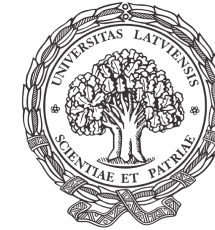


LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919



Tatjana Glaskova

Promocijas darba kopsavilkums

**POLIMĒRU NANOKOMPOZĪTMATERIĀLU
TERMOFIZIKĀLO UN MEHĀNISKO
ĪPAŠĪBU EKSPERIMENTĀLĀ IZPĒTE
UN MODELĒŠANA**

ISBN 978-9984-45-342-2



9 789984 453422 >

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai inženierzinātnēs
Apakšnozare: polimēru un kompozītmateriālu mehānika

Rīga, 2011

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Tatjana Glaskova

Promocijas darba kopsavilkums

POLIMĒRU NANOKOMPOZĪTMATERIĀLU TERMOFIZIKĀLO
UN MEHĀNISKO ĪPAŠĪBU EKSPERIMENTĀLĀ IZPĒTE
UN MODELĒŠANA

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai inženierzinātnēs

Apakšnozare: polimēru un kompozītmateriālu mehānika

Zinātniskais vadītājs:

Dr. Sc. Ing. Andrejs Aņiskevičs

Polimēru mehānikas institūts

Latvijas Universitāte

Rīga, 2011



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē».

Promocijas darba veids: zinātnisku publikāciju kopa.

Zinātniskais vadītājs: *Dr. Sc. Ing. Andrejs Aņiskevičs*, LU Polimēru mehānikas institūts.

Darba recenzenti:

1. *Prof. Dr. Habil. Sc. Ing. Roberts Maksimovs*, LU Polimēru mehānikas institūts;
2. *Dr. Phys. Sandris Lācis*, Latvijas Universitāte;
3. *Prof. Dr. Sc. Ing. George Papanicolaou*, Patrasas Universitāte, Grieķija.

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātē Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2011. g. 20. maijā, plkst. 15:00, LU Polimēru mehānikas institūtā, 314. telpā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Rīgā, Kalpaka bulv. 4) un Latvijas Universitātes Akadēmiskajā bibliotēkā (Rīgā, Rūpniecības ielā 10).

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares speciālās promocijas padomes priekšsēdētājs: *Prof. Dr. Habil. Phys. Andrejs Cēbers*.

©Latvijas Universitāte, 2011
©Tatjana Glaskova, 2011

ISBN 978-9984-45-342-2

Anotācija

Promocijas darbā ir apkopoti mehānisko un termofizikālo īpašību kompleksa pētījuma rezultāti epoksīda bāzes nanokompozītmateriāliem. Tie ir izklāstīti zinātnisku rakstu kopas veidā.

Polimēri un kompozīti parasti ir pakļauti ārējo faktoru (temperatūra, mitrums, mehāniskās slodze utt.) ietekmei, kas izraisa laikā atkarīgo struktūras un īpašību maiņu, fizikālo un ķīmisko pārvērtību dēļ. Tādējādi, prognozējot kompozītmateriālu mehāniskās un termofizikālās īpašības, ir jāņem vērā pētījumu rezultāti par polimēra sveķu struktūras un īpašību atkarību no laika, ārējo faktoru iedarbībā.

Darba mērķis ir noteikt mitruma absorbcijas īpatnības un novērtēt absorbētā mitruma ietekmi uz mehāniskajām un termofizikālajām īpašībām epoksīda bāzes nanokompozītmateriāliem.

Šajā nolūkā vispirms eksperimentāli ir pētīta epoksīda saistvielu un to bāzes kompozītu mitruma absorbcijas kinētika plašā mitruma intervālā. Mitruma absorbcijas kinētikas raksturošanai ir veikta zināmo sorbcijas modeļu salīdzinošā analīze un analizētas to atbilstības īpatnības. Piedāvāts modelis, kas ņem vērā starpfāzes ietekmi, pamatojoties uz rezultātiem, kas iegūti nanokompozīta līdzsvara mitruma daudzumam. Pieņemts, ka šī slāņa blīvums ir zemāks nekā polimēra blīvums sakarā ar polimēra ķēžu savstarpējas sasaistes atšķirību. Pierādīts, ka pildvielas daudzuma un, sekojoši, starpfāzes palielināšanās nosaka lielāku mitruma absorbciju kompozītmateriālos.

Epoksīdsveķu relatīvi augstā mitruma absorbcija izraisa to struktūras un īpašību izmaiņas laikā, kas noved pie kompozītu elastības īpašību pasliktināšanās. Kompozītmateriālu elastības raksturlielumi ir eksperimentāli pētīti un aprakstīti, izmantojot mikromehāniskos modeļus. Pierādīts, ka kompozītmateriālos polimēru sveķu elastības modulis ir atkarīgs no pildvielas satura un samazinās, pieaugot mitruma daudzumam. Ir sniegta pildvielas daļiņu morfoloģisko īpatnību (slāņveida struktūra un starpfāzes veidošanās) ievērošana kompozītmateriālā, un to ietekme uz kompozīta elastības raksturlielumiem.

Epoksīda sveķu un epoksīda sveķu-māla nanokompozīta viskoelastīgā uzvedība ir analizēta pēc ilgtermiņa mitruma ietekmes. Termomehāniskās analīzes pielietošana ļauj noteikt pamata likumsakarības nanokompozīta stiklošanās temperatūrai ar dažādu pildvielas saturu un pie dažādiem mitruma daudzumiem. Eksperimentāli iegūtās nanokompozīta šķūdes un atslodzes līkņu saimes pie dažādām pildvielas un mitruma satura vērtībām ir aproksimētas, izmantojot Bolcmaņa-Volterra lineāro integrālo vienādojumu, ņemot vērā mitruma-laika analogijas principu. Pierādīts, ka mitruma-laika redukcijas funkcija korelē ar nanokompozīta paraugu tecēšanas robežu un tilpuma izmaiņām atkarībā no mitruma, kas norāda uz

nanokompozītmateriālu deformācijas viskoelastīgo raksturu, ko apstiprina termomehāniskās analīzes rezultāti.

Promocijas darba galvenie rezultāti ir publicēti 6 zinātniskajos rakstos [P] un 3 konferences krājumos [C], kā arī ir apspriesti 12 ziņojumos starptautiskajās konferencēs (konferenču tēzes nav iekļautas promocijas darbā).

Pētījumi ir veikti Latvijas Universitātes Polimēru mehānikas institūtā 2003.-2010. gadu periodā.

Saturs

Anotācija	3
1. Ievads, darba mērķis, un uzdevumi	6
2. Pārskats par pašreizējām zinātniskajām atziņām epoksīda saistvielu un epoksīda bāzes-nanomāla kompozītu mehānisko un termofizikālo īpašību izpētē	9
3. Pārskats par darbā izmantojamiem materiāliem un metodēm	12
4. Mitruma absorbcijas modelēšana kompozītmateriāliem	13
4.1. Sorbcijas modeļu pielietošana epoksīda sveķu mitruma absorbcijas kinētikas aprakstīšanai	13
4.2. Epoksīda bāzes nanokompozīta mitruma absorbcija	18
5. Epoksīda bāzes kompozītmateriālu mehānisko īpašību raksturošana	23
5.1. Stiprības un elastības īpašības	23
5.2. NK elastības īpašību modelēšana, ievērojot MMT māla slāņaino struktūru	25
5.3. NK elastības īpašību modelēšana, ievērojot starpfāzes veidošanos	31
6. Epoksīda bāzes nanokompozīta viskoelastīgās īpašības	35
7. Epoksīda bāzes NK termofizikālās īpašības un struktūras izmaiņas pie mitrināšanas	41
8. Darba galvenie rezultāti, praktiskā nozīme, un zinātniskā novitāte	47
9. Atsauces	50
10. Publikāciju un konferenču materiālu saraksts	52
10.1. Promocijas darbā iekļautās publikācijas žurnālos	52
10.2. Promocijas darbā iekļautie konferenču materiāli (conference proceedings)	52
10.3. Konferenču tēzes	52
11. Dalība pētniecisko projektu realizācijā	53
Pateicības	54

1. Ievads, darba mērķis, un uzdevumi

Atzīts, ka visas cilvēces attīstības vēsture ir saistīta ar dažādu veidu kompozītmateriālu (KM) izgudrošanu, kas kļuva par tehnikas un civilizācijas attīstības stimulu. Pirmie ķieģeļi un keramika, kas ir parādījušies apm. 5000 gadu pirms mūsu ēras, tika pastiprināti ar akmeņiem vai salmiem. Senie podnieki savos produktos regulēja pat porainību. Pirmā gadu tūkstoša sākumā romieši izgudroja betonu, kas lielā mērā ietekmēja būvniecības un civilizācijas attīstību.

Pašlaik ir novērojama strauja zinātnes un tehnikas attīstība. Šai mūsdienu tehnikas attīstībai ir nepieciešami jauni materiāli ar uzlabotām īpašībām. Proti, ir vajadzīgi materiāli ar augstu ilgziturbību, cietību, izturību pret siltumu, koroziju utt., kā arī šo īpašību kombinācijas. Galvenās polimēru kompozītu priekšrocības, salīdzinot ar tradicionālajiem materiālu veidiem (metāliem, keramiku, koksi u.c.), ir unikālā īpašību (stiprības, elastības, trieciena, reoloģisko, adhēzijas, elektrisko, berzes, termofizikālo u.c.) kombinācija, kā arī iespēja kontrolēt materiāla īpašības, mainot sastāvu un ražošanas apstākļus.

Epoksīdsveķu mitruma absorbcija noved pie to laikā atkarīgās struktūras izmaiņām un, sekojoši, pie to īpašību pasliktināšanās. Lai samazinātu šo negatīvo mitruma ietekmi uz polimēru kompozītu funkcionālām, struktūras un mehāniskajām īpašībām, zinātnē un rūpniecībā liela uzmanība ir pievērsta polimēra-slāņainā silikāta nanokompozītmateriāliem (NK). Polimēra NK ietver dažāda veida saistvielas (termoplastus, termoreaktīvās saistvielas un elastomērus), pildītas ar nelielu daudzumu (mazāk nekā 6% pēc masas) nano-izmēra (mazāk nekā 100 nm vismaz vienā dimensijā) daļiņām. Viena no vispievilcīgākajām un nodēvētākajām īpašībām, kas nav pilnībā izpētīta līdz šim brīdim, ir materiālu lieliskā barjeras spēja ar ievērojami samazinātu mitruma un gāzu caurlaidību. Šī nosacījuma izpildei ir nepieciešams, lai silikātu plāksnītes ar lielu malu (garuma pret biezumu) attiecību tiktu sadalītas individuālās daļiņās un tad homogēni novietotas polimēru saistvielā [1]. Pilnīgā māla nanodaļiņu dispersitāte polimērā optimizē iespējamo pastiprinošo elementu skaitu slodzes izturēšanai un plaisāšanas samazināšanai. Māla milzīgās īpatnējās virsmas ($S \approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$) un polimēra saistvielas sasaiste veicina sprieguma pārneši pastiprinājuma fāzei, rezultātā novedot pie stiprības un stingrības uzlabojumiem [2].

Viena no spilgtākajām silikāta nanopildvielām ir montmorillonīts (MMT). Tas pieder pie minerālvielu fillosilikātu (no grieķu valodas *phylon*: lapa, un no latīņu valodas *silic*: krams) grupas, kas parasti veido mikroskopiskus kristālus. MMT, smektītu ģimenes elements ir 2:1 māls, kas nozīmē, ka to struktūru veido 2 četrskaldņu slāņi ar iespraustu starp tiem centrālo astoņskaldņu slāni. Daļiņām ir apaļa plāksņu forma ar vidējo biezumu viens nanometrs un diametru aptuveni viens mikrometrs. Pateicoties MMT nanodaļiņu, ar augstu garuma pret biezumu attiecību (turpmāk malu attiecību), sadalīšanai polimēru saistvielā, iegūtā sistēma var

efektīvi darboties kā kompozīts ar anizotropām īpašībām. NK pievilcīgie raksturlielumi noder dažādos rūpnieciskos pielietojumos: automobiļu rūpniecībā (gāzes tvertnes, bamperi, iekšējie un ārējie paneļi), būvniecībā (ēkas daļas un celtniecības paneļi), aviācijas rūpniecībā (liesmas aizturēšanas paneļi un komponenti ar augstām mehāniskajām īpašībām), elektrības un elektronikas pielietojumos (elektriskie komponenti un iespaidshēmu plates), pārtikas iepakojumu (taras un iesaiņojuma plēves) ražošanā [3, 4]. Polimēru KM ražošana un to īpašību izpēte pieder pie materiālzinātnes nozares. Tā ir viena no prioritārajām zinātnes nozarēm Latvijā ("Inovācijas materiāli un tehnoloģijas (nanostrukturētie daudzfunkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas)") un pasaulē.

Plaši izmantotie kompozīta saistvielas epoksīda sveķi ir ļoti pievilcīgi, ņemot vērā to augsto stiprību un stingumu, augsto siltuma pretestību, zemo gaistāmību, šļūdi un rukumu, labu adhēziju ar metālu un keramiku. Tomēr epoksīda sveķu liels trūkums ir mitruma absorbcija, kas pasliktina kompozītu funkcionālās, struktūras un mehāniskās īpašības [5, 6].

Ir svarīgi izpētīt NK mehāniskās, termiskās un barjeras īpašības un novērtēt to noturību pret vides faktoru iedarbību. Polimēra NK uzlabotā noturība varētu paplašināt to pielietošanas iespējas tehnikā un būvniecībā.

Polimēru struktūras un īpašību izmaiņas laikā, ārējo faktoru (temperatūra, mitrums, slodze, u.c.) iedarbībā, fizikālo un ķīmisko pārvērtību dēļ, izraisa izmaiņas KM struktūrā un īpašībās. Lai prognozētu cik lielā mērā izmainās KM struktūra un īpašības, ir jāizmanto pētījumu rezultāti polimēru struktūrai un īpašībām, kas savukārt ir atkarīgi no laika.

Parasti polimēru sveķu KM ir nehomogēna struktūra, veidojot starpfāzi ar noteiktu robežu netālu no pildvielas daļiņām. Starpfāzes blīvums var būt lielāks vai mazāks par polimēra blīvumu, sašūšanas un porainības pakāpes atšķirības dēļ. Tādējādi, pildvielas daļiņu morfoloģiskās īpatnības (slāņveida struktūra un starpfāzes veidošanās tuvu daļiņas robežai) var ietekmēt kompozīta īpašības: elastības un stiprības īpašības, mitruma absorbcijas kinētiku, izplešanās un sabrukuma raksturu.

Šī darba mērķis ir noteikt epoksīda sveķu un epoksīda sveķu - māla NK mitruma absorbcijas īpatnības un novērtēt absorbētā mitruma ietekmi uz NK mehāniskajām un termofizikālajām īpašībām.

Šim nolūkam ir izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

1. Noskaidrot eksperimentālās likumsakarības un modelēt epoksīda saistvielu un epoksīda-māla NK mitruma absorbcijas kinētiku plašā mitruma diapazonā;
2. Noteikt mitruma ietekmi uz epoksīda-māla NK un tā sastāvdaļu deformējamību, aprakstīt NK mehāniskās īpašības ar analītiskiem modeļiem, ņemot vērā pildvielas daļiņu

morfoloģiskās īpatnības, kā arī novērtēt mitruma ietekmi uz NK deformējamību, iekļaujot NK sastāvā silikāta nanodaļiņas;

3. Prognozēt ilgtermiņa šļūdi pētāmajiem materiāliem, izmantojot mitruma-laika analogijas metodi, novērtēt retardācijas laika spektra un redukcijas funkcijas izmaiņas polimēram, iekļaujot sastāvā silikāta nanodaļiņas;

4. Noteikt termofizikālo un mehānisko īpašību sasaisti epoksīda-māla NK, tām absorbējot mitrumu, ar izmaiņām struktūrā, deformēšanās procesā pie dažādām slodzes un temperatūras eksperimentālajām shēmām.

2. Pārskats par pašreizējām zinātniskajām atziņām epoksīda saistvielu un epoksīda bāzes-nanomāla kompozītu mehānisko un termofizikālo īpašību izpētē

Polimēru kompozītmateriāli ir bieži pakļauti mitruma ietekmei. Ūdens molekulas, kā arī zemmolekulārās vielas, spēj pārvietoties polimēra saistvielā un mainīt tās fizikālās īpašības. Galvenie parametri, kas nosaka mitruma absorbcijas mehānismu, ir polimēru ķīmiskais sastāvs un mikrostruktūra.

Epoksīda sveķu un to bāzes kompozītu mitruma absorbcija ir pietiekami labi izpēta. Piedāvāti dažādi modeļi ūdens sorbcijas kinētikas aprakstīšanai [7-9]. Pieņemts, ka epoksīda sveķu mitruma absorbcija notiek difūzijas dēļ, saskaņā ar Fika (*Adolf Eugen Fick*) likumu [7, 10]. Šis modelis, kurš ir labi piemērots mitruma absorbcijai sākotnējā posmā, bieži vien ir neatbilstošs mitruma sorbcijas procesa aprakstīšanai kopumā. Mitruma absorbcija var aktivizēt dažādus procesus materiālos (ķīmiskās reakcijas, zemmolekulāro sastāvdaļu izskalošanās u.c.), kas, savukārt, ietekmē mitruma absorbcijas kinētiku. Tādējādi, katram pētāmajam materiālam, ir nepieciešams novērtēt dažādu mitruma pārnese modeļu pielietojamību, kā arī noteikt vispiemērotāko modeli ūdens sorbcijas eksperimentālo datu aprakstīšanai.

Absorbētā mitruma ietekmes samazināšanai uz polimēru kompozītu funkcionālām, struktūras un mehāniskajām īpašībām, zinātnē un rūpniecībā liela uzmanība ir pievērsta polimēra-slāņainā silikāta NK. Tas saistīts ar šo materiālu izcilajām īpašībām un jaunām pielietošanas iespējām [11-13].

Pateicoties augstai dimensionālai anizotropijai un īpatnējai virsmai, silikāta slāņi darbojas kā efektīvas barjeras pret mitruma pārnesei un izraisa molekulu trajektorijas garuma palielināšanos, difundējot cauri polimēram. Tā kā ūdens absorbcijas dēļ samazinās hidrofilo polimēru elastības raksturlielumi, nanodaļiņu iekļaušana ūdens absorbcijas negatīvās ietekmes samazināšanai ir īpaši noderīga [5, 14]. Savukārt mitruma absorbcijas samazināšanās, ļauj pārvarēt iekšējos bojājumus un noved pie NK ilgtermiņa uzvedības uzlabošanās.

