

Darba rezultāti 2012. gadā

Latvijas Universitātes aģentūra
„Latvijas Universitātes Polimēru mehānikas institūts”
Eiropas Sociālā fonda projekts

„Cilvēkresursu piesaiste moderno kompozītmateriālu kompleksiem pētījumiem”

Īstenošanas laiks 2009.gadadecembris – 2012.gada novembris

Darbības programma „Cilvēkresursi un nodarbinātība”. Atbilstošā aktivitāte
1.1.1.2. „Cilvēkresursu piesaiste zinātnei”. Vienošanās
Nr.2009/0209/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/114



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Projekta īstenošana noslēdzas. Vienmēr, noslēdzot apjomīgu darbu, kā rezultātā tiek atrastas inovatīvas, noderīgas un mūsdienīgas lietas, rodas idejas un jauni mērķi tālākajam darbam.

Šī projekta lielākais ieguvums ir bijusi pieredze, ko projekts ir sniedzis ikvienam, kas tajā ir strādājis. Tikai savstarpēji sadarbojoties, radoši strādājot un atbalstot citus darbā, ir iespējams pozitīvs rezultāts. Projekta rezultātā Polimēru mehānikas institūtam ir izdevies paaugstināt tajā strādājošo cilvēku kapacitāti, kā arī piesaistīt jaunus pētniekus.

Tagad aicinu visus strādāt, nodrošinot projekta rezultātu ilgtspēju!

Projekta vadītājs

Dr.habil.sc.ing. Juris Jansons

Eiropas Sociālā fonda projekts „Cilvēkresursu piesaiste moderno kompozītmateriālu pētījumiem”

Projekta mērķis

Piesaistīt cilvēkresursus “Latvijas Universitātes Polimēru mehānikas institūta” moderno kompozītmateriālu kompleksu pētījumu veikšanai, radot moderno kompozītmateriālu projektēšanas, izgatavošanas un pielietošanas zinātnisko pamatu, kas ilgtspējīgi sekmēs uz inovācijām balstītu Latvijas tautsaimniecības attīstību.

Projekta aktivitātes

- Ar kompozītmateriāliem pastiprinātu celtniecības konstrukciju izpēte:
- Celulozes šķiedru un to kompozītmateriālu izpēte:
- Dispersi pildīto polimēru kompozītmateriālu īpašību izpēte.

Projekta rezultāti

- Izstrādāta laboratorijas metodika ar kompozītmateriāliem pastiprinātu būvkonstrukciju monitoringam.
- Izstrādāts ar kompozītmateriāliem pastiprināto būvkonstrukciju plaisu rašanās un attīstības modelis.
- Izveidots ar kompozītmateriāliem pastiprinātā betona modelis.
- Sistematizēta datu kopa par celulozes šķiedru un to kompozītmateriālu mehāniskajām īpašībām.
- Izstrādāti modeļi celulozes šķiedru un to kompozītu mehānisko īpašību aprakstam, prognozēšanai un optimizēšanai.
- Sistematizēta datu kopa par dispersi pildīto polimēru kompozītmateriālu mehāniskajam un fizikālajām īpašībām.

1. projekta aktivitāte.

Ar kompozītmateriāliem pastiprinātu celtniecības konstrukciju izpēte

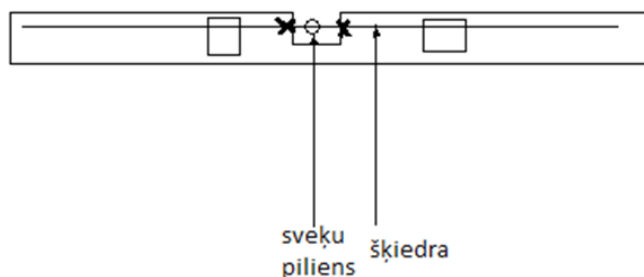
Projekta 1. aktivitāte ir ar kompozītmateriāliem pastiprinātu celtniecības konstrukciju izpēte. Aktivitātes vadītājs ir profesors, Dr. Hab. Ing. Vītauts Tamužs. Aktivitātes mērķis ir pētīt ar kompozītmateriāliem pastiprinātu celtniecības konstrukciju deformējamību, to sabrukšanas makro- un mikromehāniku.

Attīstoties infrastruktūrām, pasaulē arvien lielāku popularitāti gūst jautājums par celtniecības konstrukciju stiprināšanu. Plaši izmantots betona konstrukciju stiprināšanas veids ir stiegrošana, bet ne vienmēr tas ir efektīvs. Dažkārt nepieciešams stiprinājums no ārpuses, gadījumos, ja plaisas jau sākušas veidoties. Šādos gadījumos tiek izmantoti dažāda veida aptinumi un čaulas. Pasaulē plaši izmantotas tērauda čaulas kolonnu stiprināšanai, bet tām ir zināmi trūkumi – pakļautas korozijai, kā arī smagas, sarežģīti pārveidojamas un uzstādāmas. Risinājums šīm problēmām tiek meklēts aptinumus gatavojot no kompozītiem. Pētījumi šajā jomā īpaši plaši tiek veikti seismiski aktīvajās pasaules zonās, piemēram, Japānā. Līdz šim visvairāk aptinumu izgatavošanai izmantota oglekļa šķiedra, pateicoties tās augstajai stiprībai. Tomēr oglekļa šķiedrai ir trūkumi – maza stiepes deformācija un augstas izmaksas. Kā iespējamā alternatīva tiek apskatīta bazalta šķiedra, jo bazalta šķiedras cena ir ievērojami mazāka nekā oglekļa šķiedrai.

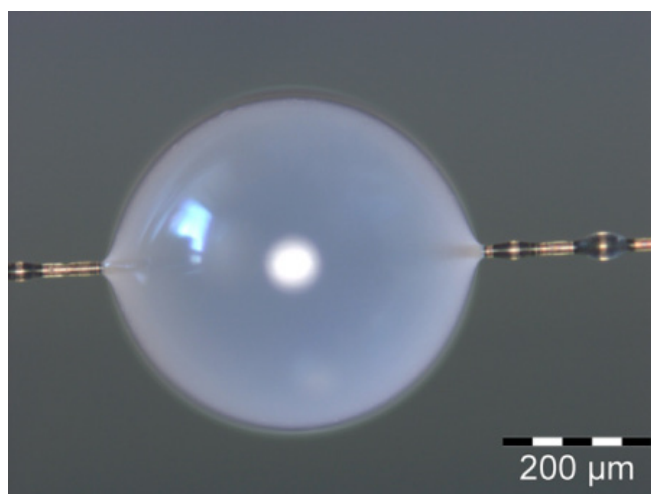
Aktuāla problēma aptinumu izgatavošanā ir to mehānisko īpašību noteikšana. Tās iespējams noteikt eksperimentāli, gatavojot kompozīta paraugus un mehāniski tos pārbaudot vai arī, zinot izmantoto šķiedru un matricas īpašības, prognozēt.

Saķeres noteikšana starp bazalta šķiedru un matricu kompozīta aptinumā

Lai prognozētu kompozītmateriālu stiprību, nepieciešams zināt, kāda ir saķere starp šķiedru un matricu (IFSS - *interfacial shear strength*). Lai to noteiktu, tika izgatavoti īpaši paraugi (1.attēls). Papīra rāmītī tika iestiprināta bazalta šķiedra, kas pie rāmja fiksēta ar līmlenti un pie rāmīša iegriezuma malām ar līmi. Pēc tam uz šķiedras tika uzlikts epoksīdsveķu D.E.R 331 piliens (tipiskais piliena izmērs ap 350mikrometriem). Pēc piliena sacietēšanas tikai veikti nepieciešamie mērījumi, izmantojot optisko mikroskopu – noteikts piliena diametrs un šķiedras diametrs. Tipisks sveķu piliens uz šķiedras ir parādīts 2.attēlā.



1.attēls. IFSS paraugs.

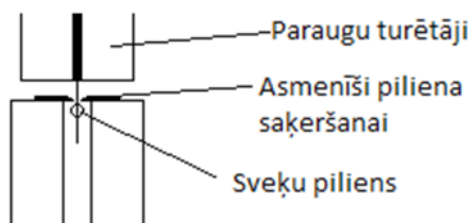


2.attēls. Sveķu piliens uz šķiedras.

Eksperimentālās pārbaudes tika veiktas pārbaudes iekārtā Zwick Roel 2.5., pārbaudes ātrums 0,5mm/min. Pārbaudes shēma redzama 3.attēlā. Pēc nepieciešamo izmēru noteikšanas katram paraugam tika noņemta liekā papīra rāmīša daļa. Paraugs tika iestiprināts augšējās parauga turētājos, ļaujot šķiedrai ar sveķu pilienu brīvi novietoties. Virs sveķu piliena abās pusēs piebīda pie apakšējiem parauga turētājiem piestiprinātus asmeņus tik tuvu, lai saķertu paraugu, bet lai nepārkniebtu šķiedru. Pārbaudes rezultātā noteikts maksimālais spēks, kas nepieciešams, lai sveķu piliens atrastos no šķiedras (gadījumi, kad piliens nolūzt, uzskatāmi par neveiksmīgiem un datu apstrādē netiek izmantoti). IFSS aprēķināšanai izmantota sekojoša formula:

$$t = \frac{F}{2prl}$$

F – pieliktais spēks, r – šķiedras rādiuss, l – sveķu piliena platums uz šķiedras.



