nobīdes rādītāju. Šajā gadījumā, pārejot uz reducēto laiku $t \rightarrow t' = ta_\sigma$ izteiksmē (3.3), sprieguma atkarība tiek iekļauta laika funkcijā

$$J(t, \sigma) = J_0 + F(t, \sigma). \quad (3.9)$$

Pakāpes funkcijas (3.4) gadījumā nelinearitāte tiek ņemta vērā, apskatot tieši modeļa parametru sprieguma atkarības, t.i., $J_0(\sigma)$ un $J_1(\sigma)$.

Nelineārās šļūdes un tās aprakstīšanas piemērs ar dažādiem modeļiem ir parādīts Att. 3.1 termoplastiskam polimēram PoM [K8]. Var redzēt, ka apskatāmā spriegumu diapazonā visi trīs modeļi apmierinoši apraksta eksperimentālos datus.



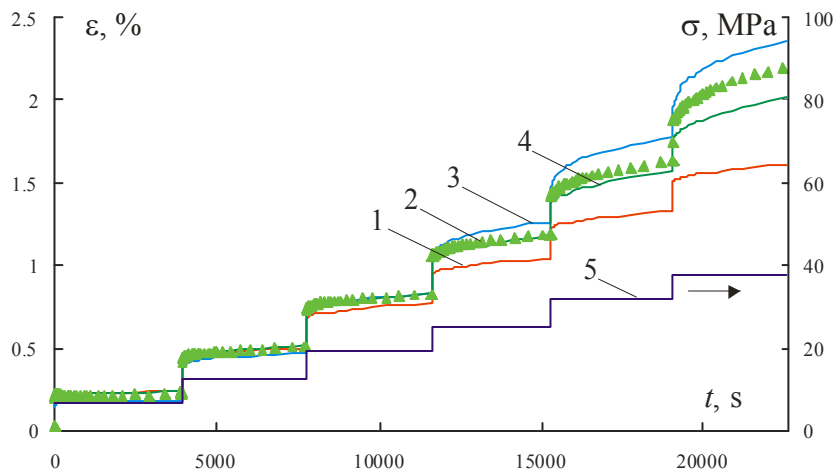
Att. 3.1. PoM šļūde. Simboli ir eksperimentālie dati pie $\sigma = 20$ (•), 30 (◆) un 40 MPa (▲); nepārtrauktās, svītru un punktētās līnijas ir aprēķins attiecīgi pēc nelineārajiem modeļiem (3.9), (3.8) un (3.4).

Modeļa efektivitāti nelineārās šļūdes aprakstīšanai nosaka parametru optimālais skaits, kā arī prognozēšanas iespēja, t.i. iespēja paplašināt eksperimentālu intervālu pēc laika un sprieguma. Tā, piemēram, SLA gadījumā prognozi iegūst, konstruējot vispārinātās līknes, bet pakāpes funkcijai pielieto eksperimentālo datu tiešu ekstrapolāciju [P15]. Šādas pieejas ir pietiekami darbietilpīgas un tām ir nepieciešams liels paraugu skaits izpētei plašā spriegumu diapazonā. Kā paātrināta metode

materiāla viskoelastīgās uzvedības un attiecīga modeļa efektivitātes novērtēšanai, tiek piedāvāts veikt eksperimentus ar pakāpjveidīgu slogošanu [T8]. Pamatojoties uz (3.2), SLA modeļa gadījumā deformācijas atbalss katrā „slogošanas pakāpienā” m ir šāda:

$$\varepsilon_m(t, \sigma) = \varepsilon_{m-1} + \frac{\sigma_m - \sigma_{m-1}}{E_0} + (\sigma_m - \sigma_{m-1}) \sum_{i=1}^k A_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1 a_{\sigma 1} + (t_2 - t_1) a_{\sigma 2} \dots + (t_m - t_{m-1}) a_{\sigma m}}{\tau_i}\right) \right]. \quad (3.10)$$

Pakāpes funkcijas gadījumā katrā slogošanas etapā tiek ņemta vērā parametru atkarība no attiecīgā sprieguma. Piemērs PoM pakāpjveidīgai šļūdei un tās aprakstīšanai ar dažādiem modeļiem ir parādīts Att. 3.2. Salīdzinot aprēķinātās un eksperimentālās līknes, var redzēt, ka viskoelastīgās uzvedības nelineārie efekti izpaužas pie $\sigma \geq 20$ MPa. Nelineārais viskoelastīgais modelis vislabāk apraksta eksperimentālos datus līdz 30 MPa, kamēr pakāpes funkcijas pielietošana ir lietderīga tikai līdz 25 MPa. Tātad, apkopojot Att. 3.1 un Att. 3.2 rezultātus, noteikts, ka nelineārais viskoelastīgais modelis ar SLA pielietošanu ļauj ievērot laika efektus un visprecīzāk aprakstīt PoM nelineāro šļūdi plašā spriegumu intervālā.



Att. 3.2. PoM šļūde pie pakāpjveidīgas slogošanas (5). 1, 3, un 4 ir aprēķins attiecīgi pēc (3.2), (3.4) un (3.10); 2 atbilst eksperimentāliem datiem.

Ir svarīgi arī atzīmēt, ka aproksimācija ar pakāpes funkciju, kā parādīts [P15] PA66 piemērā, parāda apmierinošus rezultātus tikai ierobežotā laika intervālā. Novērotas būtiskas novirzes starp eksperimentāliem datiem un aprēķinu pēc pakāpes funkcijas, kuras parametri noteikti relatīvi īsā intervālā.

3.3. *Lineārās viskoelastības robežu noteikšana*

[P16], [K9]

Lineārās viskoelastības (LVE) teorijas pamatā ir lineāra sakarība starp spriegumu un deformāciju un lineārās superpozīcijas principa izpilde [5]. LVE robežu parasti nosaka kā sprieguma vai deformācijas līmeni, virs kura materiāla reālā uzvedība atšķiras no tā, kas prognozēts pēc linearitātes pieņēmuma uzvedības. Taču spriegums un deformācija ir savstarpēji saistīti raksturlielumi, kas pie tam ir atkarīgi no laika un tāpat arī no izpētes veida un ārējo faktoru iedarbības.

Tradicionāli LVE robežas nosaka šļūdes eksperimentos pie dažādiem sprieguma līmeņiem [9, 16] vai kvazistatiskiem eksperimentiem dažādos složošanas ātrumos [17]. No (3.3) var secināt, ka padevīgums pie šļūdes ir laika funkcija un neiekļauj sevī sprieguma atkarību. Tātad, LVE apgabalā padevīguma līknēm jāsakrīt pie jebkurām sprieguma vērtībām. Savukārt no (3.1) var redzēt, ka fiksētos laika momentos deformācija ε ir tieši proporcionāla spriegumam σ , kas nozīmē, ka šļūdes izohronām jābūt lineārām. Padevīguma līkņu nesakrišana un/vai izohronu nelinearitāte norāda uz materiāla pāreju uz nelineāri viskoelastīgās uzvedības apgabalu. Taču bez pieliktā sprieguma līmeņa par svarīgu faktoru jāuzskata arī tā darbības laiks. Pat pie ļoti mazām slodzēm nelineāro efektu ieguldījums kopējā deformēšanas uzvedībā ilglaicīgi pētot kļūst ievērojams. Ir svarīgi atzīmēt, ka šajā darbā nelineāri viskoelastīgās deformēšanas jēdzienā netiek iekļauta neatgriezenisku deformāciju pastāvēšana, bet tiek uzskatīts, ka tā saistīta galvenokārt ar relaksācijas procesu atgriezenisku pārgrupēšanos slodzes (deformācijas) iedarbības dēļ.

Kvazistatiskas izpētes gadījumā datus attēlo dubultās logaritmiskās asīs $\ln \sigma / \dot{\varepsilon} - \ln t$ [7, 17, 18]. Tad, kā var parādīt no (3.6), dati, kas iegūti dažādos deformēšanas ātrumos, atrodas uz vienas līknes tik ilgi, kamēr materiāla uzvedība ir lineāri viskoelastīgā. Novirze no koplīknes liecina par nelineāro efektu būtisku ieguldījumu. Pāreja uz nelinearitāti notiek pakāpeniski, un neeksistē standartizētas metodes lineārās robežas noteikšanai. Parasti to noteic patvaļīgi, pieņemot kādu noteiktu novirzi, ko saista ar nelineāro efektu ieguldījuma lielumu viskoelastīgā deformēšanā. Atkarībā no metodes novirzi var novērtēt pēc sprieguma vai deformācijas vai arī cita fizikālā lieluma, un tā var būt vienāda ar 1-3% [9].