Lai gan literatūrā ir daudz datu par polimēra-silikātu NK sintēzes metodēm, eksperimentiem un raksturojumiem, fundamentālie mehānismi nav pilnībā skaidri, tie ir nepietiekami apspriesti [15]. Tādēļ, NK ātrākai attīstībai un pielietošanai, ir nepieciešamas to labāka izpratne un prognozēšanas iespējas.

Jāuzsver, ka divu komponentu kompozītu efektīvas īpašības ir plaši pētītas, ir izstrādāti un pielietoti dažādi mikromehānikas modeļi [16-24]. Šī veida modeļu pamatā ir elastīgs risinājums bezgalīgai saistvielai ar vienu pildvielas daļiņu. Tomēr daudzi autori iesaka ievērot ne tikai divu pamatfāzu, bet arī to starpfāzes īpašības [18-20].

Polimēra-māla NK struktūras hierarhiju var iedalīt vismaz divos stāvokļos: 1) pilnīgas eksfoliācijas stāvoklis māla plāksnītēm ar raksturīgiem parametriem – apaļo plākšņu biežumu un diametru; un 2) nepilnīgas eksfoliācijas stāvoklis māla plāksnītēm ar raksturīgiem parametriem – interkalētu (iestarpinātu) slāņu kopas biežumu un izmēriem plaknē [24]. Anizotropo daļiņu malu attiecība un orientācija nosaka to pastiprinājuma pakāpi. Neskatoties uz to, ka ir diezgan grūti kontrolēt plakano daļiņu orientāciju kompozītmateriālu izgatavošanas procesā, to orientācijas reālais sadalījums var būt diezgan sarežģīts. Efektīvo elastīgo konstanšu noteikšanai NK ar transversi izotropiem silikātu slāņiem, un to koplanāru orientāciju, ir būtiska nozīme. Datus, kas ir iegūti šajā gadījumā, var izmantot kā orientējošos datus tālākai elastīgo īpašību analīzei kompozītam ar haotiski novietotām nanodaļiņām, ņemot vērā to orientācijas sadalījumu materiālā [24].

Ir jāievēro slāņveida silikāta anizotropija. Montmorillonīta māla atsevišķs slānis ir monoklīnais kristāls, kas sastāv no diviem silīcija četrskaldņu slāņiem un centrālā astoņskaldņu slāņa [21]. Ņemot vērā četrskaldņa sešstūra konfigurāciju divās četrskaldņu loksnes un montmorillonīta māla slāņaino struktūru, pieņem, ka silikāta slāņu kopa ir transversi izotropā vide. Interkalētā silikātu kompozīta gadījumā slāņaina struktūra paliek, bet, t. s., galerijas starp slāņiem ir aizpildītas ar polimēru. Vispārīgi šo gadījumu var uzskatīt kā transversi izotropu vidi.

Interkalētā NK gadījumam var izmantot Halpina-Tsai (*Halpin-Tsai*) vienādojumus [24, 25], iegūtiem izotropai polimēra saistvielai, pildītai ar koplanāri novietotām transversi izotropām cilindriskām daļiņām, ar patvaļīgu izmēru attiecību. Elastīgais risinājums ir iegūts kompozītam ar vienu šķiedru cilindra saistvielas apvalkā. Tas ir ievietots neierobežotā viendabīgā vidē, kura ir makroskopiski neatšķirama no kompozīta. Sprieguma un deformācijas komponentu attiecībām ir jābūt novidēdotām pa visu kompozītu. Formulas, precīziem elastības risinājumiem, kompozītam ar patvaļīgu daļiņu izmēru attiecību, iegūtas no līkņu aproksimācijas un ir apstiprinātas ar eksperimentālajiem mērījumiem.

Mehāniskajām parādībām, kas notiek polimēru kompozītu materiālos sorbcijas un izplešanās procesos, piemīt noteikta teorētiskā un praktiskā nozīme, taču tās ir nepietiekami izpētītas. Sevišķi NK, kas ir svarīgi augstās efektivitātes materiālu attīstīšanai. Piemēram, lielākajā daļā rakstu [2, 5, 13] ir parādītas māla NK uzlabotas mehāniskās, termofizikālās un barjeras īpašības, salīdzinot ar nepildītiem polimēriem. Tomēr nekāda informācija par tajos notiekošiem procesiem nav dota.

Līdz ar to ir būtiski noteikt attiecību starp māla-polimēru NK termofizikālajām un mehāniskajām īpašībām, mitruma absorbcijas procesā, un struktūras izmaiņām, kas notiek deformācijas procesā dažāda veida eksperimentos un pie dažādām temperatūrām.

Visbeidzot, mūsdienu materiālu, polimēru nanokompozītmateriālu, izmantošana dažādās tehnikas, būvniecības, kā arī elektronikas nozarēs, pieprasa ilgtermiņa deformējamības un izturības novērtēšanu dažādu vides faktoru apstākļos (slodze, paaugstinātā un/vai mainīgā temperatūra un mitrums). Tradicionālo KM (polimēru pildītu ar minerālvielu mikrodaļiņām, kompozītiem, pastiprinātiem ar oglekļa un stikla šķiedrām) ilgtermiņa deformējamības un izturības prognozēšanai ir pielietota sprieguma-laika, temperatūras-laika un mitruma-laika analogijas metode [37, 27]. Šīs metodes pamatā ir laika reducēšana paātrinātu relaksācijas procesu pieauguma dēļ, palielinot slodzes līmeni, temperatūru un relatīvā mitruma saturu materiālā, ko raksturo redukcijas funkcija. Temperatūras-laika redukcijas funkcijas vērtība, kas raksturo šķūdes ātruma izmaiņu temperatūras izmaiņas dēļ, NK ir augstāka, salīdzinot ar polimēru sveķiem.

Tādējādi ir nepieciešama dažādu epoksīda sveķu un epoksīda-nanomāla kompozītu mehānisko un termofizikālo īpašību kompleksa izpēte par mūsdienu kompozītmateriālu noturību pret dažādiem vides faktoriem (temperatūra, mitrums, slodze, u.c.), kas ļaus novērtēt polimēru-nanomāla KM pielietošanas iespējas.

3. Pārskats par darbā izmantojamiem materiāliem un metodēm

Darbā ir izmantotas sekojošas termoreaktīvo polimēru saistvielas: 1) epoksīda sveķi ED 22, kas tika cietināti ar polietilēna poliamīdu un dispersi pildīti ar LiF kristāliem (pildvielas saturs 0,05, 0,11, 0,23, 0,28, 0,33, 0,38 un 0,46% pēc masas); 2) epoksīda sveķi Reapox 520; un 3) bisfenola epoksīda sveķi, kas tika cietināti ar polipropilēna oksīdu un pildīti ar montmorillonīta māla daļiņām (pildvielas saturs 2, 4 un 6% pēc masas).

Mitruma absorbcijas kinētika ir eksperimentāli pētīta ar sorbcijas metodi vidēs ar relatīvo mitrumu $\varphi = 24, 34, 53, 77, 84$ un 98%, izmantojot silikagelu un attiecīgi piesātinātu sāļu $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, NaCl, KCl, un K_2SO_4 šķīdumus. Nosakot izmaiņas pētāmo materiālu masā, absorbcijas eksperimentos ir izmantoti plāni plākšņveida paraugi. Tie nosaka sorbcijas norisi viendimensijas difūzijas režīmā. Paraugi tika novietoti mitrās vidēs istabas temperatūrā un tika regulāri nosvērti ar precizitāti 0,00005 g, izmantojot analītiskos svarus *Mettler Toledo XS 205DU*. Mitruma daudzuma noteikšanai absorbcijas laikā tika izmantots masas pieaugums $m(t) - m_0$

$$w(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0}$$

Pielietotas dažādas mehāniskās pārbaudes metodes: 1) kvazistatiskās stiepes eksperimenti, saskaņā ar LVS EN ISO 527 standartu, izmantojot Zwick 2,5 testēšanas mašīnu ar tvērēj spaiļu ātrumu 5 mm/min istabas temperatūrā; 2) šļūdes eksperimenti vienass stiepē, saskaņā ar ASTM D2990 standartu istabas temperatūrā, izmantojot šļūdes pārbaudes standus ar sprieguma līmeni - pusi no stiepes stiprības, šļūdes eksperimentu ilgums - 7 st (slodze), 17 st (atslodze).

Pētāmo materiālu struktūras un īpašību izmaiņu noteikšanai sorbcijas procesā pielietotas sekojošas metodes: 1) diferenciāli skenējošās kalorimetrijas analīze, izmantojot ierīci *Mettler DSC 30* temperatūras diapazonā no -50 līdz 150 °C ar sildīšanas ātrumu 10 °C/min; 2) termogravimetrijas metode, izmantojot ierīci *Mettler TA 3000* temperatūras diapazonā 20-280 °C, ar sildīšanas ātrumu 10 °C/min; 3) diferenciālā termiskā analīze, izmantojot ierīci *UIP-70M*, paraugus sildot līdz 150 °C, ar sildīšanas ātrumu 2 °C/min; un 4) rentgenstaru difrakcijas metodes analīze, izmantojot ierīci *DRON-3M*, ar $Cu_{K\alpha}$ starojumu, ar 0,01 ° soli un impulsu savākšanas laiku 90 sek.

Visu NK paraugu caurspīdīgums liecina par labu pildvielas daļiņu dispersitāti (pildvielas daļiņu izmērs ir mazāks nekā redzamās gaismas viļņa garums (400-700 nm)). Pildvielas nanodaļiņu (montmorillonīta māla) struktūra ir papildus pētīta ar mikroskopijas metodēm, piemēram, skanējošo elektronu (SEM) un transmisijas (TEM) mikroskopiem.

4. Mitruma absorbcijas modelēšana kompozītmateriāliem

4.1. Sorbcijas modeļu pielietošana epoksīda sveķu mitruma absorbcijas kinētikas aprakstīšanai

[P2]

Kā iepriekš minēts, mitruma absorbcija epoksīdsveķiem izraisa laikā atkarīgas struktūras izmaiņas un tām sekojošo īpašību pasliktināšanos. Absorbētais mitrums materiālā var aktivizēt dažādus procesus. Tas, savukārt, ietekmē ūdens sorbcijas kinētiku (ķīmiskās reakcijas, zemmmolekulāro komponentu izskalošanās u.c.). Tāpēc katram pētāmajam materiālam ir nepieciešams novērtēt dažādu mitruma pārnese modeļu pielietojamību mitruma absorbcijas eksperimentālo datu aprakstīšanai un noteikt vispiemērotāko modeli.

Epoksīda sveķiem mitruma absorbciju bieži apraksta ar Fika modeli [8, 10]. Šajā modeli [7] ir pieņemts, ka absorbcija notiek tikai ūdens molekulu difūzijas dēļ un, saskaņā ar pirmo Fika likumu, difundējošās vielas plūsmas blīvums j ir tieši proporcionāls tā koncentrācijas gradientam C

$$j = -D \text{grad } C, \quad (4.1)$$

kur D ir difūzijas koeficients, kas raksturo mitruma absorbcijas ātrumu un ir neatkarīgs no mitruma koncentrācijas. Ņemot vērā masas saglabāšanas likumu, nestacionārā stāvoklī ir spēkā otrais Fika vienādojums. Viendimensijas difūzijas gadījumā gar x asi, kad parauga biezums ir mazāks nekā tā garums un platums, tas ir definēts kā

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4.2)$$

kur $C = C(x, t)$ ir mitruma koncentrācija paraugā, kas ir atkarīga no novietojuma x un laika t .

Vienādojuma (4.1) risinājumam plakanparalēlai plāksnei ar biezumu h pie sākuma $C(0 < x < h, t = 0) = C_0$ un robežnosacījumiem $C(x = 0, x = h, t > 0) = C_\infty$ ir sekojoša izteiksme [7]

$$C(x, t) = C_\infty - 2 \frac{(C_\infty - C_0)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)}{k} \sin\left(\frac{\pi k}{h} x\right) \exp\left(-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 Dt\right). \quad (4.3)$$

kur C_0 ir sākotnējā viendmērīga mitruma koncentrācija un C_∞ - konstanta mitruma koncentrācija uz plakanparalēlas plāksnes virsmām. Integrējot vienādojumu (4.3) pa plāksnes biezumu, ir dabūta izteiksme mitruma daudzuma noteikšanai paraugā:

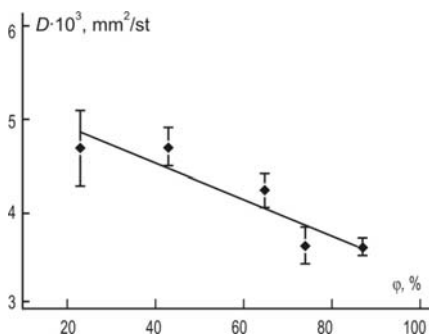
$$w(t) = w_\infty - 2 \frac{(w_\infty - w_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)^2}{k^2} \exp\left(-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 Dt\right). \quad (4.4)$$

Šeit w_∞ ir līdzsvara mitruma daudzums paraugā. Šim modelim ir divi parametri: difūzijas koeficients D un līdzsvara mitruma daudzums w_∞ . Ja sorbcijas līkni attēlo pret kvadrātsakni no laika, tad diagrammas sākuma intervālu var aprakstīt ar taisni, kas iziet no koordināšu sākumpunkta [7]. Izmantojot eksperimentālos datus, difūzijas koeficientu var noteikt no šīs taisnes noliekuma:

$$D = \frac{\pi h^2}{16t} L^2, \quad (4.5)$$

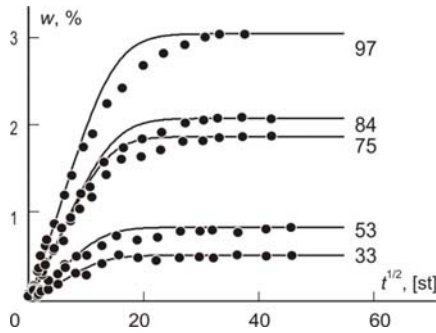
kur $L = \frac{w(t) - w_0}{w_\infty - w_0}$ ir mitruma daudzuma $w(t) - w_0$ izmaiņas paraugā laika momentā t , kas ir normētas pret tās maksimālo vērtību.

Otrais modeļa parametrs ir līdzsvara mitruma daudzums. To parasti nosaka kā maksimālo, eksperimentāli sasniegto mitruma daudzumu paraugos. Jāatzīmē, ka atbilstoši izteiksmei (4.4) šis maksimālais līmenis ir sasniegts tikai asimptotiski, kad $t \rightarrow \infty$. Tas noved pie kļūdas, nosakot w_∞ . Attiecība starp difūzijas koeficientu, kas noteikts pēc izteiksmes (4.5) un vides relatīvo mitrumu φ epoksīda Reapox 520 paraugiem, ir parādīta Att. 4.1.



Att. 4.1. Difūzijas koeficients atkarībā no vides relatīvā mitruma.

Mitruma satura aprēķinu rezultāti pēc izteiksmes (4.4), kā arī eksperimentālie dati epoksīda Reapox 520 paraugiem, vidēs ar dažādu relatīvo mitrumu, ir parādīti Att. 4.2. Redzams, ka Fika modelis labi apraksta mitruma absorbcijas procesu atmosfērās ar zemu relatīvo mitrumu, bet, gadījumos, kad relatīvais mitrums pārsniedz 75%, mitruma sorbcijas process palēninās sorbcijas līknes vidējā daļā.



Att. 4.2. Paraugu masas izmaiņas laikā pie dažādām ϕ vērtībām (skaitļi uz līknēm): eksperimentālie dati (punkti) un aprēķins pēc Fika modeļa (4.4) (līknes).

Respektīvi, izmantojamā absorbcijas ātruma vērtība, aprēķinot mitruma daudzumu, ir pārspīlēta, jo modelī nav ņemta vērā mijiedarbība starp mitrumu un polimēru, tilpuma izplešanās u.c. procesi, kas pavada mitruma absorbcijas procesu. Ir redzams, ka Fika modeļa atbilstība samazinās, palielinoties vides relatīvajam mitrumam, jo difūzijas mehānisms kļūst mazāk dominējošs. Citi mehānismi, piem., mijiedarbība starp polimēru un difundējošo vielu un/vai relaksācijas procesi, sāk ietekmēt mitruma pārnesi polimēros [28]. Lai izskaidrotu mitruma pārneses novirzi no klasiskās difūzijas mehānisma ar difūzijas koeficientu, kas ir neatkarīgs no mitruma koncentrācijas, jāpielieto alternatīvie mitruma absorbcijas modeļi, kas ņem vērā dažādas mitruma absorbcijas procesa īpatnības katrā atsevišķā gadījumā.

Džeikoba-Džonsa (*Jacob's-Jones*) modelī [8] pieņemts, ka materiāls sastāv no divām fāzēm ar dažādu blīvumu un attiecīgi ar dažādām sorbcijas īpašībām. Uzskata, ka abās fāzēs mitruma sorbcijas process notiek vienlaicīgi un pakļaujas Fika likumam. Ķīmisko saišu veidošanās starp ūdeni un polimēra molekulām nav ņemtas vērā.