3.attēls. Pārbaudes shēma.

IFSS pārbaudžu rezultātā noteikts, ka KVT1200TEX13E auklai $\tau=11.4\pm 3.1$ MPa, KVT4800TEX17E - $\tau=11.5\pm 3.4$ MPa.

Ar kompozītmateriāliem pastiprināto betona elementu plaisāšanas modelēšana

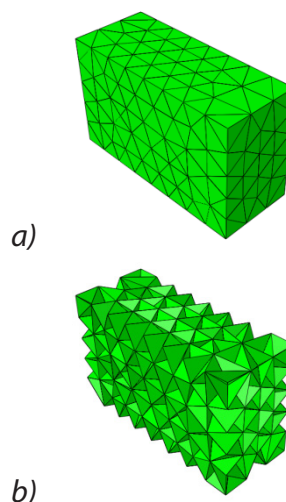
Betons ir trausls materiāls ar zemu stiepes stiprību. Betona nelineāro deformēšanos un betona konstrukciju sabrukumu izraisa plaisu rašanās un izplatīšanās. Plaisu izplatīšanās mehānisma analīze sarežģītas ģeometrijas un nevienmērīgas slogošanas gadījumā ir svarīga, lai varētu prognozēt betona konstrukciju nestspēju.

Plaisu izplatīšanās analīzei bieži tiek izmantotas skaitliskā metodes, piemēram, galīgo elementu metode (GEM). Ļoti populāri ir kohezīvo plaisu modeļi. Šādā modelī makroplaisa tiek ieviesta GEM, izmantojot kohezīvos interfeisa elementus (KIE). Šajā metodē tiek izmantota samērā komplicēta galīgo elementu režģa pārveidošanas procedūra, kura pastāvīgi maina režģi, plaisai izplatoties. Ja plaisas izplatīšanās ceļš nav iepriekš zināms, tad ir nepieciešams kāds plaisas pieaugšanas kritērijs, kas noteiktu kad un kura virzienā plaisa izplatīsies. Tas parasti ietver sevī sprieguma intensitātes koeficienta (SIK) aprēķinu plaisas galā. SIK aprēķina precizitāti nosaka režģa izmērs plaisas galā, vai, lai panāktu augstu precizitāti, ir jāizmanto tā saucamie singulārie elementi. Tas būtiski sarežģī režģa pārveidošanas procedūru. Ar modeļiem, kas izmanto režģa pārveidošanu, ir ārkārtīgi grūti modelēt plaisu sistēmu izplatīšanos, tāpēc šie modeļi pamatā tiek izmantoti, lai modelētu vienas vai dažu plaisu izplatīšanos.

Pēdējos gados plaisu izplatīšanās modelēšanai tiek izmantota paplašinātā galīgo elementu metode (PGEM). PGEM ievieš pārtraukumus tieši galīgajos elementos. Plaisas izplatīšanās notiek neatkarīgi no galīgo elementu izveidojuma, tāpēc režģa pārveidošanas procedūra nav nepieciešama. PGEM metodei ir nepieciešams, lai plaisas galos būtu maza izmēra režģis kā tradicionālai GEM, kas ar augstu precizitāti ļautu aprēķināt SIK, jo SIK tiek izmantots plaisas pieauguma kritērijam. Tas nozīmē, ka gadījumā, ja plaisas izplatīšanās ceļi iepriekš nav zināmi, ir nepieciešams maza izmēra sākotnējais galīgo elementu režģis, kas būtiski palīdzina skaitliskajiem aprēķiniem nepieciešamos resursus.

Lielākoties skaitliskie plaisu izplatīšanās modeļi ir ieviesti, izmantojot pašu modeļu autoru radītas specializētas datorprogrammas, kuras praksē būtu grūti izmantot. Universālās komerciālās GEM datorprogrammas (ABAQUS, ANSYS) nav spējīgas modelēt komplicētu plaisu izplatīšanos bez lietotāja veiktām izmaiņām.

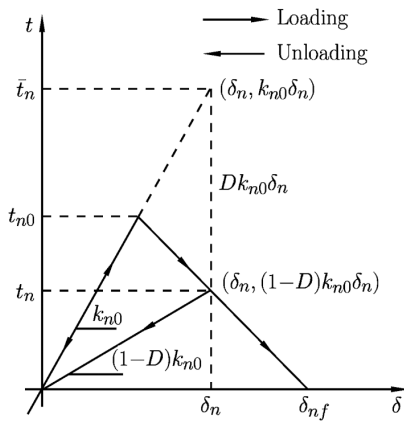
Šīs aktivitātes ietvarā tika izstrādāts praktisks GEM modelis, kas ļauj modelēt sarežģītu plaisu izplatīšanos tādos trauslos materiālos kā, piemēram, betons. Modelis izmantoto ABAQUS datorprogrammā atrodamos KIE. Lai modelētu stohastisko plaisu augšanas procesu, kohezīvie elementi tiek ieviesti starp katriem diviem parastajiem galīgajiem elementiem (4.attēls). Lielākās grūtības sagādā galīgo elementu režģa ģenerācija, jo komerciālajās GEM paketēs nav iespējas automātiski ģenerēt šāda tipa režģi. Komerciālā GEM pakete ABAQUS tiek izmantota, lai ģenerētu sākotnējo galīgo elementu režģi, kurš pēc tam tiek modificēts, izmantojot aktivitātes ietvarā izstrādātu speciālu datorprogrammu.



4.attēls. a) sākotnējais galīgo elementu režģis, b) KIE, kas ieviesti starp parastajiem galīgajiem elementiem.

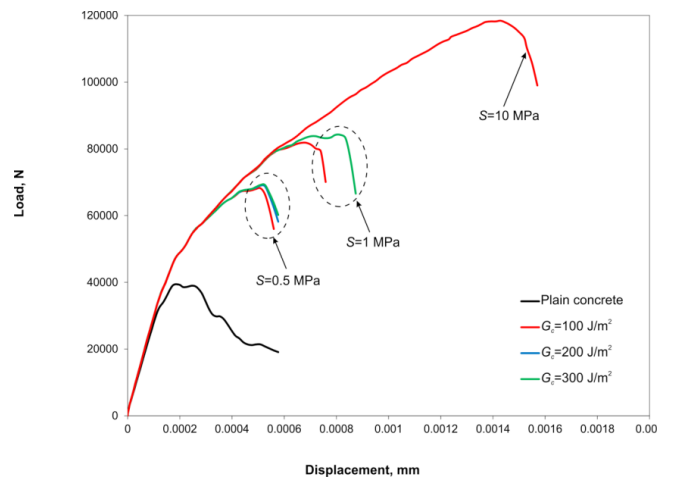
Kohezīvajā plaisu modelī pieņem, ka reālās plaisas galā eksistē procesa zona, kurā norisinās enerģijas disipācija plaisāšanas rezultātā. Procesā zonā uz plaisas virsmām darbojas normālie spriegumi t_n un bīdes spriegumi t_s . Att. 5. ir parādīta sakarība starp normālajiem spriegumiem t_n un plaisas atvērumu δ_n . Tāda pati sakarība tiek definēta starp bīdes spriegumiem t_s un plaisas virsmas punktu nobīdi δ_s . KIE īpašības tiek definētas, izmantojot šo sakarību. Lai modelētu sākotnējo, nesaplaisājošo materiālu, tiek pieņemta lineāra sakarība starp spriegumiem un pārvietojumiem. Kad rodas un sāk izplatīties plaisa, spriegumi sāk lineāri samazināties. Sākotnējam stiepes stingumam (k_{10}) un bīdes stingumam (k_{s0}) ir jābūt pietiekami augstam, lai reprezentētu nesaplaisājošu materiālu, bet ne tik augstam, lai izraisītu konverģences problēmas. Šo parametru vērtības nosaka

mēģinājumu un kļūdu ceļā. Laukums G_c , ko ierobežo līkne 5.attēlā, ir vienāds ar enerģijas atbrīvošanās ātrumu plaisai izplatoties, kas ir materiālu raksturojošs lielums.