Par enerģētiskās pieejas priekšrocību LVE robežu noteikšanai var uzskatīt divu faktoru, kas piedalās nelineārās uzvedības attīstīšanās, sprieguma un deformācijas, apvienošanu vienā fizikālajā lielumā, jo, kā zināms, enerģija ir izsakāma šādā veidā:

$$W = \int \sigma d\varepsilon . \quad (3.11)$$

Kopējo enerģiju var sadalīt divās daļās: izotropajā W_{iso} , kas ir saistīta ar tilpuma izmaiņām, un deviatora W_{dev} , kas savukārt atspoguļo formas izmaiņas [4]. Viskoelastīgajam materiālam, kura īpašības atkarīgas no laika, katru enerģiju komponenti var sadalīt divās citās sastāvdaļās: uzkrātajā W_{st} un izkliedētajā jeb disipētajā W_{diss} enerģijā.

Enerģētiskā pieeja LVE robežu noteikšanai pirmo reizi tika apskatīta [17], pamatojoties uz Reinera un Veisenberga stiprības termodinamisko teoriju [19]. Pāreja no lineārā uz nelineāro viskoelastīgās uzvedības apgabalu notiek laika momentā t_{LVE} , kad materiālā uzkrātā deviatora enerģija sasniedz noteiktu vērtību W_{LVE} , kas ir materiāla raksturlielums, t.i.,

$$W_{st} = \int_0^{t_{LVE}} (\dot{W} - \dot{W}_{diss}) dt = W_{LVE} , \quad (3.12)$$

kur \dot{W} ir ārējo spēku darba ātrums, \dot{W}_{diss} ir disipācijas darba ātrums.

Vispārīgā gadījumā uzkrātās deviatora enerģijas novērtēšana ir sarežģīts uzdevums. Taču izotropam materiālam vienkāršos slogošanas gadījumos deviatora enerģijas komponentes ieguldījums kopējā enerģijā ir daudz lielāks nekā enerģijas izotropās sastāvdaļas ieguldījums, un attiecība W_{dev}/W ir robežās no 90 līdz 97% [20]. Bez tam LVE apgabalā disipētās enerģijas lielums ir daudz mazāks par uzkrātās enerģijas lielumu un tādēļ daudzos gadījumos to var neievērot. Tātad tiek piedāvāts kopējo deformēšanas enerģiju uzskatīt par LVE enerģētisko kritēriju. Tad ir spēkā šāda izteiksme:

$$W_{LVE} = C \sigma_{LVE} \varepsilon_{LVE} , \quad (3.13)$$

kur σ_{LVE} un ε_{LVE} attiecīgi ir LVE robežas pēc sprieguma un deformācijas. Parametrs C raksturo novirzes lielumu no elastīgas uzvedības.

LVE robeža pēc enerģijas, kā ir parādīts [P16], ir materiāla raksturlielums, kas nav atkarīgs no izpētes veida un ārējo faktoru iedarbības. Šim mērķim apkopoti kvazistatisku eksperimentu dati dažādiem polimērmateriāliem. Enerģiju vērtību novirzes, kuras noteiktas eksperimentos pie dažādiem deformēšanas ātrumiem, temperatūrām un paraugu mitruma saturiem, ir nelielas un iekļaujas kļūdu intervālā. LVE enerģētiskās robežas vērtības pētāmajiem materiāliem un relatīvās

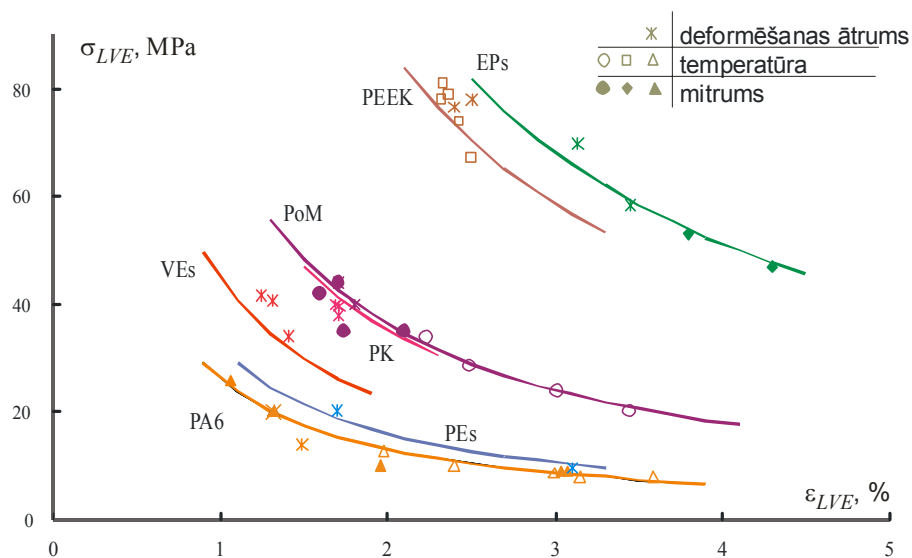
kļūdas ir parādītas Tab. 3.1. Acīmredzami, ka, jo lielāka ir W_{LVE} vērtība, jo plašāks ir LVE teorijas pielietojamības apgabals.

Tabula 3.1. Polimēru LVE enerģētiskās robežas.

Materiāls	PK*	PA6	PoM	PEEK	EPs*	VEs	PEs
W_{LVE} , MPa	0.44	0.17	0.45	1.07	1.20	0.28	0.20
r , %	4.5	4.7	6.6	2.8	3.3		

* Izejas eksperimentālie dati ņemti no literatūras avotiem.

Attēlojot iegūtus rezultātus spriegumu-deformāciju asīs (Att. 3.3), konstatēts, ka dati dažādiem deformēšanas ātrumiem, temperatūrām un mitruma saturiem katram materiālam izvietojas uz vienas līknes (3.13), kas ir kvazilineāra enerģijas (3.11) aproksimācija ar $C = 0.1$.



Att. 3.3. Polimēru LVE enerģētiskās robežas, noteiktās kvazistatiskos eksperimentos pie dažādiem nosacījumiem.

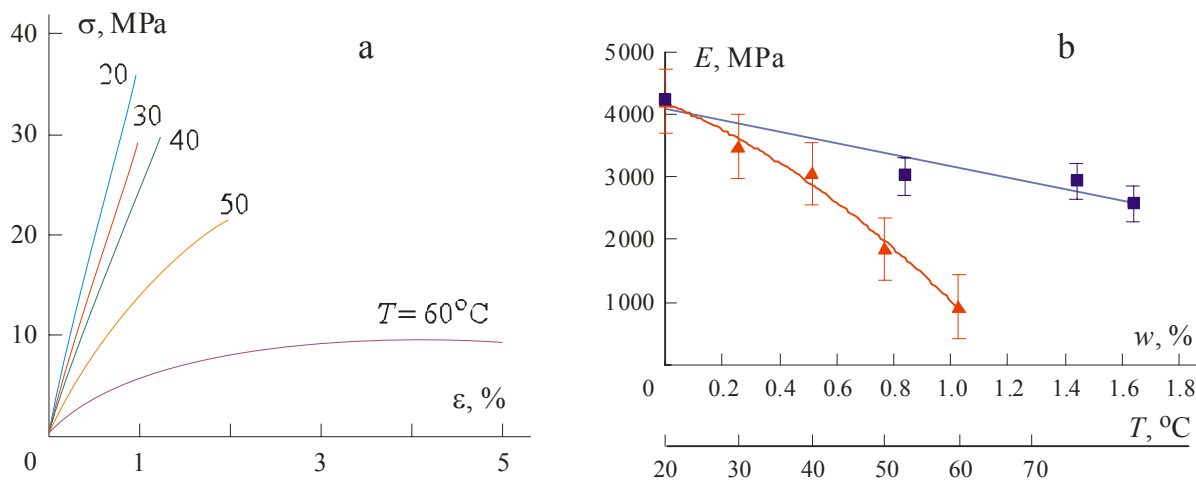
Deformēšanas ātruma samazināšanās vai temperatūras vai pētāmā parauga mitruma satura pieaugums izpaužas tikai lejupnubīdē pa enerģētisko līkni pie zemākām sprieguma robežas vērtībām un augstākām deformācijas robežas vērtībām. Acīmredzami, ka materiāla uzvedība paliek lineāri viskoelastīgā līdz momentam, kamēr netiek šķērsota enerģētiskā līkne pie noteiktiem slogošanas nosacījumiem.