Tādējādi, mitruma daudzumu katrā materiāla fāzē izsaka ar formulām

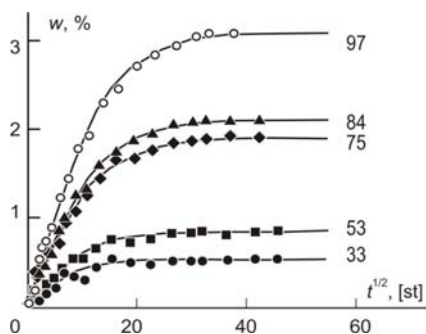
$$w_1(t) = w_{\infty 1} - 2 \frac{(w_{\infty 1} - w_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)^2}{k^2} \exp\left(-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 D_1 t\right),$$

$$w_2(t) = w_{\infty 2} - 2 \frac{(w_{\infty 2} - w_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)^2}{k^2} \exp\left(-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 D_2 t\right),$$

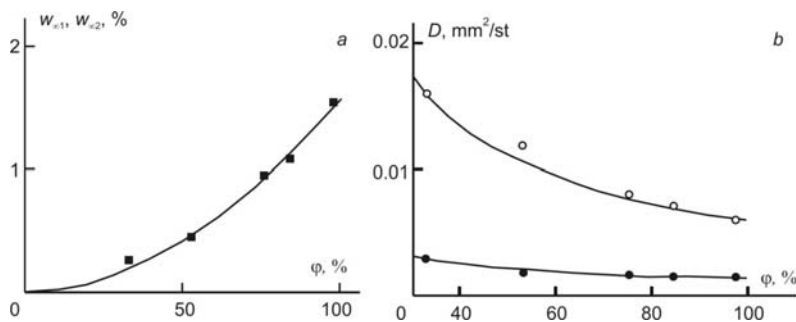
kuras satur četrus nezināmos parametrus, proti, katras fāzes līdzsvara mitruma daudzumu un difūzijas koeficientu. Rezultātā, summārais mitruma daudzums paraugā ir sekojošs:

$$w(t) = w_1(t) + w_2(t), \quad (4.6)$$

kur $w_1(t) = \frac{\Delta m_1}{m_0}$, $w_2(t) = \frac{\Delta m_2}{m_0}$; Δm_1 , Δm_2 ir fāžu masas pieaugums.



Att. 4.3. Paraugu masas izmaiņas laikā pie dažādām ϕ vērtībām (skaitļi uz līknēm): eksperimentālie dati (punkti) un aprēķins pēc vienādojuma (4.6) (līknes).



Att. 4.4. Fāžu sorbcijas izoterms (a) un difūzijas koeficienti D_1 (\circ) un D_2 (\bullet) (b) atkarībā no ϕ .

Att. 4.3 ir parādīts aprēķins pēc vienādojuma (4.6), kas samērā labi apraksta eksperimentālos datus pie visām relatīvā mitruma vērtībām. Tas nozīmē, ka epoksīdsveķus var raksturot kā divfāzu materiālu. Zināms, ka epoksīdsveķi satur gan pietiekami homogēnus apgabalus ar blīvu telpisko tīklu, gan arī slikti sašūtos apgabalus, ko var uzskatīt par materiāla divfāzu struktūru. Kā tas ir redzams Att. 4.3, pieaugot vides relatīvajam mitrumam, sorbcijas līknes tiek aprakstītas sliktāk, jo modelī nav ņemtas vērā iespējamās izmaiņas materiāla mikrostruktūrā mitruma absorbcijas dēļ. Tomēr to var izmantot, lai objektīvi novērtētu sorbcijas īpašības materiāliem ar nehomogēnu struktūru.

Att. 4.4 redzams, ka divfāzu sorbcijas izoterms ir gandrīz vienāds. Savukārt, no Att. 4.4 seko, ka dažādās fāzēs difūzijas koeficients atšķiras vairākas reizes. Iespējams, ka tas atspoguļo reālo materiāla struktūru, apgabalus ar relatīvi zemu un augstu mitruma caurlaidību. Tādējādi, materiāla divfāzu ievērošana, ļauj uzlabot sorbcijas līkņu aprakstu.

Pēdējais no promocijas darbā pielietotiem sorbcijas modeļiem, ir modelis ar laikā mainīgu difūzijas koeficientu [9]. Saskaņā ar šo modeli, sorbcijas laikā materiālā notiek dažādi fizikālie

procesi, galvenokārt, plastifikācijas un relaksācijas rakstura asociētas izmaiņas, kā arī novecošanās, papildus cietināšana u.c. Difūzijas koeficients ar laiku samazinās, pie tam proporcionāli tās pašreizējai vērtībai:

$$\frac{dD}{dt} = -\gamma D(t).$$

Šī vienādojuma risinājums ir $D = D_0 e^{-\gamma t}$. Tātad modelis satur trīs parametrus: 1) difūzijas koeficientu sākuma laika momentā D_0 , 2) līdzsvara mitruma daudzumu w_∞ , un 3) koeficientu γ , kas raksturo difūzijas koeficienta izmaiņas ātrumu.

Mainīgā difūzijas koeficienta ieviešanai vienādojumā (4.2) pēc analogijas ar D maiņu nestacionārā temperatūrā [29] ir izmantots modificēta laika princips:

$$dt^* = e^{-\gamma t} dt, t^* = \int_0^t e^{-\gamma t} dt = \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma}. \quad (4.7)$$

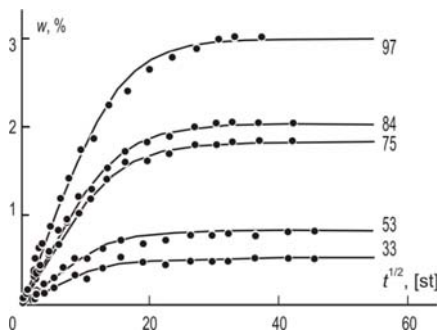
Tad difūzijas vienādojums ir izteikts sekojoši

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = D_0 \cdot \Delta C. \quad (4.8)$$

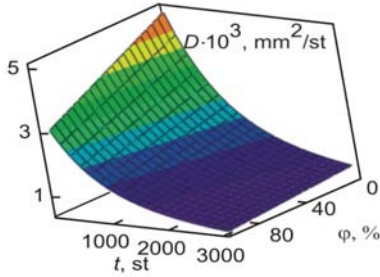
Izmantojot vienādojuma (4.2) risinājumu (4.4) un aizvietojot t ar t^* , saskaņā ar vienādojumu (4.7), ir iegūts vienādojuma (4.8) risinājums viendimensionālam gadījumam

$$w = w_\infty - \frac{2 \cdot (w_\infty - w_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)^2}{k^2} \cdot e^{-\lambda_k^2 F}, \quad (4.9)$$

kur $F = \frac{D_0}{\gamma} [1 - \exp(-\gamma \cdot t)]$, $\lambda_k = \frac{\pi \cdot k}{a}$, F ir Furjē kritērijs, $\gamma = 1/\tau$, un τ ir relaksācijas raksturīgais laiks. Sorbcijas līkņu apraksts ar izteiksmi (4.9) ir parādīts Att. 4.5.



Att. 4.5. Sorbcijas eksperimentālo datu aproksimācija pēc modeļa ar laikā mainīgu difūzijas koeficientu pie dažādām ϕ vērtībām (skaitļi uz līknēm).



Att. 4.6. Difūzijas koeficients D atkarībā no laika t un vides relatīvā mitruma φ .

Difūzijas koeficienta D atkarība no laika un vides relatīvā mitruma dota Att. 4.6. Ir redzams, ka pie lieliem laikiem difūzijas koeficients tiecās pie bezgalīgi mazas vērtības, kas apraksta sistēmas piesātināto stāvokli. Mitruma absorbcijas laikā (aptuveni 450 st) pie $\varphi = 98\%$, $D_0 = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{st}$, un $\gamma = 0,002$, difūzijas koeficients samazinās 4-6 reizes. Kopumā, ņemot vērā to, ka modelim ir tikai trīs neatkarīgie parametri, tas ir samērā elastīgs un diezgan labi apraksta sorbcijas līknes (Att. 4.5).

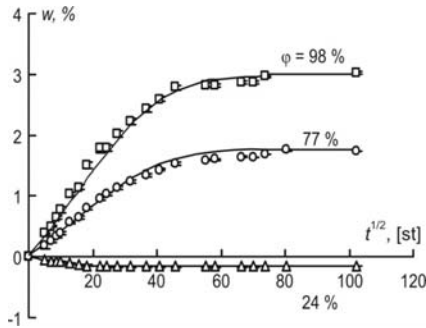
Tādējādi sorbcijas kinētikas aprakstīšanai vispiemērotākais ir modelis, kas ņem vērā divu fāzu veidošanos materiālā, un modelis ar laikā mainīgu difūzijas koeficientu. Šie modeļi diezgan labi apraksta eksperimentālos datus, kā arī satur salīdzinoši nelielu parametru skaitu, kas ļauj tos izmantot praktiski.

4.2. Epoksīda bāzes nanokompozīta mitruma absorbcija

[P3], [C1]

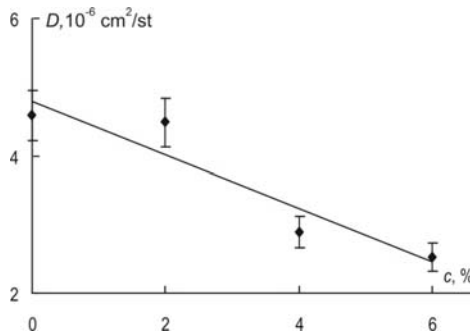
Daudzkomponenšu KM īpašības parasti diezgan sarežģītā veidā ir atkarīgas no sastāva un izgatavošanas apstākļiem. Tādēļ veiksmīgai KM īpašību prognozēšanai ir nepieciešams atsevišķi izpētīt materiāla katras sastāvdaļas īpašības, saglabājot nemainīgas materiāla paraugu izgatavošanas tehnoloģijas.

Mitruma daudzuma mērījumi NK paraugu sērijai ir veikti dažādos laika intervālos. NK epoksīda sveķu eksperimentāli noteiktais mitruma daudzums ir parādīts Att. 4.7 atkarībā no laika kvadrātsaknes. Katrs no šiem datu punktiem atbilst vidējai vērtībai ar vidējo kvadrātisko novirzi 4 paraugiem.

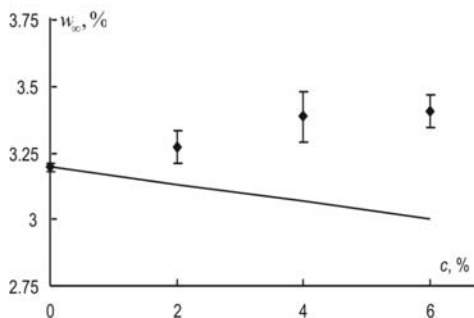


Att. 4.7. Epoksīda sveķu paraugu eksperimentāli noteiktas masas izmaiņas (punkti) atkarībā no kvadrātsaknes no laika pie dažādām ϕ vērtībām (skaitļi uz līknēm) un aprēķins pēc Fika modeļa (līnijas).

Att. 4.7 redzams, ka sorbcijas procesu epoksīda saistvielai var pietiekami labi aprakstīt ar Fika modeli visās vidēs. Līdzīgi rezultāti ir iegūti arī NK paraugiem, pie dažāda pildvielas satura. Jāatzīmē, ka NK difūzijas koeficients, kas iegūts no vienādojuma (4.5) ir neatkarīgs no vides relatīvā mitruma (skat. Att. 4.8). Vides ietvaros datu izkliede nepārsniedz 10% no difūzijas koeficienta vidējās vērtības. Eksperimentāli apstiprināts, ka sorbcijas process NK norit daudz lēnāk nekā tīrā (nepildītā) epoksīda saistvielā (kā parādīts Att. 4.8), pie augstākā pildvielas satura difūzijas koeficients samazinās par pusi, salīdzinot ar epoksīda saistvielas difūzijas koeficientu. Kā iepriekš minēts, šo parādību var izskaidrot ar silikātu plākšņu augsto malu attiecību, kas palielina ūdens molekulu trajektorijas izliekumu, mitrumam difundējot caur NK. Saskaņā ar līkumotā ceļa modeli, un, tā kā mitruma caurlaidība ir atkarīga no plākšņu tilpuma satura un malu attiecības, eksfoliētajam NK ir raksturīgs lielāks barjeras īpašību uzlabojums, nekā tradicionālajam kompozītam vai interkalētajam NK [6].



Att. 4.8. NK difūzijas koeficients pēc vienādojuma (4.5) atkarībā no pildvielas masas satura.



Att. 4.9. NK līdzsvara mitruma daudzums atkarībā no pildvielas satura vidē ar relatīvo mitrumu 98% (punkti - eksperimentālo datu aproksimācijas rezultāts, līnija – aprēķins pēc vienādojuma (4.10).

NK līdzsvara mitruma daudzums w_{∞}^{NC} ietver sevī polimēra saistvielas w_{∞}^{ep} un pildvielas w_{∞}^f īpašības:

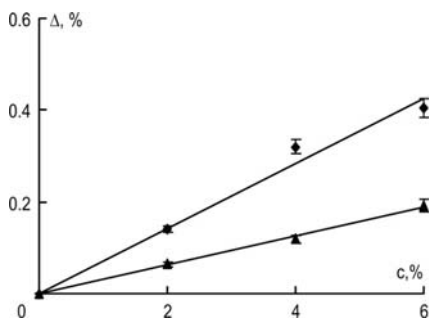
$$w_{\infty}^{NC} = w_{\infty}^{ep} \cdot (1 - c) + w_{\infty}^f \cdot c. \quad (4.10)$$

Maisījuma likumā masas izmantošana tilpuma vietā ir pamatota ar to, ka sorbcijas procesa beigās visi NK paraugi uzrādīja izplešanos aptuveni 3% pēc tilpuma piesātinājuma. Uzskatīts, ka hidrofilie epoksīdsveķiem ir galvenais ieguldījums mitruma uzņemšanā, un pildvielas līdzsvara mitruma daudzums w_{∞}^f ir tuvs nullei, jo dabiski hidrofilais MMT māls ir organiski apstrādāts.

NK līdzsvara mitruma daudzuma pieaugumu, palielinoties MMT saturam (redzams Att. 4.9), var izskaidrot ar starpfāzes satura pieaugumu. Starpfāzes mitruma sorbcijas īpašību novērtējums ir izveidots, izmantojot modificētu maisījuma likumu līdzsvara mitruma daudzumam

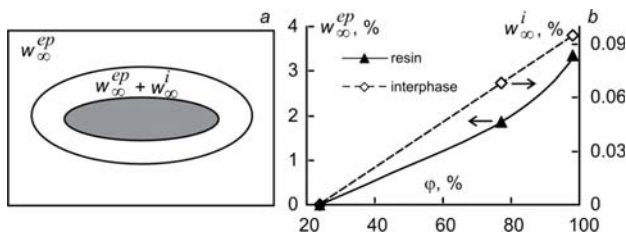
$$w_{\infty}^{NC} = w_{\infty}^{ep} \cdot (1 - c - b) + w_{\infty}^i \cdot b, \quad (4.11)$$

kur w_{∞}^i ir starpfāzes līdzsvara mitruma daudzums, b ir starpfāzes masas saturs. Starpfāzes iekļaušana maisījuma likumā ļauj novērst novirzi no aprēķina pēc (4.10) no eksperimentālo datu aproksimācijas rezultātiem. Tomēr jāatzīmē, ka vienādojums (4.11) satur 2 nezināmos parametrus (w_{∞}^i un b), kurus nevar noteikt neatkarīgi. Tādēļ korekta analīze ir jābalsta uz starpfāzes mitruma ietilpības novērtējumu pēc formulas (4.10) un eksperimentālo datu starpību.



Att. 4.10. Novirze no eksperimentāliem datiem NK līdzsvara mitruma daudzumam un tā novērtējumu pēc maisījuma likuma (4.10) vidēs ar $\varphi = 77$ (▲) un 98 (◆) %.

Sagaidāms, ka vidē ar augstāko relatīvo mitrumu (augstāku absorbētā mitruma saturu) absorbētā mitruma daudzumu starpībai, kas ir noteikta eksperimentāli un prognozēta pēc formulas (4.10), ir jāpalielinās. Šo novērojumu apstiprina arī eksperimentu rezultāti (skat. Att. 4.10). Augstāks pildvielas saturs izraisa lielāku mitruma absorbciju un lielāku novirzi no maisījuma likuma, neņemot vērā starpfāzes sorbcijas īpašības. Vispārēji sakot, šī novirze, kas pārstāv starpfāzes mitruma saturu ir lineāri proporcionāla pildvielas saturam (Att. 4.10). Respektīvi, proporcionalitātes koeficienti atbilst NK starpfāzes sorbcijas ietilpībai uz 1% pildvielas.



Att. 4.11. Shematisks līdzsvara mitruma daudzuma sadalījuma attēlojums kompozīta sistēmai ar vienu pildvielas daļiņu (a); un sorbcijas izoterma epoksīda sveķiem un starpfāzes slānim NK uz 1% pildvielas (b).

Līdzsvara stāvoklī attiecību starp mitruma daudzumu materiālā un apkārtējās vides līdzsvara relatīvo mitrumu var parādīt ar sorbcijas izotermu. Pieņemts, ka kopējais mitruma daudzums NK paraugu šķērsgrīzumā ir sadalīts vienmērīgi un NK mitruma koncentrācija pakļaujas sorbcijas izotermai. Katrai relatīvā mitruma vērtībai sorbcijas izoterma norāda atbilstošo mitruma daudzumu dotā, nemainīgā temperatūrā. Sorbcijas procesu sarežģītības dēļ, kompozītmateriālu izoterma tradicionāli atšķiras no Henrija (*William Henry*) likuma, uzrāda nelineāro raksturu, tādēļ katram pētāmajam materiālam tās ir jānovērtē eksperimentāli.

NK starpfāzes sorbcijas izoterma uz 1% MMT var noteikt pēc Att. 4.11. Kā iepriekš minēts, starpfāzes saturu NK no izteiksmes (4.11) nevar aprēķināt neatkarīgi. Tomēr ir iespējams novērtēt starpfāzes ietekmi uz NK sorbcijas īpašībām kopumā. Šos rezultātus var izmantot tālākai mitruma ietekmes analīzei uz NK mehāniskajām un termofizikālajām īpašībām. Attiecīgi mitruma saturu, kas atrodas gan saistvielā, gan NK starpfāzē, var prognozēt nevis no izteiksmes (4.10), bet ņemot vērā sekojošu kompozīta sistēmu

$$w_{\infty}^{NC} = w_{\infty}^{ep} \cdot (1 - c) + w_{\infty}^i \cdot c, \quad (4.12)$$

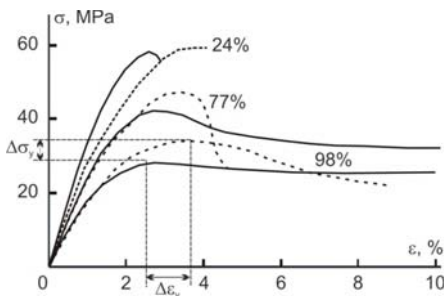
kur abi parametri w_{∞}^{ep} and w_{∞}^i ir noteikti no Att. 4.11, kas ir epoksīda sveķu un starpfāzes sorbcijas izoterma. Šī sorbcijas izoterma un formula (4.12) ļauj aptuveni novērtēt papildus mitrumu NK vidē ar jebkuru relatīvo mitrumu un jebkuru pildvielas saturu. Līdz ar to ir pierādīts, ka sorbcijas procesu NK var aprakstīt ar Fika modeli pie visiem māla saturiem vidēs ar jebkuru no apskatāmiem relatīviem mitrumiem. Pamatojoties uz rezultātiem, ko iegūst attiecībā uz NK mitruma īpašībām, var secināt, ka mitrumu necaurlaidīgo māla nanodaļiņu izmantošana ir lietderīga mitruma negatīvas ietekmes samazināšanai uz NK īpašībām. Tas ļauj izmantot modificētus epoksīda sveķus ekspluatācijas apstākļos ar augstāku relatīvo mitrumu. Absorbētā mitruma ietekme uz epoksīda-māla NK mehāniskajām un termofizikālajām īpašībām ir apspriesta nākamajās nodaļās.