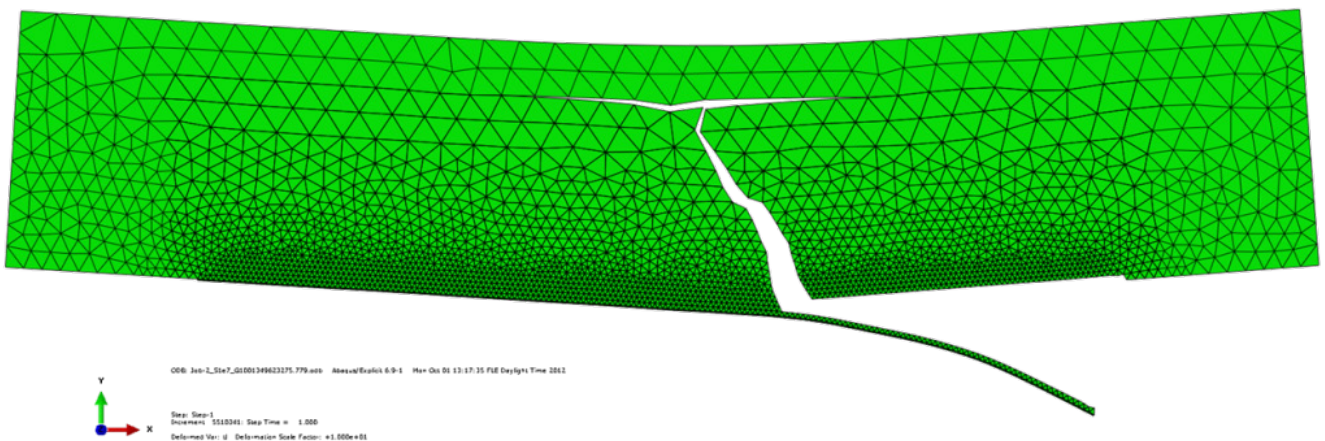


5.attēls. Sakarība starp spriegumu un plaisas atvērumu, kas tiek izmantota kohezīvo elementu īpašību definīcijai.

Piestiprinot šķiedru kompozīta loksnes sijas stieptajā zonā, var ievērojami uzlabot sijas lieces stiprību. Pastiprinātas sijas plaisāšanas pētīšanai tika izmantota četru punktu lieces slodze. Šādi pastiprināta sija sabrūk pastiprinājuma atslāņošanās rezultātā, kuru nosaka kompozīta/betona interfeisa bīdes stiprība S . Tika analizētas 6 dažādas parametru konfigurācijas, kas atšķiras ar dažādām S un betona G_c vērtībām. Iegūtās slodze-izliece līknes ir parādītas 6.attēlā. Redzams, ka G_c minimāli ietekmē maksimālo slodzi. Palielinot kompozīta/betona interfeisa bīdes stiprību, būtiski pieaug maksimālā slodze. Tipisks modelēšanas rezultātā iegūtais plaisu izvietojums ir parādīts 7.attēlā.



6.attēls. Visu konfigurāciju slodze-izliece līknes.



7.attēls. Plaisu izvietojuma piemērs.

2.projekta aktivitāte.

Celulozes šķiedru un to kompozītmateriālu izpēte.

Projekta 2.aktivitāte ir celulozes šķiedru un to kompozītmateriālu izpēte. Aktivitātes vadītājs – Dr.Sc.Ing. Jānis Andersons. Galvenie pētījumi tiek veikti ar dabīgas izcelsmes celulozes šķidrām – linu šķidrām.

Adhēzija

Viena no būtiskākajām dabīgo šķiedru kompozītmateriālu problēmām ir nepietiekama adhēzija starp šķidrām un tās saistošajiem sveķiem jeb matricu. Šī saķere visbiežāk tiek raksturota ar starpvirsmu bīdes stiprību. Tas ir svarīgs faktors, kas būtiski ietekmē materiālu īpašības. Ir izstrādātas dažādas metodes šī parametra noteikšanai. Tomēr ne visas no tām iespējams pielietot dabīgo šķiedru kompozītmateriāliem. Lielākā daļa eksperimentālo metožu izmanto vienšķiedras kompozītmateriālu paraugus. Kompozītu pārbaudes uzskatāmas par piemērotākām, jo tajās kontaktvirsmas slogošana tiek veikta reālistiskāk.

Bojera un Badera izstrādātā metode izmanto reālu īsšķiedras kompozītu stiepes testu sprieguma – deformācijas līknes. Mūsu darbā šī metode tiek izmantota kritiskā bīdes sprieguma starp linu šķiedru un polipropilēna matricu un šķiedru orientācijas koeficienta noteikšanai linu īsšķiedras kompozītmateriālā. Darba rezultātā tika noteikta kritiskā bīdes sprieguma atkarība no armējuma koeficienta un tika noskaidrots, kā polipropilēna matricas piedevas adhēzijas uzlabošanai ietekmē šo parametru.

Projekta gaitā tika izstrādāta arī kāda cita metode starpvirsmu bīdes stiprības novērtēšanai, kas īpaši piemērota dabīgo šķiedru kompozītmateriāliem. Starpvirsmu bīdes stiprību iespējams novērtēt, analizējot pārtrūkušo un no matricas izrauto šķiedru galu garuma sadalījumu. Minētā metode veiksmīgi pielāgota lietojumam šķidrām ar modificēto Veibula stiprības sadalījumu. Tas pielietots linu/vinilestera un linu/Tribest kompozītu starpvirsmu bīdes stiprības novērtēšanai. Iegūtā vērtība ir zemāka nekā šķiedras fragmentācijas testā noteiktā. Tas izskaidrojams ar nepietiekamu šķiedru kūļu impregnēšanu un vāju elementāršķiedru savstarpējo adhēziju. Iegūtie adhēzijas parametri vinilestera un Tribest kompozītiem ir līdzīgi, kas nozīmē, ka matricas ir savstarpēji aizvietojamās.

Īsšķiedru linu kompozīta nelinearitātes modelēšana

Līdz ar linu īsšķiedras kompozītu plašāku pielietojumu autobūvniecībā ir nepieciešamas metodes, kas ļauj prognozēt gan to lineāri elastīgās mehāniskās īpašības, gan arī materiāla deformēšanos, pārsniedzot linearitātes robežu. Nelineārā deformācija šāda veida kompozītmateriālos veidojas no matricas nelineārās deformācijas un linu šķiedru daļējas atslāņošanās no polimēru matricas. Linu īsšķiedras

kompozītmateriāla deformācija tiek modelēta, izmantojot orientāciju vidējošanas metodi, kā izejas datus lietojot vienības šūnas nelineārās deformācijas analītisku aprakstu, kam parametri tiek noteikti ar galīgo elementu modeļa palīdzību pie dažādiem slogošanas scenārijiem. Modelis tika lietots, lai prognozētu nelineārās deformācijas līknes linu īsšķiedru kompozītam ar polipropilēna matricu pie dažādiem armējuma koeficientiem.

Vienvirziena linu kompozītmateriālu mehāniskās īpašības

Lai arī linu un stikla šķiedru stingumi ir salīdzināmi, dabīgo šķiedru potenciālu reti izdodas realizēt tādēļ, ka tās ir īsas, un iegūtie kompozīti ir ar haotisku orientāciju. Tādēļ parasti tās tiek pievienotas dažādām plastmasām ar mērķi samazināt cenu un svaru, nevis būtiski uzlabot mehāniskās īpašības. Tomēr pēdējā laikā parādījušies jauni materiāli – linu šķiedru prepreģi, kuros impregnētas linu šķiedras ir labi orientētas vienā virzienā. Tie tiek plaši lietoti ar dažādu sintētisko šķiedru armējumu, taču dabīgo šķiedru vienvirziena prepreģi ir pēdējo gadu tehnoloģisks sasniegums. Tie ir daudzsoļi materiāli, jo ļauj veidot dabīgo šķiedru kompozītus ar optimālu armējuma konfigurāciju. Protams, ka šādu produktu cena pagaidām ir salīdzinoši augsta, tomēr visas citas linu šķiedru priekšrocības tajos tiek saglabātas.

Jebkuras sarežģītības slāņainu kompozītmateriālu objektu projektēšana balstās uz zināšanām par atsevišķa elementārā slāņa īpašībām. Tādēļ šis pētījuma daļas mērķis bija eksperimentāli noteikt vienvirziena linu šķiedru un epoksīda sveķu kompozīta stinguma un stiepes stiprības konstantes, kā arī sabrukšanas stīgrumu I, II un jauktā modā.

Pētītais materiāls bija vienvirziena linu šķiedru un epoksīda sveķu matricas kompozīts. Tas tika izgatavots no četriem vienā virzienā orientētiem vienvirziena preimpregnēta materiāla slāņiem, kas ražots LINEO (Beļģija). Cietināšana tika veikta 120°C temperatūrā pie 3 bāru spiediena, pielietojot arī vacuum-bag tehnoloģiju.

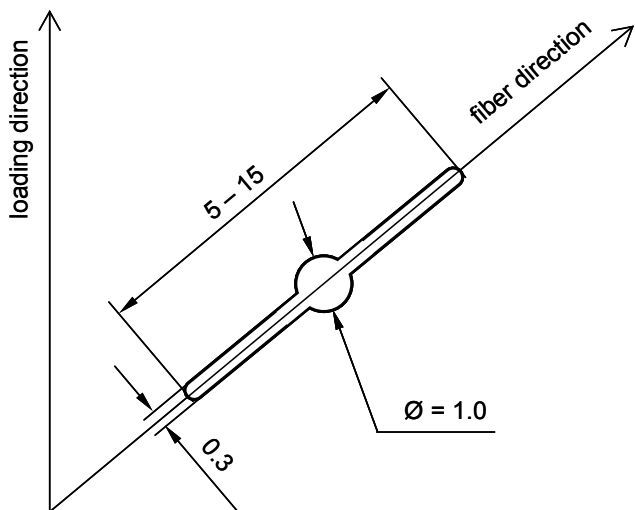
No iegūtās materiāla plāksnes dažādos virzienos attiecībā pret šķiedru virzienu tika izgriezti taisnstūra formas paraugi, kuru vidējais platums bija 18mm. Pavisam tika iegūti septiņu dažādu konfigurāciju paraugi: 0_{4'}, 15_{4'}, 30_{4'}, 45_{4'}, 60_{4'}, 75_{4'} un 90_{4'}. Paraugu malas tika pulētas, slodzei pakļautais parauga garums bija 100mm.

