

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИИ
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ ПОЛИМЕРОВ

На правах рукописи

АНИСКЕВИЧ Андрей Николаевич

УДК 66.093.2:678.067

ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕ ОРГАНОПЛАСТИКОМ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

ОІ.04.І9 - физика полимеров

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:

чл.-корр. АН Латвии, д.т.н.
МАКСИМОВ Р.Д.,

ст.н.сотр., к.т.н.
ЯНСОН Ю.О..

Рига - 1990

Оглавление

	стр.
Основные обозначения и сокращения	4
АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ И ЦЕЛЬ РАБОТЫ	6
Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	7
I.1. Влагопоглощение полимерными композитами	7
I.2. Влияние сорбированной влаги на физико-механические свойства конструкционных композитов	15
I.3. Задачи исследования	21
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ В ОРГАНОПЛАСТИКЕ И ЕГО СТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТАХ	23
2.1. Экспериментальное исследование влагопоглощения сорбционным методом	24
2.2. Исследование увлажненного ОП физическими методами	30
2.2.1. Термоаналитические методы для исследования увлажненного ОП	30
2.2.2. ЯМР сорбированной в ОП влаги	36
2.3. Феноменологическое описание кинетики влагопоглощения	41
2.4. Методика ускоренного определения сорбционных характеристик анизотропных полимерных материалов	44
2.5. Влияние механической нагрузки на влагопоглощение	57
2.5.1. Влагопоглощение связующим ЭДТ-10 в условиях одноосного нагружения	63
2.5.2. Влияние предварительного нагружения на влагопоглощение в органопластике	70

2.6. Заключение по главе 2	78
Глава 3. РАСЧЕТ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОП И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО	80
3.1. Сорбционные характеристики однонаправленно армированного композита	80
3.2. Сорбционные характеристики слоистого композита.	90
3.3. Оценка ресурса влагозащитных свойств изделий из композитных материалов	95
3.4. Заключение по главе 3	104
Глава 4. ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОПЛАСТИКА	107
4.1. Исследование влияния влаги на свойства ОП физическими методами	108
4.1.1. Исследование стеклования связующего методом ДСК	108
4.1.2. Исследование увлажненного связующего методом ТСТ	113
4.1.3. Исследование увлажненного ОП рентгено- графическим методом	120
4.2. Влияние влаги на некоторые механические характеристики ОП	126
4.2.1. Характеристики упругости ОП и его компонент.	126
4.2.2. Влияние влаги на прочностные характеристики.	129
4.2.3. Ползучесть материалов со стационарным влажностью	132
4.3. Заключение по главе 4	145
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	147
ЛИТЕРАТУРА	149

Основные обозначения и сокращения

- C - концентрация влаги
- φ - относительная влажность атмосферы
- W - относительное весовое влагосодержание материала
- W_{∞} - равновесное влагосодержание
- D_{ij} - компоненты тензора коэффициента диффузии
- t - время
- F_0 - критерий гомохронности Фурье
- m - масса
- x_i - координаты; r_i - размеры образца
- T - температура
- R - универсальная газовая постоянная
- U_d - энергия активации диффузии
- σ_{ij} - механическое напряжение
- ε_{ij} - относительная деформация
- η - коэффициент армирования по объему
- μ - химический потенциал
- τ_i - спектр времен релаксации
- E_{ij} - модули упругости
- σ_{Rij} , σ_R - прочность
- КМ - композитные материалы
- ОП - органопластик
- ОП-II и ОП-22 - характеристики органопластика в направлении армирования и трансверсальном, соответственно
- СВ - связующее
- ОМП - органомикропластик
- ТКД - тензор коэффициента диффузии
- ВВА - влаго-временная аналогия
- ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА - дифференциальный термический анализ

ТГ - термогравиметрия

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

ТСТ - термостимулированные токи

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ И ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Конструкции из полимерных композитных материалов в процессе их хранения и эксплуатации часто подвержены воздействию атмосферы с повышенной влажностью, что вызывает изменение свойств материала, обеспечивающих его работоспособность в изделии. Характерной особенностью процесса влагопоглощения в конструкциях из КМ является их большая продолжительность, сравнимая подчас со сроками эксплуатации изделия. Поэтому необходимо не только изучать механизмы воздействия влаги на свойства материалов, но и прогнозировать кинетику влагопоглощения изделием при его эксплуатации и хранении. Особую актуальность эта проблема приобретает при использовании конструкций из органо-пластиков на основе эпоксидной матрицы и арамидных волокон, которые отличаются от других КМ высоким влагопоглощением. Несмотря на увеличивающееся производство изделий из ОП, литературные данные о влагопоглощении и влиянии влаги на свойства материала весьма ограничены. Недостаточная изученность указанных явлений заставляет необоснованно увеличивать влагостойкость изделий и приводит к нерациональному использованию ресурсов работоспособности КМ в конструкциях.

Исходя из сказанного выше в работе была поставлена цель изучить закономерности влагопоглощения анизотропными волокнистыми КМ на примере органопластика и исследовать механизмы влияния влаги на физико-механические свойства материала.

Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Явления переноса, как раздел классической физики, исследуются давно. Среди многообразия этих явлений видное место занимает диффузия влаги в конструкционных материалах, где исторически первыми, вероятно, были исследования по десорбции влаги из древесины /1/. С появлением волокнистых КМ с полимерной матрицей /2/, таких как стекло-, а затем органо- и углепластики, проблема привлекла к себе особое внимание /3,4,5,6/. Это отразилось в резком увеличении количества публикаций на данную тему начиная со второй половины 70-х годов у нас в стране и, особенно, за рубежом.

Основное внимание в данном обзоре уделено анализу методов и результатов исследования влагопоглощения в КМ, влиянию влаги на физико-механические свойства материалов, и прежде всего органопластика.

I. I. Влагопоглощение полимерными композитами

Исследование процессов поглощения воды с точки зрения физики полимеров представляет определенный интерес, который связан прежде всего с тем, что вода является уникальным химическим соединением /7/. Она обладает целым рядом особенностей по сравнению со своими химическими гомологами, причиной которых является максимальная энергия связи и наибольший потенциал ионизации воды. Размеры и масса молекул меньше, чем у гомологов, а вместе с тем дипольный момент наибольший. Физическая активность воды, как диффузанта, сочетается с ее высокой распространенностью в природе, и это отчасти обуславливает актуальность исследований процессов влагопоглощения в КМ.

Особый интерес представляет исследование сорбционных явлений в отличающихся высокой влагоемкостью органопластиках, к которым при анализе литературы будем относить группу волокнистых композитных материалов, в которых в качестве арматуры используются различные высокопрочные и высокомодульные органические волокна СВМ /8/, Терлон, Армос - в СССР и Кевлар - 29 и - 49 - за рубежом /9/.

Согласно приведенной в /IО,II/ классификации в общем случае методы исследования диффузионных процессов в полимерах можно разделить на следующие группы: методы, основанные на измерении распределения концентрации диффузанта по сечению образца; методы, связанные с определением концентрации диффузанта в поверхностном слое полимера; сорбционные (десорбционные) методы; методы, основанные на определении диффузионного потока; методы, связанные с измерением коэффициентов самодиффузии.

Необходимо отметить, что в силу своей специфики большинство методов не применимы для исследования процессов влагопоглощения в волокнистых композитных материалах, в том числе в органопластике. Наиболее доступными и распространенными являются сорбционные методы, суть которых состоит в регистрации изменения веса или массы образца в процессе сорбции (десорбции) влаги. Взвешивание может осуществляться на весах Мак-Бена (для микронавесок), например, /I2/ или на аналитических весах. Исследование влагопоглощения сорбционным методом, в отличие от других методов, позволяет в ходе эксперимента в лабораторных условиях воспроизвести температурно-влажностные режимы, в которых находится материал в процессе хранения или эксплуатации изделия, а также реализовать жесткие режимы для ускорения сорб-

ционного процесса. При влагопоглощении образец стремится к гигроскопическому равновесию с окружающей средой, а его влагосодержание - к равновесному значению, которое является одной из сорбционных характеристик материала.

В физико-химии полимеров анализу изотерм сорбции низкомолекулярных веществ уделяется большое внимание. В изотермах содержится информация о структурно-морфологических особенностях сорбентов, о состоянии и распределении молекул сорбата в полимере, о механизме взаимодействия фрагментов макромолекул с водой. По различным классификациям насчитывают 4...5 видов изотерм сорбции /13,14,15/, для описания которых используются модели Генри, Лангрюма, БЭТ, Цимма-Ландберга, в т.ч. для воды в эпоксидах /16/. Необходимо, однако, иметь в виду, что использование этих теорий для описания изотерм сорбции в волокнистых КМ, имеющих сложную гетерогенную структуру, возможно лишь формально /15,17,18,19/.

Большинство исследователей не стремятся дать физическое толкование полученных ими изотерм сорбции, а для последующего использования приводят лишь аппроксимации эмпирическими формулами, наибольшее распространение из которых получила степенная функция /20,21,22,23,24/

$$W_{\infty} = a_1 \varphi^{a_2} \quad (I.I)$$

где a_1 и a_2 - параметры материала.

Другой сорбционной характеристикой материала, помимо равновесного влагосодержания, является тензор коэффициента диффузии. Для малых отклонений системы от состояния равновесия согласно термодинамике необратимых процессов /25,26/ при переносе массы плотность потока \vec{J}_i пропорциональна в первом при-

ближении (приближение Онзагера) действующим обобщенным силам

$$\vec{F}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \vec{F}_k$$

где L_{ik} - обобщенные кинетические коэффициенты пропорциональности. При отсутствии градиентов температуры и неоднородных внешних полей, которые являются дополнительными движущими силами массопереноса, диффузионный поток будет пропорционален градиенту концентрации диффузанта /27,28,29/:

$$\vec{J} = -D \text{grad } C$$

- первый закон Фика для изотропной среды. Здесь и везде далее предполагается, что процесс диффузии жидкости (влаги) не сопровождается химическим взаимодействием с полимером. В случае трехмерной диффузии в анизотропном материале изменение концентрации с течением времени описывается вторым уравнением Фика /30,31,32,33/

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) \quad (1.2)$$

Приведенное уравнение описывает процесс влагопоглощения в том случае, если он не сопровождается протеканием в материале релаксационных процессов /19,34/, изменение^М пористости, рас- трескиванием /37,38/ и рядом других явлений /11,39/. В противо- положном случае, а также для учета кластеризации /35/, диффу- зионно-конвективных процессов /36/ используются: модель, учи- тывающая капиллярный механизм переноса /25,40/, модель Данг- мюра /41,42,43,44,45/ или модель свободного объема /42,46,47/. Однако эти модели значительно сложнее, в них фигурирует боль- шое количество трудно определяемых параметров, и потому исполь-

зуются значительно реже.

Тензор коэффициента диффузии, характеризующий скорость процесса переноса, для моноотропного материала в главных осях имеет вид /48/

$$D_{ij} = \begin{vmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{vmatrix} \quad (I.3)$$

Если направление армирования совпадает с осью I, то обычно принимают $D_{22} = D_{33}$ и тогда материал характеризуется двумя независимыми компонентами тензора. При повороте осей координат ^В плоскости I-2 на угол θ компоненты преобразуются согласно общим правилам тензорного анализа /48,49/

$$D'_{kl} = D_{ij} \ell_{ki} \ell_{lj}; \quad \ell_{ki} = \cos \alpha_{ki} \quad \text{При } \alpha_{2'2} = \alpha_{1'1} = \theta$$

$$D'_{kl} = \begin{vmatrix} D'_{11} & D'_{12} & 0 \\ D'_{21} & D'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D'_{33} \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} D'_{11} &= D_{11} \cos^2 \theta + D_{22} \sin^2 \theta \\ D'_{22} &= D_{11} \sin^2 \theta + D_{22} \cos^2 \theta \\ D'_{12} &= D'_{21} = (D_{22} - D_{11}) \sin \theta \cos \theta \\ D'_{33} &= D_{33} \end{aligned} \quad (I.4)$$

Зависимости, описывающие кинетику влагопоглощения получают при решении диффузионной задачи, которая включает уравнение (I.2) и сформулированные из физических соображений граничные и начальные условия. Наиболее часто употребляются граничные условия I рода

$$C_s = f(t) \quad ; \quad \text{часто} \quad C_s = \text{const}(t)$$

где S - поверхность образца, которые соответствуют большинству встречающихся на практике сорбционных процессов /33/. Начальное содержание влаги в материале большинство авторов считает постоянным, часто равным нулю.

Сформулированная таким образом задача, являющаяся классической задачей математической физики, формально аналогична задаче теплопереноса. Решения этих задач, которые получаются аналитически методами разделения переменных, преобразования Лапласа, функций Грина, а также численно методами конечных разностей и конечных элементов, приводятся в /50,5I и мн.др./.

Учитывая форму образцов и изделий из КМ наибольший практический интерес представляют решения задачи для полуограниченного тела и для плоской пластины. Если в полуограниченном теле начальная концентрация диффузанта равна C_0 и в момент $t = 0$ на поверхности скачком устанавливается концентрация $C_s = C_{\infty}$, то распределение концентрации диффузанта в среде описывается формулой /28/

$$\frac{C_{\infty} - c(x, t)}{C_{\infty} - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{xx} t}}\right) \quad (I.5)$$

где $\operatorname{erf}(y)$ - интеграл ошибок Гаусса. Количество диффузанта, поглощенного телом за время t при $C_0 = 0$

$$\frac{W}{W_{\infty}} = 2\sqrt{\frac{D_{xx} t}{\pi r^2}} \quad (I.6)$$

Другое частное решение получается для неограниченной плоской пластины при симметричном воздействии среды. В этом случае одномерное распределение концентрации по толщине пластины описывается зависимостью -/28/

$$\frac{C_{\infty} - c(x, t)}{C_{\infty} - C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\psi_n} (-1)^{n+1} \cos\left(\frac{\psi_n x}{r}\right) \exp\left(-\frac{\psi_n^2 D_{xx} t}{r^2}\right) \quad (I.7)$$

Здесь r - половина толщины пластины и $\psi_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}$ - корни

характеристического уравнения. Соответственно для интегрального влагосодержания пластины

$$W = W_{\infty} - \frac{8(W_{\infty} - W_0)}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\psi_n^2 D_{xx} t / r^2)}{(2n-1)^2} \quad (I.8)$$

Приведенные два решения часто используются на практике. Для множества других частных случаев решения диффузионной задачи, или аналогичной ей задачи теплопроводности, можно найти в /28, 29, 33/

Формулы (I.6) и (I.8) или аналогичные им используются во всевозможных сорбционных методиках определения коэффициентов диффузии /10, 52, 53, 54, 55 и тд./ . Так, например, широко распространен метод определения коэффициента диффузии по углу наклона начального участка сорбционной кривой /20, 31, 48, 49 и др./ . По этому методу влагопоглощение на начальном этапе, пока фронт диффундирующей влаги не достиг центра плоского образца конечных размеров, рассматривается как сорбция полубесконечным телом. Тогда согласно (I.6) сорбционная кривая, изображенная в осях координат $W/W_{\infty} \dots \sqrt{t}$, имеет прямолинейный начальный участок, угол наклона которого пропорционален коэффициенту диффузии.

Принципиальным недостатком метода является ограничение на геометрию образцов, которая не произвольна, а выбирается так, чтобы сорбцией через боковые поверхности можно было пренебречь и процесс влагопоглощения считать одномерным. Для этого обычно, если образец имеет форму пластины, толщину делают примерно в 10 раз меньше других размеров (например, /56/). Такой прием допустим для изотропных материалов и успешно позволяет определить единственную независимую компоненту ТКД. Для ани-

зотропных композитных материалов, у которых независимые компоненты тензора могут отличаться в два раза /21/, а иногда на порядок и более, данный прием не дает достоверных результатов. Для того, чтобы избавиться от указанного недостатка некоторые авторы вводят коррекцию, учитывающую сорбцию боковыми поверхностями образца /48,57/. Корректироваться может /31,58/ коэффициент диффузии на множитель $K = (1 + r_1/r_2 + r_1/r_3)^2$, где r_1 - толщина, r_2 и r_3 - ширина и длина образца, $r_1/r_2 \ll 1$, $r_1/r_3 \ll 1$. Иногда /49/ корректируется текущее значение влагосодержания $W = W'/\beta$ где $\beta = (1 + \sum_i \frac{S_i}{S} \sqrt{D_i/D_s})$ и D_s - коэффициент, соответствующий основной сорбционной поверхности S , D_i - боковым поверхностям S_i .

Описанные приемы, также как и методы, основанные на аппроксимации конечного участка сорбционной кривой первым членом ряда (1.6) /53,54/, не позволяют корректно решить проблему определения компонент ТКД анизотропных композитов. Мало пригодны для КМ и разработанные для изотропных материалов методы Михайлова и Тарасовой /37,59/, Юрьева /60/, Журкова и Рыскина /61/ и др. /50,62,63,64/.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии обычно подчиняется известному закону Аррениуса /20,65,66/

$$D = D_0 \exp(-U_d/RT) \quad (1.9)$$

где D_0 - предэкспоненциальный множитель.

Таким образом, полученные экспериментально данные об изотерме сорбции совместно с температурными зависимостями компонент ТКД представляют собой тот набор макроскопических характеристик материала, который характеризует кинетику протекания сорбционного процесса в рамках классической модели.

Необходимо подчеркнуть, что помимо относительно небольшого количества макроскопических параметров материала, еще одним достоинством модели Фика, особенно с прикладной точки зрения, является ее универсальность. С помощью уравнения (1.2) удается описать не только влагопоглощение, но и сорбцию углепластиковыми такими экзотическими диффузантами, как дизельного и ракетного топлива, авиационного масла /20,46/, сорбцию метана, этана и других углеводородов в поликарбонате /67/.

С помощью изложенной выше модели описано влагопоглощение в различных углепластиках /20,31,56,69,70,68,71,72,73/, стеклопластиках /21,58,74,75 и многие другие/, для которых получены температурные зависимости коэффициента диффузии (как правило только в трансверсальном направлении), изотермы сорбции и показано, что максимальное влагосодержание образцов в воде или при $\varphi = 100\%$ не превышает 0,5...3%. Приводятся также данные о сорбции влаги в эпоксидных связующих /18,20,22,23,72,76/. В то же время данные о влагопоглощении в органопластике и его арматуре крайне отрывочны. Отмечается, что влагопоглощение подчиняется закону Фика /45/, приводятся изотермы сорбции композита /77/, и волокна СВМ /44/ из которых следует, что максимальное содержание влаги в ОП может достигать 6...10% /72/. В то же время анизотропия диффузионных свойств материала и их температурная зависимость не выявлены, целенаправленных исследований механизмов влагопоглощения и состояния сорбированной влаги в литературе обнаружить не удалось.

1.2. Влияние сорбированной влаги на физико-механические свойства конструктивных композитов

Сорбированная влага вызывает в полимере различные физико-

химические, в том числе и структурные, изменения и эффекты, по которым можно в той или иной мере судить о механизмах воздействия влаги на свойства материала. Одним из таких эффектов, которому в литературе уделяется большое внимание, является набухание /28,71/, которое вызвано активированием под действием влаги молекулярного движения в полимере, в том числе в эпоксидах /21,22,24/ и композитах на их основе /45,49,78/. Экспериментальные данные о набухании в свою очередь используются в расчетах полей механических напряжений и короблений в процессе увлажнения /56,79,80,81,82,83/.

Другим эффектом, который наблюдается в материалах под действием влаги является снижение температуры стеклования, исследованное для поликарбоната /84/, ПММА /85/, нейлона /86,87/, которое иногда объясняется с помощью энтропийной модели /88/. Для эпоксидных связующих такое снижение имеет нелинейный характер - относительно резкое падение температуры стеклования в интервале влагосодержания от 0 до 3 % и, затем, - замедленное до влагосодержания 5-6 % /22,23,24,89/. Общее снижение для связующего ЭДТ-10 - от 77 до 50°С при увеличении влагосодержания от 0 до 5 %, при этом отмечается, что наблюдающийся процесс пластификации конкурирует с упорядочением эпоксидной сетки и доотверждением связующего /90,91,92/.

Отмечается также, что с ростом влагосодержания изменяются диэлектрические характеристики ОП /44/, снижается прочность сцепления волокон СВМ и связующего ЭДТ-10, /44/, в эпоксидных связующих увеличивается радиус зеркала магистральной трещины /93/. Данные ИК-спектроскопии свидетельствует о протекании в эпоксидной матрице механо-термоактивируемого гидролиза /94,95/.

Анализ микрофотографий поверхностей разрушения ОП показывает, что увлажненные волокна становятся в радиальном направлении более податливыми, и наблюдается тенденция к разрушению композита по волокнам /96/.

Все эти результаты свидетельствуют о существенном изменении структуры и физических свойств органопластика под действием влаги, однако упомянутые работы носят узко практический характер. Приведенные данные отрывочны и не позволяют воссоздать адекватную картину микропроцессов, протекающих в увлажненном материале, что необходимо для понимания закономерностей изменения его макроскопических свойств, в том числе механических.

Исследованию комплекса механических свойств конструктивных композитов, в том числе органопластика, посвящено большое количество работ /97,98,99,100/. Однако, эти свойства в процессе эксплуатации и хранения изменяются под воздействием различных факторов, в том числе влаги. Практически для всех полимерных материалов по мере увеличения влагосодержания наблюдается тенденция к снижению модулей упругости /18,65,68,101,102,103,104/. Отмечается /52/ снижение на 10 % динамического модуля Юнга поликарбоната, содержащего 0,3 % влаги; у эпоксидного связующего такое же снижение модуля упругости наблюдается при влагосодержании 4 % /93/, но в отдельных случаях падение достигает уровня 0,5...0,7 от исходного значения /105/. Показано /86/, что модуль упругости волокон нейлона 6 при увеличении влагосодержания от 0 до 9 % снижается с 1500 до 300 МПа, что объясняется образованием водородных связей между молекулами воды и макромолекулами полимера. Для однонаправленно армированного ОП на основе волокна Кевлар отмечено снижение модуля в трансверсальном направлении на 14 % /96/.

Упругие характеристики KM в различных осях в различной степени чувствительны к влагосодержанию материала. Так, например, сорбция эпоксидными угле- и боропластиками 1,5 % влаги незначительно снижает модули упругости при растяжении и сжатии в направлении армирования и более чем на 30 % снижает эти характеристики в трансверсальном направлении /101/. В ряде работ /60, 106/ с помощью обратного крутильного маятника исследуются динамические характеристики упругости и механические потери эпоксидных органо-, угле- и стеклопластиков. При влагосодержании 2 % динамические потери в стеклопластике возрастают в 4-5 раз /49/. На основании анализа температурной зависимости действительной и мнимой компонент характеристик упругости для образцов эпоксифенолоформальдегидного ОП /107/ и эпоксидного связующего /108, 109/ с различным влагосодержанием показано снижение температуры максимума механических потерь и сделан вывод о том, что сорбированная влага платифицирует материал и влияет на мультиплетность главного релаксационного пика связующего /104/. Для объяснения резкого падения упругих характеристик при малых уровнях влагосодержания и замедленного - при больших, авторы /18/ привлекают понятие порога кластерообразования (для эпоксидного связующего при влагосодержании 1,4 %). Эта величина фигурирует в качестве параметра в экспоненциальной зависимости действительной компоненты модуля сдвига от влагосодержания. Однако такое разделение сорбированной в ОП и СВ влаги на связанную и кластеризованную, которое, вероятно, перенесено с биополимеров /36/, недостаточно обосновано и не подтверждено результатами физических экспериментов.

Общие закономерности изменения упругих характеристик ув-

лажненных композитов с учетом индивидуальных особенностей используемых матриц и армирующих элементов, вида армирования и целого ряда других параметров, не выявлены. В некоторых случаях характеристики упругости материалов оказываются мало чувствительными к воздействию влаги, как, например, это обнаружено при кручении увлажненных стержней из угле-, стекло- и органопластика /110/ и при растяжении ортотропной пластины из стеклопластика /79/.

Сорбция влаги композитными материалами, как правило, приводит к снижению их прочности /111, 112/. Аналогично упругим свойствам эффект снижения прочности в увлажненных анизотропных материалах также анизотропен. Для угле- и боропластиков, содержащих 1,5 % влаги, в трансверсальном направлении прочность снижается более чем на 30 %, а в направлении армирования - незначительно /113/. На 20...30 % снижается прочность увлажненного до 4 % эпоксидного связующего /93, 105/ и органопластиков на его основе при межслоевом сдвиге /114/ и растяжении в трансверсальном направлении /96/. Падение прочности при сжатии ОП с влагосодержанием 5 % составляет 13 % /115/. Согласно результатам /114/ волокна Кевлар после 5000 часов старения в атмосфере с температурой 70°C и влажностью 95 % практически не изменили своей прочности при комнатной температуре (2440 МПа). Анализ данных, опубликованных различными авторами, существенно осложняется тем, что эксперименты проводятся на образцах различной формы и вида армирования, при различных способах нагружения, влагопоглощение реализуется в разных условиях. Все это приводит к тому, что результаты практически несопоставимы и позволяют выявить лишь общую тенденцию снижения прочности увлажненных материалов /49,

102, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123/. Данные о влиянии влаги на прочностные свойства органопластика и его компонент в литературе крайне отрывочны, а выявленные эффекты часто являются следствием воздействия нескольких агрессивных факторов, и не позволяют судить о парциальном влиянии влаги на прочность.

Несколько более глубоко исследовано влияние влаги на вязкоупругие свойства материалов, хотя и здесь явно преобладает эмпирический подход. Экспериментальные результаты, полученные в различных работах, свидетельствуют об увеличении деформативности при ползучести эпоксидных связующих /65, 89/, полистирена /124/, стеклопластиков /21/ и других материалов /125/. Сорбированная влага пластифицирует эти материалы и ускоряет протекание в них релаксационных процессов /126, 127/. Увеличение деформативности при ползучести удается описать с помощью принципа влаговременной аналогии (ВВА) /128/, согласно которому сорбированная материалом влага изменяет весь его спектр времен релаксации по единому закону пропорционально некоторой величине - коэффициенту влаговременной редукции. Функция ползучести материала, описывающая развитие процесса деформирования во времени, используется в виде суммы экспонент. Этот подход апробирован на полиэфирном связующем ПН-3 /128, 129/, полиэфирном стеклопластике /75/. При описании ползучести труб полиэтилена и поливинилхлорида /130/ также используется принцип ВВА, но функция ползучести выбрана в виде полинома, а в /56/ для углепластика - в виде степенной функции. В /131/ предложено деформацию ползучести представить в виде суперпозиции деформации сухого материала и некоторой функции, зависящей от коэффициента диффузии, времени и других параметров. В целом увеличение деформативности при

ползучести увлажненных материалов свидетельствует об активировании в них релаксационных процессов, ответственных за это явление. Однако результатов систематического исследования такого рода для органопластиков и его компонент в литературе обнаружить не удалось.

Таким образом, несмотря на большое количество публикаций, информация о влиянии влаги на основные механические характеристики органопластика практически отсутствует, несопоставимость методик проведения экспериментов не позволяет сравнить чувствительность этих характеристик к влаге. В основной массе работ развивается материаловедческий подход, они посвящены решению узко специальных задач, при этом влага рассматривается как агрессивный фактор, но физические механизмы ее воздействия на свойства материалов не исследуются.

1.3. Задачи исследования

На основании анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что вопросы влагопоглощения органопластиком исследованы недостаточно, отсутствуют надежные способы ускоренного определения сорбционных характеристик анизотропных материалов, не выяснены особенности состояния сорбированной влаги и механизмы ее воздействия на структуру и свойства органопластика. Недостаточно сопоставимых данных о влиянии влаги на основные механические характеристики материала. Исходя из этого в работе были поставлены задачи:

1. Провести экспериментальное исследование физическими и сорбционными методами влагопоглощения органопластиком в различных температурно-влажностных условиях и выяснить особенности состояния сорбированной в материале влаги.

2. Оценить возможности феноменологического описания влагопоглощения в органопластике с помощью известных теорий последовательно на структурных уровнях: компоненты - однонаправленный композит - слоистый пакет.

3. Разработать и апробировать на образцах органопластика методику ускоренного определения сорбционных характеристик мотропных материалов.

4. Разработать способ расчетной оценки ресурса влагозащитных свойств конструкций из органопластика в условиях эксплуатации и хранения.

5. С помощью физических методов исследовать воздействие влаги на релаксационные свойства и структуру органопластика, экспериментально выявить наиболее чувствительные к влаге механические характеристики.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ В ОРГАНОПЛАСТИКЕ И ЕГО СТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТАХ

В исследовании влагопоглощения, например, в органопластике, изучение кинетики сорбционного процесса является лишь первым, крайне необходимым, этапом. При более детальном и глубоком подходе необходимо на разных структурных уровнях выяснить физические механизмы проникновения влаги в материал, определить в каком состоянии она там находится. Строго говоря, только после ответа на эти вопросы можно перейти к созданию новой или применению уже существующей математической модели сорбционного процесса. На этом этапе возникает задача определения характеристик конкретного материала, используемых в выбранной модели. Особенности влагопоглощения конструкционными КМ является большая продолжительность процесса, что заставляет разрабатывать ускоренные методы определения их сорбционных характеристик, учитывающие сильно выраженную анизотропию диффузионных свойств.

И, наконец, необходимо учесть, что в условиях хранения и эксплуатации конструкционные КМ в изделиях испытывают воздействие различных механических нагрузок. Такие воздействия кратковременного или длительного характера могут существенно изменить кинетику сорбционного процесса. Поэтому при прогнозировании влагопоглощения в конструкциях важно учитывать возможные последствия от различного рода контрольных механических испытаний и эксплуатационных нагрузок.

2.1. Экспериментальное исследование влагопоглощения сорбционным методом

Экспериментальное исследование процессов влагопоглощения было выполнено на образцах однонаправленно армированного органо-пластика, а также связующего ЭДТ-10 и органо-микроробластика, которые рассматривались как структурные компоненты композита. Связующее ЭДТ-10 подготавливалось из смолы ЭД-20 - 100 в.ч., ТЭАТ - 10 в.ч., ДЭГ - 11 в.ч. Механическое смешивание предварительно разогретых компонентов производилось при комнатной температуре. Полученную смесь заливали в специально изготовленную литформу из фторопласта и помещали в термошкаф для термообработки по режиму 80° - 3 часа, 100°C - 2 часа, 140°C - 2 часа, 160°C - 3 часа. Из полученных отливок в ходе механической обработки отшлифовывались образцы в виде плоских полосок длиной 150 мм, шириной - 10 мм и толщиной от 1 до 3 мм. Все образцы после изготовления подвергались отжигу в течение суток при температуре 60°C , затем обезжиривались этиловым спиртом, взвешивались на аналитических весах ВЛР-200 и помещались в эксикатор с фосфорным ангидридом для сушки и хранения. Эксперименты выполнялись только на образцах со стабилизированной массой, т.е. когда в течение 500 ч масса образца не изменялась более чем на 0,05 % от первоначальной. Масса такого условно сухого образца принималась за исходную во всех дальнейших экспериментах.

Образцы ОМП длиной 200 мм и диаметром $0,35 \pm 0,01$ мм получались после отверждения по описанному выше режиму смолы, которой была пропитана нить из волокна СВМ. Образцы органо-пластика продольного и трансверсального армирования размерами $3 \times 8 \times 100$ мм (для сорбционных экспериментов) имели коэффициент армирования 0,6 по объему.

Увлажнение образцов ОМП проводилось на весах Мак-Бена.

Часть образцов связующего и ОП увлажнялась в климатической камере "Фейтрон", другая часть - отдельными группами в эксикаторах с насыщенными водными растворами солей, которые обеспечивали поддержание в эксикаторе постоянной относительной влажности атмосферы: 98 %-калий сернокислый, 78 % - натрий хлористый, 47 % - калий роданистый, 24 % - кальций хлористый и 0 % - фосфорный ангидрит. Масса образцов ОП и связующего, также как и при сушке, контролировалась на весах ВЛР-200. Во всех случаях считалось, что образцы увлажнены до равновесного состояния и распределение влаги по сечению равномерное, когда в течение 500 ч масса образца не изменялась более чем 0,05 % от первоначальной сухой, при этом влагосодержание образца определялось как относительный прирост его массы за счет увлажнения $W = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$.

При составлении плана экспериментов учитывались следующие соображения:

1. При исследовании процессов влагопоглощения в материалах необходимо было охватить максимально широкий диапазон температур и влажностей атмосферы, заведомо перекрыв эксплуатационный диапазон естественных условий окружающей среды.

2. Охватить жесткие режимы с повышенной температурой, при которых процессы влагопоглощения существенно интенсифицируются.

3. Получить по возможности полные и достоверные зависимости сорбционных характеристик исследуемых материалов от условий окружающей среды.

4. Учитывая низкую скорость сорбционных процессов увлажнение материалов осуществлять по возможности при повышенных температурах; максимально сократить объем экспериментальных исследований;

5. Исходить из реальных возможностей экспериментального оборудования.

Значения параметров окружающей среды (температура и влажность), при которых проводились сорбционные эксперименты, даны в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Температурно-влажностные условия сорбционных экспериментов

Т, °С	φ, %										
	16	20	24	40	47	50	60	78	80	98	100
5									со		
20		с	м		(со)*	с			$\frac{M}{(со)*}$	$\frac{M}{(со)*}$	
29									со		
45									со		
60	с				со			со	со		со

* - эксперимент проводился в эксикаторе.

с - связующее, о - ОП, м - ОМП.

Типичные сорбционные кривые представлены на рис. 2.1...2.3, из которых видно, что продолжительность каждого эксперимента не менее 3...9 месяцев.

Предварительный анализ данных показывает, что кинетика влагопоглощения принципиально соответствует модели Фика: отсутствует видимая двухстадийность процесса; влагопоглощение имеет ограниченный характер, а сорбционная кривая, изображенная в осях координат $W... \sqrt{t}$ имеет характерный прямолинейный начальный участок.

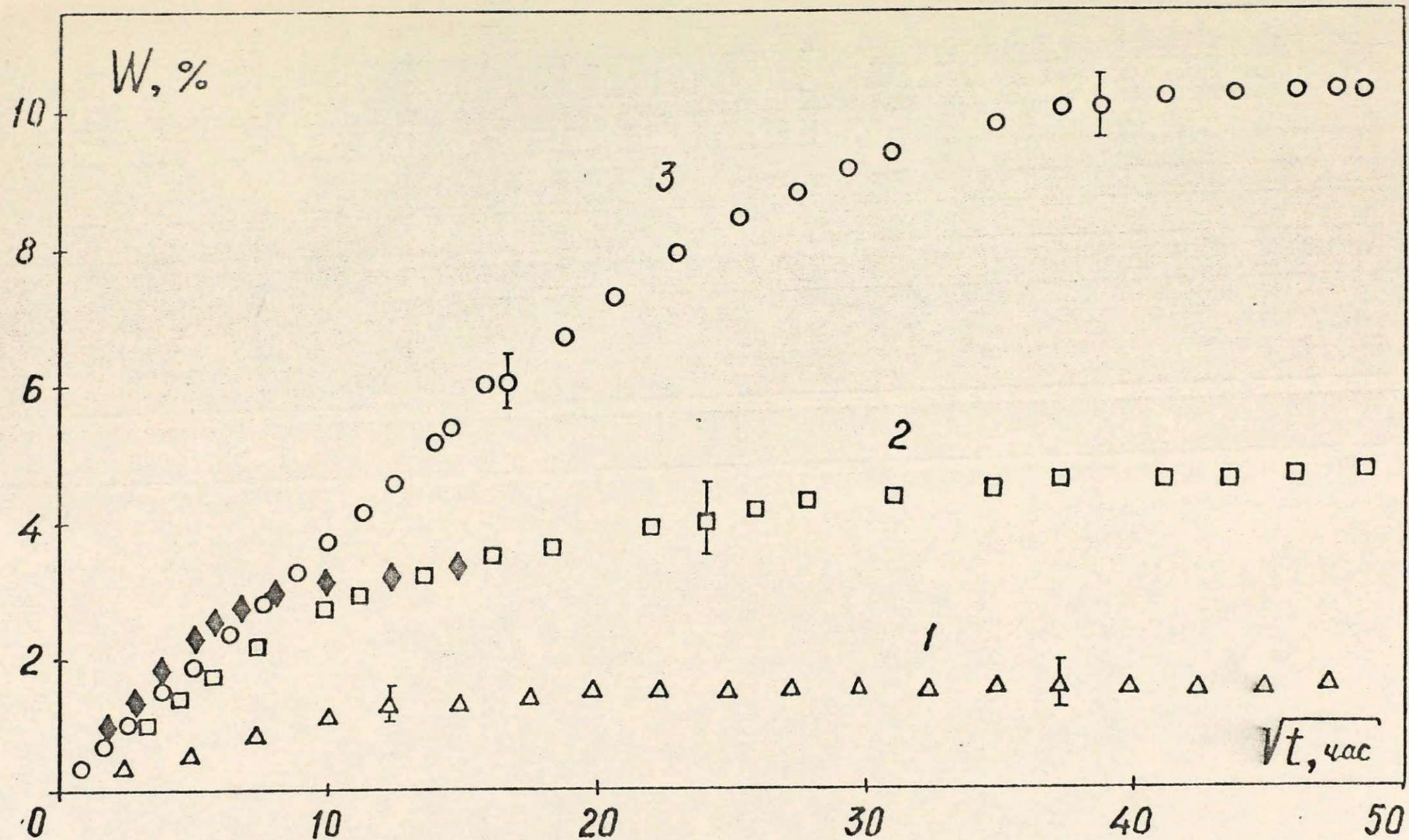


Рис. 2.1. Сорбция влаги ОМП при $T = 22^{\circ}\text{C}$ и влажности 24 (1, Δ), 75 (2, \square , \blacklozenge) и 95 % (3, \circ). Образцы $\blacklozenge = 2 \text{ мм}$.

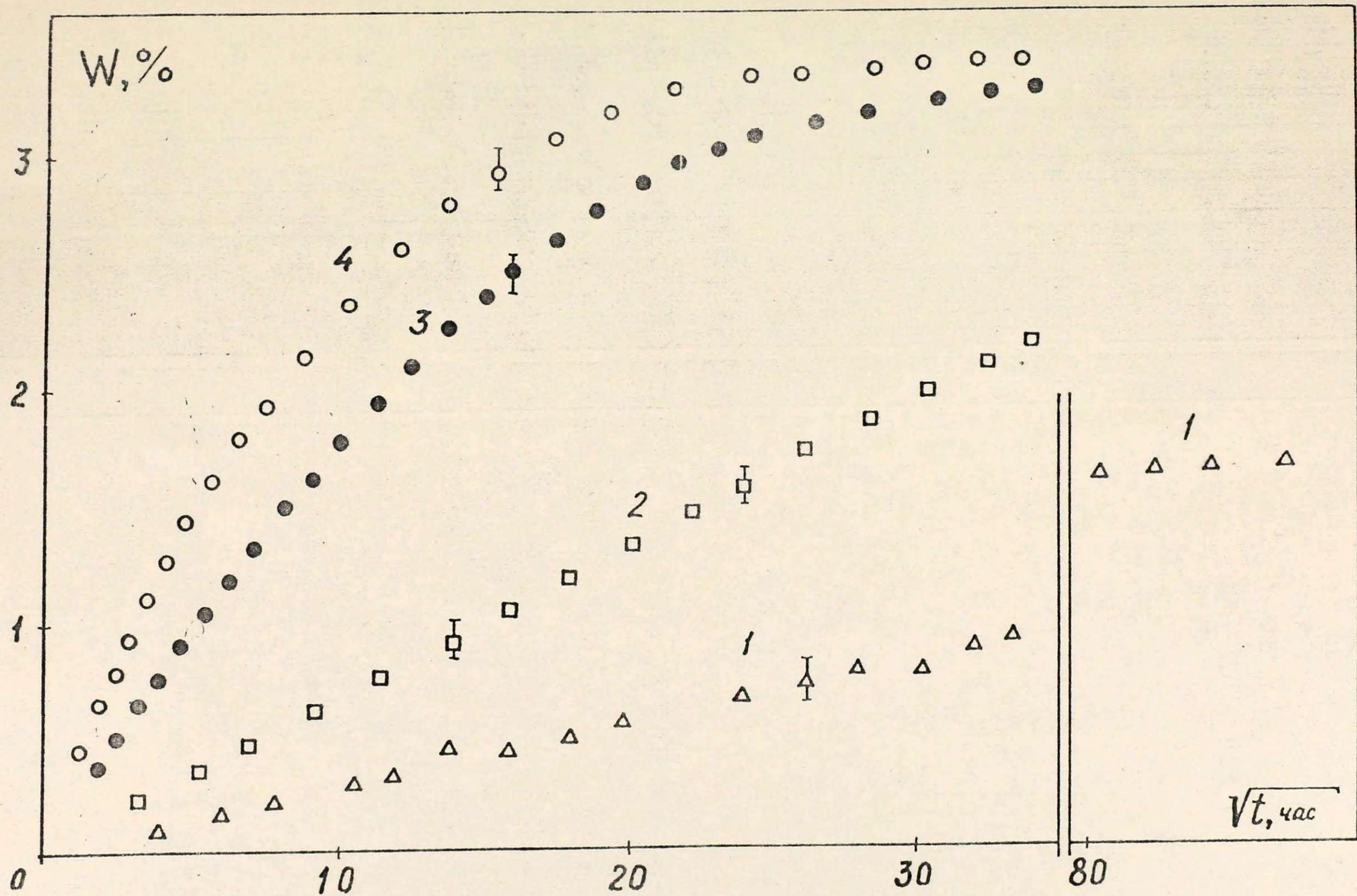


Рис. 2.2. Сорбция влаги образцами связующего толщиной 2 мм (1,2,4) и 3 мм (3) при $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50\%$ (1); 29° , 80% (2); 60° , 80% (3,4).

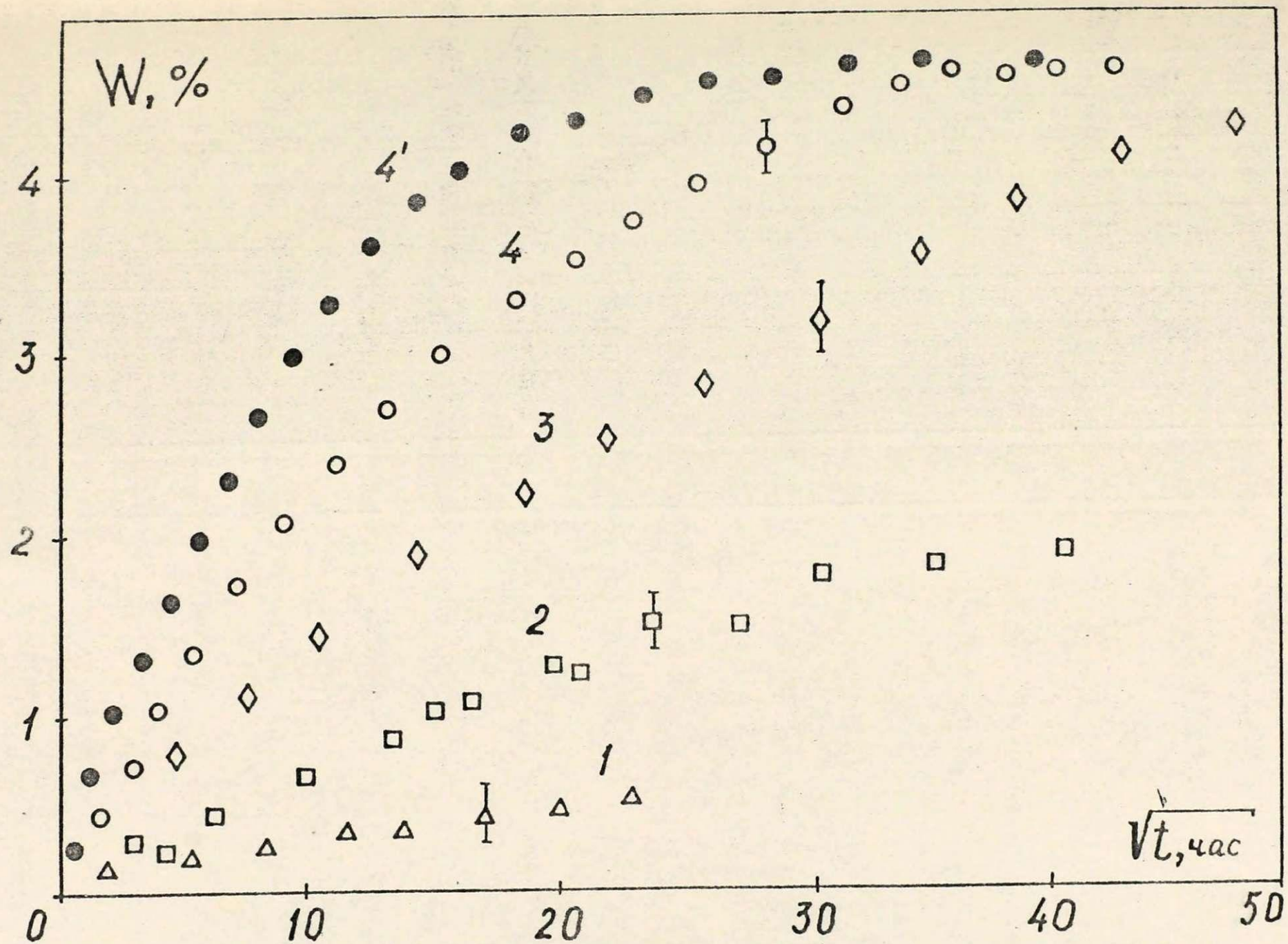


Рис. 2.3. Сорбция влаги образцами продольного (1-4) и трансверсального (4') армирования при температуре 5 (1), 29 (2), 45 (3), 60°C (4,4') и влажности 80 %.

2.2. Исследование увлажненного органопластика физическими методами

Для детального выяснения механизма влагопоглощения и особенностей взаимодействия и состояния сорбированной влаги в ОП был предпринят ряд исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Актуальность подобных исследований определяется необходимостью ответа на вопросы о том каким путем проникает влага в материал, как она там распределена, каким образом молекулы воды взаимодействуют с макромолекулами компонент композита, и насколько обратимы процессы влагопоглощения, без чего нельзя построить адекватную модель сорбционного процесса и тем более достоверно предсказывать влияние влаги на свойства материала.

2.2.1. Термоаналитические методы для исследования увлажненного органопластика

Возможность разделения с помощью ДСК общего количества сорбированной в поликарбонате и некоторых других полимерах влаги на замерзающую кластеризованную и остальную, физически связанную с молекулами полимера показана в /84, 132/. Степень дисперсности сорбированной биополимерами влаги удается оценить по кинетике ее десорбции в ТГ исследованиях /36/. В отношении ОП таких экспериментальных результатов в литературе обнаружить не удалось. Поэтому были выполнены исследования обратимости процессов сорбции влаги в ОП методом ТГ, и способности поглощенной влаги к кристаллизации при переохлаждении методом ДСК.