5. Epoksīda bāzes kompozītmateriālu mehānisko īpašību raksturošana

5.1. Stiprības un elastības īpašības

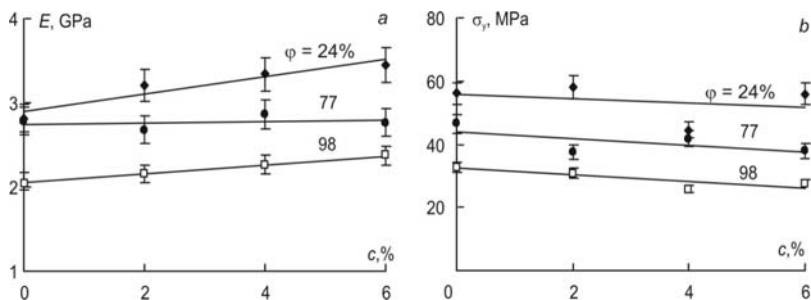
[P1], [P4], [P6], [C1]

Lai novērtētu pildvielas un absorbētā mitruma ietekmi uz stiepes elastības moduli un izturību epoksīda sveķu un ar mikrodaļiņām (LiF kristāli) un nanodaļiņām (MMT) pildītu epoksīdsveķu mehāniskā uzvedība tika pētīta kvazistatiskos stiepes eksperimentos. Piem., Att. 5.1 ir parādītas sprieguma-deformācijas līknes epoksīda sveķu un NK paraugiem ar pildvielas saturu $c = 6\%$, sākotnēji uzturētiem līdz piesātinājuma stāvoklim, vidēs ar mitrumu 24, 77 un 98%. Pārējo NK paraugu (ar pildvielas saturu 2 un 4%) sprieguma-deformācijas līknes ir līdzīgas ar Att. 5.1 uzrādītajām līknēm ar stipri izteiktu tecēšanas robežu.



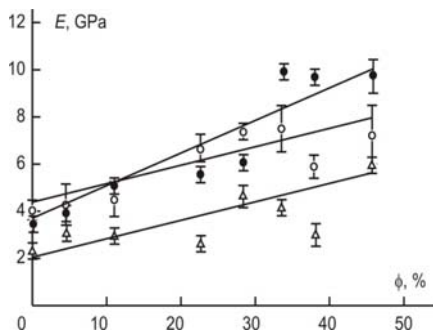
Att. 5.1. Tipiskas sprieguma-deformācijas līknes pie pastāvīga pārvietoājuma ātruma (5 mm/min) epoksīda saistvielai (pārtraukta līnija) un NK ar $c = 6\%$ (nepārtraukta līnija) pie dažādām φ vērtībām (skaitļi uz līknēm).

Kā izriet no Att. 5.2, epoksīda sveķu pildīšana ar MMT nanodaļiņām noveda pie elastības moduļa pieauguma sausajam materiālam aptuveni par 30% un tecēšanas robežas sprieguma un deformācijas samazināšanās par apm. 1/3. Mitruma satura pieauguma dēļ, samazinās gan epoksīdsveķu, gan NK elastības modulis un tecēšanas robežas spriegums, savukārt, tecēšanas robežas deformācijai ir apm. tāda pati vērtība. Sausajiem NK paraugiem (pie $\varphi = 24\%$) sabrukuma raksturs bija daudz trauslāks nekā mitrinātajiem (pie $\varphi = 98\%$). Turklāt sauso paraugu stiepes stiprība divreiz pārsniedza mitrināto paraugu stiprību. Starpvērtības ir iegūtas NK paraugiem vidē ar $\varphi = 77\%$.



Att. 5.2. NK elastības modulis (a) un tecēšanas robežas spriegums (b) atkarībā no pildvielas masas satura pie dažādām φ vērtībām (skaitļi uz līknēm).

Līdz ar to absorbētā mitruma dēļ, gan nepildītam epoksīdam, gan NK ar $c = 6\%$ ir novērota gandrīz identiska elastības moduļa samazināšanās par 1 GPa un stiepes stiprības samazināšanās par 25 MPa. Lai gan pašas elastības moduļa un stiprības vērtības ir uzlabotas attiecībā pret pildvielas saturu, mitruma saturam palielinoties (vidēs no 24 līdz 98%), nanodaļiņu pozitīvā ietekme nav konstatēta.



Att. 5.3. KM eksperimentāli noteiktais elastības modulis sākotnējā (o) un mitrinātā (Δ) stāvoklī, un pēc mitrināšanas-žāvēšanas cikla (\bullet) atkarība no pildvielas tilpuma satura ϕ .

Att. 5.3 parāda mitruma ietekmi uz eksperimentāli iegūto elastības moduli epoksīda sveķiem, pildītiem ar dažādu LiF kristālu saturu. Kā izriet no attēla datiem, palielinoties pildvielas tilpuma saturam ϕ , palielinās arī KM elastības modulis - nosacīti sākotnējā stāvoklī pie $\phi \leq 0,33$, piesātinātā stāvoklī pie visām ϕ vērtībām, un pēc mitrināšanas-žāvēšanas cikla pie $\phi \leq 0,38$. Līdz ar to ir pieņemts, ka pildvielas dēļ polimēra struktūra un īpašības mainās. To var izskaidrot ar starpfasē veidošanos, kuras īpašības atšķiras no polimēra saistvielas īpašībām. Tādēļ, aprakstot KM elastības īpašības, ir svarīgi ņemt vērā pildvielas daļiņu morfoloģiskās

īpatnības nosacīti sākotnējā stāvoklī. Tad jānovērtē absorbētā mitruma ietekme uz KM struktūru un īpašībām pie dažāda pildvielas satura.

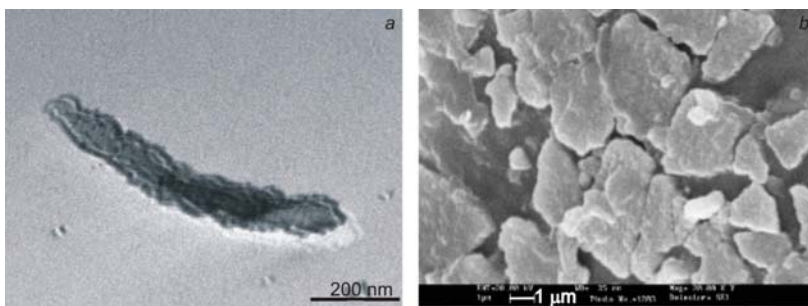
5.2. NK elastības īpašību modelēšana, ievērojot MMT māla slāņaino struktūru

[P4]

NK uzvedība un īpašības ir atkarīgas ne tikai no tā komponentu īpašībām, bet arī no materiāla mikrostruktūras: pildvielas daļiņu dispersitātes un orientācijas, kā arī no savstarpējās pildvielas daļiņu un polimēru saistvielas mijiedarbības [30].

Tomēr viens no galvenajiem parametriem, kas ietekmē NK uzvedību, ir pildvielas daļiņu dispersitātes efektivitāte polimēru saistvielā [31].

Viens no veidiem, kā pārbaudīt māla nanodaļiņu morfoloģiskās īpatnības šķīdumā, pirms to ievietošanas polimēra saistvielā, ir to dispersitātes novērošana ar TEM. Tipisks TEM attēls māla nanodaļiņu acetona suspensijā ir parādīts Att. 5.4a.



Att. 5.4. Tipiski TEM attēli māla nanodaļiņu acetona suspensijā. Nanomāls ir attēlots melnā krāsā (a); NK ar $c = 2\%$ sabrukuma virsmas SEM attēls (b).

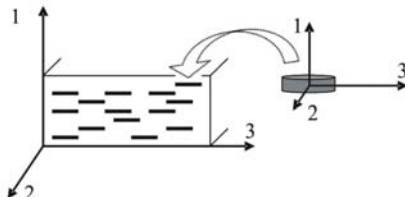
No Att. 5.4a ir redzams, ka novērotais aglomerāts ir māla plāksnīšu kopa ar slāņveida struktūru un augstu daļiņu malu (garums pret biezumu) attiecību. No Att. 5.4a plāksņu kopas malu attiecība ir aptuveni vienāda ar 7.

Turklāt pildvielas daļiņu plāksņveida formu var apstiprināt NK ar $c = 2\%$ sabrukuma virsmas SEM attēli (Att. 5.4b). Ir redzams, ka pildvielas aglomerātu transversālais izmērs ir daudz mazāks nekā gareniskajā virzienā.

Ir mēģināts attiecināt mitrinātā NK efektīvo stiepes elastības moduli uz to struktūras komponentu īpašībām. Jāuzsver, ka, ņemot vērā reālo KM sarežģīto struktūru, teorētiski var iegūt tikai salīdzinošus rezultātus [16].

Eksfoliētā NK gadījumam ir izmantoti Halpina-Tsai (*Halpin-Tsai*) vienādojumi [24, 25], kas iegūti izotropai polimēra saistvielai pildītai ar transversu izotropām cilindriskām daļiņām ar

patvaļīgu malu attiecību (5.1). Elastīgs risinājums iegūts kompozītam ar vienu šķiedru, apvilktu ar saistvielas cilindru. Tas ir ievietots neierobežotā, viendabīgā vidē, kas makroskopiski neatšķiras no kompozīta. Sprieguma un deformācijas attiecības komponenti ir novidējoti pa visu kompozītu. Formulas precīziem elastības risinājumiem kompozītam ar patvaļīgu daļiņu izmēru attiecību iegūtas no līkņu aproksimācijas un ir apstiprinātas ar eksperimentālajiem mērījumiem.



Att. 5.5. Cilindrisko pildvielas daļiņu shematiskais attēlojums polimēra saistvielā.

Pilnīgi eksfoliētai kompozīta sistēmai Halpina-Tsai vienādojumi elastības moduļu noteikšanai ir sekojoši:

$$E_1 = E_m \frac{1 + 2\eta_1\phi}{1 - \eta_1\phi}, \quad (5.1)$$

$$E_2 = E_3 = E_m \frac{1 + 2A_f\eta_2\phi}{1 - \eta_2\phi}, \quad (5.2)$$

kur

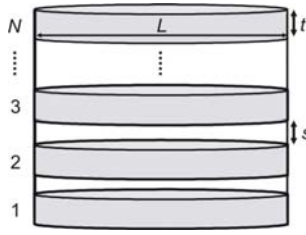
$$\eta_1 = \frac{R_1 - 1}{R_1 + 2}, R_1 = \frac{E_{f1}}{E_m}, \eta_2 = \frac{R_2 - 1}{R_2 + 2A_f}, R_2 = \frac{E_{f2}}{E_m}.$$

Vienādojumos (5.1)-(5.2) E_1 , E_2 , E_3 ir KM elastības moduļi, E_m ir saistvielas elastības modulis un E_{f1} , E_{f2} – ir pildvielas elastības modulis asu virzienos, saskaņā ar Att. 5.5; A_f ir plāksnītes malu attiecība ($A_f \gg 1$ jo cilindriskām plāksnītēm tā ir vienāda ar diametra attiecību pret biezumu); ϕ ir pildvielas daļiņu tilpuma saturs, ko parasti nosaka no formulas

$$\phi = \frac{c}{\rho_f} \cdot \frac{1}{\left(\frac{c}{\rho_f} + \frac{(1-c)}{\rho_m} \right)},$$

kur c ir pildvielas masas saturs, ρ_f un ρ_m ir attiecīgi pildvielas un saistvielas blīvums.

Ģadījumā, kad pildvielas daļiņu eksfoliācija ir nepilnīga, uzskatīts, ka KM sastāv no saistvielas un pseidodaļiņām (atsevišķo plākšņu kopām) [21]. Att. 5.6 ir redzama pildvielas pseidodaļiņas shēma, kuru veido plākšņu kopa. N ir plākšņu skaits kopā, L – plākšnītes garums (platums), t – biezums, s – starpplākšņu attālums.



Att. 5.6. Pseudodaļiņas attēlojums (plākšņu kopa).

Nepilnīgās eksfoliācijas gadījumam Halpina-Tsai vienādojumus var modificēt un rezultātā iegūt izteiksmes NK elastības moduļiem:

$$E_1 = E_m \frac{1 + 2\eta_1' \phi'}{1 - \eta_1' \phi'}, \quad (5.3)$$

$$E_2 = E_3 = E_m \frac{1 + 2A_f' \eta_2' \phi'}{1 - \eta_2' \phi'}, \quad (5.4)$$

kur

$$\eta_1' = \frac{R_1' - 1}{R_1' + 2}, R_1' = \frac{E_{\rho 1}}{E_m}, \eta_2' = \frac{R_2' - 1}{R_2' + 2A_f'}, R_2' = \frac{E_{\rho 2}}{E_m}.$$

Šeit A_f' ir plākšņu kopas malu attiecība, ϕ' - plākšņu kopu tilpuma saturs, R' - plākšņu kopas elastības moduļa attiecība pret saistvielas elastības moduli. Plākšņu kopas elastības moduļus dažādos asu virzienos var aprēķināt, izmantojot tiešo un apgriezto maisījuma likumu

$$E_{\rho 1} = \frac{V_{ps}}{\frac{V_p}{E_{f1}} + \frac{V_{ip}}{E_m}}$$

un

$$E_{\rho 2} = \frac{E_{f2} V_p + E_m V_{ip}}{V_{ps}},$$

kur V_p ir plākšņu tilpums, V_{ip} - starpplākšņu telpas tilpums, V_{ps} - plākšņu kopas tilpums. Izmantojot vienkāršos ģeometriskus pieņēmumus, ka katra plākšņu kopa sastāv no N plākšņiem ar biezumu t , garumu L un starpplākšņu attālumu s , ir iegūtas formulas plākšņu kopas elastības moduļa noteikšanai

$$E_{\rho 1} = \frac{E_{f1} E_m (Nt + (N-1)s)}{E_m Nt + E_{f1} (N-1)s}$$

un

$$E_{p2} = \frac{E_{f2}Nt + E_m(N-1)s}{Nt + (N-1)s}.$$

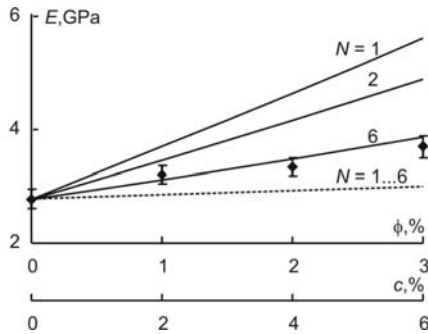
Vienādojumu parametriem ir iegūtas attiecīgās formulas plākšņu kopas malu attiecībai A_f' , plākšņu kopas tilpuma saturam ϕ' un plākšņu kopas elastības moduļa attiecībai pret saistvielas elastības moduli E_r' [21]:

$$A_f' = \frac{A_f}{N} \left(\frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t}} \right),$$

$$\phi' = \phi \left(1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t} \right),$$

$$R_1' = R_1 \frac{1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t}}{1 + R_1 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t}}, \quad R_2' = \frac{R_2}{1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t}} + \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t}}{1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{s}{t}}.$$

Izmantojot zināmās vērtības saistvielas elastības modulim, vidēs ar dažādu relatīvo mitrumu, no vienādojumiem (5.3) un (5.4) var noteikt NK elastības moduli. Montmorillonīta māla plākšnītēm elastības moduļa vērtības ir no 40 GPa [32] plākšņu šķērsvirzienā līdz 180 GPa [24, 33] plākšņu garenvirzienā, pamatojoties uz literatūras datiem, slāņveida struktūras māla minerāliem, alumīnija oksīda, silīcija dioksīda un to savienojumu empīriskām attiecībām starp moduli un blīvumu, kā arī elastības moduli un plākšņu biezumu, ko iegūst simulācijas procesā. Šeit ir pieņemts, ka pildvielas elastības moduļiem ir sekojošas vērtības: $E_{f1} = 55$ GPa, $E_{f2} = E_{f3} = 180$ GPa; pildvielas plākšņu malu attiecība $A_f = 50$, plākšņu skaits kopā N mainās no 1 līdz 6, $s/t = 1$.

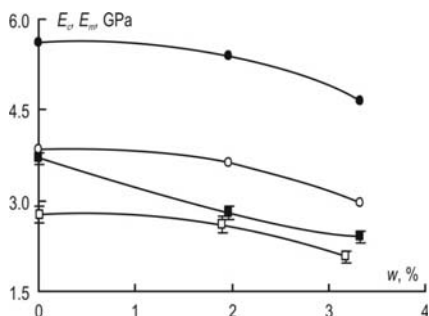


Att. 5.7. NK elastības modulis atkarībā no pildvielas tilpuma saturā. Aprēķins pēc izteiksmes (5.1) (nepārtraukta līnija) un (5.3) (pārtraukta līnija) pie dažāda elementāro slāņu skaita N (skaitļi uz līknēm) plākšņu kopā. Punkti – eksperimentālie dati pie $\varphi = 24\%$.