4. Temperatūras un mitruma ietekme uz polimēru un kompozītmateriālu īpašībām

4.1. Temperatūras un mitruma ietekme uz elastības un stiprības raksturlielumiem

[P14], [P17], [K7], [K10]

Dažu polimēru un PKM elastības un stiprības īpašību izpēte tika veikta kvazistatiskos eksperimentos pie stiepes. Tipiskas PEs stiepes diagrammas pie dažādām temperatūrām ir parādītas Att. 4.1a [P14]. Temperatūras paaugstināšanās no 20 līdz 60 °C noved pie deformēšanas un sabrukšanas rakstura izmaiņas no trausla uz relatīvi plastisku, ievērojami samazinoties materiāla stiprībai un palielinoties sabrukšanas deformācijai. Mitruma ietekme uz PEs ir salīdzināma ar temperatūras efektu. Gan mitruma, gan temperatūras plastificējošā darbība izpaužas ievērojamā elastības moduļa samazināšanās, kā var redzēt no Att. 4.1b.



Att. 4.1. PEs stiepes diagrammas pie dažādām temperatūrām (a) un elastības modulis kā funkcija no temperatūras (▲) un mitruma satura (■) (b).

VEs, kas izmantoti kā polimēru saistvielu OrgŠK un OglŠK stieņos, ir mazāk jutīgi pret mitruma iedarbību nekā PEs [P17]. Pat 1.42% mitruma sorbcija ievērojamu neietekmēja stiprības raksturlielumus, bet izraisīja elastības moduļa samazināšanos par 6%. Mitruma ietekme uz OrgŠK stieņu elastības un stiprības īpašībām, kuros gan saistviela, gan arī šķiedras ir hidrofilas, arī nav liela. Pieaugot mitruma saturam par 0.85%, robežraksturlielumi praktiski neizmainās, bet elastības modulis samazinās mazāk nekā par 5% [K7].

Lai salīdzinātu dažādu polimēru un PKM jutīgumu pret ārējo faktoru iedarbību, Tab. 4.1 ir parādīta attiecīgu mehānisko raksturlielumu relatīvā izmaiņa temperatūras un mitruma iedarbības dēļ.

Tabula 4.1. Materiālu mehānisko raksturlielumu relatīvās izmaiņas temperatūras un mitruma iedarbības dēļ.

Materiāls	Faktors	Izmaiņas intervāls, min/max	Raksturlielums			
			σ/σ_0	$\varepsilon/\varepsilon_0$	E/E_0	$\varepsilon_{cr}/\varepsilon_0$ (1st), LVE apgabalā
PEs [P14]	$T, ^\circ\text{C}$	20/50	0.6	2.06	0.44	-
	$w^*, \%$	0/1.44	0.82	1.35	0.7	3.8
VEs [P17],[K10]	$T, ^\circ\text{C}$	20/50	0.81	1.1	0.88	18
	$w, \%$	0/1.42	1	1	0.94	2
PA6 [T18]	$T, ^\circ\text{C}$	20/50	0.5	-	0.32	0.75
	$w, \%$	0/8.80	0.4	-	0.17	12
PoM [T8]	$T, ^\circ\text{C}$	20/50	0.7	-	0.56	5
	$w, \%$	0/0.67	0.97	1.14	0.8	1.2
PEEK [T17]	$T, ^\circ\text{C}$	20/50	0.86	0.92	1	1.48
	$w, \%$	0/0.36	1.12	1.18	1	1
OglŠK [K10]	$T, ^\circ\text{C}$	25/120	-	-	0.95	-
OrgŠK [K7]	$w, \%$	0/0.86	-	-	0.96	1

* minimālais mitruma saturs tika sasniegts vidē ar relatīvo atmosfēras mitrumu $\varphi = 0\%$ nosacīti (virs silikagēla); maksimālais – $\varphi = 98\%$ (virs K_2SO_4 piesātināta šķīduma).

Kā var redzēt no tabulas, temperatūras un mitruma iedarbība noved pie ļoti lielām PEs un PA6 elastības un stiprības raksturlielumu izmaiņām. Piemēram, temperatūras pieaugums no 20 līdz 50 °C izraisīja stiprības (tecēšanas robežas) samazināšanos attiecīgi par 40 un 50%. Dažiem materiāliem mitruma plastificējošā darbība ir salīdzināma ar temperatūras efektu. Tā, pēc mitrināšanas līdz piesātināšanai PA6 elastības modulis samazinājās praktiski par 80%, temperatūras efektam nepārsniedzot 70%. VEs, PoM un PEEK ir mazāk jutīgi pret mitruma iedarbību, kaut gan arī dažiem no tiem iedarbības efekts sasniedz pat 20%. Kompozītu stieņi parādīja relatīvu izturību pret temperatūras un mitruma iedarbību. Temperatūras paaugstināšana par 95 °C OglŠK stieņiem, kā arī mitruma satura pieaugums par apmēram 1% OrgŠK stieņiem, neizraisīja ievērojamu ietekmi uz materiālu robežraksturlielumiem un noveda tikai pie elastības moduļa samazināšanās ne vairāk kā par 5%.

4.2. Temperatūras un mitruma ietekme uz viskoelastīgajām īpašībām. Analoģiju metožu pielietošana viskoelastīgās uzvedības prognozēšanai

[P14], [K7]

Temperatūras un mitruma plastificējošā iedarbība visvairāk izpaužas polimērmateriālu viskoelastīgajā uzvedībā [3]. Tika veikta materiālu īslaicīgas un ilglaicīgas šļūdes izpēte pie stiepes stacionāros temperatūras un mitruma apstākļos. Sprieguma līmenis nepārsniedza 0.6 no robežsprieguma (stiprības vai tecēšanas sprieguma), kas tika noteikts kvazistatiskos eksperimentos. Materiālu uzvedība pie šī sprieguma līmeņa, vismaz istabas apstākļos, iekļaujas lineārās viskoelastības apgabalā. Materiālu viskoelastīgās deformēšanās spējas salīdzināšanai pie temperatūras un mitruma iedarbības Tab. 4.1 ir parādīta šļūdes deformācijas relatīvā izmaiņa pēc vienas stundas izpētes attiecīgos temperatūras un mitruma apstākļos. Visievērojamākais temperatūras efekts uz šļūdes deformāciju ir novērojams VEs. Acīmredzami, tas ir saistīts ar materiāla stiklošanās temperatūras tuvumu izpētes temperatūrai.

Sorbētais mitrums, tāpat kā temperatūra, atvieglo polimēra makromolekulu segmentālu kustību. Tas izpaužas šļūdes procesa ievērojamā paātrināšanās, pieaugot vides mitrumam un attiecīgi paraugu mitruma saturam. PEs paraugiem ar dažādu mitruma saturu šļūdes līknes ir parādītas Att. 4.2. Piemēram, paraugu, kuri ilgāk par 1 stundu atradās zem slodzes 10 MPa higroskopiskajā līdzsvarā ar vidi $\varphi = 0, 77$ un 98% , šļūdes deformācijai attiecīgi ir spēkā šāda attiecība 1:2.7:3.8. Analoģisku secinājumu var izdarīt pēc Tab. 4.1 datiem: mitruma iedarbības efekts uz materiālu viskoelastīgo uzvedību ir jo ievērojamāks, jo lielāks ir sorbētā mitruma saturs materiālā. Piemēram, diviem termoplastiskiem polimēriem – PA6 un PoM, kas mitrināti vienādos apstākļos pie $\varphi = 98\%$, līdzsvara mitruma saturs bija 8.8 un 0.67%, bet šļūdes deformācija pieauga attiecīgi 12 un 5 reizes.