Trīs paraugi no katras orientācijas tika slogoti stiepē līdz pat sagrūšanai ar mērķi noteikt to stiprību, Junga moduli un Puasona koeficientu. Slogošanas ātrums bija 1.5 mm/min. Ar atbilstošiem ekstensometriem tika mērītas paraugu deformācijas gan garenvirzienā, gan šķērsvirzienā. Aprēķinātās stinguma konstantes plāknē vienvirziena materiālam dotas 1.tabulā. Indekss 1 apzīmē šķiedru virzienu, bet indkss 2 – virzienu perpendikulāri šķidrām. 1. tabulā doti arī stiprības dati.

1.tabula. FlaxPreg UD180 vienvirziena kompozīta stinguma un stiprības konstantes:

E_1	26.5 (1.0) GPa
E_2	2.6 (0.2) GPa
ν_{12}	0.35 (0.03)
G_{12}	1.3 GPa
s_1	283 (11) MPa
s_2	16.4 (0.7) MPa
s_{12}	14 MPa

Cita paraugu grupa tika pakļauta eksperimentiem, kuros tika noteikts to sabrukšanas stīgrums. Šiem paraugiem tika izveidots sprieguma koncentrators, jeb mākslīga plaisa. Vispirms parauga centrā tika izveidots neliels urbums, kurā pēc tam ievietots miniatūrs zāģītis. Tad tika veikta zāģēšana abos virzienos paralēli šķiedrām. Parauga shematiskais attēls ar šādi izveidotu iegriezumu parādīts 8.attēlā. Mākslīgās plaisas garums bija atkarīgs no šķiedru orientācijas attiecībā pret slogošanas virzienu, un tas mainījās robežās no 5mm 90_4 paraugam līdz 15mm 15_4 konfigurācijai. Arī visi šie iegrieztie paraugi tik slogoti līdz pat plaisas katastrofālai attīstībai, reģistrējot gan pielikto spēku, gan pārvietojumu, kura ātrums bija tāds pats kā monolītajiem stiepes paraugiem, 1,5 mm/min.



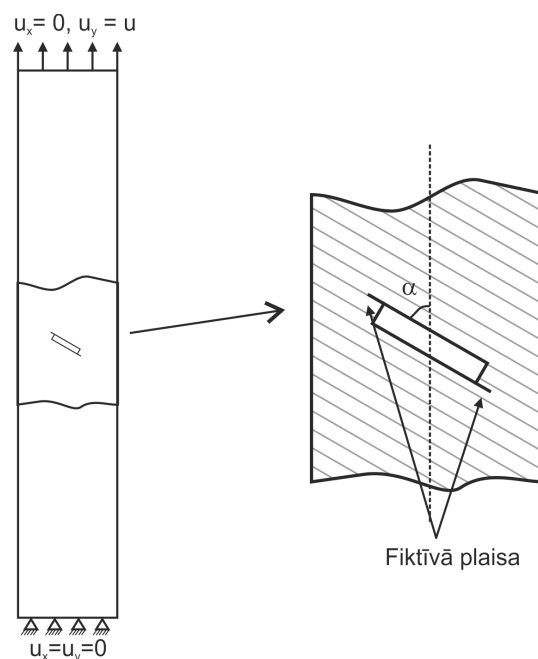
8.attēls. Parauga ar iegriezumu shematiskais attēls.

Slojot paraugus ar iegriezumu, kādā brīdī tiek sasniegta kritiskā sprieguma intensitāte, kas liek plīsumam nestabili izplatīties paralēli šķiedru virzienam, līdz paraugs sadalās divās daļās. Sabrukšanas stīgrums I modā viegli aprēķināms no 90_4 paraugiem, ar iegriezumu perpendikulāri slogošanas virzienam. Leņķī pret slogošanas virzienu iegrieztiem paraugiem plaisa arī attīstās paralēli šķiedrām, bet tas notiek pie jauktas I un II modas. Izmantojot atbilstošās sprieguma intensitātes koeficientu komponentes un

plaisāšanas kritēriju, var aprēķināt sabrukšanas stīgrumu pie tīras II modas.

Analītiskie risinājumi pieejami tikai bezgalīgai materiāla plāksnei. Paraugam ar ierobežotu platumu nepieciešama korekcija. Arī robežnosacījumi reālos paraugu satvērējos atšķiras no tiem, kas apskatīti klasiskajos uzdevumos un to risinājumos. Viens no veidiem, kā ņemt vērā abus minētos efektus sprieguma intensitātes koeficientu aprēķināšanā, ir pielietot galīgo elementu metodi.

Lai noteiktu līnu šķiedru kompozīta sabrukšanas stīgrumu I un II modai, tika izveidots 2D galīgo elementu modelis. Šim nolūkam tika izmantota galīgo elementu programmapakete ABAQUS. Modeļa izmēri atbilda paraugiem, kas tika izmantoti stiepes eksperimentos. Kompozīts tika modelēts kā transversāli izotropisks materiāls, un tā orientācija pret garenasi atbilda eksperimentālajiem paraugiem. Parauga vidū tika izveidots iegriezums, kas bija paralēls šķiedru virzienam, un izgriezuma galos tika novietotas fiktīvās plaisas ar garumu 1 mm (9.attēls). Modelis tika būvēts no kvadrātiskiem 2D elementiem CPS8, kas ļauj modelēt plakānu sprieguma stāvokli. Slogošana, tāpat kā eksperimentā, tika veikta ar pārvietojuma palīdzību parauga garenvirzienā, šķērsvirzienā parauga gali bija fiksēti. Sprieguma intensitātes koeficientu vērtības sabrukšanas brīdī K_I un K_{II} tika noteiktas fiktīvās plaisas galā, izmantojot ABAQUS iebūvētu funkciju, pie vidējā sprieguma paraugā, kas atbilda eksperimentāli noteiktajam sabrukšanas spriegumam. Šādā veidā tika apstrādāti visi testētie paraugi un iegūta K_I un K_{II} atkarība no izgriezuma orientācijas.



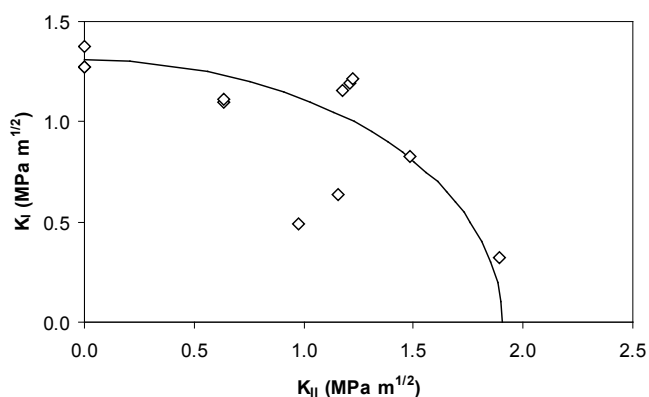
9.attēls. Modelis vienvirziena kompozīta sabrukšanas stīgruma noteikšanai

No eksperimentiem iegūtās un ar galīgo elementu metodi koriģētās sprieguma intensitātes koeficientu vērtības grafiski parādītas 10.attēlā. Aproximējot datu kopu ar kvadrātisku plaisāšanas kritēriju $(K_I/K_{Ic})^2 + (K_{II}/K_{IIc})^2 = 1$,

var iegūt materiāla sarukšanas stīgrumu tīrā II modā. Vidējā

stīgruma vērtība I modā ir $K_{Ic} = 1.3 \text{ MPa m}^{1/2}$. Kā redzams 3. attēlā, eksperimentālos datus var pieņemami aprakstīt ar II modas stīgruma vērtību $K_{IIc} = 1.9 \text{ MPa m}^{1/2}$.

stīgruma vērtība I modā ir $K_{Ic} = 1.3 \text{ MPa m}^{1/2}$. Kā redzams 3. attēlā, eksperimentālos datus var pieņemami aprakstīt ar II modas stīgruma vērtību $K_{IIc} = 1.9 \text{ MPa m}^{1/2}$.



10.attēls. Sprieguma intensitātes koeficienti I un II modā plaisas iniciācijas brīdī. Punkti ataino eksperimentālos datus, līkne – apromsimāciju.

Iegūtajiem rezultātiem ir praktiska nozīme, projektējot slāņainus kompozītus no šī materiāla specifiskiem pielietojumiem un sloģšanas nosacījumiem.