Для проведения термического анализа / 133/ использовалась

термоаналитическая система "ТА 3000" фирмы "Меттлер", Швейцария, оснащенная микропроцессором с пакетом прикладных программ математического обеспечения. Система позволяет проводить исследования в диапазоне температур от -170 до $+1000^{\circ}\text{C}$. Измерения могут проводиться как в изотермическом режиме с погрешностью поддержания температуры ± 1 К, так и в динамическом со скоростью нагревания или охлаждения до 100 К/мин. Термоанализатор имеет модуль ТС-50 для термогравиметрического анализа образцов массой от 5 до 30 мг с погрешностью взвешивания $\pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ мг в атмосфере воздуха или инертного газа и модуль ДС-20 для ДСК образцов массой $10 \dots 15$ мг с калибровкой по эталонным образцам индия, олова или свинца. Для того, чтобы избежать конденсирования влаги и образования инея на образце и стенках измерительной ячейки, последняя при охлаждении продувалась азотом с расходом 1 см³/с.

Полученные в ходе ТГ исследований кривые массопотерь (рис. 2.4) несут в себе информацию о десорбции влаги и выходе из образцов материала низкомолекулярных фракций, в том числе и возможных продуктов термодеструкции. Для того, чтобы разделить между собой эти два процесса по данным рис. 2.4 были построены изотермы массопотерь для различных уровней температуры (рис. 2,5а). Экстраполяция изотерм к оси ординат, показанная стрелками, позволяет определить массу выделяющихся низкомолекулярных продуктов, считая что этот процесс не зависит от уровня влагосодержания материала. При этом также предполагается, что несвязанная химически влага, которая была сорбирована материалом при изготовлении и хранении, полностью удалена из образцов при кондиционировании и в ходе ТГ эксперимента может десорбироваться только та влага, которая была поглощена при увлажнении образцов в эксикаторе.

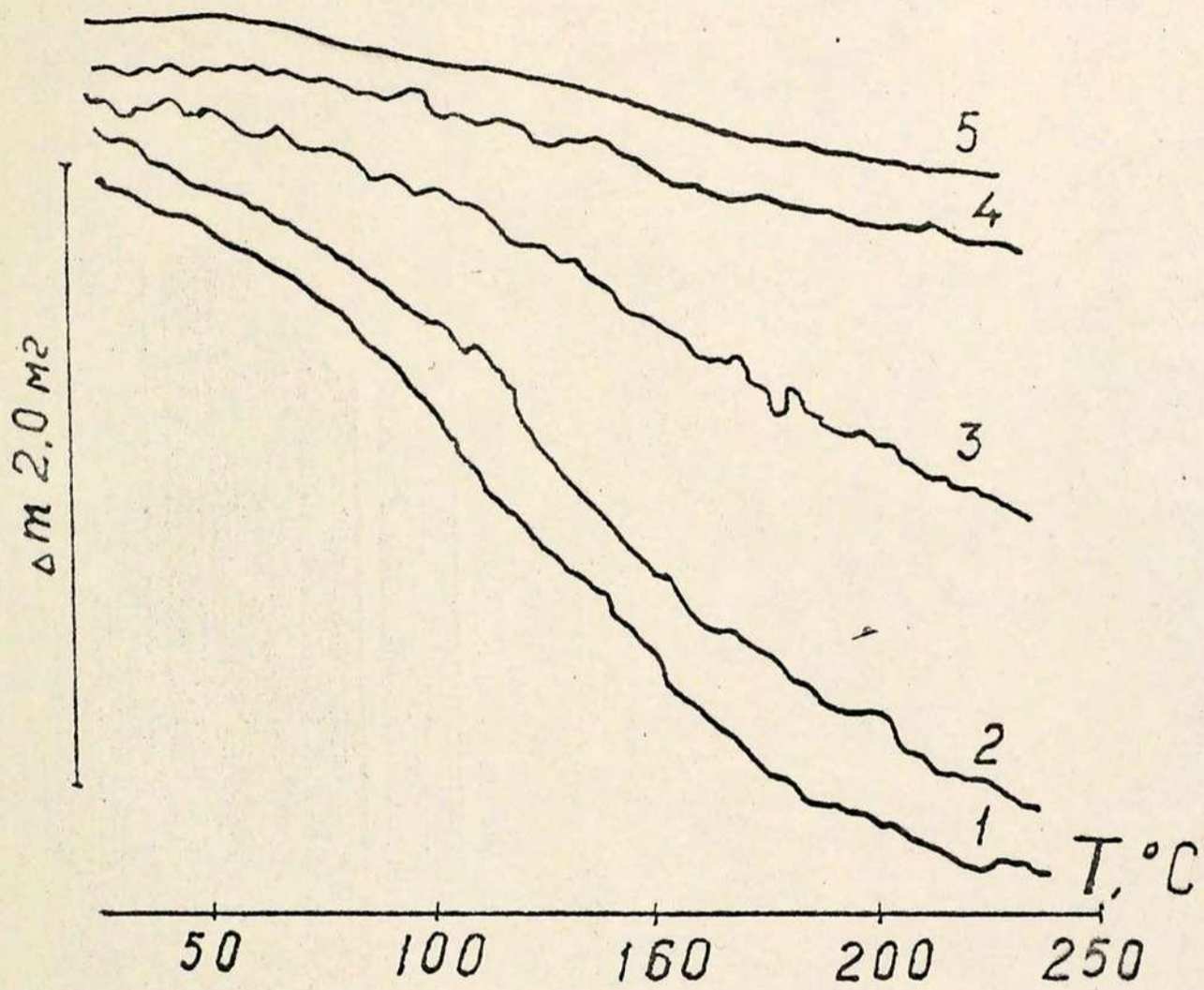
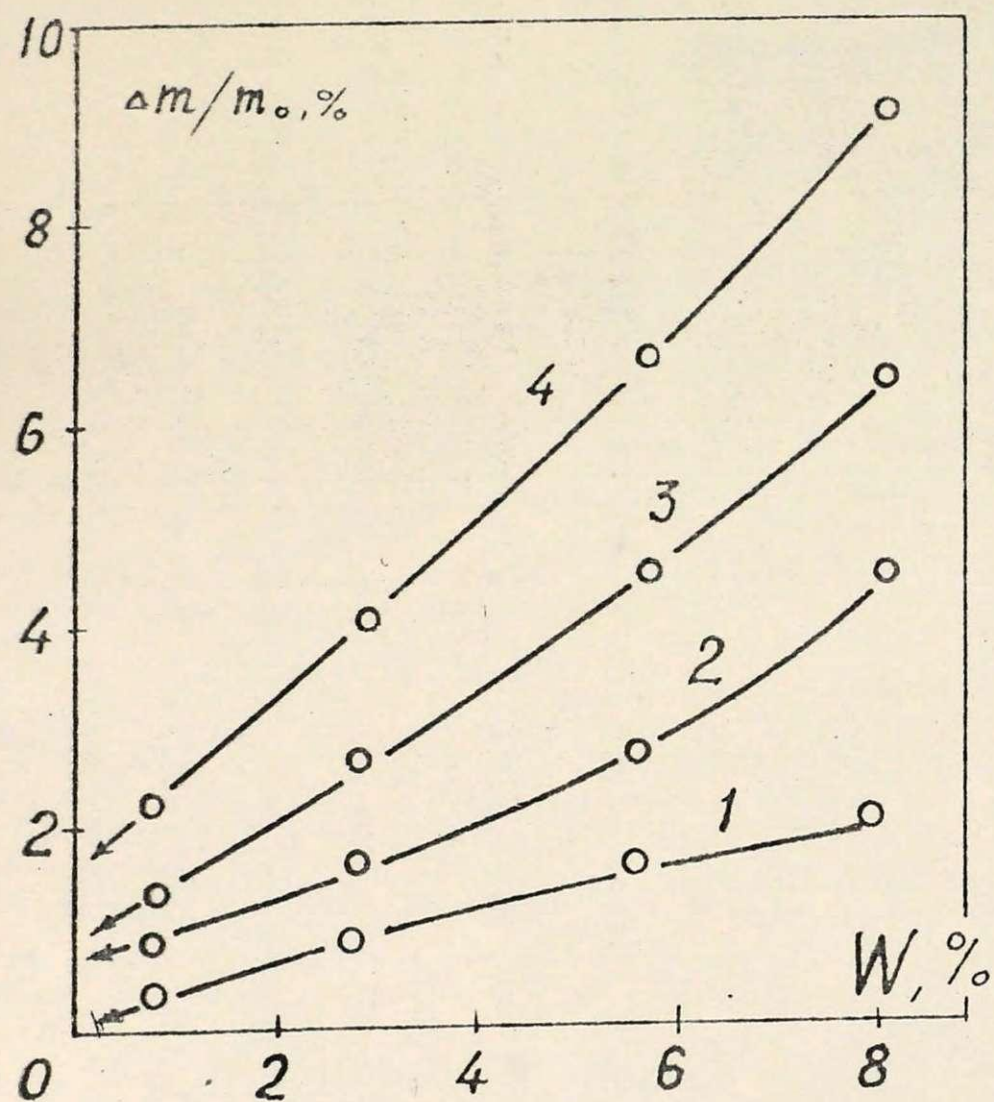
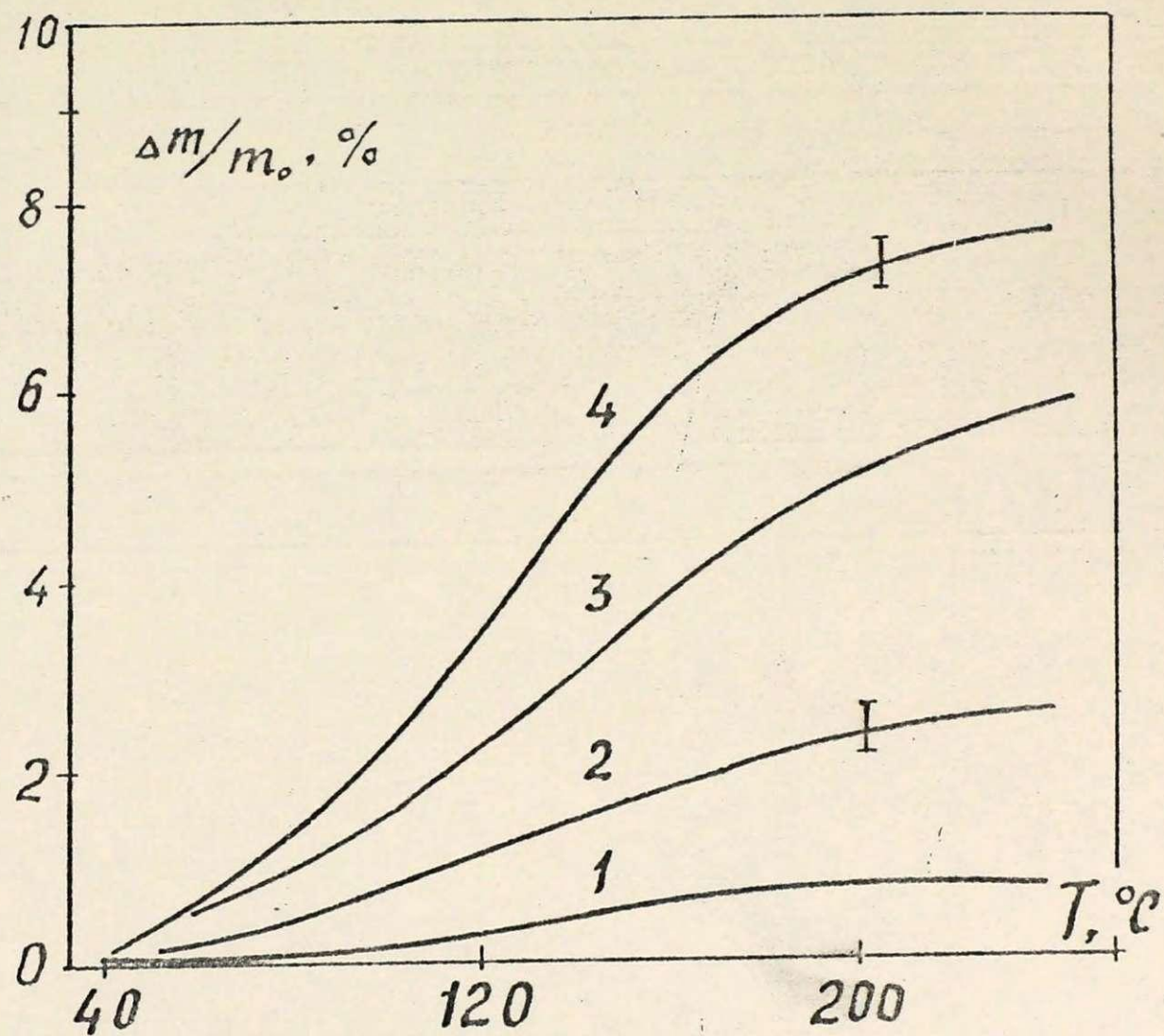


Рис. 2.4. Кинетика потери массы образцами ОП с влажностью 7,9 (1); 5,7 (2); 2,8 (3); 0,7 % (4) и выхода низкомолекулярных продуктов (5).



а)



б)

Рис. 2.5. Относительные потери массы в ТГ экспериментах (а) при температурах 90 (1); 120 (2); 150 (3); 200°C (4) и кинетика десорбции влаги (б) при начальном влагосодержании 0.7 (1); 2,0 (2); 5,7 (3); 7,9 % (4).

Таким образом была получена кинетика выхода низкомолекулярных фракций (кривая 5, рис. 2.4). Последовательное вычитание массы выделяющихся низкомолекулярных продуктов из полной потери массы образцами позволяет определить кинетику десорбции влаги для образцов ОП с различным влагосодержанием (рис. 2.5б). Из рисунка видно, что процесс десорбции заканчивается в основном к моменту достижения температуры около 200°C . В то же время продолжается интенсивный выход низкомолекулярных продуктов (рис. 2.4, кривая 5), сопровождающийся все более активным поглощением энергии (высокотемпературная часть диаграмм ДСК, рис. 2.6), что скорее свидетельствует о начале процессов термодеструкции. Это дает основание полагать, что поглощенная в ходе экспериментов материалом влага не была связана химически с молекулами полимера. Количество выделившейся из материала в ходе десорбции влаги не отличается более чем на 5...10 % от весового содержания влаги, зафиксированного в процессе сорбции. На основании этого можно полагать, что влагопоглощение в ОП до уровней влагосодержания 8 % по массе является обратимым.

Полученные результаты экспериментов ДСК позволяют выяснить степень дисперсности сорбированной ОП влаги. Сопоставление диаграмм ДСК (рис. 2.6), полученных при нагревании со скоростью 10 К/мин и характеризующих поглощение тепла образцами ОП с уровнями влагосодержания от 0,5 до 7,9 % по массе, показывает, что в области отрицательных температур не наблюдается какого-либо заметного поглощения энергии, которое могло быть связано с плавлением закристаллизованной части воды. Незамеченным может остаться процесс плавления в том случае, если сигнал от него по амплитуде и длительности не выделяется из шумового сигнала реги-

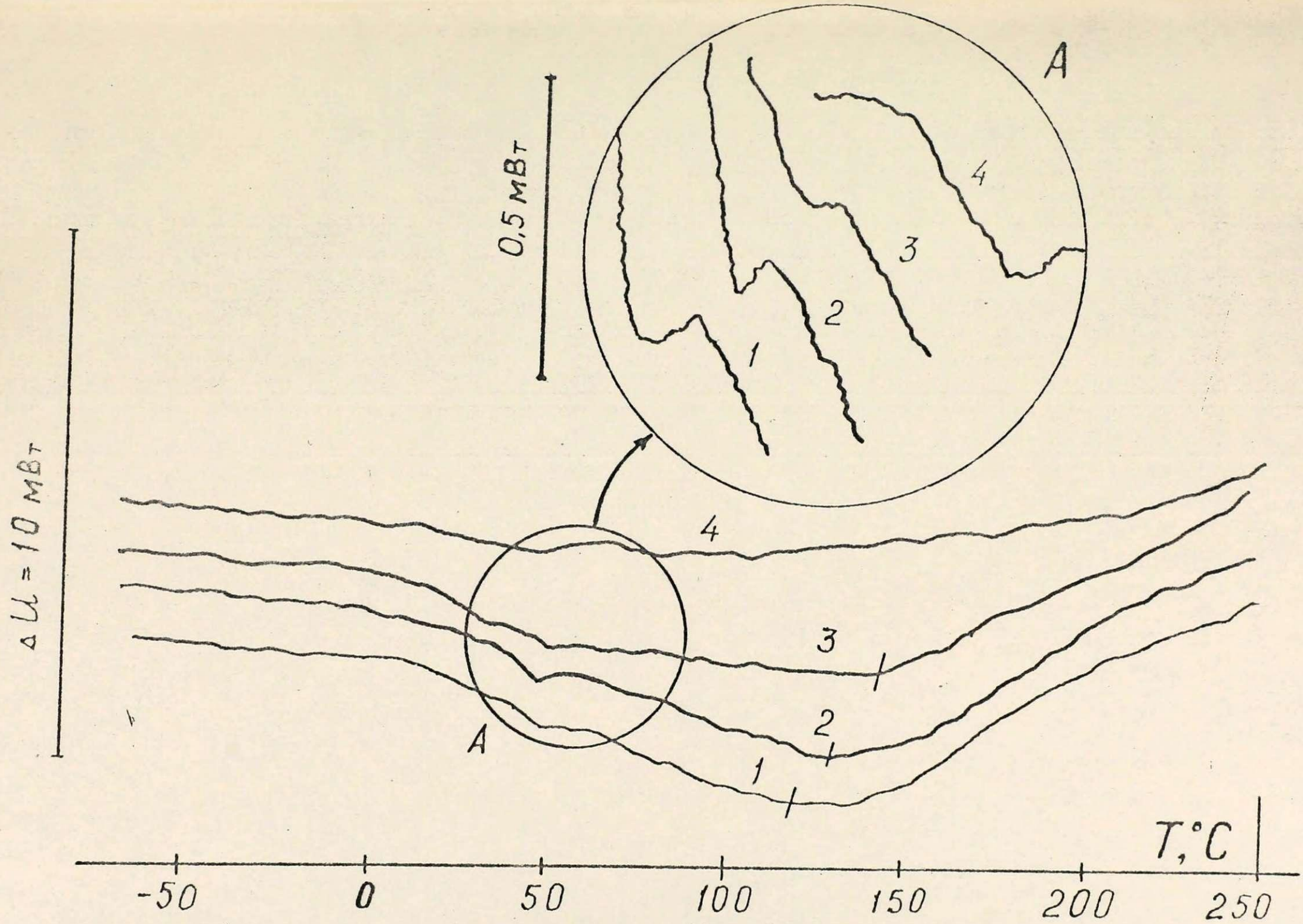


Рис. 2.6. Диаграммы ДСК образцов ОП с влажностью 7,9 (1); 5,7 (2); 2,8 (3) и 0,7 % (4).

стрирующей аппаратуры. Амплитуда шумовых пиков не превышает 0,09 мВТ, а их длительность около 12 с. Для приближенных оценок предположим, что удельная теплота плавления льда не зависит от температуры и объема ассоциата молекул воды. Тогда максимальное количество льда, сигнал от плавления которого может быть принят за шумовой, не превышает 0,003 мг, что составляет около 0,3 % от всего количества воды, содержащегося в максимально увлажненных образцах. Гипотеза /134/ о замерзании воды в ОП при 233 К в данном случае не подтверждается. Таким образом в исследованном ОП до уровней влагосодержания 8 % по массе практически отсутствуют ассоциаты воды, способные к кристаллизации. Очевидно в материале нет макроскопических капилляров и пор и для описания сорбции влаги в ОП допустимо использование моделей, основанных на гипотезе термоактивируемой природы процесса диффузии и не учитывающих капиллярный механизм сорбции.

2.2.2. ЯМР сорбированной и органопластике влаги

Для моделирования процессов влагопоглощения важно знать физическое состояние сорбированной воды. Часть сорбированных молекул физически взаимодействуют с макромолекулами, как, например, в ПК /52/. Связанная таким образом вода, приобретает свойства отличающиеся от свойств воды в макроскопических объемах /84/. Одним из ключевых параметров, определяющих воздействие связанной воды на свойства полимера, является сила, с которой молекулы воды взаимодействуют с макромолекулами полимера. Эта сила изменяется в зависимости от того, с каким "участком" макромолекул вступили во взаимодействие молекулы воды. Поскольку сила взаимодействия резко убывает с расстоянием, то на ве-

личине эффекта, вызванного той или иной группой молекул воды, существенно скажется и удаление этих молекул от макромолекул компонент композита. Иными словами, образуют ли молекулы воды первый адсорбционный слой или же они удалены, образуя второй и последующие. При этом силу связывания можно рассматривать и как своеобразную характеристику подвижности молекул воды.

Изучению свойств сорбированной воды физическими методами посвящен ряд работ /36, 135, 136/. Информацию о составе, структуре вещества и межмолекулярном взаимодействии получают методом ЯМР высокого разрешения из анализа положений отдельных резонансных линий, их ширины и интенсивности. В отличие от других метод ЯМР является наиболее надежным и наглядным. Он позволяет исследовать состояние сорбированной воды непосредственно в объеме материала. В настоящее время ЯМР высокого разрешения нашел применение преимущественно при изучении воды в объектах биологического происхождения /36, 135, 136, 137, 138/, в меньшей степени в исследованиях увлажненных синтетических полимерных материалов и мембран и практически не использовался для композитных материалов. Результатов таких исследований для органопластика в литературе обнаружить не удалось, поэтому была предпринята попытка с помощью метода ЯМР ¹H высокого разрешения на образцах органопластика с различным влагосодержанием исследовать подвижность и особенности взаимодействия сорбированных молекул воды с макромолекулами компонент композита.

Экспериментальные исследования выполнялись на образцах ОП с влагосодержанием 0; 1,9; 5,1; 8,0; 15,7 %. Влагосодержание 15,7 % имели образцы ОП, увлажненные в воде. Спектры ЯМР высокого разрешения снимались при 22°C на спектрометре "Тесла-BS-467"

с частотой резонанса протонов 60 МГц. Ширина наблюдаемых в спектрометре линий была ограничена сверху значением порядка 3 кГц, а широкие линии протонов ^1H , которые входят в состав макромолекул компонент композита воспринимались как фон. Образцы целиком помещались в ампулу, которая вращалась с частотой 30 с^{-1} в зазоре между полюсами магнита. Таким образом для проведения измерений материал фактически не подвергался разрушению. Кроме того достоинством метода ЯМР является то, что в процессе измерения молекулы воды подвергаются лишь весьма слабым внешним возмущениям, которые не способны изменить их состояние. Чувствительность спектрометра позволяет определить наличие воды в свободном состоянии при ее концентрациях 0,1 % и выше.

Спектры ЯМР ^1H высокого разрешения увлажненного ОП представлены на рис. 2.7. Экспериментальные исследования показывают, что на образцах ОП с влагосодержанием 0; 1,9; и 5,1 % зарегистрировать линию воды в спектре ЯМР не удастся, несмотря на то, что содержащееся в образцах количество воды находится в пределах чувствительности спектрометра. Очевидно при таких концентрациях основная часть молекул воды сильно связывается с макромолекулами компонент ОП и дает широкую линию спектра ЯМР, которая на данном спектрометре сливается с фоном. При влагосодержании 8 % наблюдается интенсивная уширенная линия, которая сдвинута в сторону более сильного поля (или, что эквивалентно, в сторону более высоких частот) относительно линии свободной воды. Уширение этой линии свидетельствует о неполном усреднении диполь-дипольных взаимодействий вследствие того, что подвижность сорбированных молекул существенно ниже, чем у свободных

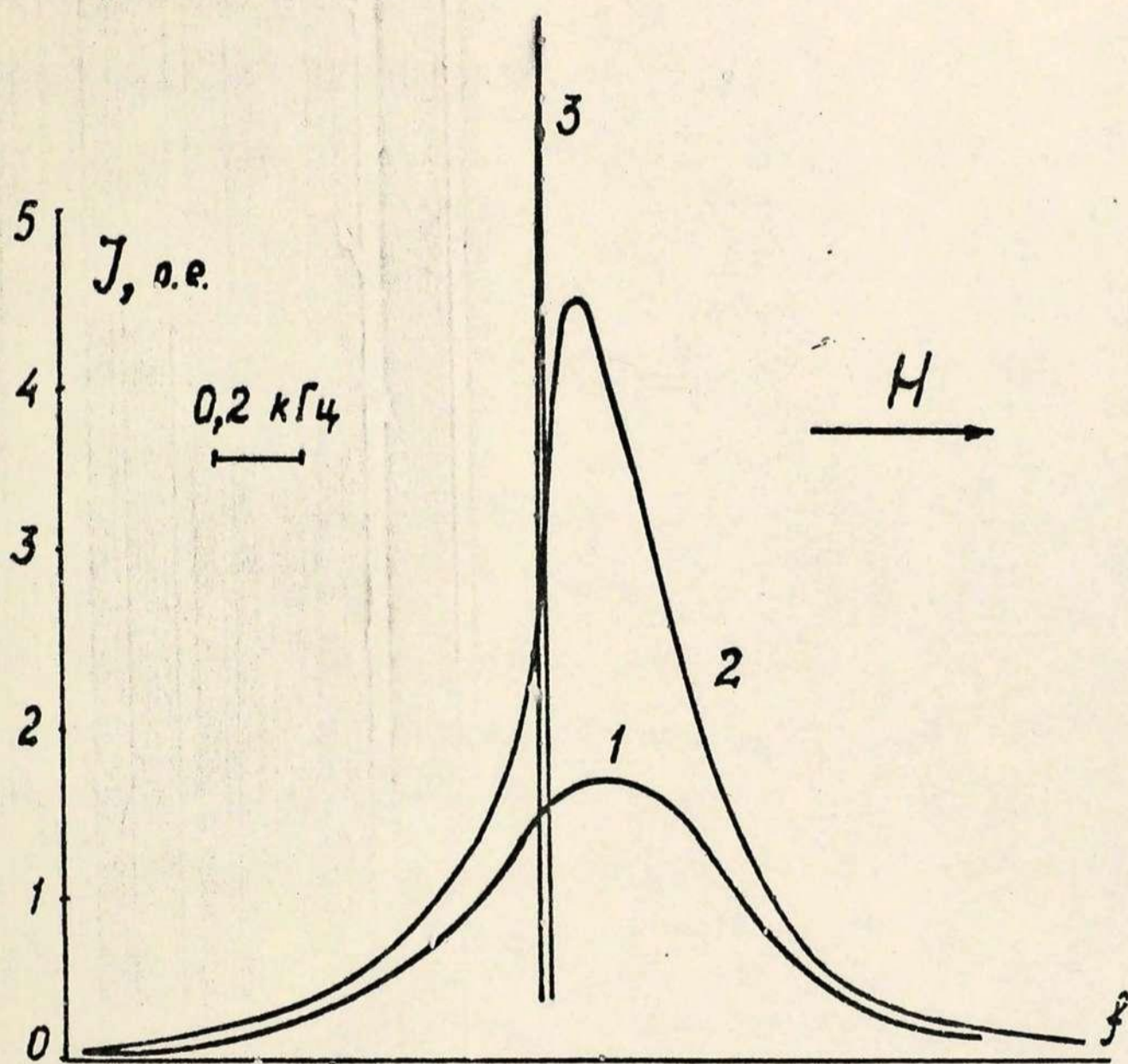


Рис. 2.7. Спектры ЯМР образцов ОП с влажностью 8 (1); 15 % (2); свободная вода (3).

молекул в макрообъеме. Сдвиг линии говорит об изменении константы экранирования, которое вызвано нарушением сетки водородных связей, существующих между свободными молекулами воды /137/, и слабым связыванием молекул воды с макромолекулами компонент композита. Эффект сдвига наблюдается, например, и при повышении температуры, когда происходит разрыв части водородных связей между молекулами воды, находящихся в свободном состоянии (при изменении температуры от 0 до 100°C концентрация ненарушенных водородных связей снижается от 82 до 69 %), вследствие чего линия в спектре ЯМР смещается в сторону более сильного поля /139/.

Увеличение интенсивности линии с ростом влагосодержания образцов от 8,0 до 15,7 % вызвано увеличением концентрации слабосвязанной воды в композите, а ее сужение - увеличением подвижности у части сорбированных молекул. Ширина сигнала ЯМР (в Гц) связана со временем корреляции молекулярного движения воды τ_c (в с) соотношением /139/

$$\tau_c = 17 \cdot 10^{-10} \Delta f$$

Если учесть, что время корреляции, определяемое как среднее время поворота молекулы воды на угол в 1 рад., является непосредственной характеристикой подвижности молекулы воды, то увеличение силы связывания молекул воды, приводящее к уменьшению их подвижности, вызовет увеличение времени корреляции и соответствующее уширение линии в спектре ЯМР. Таким образом, с помощью метода ЯМР I_H высокого разрешения зарегистрирован сигнал от поглощенных ОП молекул воды, время корреляции которых примерно на два порядка больше, чем у воды в свободном состоянии и на два порядка меньше, чем у замороженной воды, когда ширина линии

ЯМР равна 40 кГц /139/. Соответственно различается и сила взаимодействия молекул воды с макромолекулами компонент ОП.

Такое различие в силе связывания молекул воды проявляется и в поглощении энергии при десорбции, которая исследовалась методами ДТА и ДСК. ДТА проводился на дериватографе Q-1500 со скоростью нагревания 5°C/мин для навесок массой около 160 мг. Десорбция влаги и выход низкомолекулярных продуктов сопровождается эндотермическим пиком на диаграммах ДТА (рис. 2.8) и ДСК (рис. 2.6). Температура максимума этого пика смещается в сторону низких температур по мере увеличения содержания влаги в образце. Это свидетельствует о том, что сила связывания молекул воды с макромолекулами компонент ОП ослабевает по мере увеличения влагосодержания композита. По-видимому, при поглощении влаги в композите она сорбируется в несколько слоев. Наиболее прочно с макромолекулами связаны молекулы первого слоя, который образуется уже при малых концентрациях влаги. Сильно связанная вода в таких слоях дает широкую линию ЯМР и выделяется при нагреве образца до более высоких температур. Повышение концентрации влаги приводит к заполнению следующих сорбционных слоев, подвижность молекул воды в которых значительно выше и для которых характерна регистрируемая более узкая линия сигнала ЯМР и более низкая температура максимума эндотермического пика. Такие слабосвязанные молекулы воды, имеющие подвижность промежуточную между сильно связанными и свободными, удается обнаружить в композите начиная с его влагосодержания 5...8 %.

2.3. Феноменологическое описание кинетики влагопоглощения

На основании приведенных в разд. 2.1 и 2.2 результатов

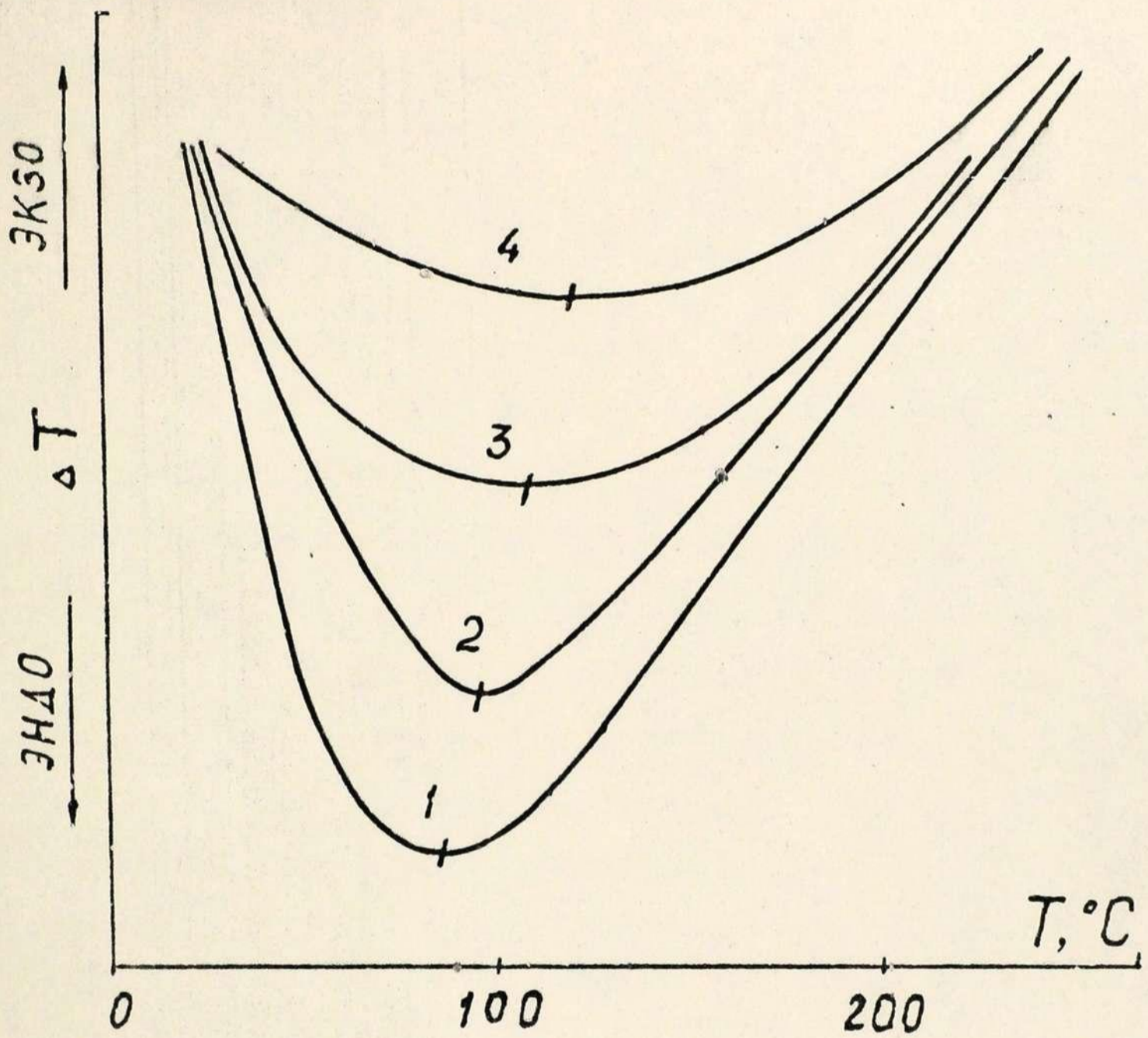


Рис. 2.8. Диаграммы ДТА образцов ОП с влажностью 15,7 (1); 8,0 (2); 5,1 (3); 0 % (4).

для описания влагопоглощения в ОП и его структурных компонентах была использована феноменологическая модель, основанная на уравнении Фика - (1.2). Если для анизотропного тела направление армирования совпадает с осью I, то с учетом $D_{22} = D_{33}$ в главных осях уравнение имеет вид /28/

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c}{\partial x_2^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} \quad (2.1)$$

При этом предполагается, что компоненты тензора коэффициента диффузии не зависят от координат и концентрации диффузанта. Для образца в форме параллелепипеда размерами $r_1 \times r_2 \times r_3$ с равномерным начальным распределением влаги по сечению $c = c_0$ для сорбционного эксперимента предположим, что в начальный момент времени $t = 0$ концентрация на границе S мгновенно становится равной $c_s = c_\infty$ и затем поддерживается постоянной. Тогда использование метода разделения переменных с учетом рекомендованной в /28, 51, 140/ замены переменных приводит к решению задачи

$$c = c_\infty + \frac{8(c_0 - c_\infty)}{\pi^3} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k][1 - (-1)^m][1 - (-1)^n]}{k m n} \times \\ \times \sin\left(\frac{\pi k x_1}{r_1}\right) \sin\left(\frac{\pi m x_2}{r_2}\right) \sin\left(\frac{\pi n x_3}{r_3}\right) \exp(-\lambda_{k,m,n}^2 t)$$

где

$$\lambda_{k,m,n}^2 = \left(\frac{\pi k}{r_1}\right)^2 D_{11} + \left(\frac{\pi m}{r_2}\right)^2 D_{22} + \left(\frac{\pi n}{r_3}\right)^2 D_{22}$$

Это выражение позволяет получить поле концентрации влаги в образце, а интеграл по объему от него, имеющий вид

$$W = W_\infty + \frac{8(W_0 - W_\infty)}{\pi^6} \times \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2 [1 - (-1)^m]^2 [1 - (-1)^n]^2}{k^2 m^2 n^2} \exp(-\lambda_{k,m,n}^2 t) \quad (2.2)$$

показывает относительное влагосодержание образца в произвольный момент времени. Для цилиндра конечной длины (образцы микропластика) решение можно найти в /28/.

2.4. Методика ускоренного определения сорбционных характеристик анизотропных полимерных материалов

Приведенные в разделе 2.3. формулы для описания кинетики влагопоглощения содержат в качестве параметров две характеристики материала - равновесное предельное влагосодержание W_{∞} и компоненты тензора коэффициента диффузии D_{ij} , которые необходимо определить по результатам экспериментов. Существенное сокращение продолжительности сорбционных экспериментов, необходимых для непосредственного определения W_{∞} , достигается благодаря, во-первых, повышению температуры влажной атмосферы, что существенно ускоряет сорбционный процесс, но не вызывает изменения равновесного влагосодержания исследованных материалов (см. рис. 2.1...2.3), и, во-вторых, изготовлению образцов минимально возможной толщины, что в соответствии с критерием гомохронности Фурье $F_0 = Dt/r^2$ вызывает сокращение длительности увлажнения. Экспериментально полученные изотермы сорбции показаны на рис. 2.9. Для последующего использования изотермы описаны эмпирическими функциями, при этом коэффициенты аппроксимации находятся по методу наименьших квадратов. Для ОМП это полином

$$W_{\infty} = \alpha_0 + \alpha_1 \varphi + \alpha_2 \varphi^2 + \alpha_3 \varphi^3 + \alpha_4 \varphi^4$$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 4,730 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha_1 = 2,812 \cdot 10^{-2}; \quad \alpha_2 = 3,002 \cdot 10^{-3} \\ \alpha_3 &= -7,550 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha_4 = 5,644 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \quad (2.3)$$

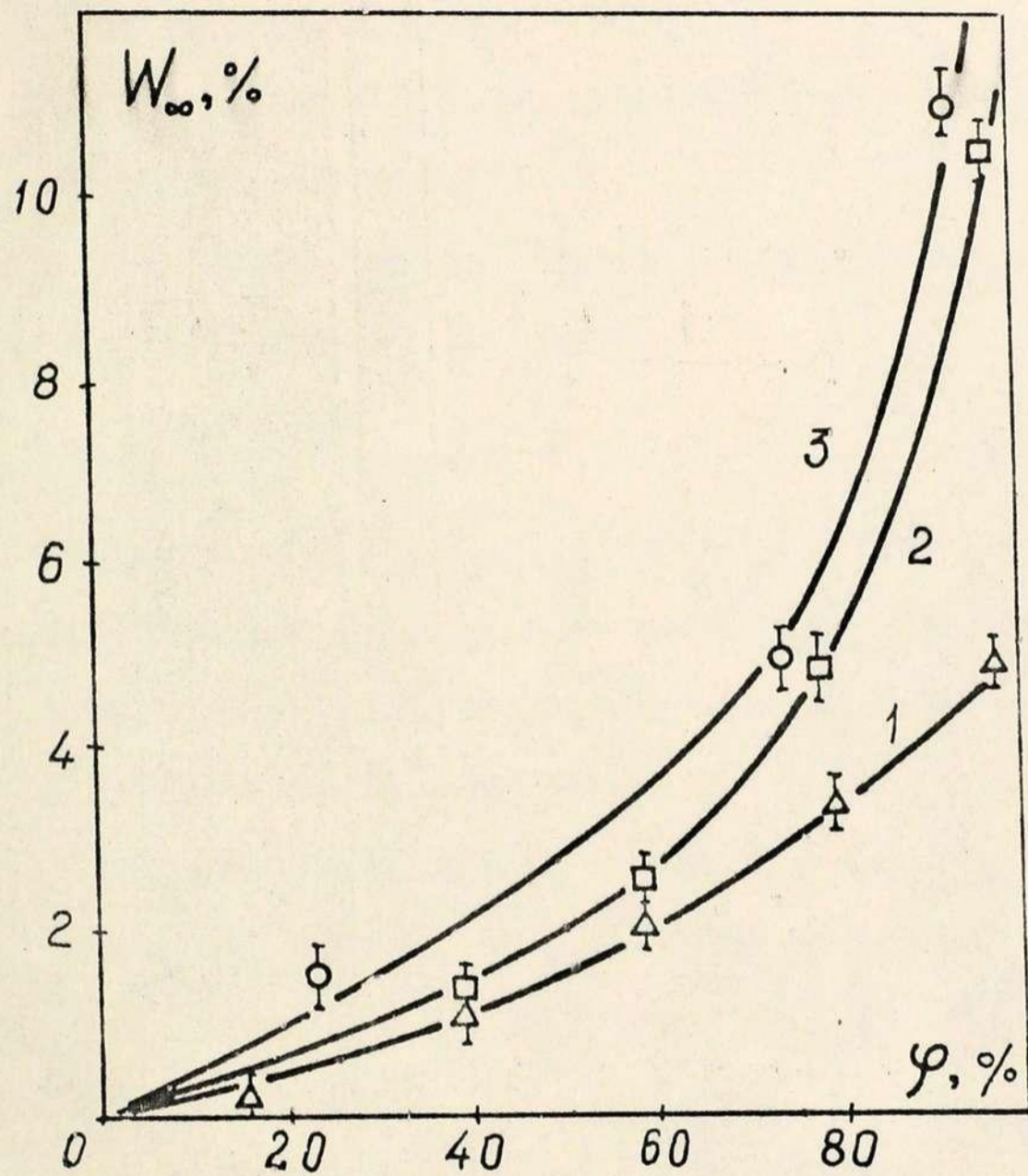


Рис. 2.9. Изотермы сорбции ЭДТ-10 (1), ОП (2), ОМП (3).
Линии - аппроксимация формулами (2.3)-(2.5).

Изотерма сорбции ОП описана сплайн-функцией

$$W_{\infty} = \begin{cases} \alpha_{12} \varphi & 0 \leq \varphi \leq 50 \\ \alpha_{21} + \alpha_{22}(\varphi - 50) + \alpha_{23}(\varphi - 50)^2; & 50 < \varphi \leq 100 \end{cases} \quad (2.4)$$

$\alpha_{12} = 0,039$; $\alpha_{21} = 1,95$; $\alpha_{22} = 0,88 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_{23} = 0,32 \cdot 10^{-2}$
с абсолютной среднеквадратичной ошибкой $\Delta W = \pm 0,24 \%$, доверительной вероятностью 0,68.

Для связующего ЭДТ-10 удовлетворительные результаты дала аппроксимация степенной функцией

$$W_{\infty} = a_1 \varphi^{a_2} \quad a_1 = 4,71 \cdot 10^{-3}; \quad a_2 = 1,51 \quad (2.5)$$

Во всех формулах (2.3)-(2.5) $[W_{\infty}] = \%$, $[\varphi] = \%$. Результаты аппроксимаций приведены на рис. 2.9 сплошными линиями. Однако для массивных образцов при комнатных температурах длительность сорбционного процесса может исчисляться многими годами. Для таких случаев экспериментальное определение предельного влагосодержания затруднено и используют различные ускоренные методы (см. главу I /59,63/). Недостатком этих методов является их приближенность.

Если кинетика влагопоглощения подчиняется зависимости (2.2), то для определения W_{∞} можно предложить следующий прием. Рассмотрим производную dW/dt от выражения (2.2) при условии $W_0 = 0$. Она имеет вид:

$$\frac{dW}{dt} = W_{\infty} \frac{8}{\pi^6} \sum_k^{\infty} \sum_m^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2 [1 - (-1)^m]^2 [1 - (-1)^n]^2}{k^2 m^2 n^2} \times \\ \times \lambda_{k,m,n}^2 \exp(-\lambda_{k,m,n}^2 t)$$

Очевидно, что $\lim_{t \rightarrow +\infty} W = W_{\infty}$, тогда $\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{dW}{dt} = 0$. Таким образом,

построив график зависимости скорости увлажнения $\frac{dW}{dt}$ от текущего значения влагосодержания W и проэкстраполировав его до пересечения с осью абсцисс, получим значение предельного влагосодержания W_∞ . Сорбционные кривые рассчитанные по полной формуле (2.2) и рассчитанные с использованием лишь первого ее члена при достаточно больших временах, когда $F_0 \geq 0,15$, отличаются не более чем на $\delta = 2...3\%$. Таким образом, для заключительных этапов сорбционного процесса, когда относительное влагосодержание $\frac{W}{W_\infty} > 0,8$ сорбционная кривая хорошо описывается первым членом ряда (2.2). Если $k = m = n = 1$, то

$$W = W_\infty \left[1 - \frac{512}{\pi^6} \exp(-\lambda_{1.1.1}^2 t) \right]$$

и

$$\frac{dW}{dt} = \frac{512}{\pi^6} W_\infty \lambda_{1.1.1}^2 \exp(-\lambda_{1.1.1}^2 t) \quad (2.6)$$

или

$$\frac{dW}{dt} = \lambda_{1.1.1}^2 (W_\infty - W)$$

Из формулы (2.6) видно, что для больших значений времени график зависимости $\frac{dW}{dt}$ от W является прямой линией, точка пересечения которой с осью абсцисс $\frac{dW}{dt} = 0$ указывает значение W_∞ . Графики зависимостей скорости увлажнения от текущего значения влагосодержания для сорбционных кривых 3 и 4 рис. 2.2 показаны на рис. 2.10. Из рисунка видно, что за исключением начального участка, когда использовать аппроксимацию первым членом ряда недопустимо, график хорошо согласуется с выражением (2.6). Определенные по предложенному экстраполяционному методу для некоторых сорбционных экспериментов значения предельного влагосодержания сопоставляются в табл. 2.2 с определенными экспериментально. Из таблицы видно их хорошее совпадение.