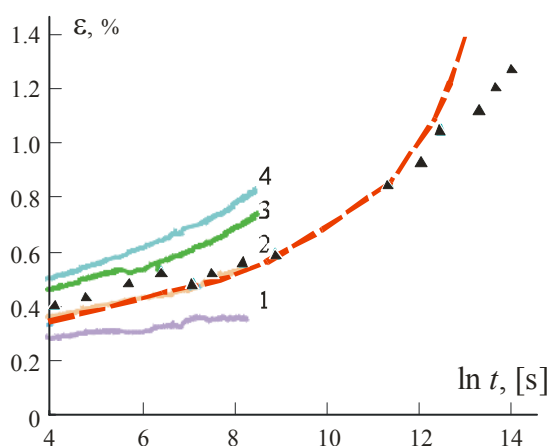
Temperatūras un slodzes paaugstināšana un mitrināšana noved pie relaksācijas procesu paātrināšanās polimērmateriālos. Šo faktu plaši pielieto materiālu ilglaicīgās šļūdes prognozēšanai ar analoģiju metožu palīdzību: temperatūras-, sprieguma-, mitruma-laika analoģiju metodēm un citām [6].

Analoģiju metožu pamatā ir pieņēmums par to, ka laiks un kāds faktors f (temperatūra T , slodze σ , mitrums w u.c.), kurš paātrina relaksācijas procesus, ir savstarpēji saistīti un ekvivalenti. Faktora f darbība noved pie relaksācijas spektra paralēlas nobīdes, ko kvantitatīvi raksturo redukcijas funkcijas koeficienti a_f . Relaksācijas spektra nobīde tiek realizēta, pārejot uz reducētiem laikiem $\tau_i' = \tau_i/a_f$ jeb

$$t' = t a_f,$$

(4.1)

kur f var būt T , σ , w , u.c. Visizplatītākā metode polimēru un PKM ilglaicīgās deformēšanās spējas prognozēšanai ir temperatūras-laika analogijas metode. Šajā gadījumā par prognozi uzskata vispārināto līkni, kas ir uzkonstruēta pēc īslaicīgu paaugstinātās temperatūrās veiktu eksperimentu datiem logaritmiskajās laika asīs un to nobīdes pie kādas bāzes temperatūras T_0 .



Att. 4.2. PEs paraugu ar dažādu mitruma saturu: $w = 0$ (1); 0.84 (2); 1.44 (3); 1.64% (4) šļūde pie $\sigma = 10$ MPa. Nepārtrauktās līnijas attēlo īslaicīgu eksperimentu datus, simboli ir ilglaicīga pārbaudes eksperimenta dati higroskopiskajā līdzsvarā ar vidi. Svītru līnija ir aprēķins pie $T = 27^\circ\text{C}$ un $w = 0.84\%$.

Tā kā sorbētā mitruma plastificējošā darbība bieži ir salīdzināma ar temperatūras darbību, daudzos gadījumos ir lietderīgi pielietot mitruma-laika analogijas metodi un ieviest mitruma redukcijas funkcijas a_w jēdzienu. Šīs metodes pielietojamība ir demonstrēta Att. 4.2 PEs šļūdes piemērā [P14]. Mitruma redukcijas funkcija noteikta pēc īslaicīgas šļūdes līkņu horizontālās nobīdes pie bāzes līknes ar $w_0 = 0\%$. Svītru līnija, kas attēlo ilglaicīgās šļūdes prognozi, aprēķināta pēc (3.1), ievērojot (4.1). Var redzēt, ka ilglaicīga pārbaudes eksperimenta dati iekļaujas aprēķinātajā līknē ar apmierinošu precizitāti.

Sprieguma-laika analogijas metodes pielietojamība polimēru ilglaicīgo īpašību prognozēšanai ir parādīta [P15] PA66 un uz tā bāzes izgatavotu nanokompozītu piemērā. Šī metode, atšķirībā no tiešās ekstrapolācijas ar pakāpes funkciju, ļauj precīzāk aprakstīt materiālu uzvedību plašā laika intervālā. Pateicoties šīs metodes fizikālajiem pamatiem, kļūst iespējamāka materiālu aproksimācijas raksturlielumu savstarpēja salīdzināšana un, tādējādi arī notiekošo procesu analizēšana.

4.3. Mitruma nelineārā ietekme ilglaicīgā šļūdē

[P18]

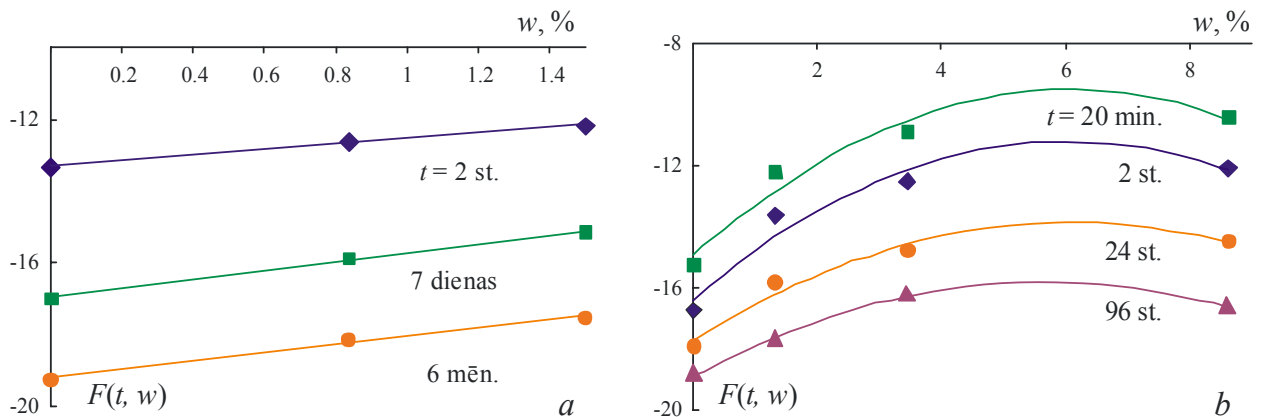
Mitruma efekta ietekmi šļūdes apstākļos tiek piedāvāts klasificēt lineārā un nelineārā [P18]. Pēc dubultas logaritmēšanas pie $k = 1$ un pārejas uz reducētu laiku ar mitruma redukcijas funkcijas $a_w(w)$ starpniecību vienādojumu (3.3) var pārrakstīt šādā veidā:

$$\ln \left[-\tau \ln \left(1 - \frac{J(t) - J_0}{A} \right) \right] = \ln a_w(w) + \ln t. \quad (4.2)$$

Vienādojuma (4.2) kreisā puse pie $\tau = 1$ un $A = 1$ ir kāda laika un mitruma satura funkcija:

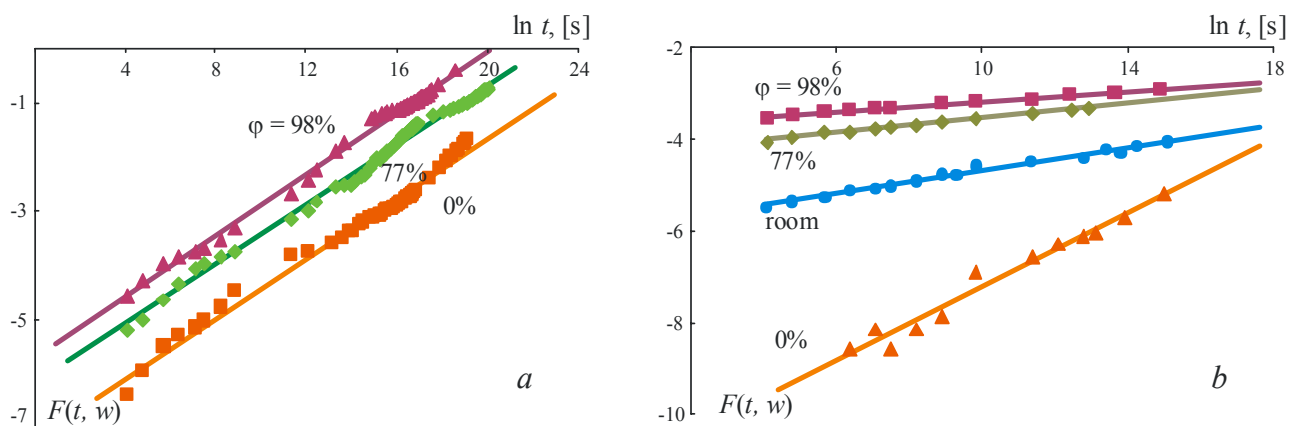
$$F(t, w) = \ln \left[-\ln(1 - J(t) + J_0) \right], \quad (4.3)$$

kuru tiek piedāvāts saukt par reducētā padevīguma funkciju. Mitruma efekta novērtēšanai, pēc analogijas ar šļūdes izohronu konstruēšanu asīs σ - ε viskoelastīgās uzvedības novērtēšanai, eksperimentālos datus ir nepieciešams attēlot $F(t, w) - w$ asīs. Kā var redzēt no (4.2) un (4.3), tas ļauj nodalīt laika faktora un mitruma efekta ietekmi. Lineāru un nelineāru $F(t, w) - w$ izohronu tipiskie piemēri ir parādīti attiecīgi Att. 4.3 PEs un PA6 gadījumiem. Šādu izohronu raksturs acīmredzot norāda uz funkcijas $\ln a_w(w)$ linearitāti vai nelinearitāti.