Publikācijas:

1. E. Spārniņš, B. Nyström, J. Andersons. Interfacial shear strength of flax fibers in thermoset resins evaluated via tensile tests of UD composites. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2012, Vol. 36, 39–43.
2. J. Modniks, E. Poriķe, J. Andersons, R. Joffe. Evaluation of the apparent interfacial shear strength in short-flax-fiber/PP composites. *Mechanics of Composite Materials*, 2012, Vol. 48, 571-578.
3. J. Andersons, E. Spārniņš, J. Modniks. Probabilistic strength modeling of flax-fabric-reinforced polymer composites. In: Proc. SMTDA2012 (2nd Stochastic Modeling Techniques and Data Analysis International Conference, 5 - 8 June 2012, Chania, Crete, Greece), p. 9-15.
4. J. Modniks, E. Poriķe, J. Andersons. Apparent IFSS in mis-oriented flax/PP composites: the effect of fiber volume fraction. In: Proc. of ECCM15 (European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June, 2012), 7 p.
5. E. Spārniņš, J. Modniks, J. Andersons. Experimental study of the mechanical properties of unidirectional flax fiber composite. In: Proc. of ICEM15 (15th International Conference on Experimental Mechanics, Porto, Portugal, 22-27 July, 2012), 7 p.

3.projekta aktivitāte.

Dispersi pildīto polimēru kompozītmateriālu īpašību izpēte.

Projekta 2.aktivitātes mērķis ir dispersi pildīto polimēru kompozītmateriālu izpēte. Aktivitātes vadītājs – Dr.Sc.Ing. Andrejs Aņiskevičs. Projekta 3. aktivitātes ietvaros paveiktie darbi 2012.gadā ir saistīti ar nanodaļiņām modificētu polimēru saistvielu fizikālo un mehānisko īpašību kompleksā izpēti. Vispārīgais mērķis bija noskaidrot nanodaļiņu ieguldījumu polimēru saistvielas īpašību izmaiņās un novērtēt to ievadīšanas efektivitāti dažādiem pielietojumiem.

Tika veikti vairāki uzdevumi, piemēram, izgatavot nanokompozītus, pielietojot efektīvas metodes nanodaļiņu disperģēšanai; izpētīt nanokompozītu, veidotu uz dažādu saistvielu bāzes un pildītu ar dažāda tipa nanodaļiņām, siltumfizikālās un siltuma vadāmības īpašības un kvantitatīvi novērtēt nanodaļiņu ieguldījumu polimēru siltumfizikālo raksturlielumu izmaiņās; izpētīt polimēru nanokompozītu mitruma un ūdens sorbcijas uzvedību un mitruma izplešanās kinētiku. Noteikt materiālu sorbcijas raksturlielumus un novērtēt nanodaļiņu ieguldījumu sorbcijas īpašību izmaiņās; izpētīt polimēru nanokompozītu mehāniskās īpašības stiepē, 3 punktu liecē statistiskā slogojumā, kā arī šļūdē. Novērtēt nanodaļiņu ietekmi un hidrotermiskās novecošanas iedarbību uz polimēru un nanokompozītu struktūru. Novērtēt nanodaļiņu ieguldījumu mehānisko īpašību izmaiņās; izpētīt polimēru nanokompozītu pildītu ar oglekļa nanodaļiņām, īpaši daudzsienu oglekļa nanocaurulītēm, elektriskās īpašības, mērot nanokompozītu elektrisko pretestību. Novērtēt tās izmaiņas atkarībā no daļiņu satura, deformācijas un paraugu glabāšanas „pirmsvēstures”.

Projekta trešajā gadā galvenokārt tika pētīti epoksīda sveķi LY556/T403 (Huntsman, Switzerland) pildīti ar oglekļa nanocaurulītēm (C150P, Bayer), oglekļa kvēpiem (Printex XE, Degussa), grafīta plāksnītēm (Ecophit GFG5, SGL-group) un Al_2O_3 (Sasol) nanodaļiņām dažādā koncentrācijā; epoksīda sveķi Li135/H137 (Momentive Specialty Chemicals, Germany) pildīti ar oglekļa nanocaurulītēm (C150P, Bayer) dažādā koncentrācijā un termoplastiskie Poly(ethylene)-co-Vinyl acetate polimēri - EVA420 un EVA450 (Dupont®) pildīti ar oglekļa nanocaurulītēm (C150P, Bayer).

2012. gadā ir izgatavoti nanokompozītu paraugi – epoksīda sveķi (LY556/T403, Huntsman) pildīti ar dažādām nanodaļiņām: oglekļa nanocaurulītes (0.3 un 0.5 wt.%), oglekļa kvēpi (0.3 un 0.5 wt.%), grafīta plāksnītes (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 un 1wt.%) un Al_2O_3 nanodaļiņas (2, 5 un 10wt.%). Kopā izgatavotas 13 paraugu sērijas, kas atšķiras ar daļiņu tipu un to koncentrāciju. Nanodaļiņu augsta dispersijas pakāpe tiek sasniegta, pielietojot 3-veltņu kalandru – vienu no efektīvākajām metodēm nanodaļiņu disperģijai termoreaktīvajos polimēros. Ir veikta epoksīda nanokompozītu siltumfizikālo īpašību izpēte ar kolorimetrijas (DSK) metodi. Noskaidrots, ka oglekļa nanodaļiņu piemaisīšana augsti izturīgos epok-

sīda sveķos ietekmē to stiklošanas temperatūru (T_g) un sacietēšanas dinamiku. Ievadot oglekļa nanodaļiņas polimērā, paātrinās tā sacietēšanas ātrums un nanokompozītiem piemīt zemākas īpatnējā siltuma vērtības. Stiklošanas temperatūras izmaiņas ir atkarīgas no daļiņu koncentrācijas: pie koncentrācijas līdz 0.5wt.% tā vērtība palielinās, taču tai palielinoties līdz 1 wt.% T_g samazinās, ko var izskaidrot ar zemāku dispersijas pakāpi.

Veikti epoksīda nanokompozītu siltuma vadāmības mērījumi. Iegūtas materiālu siltuma raksturlielumu – siltuma un temperatūras vadāmības koeficientu un siltumietilpības – atkarības no daļiņu veida un koncentrācijas. Noskaidrots, ka grafīta plāksnīšu un oglekļa kvēpju ievadīšana epoksīda sveķos līdz 1% pēc masas praktiski neietekmē to siltuma vadāmības raksturlielumus, savukārt ievērojama siltuma un temperatūras vadāmības koeficientu palielināšanās ir sasniegta ievadot tikai 0.5wt.% oglekļa daudzsienu nanocaurulītes. Nanokompozīti pildīti ar Al_2O_3 daļiņām arī parāda augstākas siltuma vadāmības vērtības nekā tīram polimēram: nanodaļiņu ievadīšana līdz 10wt.% epoksīda sveķos palielina to siltuma vadāmības koeficientu un siltumietilpību līdz pat 25%.

Turpināta epoksīda sveķu (Li135; Momentive Specialty Chemicals) pildītu ar daudzsienu oglekļa nanocaurulītēm īpašību kompleksā izpēte. Apkopoti mitruma un ūdens sorbcijas un mitruma izplešanas mērījumu rezultāti pie istabas temperatūras un veikti ūdens sorbcijas mērījumi pie $T = 50^{\circ}C$ un $70^{\circ}C$. Eksperimentālie dati aprakstīti ar Fika un divfāzu difūzijas modeļiem. Noteikti materiālu mitruma un sorbcijas parametri – difūzijas koeficienti un relatīvais mitruma (ūdens) saturs pie piesātināšanās, mitruma izplešanās koeficients – un to atkarībā no atmosfēras relatīvā mitruma un temperatūras. Noskaidrots, ka nanocaurulīšu ievadīšana līdz 1wt.% polimērā būtiski samazina tā difūzijas koeficientu, taču praktiski neietekmē tā mitruma piesātināšanās līmeni un šīs likumsakarības saglabājās arī pie paaugstinātām temperatūrām. Epoksīda sveķu un to nanokompozītu mitruma sorbcijas izoterma un mitruma izplešanas atkarības praktiski sakrīt.

Ir veiktas epoksīda nanokompozītu pārbaudes stiepē un 3 punktu liecē paraugiem izejas stāvoklī un pēc ilglaicīgas uzturēšanas mitrā atmosfērā un ūdenī pie dažādām temperatūrām. Noteiktas materiālu elastības un stiprības raksturlielumu atkarības no nanocaurulīšu koncentrācijas un mitruma satura. Nanodaļiņu ievadīšana polimērā praktiski neizmaina tā mehāniskos raksturlielumus un to izmaiņas līdz ar nanocaurulīšu satura palielināšanos līdz 1wt.% nepārsniedz datu izkliedes apgabalu. Savukārt absorbēts mitrums (apm. 2.8%) ievērojami samazina materiālu elastības moduli (par 10%), lieces stiprību (23%) un maksimālo deformāciju (20%). Hidrotermiskā novecošanās noved pie vēl izteiktākās materiālu degradācijas. Taču mitruma un ūdens negatīvā efekta lielums ir vienāds tīram epoksīda polimēram un tā nanokompozītiem.