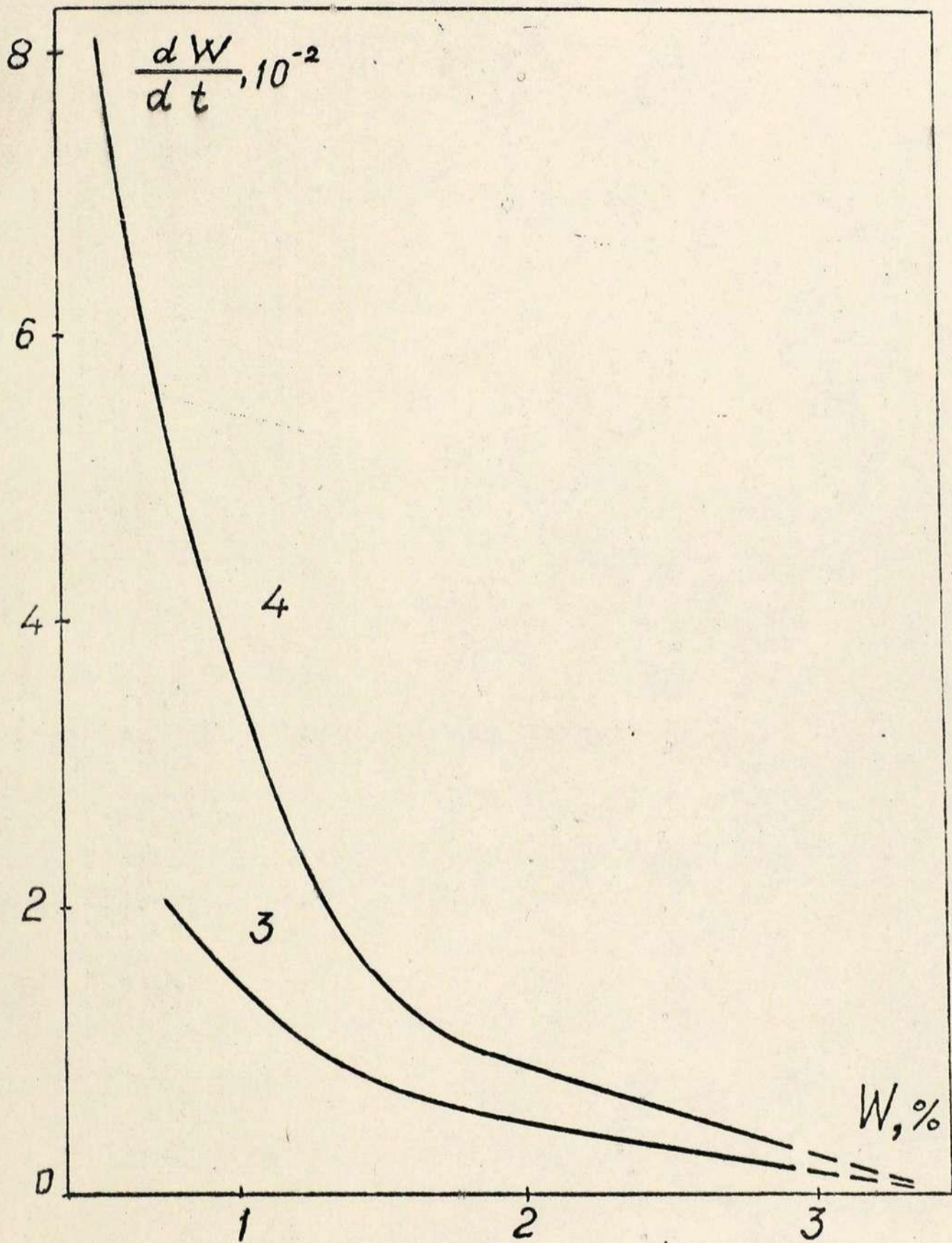


Рис. 2.10. Скорость увлажнения в зависимости от влагосодержания. Обозначения см. рис. 2.2 и в тексте.

Таблица 2.2

Материал	Отн. влажность	Предельное влагосодержание	
		экстраполяция	эксперимент
ОМП	95	10,3±0,4	11,0±0,5
ОП	100	10,8±0,5	10,5±0,5
	80	4,5±0,5	4,8±0,5
	60	2,7±0,3	2,7±0,2
ЭДТ-10	16	0,22±0,01	0,20±0,01
	80	3,3±0,3	3,4±0,3

Различные способы определения другой сорбционной характеристики материала – компонент тензора коэффициента диффузии, упоминались в разд. 1.2. Как уже говорилось, наиболее распространенным является способ определения коэффициента диффузии изотропного материала по начальному прямолинейному участку сорбционной кривой с использованием формулы (1.4)

$$\frac{W}{W_{\infty}} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \quad (2.7)$$

Сорбционные кривые, рассчитанные для образца по точной формуле (2.2) и по приближенной (2.7), до уровней влагосодержания $\frac{W}{W_{\infty}} \lesssim 0,6 \pm 0,7$ расходятся не более, чем на $\pm 10\%$. Поэтому для образцов связующего ЭДТ-10 во всех сорбционных экспериментах коэффициенты диффузии находились по формуле (2.7) с учетом определенных ранее значений предельного влагосодержания.

Для определения компонент тензора коэффициента диффузии анизотропного материала (однонаправленно армированный ОП) пред-

лагается следующий способ. Критерий Фурье, характеризующий гомохронность процесса, для образца моноотропного материала можно записать в виде

$$F_o = \left(\frac{D_{11}}{r_1^2} + \frac{D_{22}}{r_2^2} + \frac{D_{22}}{r_3^2} \right) t \quad (2.8)$$

С другой стороны, конкретный образец можно представить как "черный ящик", сорбирующий влагу. Для этого образца критерий Фурье можно представить в виде

$$F_o^* = \left(\frac{D^*}{r_1^2} + \frac{D^*}{r_2^2} + \frac{D^*}{r_3^2} \right) t \quad (2.9)$$

где D^* - некоторый фиктивный коэффициент диффузии, характеризующий скорость процесса сорбции влаги конкретным образом. Поскольку выражения (2.8) и (2.9) являются характеристиками одного и того же сорбционного процесса, то критерии гомохронности должны быть равными. Тогда для фиктивного коэффициента диффузии получим выражение

$$D^* = \left(\frac{D_{11}}{r_1^2} + \frac{D_{22}}{r_2^2} + \frac{D_{22}}{r_3^2} \right) R_o^2 \quad (2.10)$$

где

$$\frac{1}{R_o^2} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2}$$

Таким образом, для описания кинетики сорбции влаги образцом анизотропного материала можно воспользоваться решением уравнения диффузии для изотропного материала (типа формулы (2.2)) с равными компонентами тензора, при этом коэффициент диффузии, входящий в решение, нужно рассматривать как фиктивный. Сорбционные кривые, рассчитанные по формуле (2.2) с использованием всех трех компонент тензора коэффициента диффузии и с использованием фиктивного коэффициента согласно (2.10),

отличаются не более 2...3 %. Экспериментально определить значение фиктивного коэффициента диффузии можно по описанному выше методу с использованием выражения (2.7). В работе образцы органо-пластика имели два вида армирования - продольное и трансверсальное. Соответственно для каждого из них получалось свое значение фиктивного коэффициента. Тогда формулы (2.10), записанные для каждого из них, образуют систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными. Решив эту систему относительно D_{11} и D_{22} находились значения компонент тензора коэффициента в главных осях.

Описанным выше способом были определены коэффициенты диффузии влаги в связующем и ОП для различных температурно-влажностных условий. Анализ полученных значений показал, что достоверной зависимости коэффициентов диффузии от влажности среды при фиксированной температуре не наблюдается. Серия экспериментов, проведенных на обоих материалах при относительной влажности 80 % и различных температурах (см. разд. 2.1) позволила выявить температурную зависимость коэффициентов диффузии, которая представлена на рис. 2.11 и подчиняется хорошо известному закону Аррениуса /55/

$$D_{ii} = D_{ii_0} \exp\left(-\frac{U_{ii}^d}{RT}\right); \quad i = 1, 2, \text{св.} \quad (2.11)$$

где U_{ii}^d - энергия активации диффузии; D_{ii_0} - предэкспоненциальный множитель. Для связующего $U_{\text{св}}^d = 60,6$ кДж/моль; $D_{\text{св}_0} = 10,53 \cdot 10^4$ см²/ч. Для ОП $U_{11}^d = 68$ кДж/моль, $D_{11_0} = 2,6 \cdot 10^7$ см²/ч; $U_{22}^d = 52$ кДж/моль, $D_{22_0} = 2,3 \cdot 10^3$ см²/ч. Рассчитанные по (2.11) $T = 22^\circ\text{C}$ значения коэффициентов диффузии равны для связующего $D = 1,93 \cdot 10^{-6}$ см²/ч, для ОП $D_{11} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ см²/ч, $D_{22} =$

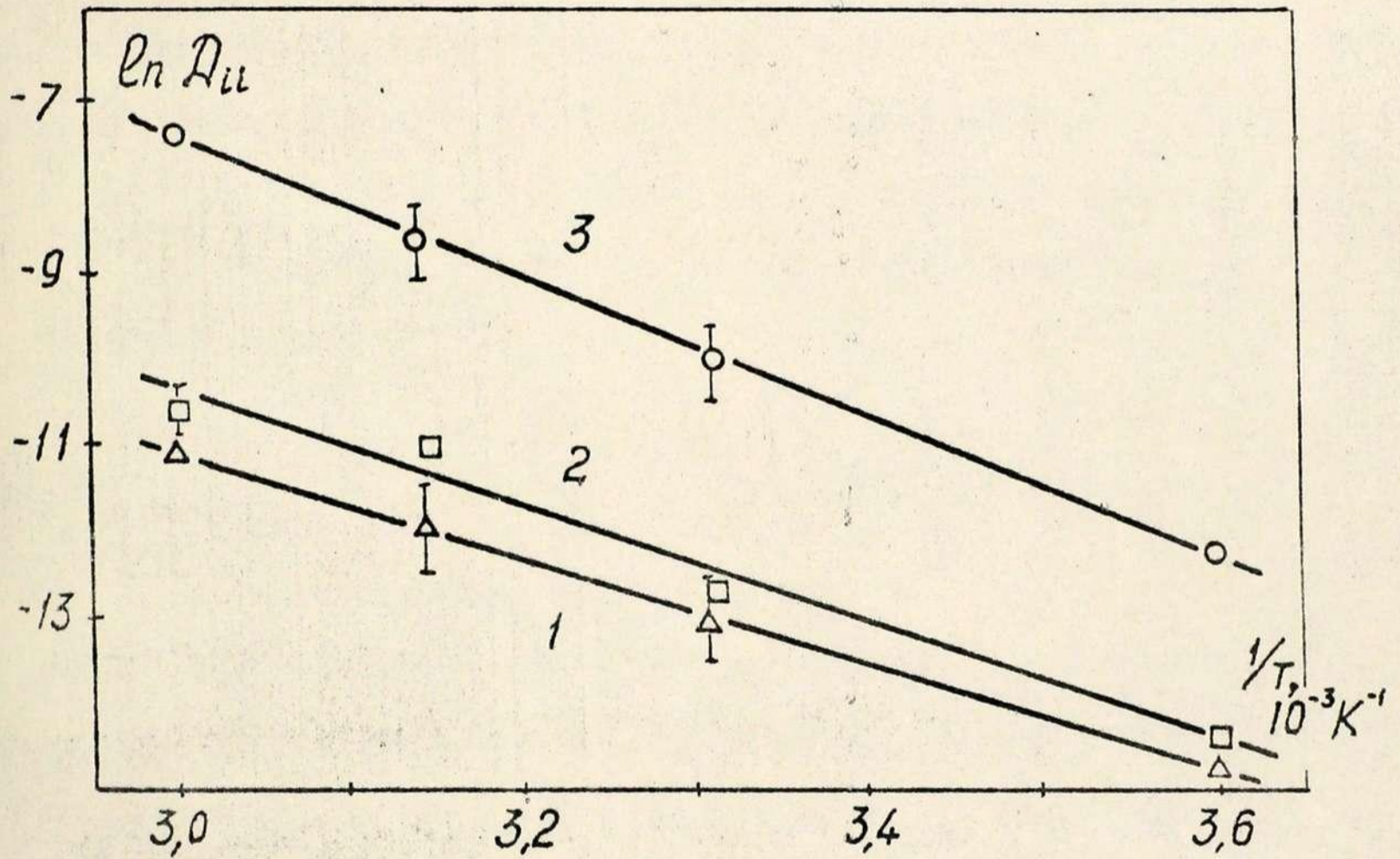


Рис. 2. II. Температурные зависимости компонент D_{ii} связующего (2) и органопластика в направлении армирования (3) и трансверсальном (1).

$$= 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{ч}.$$

Полученные результаты дают возможность рассчитывать сорбцию влаги образцами органопластика с произвольной ориентацией волокон. При этом компоненты ТКД будут изменяться в соответствии с формулами (I.4). На рис. 2.12 показано расчетное относительное изменение значения компоненты D'_{11} в зависимости от угла армирования. Контрольный эксперимент был поставлен на образцах размерами 6х6х2 мм, вырезанных из плиты органопластика под углом $\theta = 45^\circ$ к направлению армирования, которые увлажнялись при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 47 % в эксикаторе. Уравнение, описывающее сорбцию в этом случае имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D'_{11} \frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + D'_{22} \frac{\partial^2 c}{\partial x_2^2} + D'_{33} \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} + 2D'_{12} \frac{\partial^2 c}{\partial x_1 \partial x_2}$$

где D'_{ij} - компоненты тензора (I.4).

Это уравнение в сочетании с граничными и начальными условиями решалось численно на ЭВМ методом конечных разностей по явной схеме /I41, I42/. В результате решения было получено поле концентрации влаги в образце в различные моменты времени. В качестве примера на рис. 2.13 показаны эпюры концентрации влаги в среднем по толщине сечения образца в момент времени I450ч. На рисунке хорошо видно влияние анизотропии диффузионных характеристик на распределение концентрации влаги в образце. Интеграл по объему образца позволяет получить теоретическое значение влагосодержания. Рассчитанная таким образом сорбционная кривая (рис. 2.14, кривая I) практически совпадает с результатами контрольного эксперимента.

Влияние ориентации волокон в образце на кинетику сорбции

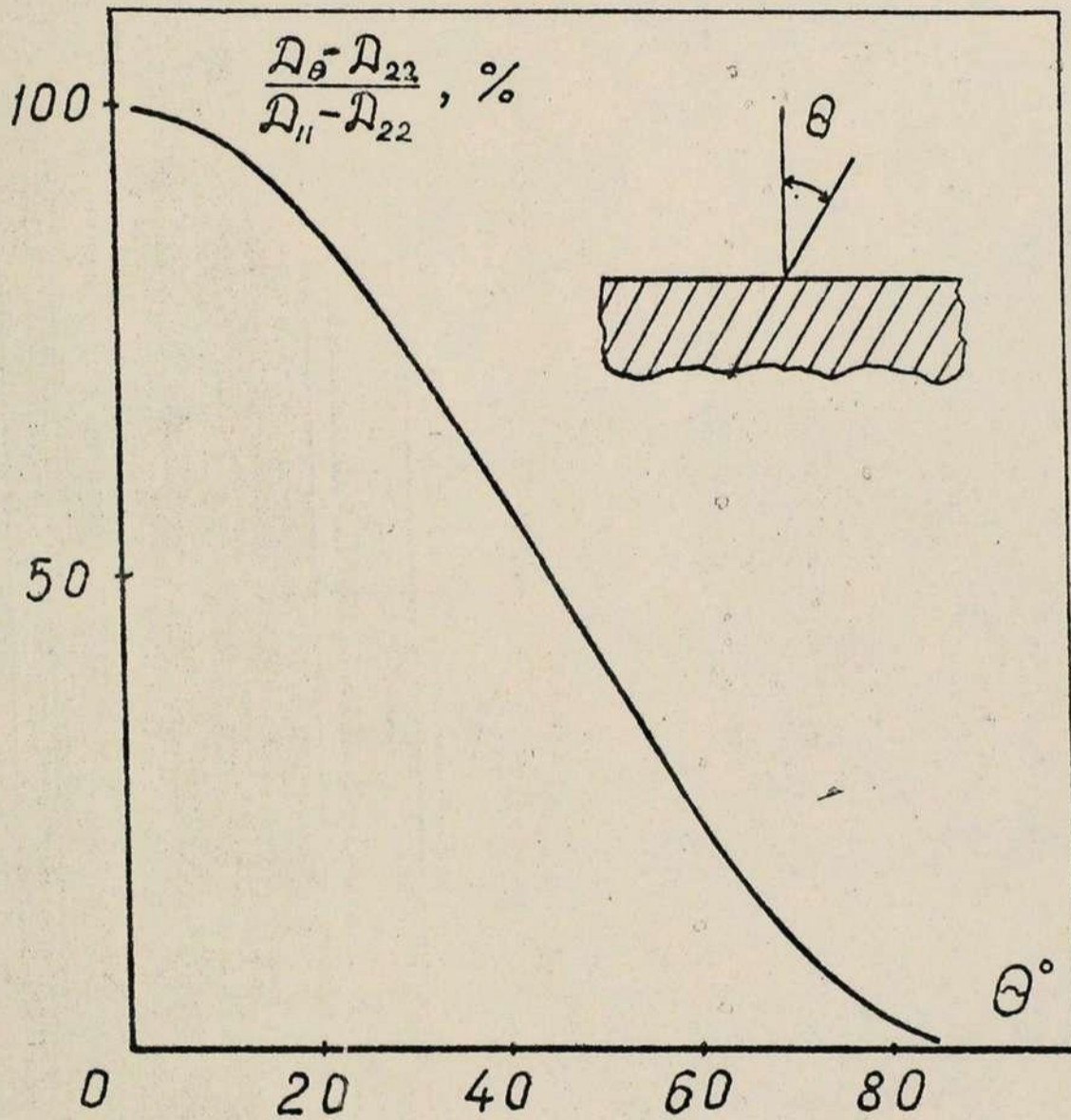


Рис. 2.12. Зависимость компонент ТКД от направления армирования.

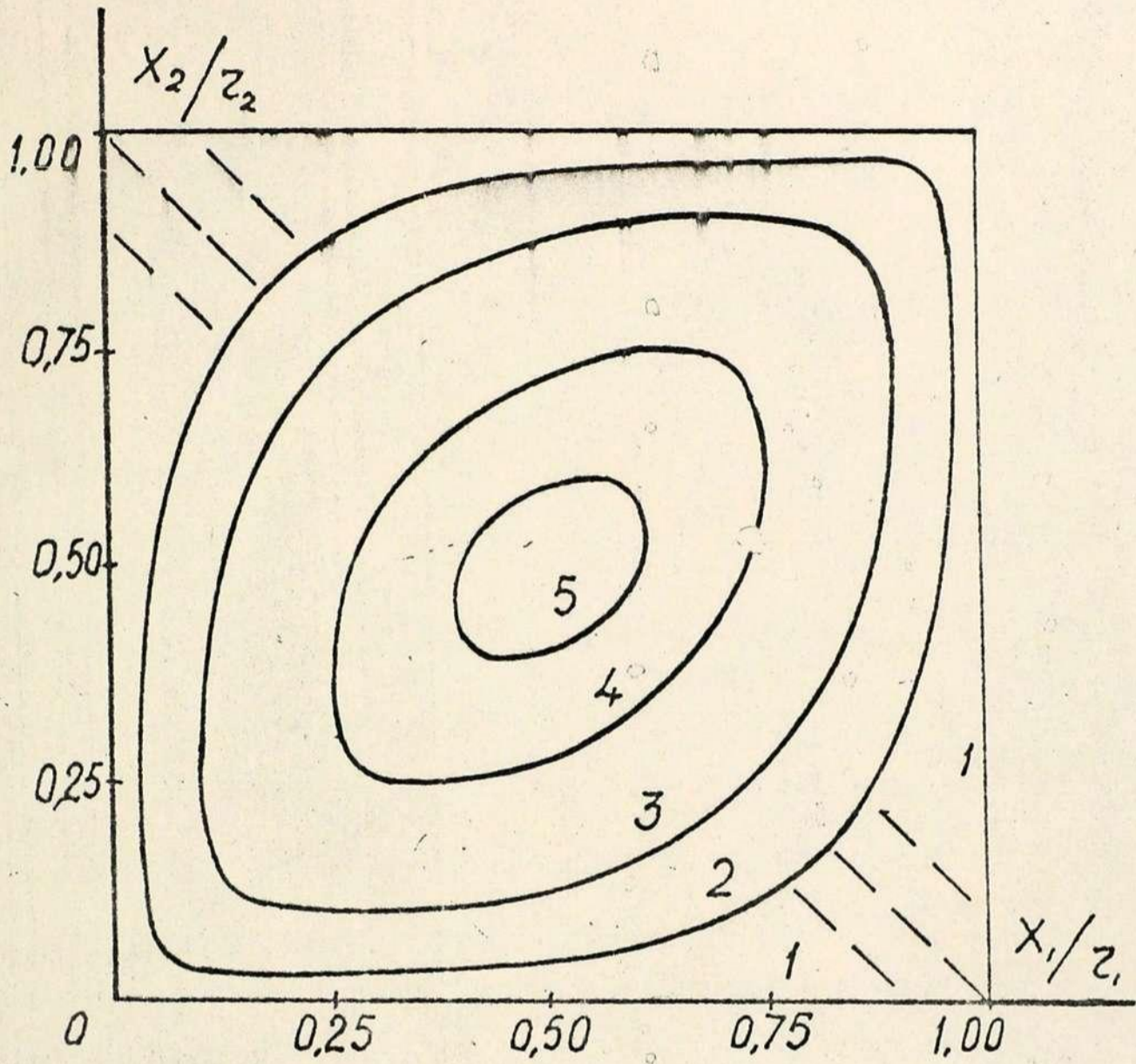


Рис. 2.13. Эпюры относительной концентрации влаги в среднем сечении образца: $C/C_0 = I$ (1, граница образца); 0,94 (2); 0,82 (3); 0,57 (4); 0,44 (5).

— — — — — направление армирования.

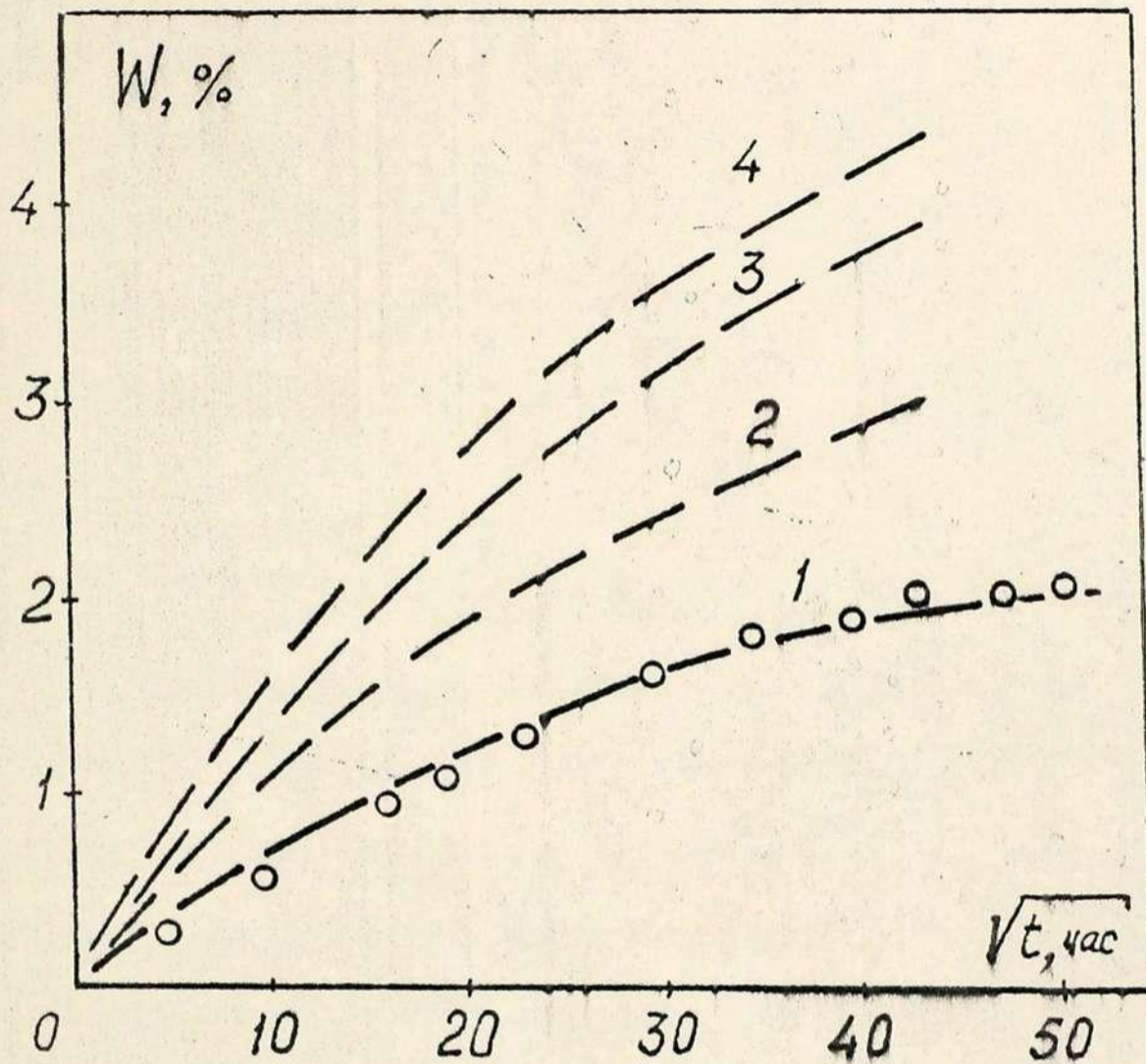


Рис. 2.14. Расчетная кинетика сорбции влаги образцами ОП при температуре 29°C и влажности 80 % (2-4). Армирование трансверсальное (4), под углом 45° (3), продольное (2); контрольный эксперимент при $T = 20^\circ\text{C}$ и влажности 47 % (\circ) и его прогноз (1).

влаги наглядно показано на рис. 2.14, где сопоставляются расчетные сорбционные кривые для образцов одних и тех же размеров трансверсального армирования (кривая 4), продольного армирования (кривая 2) и образца, армированного под углом 45° к продольной оси (кривая 3). Из рисунка видно существенное влияние ориентации волокон на ход сорбционного процесса.

Полученные результаты позволяют в дальнейшем решить задачу о прогнозировании сорбции влаги слоистыми композитами с различной ориентацией волокон в слоях, например, намоточными материалами и др.

2.5. Влияние механической нагрузки на влагопоглощение

Сорбционный процесс в ненапряженном конструкционном композите реализуется на практике редко. Как правило изделия из ПКМ испытывают значительные механические нагрузки. И даже в тех случаях, когда конструкция находится в свободном состоянии при хранении или транспортировке, на материал воздействуют внутренние остаточные технологические и термические напряжения. Это определяет актуальность тех немногих работ, которые посвящены исследованию особенностей влагопоглощения в напряженных полимерах, например /143/.

Большинство исследований, в которых рассматривается влияние предварительной механической нагрузки на последующую кинетику сорбционного процесса, а также особенности протекания этого процесса при непрерывном воздействии механической нагрузки, носят чисто эмпирический характер. В /144/ показано, например, что напряжения четырехточечного изгиба не оказывают заметного влияния на влагопоглощение в однонаправленных эпоксидных стеклопластиках в атмосфере с относительной влажностью

95 %, однако результаты микрофотографирования свидетельствуют о склонности к разрушению со стороны сжимаемой поверхности. В /93/ отмечено, что предварительное растяжение с нагрузками до 67 МПа и выдержка в течение 1 ч ускоряет кинетику сорбции и повышает предельное влагосодержание эпоксидного связующего от 4,4 % до 4,8 % при влажности среды 100 %. В некоторых работах по результатам исследований сделаны лишь качественные выводы, что вызвано трудностями экспериментального получения корректных количественных результатов. Замечено, /120/, что присутствие влаги при осевом нагружении трубчатых образцов эпоксидного стеклопластика приводит к активизации процесса ползучести, механическое напряжение увеличивает скорость процесса сорбции влаги, фиксируемую, однако, лишь по набуханию образца. Аналогичный качественный подход использован для объяснения сорбционного поведения многослойных пластин из эпоксидных углеродных композитов, обладающих аномально высоким коэффициентом диффузии влаги в направлении, перпендикулярном слоям, по сравнению с коэффициентом диффузии в трансверсальном направлении однонаправленного композита /57/. Выдвигается гипотеза о том, что это вызвано остаточными технологическими напряжениями в пластине. В процессе влагопоглощения происходит набухание слоев пластины, что приводит к снижению напряжений и, соответственно, трансверсального коэффициента диффузии, который приближается к аналогичной характеристике однонаправленного композита. Аналитические расчеты такого эффекта затруднены и в дальнейшем авторы пользуются усредненным во времени коэффициентом диффузии.

Наиболее убедительные и систематические исследования по сорбции влаги слоистыми $0/90^0$ пластинами эпоксидного углепла-

стика при растягивающих напряжениях от 0 до 0,65 от исходной разрушающей нагрузки приведены в /145/. Показано, что кинетика водопоглощения не противоречит модели Фика. Для ускорения достижения предельного влагосодержания образцы толщиной 1,1 мм подогревались до $T = 333$ К, что приводило к достижению насыщения за период менее 50 дней. Результирующие данные по влиянию напряжения на сорбционные характеристики материала - предельное влагосодержание и коэффициент диффузии (сорбция принималась одномерной) показаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3

σ/σ_R	0	0,25	0,45	0,65
$D \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$	1,95	3,86	3,70	11,67
$W_\infty \text{ ,\%}$	1,75	1,60	1,65	1,75

Из результатов видно, что напряжение увеличивает скорость сорбции, однако при малых напряжениях, до 0,45 от разрушающей включительно, сорбционные кривые на начальном участке совпадают. Такое запаздывание в проявлении эффекта авторы объясняют тем, что растрескивание трансверсальных слоев, которое вызывает весь эффект и подтверждается микрофотографиями поперечных срезов образцов, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа, проявляется не сразу, ибо введение влаги снижает уровень начала трещинообразования.

Наиболее развитым и обоснованным следует, вероятно, считать подход, согласно которому для описания особенностей сорбции в полимерах при воздействии на них механических нагрузок

используется концепция свободного объема /28, I30, I46, I47/.

Согласно этой теории, избыточный объем V_u в полимере в недеформированном состоянии равен разности удельного объема полимера V и объема, занятого макромолекулами V_0 , или объема Ван-дер-Ваальса /I46/, $V_u = V - V_0$. Тот же объем V_u распределяется между собственно свободным объемом V_f и частью объема, занятой молекулами для обеспечения ангармоничности вибрации их атомов и участков цепей V_c , т.е. $V_u = V_f + V_c$ или $V - V_0 = V_f + V_c$. В такой трактовке доля свободного объема определяется как $f = \frac{V_f}{V}$ и оказывает влияние на коэффициент диффузии полимера /I46/

$$D = D_0 \exp \left[- \left(\frac{B}{f} + \frac{U^a}{RT} \right) \right]$$

- так называемое модифицированное уравнение Аррениуса, где B - константа для пары полимер-диффузانت. При одноосном деформировании полимерного образца зависимость коэффициента диффузии от деформации можно представить в виде /I46/

$$D = D' (1 - 2\nu\varepsilon)$$

где D' - коэффициент диффузии при $\varepsilon = 0$; ν - коэффициент Пуассона.

Результаты экспериментальных исследований по диффузии молекул N_2 в пленках поликарбоната и CO_2 в полиимиде хорошо описываются зависимостями такого вида. Зависимость коэффициента диффузии от величины приложенного напряжения в матрице носит чисто качественный характер /I47/.

$$D_\sigma = D' \exp \left(\frac{\text{от } 6 \text{ до } 10 \sigma}{G} \right)$$

где G - модуль сдвига. Еще более приближены аналогичные формулы для композита /I47/. Из относительной объемной деформации

однонаправленного волокнистого композита выделяют составляющие, которые характеризуют изменение объема матрицы и волокон

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_c = \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_m + \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_f$$

где α - общий объем. Для матрицы в композите записывают

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_m = \sigma \left[\frac{1}{E_{11}} \left(\cos^4 \alpha + \frac{\sin^2 2\alpha}{4} - 2\nu_{12} \right) + \frac{1}{E_{22}} \left(\sin^4 \alpha + \frac{\sin^2 2\alpha}{4} \right) - \frac{1}{E_f} \left(\frac{E_f \cos^2 \alpha}{E_{11}} + \sin^2 \alpha \right) (1 - 2\nu_f) \right]$$

где α - угол между направлением армирования и приложенным одноосным растягивающим напряжением; E_{11} , E_{22} , ν_{12} - упругие характеристики композита, индексы 1 и 2 соответственно означают продольное и поперечное направление. Тогда качественная зависимость коэффициента диффузии влаги в композит с несорбирующими волокнами имеет вид

$$\ln \left(\frac{D_\sigma}{D_0} \right) = \beta \left(\frac{1}{V_{f0}} - \frac{1}{(\Delta V/V_0)_m + V_{f0}} \right)$$

где V_{f0} - доля свободного объема при напряжении $\sigma = 0$.

Большое количество допущений позволяет однако говорить лишь о тенденциях в изменении диффузионных характеристик.

Из молекулярно-кинетической теории свободного объема с учетом малых его изменений при деформировании в [28] получено выражение

$$D = D' \exp \left(\frac{B\theta}{V_f^2} \right)$$

где θ - относительное изменение объема при деформировании.

Зависимость равновесной концентрации диффузанта в полимере от напряжения исходя из тех же представлений о свободном

объеме дается в /130/

$$C_{\infty}(\sigma) = C_{\infty}(0) \left[1 + \frac{(1-2\nu)\sigma\nu}{E\nu_f} \right]$$

где $C_{\infty}(0)$ - равновесная концентрация диффузанта в полимере в ненагруженном состоянии; ν - общий объем; E - модуль упругости. Там же показано, что касательные напряжения не влияют на кинетику протекания диффузионных процессов на примере диффузии нефти и 20 % раствора серной кислоты в ПВХ и ПЭ. Указанная формула имеет ограниченное применение в тех случаях, когда связь между деформацией и напряжением, учитывающаяся при ее выводе, отличается от закона Гука /28/.

В заключение краткого обзора литературы по исследованию особенностей влагопоглощения, вызванных воздействием механических нагрузок на полимер, необходимо остановиться на технической стороне вопроса. Методически важным является точное и достоверное определение влагосодержания образца, увлажняющегося при воздействии механической нагрузки. Затруднение обусловлено тем, что механическое воздействие передается на образец через те или иные зажимные устройства, которые экранируют часть образца от проникновения влаги. Эта техническая деталь недостаточно освещена в литературе и часто о ней не упоминается, что делает часть экспериментальных исследований менее убедительными, поскольку вносимая ошибка может значительно исказить наблюдаемый эффект. Вопрос определения влагосодержания в процессе деформирования затронут лишь в /145/, где в ходе увлажнения образцов углепластика измеряется их электрическое сопротивление. Применение полученной калибровочной зависимости сопротивления углепластика от влагосодержания позволяет определить кон-

центрацию влаги в текущий момент времени. Однако этот способ не применим для образцов материалов с низкой проводимостью, какими являются многие композиты и их компоненты (ОП, СП, связующее).

Итак, литературные данные свидетельствуют о том, что механическая нагрузка может существенно изменять сорбционные характеристики материалов, однако вопрос о влиянии напряженного состояния на кинетику влагопоглощения композитами и их компонентами изучен совершенно недостаточно.

2.5.1. Влагопоглощение связующим ЭДТ-10 в условиях одноосного нагружения

В работе предпринималась попытка разработать методику проведения сорбционных экспериментов на образцах, находящихся в напряженном состоянии, и с ее помощью исследовать влияние одноосной нагрузки - растяжения и сжатия, на кинетику влагопоглощения эпоксидным связующим ЭДТ-10. Экспериментальные исследования проводились на образцах толщиной 1 мм (см. раздел 2.1 описание изготовления и кондиционирования образцов). Площадь поперечного сечения образцов составляла $0,1 \text{ см}^2$, что позволяет создавать в образце высокие уровни механического напряжения при растяжении при сравнительно небольших усилиях нагружающего устройства. Для экспериментов на сжатие отливались трубки, из которых затем с помощью токарной обработки изготавливались полые цилиндрические образцы высотой 40 мм с наружным диаметром 36 мм и толщиной стенки 2 мм.

Для проведения экспериментов на влагопоглощение при воздействии растягивающего напряжения были разработаны специальные нагружающие стенды, которые целиком размещались в камере

с постоянной относительной влажностью воздуха (рис. 2.15), а для проведения экспериментов на сжатие были изготовлены камеры (рис. 2.16), которые помещались в реверсоры испытательных машин ZSt. Контроль относительной влажности среды в камерах осуществлялся аспирационным психрометром. В обоих случаях заданный уровень относительной влажности обеспечивался насыщенным раствором соответствующей соли (см. раздел 2.1), который помещался в камеру. Нагружающее устройство для растяжения образцов (рис. 2.15) состоит из основания и смонтированных на нем 4-х одинаковых двухплечных рычагов. Рычаг с отношением плеч 1:10 через призму опирается на основание стенда и имеет на одном конце подвеску для груза, а на другом - серьгу для крепления верхнего зажимного устройства и противовес для балансировки массы рычага. Нижнее зажимное устройство крепится к основанию стенда через винт, который позволяет корректировать положение рычага, поддерживая его все время горизонтальным, по мере деформирования образца в ходе эксперимента. Образец крепится в зажимных устройствах винтами с помощью гладких накладок с тем, чтобы не повредить поверхность образца и не вносить ошибок при определении массы образца в ходе эксперимента, т.к. образец каждый раз извлекался из зажимных устройств для взвешивания. При указанном сечении образца стенд позволяет создавать в нем напряжения от 0 до 50 МПа (т.е. до $0,6 \sigma_R$).

Стенд со всеми 4-мя силовыми секциями закрывается сверху прозрачным кожухом из оргстекла, который вместе с ванночкой, содержащей раствор соответствующей соли, позволяет создавать вокруг образцов атмосферу с заданной влажностью. Все размеры стенда, ванночки и кожуха подобраны так, чтобы для равномерно-

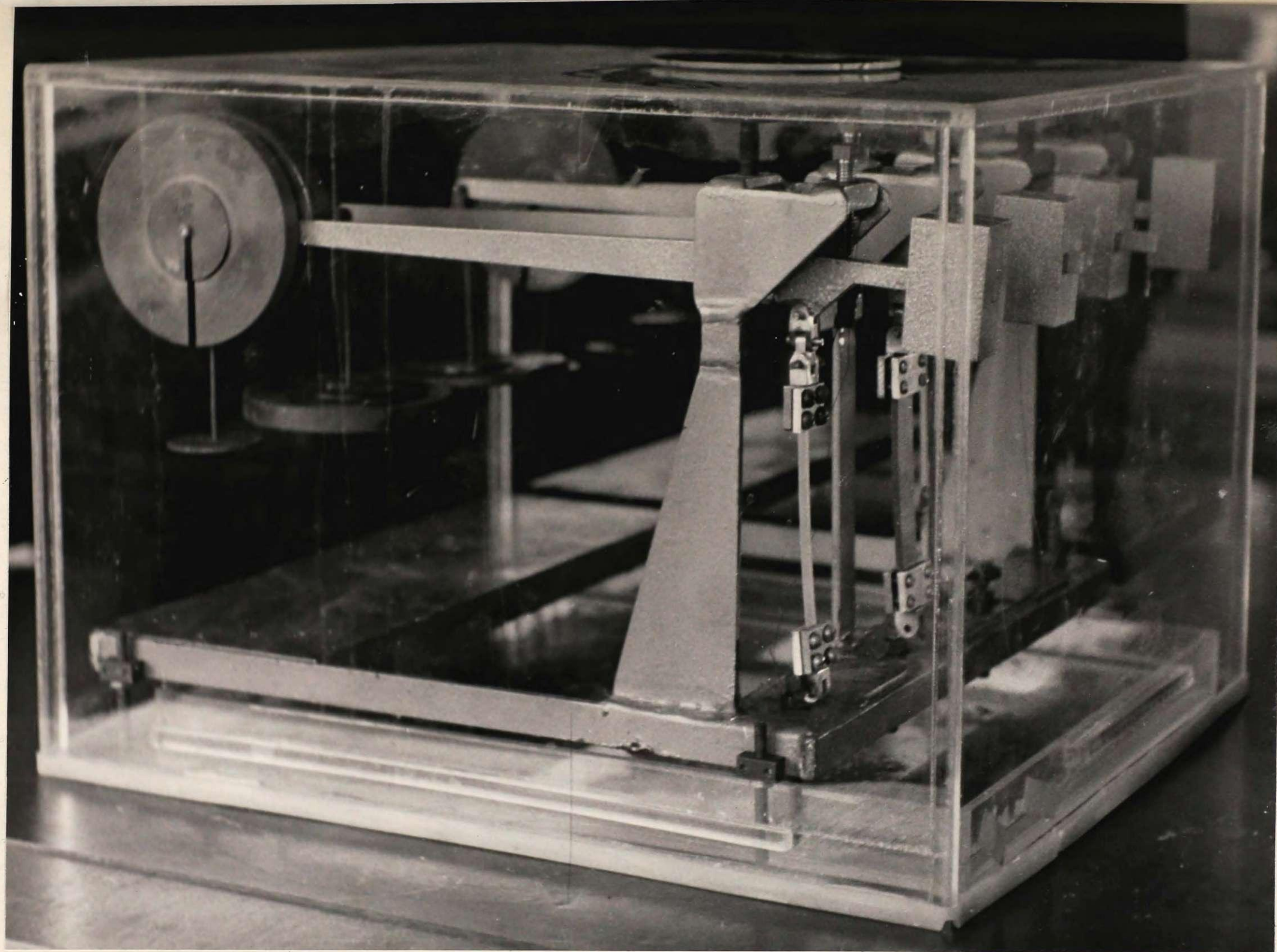


Рис. 2.15. Стенды для испытания образцов на растяжение во влажной среде.
Пояснения см. в тексте.

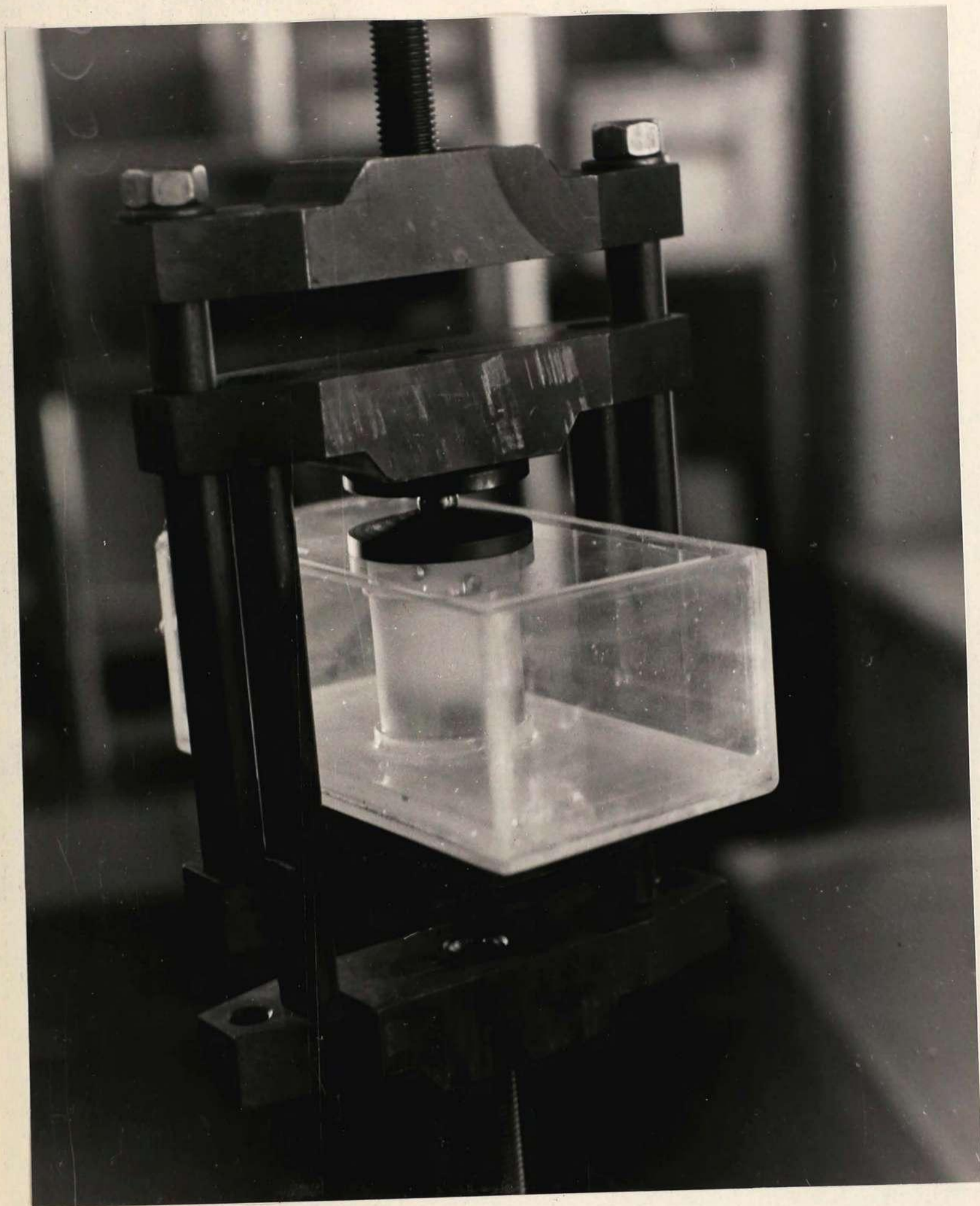


Рис. 2.16. Камеры для испытания образцов на сжатие во влажной среде. Пояснения см. в тексте.

го распределения водяных паров в камере высота ее не превышала длины меньшей стороны прямоугольной поверхности зеркала испарения согласно ГОСТ 9.707-81.

Увлажнение образцов при сжатии осуществлялось в камере из оргстекла (рис. 2.16) с насыщенным раствором соли. Крышкой камеры служит тонкая пластина из оргстекла, по периметру оклеенная лентой для герметизации объема камеры. Два кольца из оргстекла служат для восприятия усилия сжатия и передачи его образцу. Кроме того кольца, благодаря имеющимся радиальным отверстиям, обеспечивают проникновение раствора и влажного воздуха внутрь трубчатого образца. Нижнее кольцо предохраняет образец от смачивания его раствором. Размеры камеры также соответствуют требованиям ГОСТ 9.707-81.

Определение влагосодержания образца, находящегося в зажимах стенда, осуществлялось только по массе самого образца, освобожденного от деталей зажимных устройств. Влияние самих зажимных устройств на величину влагосодержания образца учитывалось аналогично с помощью поправочного коэффициента K /148/, для определения которого была проведена серия длительных сорбционных экспериментов с измерением в ненагруженном состоянии влагосодержания образцов с зажимами W_3 и без зажимов W_4 . Коэффициент определялся в произвольный момент времени как соотношение $K = \frac{W_4}{W_3}$. Продолжительность этой серии сорбционных экспериментов достигала 5000 ч и коэффициент поправки, усредненный по всей сорбционной кривой с шагом 1000 ч, для всей серии данных экспериментов составлял $K = 1,04$. Таким образом, в дальнейшем все результаты сорбционных экспериментов скорректированы на величину поправки. На протяжении каждого экспери-

мента (более 500 ч) образец периодически на несколько минут разгружался и извлекался из камеры для взвешивания. Поэтому, строго говоря, указанный режим воздействия нагрузки и влаги следует считать квазинепрерывным. Однако, как показали результаты специальных контрольных опытов, такая кратковременная разгрузка и сушка практически не исказили исследуемый эффект.

Предварительный анализ полученных экспериментально сорбционных кривых показал, что приложение растягивающей или сжимающей нагрузки вплоть до 50 МПа, что превышает 0,5 от разрушающей сухой образец (см. раздел 4.2), принципиально не изменяет механизмов влагопоглощения в связующем ЭДТ-10. Начальные участки сорбционных кривых для различных значений растягивающих напряжений показаны на рис. 2.17. По внешним признакам процесс сорбции влаги связующим под нагрузкой, так же как и без нее, не противоречит классической модели, основанной на уравнении Фика. Поэтому сорбционные характеристики материала — предельное влагосодержание и коэффициент диффузии, определялись по методике, описанной в разделе 2.4.