Att. 4.3. PEs (a) un PA6 (b) reducētā padevīguma pie šļūdes izohronas kā funkcijas no mitruma satura.

Funkcijas $\ln a_w(w)$ ticamai novērtēšanai šajā gadījumā tiek piedāvāts apskatīt eksperimentālos datus $F(t, w) - \ln t$ asīs. Kā var redzēt no Att. 4.4, šādas diagrammas ir paralēlu vai konverģējošu taisņu kopas attiecīgi lineārā vai nelineārā mitruma efekta gadījumos. Turklāt no (4.2) un (4.3) seko, ka šo taisņu parametri viennozīmīgi nosaka $\ln a_w$ koeficientus katram w .



Att. 4.4. PEs (a) un PA6 (b) reducētā padevīguma pie šļūdes diagrammas pie dažādiem mitruma apstākļiem. Simboli ir eksperimentālie dati, līnijas ir aproksimācija.

Aproksimējot diagrammas ar lineāru funkciju $F(t, w) = c \ln t + c \ln a_w$, paralēlu taisņu gadījumā koeficienti c nav atkarīgi no w , un tas nozīmē, ka koeficientus $\ln a_w$ nosaka pēc vienkāršas vertikālas nobīdes pie kādas bāzes taisnes. Konverģējošu taisņu gadījumā $c = c(w)$ un koeficientus $\ln a_w$ var viennozīmīgi noteikt pēc lineārās aproksimācijas funkcijas brīvā locekļa. Funkcija $\ln a_w(w)$ ir lineāra, kad $F(t, w) - \ln t$ ir paralēlas taisnes, un nelineāra, kad tās ir konverģējošas. Noteikts, ka PEs $\ln a_w(w) = 3.62\Delta w$ un PA6 $\ln a_w(w) = -0.23(\Delta w)^2 + 2.76\Delta w - 6.73$.

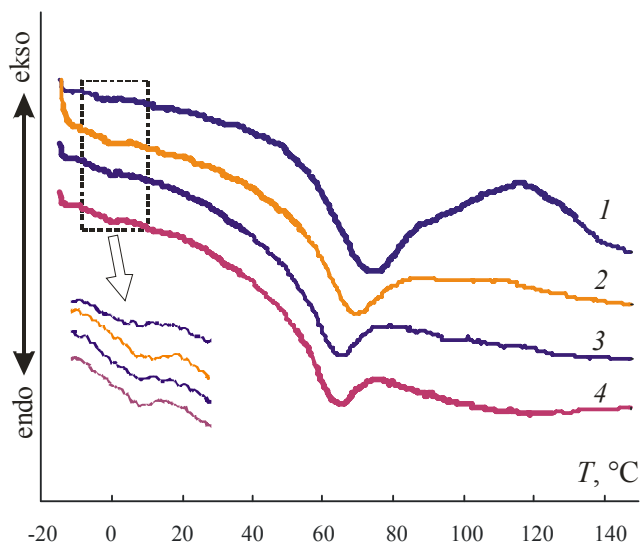
4.4. Polimēru fizikālo īpašību un struktūras izpēte

[P19], [P20]

Lai detalizēti izpētītu un novērtētu ārējo faktoru iedarbību uz materiālu īpašībām un struktūru tās dažādos līmeņos, ir nepieciešams pielietot dažādas fizikālās metodes. Savstarpēju sakarību starp termofizikālajiem raksturlielumiem un struktūras izmaiņām iegūšana ilglaicīgi iedarbojoties mehāniskajai slodzei, temperatūrai un sorbētajam mitrumam, tika veikta [P19], [P20] PEs piemērā.

Sorbētā mitruma stāvoklis PEs un enerģētiskās (entalpijas) izmaiņas, iedarbojoties siltumam un mitrumam, tika izpētītas ar diferenciālas skenējošās kalorimetrijas (DSK) metodes palīdzību [22]. Diagrammas, kas raksturo siltuma absorbciju paraugiem ar dažādu mitruma saturu, ir parādītas Att. 4.5. Izteikta eksotermiskā pīķa trūkums pie $T = 0$ °C norāda uz to, ka sorbētajam mitrumam PEs ir augsta dispersijas pakāpe un dzesējot tas nekristalizējas. Mitruma klātbūtni un tā plasticējošās darbības pakāpi raksturo endotermiskais pīķis, kas atbild par PEs pāreju no stiklveida uz augsti elastīgo stāvokli, temperatūras izvietojanos, tā lielumu un formu. No Att. 4.5 datiem var secināt, ka mitruma satura palielināšanās no 0 līdz 1.64% noved pie endotermas formas izmaiņas un stiklošanās

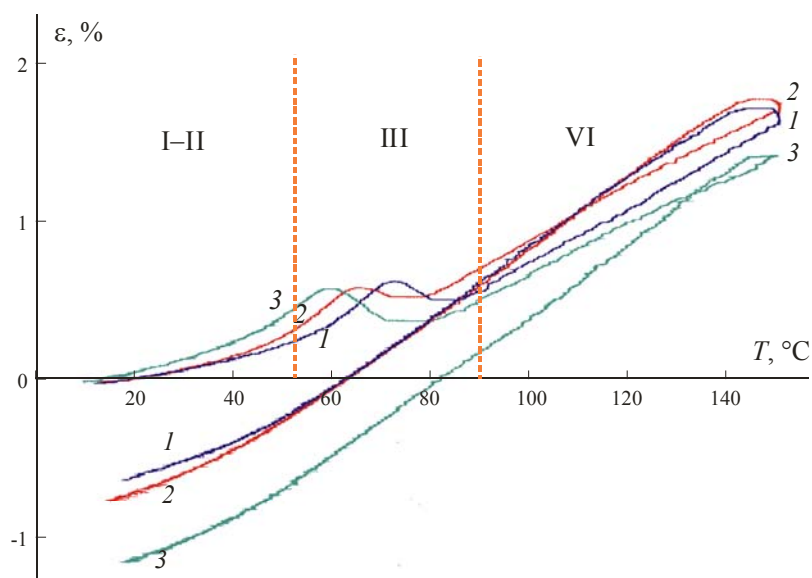
temperatūras T_g samazināšanās apmēram par 10 °C, kas liecina par relaksācijas procesu ievērojamu aktivizēšanos.



Att. 4.5. DSK diagrammas PEs paraugiem ar mitruma saturu: $w = 0$ (1); 0.84 (2); 1.44 (3) un 1.64% (4).

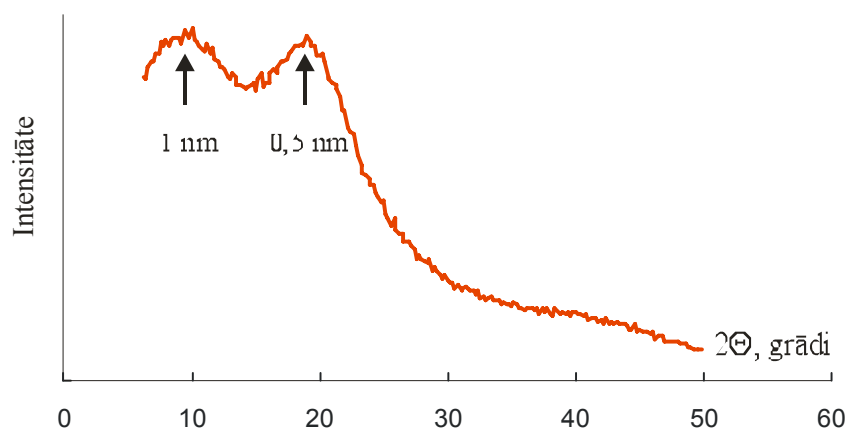
Neatgriezeniska mitruma iedarbība uz PEs struktūru tika konstatēta pēc termogravimetrijas analīzes, pētot masas zudumu kinētiku temperatūras intervālā no 20 līdz 200 °C. Noteikts, ka masas zudumu ātrums sildot ir jo lielāks, jo augstāks ir mitruma saturs paraugā. Turklāt mitrinātiem paraugiem pilnie masas zudumi ievērojami pārsniedz sorbētā mitruma daudzumu. Masas zudumus novēro arī sausiem paraugiem. Tātad ir noteikts, ka masas zudumu atkarība no sorbētā mitruma daudzuma ir saistīta ar zemmmolekulāro komponentu izdalīšanos, kas nav reaģējušas sacietējot sveķiem, kā arī izveidojušās sorbētā mitruma un polimēra makromolekulu mijiedarbības dēļ.