Aprēķina rezultāti pēc izteiksmes (5.1) ir salīdzināti ar kvazistatiskās stiepes eksperimentālajiem datiem paraugiem, kas ir uzturēti sausā vidē ($\varphi = 24\%$) (Att. 5.7). Redzams, ka NK elastības moduļa aprēķina rezultāti ar eksfolietām pildvielas daļiņām ir lielāki nekā eksperimentāli iegūtas vērtības. Plākšņu skaita palielināšana dod iespēju iegūt labāku datu aprakstu. Tie ir salīdzinoši rezultāti, jo modelī ir pieņemts, ka pildvielas daļiņas polimēra saistvielā ir novietotas koplanāri. No otras puses aprēķins pēc izteiksmes (5.4) (apakšējā robeža) ir daudz zemāks nekā eksperimentu rezultāti. Tas nozīmē, ka māla plāksnīšu reālais orientācijas sadalījums atrodas starp šiem robežstāvokļiem un var būt diezgan sarežģīts.

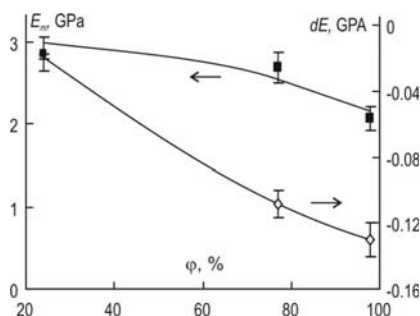
Tomēr, izmantojot iegūtos rezultātus, tos pašus parametrus N , t , s , mitrinātam NK, ir iespējams novērtēt polimēra saistvielas struktūras izmaiņas, mitruma absorbcijas dēļ.

Rezultātā mitrinātā NK elastības moduļa novērtēšana pēc (5.3) atšķiras no eksperimentāli iegūtajiem rezultātiem (skat. Att. 5.8). Kā redzams, ņemot vērā plākšņu kopas slāņveida struktūru, palielinot plākšņu skaitu kopā līdz 6, ir uzlabots eksperimentālo datu aprēķina rezultāts. To var izskaidrot ar izmaiņām plākšņu kopas elastības īpašībās. Lai gan mitrumu necaurīdīgo māla plāksnīšu elastības modulis nav atkarīgs no mitruma daudzuma, saistvielas fāze, kas atrodas starpplākšņu telpā, var absorbēt mitrumu. Tādēļ plākšņu kopu elastības īpašības ir atkarīgas no absorbētā mitruma daudzuma un izraisa mitrinātā NK elastības moduļa būtisku samazināšanos (Att. 5.8).



Att. 5.8. Epoksīda saistvielas un NK ar $c = 6\%$ elastības modulis atkarībā no absorbētā mitruma daudzuma. Eksperimentālie dati (NK ar $c = 6\%$ (■), epoksīda saistvielai (□)), aprēķins pēc izteiksmes (5.3) NK ar $c = 6\%$ un $N = 1$ (●) un $N = 6$ (○).

Par piemēru izmantojot NK ar $c = 6\%$, var redzēt, ka elastības moduļa izmaiņas, mitruma ietekmes dēļ, pierāda, ka mitrums, kas atrodas starpplākšņu telpā, būtiski ietekmē KM elastības moduli. Lielāks pildvielas saturs noved pie augstākā starpplākšņu telpas satura, kā rezultātā parādās lielākā mitruma absorbcija un lielākas izmaiņas NK īpašībās, kas ir jutīgas pret mitrumu.



Att. 5.9. Epoksīda saistvielas elastības modulis (■) un normētā uz 1% masas pildvielas saturu novirze no NK elastības moduļa (◇) atkarībā no vides relatīvā mitruma.

No izoterma, kas ir parādīta Att. 5.9, seko piedāvātā mitruma un pildvielas ietekmes analīze uz epoksīda-MMT NK deformējamību, ņemot vērā pildvielas daļiņu morfoloģiskās īpatnības. Izmantojot šo attēlu, ir iespējams novērtēt NK elastības moduli pie jebkura pildvielas satura vidē ar jebkuru relatīvo mitrumu. Sakarā ar mitruma absorbciju, NK elastības modulis ievērojami samazinās. Pieaugot pildvielas saturam, epoksīda sveķu elastības moduļa vērtības uzlabojas. Neskatoties uz to, ka MMT daļiņām nav pozitīvās ietekmes uz NK elastības moduli, mitruma absorbcijas dēļ (vidēs ar relatīvo mitrumu no 24 līdz 98%), epoksīdsveķus, kas ir modificēti ar mitrumu neaurlaidīgām cietām MMT māla nanodaļiņām, var rekomendēt pielietošanai vidēs ar augstāku ekspluatācijas relatīvo mitrumu.

5.3. NK elastības īpašību modelēšana, ievērojot starpfāzes veidošanos

[C2]

Silikātu plākšņu novietojumu polimēra saistvielā var nosacīti iedalīt trīs kategorijās: aglomerātos, interkalētās slāņveida kopās un eksfoliētās atsevišķās plāksnītēs. Šajā apakšnodaļā ir aprakstīts pēdējais gadījums, un, galvenokārt, ir uzsvērtā starpfāzes problēma. Eksfoliētās plāksnes ir modelētas kā transversi izotropi sferoīdi ar lielu malu attiecību (lielās ass attiecība pret mazo), kas ir vienāda apm. ar 67.

Tā kā īpaša uzmanība ir pievērsta starpfāzes īpašību un NK adhēzijas efektivitātes novērtēšanai, NK elastības īpašību aprēķināšanai ir pielietotas formulas haotiski orientētām transversi izotropiem saspīestiem sferoīdiem. Pie maza pildvielas tilpuma satura Norrisa (*Andrew Norris*) tuvinātās izteiksmes [17] KM tilpuma un bīdes moduļiem ir sekojošas

$$K = K_1 + \frac{4}{9} \cdot \phi \cdot \left(\frac{1}{A_f} \frac{\pi}{8} \frac{3-4 \cdot \nu_1}{\mu_1 \cdot (1-\nu_1)} + \frac{1}{\mu_2} \frac{1-\nu_2}{1+\nu_2} \right)^{-1}, \quad (5.5)$$

$$\mu = \mu_1 + \frac{1}{15} \cdot \phi \cdot \left(\frac{1}{A_f} \frac{\pi}{8} \frac{3-4 \cdot \nu_1}{\mu_1 \cdot (1-\nu_1)} + \frac{1}{\mu_2} \frac{1-\nu_2}{1+\nu_2} \right)^{-1} + \frac{2}{5} \cdot \phi \cdot \left(\frac{1}{A_f} \frac{\pi}{16} \frac{7-8\nu_1}{\mu_1 \cdot (1-\nu_1)} + \frac{1}{\mu_2} \right)^{-1}, \quad (5.6)$$

kur ϕ ir pildvielas tilpuma saturs, A_f ir pildvielas daļiņu malu attiecība, K , μ un ν ir attiecīgi KM tilpuma un bīdes moduļi, un Puasona (Poisson) koeficients. Indeksi 1 un 2 ir attiecīgi saistvielas un pildvielas īpašības. Parametrs A_f ir definēts kā pildvielas daļiņas diametra attiecība pret tās biezumu un māla plāksnīšu gadījumā tas ir daudz lielāks par 1.

Skaitliskos aprēķinos saistvielas un pildvielas tilpuma un bīdes moduļu vērtības ir izvēlētas tā, lai tās atspoguļotu tipiskās epoksīda sveķu un montmorilonīta māla īpašības. Pieņemts, ka polimēra saistvielas elastības modulis un Puasona koeficients: $E_1 = 3,45$ GPa un $\nu_1 = 0,35$. Kā iepriekš minēts, literatūrā parasti pieņem, ka MMT elastības moduļi garenvirzienā ir intervālā no 140 [20] līdz 180 GPa [14, 24, 33]. Šajā darbā uzskatīts, ka $E_2 = 180$ GPa, $\nu_2 = 0,2$ un proporcijas parametrs $A_f = 50$.

Aprēķinot KM moduļus no formulām (5.5) un (5.6), elastības moduli var noteikt pēc izteiksmes

$$E = \frac{9 \cdot K \cdot \mu}{3 \cdot K + \mu} \quad (5.7)$$

Starpfāze ir ieviesta kā apgabals ar īpašību gradientu pildvielas daļiņu tuvumā. Nanolīmenī ir izskatītas vienas daļiņas un starpfāzes elastības īpašības. Ir ņemta vērā arī adhēzijas efektivitāte starpfāzes apgabalā. Iepriekš pierādīts, ka starpfāzes veidošanas rezultātā absorbcijas

eksperimentos palielinās līdzsvara mitruma daudzums, kā rezultātā ir novērota būtiska NK elastības moduļa samazināšanās. Pie tam, analītiskā aprēķina rezultāti gan NK elastības, gan sorbcijas īpašībām ir augstāki, nekā eksperimentāli iegūtie rezultāti. Tādēļ ir secināts, ka starpfāzes elastības īpašības ir zemākas par saistvielas elastības īpašībām.

Pieņemta sekojoša pildvielas daļiņas-starpfāzes-saistvielas sistēmas izteiksme tilpuma modulim

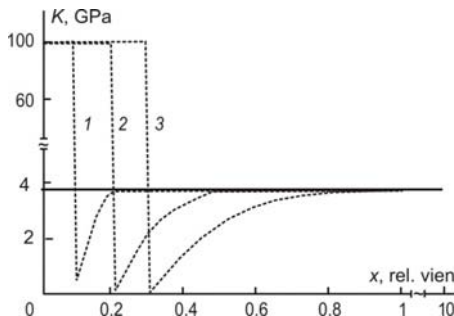
$$K(x, k, R_f) = \begin{cases} K_2 & \text{if } 0 \leq x \leq R_f \\ K_1 \cdot \left(1 - \frac{(K_2 - K_1)}{K_2} \cdot \exp\left(\frac{-(x - R_f)}{k \cdot R_f}\right) \right) & \text{if } R_f \leq x \leq R_i(k, R_f) \\ K_1 & \text{pretējā gadījumā} \end{cases} \quad (5.8)$$

kur x ir koordināte viendimensionālā gadījumā, k - adhēzijas efektivitāte, R_f - pildvielas daļiņas biezums. Adhēzijas efektivitāte mainās no 0 līdz 1 un raksturo pildvielas un saistvielas mijiedarbības spēku. Starpfāzes biezums R_i ir definēts kā attālums no pildvielas daļiņas līdz saistvielas materiālam ar novirzi no saistvielas īpašībām $\delta = 0.1\%$. To var aprēķināt no formulas

$$R_i(k, R_f) = R_f - R_f \cdot k \cdot \ln\left(\delta \frac{\delta \cdot K_2}{(K_2 - K_1)}\right).$$

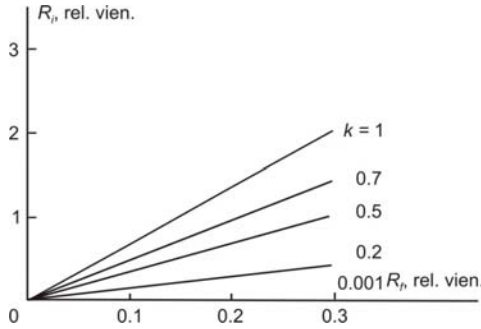
Formulas NK bīdes modulim ir iegūtas pēc analogijas ar formulām NK tilpuma modulim.

Att. 5.10 ir parādītas tilpuma moduļa izmaiņas sistēmai, kas sastāv no pildvielas, starpfāzes un saistvielas materiāliem. Ir izmantoti četri dažādi pildvielas saturi, kas atbilst eksperimentālajām vērtībām. No attēla ir redzams, ka, pildvielas saturam palielinoties, palielinās arī starpfāzes biezums. Tas noved pie efektīvā tilpuma moduļa samazināšanās attiecībā uz sistēmu kopumā.



Att. 5.10. Trīsfāzu sistēmas tilpuma modulis dažādam pildvielas saturam $R_f = 1, 2$ un 3% (skaitļi uz līknēm) un taisna līnija – nepildīta saistviela, $k = 0.3$.

Turklāt adhēzijas efektivitāte būtiski ietekmē starpfāzes biežumu un tādā veidā samazina elastības moduļa vērtību, līdz ar R_1 pieaugumu. Starpfāzes biežuma atkarība no pildvielas satura un adhēzijas efektivitātes ir parādīta Att. 5.11. Ir skaidri redzams, ka, palielinoties pildvielas saturam vai pildvielas daļiņu biežumam, palielinās arī starpfāzes biežums, sasniedzot maksimālo vērtību pie augstākās adhēzijas efektivitātes, kad $k = 1$.



Att. 5.11. Starpfāzes biežums atkarībā no pildvielas daļiņas biežuma dažādām adhēzijas efektivitātes vērtībām.

Pēc tam moduļu iegūtās izteiksmes ir vidējotas pa visu sistēmu kvazidaļiņas nemainīgu īpašību iegūšanai pēc formulām

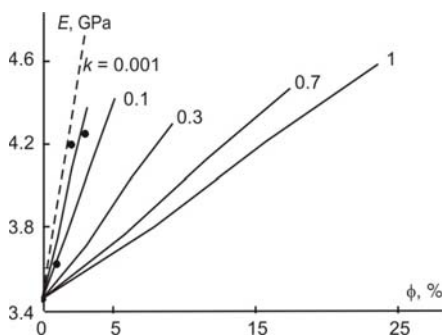
$$\bar{K}(k, R_f) = \frac{1}{x_{\max}} \cdot \int_0^{R_f(k, R_f)} K(x, k, R_f) dx, \quad (5.9)$$

$$\bar{\mu}(k, R_f) = \frac{1}{x_{\max}} \cdot \int_0^{R_f(k, R_f)} \mu(x, k, R_f) dx. \quad (5.10)$$

Šie elastības raksturlielumi ir izmantoti, lai novērtētu NK elastības moduli, ņemot vērā adhēzijas efektivitāti un kvazidaļiņas ar novidējotām īpašībām. Elastības moduli nosaka, izmantojot labi zināmu attiecību starp elastības raksturlielumiem

$$\bar{E}(k, R_f) = \frac{9 \cdot \bar{K}(k, R_f) \cdot \bar{\mu}(k, R_f)}{3 \cdot \bar{K}(k, R_f) + \bar{\mu}(k, R_f)}. \quad (5.11)$$

Galīgais rezultāts, attiecībā uz KM elastības moduli, ir parādīts Att. 5.12. Iepriekš minēts, ka starpfāzes elastības modulis ir zemāks, nekā polimēra saistvielā. Kā redzams no šī attēla, adhēzijas efektivitāte ievērojami ietekmē KM elastības īpašības un pazemina efektīvo elastības moduli. Interesanti atzīmēt, ka, pieaugot adhēzijas efektivitātei, starpfāzes biežums palielinās un, tādējādi, palielinās arī pildvielas kvazidaļiņu saturs. Vidējošana pa pildvielas daļiņas biežumu rezultējās monotoni augošā funkcijas atkarībā no pildvielas satura.



Att. 5.12. Efektīvais elastības modulis atkarībā no pildvielas tilpuma saturu (punkti – eksperimentālie dati, pārtraukta līnija – aprēķins pēc formulas (5.7), nepārtraukta līnija – aprēķins pēc formulas (5.11)).

Tādējādi, KM tilpuma un bīdes moduļu aprakstīšanai ir izmantotas Norrisa izteiksmes haotiski orientētām plāksnītēm, kuras var pielietot pie maziem pildvielas saturiem, kad pildvielas daļiņas nepārklājas. Vispirms, nosacīti nanolīmenī, ir noteiktas kvazidaļiņu īpašības, ņemot vērā adhēzijas efektivitāti un dažādu pildvielas saturu. Jāatzīmē, ka pildvielas daļiņu elastības modulis garenvirzienā ir dominējošs parametrs šajos aprēķinos. Tā kā literatūrā ir maz datu par MMT elastības konstantēm, var secināt, ka, mainot šīs vērtības, var iegūt labāku eksperimentālo datu atbilstību.

Saskaņā ar teorētiskā apraksta rezultātiem, izmantojot Norrisa izteiksmes, var diezgan labi aprakstīt kvazistatiskās stiepes rezultātus. Tomēr šī apraksta rezultāti ir augstāki, ko var izskaidrot ar parametru precīzo vērtību (piem., MMT māla elastīgo konstanšu un proporcijas parametra) trūkumu. Vēl viena no iespējām, kā izskaidrot šo novirzi, ir ievest starpfāzi. Ņemot vērā adhēzijas efektivitāti un augstu pildvielas daļiņu virsmu, NK gadījumā ir iegūts diezgan liels kvazidaļiņu saturs. Tādēļ starpfāzes biezums un adhēzijas efektivitāte var ievērojami ietekmēt NK mehānisko uzvedību un tādēļ šie parametri ir jāievēro. Šī daudzlīmeņu analīze dod iespēju novērtēt pildvielas un starpfāzes īpašību ietekmi un saturu uz NK efektīvajiem elastības īpašībām. Tomēr polimēri nav elastīgas cietas vielas un tiem ir raksturīga arī viskoelastīgā uzvedība, tādēļ ir svarīgi izpētīt arī NK viskoelastīgās īpašības, kas ir apskatītas nākamajā nodaļā.

6. Epoksīda bāzes nanokompozīta viskoelastīgās īpašības

[P6], [C3]

Polimēra bāzes NK dažādu veidu pielietošanai ir īpaši svarīgi novērtēt pielietojamo materiālu ilgtermiņa deformējamību un izturību, dažādu vides faktoru ietekmes apstākļos (slodze, paaugstinātā un/vai mainīgā temperatūra, un mitrums) [34, 35]. Polimēru pildīšana ar mitrumu necaurļaidīgām MMT plāksnītēm var ietekmēt NK kopējās viskoelastīgās īpašības un rezultātā samazināt NK padevīgumu mitruma absorbcijas procesā. Šajā nodaļā ir apspriesta un analizēta mitrināto NK paraugu viskoelastīgā uzvedība, pie dažāda pildvielas satura.

NK šļūdes slodzes un atslodzes režīmā ir iegūtas šļūdes kompliance līkņu saimes paraugiem ar dažādu pildvielas saturu un dažādām absorbētā mitruma daudzuma vērtībām w . Balstoties uz Bolcmaņa (*Ludwig Boltzmann*) superpozīcijas principu, šo līkņu aprakstīšanai ir izmantots lineārais integrālais vienādojums [36, 37], kuru parasti pielieto lineāri viskoelastīgajiem materiāliem, reprezentētiem secīgi savienoto Kelvina (zināmu arī kā Foigta) modeļu grupas veidā,

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \frac{1}{E} \int_0^t K(t-s)\sigma(s)ds \quad (6.1)$$

ar šļūdes kodolu eksponenšu summas veidā:

$$K(t) = \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (6.2)$$

kur, τ_i , un b_i , $i = 1, \dots, n$, veido retardācijas laiku spektru. Saskaņā ar mitruma-laika analogijas principu [38],

$$t = t' a_w, \quad (6.3)$$

kur $a_w(w)$ ir mitruma-laika redukcijas funkcija, kas raksturo izmaiņas retardācijas spektrā, izmainoties mitruma daudzumam materiālā.