Сорбционные эксперименты, проведенные с приложением сжимающей нагрузки до 40 МПа показали, что сжатие в указанном диапазоне напряжений не оказывает существенного влияния на кинетику процесса влагопоглощения, т.к. сорбционные кривые при различных напряжениях вплоть до момента потер^а устойчивости образцами совпадали с погрешностью менее $\pm 5\%$.

Растягивающее напряжение 20-30 МПа не оказывает существенного влияния на величину коэффициента диффузии и его среднее значение, равное $1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ см²/ч, при учете дрейфа температуры 19-20°C в испытательном помещении, совпадает с приведен-

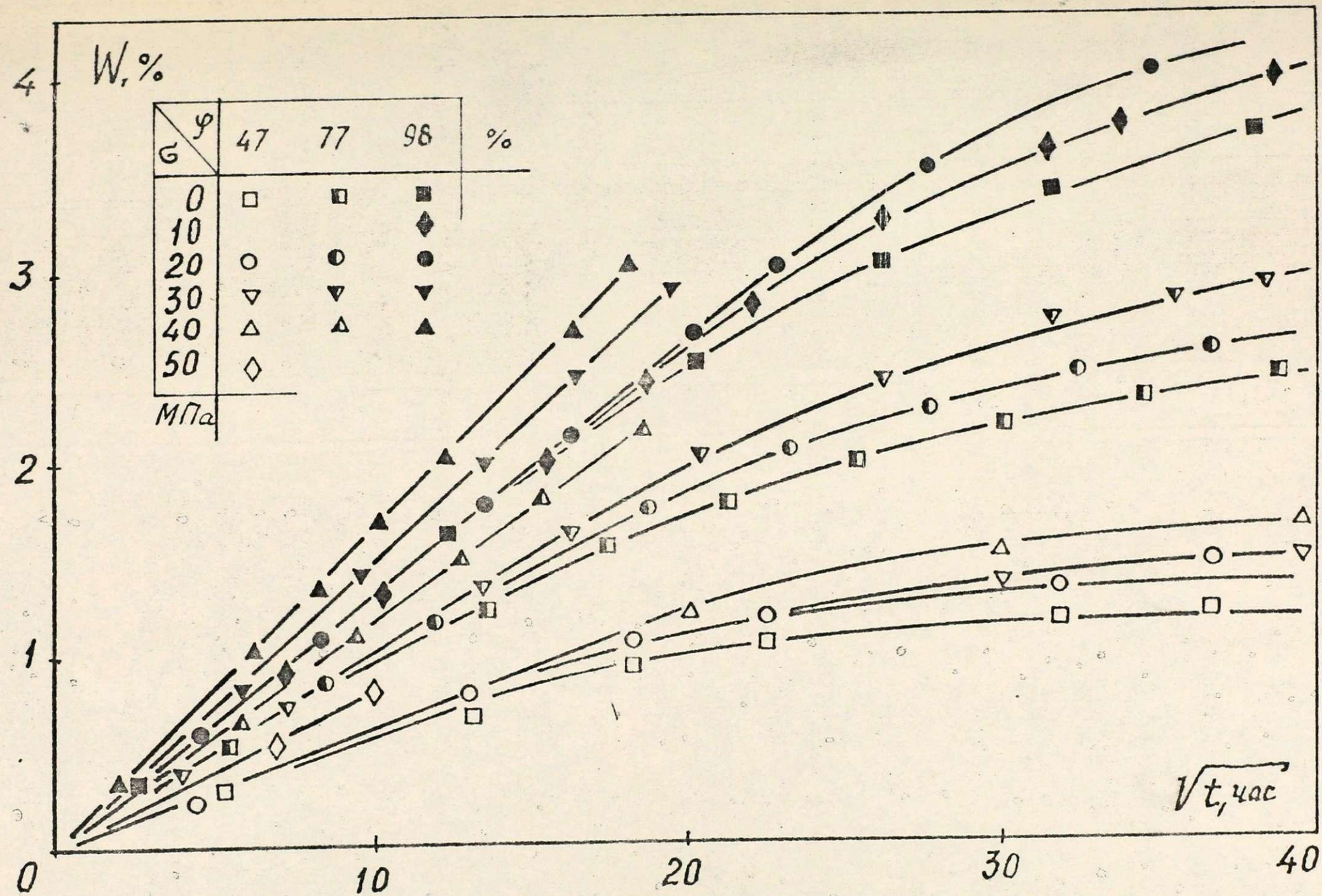


Рис. 2.17. Начальные участки сорбционных кривых образцов ЭДТ-10 при воздействии растягивающего напряжения.

ными в разделе 2.4. Однако эти же нагрузки вызывают заметное увеличение предельного влагосодержания - рис. 2.18. Такие результаты принципиально согласуются с ожидаемыми по теории свободного объема.

Различными исследованиями показано (см. раздел I.2), что сорбированная полимерными материалами влага снижает их прочностные характеристики. Результаты экспериментов показали, что прочность связующего ЭДТ-10, поглощающего влагу, например при относительной влажности 98 % и содержащего немногим менее 3 % влаги, снижается более чем в 2 раза по сравнению с исходной. Это приводит к тому, что при высоких относительных напряжениях (0,4-0,5 от разрушающей нагрузки) образцы разрушаются в начальных стадиях сорбционного процесса, не достигнув своего равновесного влажностного состояния, делая невозможным определение сорбционных характеристик материала. Поэтому в качестве характеристики, информирующей о влиянии напряжения на кинетику сорбционных процессов, остается рассматривать лишь угол наклона начального участка сорбционной кривой, представленной в осях $W... \sqrt{t}$, который является характеристикой скорости влагопоглощения в конкретном эксперименте. Из рис. 2.19, где представлена такая зависимость для трех значений относительной влажности воздуха видно, что растягивающее напряжение оказывает существенное влияние на скорость сорбционного процесса. Наиболее сильное возрастание указанного параметра наблюдается при напряжениях близких к 40-50 МПа.

2.5.2. Влияние предварительного нагружения на влагопоглощение в органопластике

Ряд изделий из органопластика после их изготовления прохо-

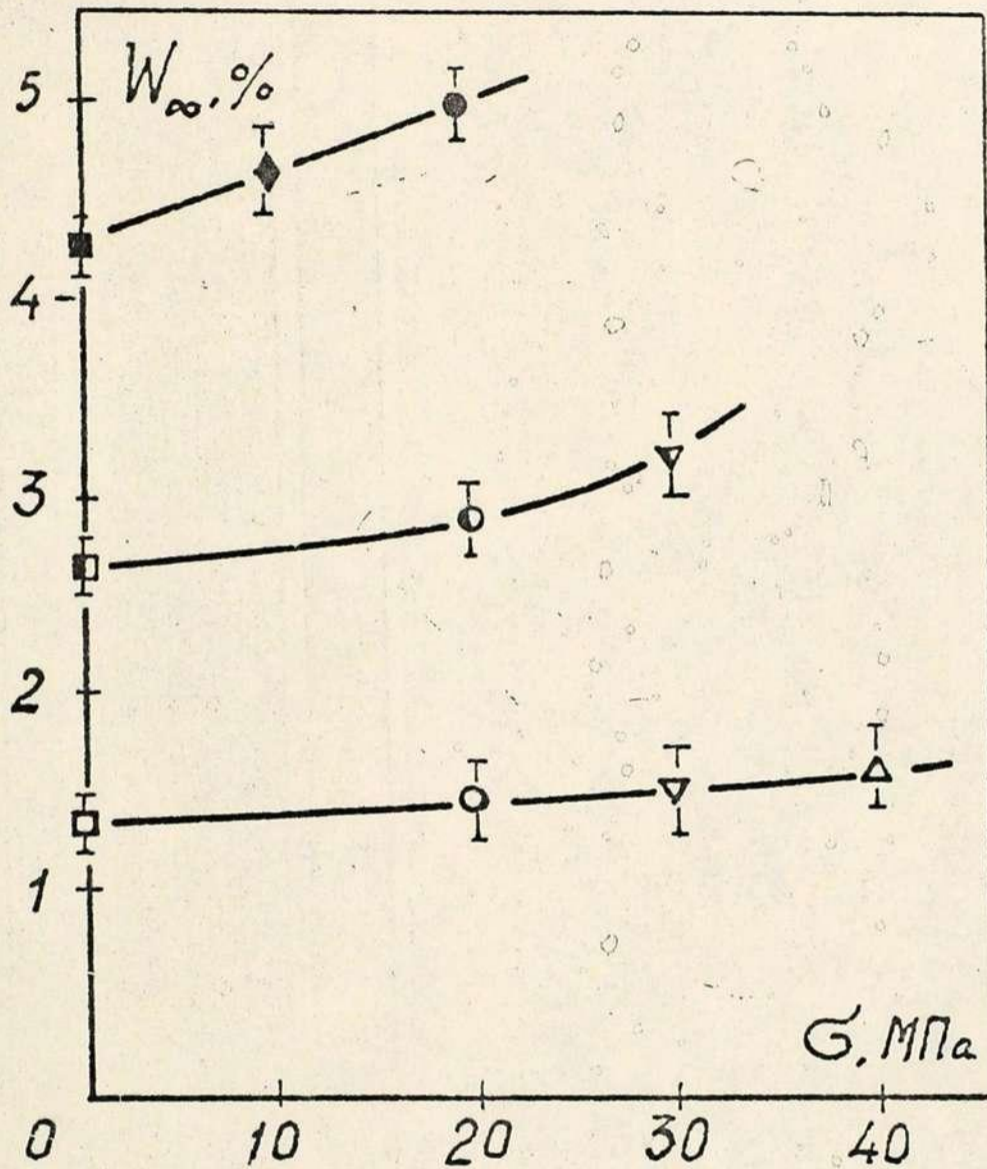


Рис. 2.18. Зависимость предельного влагосодержания связующего ЭДГ-10 от величины растягивающего напряжения. Обозначения см. рис. 2.3.

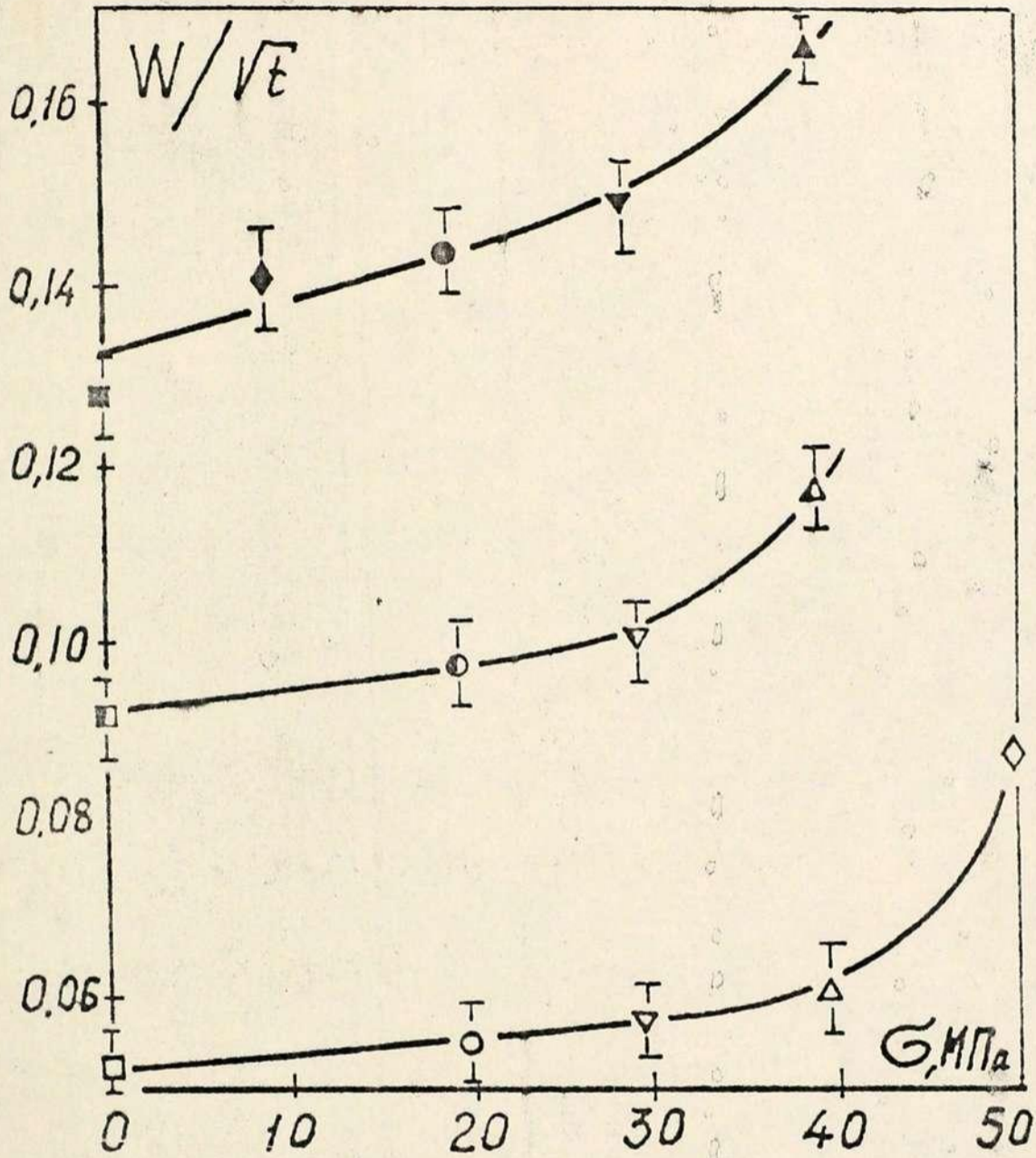


Рис. 2.19. Зависимость угла наклона начального участка сорбционной кривой от величины растягивающего напряжения. Обозначения см. рис. 2.3.

дят так называемые контрольные испытания, в ходе которых подвергаются воздействию нагрузки до уровня 0,5 от разрушающей и выше. В ходе таких испытаний в материале могут образовываться трещины и другие дефекты, что в свою очередь может вызвать изменение его сорбционных характеристик. Поэтому необходимо исследовать влияние предварительной нагрузки на кинетику влагопоглощения в слоистых образцах из органопластика, что поможет в последующем прогнозировать изменение сорбционных характеристик материала вследствие контрольных испытаний.

Для оценки воздействия предварительного нагружения на влагопоглощение была выполнена серия экспериментов на трубчатых образцах из ОП. Стенка образца в рабочей части имела 4 слоя: $\pm 60^\circ$, $+3^\circ$, $\pm 60^\circ$, -3° (см. раздел 3.2 и рис. 3.4). Для надежного крепления в захватах концевые части образцов имели дополнительную подмотку из стеклопластика. Механические испытания на растяжение выполнялись на высокоавтоматизированном комплексе MTS с постоянной скоростью перемещения траверсы 0,013 мм/с. Площадь поперечного сечения образца составляла 4 см². Запись информации и управление экспериментом проводились с помощью ЭВМ, входящей в состав комплекса.

Можно ожидать, что для описанных трубчатых образцов разрушение будет происходить в несколько этапов. Предварительный анализ распределения напряжений в слоях образца показал, что разрушение трансверсальных слоев ($\pm 3^\circ$) следует ожидать при общей нагрузке менее $8 \cdot 10^4$ Н. Для контроля за процессом разрушения в ходе нагружения осуществлялась регистрация импульсов акустической эмиссии (АЭ). На рис. 2.20 условно показана схема нагружения образца № I, а на графике в осях сила-деформация

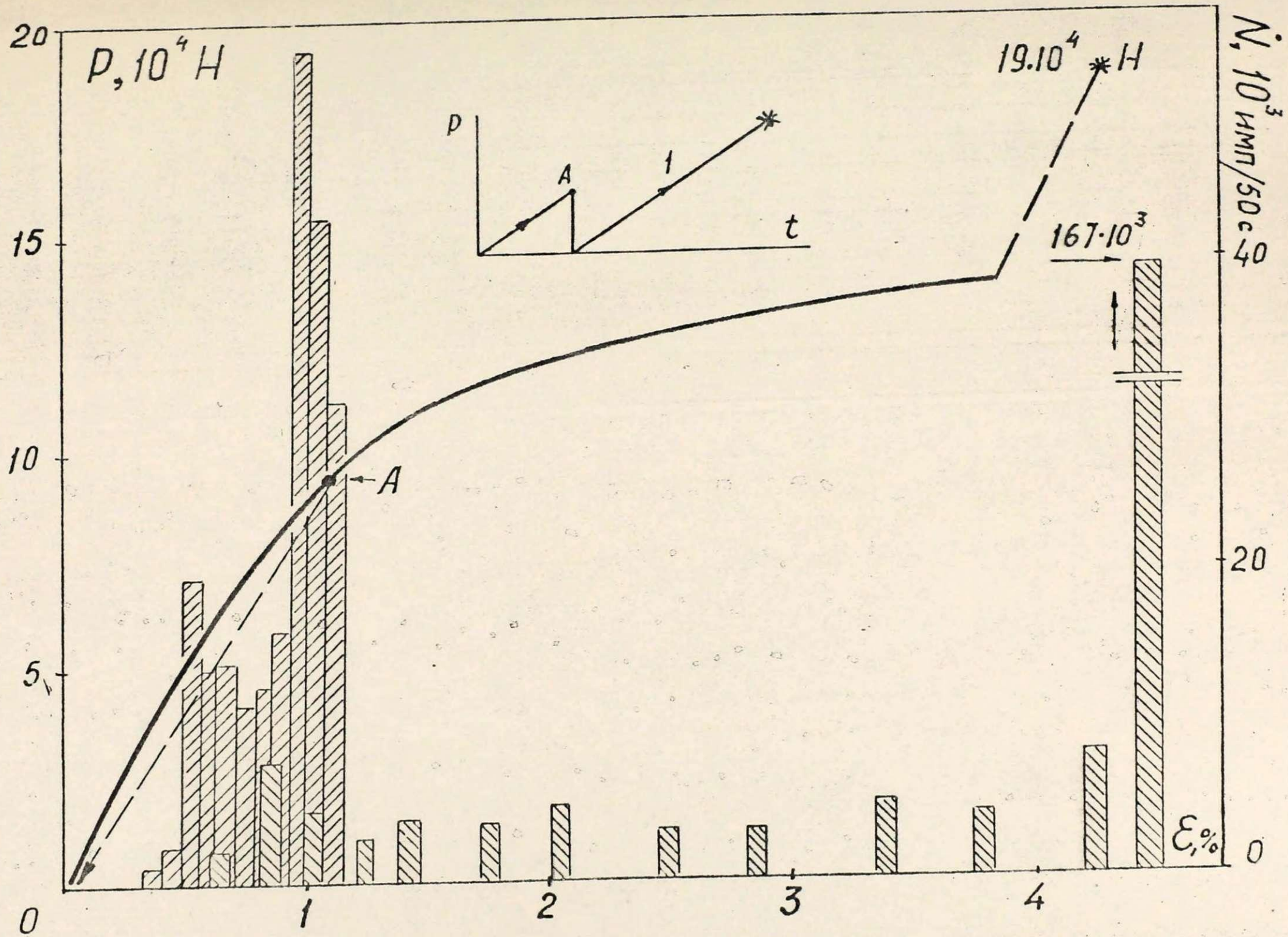


Рис. 2.20. Диаграммы деформирования и интенсивности АЭ образца I.

и интенсивность эмиссии - деформация показаны соответственно кривая деформирования и гистограмма АЭ (сумма импульсов за 50 с). Из рисунка видно, что в процессе деформирования и разрушения образца можно условно выделить аналогично /102/ 4 этапа: 1) - начальный этап до усилий 20-30 кН (напряжения 50-75 МПа) когда импульсов АЭ не наблюдается; 2) - непродолжительный этап до усилий 70-80 кН (175-220 МПа), когда наблюдается интенсивность АЭ до 20 тыс.имп/50 с. Для 2-го этапа, вероятно, характерно разрушение трансверсальных слоев в образце; 3) - этап с высокой интенсивностью АЭ (до 60 тыс.имп./50 с) просматривается на образце № 1 не четко из-за разгрузки в точке А. При повторном нагружении наблюдается эффект Кайзера /149/ - практически полное отсутствие АЭ до момента вторичного достижения усилия в 0,1 МН (250 МПа); 4) - этап сопровождается вновь относительно низкой интенсивностью АЭ и продолжается вплоть до самого момента разрушения образца, которое зафиксировано при усиллии 0,19 МН (475 МПа).

Второй и третий образцы были разгружены после достижения усилий 80 кН и 0,13 МН (200 и 325 МПа) соответственно, т.е. после второго и третьего этапов разрушения (рис 2.21). Образец № 2 был поврежден незначительно, а № 3 более существенно.

После механических испытаний у образцов были отрезаны концевые части, оставшиеся трубки слоистого ОП длиной 8,5 см вместе с двумя аналогичными контрольными образцами были помещены в эксикатор с относительной влажностью 98 % для увлажнения при температуре 56°C. Из рис. 2.22, где приведены сорбционные кривые для всех четырех образцов, видно, что предварительное растяжение в исследованном диапазоне нагрузок не ока-

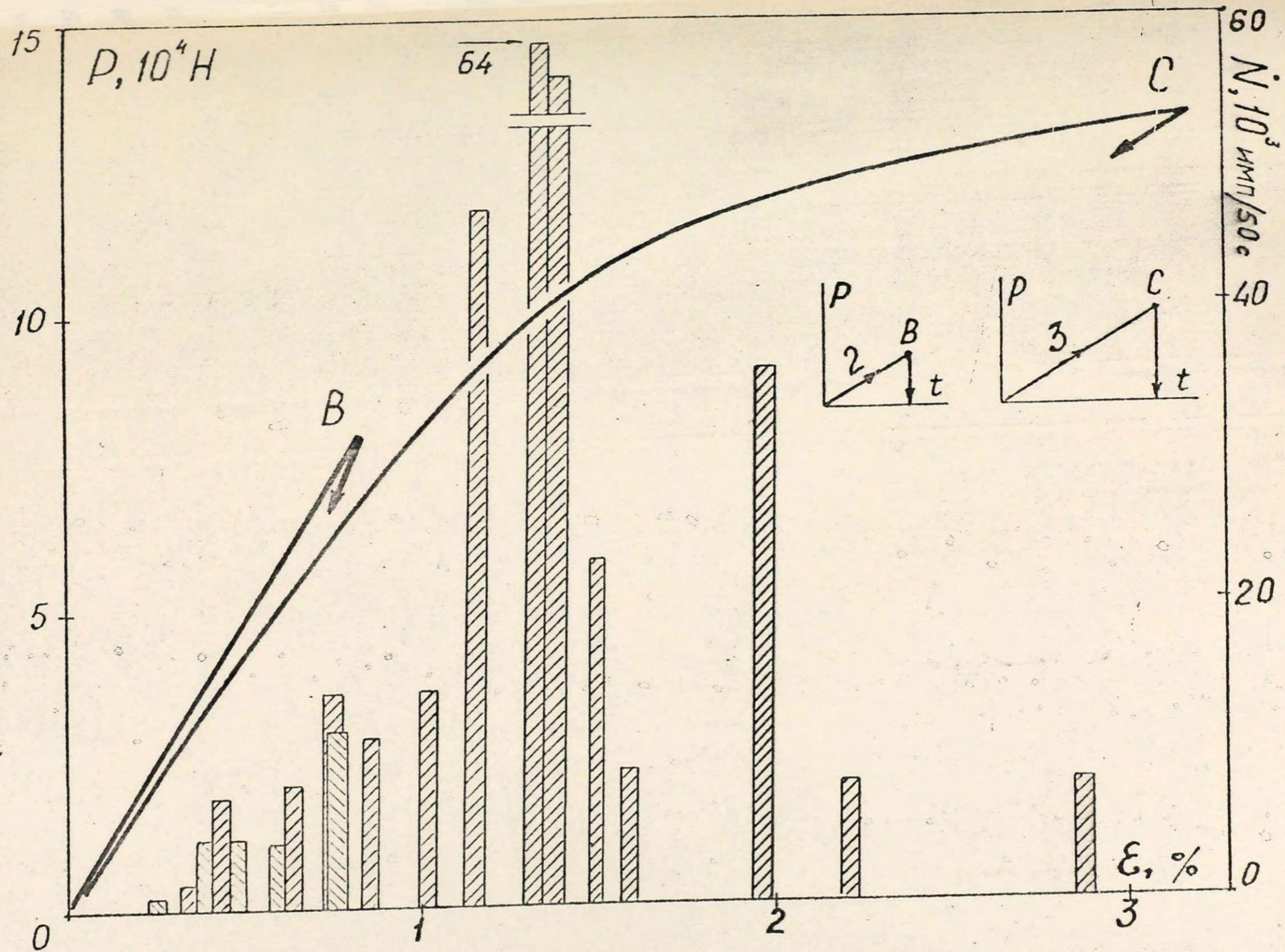


Рис. 2.21. Диаграммы деформирования и интенсивности АЭ образцов 2 и 3.

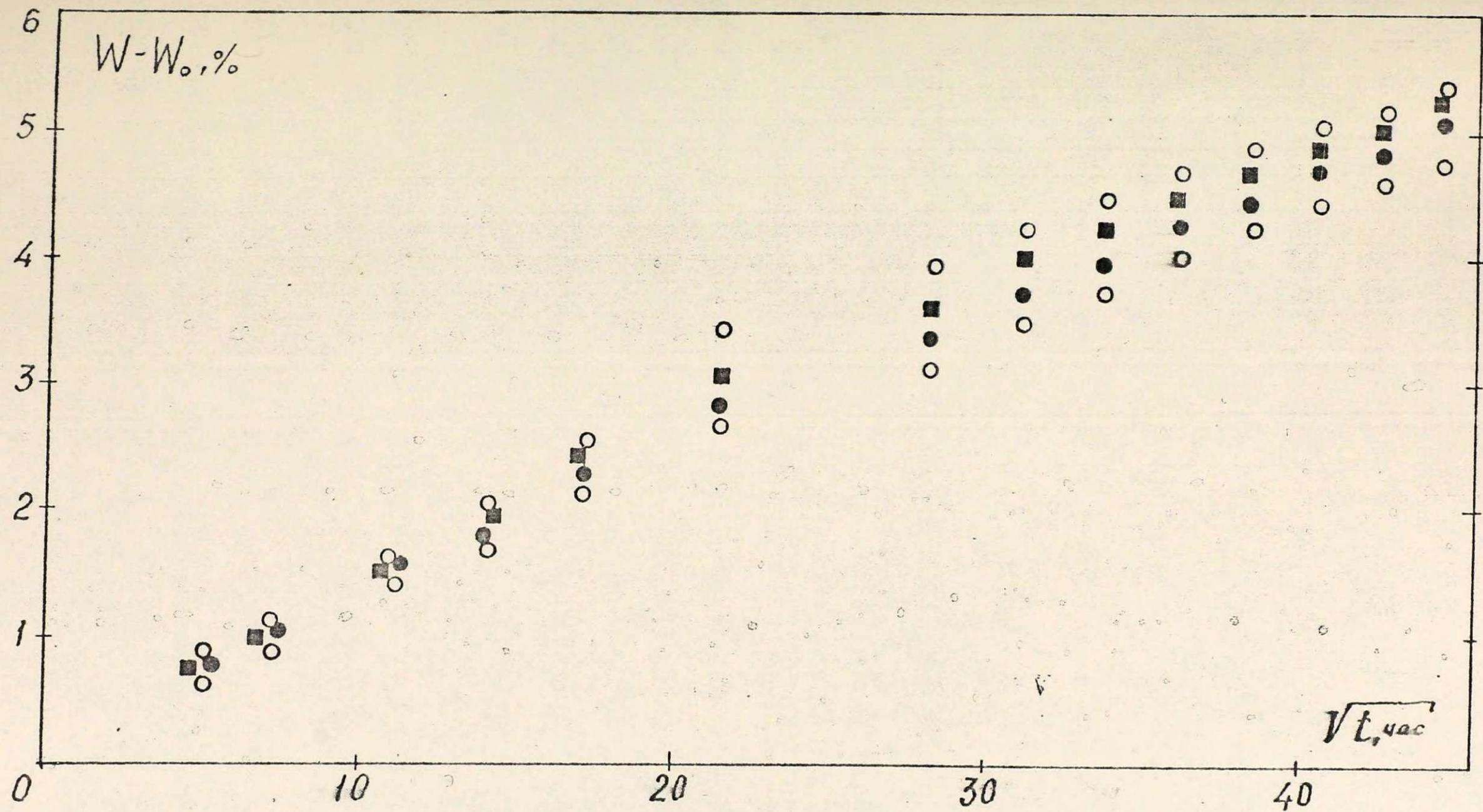


Рис. 2.22. Сорбция влаги контрольными образцами (○), 2 (■) и 3 (●).

зало заметного влияния на кинетику влагопоглощения образцами слоистого ОП. Статистическую проверку достоверности такого вывода в данном случае провести затруднительно.

2.6. Заключение по главе 2

Изучались процессы влагопоглощения и особенности физического состояния сорбированной влаги в органопластике и его структурных компонентах - микропластике и связующем ЭДТ-10. Для этого был проведен комплекс исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Методом ТГ исследована десорбция влаги из ОП и установлена обратимость влагопоглощения в материале до уровней влагосодержания 8 %. Методом ДСК показано, что в области температур от -70 до 0°C отсутствует поглощение энергии, связанное с плавлением кристаллизованной в материале воды, которая, очевидно, распределена мелкодисперсно. Результаты экспериментов ЯМР ^1H высокого разрешения свидетельствуют о том, что при влагосодержании 5 % и менее, основная часть молекул воды сильно связывается с макромолекулами компонент композита, а при больших концентрациях в материале появляется вода в слабосвязанном состоянии. Различие в силе связывания косвенно проявляется в поглощении энергии при десорбции влаги, которое регистрировалось в экспериментах ДТА и ДСК.

Кинетика влагопоглощения исследовалась на предварительно кондиционированных образцах материалов сорбционным методом в диапазонах относительной влажности среды от 16 до 100 % и температур от 5 до 60°C . На основании результатов физических и

сорбционных экспериментов для описания процессов влагопоглощения в композите и его компонентах использована модель Фика. Для ускоренного определения сорбционных характеристик анизотропных волокнистых КМ предложена расчетно-экспериментальная методика, суть которой в сочетании кратковременных сорбционных опытов с последующим расчетным определением характеристик материала. Методика апробирована на органопластике и связующем ЭДТ-10.

Исследованы особенности процесса влагопоглощения в связующем при воздействии одноосной нагрузки. Показано, что механизмы влагопоглощения принципиально не изменяются, сжимающая нагрузка не оказывает влияния на кинетику сорбционного процесса, а растягивающая - существенно увеличивает предельное влагосодержание. Влияние предварительного нагружения на влагопоглощение в органопластике оценивалось в серии опытов, результаты которых не позволили выявить значимого влияния нагрузки на последующее сорбционное поведение образцов исследованной схемы армирования.

Глава 3. РАСЧЕТ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНОПЛАСТИКА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО

Постоянное совершенствование армирующих волокон и модификация связующих даже в пределах одного класса (например, эпоксидных), а также широкое использование в изделиях слоистых пластиков с многочисленными вариациями схем армирования делает практически неразрешимой задачу экспериментального определения сорбционных характеристик всех конструкционных материалов, без чего, в свою очередь, невозможно прогнозировать влагопоглощение в изделиях. Очевидный путь решения этой проблемы по аналогии со сходной проблемой в механике композитных материалов - расчет характеристик по свойствам компонент на различных структурных уровнях: арматура + матрица - однонаправленно армированный композит (монослой) - слоистое изделие. Полученные по такой цепочке сорбционные характеристики конкретного многослойного материала могут быть использованы для решения различных прикладных задач, например при прогнозировании ресурса влагозащитных свойств изделий из КМ.

3.1. Сорбционные характеристики однонаправленно армированного композита

В работе была предпринята попытка рассчитать сорбционные характеристики однонаправленно армированного ОП с использованием характеристик связующего ЭДТ-10 и органомикропластика, который по своему физическому состоянию ближе к состоянию арматуры в композите, чем отдельная чистая нить СВМ. Предельное влагосодержание композита определялось по правилу смесей /20,21, 150,151/

$$W_{\infty}^k = \eta W_{\infty}^a + (1 - \eta) W_{\infty}^{cb}$$

где индекс "к" означает композит, "а" - арматуры, "св" - связующее, $\eta = 0,6$ - коэффициент армирования по объему. Из рис. 3.1, где представлены результаты такого расчета, видно, что использование правила смеси позволяет достаточно точно оценивать предельное влагосодержание однонаправленно армированного композита.

Расчетам компонент тензора коэффициента диффузии композитов по характеристикам их структурных компонент в литературе уделяется недостаточно внимания, несмотря на актуальность проблемы. Общее количество работ в отечественной и зарубежной литературе по этому вопросу исчисляется единицами. Проблема эффективной диффузии лишь в отдельных работах рассматривается последовательно в рамках общей теории процессов переноса в многофазных средах /152,153/. Чаще полученные ранее формулы для определения компонент тензора коэффициентов теплопроводности /154,155,156,157/ используются для определения компонент ТКД /31,155/. При этом некоторыми авторами делается упрощающее допущение о том, что арматура (угольные, стеклянные волокна) не сорбируют влагу /48,155/. Такое приближение заведомо неприемлемо для ОП, у которого сильно сорбирующая арматура.

Формулы для расчета компоненты D_{11}^k , соответствующей направлению диффузии вдоль арматуры, получаются из условия аддитивности диффузионных (или тепловых) потоков и совпадают во всех работах /31,152,154,155,156/

$$D_{11}^k = \eta D_{11}^a + (1 - \eta) D^{св} \quad (3.1)$$

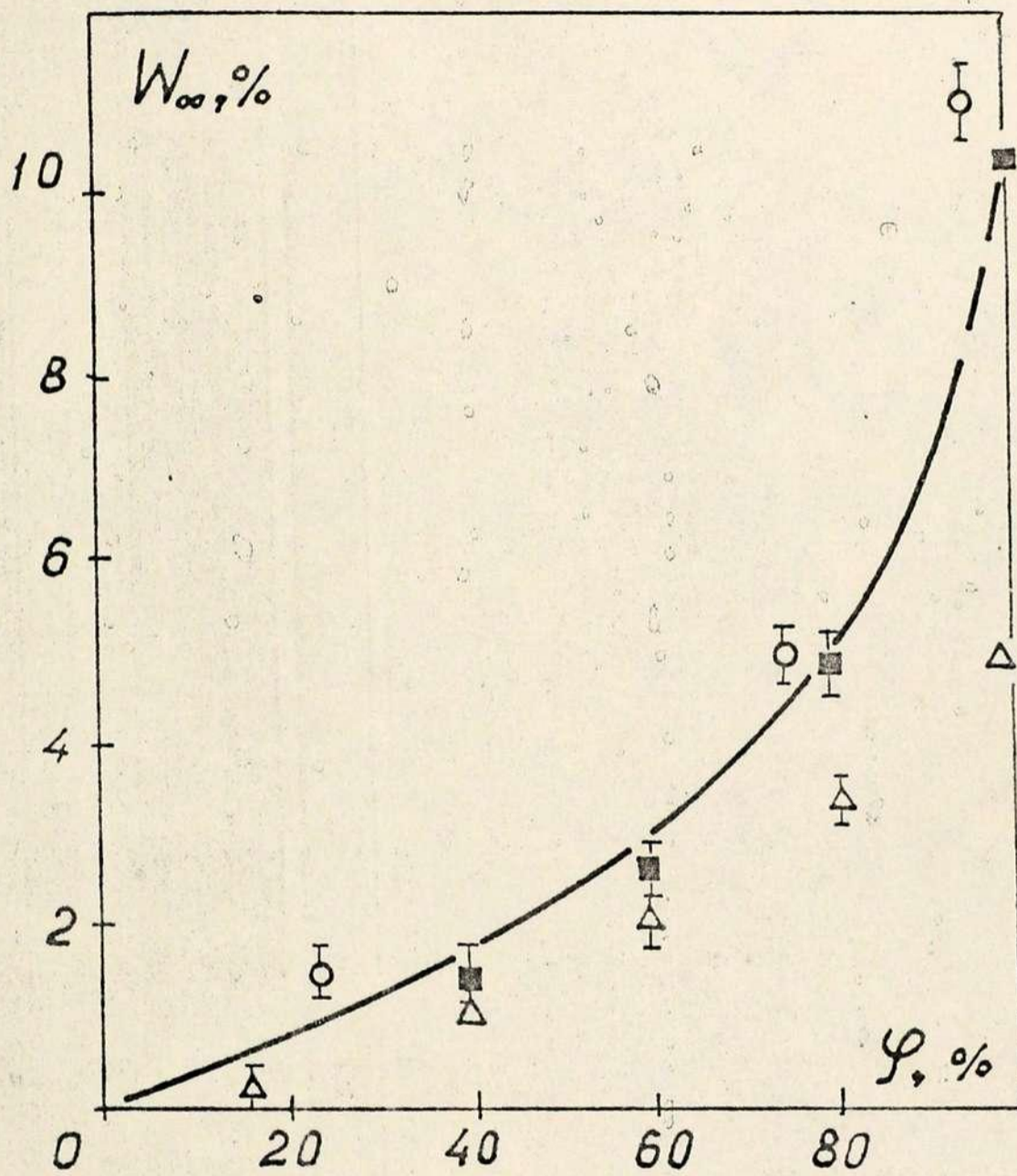


Рис. 3.1. Изотермы сорбции материалов ОМП (○), СВ (△), ОП (■, линия - расчет).

Расчет поперечной компоненты D_{22}^k выполнялся по формулам, опубликованным в литературе /48, 152, 153, 154, 155, 156, 158/. Несмотря на то, что эти формулы получены разными методами, существенно отличаются по количеству и составу входящих в них параметров, результаты расчетов совпадают в пределах 20 % с полученными по формуле /154/

$$D_{22}^k = D^{cb} \left[1 + \frac{\eta}{D^{cb}/(D_{22}^a - D^{cb}) + (1-\eta)/2} \right] \quad (3.2)$$

Ниже в таблице приведены значения коэффициентов диффузии компонент и композита, определенные экспериментально в гл. 2 и рассчитанные по формулам (3.1) и (3.2) для 22°C

Таблица 3.1

Диффузионные характеристики материалов

$\cdot 10^{-10}$ см ² /ч	ОМП	ЭДГ	Однонаправленный ОП	
			эксперимент	расчет
D_{11}	40 \pm 10	1,9 \pm 0,2	23 \pm 2	25 \pm 2
D_{22}	0,10 \pm 0,05	1,9 \pm 0,2	1,4 \pm 0,1	0,6 \pm 0,1

Коэффициенты диффузии для органомикропластика получены по методике, описанной в разд. 2.4 для однонаправленного ОП, с использованием экспериментальных данных рис. 2.1 при сопоставлении кинетики влагопоглощения образцами длиной 2 мм и 200 мм. Недостатком рассмотренного подхода к определению сорбционных характеристик композита является то, что в качестве арматуры в работе рассматривается ОМП, имеющий по оценкам коэффициент армирования 0,8...0,9. Это вносит ошибку в определение характеристик

около 20 %. Таким образом, из таблицы и рис. 3.1 видно, что использование сорбционных характеристик структурных компонент позволяет получить достаточно точные оценки предельного влагосодержания однонаправленного органопластика и коэффициента диффузии в направлении армирования. Расчетное значение коэффициента диффузии в трансверсальном направлении существенно отличается от экспериментального.

Одной из ключевых причин, не позволяющих увеличить точность расчета компонент ТКД композита по аналитическим формулам является то, что в общем случае на границе раздела двух смежных сорбирующих фаз концентрация влаги испытывает скачек, величина которого зависит от материалов фаз и текущего значения их влагосодержания. В этом кроется и коренное отличие задачи об эффективных коэффициентах диффузии от аналогичной для теплопроводностей, поскольку известно, что температура не испытывает скачка на границе раздела матрица-арматура. Тем самым ограничивается применимость аналогии между процессами теплопроводности и диффузии и, соответственно, применимость формул эффективной теплопроводности для расчета коэффициентов диффузии [31, 155], особенно в композитах с сорбирующей арматурой.

Рассмотрим вопрос о переносе влаги на границе Q раздела фаз подробнее, тем более, что аналогичная проблема возникает и при моделировании процессов влагопереноса в слоистом композите с разнородными слоями. Из общей теории дифференциальных уравнений вытекает, что для обеспечения единственности функции распределения концентрации диффузанта в фазах на их границах раздела должны быть сформулированы два условия, накладываемые непосредственно на сами концентрации и на их первые производные

по координатам. Иными словами из физической сути рассматриваемого процесса вытекает условие равенства диффузионных потоков на границе раздела фаз /69,150/

$$\left(|\vec{j}_i| = |\vec{j}_{i+1}| \right)_{Q_i} \quad (3.3)$$

Первое же условие, накладываемое на концентрации, не имеет общепризнанной трактовки. Некоторые авторы используют самую простую его форму /28/ $(c_i = c_{i+1})_{Q_i}$, где i - индекс смежной фазы, которая, очевидно, не отражает реальную картину процесса. В равновесном состоянии, а упомянутое условие не должно нарушаться и тогда, каждый материал имеет свое значение равновесного влагосодержания $C_{\infty i}$, величина которого не зависит от того, находятся фазы отдельно или соединены вместе. Таким образом, в равновесном состоянии на границе раздела фаз условие должно обеспечивать скачек концентрации, который, очевидно, в большей или меньшей степени должен наблюдаться и в предыдущие моменты времени. Более сложное условие, вызывающее на границе раздела фаз скачок концентраций, сформулировано в /69,150/

$$\left(\frac{c_i}{C_{\infty i}} = \frac{c_{i+1}}{C_{\infty i+1}} \right)_{Q_i} \quad (3.4)$$

однако, как увидим далее, и оно не является универсальным.

Наиболее общим следует считать условие равенства химических потенциалов диффузанта /77/

$$\left(\mu_i = \mu_{i+1} \right)_{Q_i} \quad (3.5)$$

Это условие является обоснованным с точки зрения термодинамики неравновесных процессов, ибо именно стремление к выравниванию химического потенциала является движущей силой диффузии и приводит к установлению равновесного распределения концентрации

диффузанта. Результатом диффузии в бинарной системе диффузанта-среда при постоянной температуре является выравнивание химического потенциала диффузанта в объеме среды /27/. Для многокомпонентной системы это требование можно трактовать как равенство потенциала диффузанта в каждой фазе, а в том числе и на границах их раздела, в равновесном состоянии. Вполне естественным представляется и предположение о соблюдении такого равенства на границе раздела фаз и в предшествующие равновесию моменты времени. Иными словами, потенциал влаги в тонких приповерхностных слоях слева и справа от Q_i границы раздела фаз совпадает на протяжении всего процесса сорбции, кроме, может быть, начального момента после соединения неравноувлажненных слоев. Сама величина потенциала влаги на Q_i -ой границе может изменяться во времени и быть отличной от величины потенциала на Q_{i+1} границе.

Не менее важной, чем сама форма условия, является и трактовка понятия потенциала. В /77/ предложено его представить в виде $\mu = RT \ln \varphi$, что при отсутствии градиентов температуры в многофазной системе приводит к условию равенства на границах раздела относительной влажности $(\varphi_i = \varphi_{i+1})_{Q_i}$, которая в данном случае является потенциалом влагопереноса /25/. В пользу такого определения говорят и результаты сорбционных экспериментов, приведенных в схеме разд. 2.1. Согласно таблице-плану сорбционные эксперименты были проведены в трех различных условиях: 1) при температуре 60°C , относительной влажности 16 % и абсолютной влажности 26 г/м^3 ; 2) температуре 29°C , относительной влажности 80 % и абсолютной 26 г/м^3 ; 3) температуре 60°C , относительной влажности 80 %, абсолютной влажности 149 г/м^3 . Таким образом в двух

экспериментах совпадали значения относительной влажности среды, в двух - абсолютной. Результаты показали, что во втором и третьем опытах значения равновесного влагосодержания совпадали, но отличались от первого. Следовательно, управляющим фактором в сорбционном процессе является относительная влажность среды.

Пригодная для практического использования формулировка условия приводится в /159/, где учитывается аналитическая аппроксимация изотермы сорбции в виде $C_{\infty i} = \rho_i \alpha_i \varphi^{\beta_i}$, где ρ_i - плотность материала i -ой фазы; α_i, β_i - константы i -ой фазы. Тогда для определения условия на границе раздела фаз необходим пересчет концентрации влаги в соответствующие им относительные влажности /160/

$$(c_i \rightarrow \varphi \leftarrow c_{i+1}) Q_i$$

и их приравнивание

$$\left(\frac{c_i}{\alpha_i \rho_i} \right)^{1/\beta_i} Q_i = \left(\frac{c_{i+1}}{\alpha_{i+1} \rho_{i+1}} \right)^{1/\beta_{i+1}} Q_i \quad (3.6)$$

Необходимо однако помнить, что условие (3.6) не является универсальным и для исследованных в данной работе материалов применимо только для связующего ЭДТ-10 (см. разд. 2.1 и аппроксимации изотерм сорбции - формулы 2.3 - 2.5). Нетрудно показать, что в частном случае для материалов, изотерма сорбции которых подчиняется закону Генри, условие (3.6) принимает вид (3.4).

Очевидно в общем случае, если изотерма сорбции аппроксимируется выражением $C_{\infty i} = f_i(\varphi)$, то относительная влажность (потенциал влагопереноса) $\varphi = f_i^{-1}(c_i)$. Тогда вместо условия (3.5) будет

$$\left(f_i^{-1}(c_i) = f_{i+1}^{-1}(c_{i+1}) \right) Q_i \quad (3.7)$$

Таким образом, задача переноса влаги в многофазной системе должны включать в качестве условий выражения (3.3) и (3.7).

Вид функций f_i , используемых для эмпирической аппроксимации изотерм сорбции влаги материалами, может быть различным. Соответственно и обратные функции f_i^{-1} также, причем они иногда могут не иметь аналитического однозначного выражения. Таким образом выражение (3.7) индивидуально практически для каждой пары контактирующих материалов и иногда может также не иметь более конкретного аналитического вида. Исходя из сказанного очевидно, что не может быть общего аналитического решения задачи об эффективных коэффициентах диффузии. Следовательно полученные выше значения компонент D_{ii} ОП могут в принципе носить лишь оценочный характер.

Чтобы наглядно убедиться в том, сколь велика роль вида условий при описании процесса переноса на границе раздела фаз, рассмотрим следующий пример. Пусть происходит влагопоглощение в модельной двухслойной пластине, причем фронт диффундирующей влаги движется слева направо. Слои имеют различающиеся коэффициенты диффузии и изотермы сорбции. На рис. 3.2 показано распределение концентрации влаги вблизи стыка слоев в некоторый момент времени, который не относится ни к начальному, ни к конечному этапу сорбционного процесса. Кривые 1 рассчитаны с использованием условия (3.4), а кривые 2 - условия (3.6); в обоих случаях соблюдалось условие равенства потоков (3.3). Наблюдаемое расхождение кривых объясняется нелинейностью изотерм сорбции материалов слоев и приводит к заметному изменению кинетики моделируемого сорбционного процесса.