Veikta epoksīda nanokompozītu termomehānisko īpašību izpēte ar DMTA metodi pēc paraugu ilglaicīgas uzturē-

šanas ūdenī pie $T = 20, 50$ un 70°C . Noskaidrots, ka neskatoties uz līdzīgu ūdens sorbcijas uzvedību, hidrotermiskās novecošanās iedarbība uz nanokompozītu raksturlielumiem ir mazākā nekā tīrajam polimēram, i.e. nanodaļiņu ievadišana epoksīdā būtiski uzlaboja tā izturību pret hidrotermisko novecošanos. Ūdens sorbcija neatgriezeniski izmaina materiālu struktūru, kas izpaužas stiklošanas temperatūras, dinamiskā moduļa un zuduma faktora vērtību izmaiņās.

Sagatavots literatūras apskats par polimēru pildītu ar oglekļa nanstrukturētām daļiņām pjezorezistīvajām īpašībām. Balstoties uz literatūras datiem, izstrādāta elektriskās pretestības mērīšanas metodika un veikti elektriskās pretestības mērījumi epoksīda nanokompozītiem izejas stāvoklī un pēc to hidrotermiskās novecošanās. Iegūtas īpatnējās pretestības atkarības no pildvielas koncentrācijas un paraugu mitruma satura, kā arī el.pretestības izmaiņas deformēšanas laikā. Noskaidrots, ka el.pretestība būtiski (par divām kārtām) samazinās ar pildvielas koncentrācijas palielināšanos no 0.05 līdz 1wt.%, bet tās vērtības praktiski nav „jūtīgas” priekš sorbētā mitruma daudzuma. Taču noteikts, ka el.pretestības deformācijas atkarības ir ievērojami atkarīgas no materiālu hidrotermiskās novecošanās vēstures. Šādu el.īpašību „jūtīgumu” pret ūdens iedarbības ir jāņem vērā, izmantojot oglekļa nanokompozītus kā multifunkcionālus materiālus „structural health monitoring” mērķiem.

Veiktas epoksīda nanokompozītu šļūdes pārbaudes pie dažādām slodzēm, kā arī paraugiem izejas stāvoklī un pēc ilglaicīgas mitruma sorbcijas. Noskaidrots, ka nanocauruliņu ievadišanai epoksīda sveķos nav negatīvas iedarbības uz to elastīgām, viskoelastīgām un viskoplastiskām īpašībām. Sorbēts mitrums būtiski paātrina relaksācijas procesu materiālos, it īpaši pie augstām slodzēm. Tas izpaužas viskoelastīgas deformācijas izteiktākajā atkarībā no sprieguma, salīdzinot tās sausiem un mitriem paraugiem. Taču noskaidrots, ka nanokompozītiem piemīt līdzīgas sakarības un nanodaļiņu ievadišana neizmaina šļūdes raksturlielumus arī pēc ilglaicīgas mitruma sorbcijas. Rezultāti apkopoti zin.rakstā, kas ir publicēts žurnālā „Composites: Part A”.

Apkopoti eksperimentālie rezultāti par termoplastisko polimēru (Poly(ethylene-co-Vinyl acetate – EVA420 un EVA450) pildītu ar daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītēm mehāniskajām un siltumfizikālajām īpašībām paraugiem izejas stāvoklī un pēc siltuma novecošanās ūdenī.

Veikti īslaicīgas šļūdes pārbaudes stiepē ar atslogošanu. Noskaidrots, ka nanocauruliņu ievadišana polimērā līdz 15wt.% būtiski uzlabo tā pretestību šļūdei un relaksācijas īpašības. Pie vienlīdzīgām slodzēm (1/2 no stiprības) nanokompozītiem piemīt vairākkārt mazākas šļūdes deformācijas un neatgriezeniskās deformācijas. Veikti arī elektriskās pretestības mērījumi izejas stāvoklī un pēc paraugu ilglaicīgas uzturēšanas ūdenī pie $T = 50^{\circ}\text{C}$. Atstrādāta elektriskās pretestības mērījumu metodika un izslēgti mērījumu ietekmējoši faktori. EVA nanokompozītiem piemīt pietiekami maza īpatnējā elektriskā pretestība $< 10^2 \Omega\cdot\text{m}$, kas ir salīdzināma ar citu termoplastisku polimēru pildītu ar oglekļa nanodaļiņām pretestību. Noskaidrots, ka absorbēts

ūdens (apm. 0.4%) un/vai materiālu hidrotermiskā novecošanās izraisa elektriskās pretestības samazināšanos (10% robežās), kas ir saistīts ūdens iekļaušanos porās un attiecīgi vadāmības palielināšanos. Rezultāti apkopoti zinātniskajā rakstā, kurš ir iesniegts žurnālā „Macromolecular Materials and Engineering”; kā arī apspriesti konferencē „Mechanics of Composite Materials 2012”.

Oglekļa nanocauruliņu ievadišana termoreaktīvajos polimēros būtiski neizmaina polimēru saistvielas mehāniskās īpašības un sorbcijas/izplešanas uzvedību. Taču piešķir materiālam „jaunās” multifunkcionālās īpašības – elektrisko vadāmību, kas var būt izmantota izstrādājumu un konstrukciju deformācijas un/vai sabrukuma novērtējumam. Ievadot oglekļa nanocaurulītes termoplastiskajos polimēros var panākt būtisko mehānisko īpašību uzlabošanu pie augstas pildījuma koncentrācijas, kas ir iespējams, pateicoties atšķirīgai termoplastisko polimēru izgatavošanas metodikai un pašu materiālu struktūras īpatnībām.

Epoksīda sveķu nanokompozīta ar dažādu oglekļa nanocauruliņu saturu mehānisko īpašību un blīvuma izpēte

Darba uzdevums bija izpētīt epoksīda sveķu nanokompozīta mehāniskās īpašības, veicot kvazistatiskus eksperimentus stiepē, un blīvumu atkarībā no oglekļa nanocauruliņu satura. Nanokompozītu mehānisko īpašību atkarības izpētei no pildvielas daudzuma tika izmantoti iepriekš izgatavoti epoksīda matricas Araldite LY 564 un ar Nanocyl nanocaurulītēm lāpstiņveida paraugi, katrai oglekļa nanocauruliņu koncentrācijai (0, 0,01, 0,1, 0,27, 0,54, 1,09, 1,63 un 2,17% pēc masas). Paraugi tika testēti, veicot kvazistatiskus vienas stiepes eksperimentus līdz pilnīgai parauga sabrukšanai, ar konstantu tverējspaiļu ātrumu 5 mm/min uz testēšanas iekārtas Zwick 2.5. Eksperimenti tika veikti istabas apstākļos ($T = 20^{\circ}\text{C}$) iepriekš nosausinātiem paraugiem pie relatīva atmosfēras mitruma 8%, kas sasniedza līdzsvaru, saskaņā ar standartu ASTM D638. Materiāla stiprība, deformācija un elastības modulis tika noteikti, analizējot eksperimentu gaitā iegūtās, klasiskās sprieguma-deformācijas līknes saskaņā ar ISO N527.

Nanokompozītu paraugu blīvuma noteikšanai tika pielietoti analītiskie svāri Mettler Toledo XS 205DU, izmantojot hidrostatiskās svēršanas režīmu. Katrai oglekļa nanocauruliņu koncentrācijai tika ņemti vismaz 5 paraugi. Blīvuma noteikšanai izmantotais šķidrums bija etanols.

Kvazistatiskās stiepes eksperimentu rezultāti parāda mehānisko raksturlielumu atkarību no oglekļa nanocauruliņu koncentrācijas materiālā. Piemēram, elastības modulim E ir raksturīgs tā vērtību neliels, monotons pieaugums no 2,85 līdz 3,04 GPa, palielinot pildvielas saturu līdz maksimālai, pētījumā izmantotai, vērtībai, t.i., 2,17% pēc masas. Savukārt, tecēšanas spriegumam ir novērojama neliela, monotona samazināšanās.

Salīdzinot nanokompozītu stiprību stiepēs, tika novērots, ka oglekļa nanocaurulītes pozitīvi ietekmē šī lieluma

vērtības līdz maksimālajam pildvielas daudzumam, salīdzinot ar epoksīda sveķiem bez oglekļa nanocaurulītēm, izņemot kad to koncentrācija ir robežās no 1,09 līdz 1,63% pēc masas. Maksimālā palielināšanās novērojama, kad oglekļa nanocaurulišu daudzums sasniedz maksimālo vērtību 2,17% un stiprība palielinās par 6%. Līdzīga uzvedība ir arī deformācijai pie sabrukšanas, un tā maksimāli palielinās par 28% un maksimālo vērtību sasniedz, kad oglekļa nanocaurulišu koncentrācija ir 1,09% pēc masas (līdzīgi arī pie $c=2,17\%$, t.i. par 24%).

Kopumā epoksīda sveķu mehāniskās īpašības nedaudz uzlabojas, pievienojot oglekļa nanocaurulītes, bet mehānisko raksturlielumu uzlabošanās absolūtās vērtībās ir niecīgs. Tam, ka netiek sasniegti sagaidāmie rezultāti no nanopildvielas, iemesls varētu būt saistīts ar nepietiekami homogēnu pildvielas sadalījumu, kas izraisa nehomogenitātes materiālā un tādējādi neļauj oglekļa nanocaurulītēm darboties kā nanopildvielai. Ir zināms, ka pie lielākām oglekļa nanocaurulišu koncentrācijām mehānisko īpašību uzlabojumu līmenis ir ierobežots kompozīta lielas viskozitātes dēļ, kā rezultātā rodas aglomerāti, nehomogenitātes un citi defekti.