Gadījumā, kad spriegums mainās pēc likuma

$$\sigma(t) = \sigma_0 H(t) - \sigma_0 H(t - t_0), \quad (6.4)$$

kur $t = 0$ un t_0 ir attiecīgi slodzes un atslodzes laika momenti, un $H(t)$ ir Hevisaida pakāpiena funkcija, compliancei $I(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$ ir iegūta sekojoša izteiksme

šļūdes slodzes režīmam pie $t < t_0$,

$$I(t) = \frac{1}{E} + \frac{1}{E} \sum_{i=1}^n b_i \left(1 - e^{-\frac{t a_w}{\tau_i}} \right), \quad (6.5)$$

šļūdes atslodzes režīmam pie $t > t_0$,

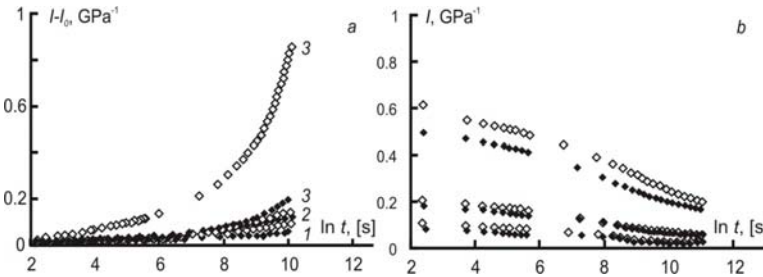
$$I(t) = \frac{1}{E} \sum_i^n b_i e^{-\frac{t a_i}{\tau_i}} \left(e^{\frac{t_0 a_i}{\tau_i}} - 1 \right). \quad (6.6)$$

Mitruma-laika redukcijas funkcija ir izvēlēta attiecīgā veidā

$$\ln a_w = \alpha_1 w + \alpha_2 w^2. \quad (6.7)$$

Šādas funkcijas bieži pielieto epoksīda saistvielām un epoksīda bāzes KM [39].

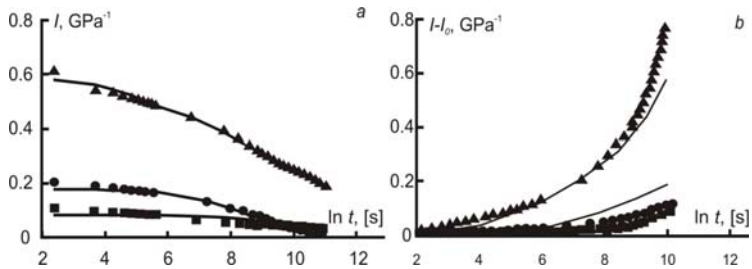
Īstermiņa šļūdes slodzes (7,5 st) rezultāti sausajam (nemitrinātam) materiālam liecina, ka NK šļūdes kompijances līknes paraugiem ar pildvielas saturu $c = 0$ un 4% gandrīz sakrīt, izņemot momentāno padevīgumu $I_0 = 1/E$ (Att. 6.1a). Pildvielas satura ietekme parādās saistībā ar momentānās kompijances pieaugumu. Pētāmo materiālu mitrināšana noveda pie ievērojamā šļūdes kompijances pieauguma (Att. 6.1a). Acīmredzot, tas saistīts ar to, ka materiāls ir tuvu viskoelastīgajam stāvoklim.



Att. 6.1. NK kompijances līknes pildvielas saturam $c = 0$ (\blacklozenge) un 4 (\lozenge), $\varphi = 24$ (1), 77 (2) un 98% (3) šļūdes slodzes (a) un atslodzes režīmā (b).

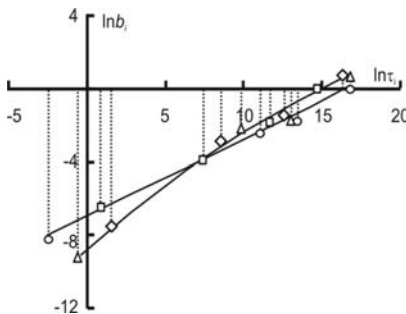
Šļūdes eksperimenti parādīja, ka pēc 17 st novērošanas, šļūdes atslodzes deformācija laika gaitā vēl turpināja samazināties (skat. Att. 6.1b). Tādējādi var uzskatīt, ka šļūdes deformācijas ir atgriezeniskas. Lai pārbaudītu šo pieņēmumu, ir nepieciešams, lai modeļa parametri, kas ir noteikti no šļūdes slodzes rezultātiem, būtu piemērojami arī šļūdes atslodzes rezultātiem un otrādi. Tad retardācijas laiku spektrus τ_i , b_i , $i = 1, \dots, n$ (6.2) un mitruma-laika redukcijas funkciju (6.7), NK ar dažādu pildvielas saturu, var noteikt no šļūdes atslodzes eksperimentu rezultātiem. Katrai pildvielas satura c vērtībai, no šļūdes atslodzes kompijances līkņu saimes, atbilstoši dažādam mitruma daudzumam w , ir aproksimētas ar vienādojumu (6.6), saskaņā ar (6.7). Aproksimācija ir veikta, izmantojot SIMPLEX algoritmu, programmā FORTRAN, un mazāko kvadrātu metodi novirzei starp aprēķinu un eksperimentu rezultātiem. Retardācijas laiku sākotnējās vērtības ir izvēlētas ar vienādu soli logaritmiskajā skalā, t.i., 1, 10, 100, utt., un šļūdes kodola eksponenciālo funkciju (6.2) skaits ir $n = 7$. Mērķa funkcijas minimizācijas laikā tika

noraidīti summēšanas locekļi ar pirmsekponentes reizinātāja koeficientu ar kārtu 10^{-3} un mazāk. Rezultātā, vienādojumā (6.2) ir palikušas tikai četras eksponentes.



Att. 6.2. NK eksperimentāli noteiktās kompiānces līknes šļūdes atslodzes (a) un slodzes režīmā (b) pildvielas saturam $c = 4\%$ pie $w = 0$ (■), 2,04 (●), un 3,52% (▲), to aproksimācija ar izteiksmi (6.6), saskaņā ar (6.7) (a), un aprēķins pēc izteiksmes (6.5), saskaņā ar (6.7) (b).

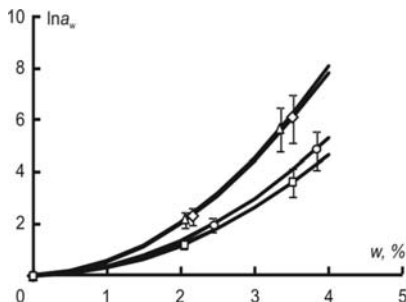
Piemēram, Att. 6.2a ir parādītas aproksimētas šļūdes atslodzes kompiānces līknes NK ar pildvielas saturu $c = 4\%$. Izmantojamā modeļa atbilstības pārbaude parādīja šļūdes slodzes eksperimentu apmierinošu aprakstu (Att. 6.2b). Retardācijas laiku spektri un mitruma-laika redukcijas funkcija NK ar dažādu pildvielas saturu, iegūti no kompiānces līkņu aproksimācijas, ir attiecīgi doti Att. 6.3 un Att. 6.4. Redzams (Att. 6.3), ka retardācijas laiku spektri NK ar $c = 2$ un 4% gandrīz neatšķiras no saistvielas spektra: tām ir kopīgā amplitūdas apliecēja. Tomēr NK ar $c = 6\%$ šie spektri atšķiras: retardācijas laiki palielinās, bet to intensitāte nedaudz samazinās. Tā rezultātā spektra apliecēja ir plakanāka, salīdzinot ar spektru apliecēju saistvielai un NK pie $c < 6\%$.



Att. 6.3. Retardācijas laiku spektri NK ar $c = 0$ (◇), 2 (□), 4 (Δ), un 6% (○).

Mitruma-laika redukcijas funkcijas NK ar dažādu pildvielas saturu (skat. Att. 6.4) ir nelineāras, ieliektas līnijas, kas raksturo arvien lielāku absorbētā mitruma ietekmi, palielinoties mitruma daudzumam materiālā. Mitruma-laika redukcijas funkciju salīdzinājums, NK ar dažādu c , liecina, ka mazs pildvielas saturs ($c = 2\%$) vājina mitruma ietekmi uz KM saistvielas

viskoelastīgām īpašībām. Iespējams, ka tas ir saistīts ar pildvielas daļiņu un saistvielu makromolekulu mijiedarbību un tai sekojošu fizikālo saišu veidošanos. Iespējams, ka daļa no absorbētā mitruma atrodas starpfāzes slānī. Pieaugot pildvielas saturam, mitruma ietekme uz KM saistvielas viskoelastīgajām īpašībām palielinās, un pie $c = 6\%$ kļūst vienāda ar tīras saistvielas mitruma-laika redukcijas funkciju. Tādējādi pildvielas daļiņas atslābina NK saistvielas struktūru, un relaksācijas procesu ātrums lielo laiku apgabalā samazinās.



Att. 6.4. Mitruma-laika redukcijas funkcijas NK ar $c = 0$ (\diamond), 2 (\square), 4 (Δ), un 6% (\circ), iegūtas no šķīdes atslodzes līkņu saimes aproksimācijas pēc izteiksmēm (6.6) un (6.7) materiālam ar dažādu mitruma daudzumu.

NK līdzsvara mitruma daudzuma ietekme uz viskoelastīgajām īpašībām izpaužas tecēšanas robežas sprieguma izmaiņās, kas izriet no kvazistatiskajiem stiepes eksperimentiem (skat. Att. 5.2b). Tecēšanas robežas spriegums raksturo polimēra pāreju no stiklveida stāvokļa superelastīgajā, kurai ir relaksācijas daba.

Tā raksturošanai var pielietot Aleksandrova-Lazurkina vienādojumu [40]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U - \gamma \sigma_y}{RT}\right), \quad (6.8)$$

kur τ ir relaksācijas laiks, kurš raksturo molekulu pārkārtošanās ātrumu; τ_0 – atomu svārstību periods, kurš ir vienāds ar $\sim 10^{-13}$ sek; ΔU – molekulu pārkārtošanās aktivizācijas enerģija, t. i. molekulu enerģijas starpība aktīvā un sākotnējā stāvokļos; γ - konstante; σ - tecēšanas robežas spriegums; R – universālā gāzu konstante; un T – temperatūra.

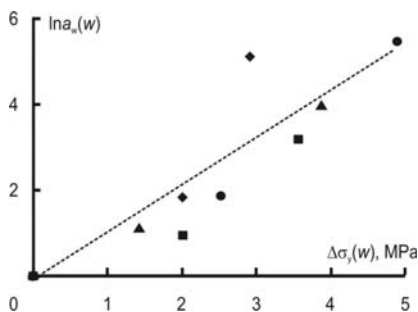
Tādējādi, tecēšanas robežas spriegums ir atkarīgs no raksturīgā relaksācijas laika

$$\sigma_y = \frac{\Delta U}{\gamma} - \frac{RT}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (6.9)$$

Saskaņā ar mitruma-laika analogijas principu, mitruma daudzuma izmaiņa polimēros izraisa izmaiņas relaksācijas laikos

$$\ln \frac{\tau_i}{\tau_{0i}} = -\ln a_w. \quad (6.10)$$

Tādā veidā var noteikt korelāciju starp tecēšanas robežas spriegumu un mitruma-laika redukcijas funkciju. Šī korelācija tiešām eksistē: NK ar dažādu pildvielas saturu, tecēšanas robežas izmaiņas ir tieši proporcionālas mitruma-laika redukcijas funkcijai (Att. 6.5). Šī korelācija var kalpot par pamatu alternatīvajai mitruma-laika redukcijas funkcijas noteikšanai, proti, izmantojot kvazistatisko eksperimentu rezultātus pastāvīgas deformācijas ātruma režīmā.

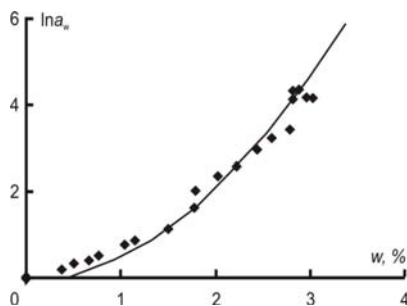


Att. 6.5. Mitruma-laika redukcijas funkcijas (6.7) korelācija ar augšējās plūstamības robežas sprieguma izmaiņām kvazistatiskos stiepes eksperimentos NK ar $c = 0$ (♦), 2 (■), 4 (▲), un 6% (●).

Pastāv alternatīvs veids redukcijas funkcijas noteikšanai – no tilpuma deformācijas [39]. Pieņemot, ka nepildīta polimēra saistviela ir izotropā, tilpuma izplešanās deformācija ir $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\varepsilon_h$ un, izmantojot attiecību starp redukcijas funkciju un tilpuma izmaiņām [41],

$$\ln a_w = \frac{1}{f_0^2} \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{1 + \frac{1}{f_0} \frac{\Delta V}{V_0}}, \quad (6.11)$$

ir dabūta mitruma-laika redukcijas funkcija (Att. 6.4), kas atbilst šļūdes eksperimentos noteiktai pie $f_0 = 0.062$.



Att. 6.6. Mitruma-laika redukcijas funkcija epoksīda saistvielai: punkti – aprēķins pēc formulas (6.11), ņemot vērā izplešanās deformācijas un mitruma daudzumu sakarību; līnija – šķīdes atslodzes līkņu saimes aproksimācija, kas dota Att. 6.4.

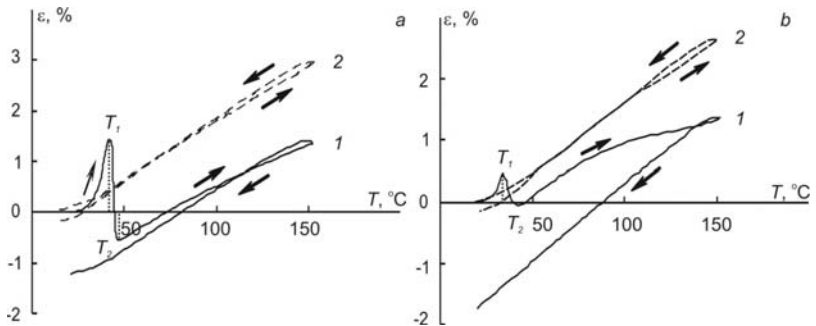
Tādējādi, pamatojoties uz mitruma-laika analogijas principu, ir iegūta epoksīda saistvielas mitruma-laika redukcijas funkcija, kas korelē ar paraugu tilpuma izmaiņām mitrināšanas laikā. Tas ļauj novērtēt redukcijas funkciju no paraugu izplešanās rezultātiem. Savukārt, noteiktā mitruma-laika redukcijas funkcijas korelācija ar tecēšanas robežas izmaiņām norāda uz NK paraugu ar dažādu mitruma daudzumu, deformācijas viskoelastīgo raksturu.

Polimēru KM viskoelastīgās īpašības ir pilnībā saistītas ar apkārtējās vides apstākļiem (temperatūru, mitrumu). Palielinoties temperatūrai, molekulāro pārkārtojumu frekvence pieaug, bet retardācijas laiki samazinās. Tādējādi, absorbējot mitrumu, NK paraugu uzvedība atšķiras. Tas izpaužas arī NK stiklošanās temperatūras atšķirībā. Epoksīda bāzes NK termofizikālo īpašību īpatnības un to sasaiste ar struktūras izmaiņām mitrināšanas procesā ir apspriestas nākamajā nodaļā.

7. Epoksīda bāzes NK termofizikālās īpašības un struktūras izmaiņas pie mitrināšanas

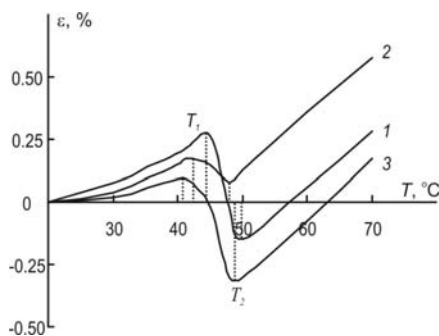
[P5], [C3]

NK paraugu fāzes un relaksācijas pāreju īpatnības ir izpētītas, izmantojot termomehāniskās analīzes metodi (TMA), bez ārējās slodzes. Tipiskas TMA līknes NK paraugiem, izturētiem līdz piesātinājuma stāvoklim vidēs ar relatīvo mitrumu no 24 līdz 98%, ir attēlotas Att. 7.1. Redzams, ka visiem NK, tostarp arī tiem, kas atrodas vidē ar mitrumu 77%, TMA līknēm pastāv šaurs temperatūras apgabals (5-10°C) ar strauju deformācijas rakstura izmaiņu, kad sildīšanas laikā paraugu izplešanās pie temperatūras T_1 ir aizstāta ar saraušanos. Pēc tam, pie temperatūras T_2 , tikpat ātri sākas jauns deformācijas pieaugums. Šādas atkarības ir raksturīgas amorfim polimēriem, kuros, izejot caur stiklošanās temperatūru T_g , diezgan ātri notiek kristalizācija, kas noved pie materiāla sacietēšanās. Tālāk spontāni sākas izveidoto kristalītu kušana, kas izraisa TMA līkņu kāpumu.



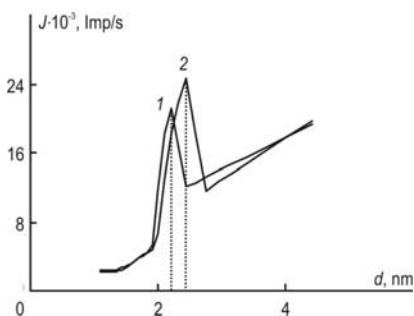
Att. 7.1. TMA līknes NK paraugiem ar $c = 4\%$, $\phi = 24\%$ (a) un 98% (b) (sildīšanas-dzesēšanas kārtas numurs (1, 2)).