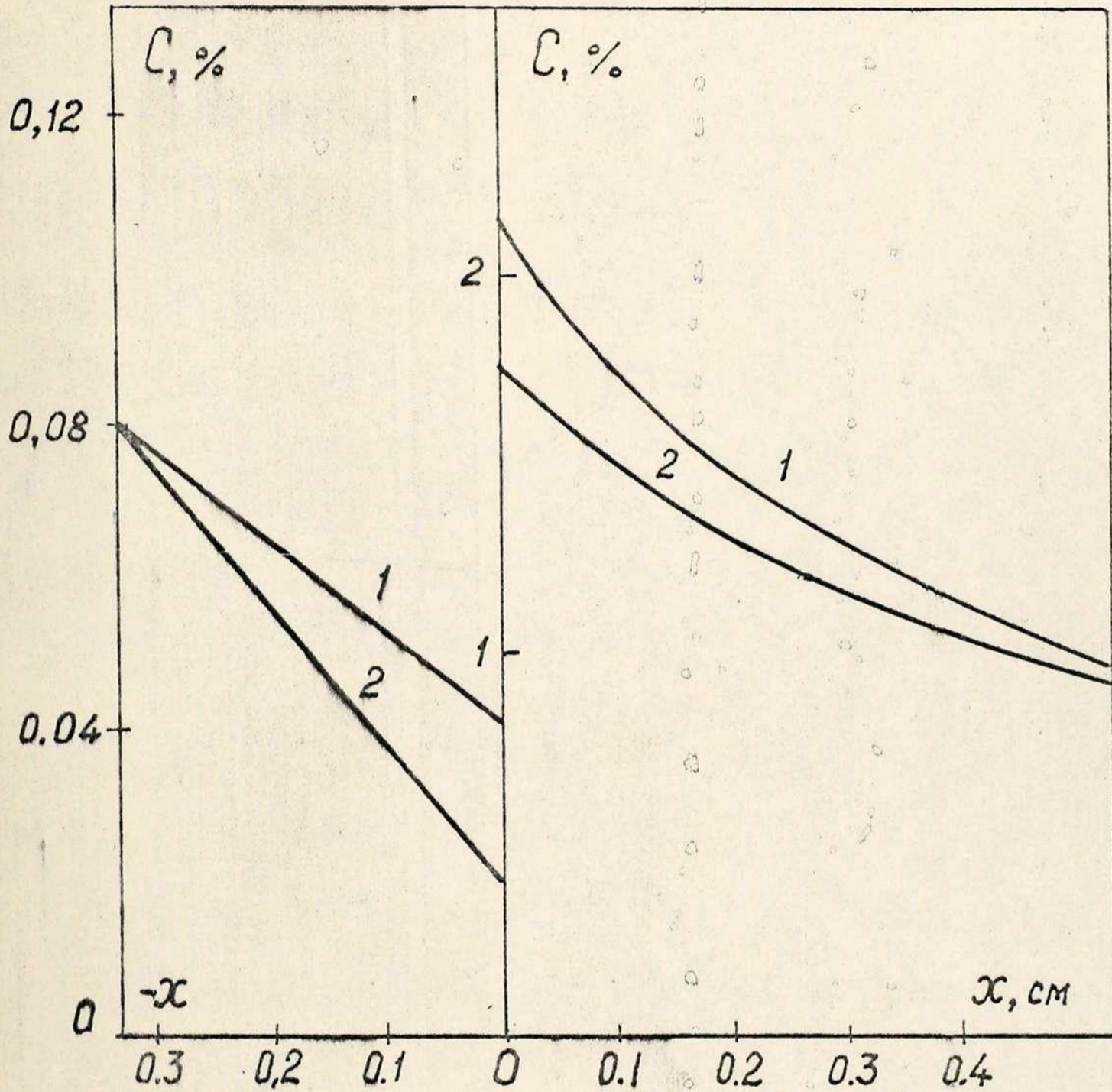


Рис. 3.2. Влияние вида условий переноса влаги на стыке слоев на распределение концентрации в окрестности стыка. Пояснения см. в тексте.

Тот факт, что "управляющим фактором" влагопереноса при постоянной температуре является относительная влажность среды, уже неявно использовался при изображении изотерм сорбции в осях "предельное влагосодержание - относительная влажность" и при расчете предельного влагосодержания композита по правилу смеси. Не менее важной является и задача определения отдельного влагосодержания структурных компонент композита при известном общем его влагосодержании. Раздельное влагосодержание компонент необходимо учитывать при попытках прогнозировать влияние влаги на свойства КМ через известное влияние влаги на свойства его структурных компонент - т.е. при расчете влияния влаги на эффективные характеристики композита (механические, электрические и др.). Задача разделения влагосодержания с успехом может быть решена при помощи рис. 3.1, когда по известному влагосодержанию композита определяется относительная влажность среды (потенциал влагопереноса), и, затем соответствующие ей значения влагосодержания компонент.

3.2. Сорбционные характеристики слоистого композита

При расчете сорбционных характеристик слоистого органического пластика в качестве исходных данных принимались определенные экспериментально характеристики однонаправленного ОП. В работе рассматривается модельный материал, который не имеет технологических дефектов, трещин, непрочностей и других нарушений сплошности. Эти допущения позволяют считать, что кинетика влагопоглощения в многослойном материале также подчиняется соотношениям феноменологической модели Фика и определяется двумя характеристиками материала - предельным влагосодержанием и компонентами ТКД. Поскольку полагается, что слоистый композит образу-

ется простым суммированием разноориентированных одинаковых слоев, из соображений аддитивности его относительное предельное влагосодержание будет равно относительному предельному влагосодержанию монослоя в тех же условиях среды.

Формулы для расчета компонент ТКД также получить несложно, для монотропного материала в главных осях тензор имеет вид:

$$D_{ij} = \begin{vmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{vmatrix}$$

а при повороте осей в плоскости 1-2 на угол

$$D'_{kl} = \begin{vmatrix} D'_{11} & D'_{12} & 0 \\ D'_{21} & D'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D'_{33} \end{vmatrix}$$

где

$$D'_{11} = D_{11} \cos^2 \theta + D_{22} \sin^2 \theta$$

$$D'_{22} = D_{11} \sin^2 \theta + D_{22} \cos^2 \theta$$

$$D'_{33} = D_{33} = D_{22}$$

$$D'_{12} = D'_{21} = (D_{22} - D_{11}) \sin \theta \cos \theta$$

(3.8)

Из таких разноориентированных в плоскости 1-2 слоев образуем пакет, показанный схематично на рис. 3.3. Компоненты ТКД пакет будут определяться по формулам /48/

$$D'_{kl} = \frac{1}{r_3} \int_0^{r_3} D'_{kl} dx_3$$

или

$$D'_{kl} = \frac{1}{r_3} \sum_{i=1}^N h_i D'_{kli}$$

(3.9)

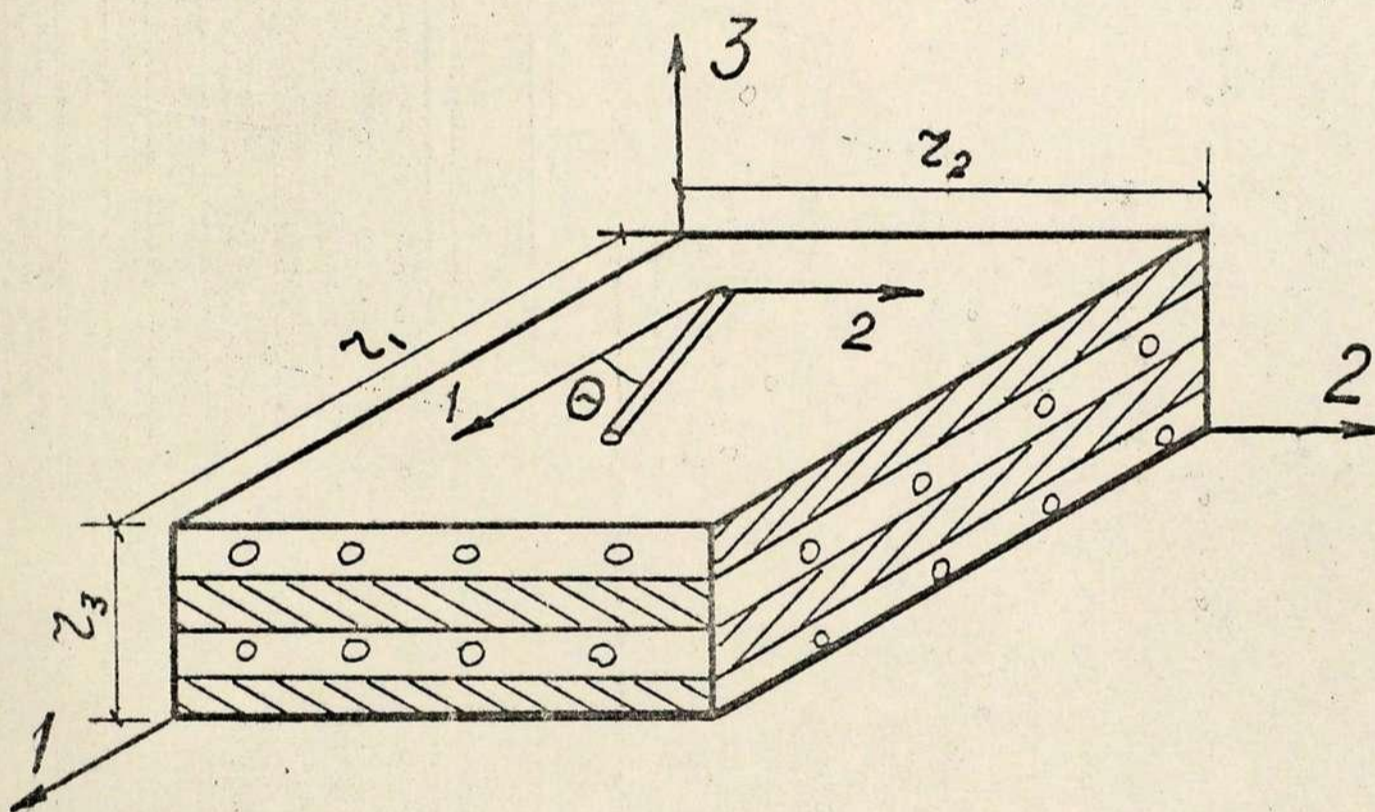


Рис. 3.3. Схема укладки монослоев в пакете.

где h_i - толщина слоя i ; r_3 - толщина всего пакета, содержащего N слоев. Ориентация слоя i в плоскости I-2 определяется углом θ_i . Тогда компоненты ТКД для слоя $D'_{kl} h_i$ в осях пакета определяются по (3.8). Если укладка слоев в пакете симметрична относительно оси I, т.е. в пакете одинакова суммарная толщина слоев с ориентацией под углами $+\theta$ и $-\theta$, что часто бывает на практике, то из (3.9) с учетом нечетности функции $\sin \theta$ получим $\bar{D}_{12} = \bar{D}_{21} = 0$ и аналогично $|3I|$

$$\bar{D}_{11} = \frac{D_{11}}{r_3} \sum^N h_i \cos^2 \theta_i + \frac{D_{22}}{r_3} \sum^N h_i \sin^2 \theta$$

$$\bar{D}_{22} = \frac{D_{11}}{r_3} \sum^N h_i \sin^2 \theta + \frac{D_{22}}{r_3} \sum^N h_i \cos^2 \theta \quad (3.10)$$

$$\bar{D}_{33} = D_{33} = D_{22}$$

Контрольный сорбционный эксперимент был выполнен при температуре 56°C с относительной влажностью среды 98 % на тонкостенных трубчатых образцах ^{III высотой} $r_2 = 8,5$ см, толщиной стенки $r_3 = 0,24$ см и внутренним диаметром 5 см (рис. 3.4). Образцы имели 4 слоя: 1 - $\theta_1 = \pm 60^\circ$, $h_1 = 0,07$ см; 2 - $\theta_2 = +3^\circ$, $h_2 = 0,05$ см; 3 - $\theta_3 = \pm 60^\circ$, $h_3 = 0,07$ см, 4 - $\theta_4 = -3^\circ$, $h_4 = 0,05$ см. Поскольку диаметр образца намного больше толщины его стенки, эффектами, вызванными кривизной поверхности для оценочных расчетов можно пренебречь и сорбционный процесс моделировать в декартовых координатах, а не в цилиндрических. Сопоставим вклады обоих диффузионных потоков - перпендикулярно боковой поверхности и через торцы трубы. Значения компонент ТКД монослоя, определенные для 56°C по (2.11) составляют $D_{11} = 5,5 \cdot 10^{-4}$ см²/ч, и

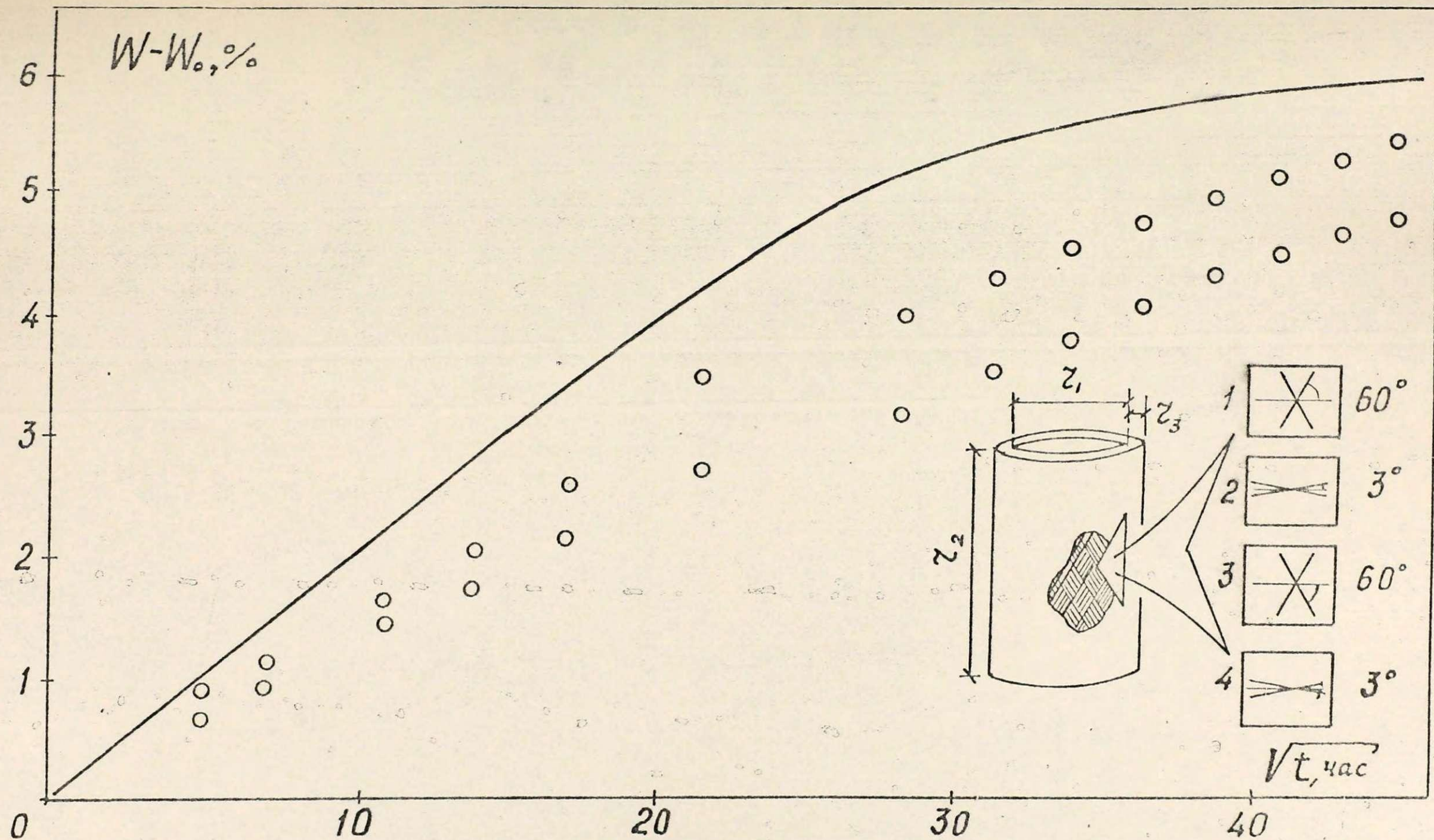


Рис. 3.4. Кинетика влагопоглощения трубчатыми образцами; линия - расчет.

$D_{22} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ см²/ч. Тогда согласно (3.10) для всего пакета $\bar{D}_{22} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ см²/ч и $\bar{D}_{33} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ см²/ч. Напомним, что ось 2 совпадает с образующей цилиндра, а ось 3 - направлена по радиусу цилиндра; вдоль оси 1 диффузионного потока нет. Для сопоставления сравним критерии Фурье $F_{O_2} = \bar{D}_{22} t / r_2^2$ и $F_{O_3} = \bar{D}_{33} t / r_3^2$. В произвольный момент времени они будут отличаться в $F_{O_2} / F_{O_3} \approx 0,01$. Очевидно, что при таком соотношении критериев диффузионным потоком через торцы трубы, т.е. вдоль оси 2 можно пренебречь. Описываемый сорбционный процесс фактически является одномерным. Сорбционная кривая, рассчитанная по формуле (1.8), удовлетворительно совпадает с результатом контрольного эксперимента (рис. 3.4).

Таким образом, сорбционные характеристики слоистого органического пластика можно оценивать расчетным путем с использованием в качестве монослоя однонаправленно армированный композит.

3.3. Оценка ресурса влагозащитных свойств изделий из КМ

Одной из областей использования КМ, в том числе органических пластиков, является изготовление сосудов высокого давления и контейнеров [9,77]. От таких изделий помимо выполнения конструктивных функций требуется обеспечить защиту содержимого от влаги. Ресурс влагозащитных свойств изделия в значительной степени определяет гарантийный срок его хранения и эксплуатации. Поэтому оценка ресурса является практически важной задачей. Для снижения влагопроницаемости стенка изделия помимо несущего слоя из органического пластика имеет защитные покрытия с известными сорбционными характеристиками.

Предлагаемая методика определения ресурса влагозащитных свойств сводится к расчету полей концентрации влаги по сечению

многослойной стенки в различные моменты времени. Полагается, что влагопоглощение каждым слоем в отдельности и всей конструкцией в целом происходит диффузионным путем. Рассматривается модельное тонкое и полое изделие, размеры которого во много раз превосходят толщину его стенок. Это позволяет считать, что процесс диффузии влаги в изделие происходит перпендикулярно его стенке и рассматривать плоскую одномерную задачу, пренебрегая кривизной поверхности изделия. В таком случае моделируемый процесс переноса влаги для каждого слоя будет описываться одномерным уравнением Фика (1.2) при $l = j = 1$. Для определенности примем, что стенка расположена вертикально; ось вдоль которой происходит перенос влаги, расположена перпендикулярно слоям; левая поверхность стенки является для изделия внешней; фронт диффундирующей влаги движется слева направо; в направлениях, перпендикулярных оси X слои не ограничены. Для композитных материалов, обладающих существенной анизотропией диффузионных характеристик, в расчетах используется лишь та компонента ТКД, которая по физическому смыслу определяет скорость процесса переноса при данной укладке слоев в стенке.

В дифференциальном уравнении массопереноса в многослойной стенке некоторые авторы [77] используют вместо концентрации влаги ее химический потенциал (см. разд. 3.1 формула (3.5)). Такая трактовка является более общей по сравнению с традиционной (разд. 1,1: формула (1,2)), однако она требует расшифровки понятия химического потенциала с одной стороны и формулирования начальных и граничных условий в терминах потенциала, а не концентрации, и определения характеристик переноса потенциала с другой стороны, что, очевидно, весьма неудобно при практическом

использовании алгоритмов.

При моделировании процесса переноса влаги в многослойной стенке крайне важно, чтобы сформулированные условия переноса на стыках слоев адекватно отражали реальную картину процесса. Вопрос о переносе влаги на границе раздела фаз был подробно рассмотрен в разд. 3.1. В общем случае дополнительные условия, регламентирующие перенос влаги на стыке соседних слоев записываются в виде (3.3) и (3.7).

Температурно-влажностные условия, определяющие концентрацию влаги на границах стенки и скорость диффузионных процессов, приняты в общем случае нестационарными и задаются в соответствии с режимами хранения и эксплуатации изделия. При этом полагается, что влажность окружающей среды влияет лишь на концентрацию влаги в тонком приповерхностном слое, а температура — только на скорость диффузионных процессов. Считается также, что температурные колебания происходят достаточно медленно и поле температуры по всему сечению стенки в любой момент равномерно. Температурная зависимость соответствующих компонент ТКД подчиняется закону Аррениуса (1.9), (2.11), а изотермы материалов, входящих в состав стенки сорбции — в общем виде формулой $C_{\infty i} = f_i(\varphi)$. Описанная выше задача решалась численно на ЭВМ по методу конечных разностей с применением явной разностной схемы /28.141, 142/.

Решение задачи сводилось к расчету эпюр концентрации влаги в стенке в различные моменты времени. В работе ниже приводятся примеры расчета, в которых использовались сорбционные характеристики, близкие к полученным ранее экспериментально для ОП, используемого в качестве материала для несущего слоя, и сорб-

ционные характеристики модельного защитного покрытия. Последние в себя включают коэффициент диффузии при 22°C , равный $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{ч}$ и изотерму сорбции, аппроксимированную выражением (I.I) с коэффициентами $\alpha_1 = 0,02, \alpha_2 = 1,51, [c] = \text{мг}/\text{см}^3$. Изотермы материалов см. рис. 3.5, а. В расчетах принималась влажность среды у внешней левой стенки изделия 80 %, у внутренней - правой - 30 %; начальное влагопоглощение стенки является равновесным для относительной влажности 20 %. Толщина несущего слоя принималась 1 см, защитного - 0,5 см. В отдельных случаях, где это оговорено, параметры задачи варьировались.

Типичные результаты расчета для стенки с покрытием и без него показаны на рис. 3.5 и 3.6 соответственно. На рис. 3.5 отчетливо виден скачок концентрации влаги на границе раздела слоев, который увеличивается по мере роста влагосодержания в приграничной области. Это вызвано растущим расхождением изотерм материалов при увеличении относительной влажности. Из сопоставления кривых 1...4 рис. 3.5 и 3.6 видно, что покрытие не только заметно тормозит набор влаги несущим слоем, но и снижает общее ее содержание в несущем слое (площадь под кривой) на протяжении всего процесса влагопоглощения вплоть до установления равновесного распределения. Заметим также, что и само равновесное распределение в стенке с покрытием достигается (кр. 5, рис. 3.5) заметно позже, чем без покрытия (сравнить с кр. 4, рис. 3.6).

Для того, чтобы теперь, имея расчетные эпюры концентрации, оценить ресурс влагозащитных свойств изделия с учетом особенностей его эксплуатации, необходимо сформулировать критерий работоспособности.

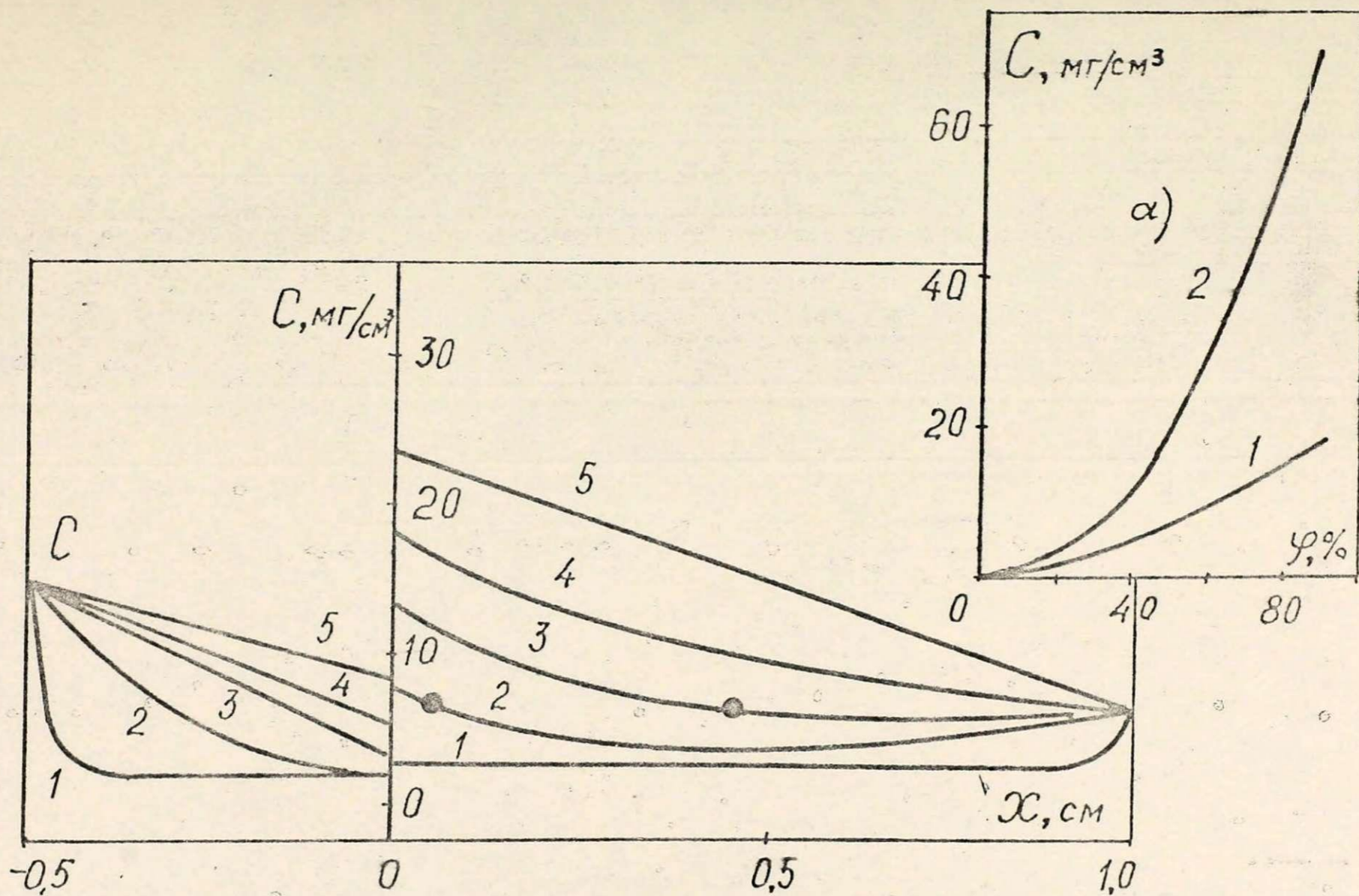


Рис. 3.5. Изотермы сорбции защитного покрытия (а-1) и несущего слоя (а-2). Эпюры концентрации влаги в стенке с покрытием в моменты времени 100 (1) 10^4 (2), 10^5 (3), $2 \cdot 10^5$ (4), $7 \cdot 10^5$ ч (5).

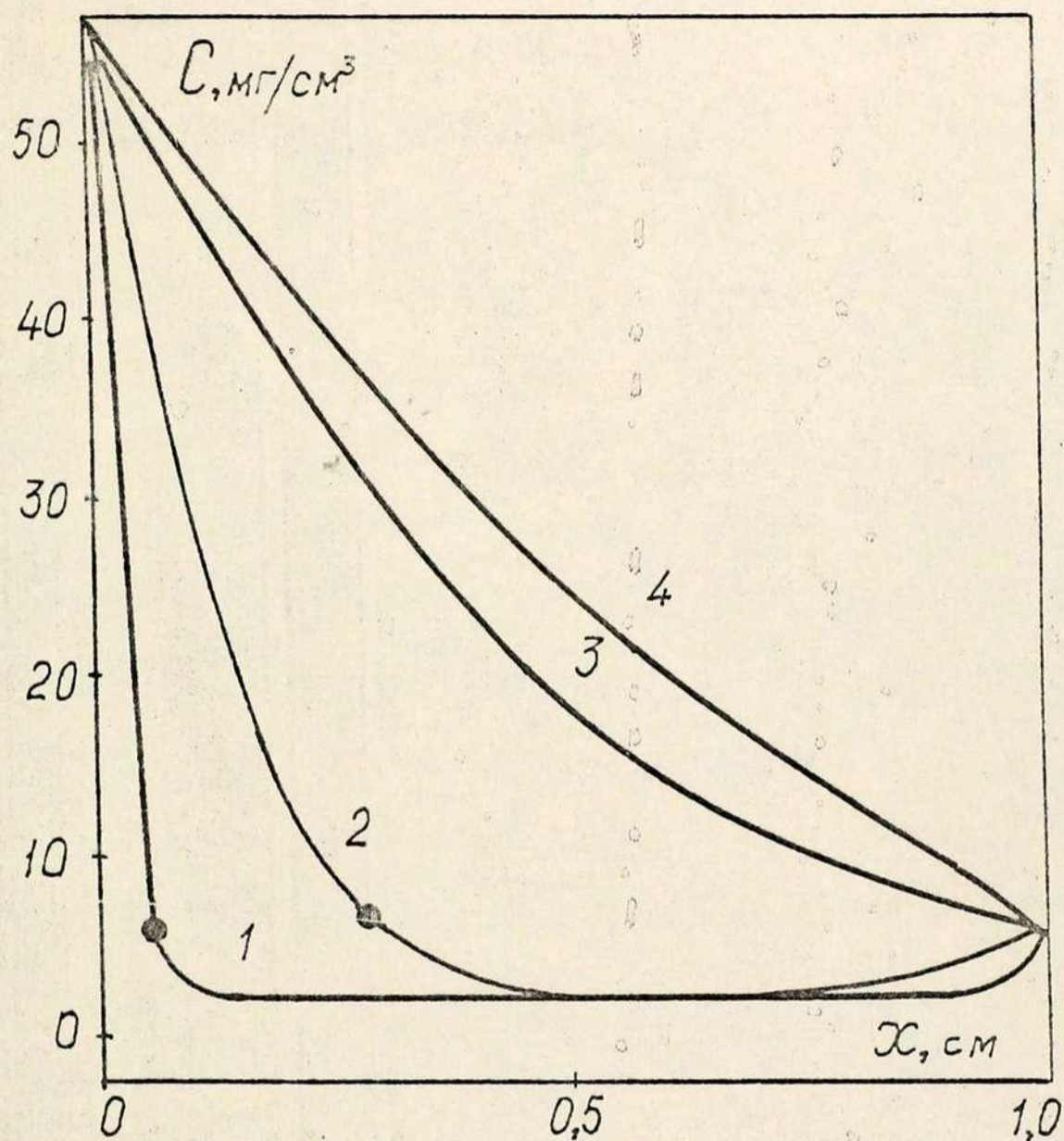


Рис. 3.6. Эпюры концентрации влаги в несущем слое стенки без покрытия в моменты времени 100 (1), 10^4 (2), 10^5 (3), $2 \cdot 10^5$ ч (4).

Будем считать, что ресурс влагозащитных свойств исчерпан когда концентрация влаги во всех точках стенки превышает допустимое значение C^* , в данной задаче равное концентрации на внутренней поверхности стенки, а соответствующий момент времени обозначим t^* . Для того, чтобы определить его достаточно точно, на каждой из эпюр найдем место, где концентрация равна допустимой (точки на рис. 3.5 и 3.6 помечены звездочками). Проанализировав таким образом достаточно большой набор эпюр для различных моментов времени построим кинетику продвижения фронта допустимой концентрации влаги по толщине несущего слоя стенки - рис. 3.7. Из сопоставления таких кривых для стенки с покрытием (1) и без него (2) видно, что в данном примере покрытие задерживает начало продвижения фронта примерно на $0,3 \cdot 10^5$ ч, тормозит кинетику его продвижения на протяжении всего периода эксплуатации (наклон у кривой 2 больше, чем у кривой 1) и в результате этого увеличивает ресурс влагозащитных свойств изделия от $0,6 \cdot 10^5$ до $1,45 \cdot 10^5$ ч.

Описанный прием позволяет достаточно точно оценить ресурс влагозащитных свойств модельной стенки изделия с покрытием. Выработать более общие закономерности отбора защитного покрытия достаточно сложно. Поэтому не претендуя на общность, кратко рассмотрим корреляционные закономерности, выявленные в ходе работы. На рис. 3.8а показано влияние толщины покрытия на ресурс влагозащитных свойств изделия. В рассматриваемом примере наблюдается четко выраженная линейная взаимосвязь этих параметров.

Изменения ресурса влагозащитных свойств изделия, вызванные вариацией сорбционных характеристик защитного слоя - коэффициента диффузии и изотермы сорбции, приведены на рис. 3.8б.

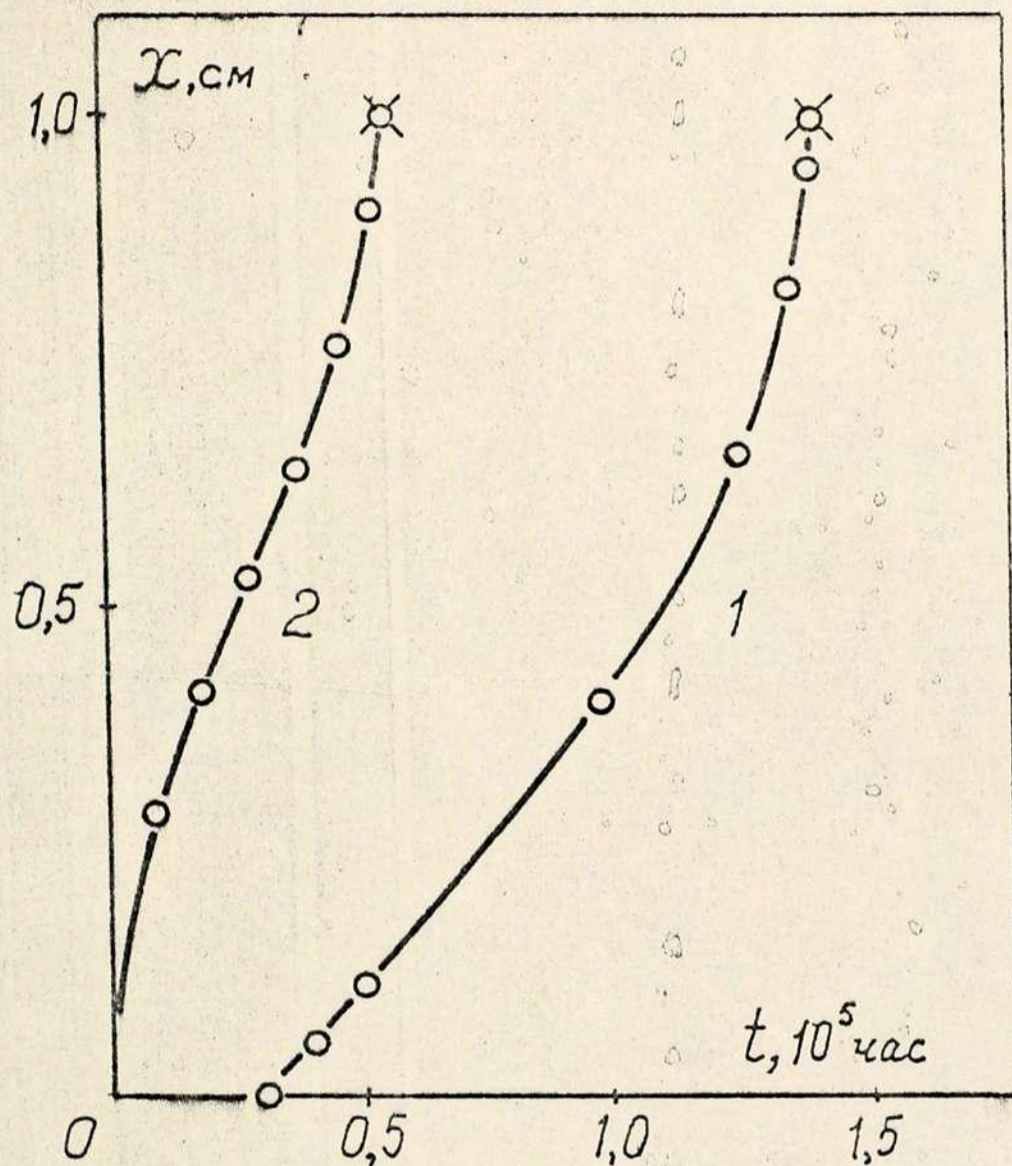
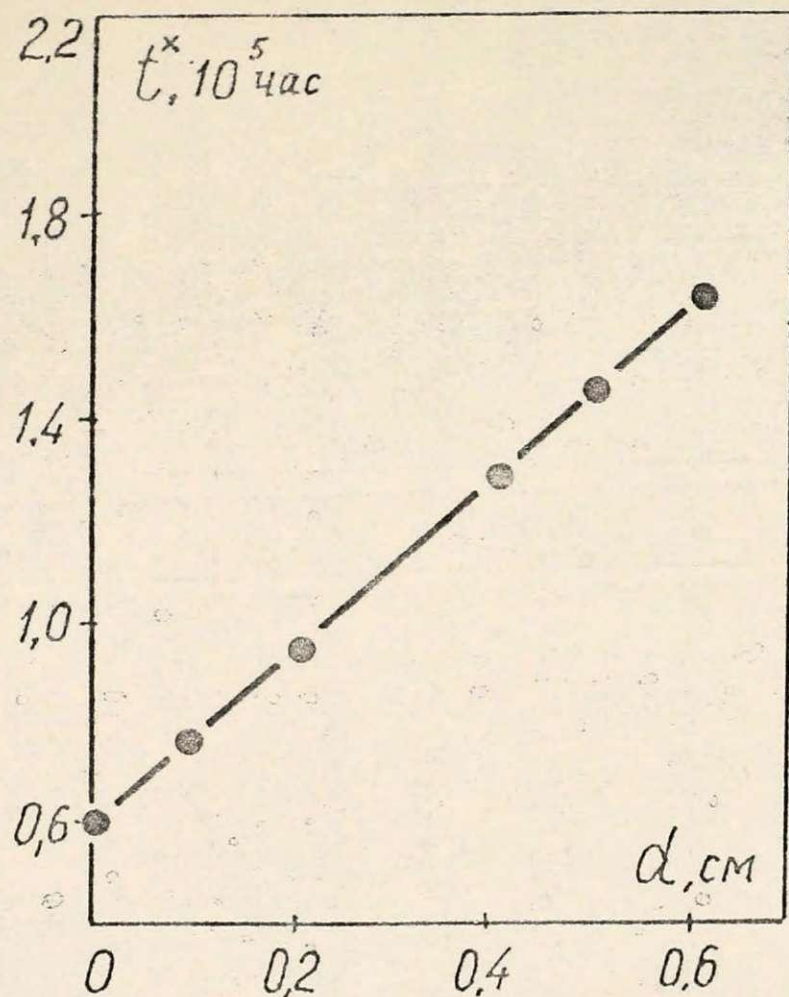


Рис. 3.7. Кинетика продвижения фронта допустимой концентрации влаги $6,3 \text{ мг/см}^3$ в несущем слое стенки с покрытием толщиной $0,5 \text{ см}$ (1) и без него (2); X - ресурс влагозащитных свойств исчерпан. Покрытие не показано.



a)

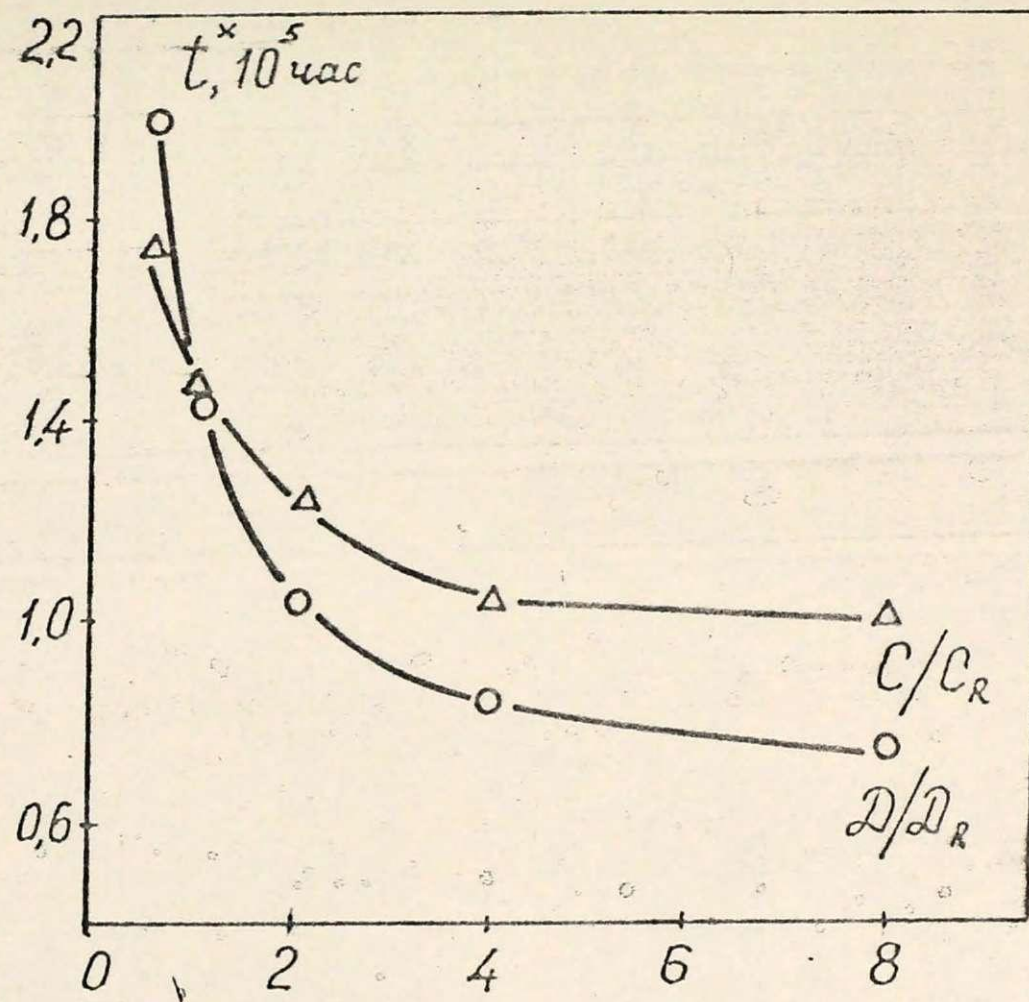


Рис. 3.8. Влияние толщины защитного покрытия (а) и его сорбционных характеристик (б) (коэффициента диффузии (\circ) и равновесного влагосодержания (Δ)) на ресурс влагозащитных свойств.

Значения D_R и C_R упомянуты выше как характеристики защитного слоя. Из рис. видно, что величина t^* из рассматриваемых двух параметров значительно чувствительнее к изменению коэффициента диффузии покрытия. Увеличение коэффициента диффузии снижает эффект от нанесения покрытия и $t^* \rightarrow 0,6 \cdot 10^5$ ч - результат для стенки без покрытия. Уменьшение обоих параметров приводит к резкому возрастанию ресурса влагозащитных свойств изделия.

Разработанный алгоритм расчета позволяет учесть нестационарные внешние условия, моделирующие режимы эксплуатации и хранения изделия. Для примера на рис. 3.9 показано влияние годовых колебаний относительной влажности внешней среды, описанное зависимостью $\varphi = 30 \sin(7,17 \cdot 10^{-4} t) + 50 / 128 /$ на распределение концентрации в сечении стенки несущего слоя без покрытия, имеющего коэффициент диффузии $1,22 \cdot 10^{-5}$ см²/ч. Из рисунка видно, что годовые колебания оказывают существенное влияние на распределение концентрации влаги в приповерхностном слое толщиной около 0,5 см.

Таким образом предложена методика оценки ресурса влагозащитных свойств, применение которой позволяет увеличить надежность гарантийных сроков хранения и эксплуатации изделий из КМ с защитными покрытиями.