Ekspierimentāli tika noteikts un teorētiski ir zināms, ka oglekļa nanocaurulišu blīvums ir lielāks nekā izmantoto epoksīda sveķu blīvums. Kopumā rezultāti parāda, ka palielinot oglekļa nanopildvielas koncentrāciju nanokompozītā, lineāri palielinās arī blīvums, un pie maksimālā pildvielas satura tas ir lielāks par 1%. Sarežģītāks ir mazo koncentrāciju apgabals, kur novērojamas nelinearitātes blīvumā. Līdzīga parādība tiek aprakstīta arī citu autoru darbos, kas varētu būt izskaidrojama ar to, ka nanodaļiņas iekļaujas starp polimēra ķēdēm, brīvajos apgabalos, un tādējādi blīvums mainās ne viennozīmīgi, kā tas ir sagaidāms, piemēram, mikro-pildvielas gadījumā.

Perspektīvā iegūtos datus ir iespējams izmantot par pamatu, izvērtējot tālāko pētījumu virzienu lietderību.

Epoksīda sveķu nanokompozīta ar dažādu oglekļa nanocaurulišu saturu pildvielas sadalījuma netiešā novērtēšana, veicot gaismas caurlaidības eksperimentus

Tika veikti gaismas caurlaidības eksperimenti epoksīda sveķu nanokompozītiem ar dažādu oglekļa nanocaurulišu saturu un izanalizēti iegūtie dati. Netiešai salīdzinošai pildvielas dispersitātes efektivitātes novērtēšanai tika sagatavoti epoksīda sveķu (HAVEL LH 289) paraugi pildīti ar oglekļa nanocaurulītēm: 0, 0,2, 0,5, 1,0, 1,9, 3,8% pēc masas. Gaismas caurlaidības eksperimenti veikti, izmantojot Analytik Jena's UV VIS spektrofotometru Specord 210 spektrālajā intervālā 320 – 1100 nm, optiskais blīvums tika reģistrēts intervālā ar ātrumu 5 nm/s un soli 1 nm. Referencē tika izmantots paraugs no epoksīda sveķiem bez oglekļa nanocaurulišu pildvielas. Mērījumi tika veikti istabas temperatūrā. Katram paraugam tika precīzi nomērīts biežums, kas tika izmantots gaismas caurlaidības absolūto vērtību iegūšanai.

Rezultātā ir iegūtas gaismas caurlaidības līknes nano-

kompozītu paraugiem kas parāda gaismas caurlaidības atkarību dažādām pildvielas koncentrācijām pie dažādiem viļņa garumiem (400, 550, 700 un 1000 nm) un pārbaudīta nanopildvielas sadalījuma homogenitāte. Gaismas caurlaidības eksperimenti, kā netieša pildvielas sadalījuma analīze, liecina, ka nanokompozītam ar 1% oglekļa nanocaurulītēm pēc masas ir labāks pildvielas sadalījums (un tas ir visoptimālākais) nekā paraugiem ar lielāku oglekļa nanocaurulišu daudzumu.

Epoksīda sveķu nanokompozīta ar dažādu oglekļa nanocaurulišu saturu termofizikālo īpašību izpēte ar dilatometrijas metodi

Tika veikta eksperimentālo datu analīze un noteikti nanokompozītu termofizikālos raksturlielumus. Nanokompozītu (epoksīda sveķi HAVEL LH 289+H289 ar dažādu oglekļa nanocaurulišu koncentrāciju: 0, 0,2, 0,5, 1,0, 1,9, 3,8% pēc masas) termofizikālās īpašības pētītas ar dilatometrijas metodi temperatūras apgabalā no 20 °C līdz 100 °C. Noteikti nanokompozītu siltuma izplešanās koeficienti un stiklošanas temperatūras atkarībā no pildvielas satura.

Rezultātā tika novērota šo raksturlielumu nelineāra uzvedība atkarībā no oglekļa nanocaurulišu satura nanokompozīta. Dilatometrijas analīzes rezultāti parāda maksimālo Tg pieaugumu par 23 °C, salīdzinot ar nepildītiem sveķiem, kad pildvielas daudzums sastāda 1% pēc masas. Palielinot oglekļa nanocaurulišu koncentrāciju virs 1% pēc masas, novērojams stiklošanās temperatūras samazinājums, bet tā ir vēl joprojām lielāka nekā nepildītam epoksīda paraugam. Virs noteiktās Tg vērtības, termiskās izplešanās koeficients samazinās maksimāli par 68%, salīdzinot ar epoksīda sveķiem, kad pildvielas koncentrācija sasniedz 1% pēc masas.

Sorbcijas īpašību izpēte epoksīda sveķu nanokompozītam ar dažādu oglekļa nanocaurulišu saturu

Darba uzdevums bija izpētīt epoksīda sveķu nanokompozīta absorbcijas un desorbcijas īpatnības atkarībā no oglekļa nanocaurulišu satura trīs relatīvos atmosfēras mitrumos, kur divi ir paaugstināti atmosfēras mitrumi 77%, 98% un trešais ir pazemināts 8%. Perspektīvā, veicot paraugu svēršanu pēc nenoteikta laika ir jānovēro līdzsvara stāvokli, kad tas tiek sasniegts paraugus ir iespējams testēt ar dažādām eksperimentālām metodēm, tādējādi nosakot mitruma ietekmi uz mehāniskām, termofizikālām vai citām īpašībām. Absorbcijas un desorbcijas pētīšana epoksīda sveķu Araldite LY 564 un ar Nanocyl oglekļa nanocaurulītēm (nanocaurulišu saturs: 0, 0,01, 0,1, 0,27, 0,54, 1,09, 1,63 un 2,17% pēc masas) nanokompozītā tika veikta, galvenokārt, mitruma uzsūkšanās ātruma noteikšanai atkarībā no oglekļa nanocaurulišu satura nanokompozītā, kā arī turpmākai materiāla izpētei, lai tiktu noskaidrota mitruma ietekme uz šiem materiāliem. Vispirms notika sorbcijas izpēte pa 5 epoksīda sveķu Epocyl 1040 lāpstīņveida paraugiem katrai nanocaurulišu koncentrācijai no katra atmosfēras mit-

ruma (77%, 98%, 30%), tos nepārtraukti sverot (kopā 120 paraugi). Nepieciešamo parametru un raksturlielumu noteikšanai, izveidoti apkopojošie datu faili, grafiki, noteikts difūzijas koeficients un uzbriešana.

Ņemot vērā lēno mitruma uzsūkšanos, sorpcijas izpēte tiek turpināta atmosfērās ar relatīviem mitrumiem 77 un 98%. Izpētes gaitā tika noteikts difūzijas koeficients, kas parāda, pirmkārt, ka lielāka mitruma gadījumā tas ir mazāks, bet, otrkārt, ka gadījumā, kad relatīvais atmosfēras mitrums ir 77%, difūzijas koeficienta vērtības pamazinās. Rezultāti parāda, mitruma absorbcijas uzvedību polimēra materiālā ar dažādu oglekļa nanocaurulišu daudzumu.

Desorpcija tiek pētīta līdz mirklim, kad paraugi sasniedz līdzsvara stāvokli, lai eksperimentu veikšanas brīdī tiem būtu sasniegti vienādi apkārtējās vides apstākļi. Novērojot nepietiekamu sausuma līmeni eksikatorā ar relatīvo atmosfēras mitrumu 30%, tas tika samazināts no 30% līdz 8%, un papildus svēršanai tika izvēlēti vēl 40 paraugi (pa 5 no katras koncentrācijas). Sasniegušajiem līdzsvara stāvokļi paraugiem tika pielietoti kvazistatiskie eksperimenti stiepē.

Deformēšanas un mitruma pārnese saistītu procesu izpēte polimēru materiālos

Tika veikta vispārīgo likumsakarību noteikšana deformēšanas un mitruma pārnese saistītu procesu norītēs polimēru materiālos. Tās ietvaros tika paveikti kopīgo deformēšanas un mitruma pārnese procesu eksperimentālie pētījumi modelpolimēru materiālos un kompozītos, modelēti polimēru un kompozītu materiālu saistītus deformēšanas un mitruma pārnese procesi un paveikta polimēra plēves Upilex mitruma sorbcijas procesa eksperimentāla izpēte un modelēšana dažādos mitruma apstākļos.