NK saistvielas sarukums ir saistīts ar kristalizāciju, kas ir eksperimentāli apstiprināts ar pārbaudes eksperimentiem, paraugus vairākkārt sildot līdz 70 °C un dzesējot līdz 20 °C. Att. 7.2 ir parādītas triju sildīšanas-dzesēšanas ciklu TMA līknes, kas liecina, ka katrā ciklā kristalizācijas procesā ir novērots paraugu rukums un tam sekojošais kausēšanas process, ar spontānu paraugu pagarinājumu. Līdz ar to, norādītajā temperatūras apgabalā 20-70 °C pārstrukturēšanas procesi polimēra saistvielā notiek atgriezeniski, kristalizācija sākas pie $T_1 = 41-45$ °C, un kušana pie $T_2 = 46-50$ °C.



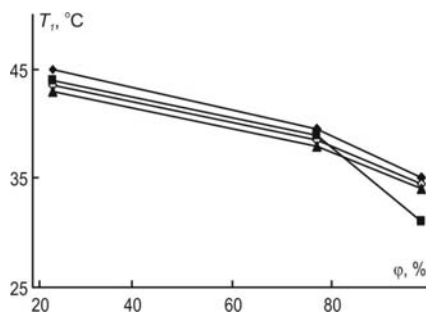
Att. 7.2. TMA līknes epoksīda saistvielai pie $\varphi = 24\%$ (sildīšanas-dzesēšanas kārtas numurs (1, 2, 3)).

Savukārt rentgena struktūras analīze apstiprina, ka pēc paraugu sākotnējās atlaidināšanas, pie temperatūras 80 °C un tai sekojošās žāvēšanas vidē ar relatīvo mitrumu 24%, saistvielā ir saglabāta kristāliskā fāze (skat. Att. 7.3 difraktogrammu 1). MMT nanodaļiņu iekļaušana NK sastāvā (difraktogrammu 2), izraisa NK epoksīda saistvielas kristāliskā refleksa (intensitātes maksimuma) parametru izmaiņu. Piem., tā izraisa starplākšņu attāluma d pieaugumu un līdz ar to iekšējā sprieguma izmaiņas NK.



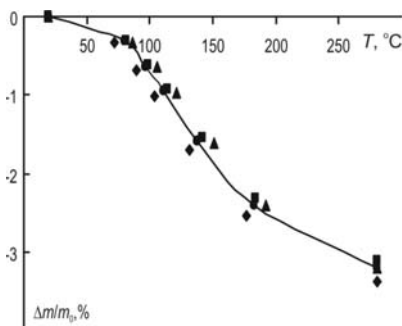
Att. 7.3. Difraktogrammas NK paraugiem ar $c = 0\%$ (1) un 6% (2).

Eksistē zināmas grūtības stiklošanās temperatūras T_g noteikšanā no TMA līknēm, jo stiklošanās temperatūras sasniegšana ir priekšnosacījums NK saistvielas kristalizācijai. Pieņemts, ka atstiklošanas un kristalizācijas procesa sākumposms norit gandrīz vienlaicīgi. Ir pieņemts, ka TMA-līknēm deformācijas maksimālā temperatūra T_1 (Att. 7.1), kas raksturo kristalizācijas temperatūru, atbilst arī stiklošanās temperatūrai T_g . Tādējādi, pielietojot TMA analīzi, NK ar dažādu pildvielas saturu mitruma ietekmē, parādīts (Att. 7.4), ka NK stiklošanās temperatūra samazinās no 45 līdz 35 °C, pieaugot mitruma daudzumam NK, savukārt, NK stiklošanās temperatūra, attiecībā uz pildvielas saturu, vidēs ar vienādu relatīvo mitrumu, mainās nenozīmīgi.



Att. 7.4. Stiklošanās temperatūras atkarība no vides relatīvā mitruma NK ar $c = 0$ (◆), 2 (◇), 4 (▲), un 6% (■).

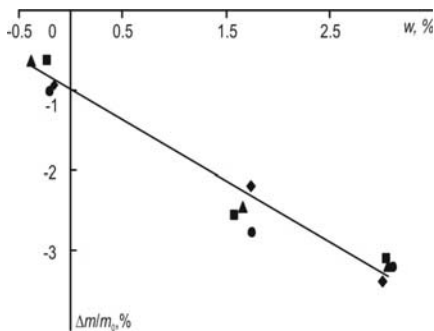
Iespējams, ka vājš pildvielas pastiprināšanas efekts ir saistīts ar zemu polimēra makromolekulu un pildvielas daļiņu starpķēžu mijiedarbību, kā arī ar iespējamu pildvielas daļiņu aglomerāciju [13]. Savukārt, epoksīda sveķu un NK stiklošanās temperatūras samazināšanās ar mitruma daudzuma pieaugumu (skat. Att. 7.4) liecina, ka absorbētais mitrums plastificē materiālu, t.i., veicina polimēra makromolekulu mijiedarbības intensitātes samazināšanos un segmentu mobilitātes pieaugumu, kas izraisa relaksācijas procesu paātrinājumu. Epoksīda sveķu un NK stiklošanās temperatūra ir novirzīta temperatūras apgabalā, kas tikai par 10-20 °C atšķiras no istabas temperatūras, t.i., temperatūras, kurā notiek mehāniskie eksperimenti. Tādēļ slodze var izraisīt epoksīda saistvielas pāreju uz viskoelastības apgabalu, kuram ir raksturīgas lielas deformācijas. Dotā epoksīda saistviela ar palielināto mitruma daudzumu atrodas pārejas apgabalā no stiklveida uz viskoelastīgo stāvokli.



Att. 7.5. Masas zudumi NK paraugiem ar $c = 0$ (◆), 2 (■), 4 (▲), un 6% (●) pie $\phi = 98\%$.

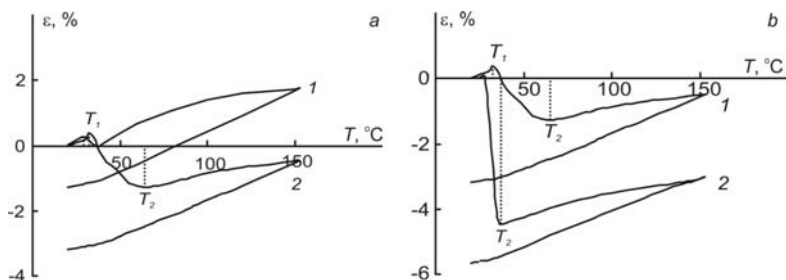
Termogravimetriskās analīzes masas zudumu līknēs (skat. Att. 7.5) ir redzams, ka temperatūras apgabalā 80-170 °C, masas zudumu process notiek ātrāk. Tas labi atbilst termiskās izplešanās koeficienta samazināšanai. Maksimālie masas zudumi ir novērojami paraugiem,

uzturētiem vidē ar relatīvo mitrumu 98%. Piem., NK ar $c = 6\%$ masas zudumi pie $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir 1,5%, bet saistvielai tie ir 2% pie tādiem pašiem nosacījumiem. Tomēr noteikta masas zudumu atkarība no pildvielas satura nav novērota. Vēl lielāka temperatūras palielināšana izraisa masas zudumu ātruma samazināšanos. Vadoties pēc gandrīz lineāras savstarpējās mitruma daudzuma un masas zudumu atkarības (Att. 7.6), var secināt, ka NK paraugu, sildīšanas laikā līdz $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, dominē mitruma desorbcijas process.



Att. 7.6. Mitruma daudzums NK paraugos ar $c = 0$ (◆), 2 (■), 4 (▲), un 6% (●) atkarībā no masas zudumiem sildīšanas laikā.

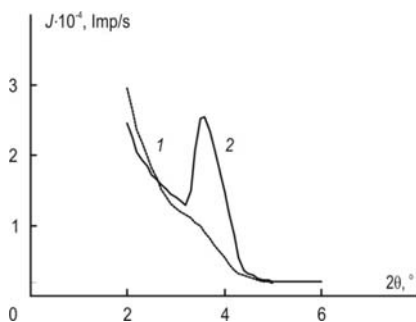
Nosakot attiecību starp NK termofizikālajām īpašībām un struktūras izmaiņām, TMA analīze ir pielietota epoksīda bāzes NK paraugiem pēc kvazistatiskiem stiepes (Att. 5.1) un šļūdes eksperimentiem (Att. 6.1). Šim nolūkam paraugi, mitrināti vidē ar $\varphi = 98\%$, tika iepriekš deformēti kvazistatiskajā režīmā, kad $\dot{\epsilon} = \text{const}$ un šļūdes režīmā, kad $\sigma = \text{const}$, kamēr pilnīgi viss parauga darba platums nonāca „kakliņā”. Tad paraugi tika izgriezti stiepšanas gareniskajā un šķērsvirzienā. Analizējot TMA līknes (Att. 7.7a), ir redzams, ka šo NK paraugu termiskās izplešanās savstarpēji perpendikulāros virzienos ievērojami atšķiras. Ir novērotas termomehānisko raksturlielumu anizotropas izmaiņas. Līdzīgi rezultāti ir iegūti arī NK paraugiem pēc šļūdes eksperimentiem. NK paraugiem, kas ir izgriezti stiepšanas virzienā gan pēc kvazistatiskās stiepes, gan pēc eksperimentiem šļūdē, ir skaidri redzama TMA līkņu līdzība (Att. 7.7b). Piem., stiklošanās temperatūras apgabalā to lineārie izmēri strauji samazinās. Tomēr paraugi, kas ir orientēti šļūdes režīmā (līkne 2), saraujas lielākā mērā, un process turpinās šaurākā temperatūras diapazonā, nekā paraugiem, orientētiem kvazistatiskajā stiepē (līkne 1). Temperatūrai sasniedzot $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (šļūdes režīmā orientētiem paraugiem) un $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kvazistatiskajā stiepes režīmā orientētiem paraugiem), tikpat ātri kā rukumam, sākās spontānais paraugu izplešanās process.



Att. 7.7. TMA līknes NK paraugiem, izgrieztiem paraugu perpendikulārajā (1) un gareniskajā (2) stiepšanas virzienā kvazistatiskajā stiepē (a) un paraugiem, izgrieztiem gareniskajā stiepšanas virzienā kvazistatiskajā stiepē (1) un šļūdē (2) (b).

No TMA līkņu salīdzinājuma neslogotajiem NK paraugiem (Att. 7.1b), ir redzams, ka orientēto paraugu kristalizācija sākas pie zemākas temperatūras. Savukārt, rukuma vērtība, kas ir proporcionālā polimēra saistvielas kristāliskuma pakāpei, ir daudz lielāka nekā slogotiem paraugiem. Tas ir izskaidrojams ar to, ka orientācijas laikā notiek ievērojama NK struktūras pārkārtošanās, un, tādējādi, tā pāreja uz kristālisko struktūru ir krietni atvieglota. Sekojot kristalizācijai, fibrillu aglomerātu izmēri nav pilnībā atgūti NK paraugos. Tajā pašā laikā, TMA līknes paraugiem, izgrieztiem orientācijas perpendikulārajā virzienā, pēc kvazistatiskajiem stiepes un šļūdes eksperimentiem, rezultāti liecina, ka tās gandrīz sakrīt attiecībā uz deformējamības izmaiņas raksturu un tās vērtību. Otrā cikla paraugu TMA līknes liecina, ka neslogotiem paraugiem, eksistē tikai viena pāreja, kas ir saistīta ar NK atstiklošanos.

Rentgena struktūras analīzes dati korelē ar struktūras izmaiņām NK pie lielām deformācijām. Att. 7.8 ir parādītas meridiāna un ekvatora difraktogrammas NK paraugiem, slogotiem līdz sabrukšanai. Redzams, ka mazo leņķu apgalā ekvatora difraktogrammā ir novērojams maksimums, ko izraisa kristāliskās fāzes eksistence. Tajā pašā laikā tas nav novērojams meridiāna difraktogrammai. To var izskaidrot ar to, ka, stiepšanas procesā, materiāls gandrīz pilnībā iegūst fibrilētu orientētu struktūru, kas noved pie raksturīgas mikroplaisu pazušanas. Acīmredzot, notiek mikroplaisu savienošana, tādēļ meridiāna difraktogrammā nav novērota difūzā izkliede.



Att. 7.8. Difraktoqrammas iepriekš deformētiem NK paraugiem ar $c = 6\%$, izgrieztiem no "kakliņa" apgabala: meridiāns (1); ekvators (2).

No iepriekš minētajiem datiem izriet, ka NK nelīdzsvarotās struktūras termomehāniskās uzvedības īpatnības, pēc stiepšanas, lielā mērā nosaka sākotnējais saistvielas daudzums. Tas nonāk orientētā stāvoklī, kurā veidojas fibrillu aglomerāti un mikroplaisas. Izmaiņas notiek stiklošanās temperatūras apgabalā un tādēļ tiem ir zemmolekulārais raksturs. NK paraugus sildot, fibrillas iegūst lielāku mobilitāti, un notiek koagulācijas procesi. Tas noved pie fibrillu savstarpējās dezorientācijas un starpfāzes apgabalu samazināšanos, kas makroskopiski parādās kā NK rukums.

Šī nodaļa noslēdz kompleksu mehānisko un termofizikālo īpašību izpēti epoksīda bāzes NK, pildītam ar MMT nanodaļiņām, pie tā mitrināšanas. Noteikta termofizikālo un mehānisko īpašību sasaiste ar struktūras izmaiņām, kas ir novērota epoksīda bāzes NK paraugu mitrināšanas un deformācijas procesos. Tā ir ir noteikta pie dažādiem slodzes pielikšanas režīmiem un dažādām temperatūrām. Darba galvenie secinājumi un rezultāti, kā arī to praktiskā nozīme un zinātniskā novitāte, ir apspriestas un analizētas nākamajā nodaļā.

8. Darba galvenie rezultāti, praktiskā nozīme, un zinātniskā novitāte

Dažādu epoksīda sveķu un epoksīdsveķu-māla nanokompozīta kompleksās sorbcijas, mehāniskās un termofizikālo īpašību izpētes galvenie rezultāti ir sekojoši:

1. Pētāmā epoksīda-māla nanokompozīta absorbcija ir pietiekami labi aprakstīta ar Fika modeli pie visiem pildvielas saturiem 0-6% pēc masas, un vidēs ar relatīvo mitrumu 24, 77, un 98%. Eksperimentāli ir pierādīts, ka sorbcijas process NK norit daudz lēnāk nekā epoksīda saistvielas paraugos, un NK ar augstāko pildvielas saturu difūzijas koeficients samazinās par pusi, salīdzinot ar difūzijas koeficientu epoksīda saistvielai. Māla nanodaļiņas darbojas kā efektīvas barjeras pret mitruma pārnēsi. Līdzsvara mitruma daudzuma pieaugums, kas ir novērots NK ar pildvielas satura pieaugumu, ir izskaidrots ar starpfāzes satura pieaugumu. Ir noteikta īpatnējā starpfāzes sorbcijas ietilpība NK uz 1% pildvielas un iegūta starpfāzes sorbcijas izoterma.

2. Konstatēta būtiska mitruma ietekme uz mehāniskajām īpašībām. Absorbētais mitrums ievērojami plastificē kompozītu, izmainot tā sabrukuma raksturu. Mitrināto kompozītu stiepes stiprība samazinās divas reizes. Gan mitrinātu epoksīda saistvielas, gan NK ar dažādu pildvielas moduli elastības modulis samazinās aptuveni par 1/3, salīdzinot ar nosacīti sākotnējo stāvokli.

2.1. Pildvielas morfoloģisko īpatnību ietekmes novērtēšanai, attiecībā uz NK elastības īpašībām, ir modificēti Halpina-Tsai vienādojumi slāņveida silikāta plāksnīšu gadījumam. Šie vienādojumi ir pielietoti NK efektīvo elastības moduļu noteikšanai, NK paraugiem ar dažādu mitruma daudzumu. Vienādojuma parametri, kas ir iegūti paraugiem no sausās vides, ir izmantoti mitrinātu NK paraugiem, kas dod iespēju novērtēt polimēra saistvielas struktūras, izmaiņas, mitruma absorbcijas dēļ.

2.2. Starpfāzes ietekmes novērtēšanai uz NK elastības īpašībām, ir iegūtas izteiksmes epoksīda-māla NK tilpuma un bīdes moduļiem, modificējot Norrisa izteiksmes izotropai saistvielai ar haotiski orientētām plāksnītēm. Vispirms, nanolīmenī ir novērtētas kvazidaļiņu īpašības, ņemot vērā adhēzijas efektivitāti, pie dažāda pildvielas satura. Tad epoksīdsveķi ir pildīti ar šīm kvazidaļiņām un ir piemērots mikromehānikas modelis epoksīda-māla NK elastības īpašību noteikšanai. Šī nano- un mikrolīmeņu analīze ļauj novērtēt pildvielas un starpfāzes īpašību un satura ietekmi uz NK efektīvajām elastības īpašībām kopumā.

3. Epoksīda sveķu un NK viskoelastīgo īpašību atkarība no absorbētā mitruma daudzuma ir aprakstīta, balstoties uz mitruma-laika analogijas principu.

3.1. Retardācijas laiku spektri NK ar pildvielas saturu 6% atšķiras no retardācijas laiku spektra epoksīda saistvielai: retardācijas laiki palielinājās, bet to intensitāte nedaudz

samazinās. Mitruma-laika redukcijas funkcijas vērtība NK ar pildvielas saturu 2% ir mazāka, salīdzinot ar epoksīda sveķiem. Pildvielas saturam palielinoties vēl vairāk, redukcijas funkcijas parametri palielinās.

3.2. Konstatēts, ka mitruma-laika redukcijas funkcija korelē ar NK tecēšanas robežas izmaiņām, kas norāda uz deformācijas viskoelastīgo raksturu, NK paraugiem ar dažādu mitruma daudzumu.

3.3. Noteikta epoksīda sveķu mitruma-laika redukcijas funkcijas un tilpuma izmaiņu korelācija, kas ļauj novērtēt mitruma-laika redukcijas funkciju no paraugu izplešanās datiem.

4. NK mitruma absorbcija izraisa materiāla plastifikāciju un stiklošanās temperatūras samazināšanos par 10 °C. Mitruma ietekmes dēļ, ir būtiski mainījies NK deformācijas mehānisms. Mitrinātiem NK paraugiem ir novērotas lielas deformācijas un orientētu apgabalu veidošanās („kakliņš”), stiepšanas procesā. Termiskā izplešanās ievērojami atšķiras NK paraugiem, izgrieztiem savstarpēji perpendikulāros virzienos pēc stiepes kvazistatiskiem un šļūdes eksperimentiem. Ir novērotas termomehānisko raksturlielumu anizotropas izmaiņas. Rentgenstruktūras analīzes dati korelē ar NK struktūras izmaiņām pie lielām deformācijām.