3.4. Заключение по главе 3

Исследована возможность применения структурного подхода при расчете сорбционных характеристик органопластика и изделий из него. Сорбционные характеристики однонаправленно армированного композита оценивались с использованием характеристик связующего и органомикропластика по опубликованным в литературе формулам. Показана удовлетворительная точность расчета предель-

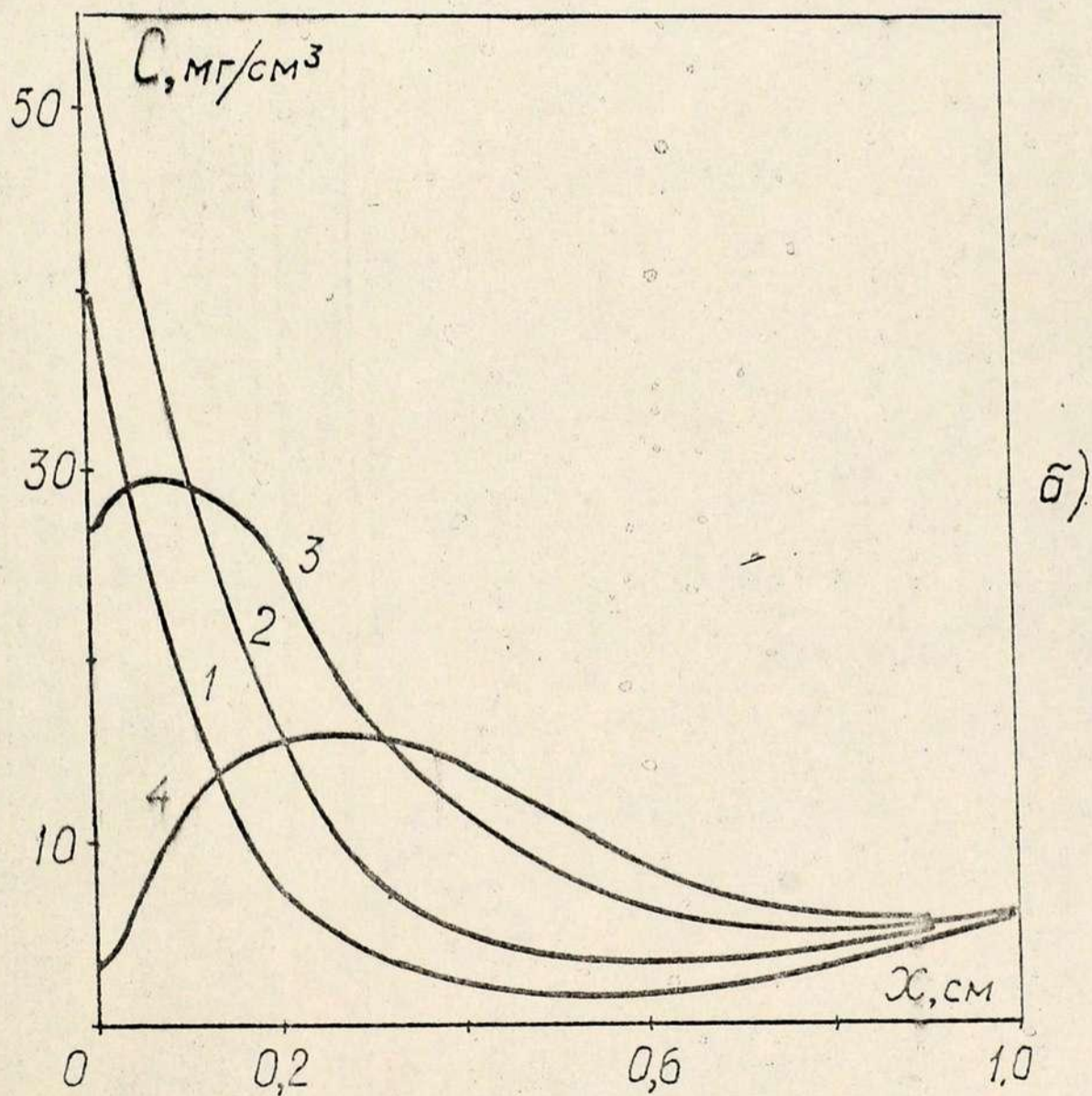
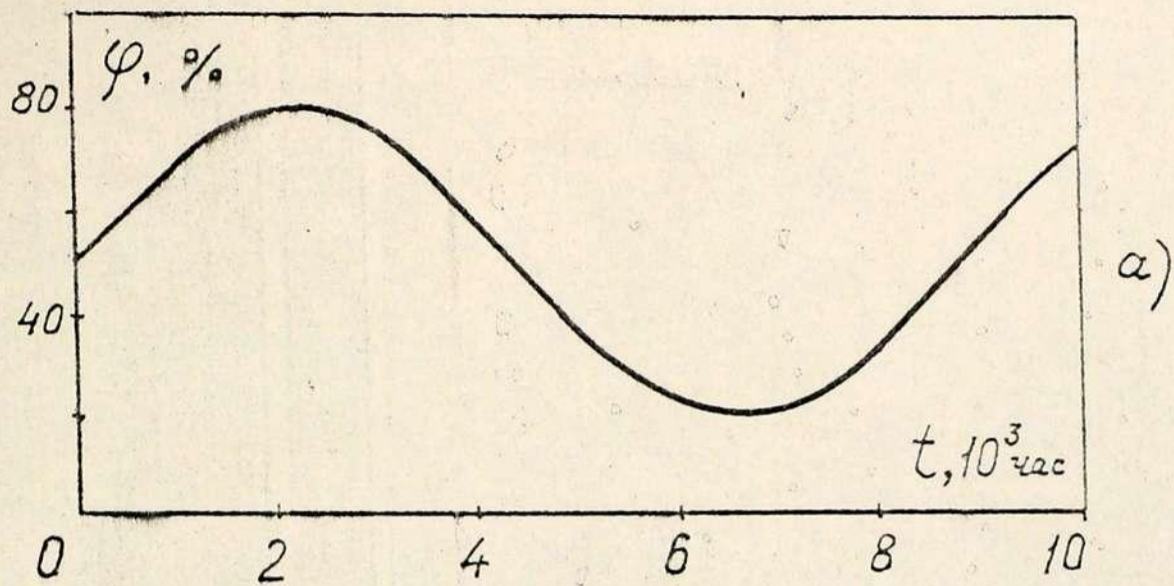


Рис. 3.9. Годичные колебания влажности (а) и распределение концентрации влаги в несущем слое в моменты времени 1000 (1), 2000 (2), 4000 (3), 6000 ч (4) (б).

ного влагосодержания и проанализированы причины, не позволяющие увеличить точность расчета компонент тензора коэффициента диффузии по аналитическим формулам. Рассмотрен процесс переноса влаги на стыке двух смежных сорбирующих фаз и показано, что для его описания необходимо наличие двух условий: равенства диффузионных потоков и равенства потенциалов влагопереноса.

Определенные экспериментально сорбционные характеристики однонаправленного ОП используются в качестве исходных данных в расчете характеристик слоистого композита, при этом компоненты тензора коэффициента диффузии пакета определяются с учетом преобразований тензора при повороте осей. Расчет подтвержден результатами контрольного сорбционного эксперимента на трубчатых образцах с укладкой слоев ($+60, +3, +60, -3^\circ$).

Сорбционные характеристики многослойного ОП использованы при расчете ресурса влагозащитных свойств модельных изделий с покрытиями. Метод основан на анализе расчетной кинетики продвижения фронта допустимой концентрации влаги по сечению стенки изделия, при этом учитываются нестационарные температурно-влажностные условия эксплуатации и хранения изделия. В расчете использованы условия, сформулированные для описания переноса влаги на границе раздела фаз. Показано, что процесс сорбции влаги существенно тормозится при использовании защитных покрытий и рассмотрено влияние характеристик покрытия на ресурс влагозащитных свойств.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОПЛАСТИКА

Волокнистые композиты получили наибольшее распространение в качестве конструкционных материалов. КМ на основе органо-волокон с эпоксидными, полиэфирными и другими связующими успешно применяются в различных областях, включая авиационно-космическую технику, спортивное снаряжение, пулезащитную одежду и броню, всевозможные сосуды высокого давления и мн.др. /9/. Во всех этих изделиях ОП выполняет роль материала, несущего силовую нагрузку. Отсюда закономерный интерес в первую очередь к механическим свойствам ОП. Поскольку большинство изделий в процессе эксплуатации подвержено воздействию влаги, необходимо оценивать вызванные влагой изменения механических свойств материала и уметь прогнозировать такие эффекты на весь период эксплуатации и хранения изделия. С точки зрения конструкторов наибольший интерес представляют упругие и прочностные характеристики, которые используются в большинстве расчетов при проектировании изделий. Однако известно, что для некоторых материалов особенно сильно влияние влаги сказывается на свойствах, имеющих релаксационную природу, среди которых заметное место занимает вязкоупругое деформирование при ползучести. Так, например, кратковременная ползучесть при растяжении и сдвиге образцов полиэфирного связующего ПН-3 возрастает в 5 раз при увеличении влагосодержания от 0 до 2 %, в то время как упругие и прочностные характеристики материалов меняются обычно на 10...50 % /128/.

Очевидно, что наблюдаемые изменения макроскопических характеристик, в том числе и механических, есть следствие проте-

кающих в материале процессов, вызванных сорбированной влагой. Для полного и адекватного представления этих процессов необходимо предварительно провести соответствующие исследования физическими методами. Исходя из сказанного в главе 4 представлены результаты исследования влияния влаги на физико-механические свойства увлажненного органопластика методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термостимулированных токов (ТСТ), рентгеновской дифракции; а также экспериментальные данные об упругих и прочностных характеристиках увлажненного органопластика и его компонентах, о вязкоупругом деформировании материалов при ползучести; выполнен сравнительный анализ чувствительности этих характеристик к воздействию влаги.

4.1. Исследование влияния влаги на свойства ОП физическими методами.

4.1.1. Исследование стеклования связующего методом ДСК

В работе предпринималась попытка по изменению температуры стеклования связующего проанализировать воздействие влаги на релаксационные процессы в материале.

Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, где проявляется один из важнейших участков релаксационного спектра полимера исследовался методом ДСК на образцах связующего ЭДТ-10 массой около 20 мг и аналогичных по массе образцах органопластика. Методика экспериментов описана в разделе 2.2.1. Фрагменты экспериментальных диаграмм для образцов связующего показаны на рис. 4.1. На диаграммах увлажненных образцов органопластика (рис. 2.6) также заметны характерные для стеклования участки, которые, очевидно, связаны с переходом связующего в

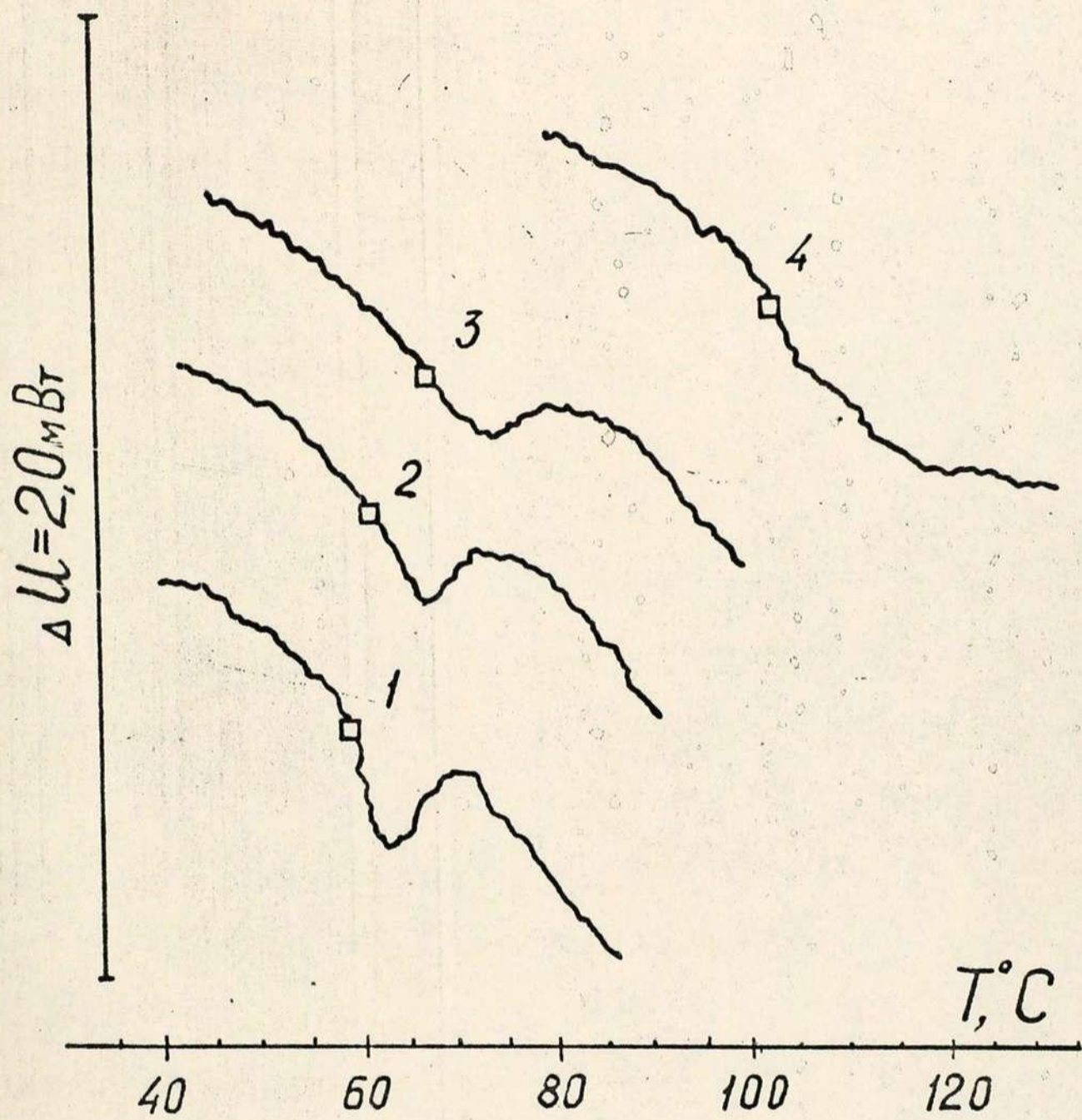


Рис. 4.1. Фрагменты диаграмм ДСК образцов связующего ЭДТ-10 с влажностью 5,0 (1); 2,9 (2); 1,6 (3); 0 % (4).

композите из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Анализ этих участков показывает, что по мере увеличения влагосодержания происходит не только смещение наблюдаемого перехода вдоль температурной шкалы, но и изменение его формы. Наблюдается расщепление основного пика и увеличение амплитуды дополнительной компоненты с ростом влагосодержания материала, что очевидно, объясняется изменением надмолекулярной структуры полимера. Сорбированная материалом влага играет роль пластификатора, ослабляя взаимодействие между макромолекулами связующего. Это проявляется, с одной стороны, в облегчении сегментальной подвижности макромолекул и, соответственно, в снижении температурного диапазона стеклования. С другой стороны, - наблюдается "освобождение" ранее связанных и более упорядоченных участков макромолекул, количество которых закономерно увеличивается с ростом общего влагосодержания материала. Подобное появление и рост дополнительного пика в области стеклования, вероятно характерно для сетчатых аморфных полимеров при малых добавках пластификатора /90, 134/.

Из всего интервала температур, в котором наблюдается переход для конкретного образца, в качестве температуры стеклования была выбрана точка в основном пике, в которой скорость изменения теплоемкости материала максимальна. Соответствующая этой точке температура находится примерно в середине всего температурного интервала перехода. Полученная таким образом температура стеклования в зависимости от уровня влагосодержания для образцов чистого связующего ЭДТ-10 и связующего в композите показаны на рис. 4.2. Расхождение экспериментальных результатов, полученных в обоих случаях, объясняется вероятно тем, что связую-

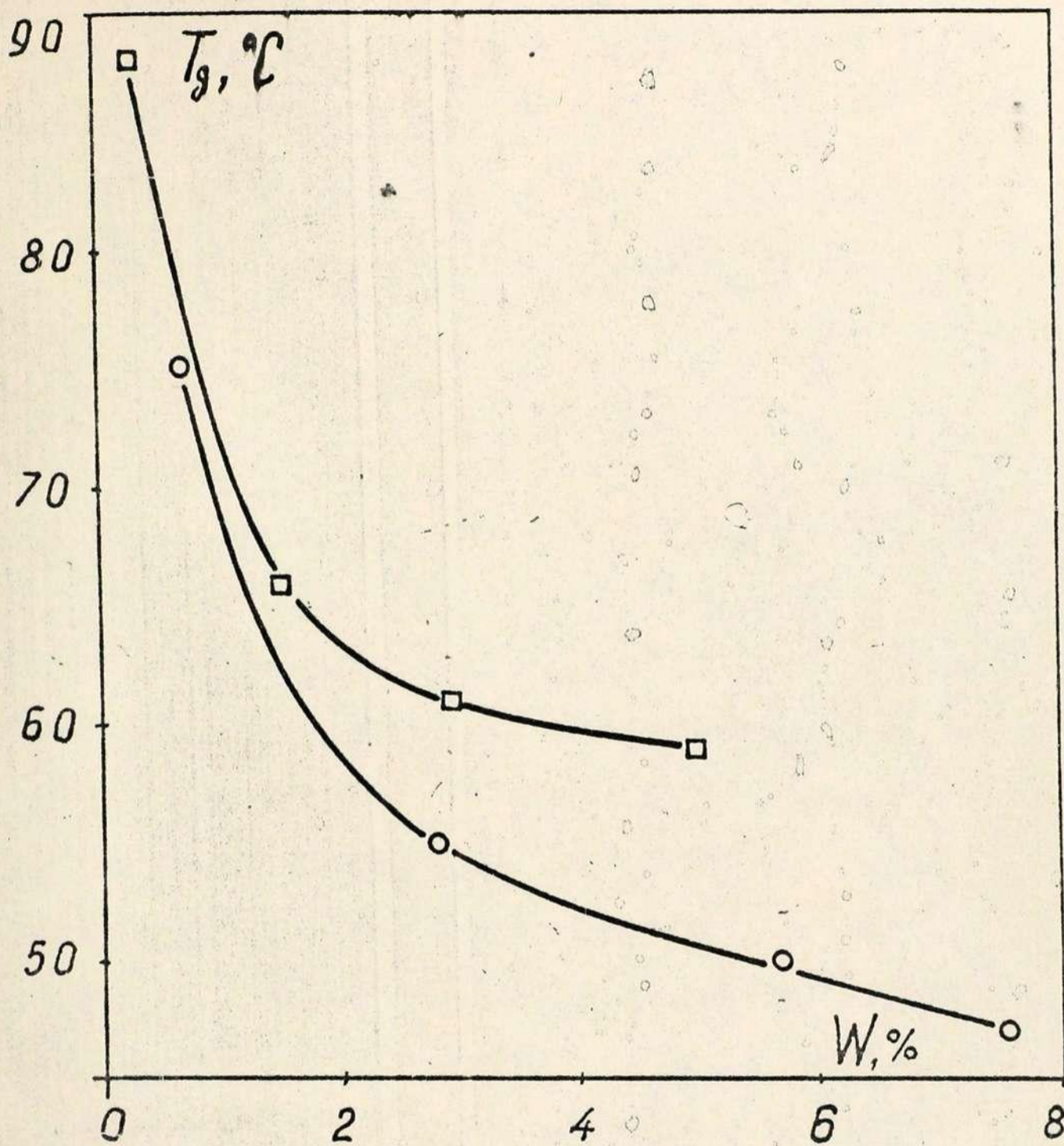


Рис. 4.2. Зависимость температуры стеклования связующего (□) и связующего в композите (○).

щее в монолитном макроскопическом образце и микроскопические прослойки связующего в композите имеют несколько отличную структуру. У связующего в композите по сравнению с блочным образцом больше концевых групп и слабо сшитых областей эпоксидной стенки, менее развита глобулярная структура. Поскольку именно в такие области в основном попадает сорбированная влага, то и макромолекулярные релаксационные процессы, ответственные за стеклование, в композите будут активироваться сильнее, чем в блочном связующем. Несмотря на это в каждом случае снижение температуры стеклования, вызванное сорбированной влагой, достигает 30...40 градусов, что говорит об очень сильном активировании под действием влаги релаксационных процессов в материале.

Для выяснения обратимости наблюдаемого воздействия влаги на тех же самых образцах органопластика, после их охлаждения были выполнены повторные ДСК эксперименты. Кривые ДСК-диagramм до температур 120...130°C для образцов с различным первоначальным влагосодержанием при повторном нагреве отличаются друг от друга не более чем на 0,2 мВт и близки к кривой ^Iрис. 2.6. При температурах свыше 130°C не наблюдается повторного значительного поглощения энергии, связанного с интенсивным выделением низкомолекулярных продуктов. Во всех случаях, независимо от начального влагосодержания, после десорбции влаги наблюдается возврат температуры стеклования связующего в диапазон 75...78°C. Таким образом выявленное изменение релаксационных свойств под действием влаги, которое проявляется в снижении температуры стеклования связующего, имеет аналогично /134/ обратимый характер.

4.1.2. Исследование увлажненного связующего методом ТСТ

Влияние влаги на релаксационные процессы^В связующем исследовалось также методом термостимулированных токов (ТСТ) /161, 162, 163/. Суть метода ТСТ заключается в том, что образцы диэлектрического материала (полимера) предварительно заряжаются или поляризуются в электростатическом поле. Зарядку можно осуществить непосредственно в ходе эксперимента или до него, в процессе изготовления или эксплуатации образцов материала. Важно, чтобы образцы были в электростатически неравновесном состоянии. Затем образец, помещенный в измерительную ячейку, нагревают с постоянной скоростью и фиксируют ток деполяризации или релаксации заряда. При зарядке образцов в поле коронного разряда термостимулированные токи обусловлены в основном высвобождением электронов, захваченных на локализованных уровнях-ловушках, которые весьма тесно связаны с исходной структурой полимера или образуют какую-то ее часть. Электроны "выталкиваются" из ловушек внутренним молекулярным движением, активирующимся при нагревании полимера. Таким образом, процесс освобождения заряда отражает как термическое высвобождение электронов из ловушек, так и разрушение самих ловушек возникающим молекулярным движением /163/. Высвобождение носителей заряда приводит к появлению максимумов тока при температурах релаксационных переходов. Местоположение пиков на температурной шкале позволяет судить о времени релаксации и его изменениях под действием различных факторов.

По сравнению с диэлектрической спектроскопией метод ТСТ обладает чувствительностью на 1...2 порядка выше, которая сочетается с большой разрешающей способностью. Достоинством метода

является то, что он позволяет получить информацию о процессах протекающих в объеме материала, а не на его поверхности.

Метод ТСТ применялся для исследования процессов старения и сшивания в эпоксидных смолах /164...167/. С помощью ТСТ /168/ качественно показано, что влага активирует релаксационные процессы в поликарбонате, полиэтилентерефталате, полиамиде 6-6, полиметилметакрилате и др. материалах. Однако количественные данные в /168/ отсутствуют, а данных о влиянии влаги на получаемые методом ТСТ характеристики эпоксидного связующего ЭДТ-10 в литературе обнаружить не удалось.

В работе предпринималась попытка методом ТСТ исследовать релаксационные характеристики увлажненного связующего ЭДТ-10 и на основе анализа полученных результатов показать пластифицирующее действие сорбированной материалом влаги.

Экспериментальные исследования были выполнены в ИММС АН БССР г. Гомель. Зарядку образцов осуществляли в коронном разряде с напряженностью электрического поля 50 кВ/см в течение 30 с. Использовали источник высокого напряжения АФ-3 с игольчатым электродом. Эксперименты проводили с помощью установки, позволяющей регистрировать ТСТ в условиях линейного во времени нагрева образцов (рис. 4.3). Применяли неблокирующие накладные электроды из алюминия. Контроль величины сообщенного образцам заряда осуществляли методом вибрирующего электрода /162/, рассчитывая поверхностную плотность заряда по формуле

$$Q_{эфф} = \epsilon \epsilon_0 V / r$$

где ϵ_0 - электрическая постоянная (здесь); ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость материала образцов (здесь); V - компенсирующее напряжение; r - толщина образца. Все образцы

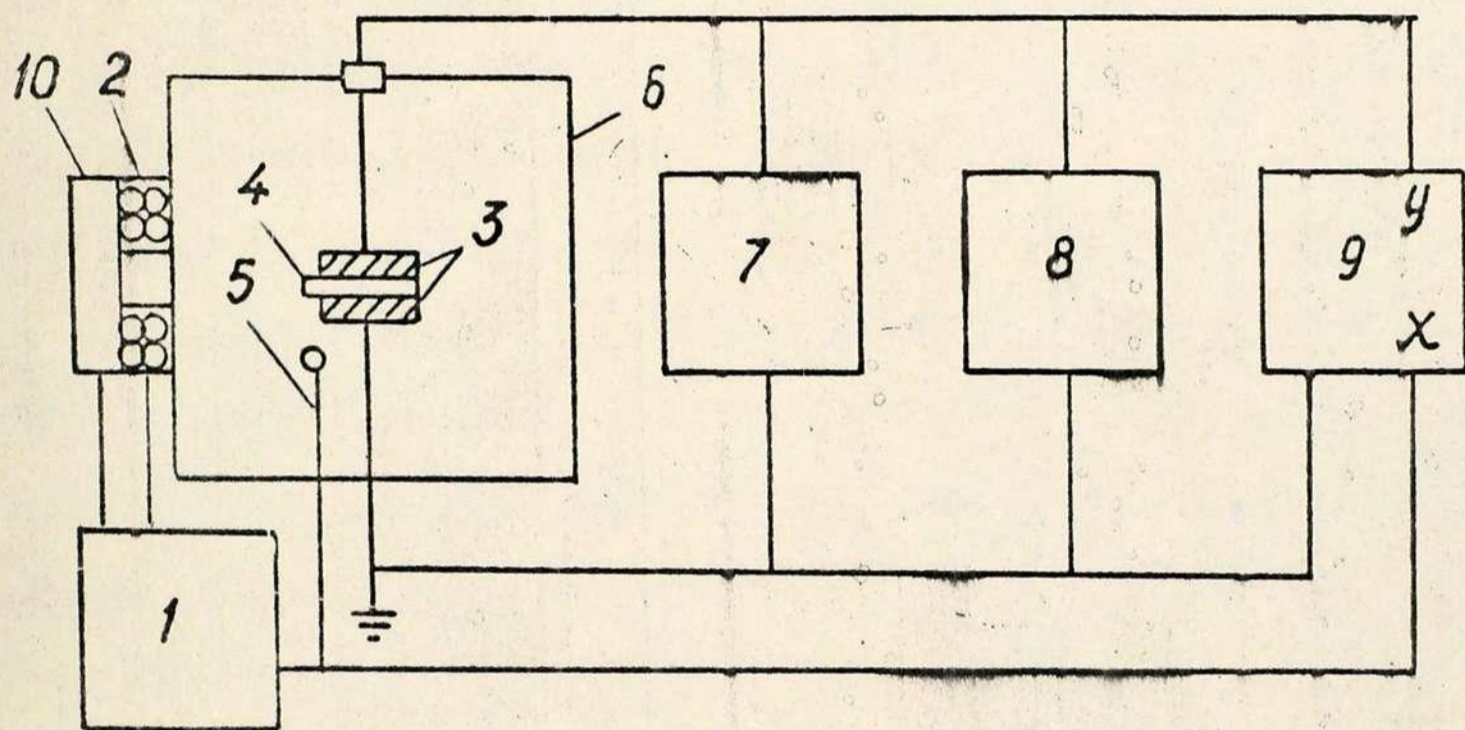


Рис. 4.3. Блок-схема установки для проведения исследований методом ТСТ: 1 - программный регулятор температуры, 2 - нагреватель, 3 - электроды, 4 - исследуемый образец, 5 - датчик температуры, 6 - корпус-экран, 7 - цифровой наноамперметр, 8 - усилитель малых токов, 9 - двухкоординатный графопостроитель, 10 - вентилятор.

имели одинаковый заряд с $Q_{эфф} = 90 \text{ нКл/см}^2$ и нагревались со скоростью 4 К/мин.

На рис. 4.4 приведены кривые ТСТ заряженных образцов с различным влагосодержанием. Увеличение содержания влаги приводит к росту пика ТСТ и сдвигу его в область более низких температур. Наблюдаемый максимум может быть обусловлен либо разрушением ловушек, связанным с разрушением структуры, либо релаксацией заряда вследствие увеличения проводимости.

В /169/ показано, что присутствие воды в полимере приводит к понижению пика ТСТ, обусловленного процессом релаксации пространственного заряда, энергия активации которого практически совпадает с энергией активации проводимости на постоянном токе /163/. В таком случае логично предположить, что зафиксированные нами пика ТСТ обусловлены не релаксацией пространственного заряда, а разрушением ловушек, вызванным движением боковых групп, внутренними движениями в них, а также подвижностью сегментов основной цепи и надмолекулярных структур.

Для идентификации зарегистрированных пиков определяли время релаксации обуславливающих их процессов, используя временную зависимость плотности ТСТ /161/.

$$j_p = \frac{\rho(0)}{\tau} e^{-t/\tau}$$

где τ - время релаксации; $\rho(0)$ - начальная поляризация (здесь).

Учитывая $\rho(t) = \rho(0) e^{-t/\tau}$ можно записать $j_p(t) = \frac{\rho(t)}{\tau}$

Но в то же время $\rho(t) = \int_t^{\infty} j_p(t) dt$; тогда

$$\tau = \frac{\rho(t)}{j_p(t)} = \frac{\int_t^{\infty} j_p(t) dt}{j_p(t)}$$

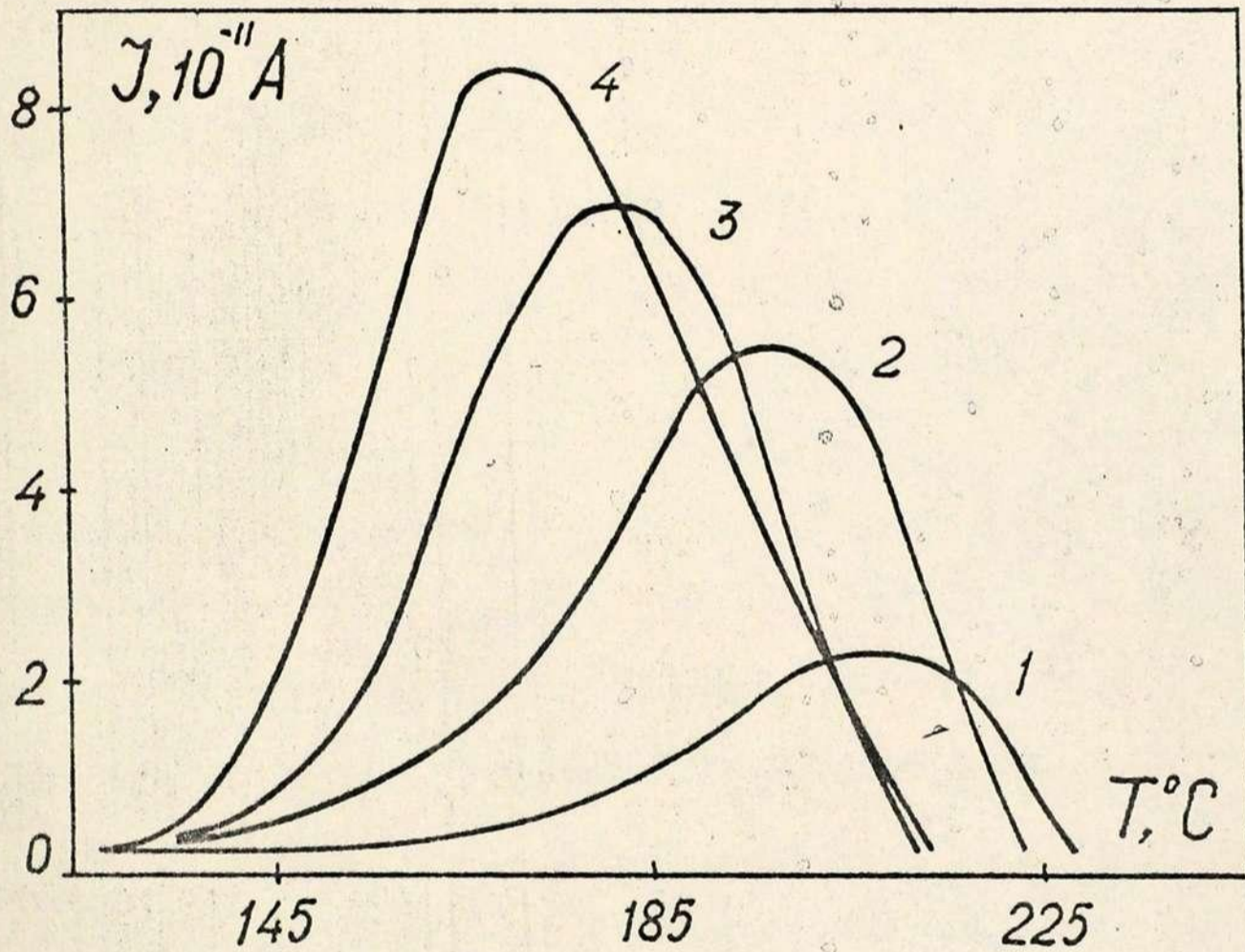


Рис. 4.4. Кривые ТСТ для образцов связующего ЭДТ-10 с различным влагосодержанием: 1 - 0 %, 2 - 0,24 %, 3 - 2,4 %, 4 - 3,7 %.

Энергию активации релаксации заряда U_3 определяли по формуле /163/

$$U_3 \approx \mathcal{K} T_{max} - 0,016 \text{ (эВ)}$$

где $\mathcal{K} = 1,92 \cdot 10^{-4} [\ln(\alpha_0 h) + 1,67]$; h - обратная скорость нагревания $\frac{dt}{dT}$; α_0 - собственная частота релаксации; T_{max} - температура, при которой отмечен максимум ТСТ.

Зависимости времени релаксации и энергии активации процесса, соответствующего зафиксированным пикам ТСТ, от содержания влаги в образцах приведены на рис. 4.5. Анализ полученных данных и сравнение их с результатами работы /164/ позволяют сделать предположение о том, что в экспериментах наблюдался пик, соответствующий λ -переходу - группе релаксационных процессов, связанных с подвижностью сегментов, входящих в элементы надмолекулярной структуры, и с обратимым разрушением микроблоков /170/. Действительно, для различных модификаций эпоксидного связующего энергия активации β -перехода, соответствующего разупорядочиванию боковых полярных групп, не превышает 0,12 эВ, γ -перехода, обусловленного движением внутри нежестких боковых групп, составляет 0,03...0,06 эВ. В нашем же случае энергия активации достигает значения 0,68 эВ, а время релаксации 450 с, что соответствует λ -процессу /170/. Найденное значение эффективного объема кинетической единицы ($V_\lambda = 9,4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$) также подтверждает, что наблюдаемые пики у исследованных образцов обусловлены λ -процессом. Следует отметить, что в эксперименте пики релаксации, вызванные проводимостью, не фиксировались, так как их значение было много меньше тока проводимости, вызванного различием в контактной разности потенциалов двух электродов при температуре выше 475 К.

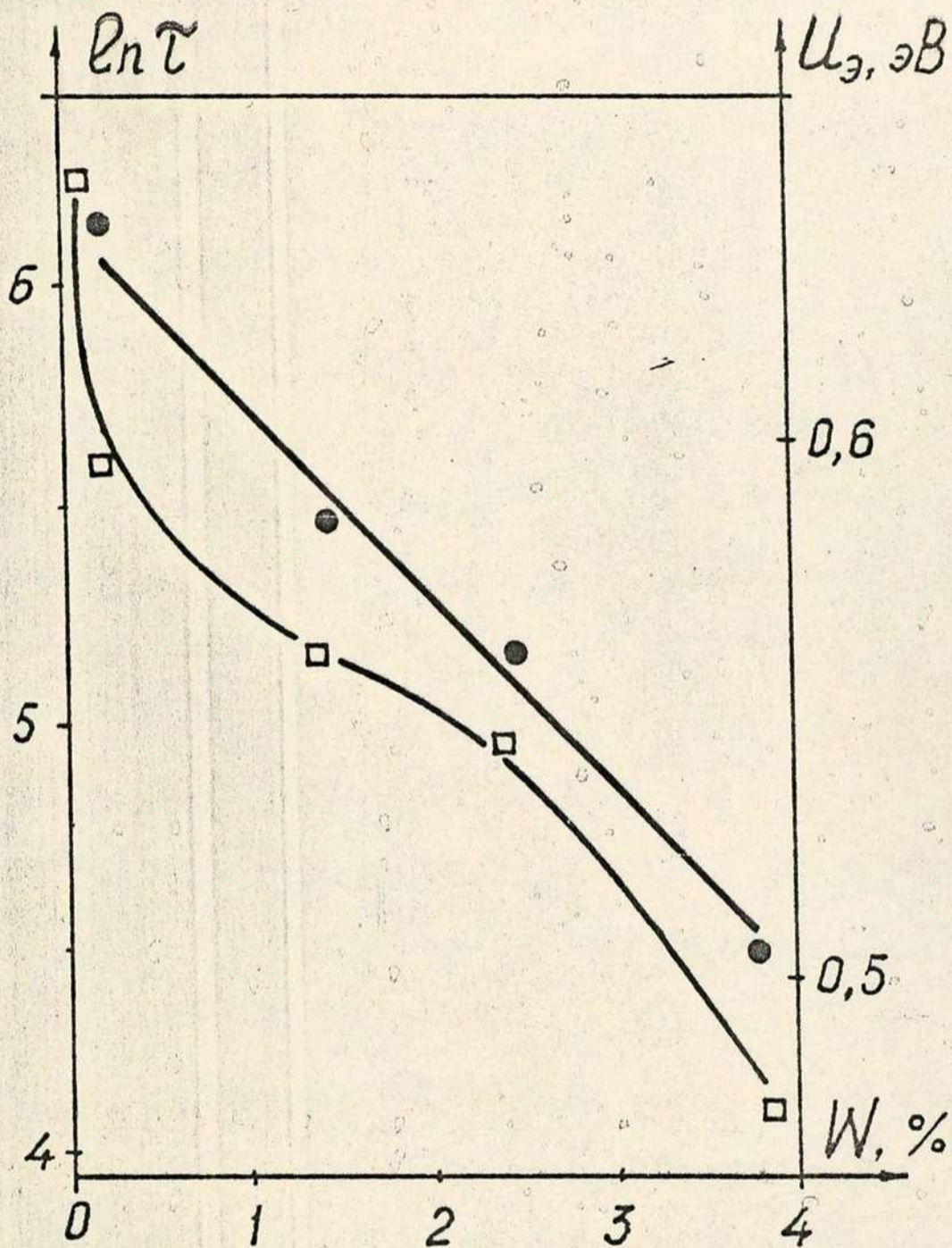


Рис. 4.5. Зависимости времени релаксации τ (•) и энергии активации U_3 (□) от содержания влаги в образцах ЭДТ-10.

Таким образом, методом ТСТ определено, что сорбированная эпоксидным связующим ЭДТ-10 влага увеличивает подвижность надмолекулярных структур, оказывая тем самым пластифицирующее действие. Показано, что увеличение влагосодержания образцов от 0 до 3,5 % приводит к снижению времени релаксации (предположительно λ -процесса) в 5,5 раз, а энергии активации - на 28 %.

4.1.3. Исследования увлажненного ОП рентгенографическим методом.

Выяснить структурный уровень, на котором происходит воздействие влаги на композит и конкретизировать механизмы такого воздействия позволяют рентгенографические исследования. Опубликованные результаты экспериментов [171] свидетельствуют о существенном изменении структуры волокон СВМ под действием влаги. Недостатком упомянутой работы является то, что она выполнена лишь на волокнах и не продолжена на композите, волокна увлажняются в воде и не находятся в гигроскопическом равновесии, их влагосодержание не контролируется, не исследовано изменение структуры волокон в трансверсальном направлении.

В ходе данного исследования предпринималась попытка рентгенографическим методом выявить структурные изменения в ОП под действием сорбированной влаги. Эксперименты на равновесно увлажненных образцах ОП и СВ выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3м с использованием излучения длиной волны 0,154 нм. С помощью установки производилась управляемая микропроцессором автоматическая съемка рентгенограмм на просвет с шагом сканирования $0,1^\circ$ при съемке вершин максимумов и $0,2^\circ$ при обзорных съемках. Время набора импульсов составляло 40 и 30 с соответственно. Ошибка измерения угла не превышает $0,01^\circ$, а ин-

тенсивности - 0,1 %. Первичная обработка результатов выполнялась на встроенной ЭЕМ. По результатам предварительных опытов было установлено, что изучение рассеяния рентгеновских лучей на исследуемых материалах следует проводить в интервале углов от 8 до 50°. Типичные экваториальная (при сканировании в плоскости, перпендикулярной направлению армирования) и меридиональная дифрактограммы сухих образцов ОП и СВ представлены на рис. 4.6, где для наглядности кривая 3 показана в увеличенном масштабе по интенсивности.

Для связующего и ОП в экваториальном направлении независимо от влагосодержания наблюдается характерный для аморфных материалов диффузный максимум, который отражает существующее в полимере статистическое распределение между рассеивающими центрами /172/. В меридиональном направлении на дифрактограмме ОП наблюдаются 3 рефлекса, соответствующих порядкам дифракции, и слабо выраженное аморфное гало. Для численного анализа меридиональных дифрактограмм в дальнейшем используется максимум, соответствующий второму порядку дифракции, как наиболее интенсивный. Дифрактограммы для образцов связующего с влагосодержанием от 0 до 5 % практически совпадают по всем параметрам. Дифрактограммы композита представляют собой суперпозицию интерференции рентгеновского излучения на волокне и матрице. Однако преобладающим является рассеяние, обусловленное арматурой, т.к. предварительные эксперименты показали, что интенсивность рентгеновского рассеяния единицей объема связующего примерно на порядок ниже, чем для органоволокна.

Результаты дифрактометрических экспериментов представлены в таблице 4.1.

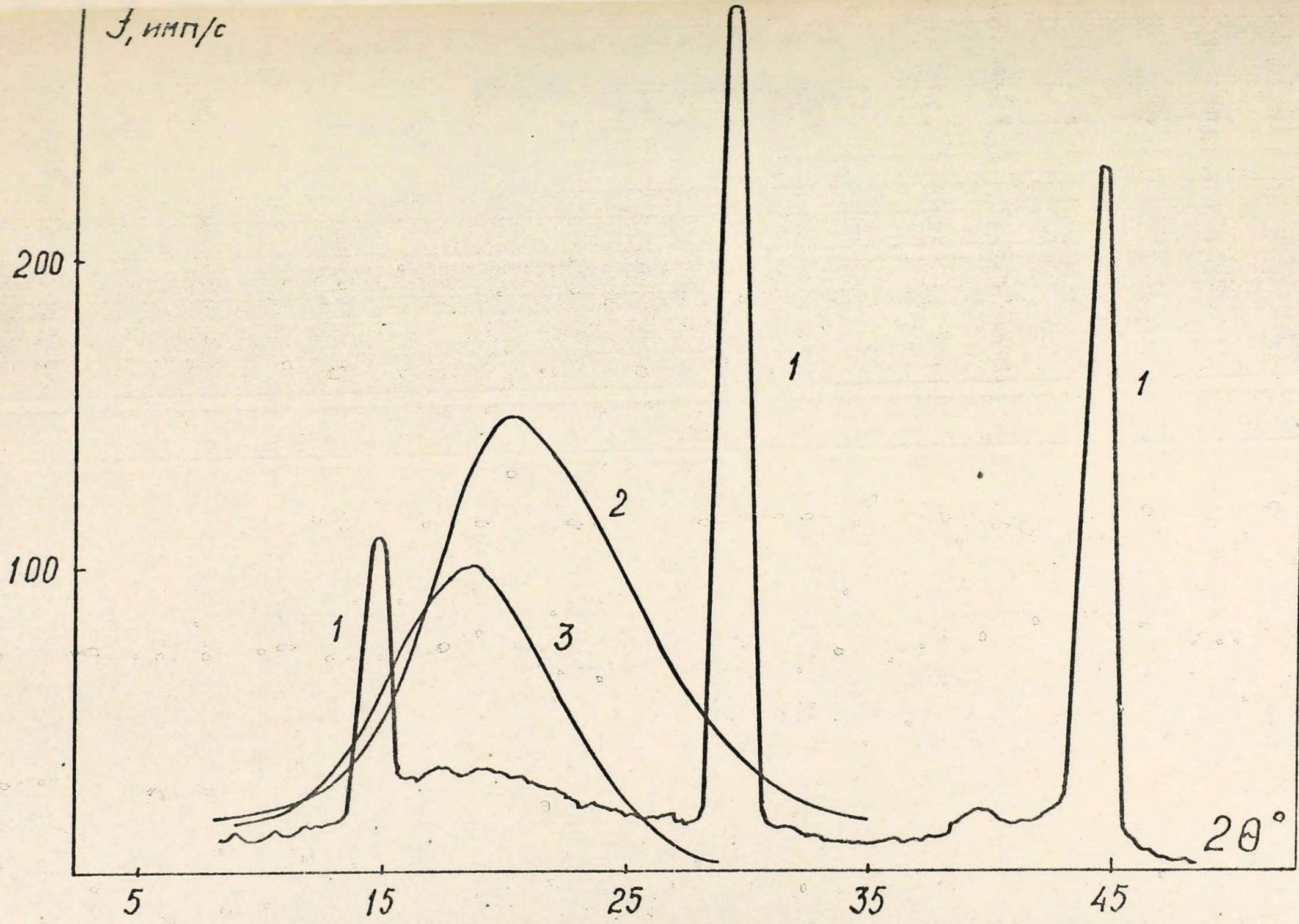


Рис. 4.6. Диффрактограммы сухих образцов ОП (меридиан - 1, экватор - 2) и ЭДТ-10 (3).

Таблица 4.1

Зависимость параметров структуры ОП от влагосодержания

W, %	Меридиан, $n = 2$		Экватор, $n = 1$	
	$2\theta_{max}$	d , нм	$2\theta_{max}$	d_{HB} , нм
0	29,21	0,6107	20,20	0,4391
1,9	29,25	0,6099	20,46	0,4336
5,1	29,30	0,6089	22,10	0,4017
8,4	29,80	0,5989	24,40	0,3644
0*	29,47	0,6055	20,15	0,4402
СВ	-	-	18,50	0,4790

n - порядок максимума, $2\theta_{max}$ - местоположение максимума интенсивности; d - расстояние между эквидистантными плоскостями; d_{HB} - расстояние между рассеивающими центрами, соответствующее угловому положению вершины аморфного гало; * - образец после цикла сорбция-десорбция.

Для высокоориентированных полимеров меридиональное рассеяние связано с внутримолекулярной интерференцией. Приведенное в таблице межплоскостное расстояние в несколько раз превышает расстояние между соседними атомами в макромолекулах и, вероятно, характеризует период идентичности макромолекул полифенилен-терефталамидбензамидазола. В исследованном ОП волокна имеют мезоморфную структуру /173,174/ и аморфизации, описанной в /171/ не наблюдается. Сдвиг рефлексов на меридиональной дифрактограмме в сторону больших углов вызван частично обратимым при десорбции сокращением межплоскостного расстояния примерно на 2 % (рис. 4.7, значки). Можно предположить, что при влагопоглощении в волокне происходит разрыв части межмолекулярных связей и

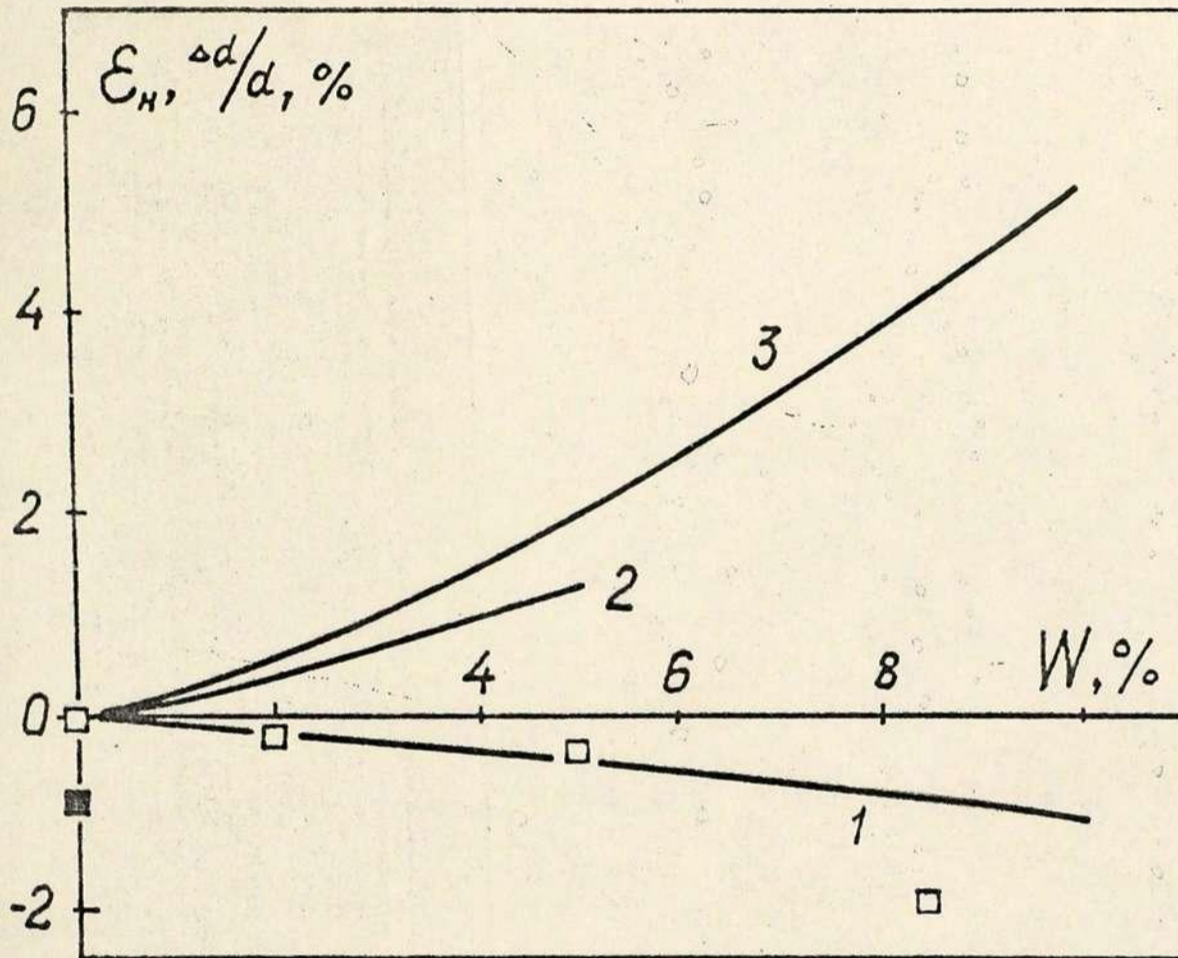


Рис. 4.7. Набухание образцов ОП в направлении армирования (1) и в трансверсальном (3), образцов ЭДТ-10 (2). Относительное изменение межплоскостного расстояния в ОП (\square); после десорбции (\blacksquare).