Dilatometriskajā izpētē mitruma plastificējošā darbība izpaužas lineārās termiskās izplešanās koeficienta (LTIK) pieaugumā. Diagrammas PEs paraugiem ar dažādu mitruma saturu ir parādītas Att. 4.6. Uz katras līknes var izdalīt četrus posmus, kas atšķiras ar paraugu termiskās izplešanās izmaiņas dinamiku. Mitruma plastificējošā darbība izpaužas I. un II. posmos, par ko liecina T_g samazināšanās vidēji par 12 °C, ka arī LTIK pieaugums praktiski divas reizes. Visievērojamākās struktūras izmaiņas notiek III. posmā, kurā notiek divi konkurējoši procesi: termiskā izplešanās un saraušanās, ko izraisa sveķu papildus sacietēšana sildīšanas dēļ. Pēc struktūrēšanas procesu beigām termiskās izplešanās raksturs ir lineārs (IV. posms). Struktūras izmaiņu neatgriezeniskums tiek novērtēts pēc temperatūras histerēzes, kas izpaužas tā, ka deformācijas atkarība no temperatūras sildot un dzesējot nesakrīt. PEs mitrinātiem paraugiem histerēze izpaužas lielākā mērā un papildus saraušanās ir divreiz augstāka nekā sausiem paraugiem.



Att. 4.6. Dilatometrijas sildīšanas un atdzesēšanas diagrammas PEs paraugiem ar mitruma saturu: $w = 0$ (1); 0.84 (2) un 1.44% (3).

Mitruma sorbcijas izraisītās PEs struktūras izmaiņas starpmolekulāro attālumu līmenī tika pētītas ar rentgena struktūranalīzes (RgA) metodes palīdzību. Paraugu rentgenogrammās, kuru tipisks piemērs ir parādīts Att. 4.7, tiek novēroti divi difūzijas maksimumi. Sausam paraugam pirmā pīķa leņķiskais izvietojums atbilst vidējām starpmolekulārajam attālumam polimērā $\chi \approx 1.23$ nm, kamēr otrā pīķa ($\chi = 0.47$ nm) klātbūtne ir saistīta ar pamatķēdes un aizvietotāju atomu izvietojumu un struktūru [23].



Att. 4.7. PEs parauga tipiska pārskata rentgenogramma.

Otrā pīķa leņķiskais izvietojums paliek praktiski nemainīgs gan sausiem, gan arī mitrinātiem sveķu paraugiem. Tai pat laikā, mitrinātiem paraugiem tika novērota pirmo pīķu leņķiskā izvietojuma nobīde un attiecīgi χ vidējās vērtības samazināšanās par 0.03 nm. Tātad, mitruma klātbūtne neietekmē pamatķēdes un aizvietotāju atomu izvietojumu un struktūru, bet ievērojami izmaina vidējo starpmolekulāro attālumu polimērā.

Mitras vides un mehāniskās slodzes summārā iedarbība tika pētīta PEs paraugiem, kas bija iepriekš deformēti šķīdē pie $\sigma = 5$ un 10 MPa, bet vēl nebija sabrukuši. Dažādiem slodzes līmeņiem tika novērota principiāla atšķirība deformēšanās raksturā, kas ir īpaši izteikta šķīdei nestacionāros apstākļos, t.i. šķīdei, vienlaicīgi notiekot mitruma sorbcijai. Pēc RgA rezultātiem tiek konstatēta vidējā starpmolekulārā attāluma palielināšanās, t.i. pirmā pīķa nobīde Att. 4.7, par $0.03 - 0.08$ nm, kas liecina par makromolekulu daļu konformācijas izmaiņu. Pie tam struktūras pārgrupēšanās ir jo ievērojamāka, jo lielāka ir pieliktās slodzes vērtība. Ilglaicīga deformēšana mitrā vidē noved pie anizotropas struktūras izveidošanās, par ko liecina rentgenogrammu atšķirība, kas uzņemtas divos savstarpēji perpendikulāros virzienos – slodzes pielikšanas virzienā un šķērsvirzienā. PEs struktūras anizotropija tika noteikta arī pēc dilatometriskās izpētes rezultātiem. Deformētu paraugu dilatogrammās, līdzīgi kā Att. 4.6, arī var izdalīt četrus posmus, kas atšķiras ar materiāla termiskās izplešanās izmaiņas dinamiku. Struktūras anizotropija izpaužas LTIK atšķirībā I.-II., kā arī III. posmos, atkarībā no mērīšanas virziena. Pie tam visievērojamākā LTIK atšķirība (gandrīz par kārtu) tiek novērota II. posmā. Tas ir saistīts ar deformāciju relaksācijas procesiem, kas tika uzkrātas polimērā šķīdes apstākļos aktivizētas, sildot paraugus augstāk par T_g . Visbūtiskākais ieguldījums dilatogrammu raksturā tiek novērots paraugiem mērīšanas virzienā, kas atbilst slodzes pielikšanas virzienam. Pieaugot temperatūrai un pēc atkārtotas sildīšanas dilatogrammu raksturs IV. posmā abos virzienos kļūst vienāds un LTIK vērtību starpība ievērojami samazinās. Tātad, pēc sasildīšanas līdz $T = 150$ °C materiāla struktūra atjaunojas un deformētu un nedeformētu paraugu struktūras atšķirības kļūst neievērojamas.

5. Secinājumi

- Eksperimentāli izpētīta dažu polimēru un vienvirziena šķiedru kompozītmateriālu mitruma un ūdens sorbcija, un ir noteikti sorbcijas raksturlielumi. Sorbcijas kinētikas aprakstīšanai izotropos materiālos izmantoti zināmie modeļi, kā arī piedāvāts aditīvs ūdens sorbcijas modelis, kurā tiek ņemta vērā zem molekulāro komponentu izskalošana.
- Iegūti un izanalizēti atrisinājumi sorbcijas uzdevumiem ar nestacionāriem robežnosacījumiem un nehomogēniem sākuma nosacījumiem, kas apraksta mitruma koncentrācijas frontes pārvietošanos reālos ekspluatācijas apstākļos. Iegūtas vispārinātas sakarības, kas raksturo sorbcijas kinētiku nestacionāros apstākļos, un ir izstrādāti kritēriji, kas ļauj salīdzināt mitruma sorbciju stacionāros un nestacionāros procesos. Parādīta iespēja modelēt atmosfēras mitruma dabiskās periodiskās izmaiņas ar pakāpjveidīga taisnstūra cikla palīdzību, kas ļauj ievērojami vienkāršot eksperimenta veikšanu laboratorijas apstākļos un ar pietiekamu precizitāti prognozēt sorbcijas līkņu raksturu un mitruma satura vērtības. Šo risinājumu aprobācija veikta PEs piemērā. Materiāla sorbcijas raksturlielumi, kas tika iegūti eksperimentāli stacionāros ārējos apstākļos, ļāva aprakstīt mitruma sorbciju atmosfērā ar nestacionāru mitrumu.
- OglŠK un OrgŠK kompozīta stieņiem eksperimentāli konstatēta augsta sorbcijas procesa anizotropija un noteikti difūzijas raksturlielumi. Piedāvāts kvazitrīsfasu modelis OglŠK stieņu mitruma sorbcijas kinētikas precīzākai aprakstīšanai, kas ļauj ievērot starp šķiedru un matricu esošā robežslāņa ietekmi. Iegūts atrisinājums uzdevumam par mitruma koncentrācijas frontes izplatīšanos no momentāna avota, kas ļauj novērtēt anizotropijas efektu vienvirziena šķiedru kompozītos.
- Izpētīta dažu polimēru un PKM viskoelastīgā uzvedība šļūdē. Lineāri viskoelastīgās uzvedības aprakstīšanai pielietota Bolcmana-Voltera teorija, bet nelineārie efekti ievērtēti, izmantojot gan kubisko modeli, gan sprieguma-laika analogiju, gan pakāpes funkciju, kuras parametri ir atkarīgi no sprieguma. Parādīta modeļu efektivitātes paātrinātas novērtēšanas iespēja pēc šļūdes eksperimentu rezultātiem ar pakāpjveidīgu sloģošanu.
- Vispārināta LVE robežu noteikšanas metodika pēc kvazistatisku un šļūdes eksperimentu rezultātiem. Enerģētiskā pieeja aprobēta ar dažu termoreaktīvo un termoplastisko polimēru piemēriem. Noskaidrots, ka LVE robeža pēc enerģijas izslēdz laika atkarību un ir vienāda dažādiem izpētes veidiem. Tā nav atkarīga arī no temperatūras un mitruma iedarbības. Ir noteiktas materiālu enerģētiskās robežas un parādīts, ka ticami novērtēt LVE teorijas pielietojamības apgabalu plašos spriegumu un deformāciju intervālos.