5. Mitruma necaurīdīgu māla nanodaļiņu, ar augstām mehāniskajām īpašībām, iekļaušana kompozīta sastāvā nesamazina absorbētā mitruma negatīvo ietekmi uz NK mehāniskajām īpašībām. Bet, tā kā epoksīda sveķu elastības moduļa vērtība ir uzlabota atkarībā no pildvielas satura līdz 20%, epoksīda sveķus, pildītus ar necaurīdīgām cietām montmorillonīta māla nanodaļiņām, var rekomendēt pielietošanai vidēs ar augstāku ekspluatācijas relatīvo mitrumu.

Dažādu epoksīda sveķu un to bāzes kompozītu sorbcijas, mehānisko un termofizikālo īpašību kompleksās izpētes **praktisko nozīmi** raksturo iegūtie rezultāti jauno kompozītmateriālu noturības novērtēšanai, dažādu apkārtējās vides faktoru (temperatūra, mitrums, slodze, u.c.) iedarbībā. Šie rezultāti ļauj novērtēt iespējamus pielietojumus nanomāla kompozītmateriāliem vides faktoru iedarbībā, kas var paplašināt polimēru kompozītu materiālu pielietošanu būvniecības un tehnoloģijas nozarēs. Tā kā kompozītu pielietošana dažādās dzīves sfērās kļūst nenovēršama, neatjaunojamo dabas resursu zuduma dēļ, KM pielietošanas efektivitātei un drošībai ir jābūt garantētām ar pareizu ekspluatācijas īpašību izpēti dažādu faktoru iedarbībā.

Šī darba ietvaros ir izvirzītas sekojošas tēzes, kurām ir **zinātniskā novitāte**:

1. Epoksīda-māla NK mitruma absorbcijas modelēšanā un sorbcijas īpašības noteikšanā ir svarīgi ņemt vērā saistvielas nehomogenitāti un starpfāzes veidošanos;
2. Halpina-Tsai vienādojumu modifīcēšana izotropai polimēra saistvielai ar transversu izotropām cilindriskām daļiņām, ar patvaļīgu malu attiecību un Norrisa vienādojumu modifīcēšana haotiski orientētām izotropā polimēra saistvielā transversu izotropiem saspīestiem

sferoīdiem, ļauj novērtēt KM efektīvo elastības modulis, ņemot vērā pildvielas morfoloģiskās īpatnības (pildvielas daļiņu slāņveida struktūru un nehomogēnas starpfāzes veidošanos);

3. Konstatētā NK mitruma-laika redukcijas funkcijas korelācija ar tecēšanas robežas izmaiņām un tūluma izmaiņām mitruma ietekmē, norāda uz deformācijas viskoelastīgo raksturu NK paraugiem, ar dažādu mitruma daudzumu, kas ļauj to novērtēt, pamatojoties uz paraugu izplešanās datiem.

4. Noteiktas NK termomehānisko raksturlielumu anizotropas izmaiņas, savstarpēji perpendikulāros virzienos, pēc stiepes kvazistatiskiem un šķīdes eksperimentiem, labi korelē ar rentgena struktūras analīzes datiem.

Promocijas darba galvenie rezultāti ir publicēti 6 zinātniskajos rakstos [P] un 3 konferenču materiālos [C], kā arī apspriesti 12 ziņojumos starptautiskajās konferencēs (konferenču tēzes nav iekļautas promocijas darbā).

9. Atsauces

1. *Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.* Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 2002, Vol. 43, No. 22, p. 5915-5933.
2. *LeBaron P., Wang Z., Pinnavaia T. J.* Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 1999, Vol. 15, No. 1, p. 11-29.
3. *Gay D., Hoa A., Tsai S.* Composite materials. Design and applications. CRC Press, 2003, 503 p.
4. Roco M. Broader social issues of nanotechnology. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, Vol. 5, No. 3-4, p. 181-189.
5. *Vlasveld D., Groeneveld J., Bersee H., Mendes E., Pichen S. J.* Analysis of the modulus of polyamide-6 silicate nanocomposites using moisture controlled variation of the matrix properties. *Polymer*, 2005, Vol. 46, No. 16, p. 6102-6113.
6. *Kim J.-K., Hu Ch., Woo R. S. C., and Sham M.-L.* Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2005, Vol. 65, No. 5, p. 805-813.
7. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956, 224 p.
8. *Maggana C. and Pissis P.* Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. *Journal of Polymer Science. Part B — Polymer Physics*, 1999, Vol. 37, No. 11, p. 1165-1182.
9. *Andrikson G. A., Mochalov V. P., and Aniskevich A. N.* Principle of modified time scale for tasks of nonstationary moisture diffusion in polymer materials. *Mekh. Kompoz. Mater.*, 1980, Vol. 16, No. 1, p. 153-170.
10. *Xiao G. Z. and Shanahan M. E. R.* Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 1998, Vol. 39, No. 14, p. 3253-3260.
11. *Koo J. H.* Polymer nanocomposites. McGraw-Hill, 2006.
12. *Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V.* Nanocomposite science and technology. Wiley, 2003.
13. *Yasmin A., Luo J. J., Abot J. L., Daniel I. M.* Mechanical and thermal behaviour of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2006, Vol. 66, No. 14, p. 2415-2422.
14. *Maksimov R. D., Gaidukov S., Zicans J., and Jansons J.* Moisture permeability of a polymer nanocomposite containing unmodified clay. *Mechanics of Composite Materials*, 2008, Vol. 44, No. 5, p. 505-514.
15. *Wang J., Pyrz R.* Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites – part I: basic theory and formulas. *Composites Science and Technology*, 2004, Vol. 64, No.7-8, p. 925-934.
16. *Christensen R. M.* A critical evaluation for a class of micromechanics models. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 1990, Vol. 38, p. 379-404.
17. *Norris A. N.* The mechanical properties of platelet reinforced composites. *International Journal of Solids and Structures*, 1990, Vol. 26, p. 663-674.
18. *Odegard G. M., Clancy T. C., Gates T. S.* Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, 2005, Vol. 46, p. 553-562.
19. *Papanicolaou G.C., Bakos D.J, Kosmidou Th.V.* Effect of the interface stiffness and skin-core adhesion efficiency on the interfacial stress distribution of sandwich structures. *Composites: Part A*, 2007, Vol. 38, p. 1099-1106.
20. *Wang J., Pyrz R.* Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites-part II: analyses. *Composites Science and Technology*, 2004, Vol. 64, p. 935-944.
21. *Bicerano J.* Prediction of polymer properties. 3d ed., Marcel Dekker, 2002, 756 p.

22. *Giannelis E.* Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced materials*, 1996, Vol. 8, p. 29-35.
23. *Pal R.* Mechanical properties of composite of randomly oriented platelets. *Composites: Part A*, 2008, Vol. 39, p. 1496-1502.
24. *Maksimov R. D., Gaidukov S., Kalnins M., Zicans J., Plume E.* A nanocomposite based on styrene-acrylate copolymer and native montmorillonite clay. Part 2. Modeling of the elastic properties. *Mechanics of Composite Materials*, 2006, 42, p. 163-172.
25. *Halpin J. C., Kardos J. L.* The Halpin-Tsai equations: a review. *Polymer Engineering and Science*, 1976, Vol. 16, No. 5, p. 344-352.
26. *Ferry J. D.* Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons. New York, 1961, 218 p.
27. *Perez C. J., Alvarez V. A., Vazquez A.* Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 2008, Vol. 480, No. 1-2, p. 259-265.
28. *Bond D. A.* Moisture diffusion in a fiber-reinforced composite. Pt.I. Non-Fickian transport and the effect of fiber spatial distribution. *Journal of Composite Materials*, 2005, Vol. 39, No. 23, p. 2113-2129.
29. *Weitsman Y.* Diffusion with time-varying diffusivity with application to moisture sorption in composites. *Journal of Composite Materials*, 1976, Vol. 10, p. 193-204.
30. *Masenelli-Varlot K., Chazeau L., Gauthier C., Bogner A., Cavaillé J.Y.* The relationship between the electrical and mechanical properties of polymer–nanotube nanocomposites and their microstructure. *Composites Science and Technology*, 2009, Vol. 69, p. 1533-1539.
31. *Tsai J., Sun T.* Effect of platelet dispersion on the load transfer efficiency in nanoclay composites. *Journal of Composite Materials*, 2004, Vol. 38, p. 567-579.
32. *Chen B., Evans J. R. G.* Elastic moduli of clay platelets. *Scripta Materialia*, 2006, Vol. 54, p. 1581-1585.
33. *Anthoulis G. I., Kontou E.* Micromechanical behavior of particulate polymer nanocomposites. *Polymer*, 2008, Vol. 49, p. 1934-1942.
34. *Luo J.-J., Daniel I. M.* Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003, Vol. 63, p. 1607–1616.
35. *Starkova O., Yang J., Zhang Zh.* Application of time-stress superposition to non-linear creep of polyamide 66 filled with nanoparticles of various sizes. *Composites Science and Technology*, 2007, Vol. 67, p. 2691-2698.
36. *Ward J. M., Sweeney J.* Mechanical properties of solid polymers. 2nd edition. Wiley, London, 2004.
37. *Ferry J.* Viscoelastic properties of polymers. Wiley, New York, 1961.
38. *Urzhumtsev Yu. S., Maksimov R. D.* Prediction of the deformability of polymer materials (in Russian), Zinatne, Riga, 1975.
39. *Aniskevich K., Krastev R., Hristova Yu.* Effect of long-term exposure to water on viscoelastic properties of an epoxy-based composition. *Mechanics of Composite Materials*, 2009, Vol. 45, No. 2, p. 137-144.
40. *Tager A. A.* Physics and chemistry of the polymers. 2nd edition. Himija, Moscow, 1968 (in Russian).
41. *Aniskevich A. N., Yanson Yu. O., Aniskevich N. I.* Creep of epoxy binder in a humid atmosphere. *Mechanics of Composite Materials*, 1992, Vol. 28, No.1, p. 12-18.

10. Publikāciju un konferenču materiālu saraksts

10.1. Promocijas darbā iekļautās publikācijas žurnālos

- [P1] *Aniskevich K., Glaskova T., Janson Yu.* Elastic and sorption characteristics of an epoxy binder in a composite during its moistening. *Mechanics of Composite Materials*, N. Y., Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005, Vol. 41, No. 4, p. 341-350.
- [P2] *Glaskova T. I., Guedes R. M., Morais J. J., Aniskevich A. N.* A comparative analysis of moisture transport models applied to epoxy binder. *Mechanics of Composite Materials*, N. Y., Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2007, Vol. 43, No. 4, p. 377-388.
- [P3] *Glaskova T., Aniskevich A.* Moisture absorption by epoxy/montmorillonite nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 2009, Vol. 69, p. 2711-2715.
- [P4] *Glaskova T., Aniskevich A.* Moisture effect on deformability of epoxy/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, Vol. 116, No. 1, p. 493-498.
- [P5] *Faitel'son E. A., Glaskova T. I., Korkhov V. P., Aniskevich A. N.* Structural changes in a clay-containing nanocomposite with a different moisture content caused by its deformation. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2010, Vol. 83, No. 3, p. 443-451.
- [P6] *Aniskevich K. K., Glaskova T. I., Aniskevich A. N., and Faitelson Ye. A.* Effect of moisture on the viscoelastic properties of epoxy-clay nanocomposite. *Mechanics of Composite Materials*, 2010, Vol. 46, No. 6, p. 573-582.

10.2. Promocijas darbā iekļautie konferenču materiāli (conference proceedings)

- [C1] *Aniskevich A., Glaskova T., Spacek V., Svirglerova P.* Effect of moisture sorption on deformability of epoxy/montmorillonite nanocomposite. *Proceedings of European conference on Composite Materials*, 2006, CD, No. 90.
- [C2] *Glaskova T., Aniskevich A.* Modeling of effective elastic properties of composite material containing nanoparticles with an inhomogeneous interphase. *Proceedings of European Conference on Composite Materials*, 2008, CD, No. 1454.
- [C3] *Glaskova T., Aniskevich A.* Creep behavior of epoxy/clay nanocomposite. *Proceedings of International Conference on Composite Materials*, 2009, CD, No. F1:14.

10.3. Konferenču tēzes

1. *Glaskova T., Aniskevich K., Korkhov V.* Structure and properties of epoxy resin in filled composite during its moistening. *Baltic Polymer Symposium*, November 24-25, 2004, Kaunas, Lithuania. Book of abstracts p. 28.
2. *Glaskova T., Aniskevich A., Spacek V., Svirglerova P.* Effect of moisture sorption on the mechanical properties of epoxy/montmorillonite nanocomposite. *Mechanics of Composite Materials*, May 29-June 2, 2006, Riga, Latvia. Book of abstracts p. 58.
3. *Aniskevich A., Glaskova T., Spacek V., Svirglerova P.* Effect of moisture sorption on deformability of epoxy/montmorillonite nanocomposite. 12-th European conference on Composite Materials, August 29 – September 1, 2006, Biarritz, France. Book of abstracts p. 101.
4. *Glaskova T., Aniskevich A., Starkova O., Merijs Meri R., Zicans J.* Mechanical performance of organo-clay-epoxy nanocomposite under moisture effect. *Baltic Polymer Symposium*, September 20-22, 2006, Riga, Latvia. Book of abstracts p. 51.
5. *Glaskova T., Aniskevich A., Jansons Yu.* Organoclay-epoxy nanocomposite: properties modeling including interphase layer. *ICSAM - The international Conference on Structural*

- Analysis of Advanced Materials, September 2-6, 2007, Patras, Greece. Book of abstracts p. 42.
6. *Glaskova T., Tuchs A., Aniskevich A.* Modeling of volume-dependent properties of disperse filled composite material considering inhomogeneous interphase. Baltic Polymer Symposium, May 13-16, 2008, Otepaa, Estonia. Book of abstracts p. 65.
 7. *Faitelson E. A., Glaskova T. I., Aniskevich A. N., and Korhov V. P.* Thermomechanical properties of epoxy/clay nanocomposite depending on filler and moisture content. Mechanics of Composite Materials, May 26-30, 2008, Riga, Latvia. Book of abstracts p. 84.
 8. *Glaskova T., Aniskevich A.* Modeling of effective elastic properties of composite containing nanoparticles with an inhomogeneous interphase. European Conference on Composite Materials, June 2-5, 2008, Stockholm, Sweden. CD, No. 1454.
 9. *Glaskova T., Aniskevich A., Guedes R. M, and Morais J. J.* Application of moisture absorption theories for epoxy resin system. Duracosys'08 (Durability Analysis of Composite Systems), July 16-18, 2008, Porto, Portugal. Book of abstracts p. 119, 120.
 10. *Glaskova T., Tuchs A., Aniskevich A.* Modeling of nanocomposite scalar properties taking into account inhomogeneity of the interphase. Functional materials and nanotechnologies, March 31-April 3, 2009, Riga, Latvia. Book of abstracts p. 190.
 11. *Glaskova T., Aniskevich A.* Creep behavior of epoxy/clay nanocomposite. 17th International Conference on Composite Materials, July 27-31, 2009, Edinburgh, United Kingdom. CD.
 12. *Glaskova T., Aniskevich K., Aniskevich A.* Creep behavior of epoxy/clay nanocomposite. Mechanics of Composite Materials, May 24-28, 2010, Riga, Latvia. Book of abstracts p. 71.

11. Dalība pētniecisko projektu realizācijā

1. "Inovātivi strukturāli integrēti kompozītmateriāli: dizains, iegūšanas un pārstrādes tehnoloģijas, ilgmūžība". Valsts pētījumu projekts materiālzinātnē, 2005.-2008.g. Projekta vadītājs Habil. Dr. Sc. Ing., LZA akadēmiķis *Juris Jansons*.
2. "Nanokompozītu ar neelastīgu matricu deformatīvo un stiprības īpašību izpēte". LZP grants No. 05.1933, 2006.-2010. g. Projekta vadītājs Habil. Dr. Sc. Ing., LZA akadēmiķis *Juris Jansons*.
3. "Jauno zinātnieku grupas izveide modernu dispersi pildīto polimēru kompozītmateriālu mehānisko un fizikālo īpašību izpētei nano-, mezo- un mikrolīmenī". Latvijas Universitātes pētījumu projekts No. Y2-ZP119-100, 01.06.-30.11.2009. Projekta vadītāja Dr. Phys. *Olesja Starkova*.
4. "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē". ESF projekts No. 20092009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004, 01.10.2009.-31.09.2010.
5. "Cilvēkresursu piesaiste moderno kompozītmateriālu kompleksiem pētījumiem". ESF projekts No. 2009/0209/1DP/1.1.2.0/09/APIA/VIAA/114, 01.12.2009.-30.11.2012. Projekta vadītājs Habil. Dr. Sc. Ing., LZA akadēmiķis *Juris Jansons*.

Pateicības

Vēlos izteikt pateicību savam zinātniskajam vadītājam Dr Sc. Ing. *Andrejam Aņiskevičam*, Polimēru mehānikas institūta (PMI) direktoram un mūsu laboratorijas vadītājam Habil. Dr. Sc. Ing. *Jurim Jansonam*, Dr. Phys. *Oļesjai Starkovai* un Dr. Sc. Ing. *Mauro Zarrelli*, kā arī pārējiem kolēģiem no PMI un CNR par ieguldījumu manu prasmju un zināšanu attīstībā.

Esmu bezgalīgi pateicīga arī L `ORÉAL Baltic (stipendija „Sievietēm zinātnē” ar UNESCO Latvijas Nacionālās komitejas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu) un Eiropas Sociālajam fondam (projekti „Atbalsts doktorantūras studijām Latvijas Universitātē” un „Cilvēkresursu piesaiste moderno kompozītmateriālu kompleksiem pētījumiem”) par sniegto finansiālo atbalstu visos promocijas darba tapšanas etapos.

Visbeidzot pēdējo, bet milzīgo PALDIES vēlos izteikt manai ģimenei un draugiem par nenovērtējamo atbalstu un bezgalīgo pacietību ☺.