образование более сильных водородных между молекулами воды и макромолекулами. Это подтверждается данными ЯМР, согласно которым в ОП^{при} влагосодержании менее 8 % практически все сорбированные молекулы воды сильно связаны. Разрыв межмолекулярных связей способствует активации релаксационных процессов, повышению подвижности звеньев и сегментов цепи и вызывает ее конформационные изменения. Предельно вытянутые подиамидные молекулы сокращаются в длину, уменьшается расстояние между эквидистантными плоскостями, соответственно смещается и меридиональный максимум. Наблюдается усадка образца в направлении армирования (рис. 4.7, кривая I). После десорбции влаги межмолекулярные связи частично образуются вновь, но предельно вытянутая конформация макромолекул до конца не восстанавливается.

Экваториальное рассеяние в ОП связано с межмолекулярной интерференцией. Смещение максимума интенсивности аморфного гало в сторону больших углов свидетельствует о сокращении наиболее вероятного расстояния между рассеивающими центрами. Это сокращение поперек волокон происходит практически линейно на 17 % при влагосодержании 8,4 % и восстанавливается после десорбции влаги.

Изменение конформации макромолекул волокна и сорбция влаги в межмолекулярном пространстве вызывает обратимое уменьшение расстояния между рассеивающими центрами, но при этом увеличиваются поперечные размеры волокна и композита в целом (рис. 4.7, кривая 3).

Определенное по дифрактограмме связующего наиболее вероятное расстояние между рассеивающими центрами, по-видимому, характерно для густо сшитых химическими связями участков эпоксид-

ной сетки, в которые молекулы воды практически не проникают. В то же время сорбированная вода повышает подвижность слабосшитых участков и концевых групп, для которых существенно физическое взаимодействие. Это не отражается на рассеянии рентгеновских лучей, но существенно снижает температуру стеклования связующего, что подтверждено в экспериментах ДСК и вызывает макроскопическое набухание образцов, показанное на рис. 4.7, кривая 2. При переходе от блочного образца связующего к связующему в композите, доля слабосшитых и концевых участков увеличивается, соответственно возрастает чувствительность связующего к воздействию влаги, что проявляется в более сильном падении температуры стеклования с ростом влагосодержания композита (рис. 4.2).

Итак, с помощью рентгенографических исследований показано, что в исследованном ОП под действием влаги происходят частично обратимые конформационные изменения макромолекул волокна, инициированные их сильным взаимодействием с сорбированными молекулами воды. В связующем под действием влаги структурных изменений не обнаружено.

4.2. Влияние влаги на некоторые механические характеристики органопластика

4.2.1. Характеристики упругости ОП и его компонент

В ходе работы была выполнена серия экспериментов для определения воздействия влаги на упругие характеристики ОП и связующего. Модули упругости органопластика $E_{11}^{оп}$, $E_{22}^{оп}$ и сдвига $G_{12}^{оп}$ определялись по собственной частоте соответственно продольных $f_{оп}$ или крутильных $f_{ок}$ колебаний образцов продольного или трансверсального армирования, измеренной на приборе ИЧЗ-9.

Расчеты характеристик выполнялись по формулам /175/

$$E = 4,08 \cdot 10^{-3} \frac{m r_1 f_{оп}^2}{r_2 r_3}$$

$$G = 4,08 \cdot 10^{-3} \frac{m r_1 f_{ок}^2 K}{r_2 r_3}$$

где

$$K = \frac{r_2/r_3 + r_3/r_2}{4(r_2/r_3) - 2,52(r_2/r_3)^2 + 0,21(r_2/r_3)^4}$$

- коэффициент формы; m - масса образца в кг; r_1, r_2, r_3 - размеры в см. Исходные значения характеристик упругости условно сухого материала составили: $E_{11}^0 = 44,3 \pm 3,0$ ГПа, $E_{22}^0 = 2,60 \pm 0,40$ ГПа, $G_{12}^0 = 1,23 \pm 0,10$ ГПа, а относительное их изменение в процессе увлажнения и сушки показаны на рис. 4.8. Для дальнейшего практического использования эти зависимости с помощью метода наименьших квадратов аппроксимированы линейной функцией $R/R_0 = b_1 - b_2 W$, коэффициенты которой приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

R	R_0 . ГПа	b_1	$b_2, 10^{-2}(\%)^{-1}$
E_{11}	$44,0 \pm 3,0$	0,993	2,20
E_{22}	$2,60 \pm 0,40$	1,003	2,65
G_{12}	$1,20 \pm 0,10$	1,00	2,82

Данные свидетельствуют о том, что снижение модулей составляет примерно 25...30 % и обратимо при десорбции с точностью 5...7 %. Поскольку увлажнение осуществлялось при температуре 60°C, невозстановление модулей можно объяснить эффектами теплового старения.

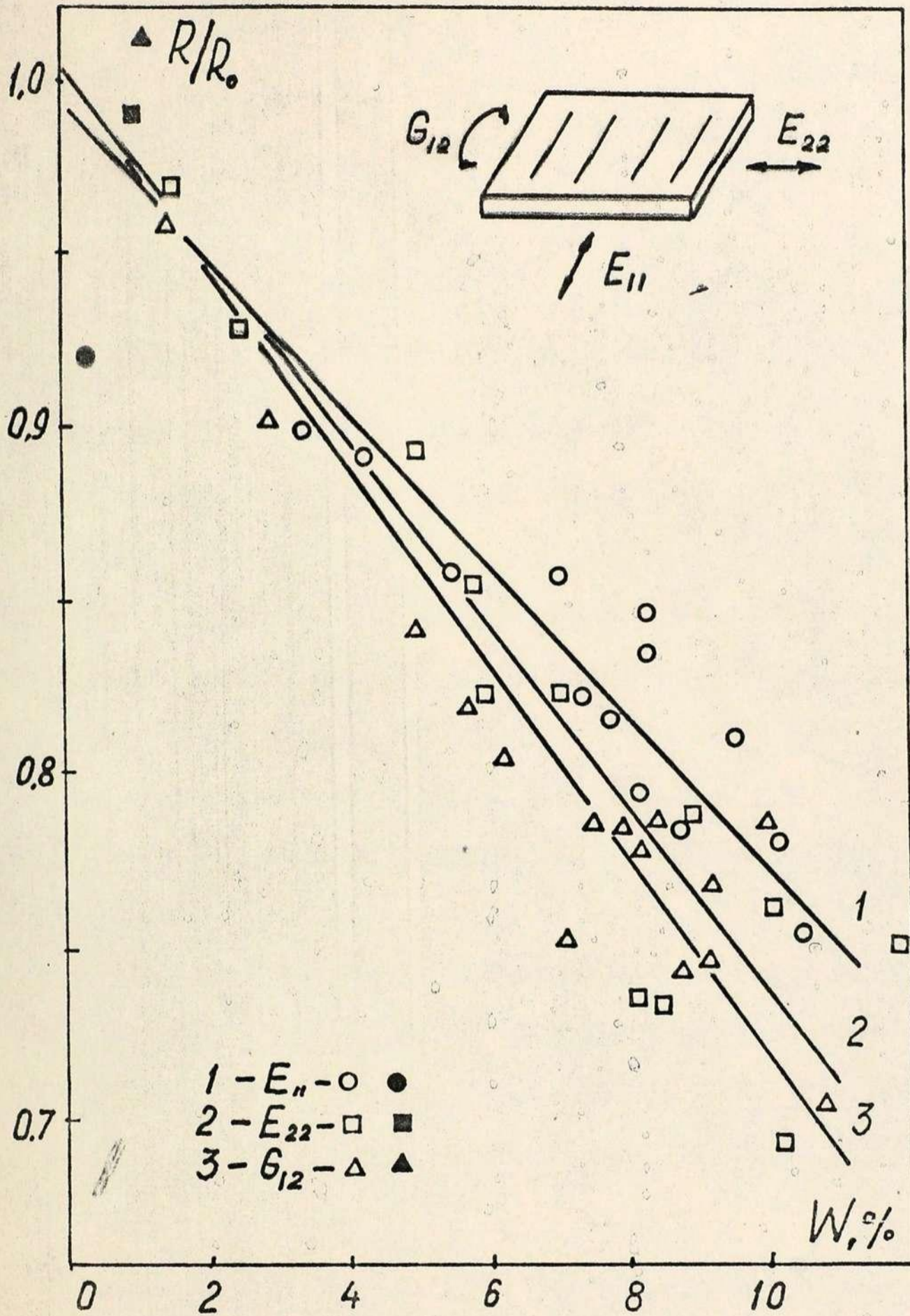


Рис. 4.8. Упругие характеристики увлажненных ОП (белые значки); после десорбции (черные); линии - аппроксимация.

Аналогичным образом определялись модули упругости и сдвига связующего. С ростом равновесного влагосодержания от 0 до 5 % наблюдается (рис. 4.9) снижение упругих характеристик ЭДТ-10, которое с точностью $\pm 5\%$ можно аппроксимировать эмпирической зависимостью

$$R = R_0 (1 - \psi W^2)$$

где R - соответствующий модуль E^{cb} или G^{cb} , $E_0^{cb} = 3,45$ ГПа, $G_0^{cb} = 1,25$ ГПа, $\psi = 0,004$, $[W] = \%$.

Наблюдаемое для увлажненных материалов снижение упругих характеристик, определенных по собственной частоте колебаний образцов ОП и ЭДТ-10 вызвано, во-первых, влиянием влаги на свойства материала, во-вторых, частотной зависимостью упругих характеристик. Второй фактор в работе детально не исследован, но поскольку снижение частоты собственных колебаний образцов во всех случаях не превышает 10...15 %, можно предположить, что вклад этого фактора в наблюдаемое снижение упругих характеристик невелик.

Измеренные модули в определенной степени несут информацию и о релаксационных процессах с частотами выше частоты измерения (1...6 кГц для СВ и ОП-22 ; 20...22 кГц для ОП-11). Поэтому измеряемые характеристики лишь условно можно называть модулями упругости.

4.2.2. Влияние влаги на прочностные характеристики

Для определения прочности материалов были проведены разрушающие испытания на одноосное растяжение образцов ОП, ОП1 и связующего ЭДТ-10, увлажненных до равновесного состояния. Испытания ОП в направлении армирования выполнялись в режиме $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Кривые деформирования представлены на рис. 4.10.

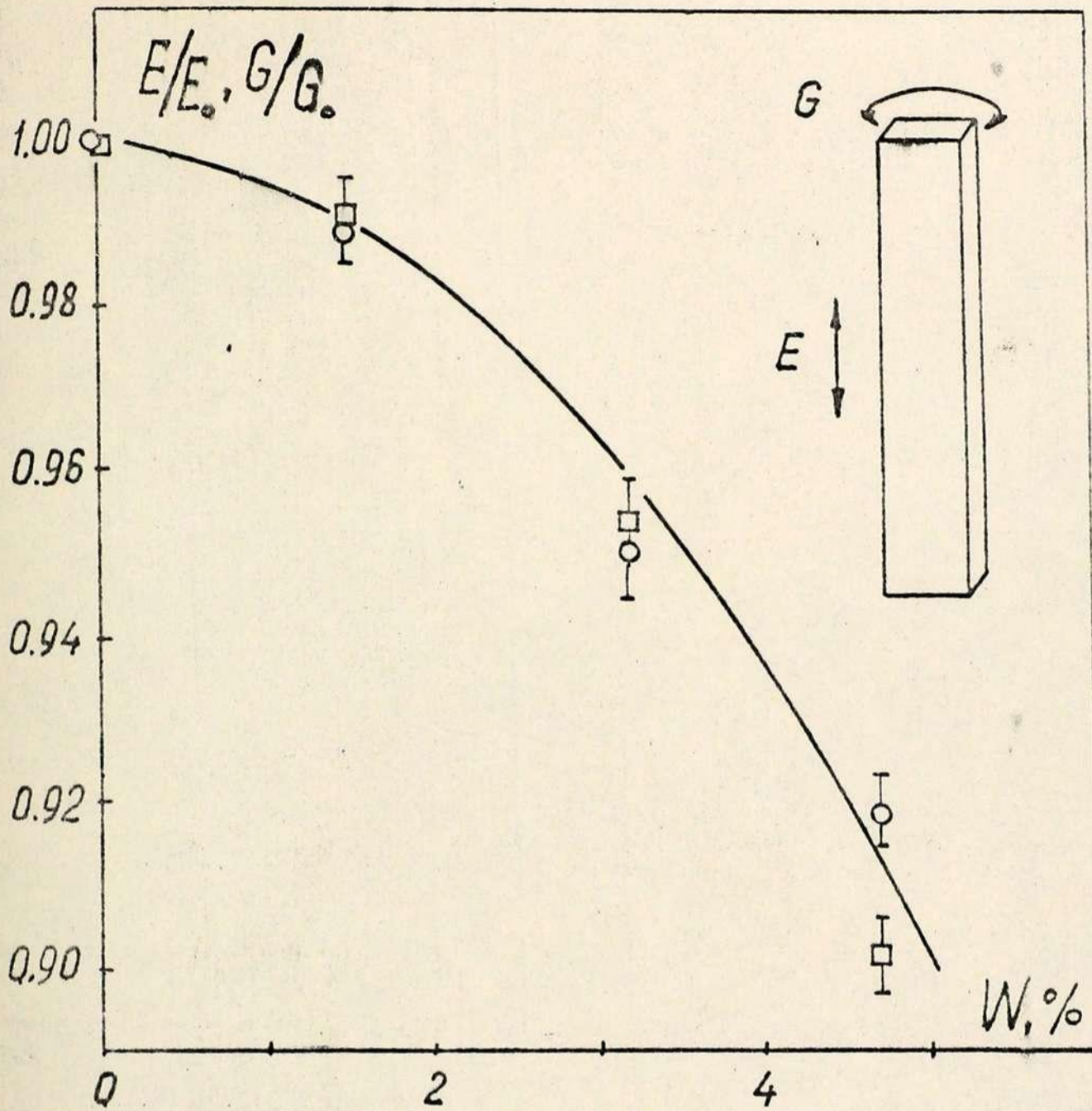


Рис. 4.9. Зависимости динамических модулей упругости (□) и сдвига (○) от влагосодержания связующего.

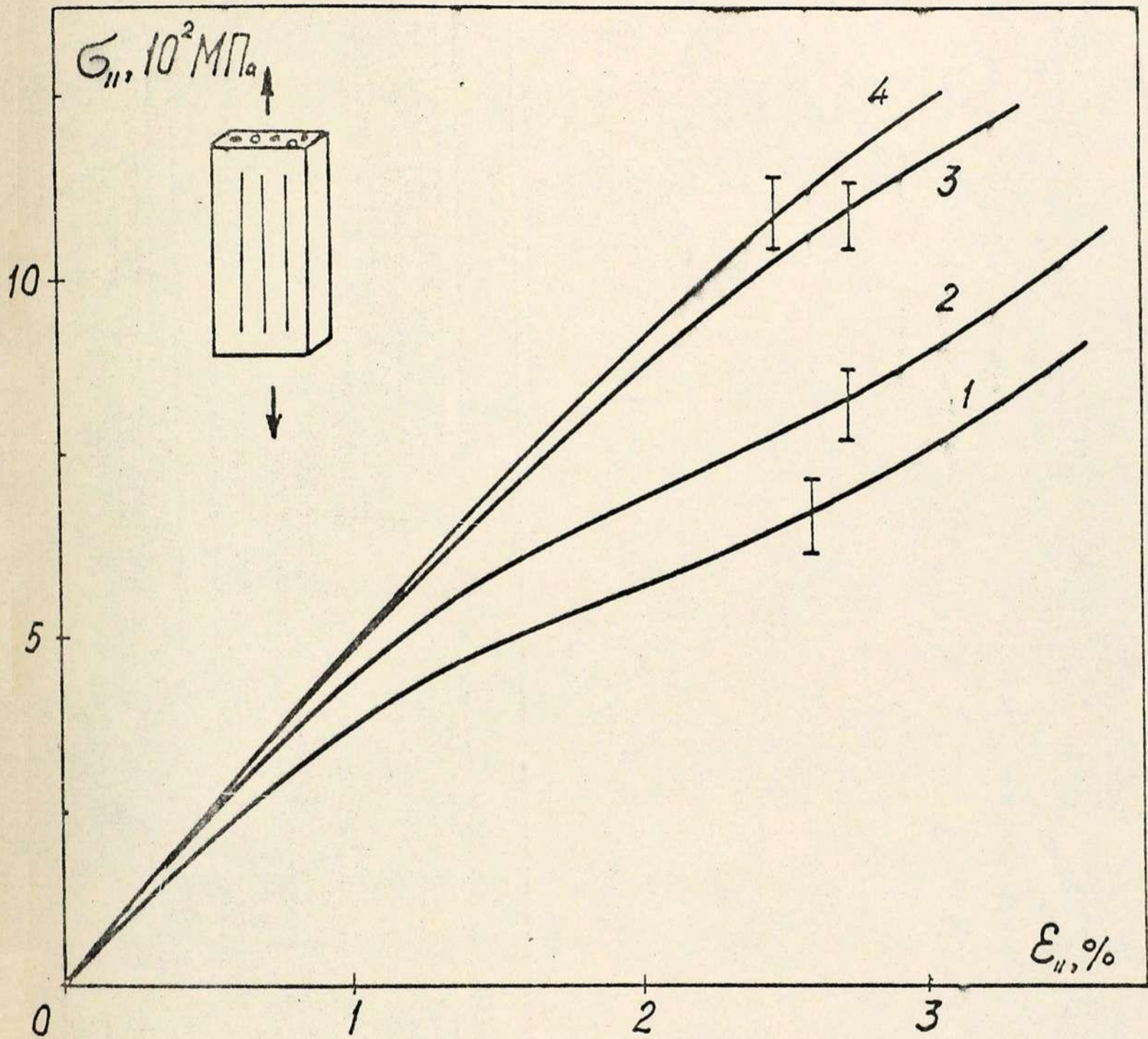


Рис. 4. II. Диаграммы растяжения образцов ОП с влажностью 7,4 (1); 5,0 (2); 1,9 (3); 0 % (4).

Из рисунка видно, что увеличение влагосодержания от 0 до 7,4 % приводит к снижению прочности материала в направлении армирования с 1,25 ГПа примерно до уровня 0,75 от исходной и некоторому увеличению предельной деформации. Аналогично для образцов ОП трансверсального армирования при растяжении со скоростью $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ наблюдается тенденция к снижению прочности от 12 МПа примерно до уровня 0,7. Разрушающая деформация в этом случае независимо от влагосодержания остается в пределах 0,4 - 0,5 %. Все испытания ОП были выполнены на автоматизированном комплексе MTS. Предварительная обработка информации и управление экспериментом проводилось с помощью встроенной микро-ЭВМ.

Испытания ОП проводились на разработанной в лаборатории установке в режиме нагружения $\dot{p} = 0,117 \pm 0,007 \text{ Н/с}$. Эксперименты были выполнены при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. на образцах длиной $150 \pm 1 \text{ мм}$. Зафиксированное в ходе экспериментов снижение прочности образцов показано на рис. 4.11. и составляет примерно 35 % от исходной прочности 1,7 ГПа условно сухих образцов в направлении армирования.

Для определения кратковременной прочности связующего ЭДТ-10 были выполнены испытания на растяжение на машине I231Y-10 с автоматизированной системой сбора и первичной обработки информации на ЭВМ. При скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ прочность материала закономерно снижается от 70 МПа для образцов с влагосодержанием 0,3 % до 46 МПа при $W = 4,8 \%$ (см.рис. 4.11).

4.2.3. Ползучесть материалов со стационарным влагосодержанием

Для проведения экспериментов на ползучесть связующего

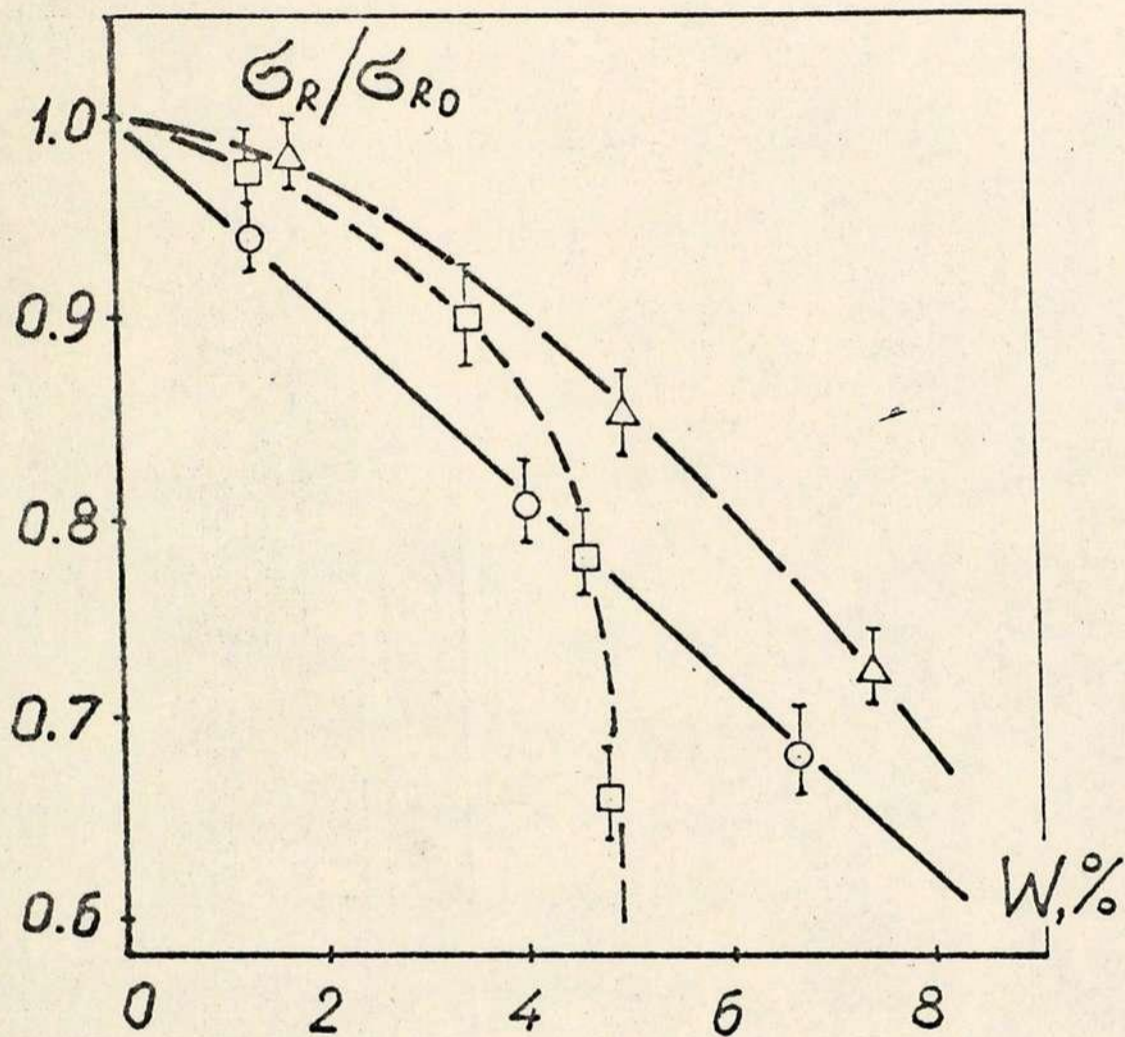


Рис. 4.11. Зависимость прочности ОП в направлении армирования (Δ), связующего (\square) и ОМП (\circ) от влагосодержания.

ЭДТ-10 и ОП при одноосном растяжении были использованы рычажные стенды, описанные в разд. 2.5.1, целиком помещенные в камеры с постоянной относительной влажностью. Микропластик испытывался на стендах с прямым нагружением. Заданный уровень относительной влажности воздуха в камерах поддерживался насыщенными растворами упомянутых в разделе 2.1 солей и контролировался аспирационным психрометром. Измерение деформации проводилось катетометром КМ-6 через прозрачную переднюю стенку камеры. Опыты на ползучесть были выполнены при напряжениях 20 МПа для ЭДТ-10, 280 МПа для ОП в направлении армирования и 2,5 МПа - в трансверсальном направлении и 220...360 МПа для органомикропластика. Указанные уровни нагрузки составляют 0,2...0,3 от разрушающей для условно сухих материалов. Так как механические эксперименты проводились на образцах предварительно увлажненных до равновесного состояния в эксикаторах с атмосферой соответствующей влажности, то распределение влаги по сечению образцов можно считать равномерным и на протяжении опытов неизменным. При этом изменением равновесного влагосодержания под воздействием внешней механической нагрузки, которое выявлено в разд. 2.5.1, можно пренебречь, так как прикладываемые нагрузки невелики.

Полученные данные, которые показаны на рис. 4.12...4.15 значками, свидетельствуют о существенном увеличении деформируемости увлажненных материалов. Полная деформация ползучести максимально увлажненных образцов, достигаемая за время опытов (до 300 суток для ОП и ЭДТ-10 и 2 суток для ОМП), увеличивается в 2 раза для ОП в направлении армирования, в 5 раз для ОП в трансверсальном направлении и в 4 раза для ЭДТ-10 и ОМП по сравнению

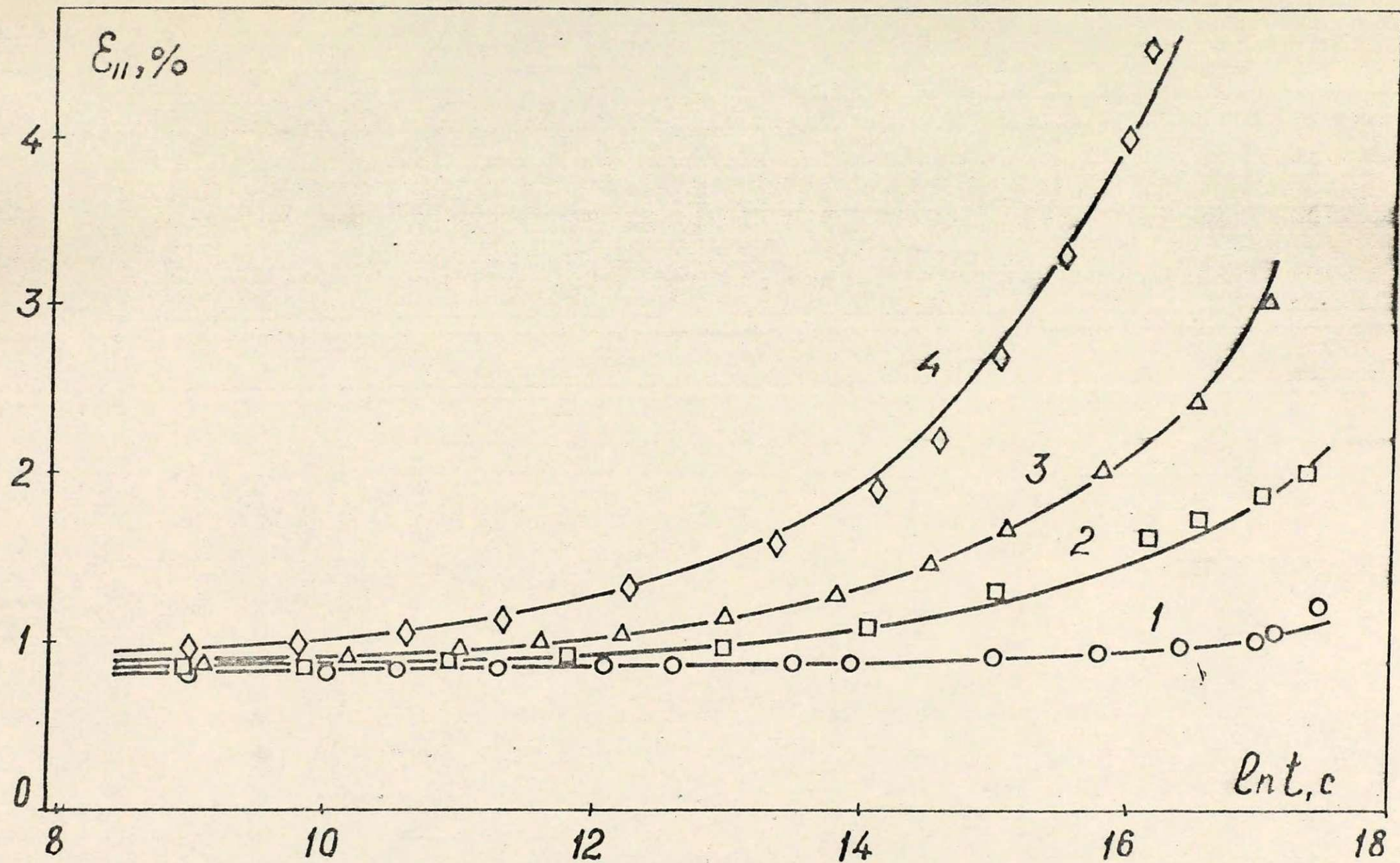


Рис. 4.12. Кривые ползучести образцов ЭДТ-10 с влажностью (1, \circ) - 0 %:
 1,6 % (2, \square), 2,7 % (3, \triangle), 4,8 % (4, \diamond) при напряжении 20 МПа.

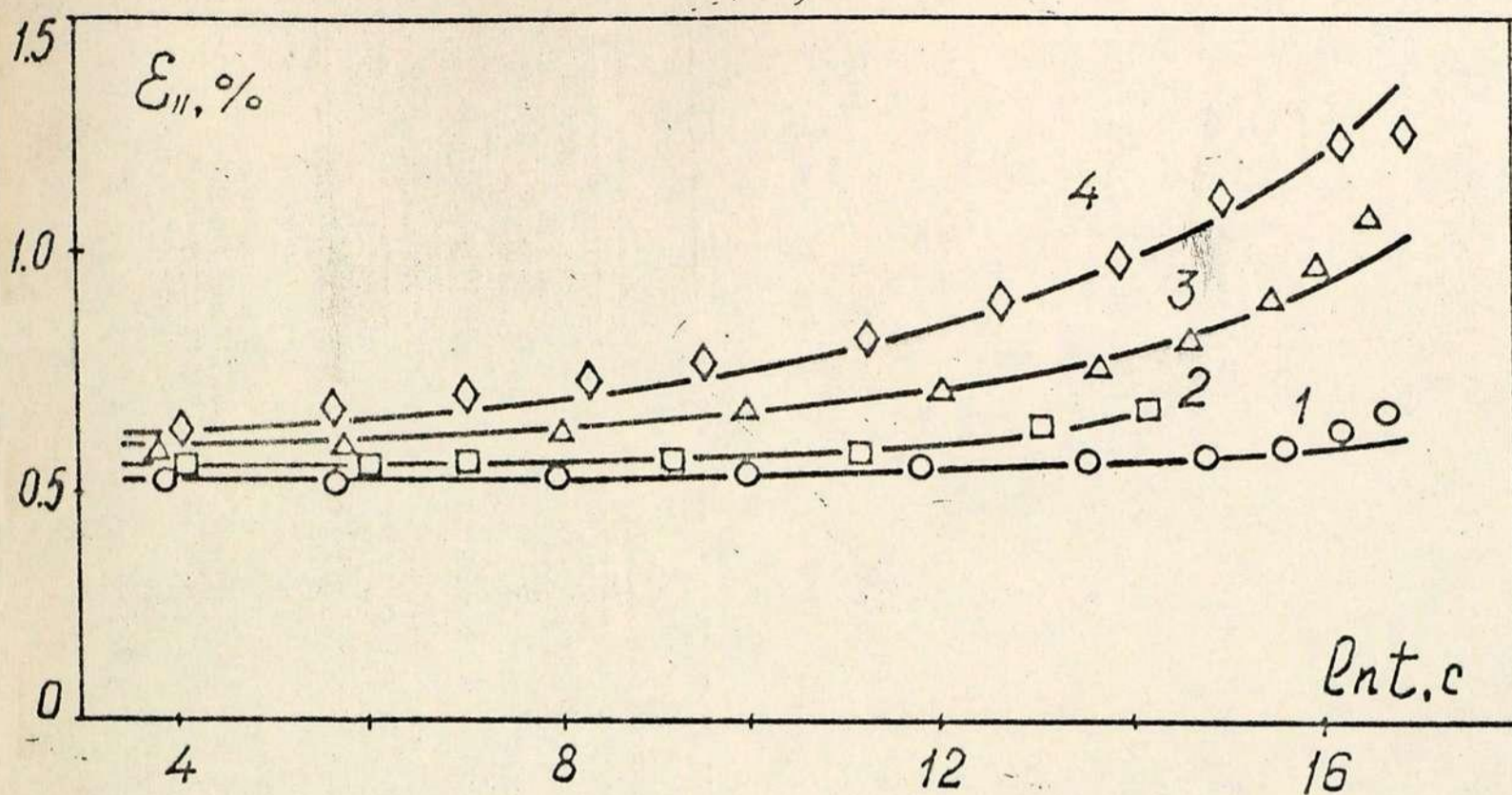


Рис. 4.13. Кривые ползучести образцов ОП в направлении армирования с влажностью 0 (1, \circ), 1,9 (2, \square), 5 (3, \triangle), 7,9 % (4, \diamond) при напряжении $\sigma_{11} = 280$ МПа.

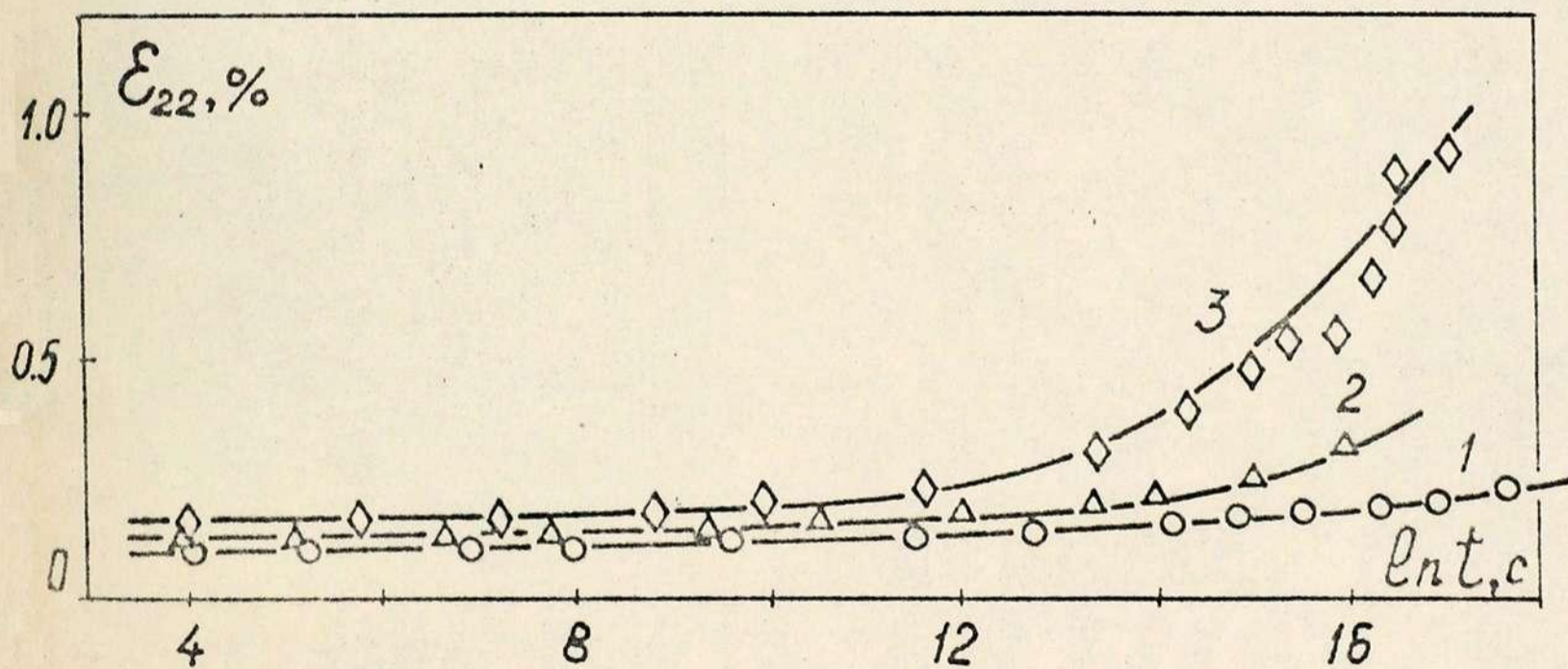


Рис. 4.14. Кривые ползучести образцов ОП в трансверсальном направлении с $W = 0$ (1, \circ), 5 (2, \triangle), 7,9 (3, \diamond) при $\sigma_{22} = 2,5$ МПа.

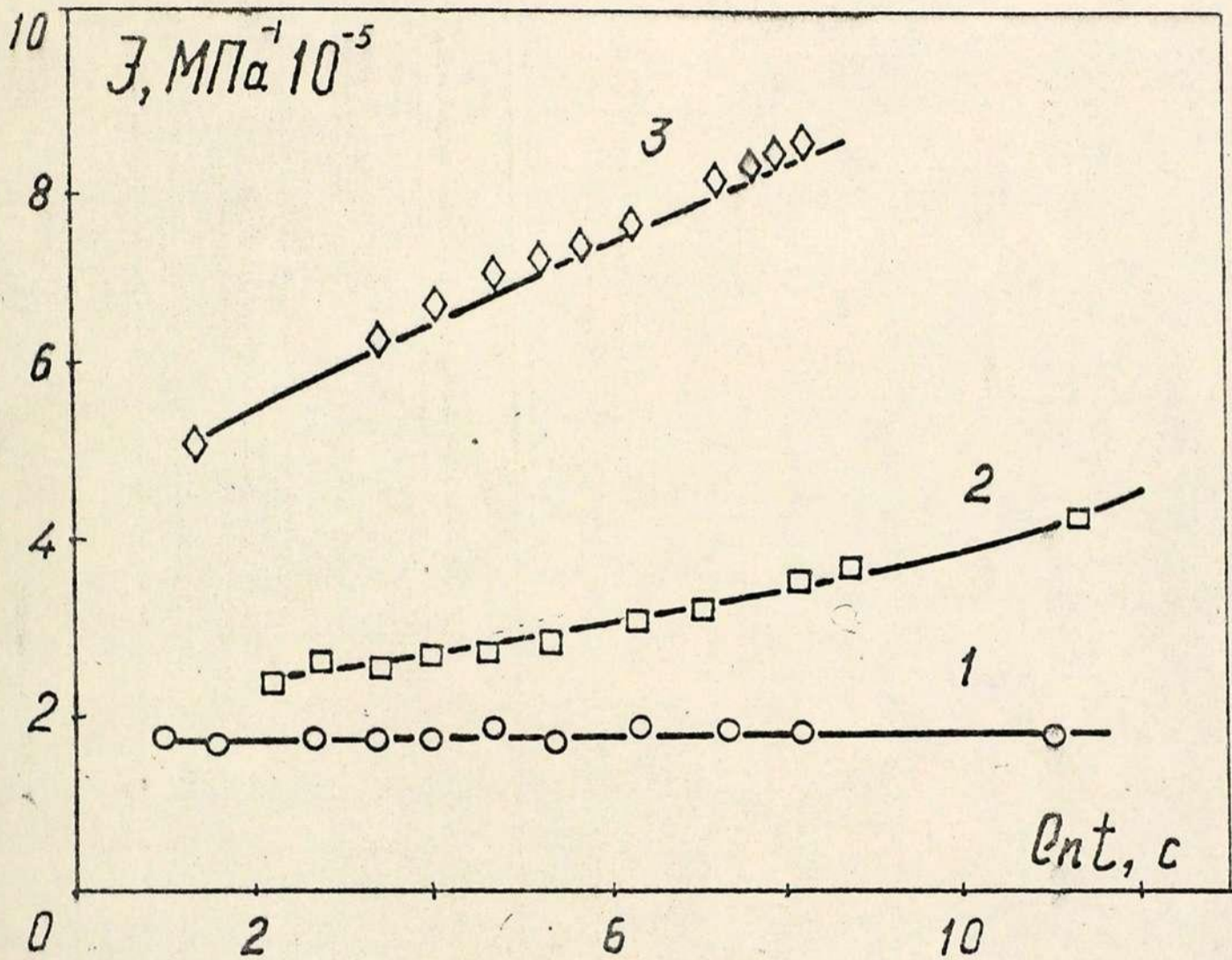


Рис. 4.15. Кривые податливости при ползучести СМН с влажностью 0 (1, \circ), 4,6 (2, \square), 10 % (3, \diamond). Напряжения $\sigma_{II} = 220 \dots 360$ МПа.

по сравнению с аналогичной характеристикой для условно сухих образцов.

Для ответа на вопросы является ли наблюдаемая деформация ползучести вязкоупругой и, если да, то какова степень ее физической нелинейности, была выполнена серия кратковременных опытов на ползучесть образцов увлажненных материалов при одноосном растяжении. Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что для исследованных диапазонов влагосодержаний материалов и нагрузок остаточная деформация после непродолжительной разгрузки находится в пределах 5...10 % от величины деформации, достигаемой при прямой ползучести. Таким образом, в первом приближении можно считать, что наблюдаемое деформирование материалов имеет вязкоупругую природу.

По результатам кратковременных опытов на ползучесть были построены часовые и суточные изохроны, которые приведены на рис. 4.16, 4.17. Из рисунков видно, что для указанных выше уровней напряжений малой нелинейностью изохрон материалов можно пренебречь. Необходимо также учесть, что основные опыты на ползучесть, результаты которых представлены выше, выполнены при одном, фиксированном для каждого материала, уровне напряжений. Поэтому физическая нелинейность материалов, которая, например, для связующего ЭДТ-10 описана с помощью главной кубической теории в /176/, и не затрагивает временную функцию ползучести, в данных опытах не проявится. Таким образом по аналогии с /99 и др./ для оценочных расчетов будем считать, что материалы являются влагореологически простыми и при указанных нагрузках их деформирование в статическом режиме является линейно вязкоупругим и подчиняется модели /177/

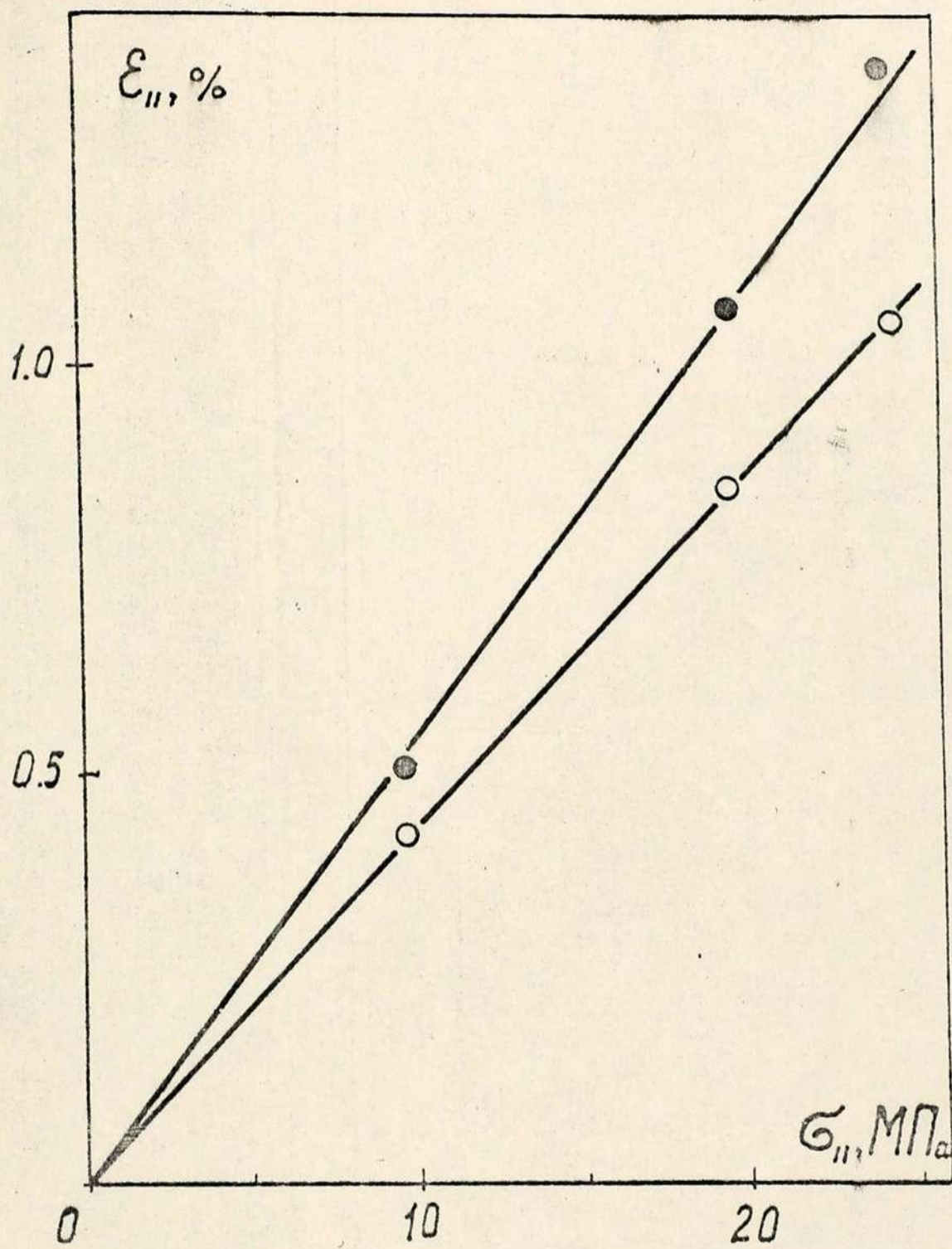


Рис. 4.16. Изохроны ползучести связующего ЭДТ-10 образцов с влажностью 4,4% 1 ч (○) и 24 ч (●).