- Piedāvāta metodika, ka novērtēt mitruma iedarbības raksturu uz materiālu viskoelastīgo uzvedību. Ieviesta reducētā padevīguma funkcija šķūdē, kas ļauj noteikt mitruma redukcijas funkciju pēc vienkāršākas un viennozīmīgākas metodes pēc paralēlu taišņu nobīdes. Metodikas aprobācija mitruma lineārās un nelineārās iedarbības gadījumos veikta attiecīgi ar PEs un PA6 piemēriem.
- Izpētīta sorbētā mitruma ietekme uz materiālu struktūru un fizikālajiem raksturlielumiem. Ar DSK, dilatometrijas un RgA metožu palīdzību noskaidrots, ka sorbētais mitrums ievērojami izmaina PEs struktūru un termofizikālos raksturlielumus, palielina LTIK, pazemina stiklošanās temperatūru un samazina starpmolekulāro attālumu. Konstatēta arī anizotropas struktūras izveidošanās materiālā pēc tā ilglaicīgas deformēšanas mitrā vidē. Noteikts, ka anizotropijas pakāpe šķūdē, kas notiek vienlaicīgi ar mitruma sorbciju, ir ievērojami augstāka nekā šķūdē higroskopiskā līdzsvara apstākļos.

6. Literatūras saraksts

1. Springer G. S., Environmental effects on composite materials. Vol. 3, Technomic Publ. Co., Lancaster (1988).
2. Weitsman Y., "Effects of fluids on polymeric composites - a review," in: Comprehensive Composite Materials. Vol. 2, Elsevier Sci. Ltd. (2000), p. 369-401.
3. Brinson L. C., Gates T. S., "Viscoelasticity and ageing of polymer matrix composites," in: Comprehensive Composite Materials. Vol. 2, Elsevier Sci. Ltd. (2000), p. 333-368.
4. Malmeister A. K., Tamuzh V. P., Teters G. A., Resistance of polymeric and composite materials [in Russian]. III ed., Zinatne, Riga (1980).
5. Ward I. M., Mechanical properties of solid polymers. Willey-Interscience, London, New York, Sidney, Toronto (1983).
6. Urzhumtsev Yu. S., Maksimov R. D., Prediction of the deformability of polymer materials [in Russian]. Zinatne, Riga (1975).
7. Ferry J., Viscoelastic properties of polymers. Willey, New York (1961).
8. Findley W. N., Lai J. S., Onaran K., Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials. Dover Publications, New York (1989).
9. Bertilsson H., Jansson J.-F., "The limits of linear viscoelasticity in poly(methyl methacrylate) and poly(ethyl methacrylate)," Journal of Applied Polymer Science, 19, p. 1971-1978 (1975).
10. Crank J., The mathematics of diffusion. Oxford (1956).
11. Carter H. G., Kibler K. G., "Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins," Journal of Composite Materials, 12, p. 118-130 (1978).
12. Jacobs P. M., Jones F. R., "Diffusion of moisture into two-phase polymers. Part 1: The development of an analytical model and its application to styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer," Journal of Material Science, 24, p. 2331-2336 (1989).
13. Xiao G. Z. and Shanahan M. E. R., "Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing," Polymer, 39, p. 3253-3260 (1998).
14. Chamis C., "Simplified composite micromechanics equations for hygral, thermal, and mechanical properties," SAMPE Quarterly, p. 14-23 (April 1984).
15. Christensen R. M., Mechanics of composite materials. A Willey-Interscience Publication John Willey & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1979).

16. Efimova V., Maksimov R., "Comparative analysis of the temperature-time dependence of deformational properties of polyvinylchloride in linear and nonlinear regions of viscoelasticity," *Polymer Mechanics*, 13/2, p. 196-213 (1977).
17. Foux A., Bruller S., "Limit of linear viscoelastic behaviour. An energy criterion," in: *Proc.1971 Int. Conf. Mech. Behav. Mater*, Kyoto (1972), p. 237-244.
18. Bruller O. S., Smidt H. H., "On the linear viscoelastic limit of polymers—exemplified on poly(methyl methacrylate)," *Polymer Engineering and Science*, 19/12, p. 883-887 (1979).
19. Reiner M., *The lectures on theoretical rheology*. North-Holland publishing company, Amsterdam (1960).
20. Bruller O. S., "Energy-related failure criteria of thermoplastics," *Polymer Engineering and Science*, 21/3, p. 145-150 (1981).
21. Brinson H. F., "Matrix dominated time dependent failure predictions in polymer matrix composites," *Composite Structures*, 47, p. 445-456 (1999).
22. Bershtein V. A., Egorov V. M., *Differential scanning calorimetry in physical chemistry of polymers [in Russian]*, Leningrad (1990).
23. Wunderlich B., *Macromolecular physics*. Vol. 1 Academic Press, New York and London (1973).

7. Promocijas darbā iekļauto publikāciju saraksts

7.1. Publikācijas žurnālos un rakstu krājumos

[P11] Plushchik² O. A., Aniskevich A. N., “Diffusion moisture sorption by an isotropic polymer material in atmosphere with stationary and nonstationary humidity,” *Mechanics of Composite Materials*, 38, No. 2, p. 149-162 (2002).

[P12] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Moisture sorption and swelling of polyester resin [in Russian],” *Materials, technologies, instruments*, Vol. 6, No.1, p. 49-53 (2001).

[P13] Starkova O., Aniskevich A., “Modeling of moisture sorption by CFRP rebars with vinylester matrix,” *Advanced Composite Letters*, 13, No. 6, p. 283-289 (2004).

[P14] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Effects of temperature and moisture on the mechanical properties of polyester resin in tension,” *Mechanics of Composite Materials*, 36, No. 3, p. 233-240 (2000).

[P15] Starkova O., Yang Jing-Lei, Zhang Zhong, “Application of time-stress superposition to nonlinear creep of polyamide 66 filled with nanoparticles of various sizes”. Accepted to the journal of *Composite Science and Technology*, March 2007.

[P16] Starkova O., Aniskevich A., “Limits of linear viscoelastic behavior of polymers”. Submitted to the journal of *Mechanics of Time-dependent Materials*, December 2006.

[P17] Aiello M. A., Leone M., Aniskevich A., Starkova O., “Moisture effects on elastic and viscoelastic properties of CFRP rebars and vinylester binder,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18, No. 5, p. 686-691 (2006).

[P18] Jansons J., Starkova O., Aniskevich A., “Nonlinear moisture effects on long-term creep at stationary and nonstationary conditions,” *Science and Engineering of Composite Materials*, 12, No. 1-2, p. 125-130 (2005).

[P19] Aniskevich A. N., Plushchik O., Maskavs M., “Aging of polyester resin under moisture action,” in: G.E. Zaikov, A.L. Bouchachenko and V.B. Ivanov (eds.), *Polymer aging at the cutting edge*, ISBN:1-59033-444-2, Nova Science Publishers, p. 1-10 (2002).

[P20] Faitel'son E. A., Korkhov V. P., Aniskevich A. N., Starkova O. A., “Effects of moisture and stresses on the structure and properties of polyester resin,” *Mechanics of Composite Materials*, 40, No. 1, p. 57-66 (2004).

² Autora uzvārds *Pluschik* 2003. g. tika mainīts uz *Starkova*.

7.2. Konferenču materiāli (Proceedings)

[K7] Starkova O., Aniskevich A., Aiello M. A., “Moisture effect on elastic and viscoelastic properties of Arapree rods and vinylester matrix,” in: Proc. of the Third International Conference on Composites in Construction CCC 2005. Lyon, France, Vol. 2, p. 741-748 (2005).

[K8] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Experimental investigation and analysis of non-linear creep of different thermoplastic and thermosetting polymers,” in: Proc. of the First International Conference on Innovative Materials and Technologies for Construction and Restoration. Lecce, Italy, Vol. 1, p. 313-326 (2004).

[K9] Starkova O., Jansons J., Aniskevich A., “Energy limit of linear viscoelastic behavior of polymers,” in: Proc. of 12th European Conference on Composite Materials. Biarritz, France, CD (2006).

[K10] Aiello M. A., Frigione M., Leone M., Aniskevich A. N., Plushchik O. A., “Effect of temperature on mechanical performances of CFRP rebars,” in: Proc. of the 24th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering. Paris, France, p. 239-249 (2003).

[K11] Starkova O., “Deformability and Durability of CFRP Rebars and Components under Moisture and Temperature Action,” in: Proc. of 11th European Conference on Composite Materials. Rhodes, Greece, CD, (2004).

[K12] Aniskevich A., Jansons J., Starkova O., “Effect of Temperature on Nonlinear Creep of Some Thermoplasts,” in: Proc. of 11th European Conference on Composite Materials. Rhodes, Greece, CD, (2004).

8. Konferenču referātu tēzes

[T1] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Effect of temperature and moisture on the mechanical properties of polyester resin in tension,” Eleventh International Conference Mechanics of Composite Materials “MCM-2000”. Riga, Latvia. June 11-15, 2000. LU PMI, Riga, p. 160.

[T2] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., “Moisture sorption and swelling of polyester resin,” International Scientific Conference “Polymer Composites POLYCOM- 2000”. Gomel, Republic Belarus. September 12-13, 2000. MPRI NASB, Gomel, p. 15-16.

[T3] Aniskevich A. N., Plushchik O. A., “Creep of polyester resin under moisture and temperature action,” International Scientific Conference “Polymer Composites POLYCOM- 2000”. Gomel, Republic Belarus. September 12-13, 2000. MPRI NASB, Gomel, p. 15

- [T4] Aniskevich A. N., Plushchik O., Maskavs M., "Aging of polyester resin under moisture action," IXth conference on destruction and stabilization of polymers. Moscow, Russia. April 16-20, 2001. Ciba, Moscow, p. 15-16.
- [T5] Aiello M. A., Frigione M., Leone M., Aniskevich A., and Plushchik O., "Effects of environmental conditions on mechanical behaviour of fiber reinforced polymer reinforcement: experimental investigation," Twelfth International Conference Mechanics of Composite Materials "MCM-2002". Riga, Latvia. June 9-13, 2002. LU PMI, Riga, p. 5.
- [T6] Aniskevich A. N., Faitelson E. A., Korkhov V. P., Plushchik O. A. "Structural changes in a polyester resin under the action of moisture and a mechanical load," Twelfth International Conference Mechanics of Composite Materials, "MCM-2002". Riga, Latvia. June 9-13, 2002. LU PMI, Riga, p. 13.
- [T7] Aiello M. A., Frigione M., Leone M., Aniskevich A. N., Plushchik O. A., "Effect of temperature on mechanical performances of CFRP rebars," 24th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering. Paris, France, April 1-3, 2003. SAMPE, Paris, 2003.
- [T8] Plushchik O., Aniskevich A., "Moisture effect on nonlinear viscoelastic behavior of polyoxymethylene," IVth International Scientific Conference "Polymer Composites, Coatings, and Films POLYCOM- 2003". Gomel, Republic Belarus. June 22-24, 2003. MPRI NASB, Gomel, p. 162.
- [T9] Aniskevich A., Plushchik O., "Anisotropy of moisture sorption in monotropic composites," IVth International Scientific Conference "Polymer Composites, Coatings, and Films POLYCOM-2003". Gomel, Republic Belarus. June 22-24, 2003. MPRI NASB, Gomel, p. 44.
- [T10] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., "Long-term moisture and water uptake in some polymers," Baltic Polymer Symposium. Jurmala, Latvia. September 17-19, 2003. RTU, Riga, p. 104.
- [T11] Plushchik O. A., Aniskevich A. N., "Experimental investigation and analysis of non-linear creep of different thermoplastic and thermosetting polymers," First International Conference on "Innovative Materials and Technologies for Construction and Restoration - IMTCR04". Lecce, Italy. June 6-9, 2004.
- [T12] Aiello M. A., Leone M., Aniskevich A. N., Plushchik O. A., "Moisture effects on elastic and viscoelastic properties of CFRP rebars and vinyl ester binder," First International Conference on "Innovative Materials and Technologies for Construction and Restoration - IMTCR04". Lecce, Italy. June 6-9, 2004.

- [T13] Jansons J., Starkova O., Aniskevich A., “Nonlinear moisture effects on long-term creep at stationary and nonstationary conditions,” Durability of Composite Systems “DURACOSYS” Riga, Latvia, May 12-15, 2004.
- [T14] Aniskevich A., Jansons J., Starkova O., “Comparative analysis of linear and nonlinear creep of some thermoplastic and thermosetting polymers,” 13th International Conference “Mechanics of Composite Materials MCM-2004”. Riga, Latvia, May 16-20, 2004. LU PMI, Riga, p.16.
- [T15] Viderker A., Starkova O., Aniskevich A., “Estimation of the moisture effect on the yield and elastic properties of thermosetting polymers by their microhardness,” 13th International Conference “Mechanics of Composite Materials MCM-2004”. Riga, Latvia, May 16-20, 2004. LU PMI, Riga, p. 194.
- [T16] Starkova O., “Deformability and durability of CFRP rebars and components under moisture and temperature action,” 11th European Conference on Composite Materials ECCM-11. May 31-June 3, 2004, Rhodes, Greece. ESCM, Athens, II Vol., p. 454-455.
- [T17] Aniskevich A., Jansons J., Starkova O., “Effect of temperature on nonlinear creep of some thermoplasts,” 11th European Conference on Composite Materials ECCM-11. May 31 - June 3, 2004, Rhodes, Greece. ESCM, Athens, II Vol., p. 384-385.
- [T18] Starkova O., Grosjean F., Aniskevich A., “Viscoelastic behavior of nylon in a region of glass-to-rubber transition under moisture action,” Baltic Polymer Symposium. Kaunas, Lithuania. November 24-25, 2004. Kaunas University of Technology, p. 92.
- [T19] Aniskevich A., Starkova O., “Modeling of moisture sorption by unidirectional fibre reinforced composites in stationary and nonstationary conditions,” Baltic Polymer Symposium. Kaunas, Lithuania. November 24-25, 2004. Kaunas University of Technology, p. 35.
- [T20] Starkova O., Jansons J., Aniskevich A., “Energy approach for evaluation of a limit of linear viscoelastic behavior of polymers and its shift under action of external factors,” Finno-Ugric international conference of mechanics with ESI group symposium FUDoM 05. Rackeve (Budapest), Hungary. 29 May - 4 June, 2005.
- [T21] Starkova O., Aniskevich A., Aiello M., “Moisture effect on elastic and viscoelastic properties of Arapree rods and vinylester matrix,” Third International Conference “Composites and Construction CCC2005”. July 11-13, Lyon, France.
- [T22] Starkova O., Yang Jing-Lei, Zhang Zhong, “Modeling of long-term creep of polyamide 66 filled with various size nanoparticles,” 14th International Conference “Mechanics of Composite Materials MCM-2004”. Riga, Latvia, May 29 – June 2, 2006. LU PMI, Riga, p. 194-195.

[T23] Starkova O., Jansons J., Aniskevich A., “Energy limit of linear viscoelastic behavior of polymers,” 12th European Conference on Composite Materials (ECCM-12). Aug.29 – Sept. 1, 2006 Biarritz, France. ESCM, p. 212.

[T24] Starkova O., Yang Jing-Lei, Zhang Zhong, “Deformability of PA66 based nanocomposites under various loading, temperature, and moisture conditions,” Baltic Polymer Symposium. Birini, Latvia. September 20-22, 2006, RTU, Riga, p. 60.

Publikācija 1

Publikācija 2

Publikācija 3

Publikācija 4

Publikācija 5

Publikācija 6

Publikācija 7

Publikācija 8

Publikācija 9

Publikācija 10

Konferences materiāls 1

Konferences materiāls 2

Konferences materiāls 3

Konferences materiāls 4

Konferences materiāls 5

Konferences materiāls 6