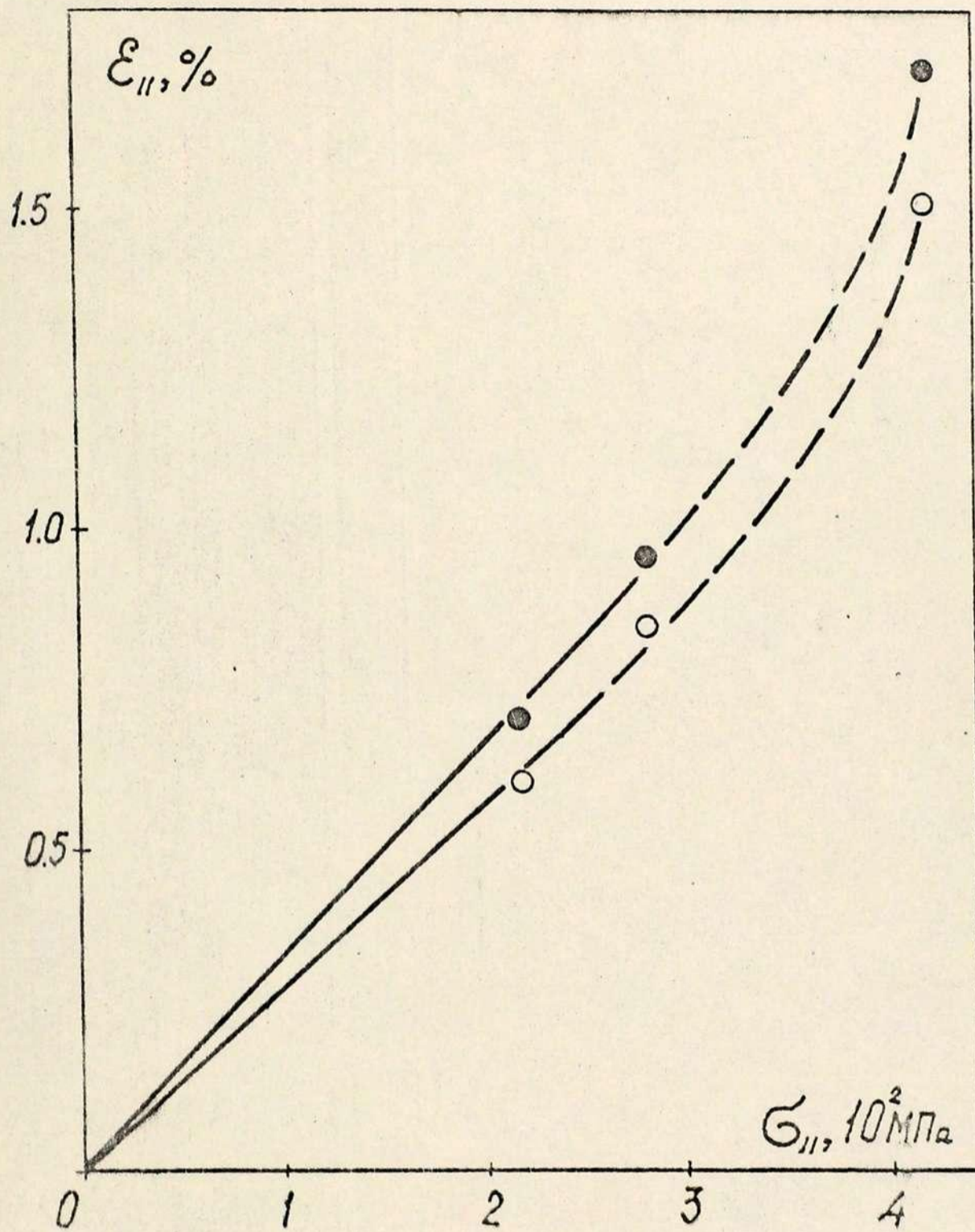


Рис. 4.17. Изохроны ползучести ОП I ч (○) и 24 ч (●) образцов с влажностью 7,9 %.

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{kle} A_{ijkl} + \int_0^t \varepsilon_{kle}(\tau) K_{ijkl}(t-\tau) d\tau$$

Для описания ползучести материалов со стационарным влаго-содержанием воспользуемся гипотезой о влаговременной аналогии /128/. Тогда полную деформацию можно представить в виде

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 \left\{ 1 + \sum_{m=1}^M B_m \left[1 - \exp\left(-\frac{t a_w}{\tau_m}\right) \right] \right\} \quad (4.1)$$

где ε_{ij}^0 - условно мгновенная деформация; a_w - коэффициент влаговременной релаксации; τ_m и B_m - спектр времен релаксации и соответствующие им амплитуды. Релаксационные спектры материалов определялись при аппроксимации серии опытов на ползучесть формулой (4.1) путем минимизации целевой функции вида $\phi = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\varepsilon_p^i - \varepsilon_0^i}{\varepsilon_0^i}\right)^2}$

На рис. 4.12...4.15 результаты аппроксимации показаны линиями. Полученные релаксационные характеристики материалов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

m	ЭДТ-10		ОП-11		ОП-22		ОМП	
	$\ln \tau_m, c$	B_m	$\ln \tau_m, c$	B_m	$\ln \tau_m, c$	B_m	$\ln \tau_m, c$	B_m
1	9,4	0,0101	5	0,0165	5	0,0748	5	0,0470
2	12,4	-0,0029	8	0,0263	8	0,0732	8	0,0360
3	15,4	0,183	11	0,0069	11	0,0524	11	0,045
4	19,0	0,639	14	0,0334	14	0,916	14	0,421
5	22,0	1,76	17	0,223	17	-0,221	17	0,297
6	22,4	5,37	20	0,161	20	3,424	20	0,461
7			23	0,145	23	8,519	23	0,526
8			26	0,913			26	1,014
9							29	0,913

Найденные в ходе аппроксимации функции влагопеременной релаксации представлены на рис. 4.18 и описаны эмпирическими за-

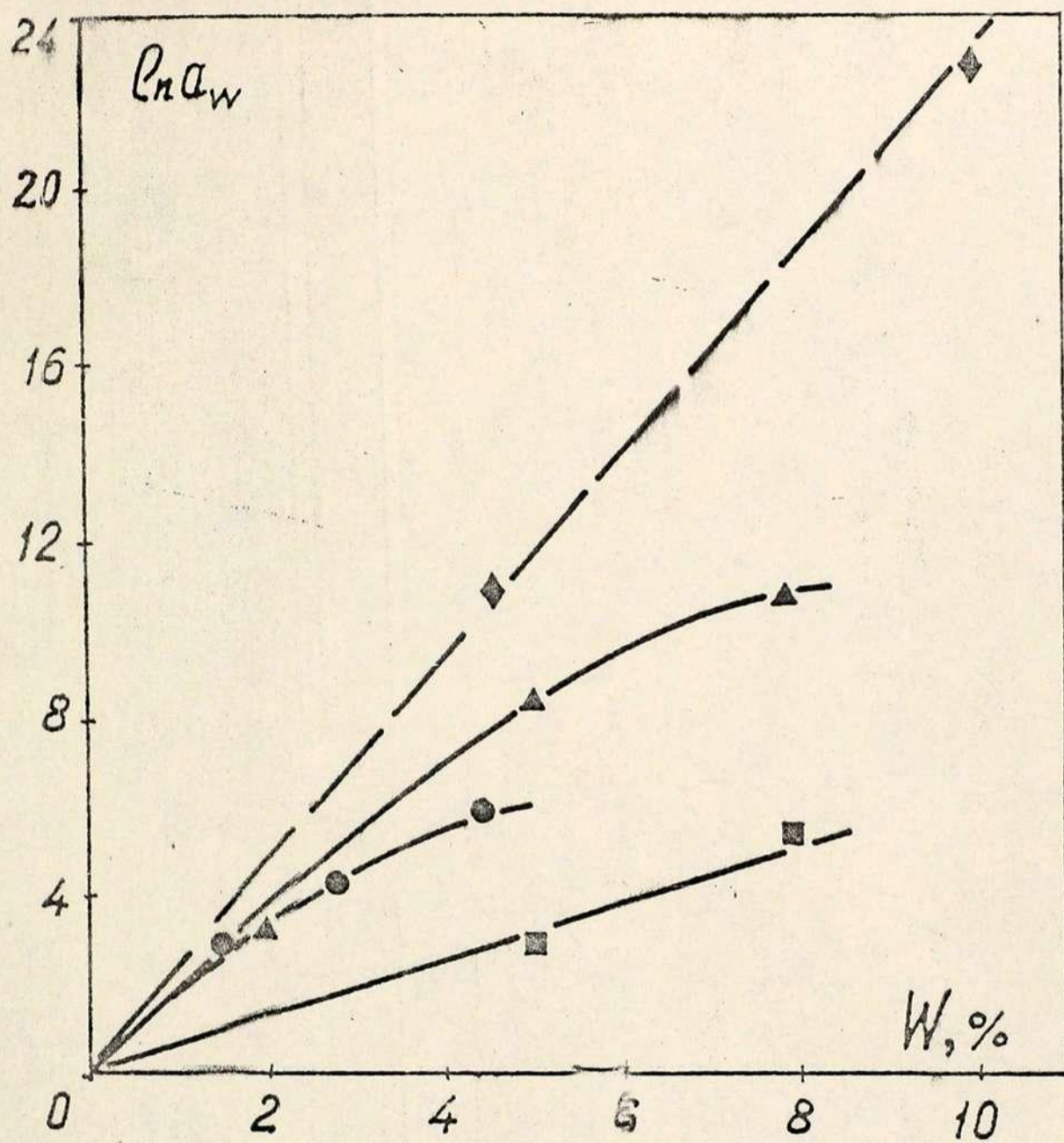


Рис. 4.13. Функции влаговременной редукции ЭДТ-10 (2, ●), ОП-11 (3, ▲), ОП-22 (1, ■) и ОМП (4, ◆). Линии - аппроксимация.

висимостями для связующего ЭДТ-10 $\ln a_w = 2,068 W - 0,172 W^2$,
для ОП в направлении армирования $\ln a_w = 2,17 W - 0,096 W^2$,
в трансверсальном направлении $\ln a_w = 0,64 W$ и для микропла-
стика $\ln a_w = 2,34 W$.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что ползу-
честь увлажненных органопластика и его компонент в исследован-
ных диапазонах стационарных влагосодержаний и нагрузок удовлет-
ворительно описывается на основе линейной теории вязкоупруго-
сти с использованием принципа влаговременной аналогии. Наблю-
дающееся увеличение деформативности увлажненных материалов мо-
жет быть объяснено активацией в них под действием влаги релак-
сационных процессов.

Полученные в разд. 4.2.1...4.2.3 результаты и их аппрокси-
мации дают возможность учитывать влияние влаги на механические
свойства материалов и конструкций из них при хранении и экс-
плуатации во влажностной среде, а также позволяют сопоставить
чувствительность различных механических характеристик материа-
лов к воздействию влаги. Для такого сопоставления на рис. 4.19
в виде диаграммы показано максимальное изменение характеристик
увлажненных материалов, наблюдавшееся в экспериментах, по от-
ношению к характеристикам условно сухих материалов. Представлен-
ные на диаграмме данные свидетельствуют о том, что из исследо-
ванного комплекса характеристик наибольшей чувствительностью к
влаге по всем материалам обладает деформация ползучести. По-
следняя имеет релаксационную природу, что подтверждает гипотезу
о существенном активировании под действием влаги релаксацион-
ных процессов в материалах, которое было выявлено в физических
экспериментах.

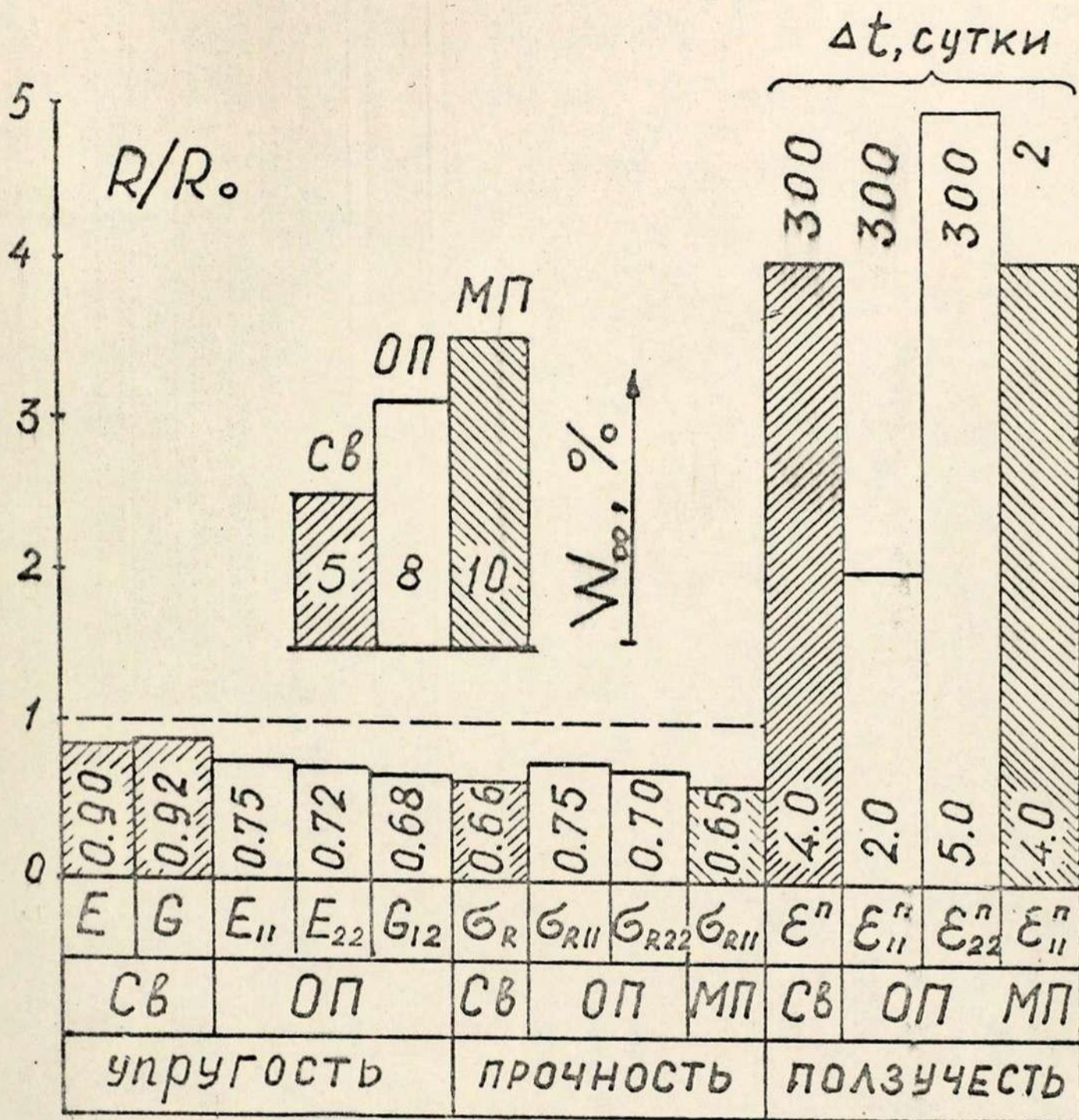


Рис. 4.19. Максимальное относительное изменение характеристик материалов под действием сорбированной влаги. ОП - органопластик, СВ - связующее ЭДГ-10, МП - органомикропластик.

Заклучение по главе 4

Представлены результаты экспериментального исследования влияния влагосодержания на комплекс физико-механических характеристик ОП и его компонент. Стеклование увлажненного связующего исследовалось методом ДСК. Показано, что с ростом влагосодержания образцов до 5 % снижение температуры стеклования достигает 30°C. При исследовании релаксационных явлений в связующем методом ТСТ обнаружено смещение пика термостимулированных токов в сторону более низких температур, что свидетельствует об активации релаксационных процессов предположительно элементов надмолекулярной структуры и снижении соответствующего времени релаксации в 5,5 раз.

С помощью рентгенографического исследования ОП показано сокращение периода идентичности макромолекул мезоморфных волокон СВМ в направлении армирования и сокращение наиболее вероятного расстояния между рассеивающими центрами в трансверсальном направлении. Наблюдаемые эффекты связаны с конформационным изменением высокоориентированных макромолекул в волокне при сильном физическом взаимодействии с молекулами воды и сорбцией воды в межмолекулярном пространстве.

Приведены экспериментальные данные о снижении упругих и прочностных характеристик увлажненных ОП и его компонент. Вязкоупругие характеристики материалов исследовались в экспериментах на ползучесть при одноосном растяжении. С помощью предварительных опытов выявлены уровни напряжений, до которых допустимо считать материал линейно вязкоупругим. Увеличение деформируемости при ползучести учитывается с помощью принципа ВВА. Сравнительный анализ показал, что наибольшей чувствительностью к воз-

действию влаги обладает вязкоупругая деформируемость, имеющая релаксационную природу, что согласуется в результатами физических экспериментов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что влагопоглощение в исследуемом однонаправленном органопластике и его структурных компонентах (органомикропластике и связующем) обратимо, происходит диффузионным путем и описывается феноменологической моделью термоактивируемой диффузии (уравнением Фика).

2. В результате комплексного экспериментального исследования установлено, что сорбированная в ОП влага не кристаллизуется при охлаждении до -70°C , распределена мелкодисперсно и находится в связанном состоянии, а свободная - практически отсутствует.

3. Проанализирована возможность использования структурного подхода для оценки сорбционных характеристик органопластика; выявлены особенности переноса влаги на границе раздела смежных сорбирующих фаз и показано, что для получения достоверной оценки характеристик слоистого пакета в качестве исходных данных необходимо использовать значения, определенные экспериментально для однонаправленного композита.

4. Выявлено активирующее воздействие влаги на комплекс релаксационных процессов в материале. Микроструктурные изменения приводят к увеличению его деформируемости при ползучести, которое учитывается с помощью принципа влаговременной аналогии. Получены количественные оценки изменения характеристик упругости, прочности и ползучести увлажненных материалов.

5. Разработана и передана для практического использования методика ускоренного определения сорбционных характеристик анизотропных композитных материалов и методика расчетной оценки ресурса влагозащитных свойств многослойных изделий из КМ в нестационарных термо-влажностных условиях..

Л и т е р а т у р а

1. Соколов П.В. Сушка древесины. - М.-Л., 1955. - 424 с.
2. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. - М., 1986. - 224 с.
3. Томашевский В.Т., Панфилов Н.А. Композиционные армированные полимерные материалы в судостроении // Труды II Всесоюзной конференции "Композиционные полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве" - Ташкент, 1986. - С.3...10
4. Environmental effects on composite materials./ Ed. by Springer G.S.-1984, Lancaster, -vol. 2, -438 p.
5. Advanced composite materials - environmental effects./ Ed. Vinson J.R., -ASTM STP 658, -1978.
6. Environmental effects on fibre - reinforced plastics. Symposium, -Imperial college, London, -12-13 june 1983.
7. Зацелина Г.Н. Физические свойства и структура воды. - М.: Изд-во МГУ, 1987. - 171 с.
8. Кудрявцев Г.И., Токарев А.В., Авророва Л.В., Константинов В.А. Сверхпрочное высокомодульное синтетическое волокно СВМ//Химические волокна, 1974. - №6. - С.70...71.
9. Справочник по композиционным материалам. В 2-х книгах. Кн. I /Под ред Дж.Любина. - М., 1988. - 448 с.
10. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров //Методы измерения. - М., 1979. - 304 с.
11. Моисеев Ю.В., Зайков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. - М.:, 1979. - 288 с.
12. Apicella A., Nicolais L., Astarita G., Drioli E. Hygrothermal History dependence of equilibrium moisture sorption in epoxy resins// Polymer, -1981, -vol. 22, -Nr 8. -p. 1064...1068.

13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1970. - 408 с.
14. Разумовская Л.П., Марков В.С., Зайков Г.Е. Сорбция воды алифатическими полиамидами (обзор) //Высокомолекулярные соединения XXII, 1985.-№4. - С.675...687.
15. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. - М., 1987. -312 с.
16. Apicella A., Nicolais L., Astarita G., Drioli E. Hygrothermal history dependence of moisture sorption kinetics in epoxy resins.//Pol. eng. and sci.,-1981,-vol. 21,-Nr 1,-p. 18-22.
17. Чалых А.Е., Краков А.Э. Сорбция и диффузия воды в ароматических и алифатических полиамидах //Высокомолекулярные соединения, XXIII, - 1986. - №6. - С.435...438.
18. Старцева Л.Т. Исследование влияния влаги на молекулярную подвижность, структуру и вязкоупругие свойства некоторых двухкомпонентных полимерных систем. - Автореф. дисс....к. ф.-м.н.- Ташкент, 1983. - 16 с.
19. Frisch H.L. Sorption and transport in glassy polymers. A review//Pol. eng. and sci.,1980,-vol. 20,-Nr 1,-p. 2...13.
20. Loos A.S., Springer G.S. Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and humid air//J. compos. Mat.,-1979,-vol. 13,-p. 131...147.
21. Menges G., Gitschner H.-W. Sorption behaviour of glass-fibre reinforced composites and the influence of the diffusion media on deformation and failure behaviour// ICCM 3,-vol. 1,-p. 25...48.
22. MC Kague E.L., Reynolds J.D., Halkias J.E. Swelling and glass transition relations in epoxy matrix material in humid environments.//J. of appl. pol. sci.,-1978,-vol. 22, p. 1643...1654.

23. Delasi R., Whiteside J.B. Effect of moisture on epoxy resins and composites //Advanced composite materials-environmental effects. ASTM STP 658,/Ed. Vinson J.R.,-1978,-p.2...20.
24. MC Kague L. Environmental synergism and simulation in resin matrix composites//Advanced composite materials-environmentals effects./Ed.Vinson J.R.,-ASTM STP,-1978,- p. 193...204.
25. Лыков А.В. Тепломассообмен. Справочник.-М.,1978. - 480 с.
26. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов.-М.,1967.-544 с.
27. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. - М., 1974.- 942 с.
28. Степанов Р.Д., Шленский О.Ф. Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. - М., 1981. -136 с.
29. Котляр Я.М., Совершенный В.Д., Стриженов Д.С. Методы и задачи тепломассообмена. - М., 1987. - 320 с.
30. Максимов Р.Д. Прогнозирование долговременного сопротивления полимерных материалов //Механика композитных материалов.- 1984. - №3. - С.514...527.
31. Shen C.H., Springer G.S. Moisture Absorption and desorption of composite materials//J. of comp. mater.,-1976,- vol. 10,-p. 2...20.
32. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. - М.,1948_- 504 с.
33. Crank J.,The mathematics of diffusion.-Oxford, 1956,-348 p.
34. Pritchard G., Speake S.D. The use of water absorption kinetic data to predict laminate property changes//Composites,-1987,- vol. 18,-Nr. 3,-p. 227...232.

35. Misra A., David D.J., Snelgrove J.A., Matis G. Clustering of absorbed water in amorphous polymer systems.//J. of appl. pol. sci., -1986, -vol. 31, -p. 2387...2398.
36. Вода в полимерах /Под ред. Роулэнд С. - М., 1984. - 555 с.
37. Гойхман В.Д., Чеперигина Р.А., Буряченко И.А., Митрохина Т.А., Жуков В.Н. Влагоперенос в конструкционных композиционных материалах //Пластмассы. -1982. -№3. - С.23...25.
38. Weitsman J. Coupled damage and moisture transport in fibre-reinforced, polymeric composites.//Int. J. of solids structures, -1987, -vol. 23, -Nr 7, -p. 1003...1025.
39. Sandorff P.E., Tajima Y.A. A practical method for determining moisture distribution, solubility and diffusivity in composite laminates.//Sampe quarterly, -jan 1979, -vol. Nr 10, p. 21...28.
40. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. - М.; Химия, 1983. - 264 с.
41. Bonniau P., Bunsell A.P. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites.//J. of composite materials, -vol. Nr 15, -1981, -p. 272...293.
42. Gupta V.B., Drzal L.T., Rich M.J. The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin systems.//J. of appl. pol. sci., -vol. 30, -1985, -p. 4467...4493.
43. Carter H.G., Kibler K.G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins.//J. of comp. mater., 1978, -vol. 12, -Nr 4, -p. 118...130.

44. Гаранина С.Л., Шуль Г.С., Лебедев Л.Б. Влияние воды на свойства органопластиков //Механика композитных материалов.-1984.- № 4. - С.652...656.
45. Lo S.Y., Hahn H.T., Chiao T.T. Swelling of kevlar 49/epoxy and B2-glass/epoxy composites//ICCM-IV, -1982, -vol. 2, -p. 987...1000.
46. Vrentas J.S., Duda J.L. A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers//J. of appl. pol. sci., -1978, -vol. 22, -p. 2325... 2339.
47. Vrentas J.S., Duda J.L. Diffusion of small molecules in amorphous polymers//Macromolecules, -1976, -vol. 9, -Nr 5, p. 785...790.
48. Whitney J.M. Moisture diffusion in fiber reinforced composites.//ICCM 2, -1978, -p. 1584...1601.
49. Denimille B., Thoris J., Mailfert R., Bunsell A.R. Hydrothermal ageing of an unidirectional glass-fibre epoxy composite during water immersion//ICCM 3, -vol. 1, -p. 597... 612.
50. Маккэгуэ Е.Рейнольдс Д., Халкиас Д. Диффузия влаги в пластмассах, армированных нитями //Труды американского общества инженеров-механиков.-Сер.Д., 1976.-Т.98.-№1.- С.104...107.
51. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. - М., 1964. - 488 с.
52. Ito Eiko, Kobayashi Yasuji. Changes in physical properties of polycarbonate by absorbed water.//J. appl. polym. sci., 1978, -vol. 22, -Nr 4, -p. 1143...1149.
53. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов.Т.3. Методы исследования неметаллических материалов /Под ред.А.Т.Туманов.-М., 1973. - 284 с.

54. Михайлов М.М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. - Л., 1960. - 124 с.
55. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М., 1974. - 270 с.
56. Douglass D. A., Weitzman Y. Stress due to environmental conditioning of cross-ply graphite/epoxy laminates. // ICCM 3, vol. I, - p. 529...542.
57. Some anomalies associated with moisture diffusion in epoxy matrices composite materials. / Whitney J.M., Browning C.E. // Adv. comp. mater.-environmental effects., - ASTM STP 658, - 1978, - p. 43...60.
58. Loos A.C., Springer G.S., Sandegs B.A., Tung R.W. Moisture Absorption of polyester-E glass composites. // J. of comp. mater., 1980, - vol. 14, - Nr 4, - p. 142...154.
59. Михайлов М.М., Тарасова М.П. Динамический сорбционный метод определения коэффициента^В диффузии, влагопроницаемости и растворимости // ЖТФ. - 1954. - XXIV. - Вып. II. - С. 1957...1965.
60. Юрьев С.В., Луцник В.В. О методе определения коэффициента диффузии среды в полимерные материалы // Физико-химическая механика материалов. - 1974. - Т. 10. - № 1. - С. 54...57.
61. Журков С.Н., Рыскин Г.Я. Исследование диффузии в полимерах // ЖТФ. - 1954. - Т. XXIV. - Вып. 5. - С. 797...810.
62. Титорский И.А., Юровская И.С., Гришин Б.С. Исследование растворения и диффузии веществ с высокой растворимостью в эластомерах // Высокомолекулярные соединения. Краткие сообщения. - 1979. - В. 21. - № 1. - С. 25...30.
63. Сарсер Г.И. Определение степени равновесного набухания по кинетическим параметрам сорбции // Физико-химическая механика материалов. - 1981. - № 2. - С. 120...122.

64. Колеватов Ю.А., Цыгельный И.М. Приближенный метод оценки коэффициента диффузии жидких сред в полимерные материалы для случая малых значений критерия Фурье // Физико-химическая механика материалов. - 1975. - №3. - С.98...102.
65. Apicella A., Nicolais L., Astarita G., Drioli E. Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resin//Polymer,-1979,-vol. 20, Nr 9,-p. 1143...1148.
66. Woo M., Pigott M.R. Water absorption of resins and composites: I. Epoxy homopolymers and copolymers.//J. of compos.technology & research,-1987,-vol. 9,-Nr 3, -p. 101...107.
67. Chen S.P., Edin J.A.D. Fickian diffusion of alkanes through glassy polymers . Effects of temperature, diffusant size and polymer structure//Pol. eng. and sci.,-1980,-vol. 20,-Nr 1, p. 40...50.
68. Springer G.S. Moisture and temperature induced degradation of graphite epoxy composites./ In environmental effects in composite materials. Vol. 2,-1984, Lancaster, 438, -p. 6...19.
69. Miller R.K. Multi-material model moisture analysis for steady state boundary conditions./Environmental effects on composite materials, vol. 2,-1984, Lancaster,-p. 162...169.
70. MC Kague E.L., Halkias J.E., Reynolds J.D. Moisture in composites. The effect of supersonic service on diffusion./J. of comp. mater.,-1975,-v. 9,-p. 2...9.
71. Adamson M.J. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials./J. of mater. sci.,-1980,-vol. 15.-Nr 7,-p. 1736...1745.

72. Gopalan R., Rao R.M.V.G.K., Murthly M.V.V., Dattaguru B.
Diffusion studies in advanced fibre hubrid composites// J.of reinforced plastics and composites.-1986.-vol 5.- Nr I.-p.51... 61.
73. Blikstad M. Fracture toughness of graphite composites. Linko- ping studies in science and technology//Dissertation.-Sweden.- 1985.
74. Гуртовник И.Г., Спортсмен В.Н. Стеклопластики радиотехническо- го назначения. - М.:Химия, 1987. - 160 с.
75. Мочалов В.П. Исследование влияний температурно-влажностных условий окружающей среды на ползучесть некоторых полимерных материалов - Дисс. ... к.т.н.. - Рига, ИМП. - 1980. - 168 с.
76. Чалых А.Е., Белокурова А.И., Соловьева Г.Ю. Сорбция и диффузия воды в эпоксидных композициях // Известия вузов. Химия и хи- мическая технология. - 1984. № Вып,9. - С.1074...1078.
77. Муравьева Л.П., Семенова Н.О., Игонин Г.С., Самойлова Л.П., Кон- стантинов В.В. Метод прогнозирования влагозащищенности изде- лий в контейнерах из композитных материалов //Старение поли- мерных материалов и изделий. - Якутск.-1986. - С.126...131.
78. Crossman F.W., Wang A.S.D. Stress field induced by transient moisture sorption in finite-width composite laminates// J.of comp. mater.- 1978.-vol.12.-Nr1.-p.2...18.
79. Lee B.L., Lewis R.W., Sacher R.E. Environmental effects on the mechanical properties of glass fibre/epoxy resin compo- sites// ICCM 2.-1978.-p.1560...1583.
80. Wang A.S.D., Crossman E.W. Some new results on edge effects in symmetric composite laminates//J. of composite materials.- vol.II.-1977.-p.92.

81. Adams D.F., Miller A.K. Hydrothermal microstresses in a unidirectional composite exhibiting inelastic material behavior// J. of composite materials.-vol.II.-1977.- p.284...299.
82. Doxee L.E., Lee W.J., Springer G.S., Chang S.S. Temperature and moisture induced deformations in composite sandwich panels//J.of reinforced plastics and composites.- vol.4,-1985,- p. 326...353.
83. Cairns D.S., Adams D.F. Moisture and thermal expansion properties of unidirectional composite materials and the epoxy matrix//In environmental effects in composite materials.- vol 25.-Ed.Springer G.S.-1984.-Lancaster.-438 p.-p.300...316-
84. Bair H.E., Johnson G.E., Merriweather R. Water sorption of PK and its effect on the polymers dielectric behaviour// J. of appl. physics.- 1978.-vol.49.- Nr 10.-p.4976...4984.
85. Barton J.M. Effect of absorbed water on the thermal relaxation of biaxially stretched crosslinked poly (methyl methacrylate)//Polymer .-1979.-vol.20.-Nr 8.-p.1018...1024.
86. Reimschuessel H.K. Relationship on the effect of water on glass transition temperature and youngs modulus of nylon-6 // J.of pol. sci., Pol. chem. ed.-1978.-vol.16.-p.1229...1236.
87. Kettle G.J. Variation of the glass transition temperature of nylon-6 with changing water content//Polymer.-1977, vol. 18.-Nr 7.- p.742...743.
88. Carter H.G. Kibler K.G. Entropy model for glass transition in wet resins and composites//J.of comp. mater.-1877.-vol. II.-p.265...275.

89. Browning C.E. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments// ICCM 2. - 1978. - p.1527...1543.
90. Старцев О.В., Перепечко И.И., Старцева Т.Л., Машинская Г.П. Структурные изменения в пластифицированном сетчатом аморфном полимере // ВМС. - Сер.Б. - Т.ХХУ. - №6. - С.457...461.
91. Перепечко И.И., Старцева Л.Т. О роли диффузии в процессе пластификации полимеров // ДАН СССР. - 1982. - Т.263. - №3. - С.641...643.
92. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Прядко А.Ф., Слесаренко Т.П., и др. Механизм влияния воды на свойства эпоксиполимеров // Пластмассы. - 1985, - № II. - С.29...31.
93. Morgan R.J., O'Neal J.E., Fanter D.L. The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies//J. of mater. sci. - 1980. - vol. 15. - Nr3. - p.751...764.
94. Antoon M.K., Koenig J.L. Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass-reinforced composites// J. of pol. sci., pol. phys. ed. - 1981. - vol. 19. - p.197, ..212.
95. Abeysinghe H.P., Edwards W., Pritchard G., Swampillai G.J. Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions//Polymer. - 1982. - vol. 23. - NrII. - p.1785...1791.
96. Allred R.E., Roylance D.K. Transverse moisture sensitivity of aramid epoxy composites//J. of material sci. - 1983. - vol. 18. - p.652...656.
97. Нарисава Н. Прочность полимерных материалов. - М., 1987. - 400с.

98. Разрушение конструкций из композитных материалов /Под ред. В.П.Тамужа, В.Д.Протасова. - Рига, Зинатне, 1986. - 264 с.
99. Соколов Е.А. Деформационные и прочностные свойства высокопрочных органопластиков. - Дисс. ... к.т.н. - Рига, ИМП, 1980. - 156 с.
100. Максимов Р.Д., Плуме Э.З. Ползучесть однонаправленно армированных полимерных композитов // Механика композитных материалов. - 1984. - №2. - С. 215...223.
101. Shen C.H., Springer G.S, Environmental effects on the elastic moduli of composite materials//J.of comp,mater.- 1977.-vol.II.-p.250...264.
102. Jones C.J., Dikson R.F., Adam T., Reiter H., Harris B. Environmental fatigue of reinforced plastics//Composites.-vol. 14.-№3.-1983.-p.288...293.
103. Попова М.Б., Степанов Р.Д., Шленский О.Ф. Влияние диффузии жидкости на жесткость образцов полиформальдегида при изгибе. //Механика полимеров. - 1974. №6.- С. 1124...1127.
104. Старцев О.В., Перепечко И.И. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита. I. Влияние типа армирующего наполнителя //Механика композитных материалов. - 1984. - №2. - С.387...391.
105. Василенко А.Г., Лущик В.В., Урбанский С.В. Механические характеристики эпоксидных полимеров при воздействии жидких сред //Хим. механика материалов. - 1980. - Т.16. - №3. - С.116...117.
106. Старцев О.В., Мелетов В.П., Перов Б.В., Машинская Г.П. Исследование механизма старения органотекстолита в субтропическом климате //Механика композитных материалов. - 1986. - №3. - С. 462...467.

107. Старцева Л.Т., Перепечко И.И., Машинская Г.П., Аверкина Н.К.,
Мультиплетные пики механических потерь в главной релаксаци-
онной области органопластика, пластифицированного влагой
//Механика композитных материалов.-1981. -№6. -С.1117...1120.
108. Старцев О.В., Машинская Г.П., Ярцев В.А. Молекулярная подвиж-
ность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице компози-
та. 2. Эффекты старения во влажном субтропическом климате
//Механика композитных материалов.-1984. - №4. - С.593...597.
109. Старцева Л.Т., Перепечко И.И. Вязкоупругие свойства и струк-
тура системы полимерный композит - вода //Механика композит-
ных материалов, - 1984. - №1. - С.145...148.
110. Phillips D.C., Scott J.M., Buckley N. The effects of mois-
ture on the shear fatigue of fibre composites//ICCM 2.-
1978.-p.15444...1559.
111. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров при воздейст-
вии жидких сред. - Киев, 1975. - 208 с.
112. Махмутов И.М., Соколовский С.В., Сорина Т.Г., Суворова Ю.В.
Влияние влаги и предварительного нагружения на прочность
композитов с полимерной матрицей при одноосном растяжении.-
Машиноведение, - 1985. - № 5. С.62...66.
113. Shen C.H., Springer G.S. Effect of moisture and temperature
on tensile strength of composite materials//J. of comp.
mater.-1977.-vol.11.-p.2...16.
114. Goudrin C., Kevlar and kevlar reinforced composites materials
ageing under various environments// ICCM 3.- vol. I.-
p. 497...513.

115. Verpoest I., Springer G.S. Effects of moisture on the compressive and interlaminar shear strengths of aramid-epoxy composites// J. of reinforced plastics and composites.-1988.-vol.7.-p.23...32.
116. Mazor A., Brontman L.J., Eckstein B.H. Effect of long-term water exposure on properties of carbon and graphite fiber reinforced epoxies//Pol.eng.and sci., 1978.-vol.18.-Nr5.-p.341...349.
117. Lundemo C.Y., Thor S.E. Influence of environmental cycling on the mechanical properties of composite materials//J. of comp. mater.-1977.-vol.-11.-p.276.
118. Олдырев П.П. Влияние влаги на многоцикловую усталость армированных пластиков //Механика композитных материалов. - 1983. - №3. - С.446...456.
119. Алмазов В.Е. Прогнозирование долговечности слоистых композитов с гидрофильными и гидрофобными слоями //Механика композитных материалов. - 1981. - №1. - С.158...160.
120. MC Cormick F.C. Moisture effects upon the dimensional stability of an s-glass/epoxy composite//Pol.eng.and sci.-1979.-vol.19.-Nr5.-p.359...364.
121. Curtis P.T., Moore B.B. The effect of environmental exposure on the fatigue behaviour of cfrp laminates//Composites.-vol.14.-Nr3.-1983.- p.294...300.
122. Bishop S.M. Effects of moisture on notch sensitivity of carbon fibre composites//Composites.- vol.14, Nr 3.-1983.- p.201...205.
123. Parker B.M. The effect of composite prebond moisture on adhesive-bonder CFRP-CFRP joints//Composites.- vol.14.-Nr 3.-1983.- p. 226...232.

124. Smith L.S.A., Chen C.C., Sauer J.A. The effect of water on the tensile yield of polystyrene//Polymer.-1982.-vol.23.-Nr10.-p.1540...1543.
125. Wang C.S., Wang A.S.D. Creep behavior of glass-epoxy composite laminates under hygrothermal conditions//ICCM 3.-vol. 1.- p. 569...583.
126. Панасюк В.Е., Делявский М.В., Бережницкий Л.Т. Ползучесть однонаправленных стеклопластиков под влиянием жидких сред и повышенных температур // Механика композитных материалов.- 1987. - №5. - С.910...914.
127. Махмутов И.М., Сорина Т.Г., Суворова Ю.В., Сургучева А.И. Разрушение композитов с учетом воздействия температуры и влаги // Механика композитных материалов. - №2. - С.245...250.
128. Уржумцев Ю.С., Максимов Р.Д. Прогностика деформативности полимерных материалов. - Рига: Зинатне, 1975. - 426 с.
129. Уржумцев Ю.С. Прогнозирование длительного сопротивления полимерных материалов. - М., 1984. - 224 с.
130. Александров А.С. Кручение полимерных труб в жидких средах.- Автореф. ... к.т.н. - Софийский высший химико-технологический институт. - София, 1982.
131. Леонов А.П., Степанов Р.Д., Шленский О.Ф., Буйделко Б.Н. Влияние жидких сред на ползучесть при растяжении некоторых полимерных материалов //Пластические массы. - 1975. - № 3. - С.61...62.
132. Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H. Relationship between hydrogen bonding bound water in polyhydroxystyrene derivatives// Polymer.-1983.-vol.24.-Nr 7.-p.871...877.

133. Уэдландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. - 523 с.
134. Перепечко И.И., Старцева Л.Т. Вязкоупругое поведение и релаксационные процессы в системе полимерный композит - вода. - ВМС, 1982. - Т.14, А. - №12. - С.2616...2620.
135. Вода в пищевых продуктах. - М., 1980. - 376 с.
136. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. - Киев, 1988. - 202 с.
137. Carles J.E., Scallan A.M. The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by N M R spectroscopy//J. of appl polym. sci. - 1973. - vol.17. - Nr6. - p.1855...1865.
138. Богданова Н.П., Бузанов Г.Б., Усов Н.Н., Плотников О.В. Изучение взаимодействия волокнистых материалов с водой методом ЯМР¹Н высокого разрешения // Исследование и оптимизация процессов текстильной технологии. - Рига, 1986. - С. 41...47.
139. Манк В.В., Куриленко О.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионнообменных смолах методом ЯМР. - Киев, 1976. - 80 с.
140. Карслоу Х.С. Теория теплопроводности. - М.-Л., 1947. - 288 с.
141. Жаблон К., Симон Ж.-К. Применение ЭВМ для численного моделирования в физике. - М., 1983. - 236 с.
142. Самарский А.А. Теория разностных схем. - М., 1977. - 656 с.
143. Гандельсман М.И., Матвиенко Р.В., Будтов В.И. Диффузия в пористых деформируемых полимерных средах //Высокомолекулярные соединения. -1987. - А XXIX. - №6. - С.1212...1218.
144. Kasturiarachi K.A., Pritchard G. Water absorption glass/ epoxy laminates under bending stresses// Composites. -vol. 14. -Nr3. -1983. -p.244...250.

- I45. Gillat O., Broutman L.J. Effect of an external stress on moisture diffusion and degradation in a graphite-reinforced epoxy laminates//Adv. comp. mater.-environmen.effects.-ASTM STP 658.-1978.-p.61...83.
- I46. Smith T.L., Adam R.E. Effect of tensile deformation on gas transport in glassy polymer films// Polymer.- vol.22.-Nr3.-1981.-p.299...305.
- I47. Neuman s., Marom G. Stress dependence of the coefficient of moisture diffusion in composite materials//Pol. compos.-vol.6.-1985.-Nr1.-p.9...12.
- I48. Janas V.F., MC Cullough R.L. Moisture absorption in unfilled and glass-filled, cross-linked polyester//Composites sci.-and technology.-1987.-vol.29.-p.293...315.
- I49. Грешников В.А., Драбат Ю.Б. Акустическая эмиссия. - М., 1976. - 272 с.
- I50. Kondo K., Taki T. Moisture diffusivity of unidirectional composites//Enviromental effects on composite materials.-vol.2.-1984.-Lancaster.-p.288...299.
- I51. Woo M., Pigott M.R. Water absorption of resins and composites:2.Diffusion in carbon and glass reinforced epoxies// J. of compos. technology & research.-1987.-vol.9.-Nr 4.-p. 162...166.
- I52. Никольский С.С. Диффузия и теплопередача в композитных и пористых телах. I. Феноменологические соотношения //Механика композитных материалов. - 1985. - № 4. - С.715...722.
- I53. Никольский С.С. Диффузия и теплопередача в композитных и пористых телах. 2. Практические формулы //Механика композитных материалов. - 1985. - №5. - С.801...809.

154. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. - М.: Мир, 1982. - 334 с.
155. Chamis C.C. Simplified composite micromechanics equations for hygral, thermal and mechanical properties//Sampe, quarterly, april.-1984.-p.14...23.
156. Ван Фо Фы Г.А. Теплопроводность армированных сред. //Механика полимеров. - 1968. - №4. - С.749...751.
157. Godol W., Furmanski P. Some investigations of effective thermal conductivity of unidirectional fibre reinforced composites// In environmental effects in composite materials., ED.Springer G.S.- Lancaster.-1984.-p.438.-p.261...270.
158. Verpoest I., Springer G.S. Moisture absorption characteristics of aramid-epoxy composites//J.of reinforced plastics and composites.-1988.-vol.7.-p.2...22.
159. Springer G.S. Moisture content of composites under transient conditions//J. of comp. mater.-1977.-vol.II.-p. 107...122.
160. Springer G.S. Numerical procedires for the solution of one dimensional fickian diffusion problems// Environmental effects on composite materials.-vol.I.-p.166...199.
161. Губкин Л.Н., Электреты. - М., 1961. - 142 с.
162. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. - М., 1976. - 224 с.
163. Электреты //Под ред. Г.М.Сесслер. - М., 1983. - 486 с.
164. Chang T.D. Carr S.H. Brittain J.O. Studies of epoxy resin systems: part.A: A study of the origins of the secondary relaxations of epoxy resins by thermally stimulated depolarization//Polym. eng.and sci .-1982.-22.-Nr18.-p.1205...1212.

- I65. Chang T.D., Carr S.H., Brittain J.O. Studies of epoxy resin systems: Part B: Effect of crosslinking on physical properties of an epoxy resin// Polymer eng. and sci.- 1982.- 22, Nr18.-p.1213...1220.
- I66. Chang T.D., Carr S.H., Brittain J.O. Studies of epoxy resin systems: Part C: Effect of sub-tg aging on the physical properties of a fully cured epoxy resin//Polymer eng. and sci.- 1982.-22.-Nr.18.-p.1221...1227.
- I67. Chang T.D., Carr S.H., Brittain J.O. Studies of epoxy resin systems:Part D:Fracture toughness of an epoxy resins: study of the effect of crosslinking and sub-tg aging//Polymer eng. and sci.-1982.-22.-Nr18.-p.1228...1236.
- I68. Vandershueren J., Linkens A., Water-dependent relaxation in polymers.Study by the thermally stimulated current method//Macromolecules,-1978.-vol.II.-Nr.6.-p.1228...1233.
- I69. Pillai P.K.C., Malti Gioel, Surface charge and infrared absorption characteristics of polyethylene terephthalate electrets//J. appl. phys.,1973.-vol.44,Nr9.-p.3821...3824.
- I70. Барте́нев Г.Н., Зелене́в Ю.В. Курс физики полимеров. - М, 1976.- 288 с.
- I71. Курземниекс А.Х. Влияние влаги на структуру и свойства органических волокон //Механика композитных материалов. - 1980. - №5. - С.919...922.

- I72. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. - М.: Изд. АН СССР, 1963. - 372 с.
- I73. Курземниекс А.Х. Деформативные свойства структуры органических волокон на основе параполиамидов // Механика композитных материалов. - 1979. - №1. - С.10...14.
- I74. Курземниекс А.Х., Олдырев П.П., Тамуж В.П. Димитриенко И.П. Влияние структуры полигетероариленовых волокон на свойства органопластика // Механика композитных материалов. - 1981. - № 5. - С.918...921.
- I75. Латишенко В.А. Диагностика жесткости и прочности материалов. - Рига, :Зинатне, 1968. - 320 с.
- I76. Малмейстер А.А., Янсон Ю.О. Прогнозирование релаксационных свойств эпоксидного связующего ЭДГ-10 при сложном напряженном состоянии // Механика композитных материалов. - 1983. - № 5. - С.889...894.
- I77. Малмейстер А.К., Тамуж В.П., Тетерс Г.А. Сопротивление полимерных и композитных материалов. - Рига.:Зинатне, 1980. - 572 с.