Darba gaitā ir iegūtas eksperimentālas atkarības līknes materiāla mitruma satura no laika dažādiem vides mitrumiem diapazonā no 47% līdz 98%. Iegūta sorbcijas izoterma, kura ļauj noteikt materiāla līdzsvara mitruma saturu pie patvaļīga vides mitruma. Sorbcijas procesa aprakstīšanai izmantoti Fika un Lengmīra teorētiskie modeļi. Ir konstatēts, ka Fika modelis apraksta ūdens tvaiku sorbcijas procesu pietiekami apmierinoši. Noteikti minēto modeļu parametri. Maksimālais mitruma saturs materiālā sasniedza 3.76%. Vides mitrumam pieaugot no 47% līdz 98% notiek difūzijas koeficienta lineāra samazināšanās no $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{h}$ līdz $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{h}$. Izdarīti aprēķini pēc modeļa, kurā tiek ievērots polimēra divu fāžu stāvoklis (struktūras ar tuvu kārtību amorfā matricā). Modelis demonstrēja labu atbilstību eksperimenta rezultātiem ar minimālu variētu parametru daudzumu (divi difūzijas koeficienti un divi līdzsvara mitruma saturi priekš katra vides mitruma līmeņa, kā arī parametru atbilstību literatūras datiem. Ievērojamas atšķirības tika novērotas pie visaugstākā vides mitruma 98%. Aprēķinos arī bija izmantots modelis ar atkarīgu no laika difūzijas koeficientu (relaksācijas modelis). Iegūtie ar dota modeļa palīdzību rezultāti nebija apmierinoši. Tādēļ ir konstatēta dota modeļa nepiemērotība priekš pētāmā materiāla. Pēc veiktā ek-

sperimentālā un analītiskā darba bija sastādīts paziņojums.

Pamatojoties uz ilglaicīgas šķūdes eksperimentu rezultātiem pie konstanta mitruma satura paraugos, ir iegūta apkopota šķūdes līkne. Šķūdes procesu apraksts izpildīts izmantojot lineāro visko-elastīgu modeli ar šķūdes kodolu eksponentu summas veidā. Ir iegūti relaksācijas laiku spektri un tiem atbilstošas amplitūdas, kā arī aprēķināti elastības modulis $E = 7.30 \pm 0.04 \text{ GPa}$ un Puasona koeficients $\mu = 0.34 \pm 0.02$ priekš sākotnēja stāvokļa. Ir noteikta Puasona koeficienta atkarība no deformācijas lieluma. Sorbēta mitruma ietekme uz deformēšanas spēju ir ievērota, izmantojot mitruma-laika analogijas principu. Ir noteikta redukcijas funkcija un ir secināts, ka deformācija, kura attīstījās 5 nedēļu garumā (šķūdes eksperimentu ilgums) maksimāli mitrinātā paraugā, ar mitruma saturu 3.76% ir 1.8 reizes lielāka, nekā paraugā ar mitruma saturu 0.91%.

Eksperimentāli izpētīta polimēra plēves Upilex ilglaicīga šķūde nelīdzsvarotā mitruma satura apstākļos. Pēc zināmiem stacionārās šķūdes modeļa parametriem un uzbriešanas datiem, kā arī mitruma sorbcijas dinamikas datiem, ir izpildīts šķūdes aprēķins nestacionārā mitruma satura apstākļos. Aprēķina rezultāti labi saskaņojas ar eksperimentu datiem lineārā sprieguma diapazonā.

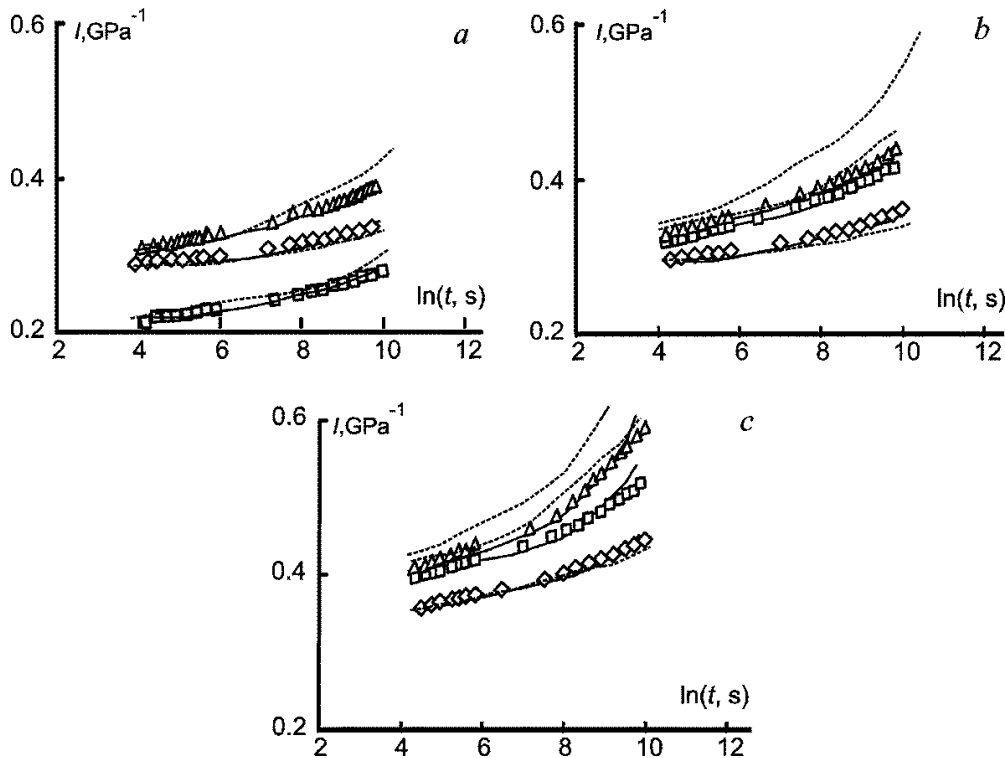
Pabeigta eksperimentāla sērija priekš paliekošās deformācijas atkarības noteikšanas no mitruma satura paraugā, laika un slogojuma sprieguma.

Ir konstatēts, ka mitruma-laika analogijas principu var pielietot priekš pētāmā materiāla mainīgos vides mitruma apstākļos. Ilglaicīgas šķūdes eksperimentu datu kopa pie fiksēta mitruma un sorbcijas dinamikas ļauj aprakstīt plēves šķūdi nelīdzsvarotā mitruma satura apstākļos.

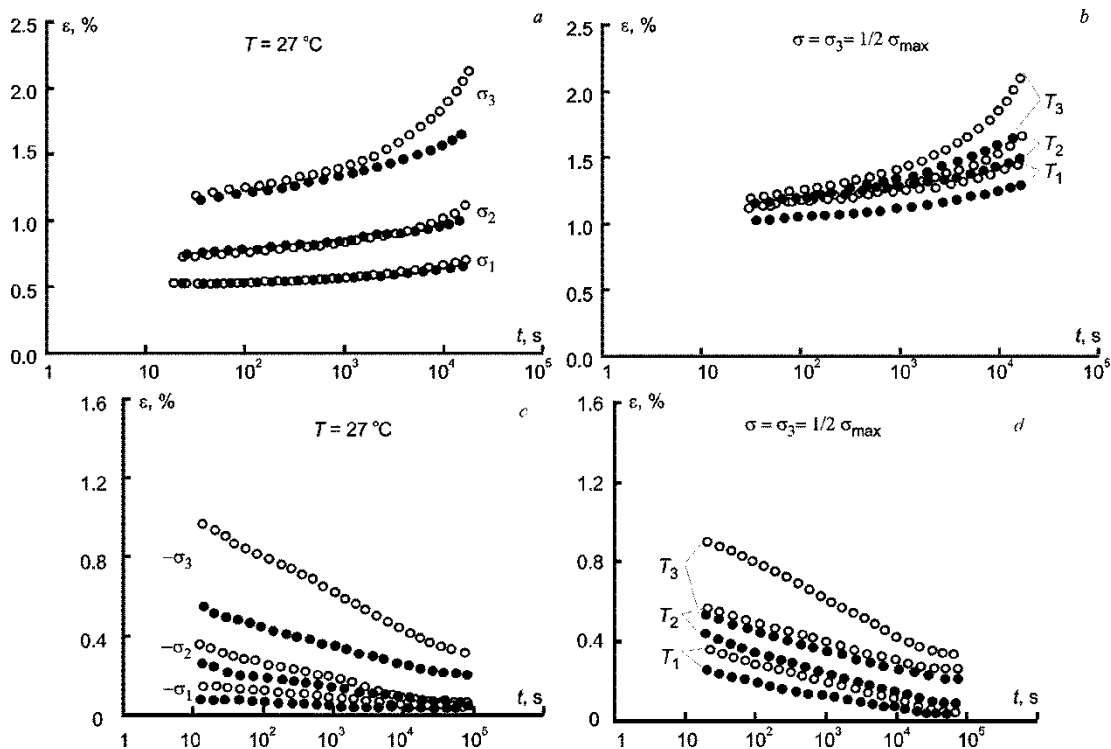
Šķūdes izpēte un modelēšana epoksīda saistvielas-oglekļa nanocaurulišu nanokompozītam pie dažādiem spriegumiem un temperatūrām

Darba mērķis bija noteikt oglekļa nanocaurulišu ietekmi uz epoksīda matricas viskoelastīgajām un viskoplastiskajām īpašībām. Tika veikti šķūdes eksperimenti pie trim dažādiem spriegumiem un temperatūrām, modelēti šķūdi, pielietojot Šeperi nelineāro modeli kā arī laika-temperatūras-sprieguma un laika-temperatūras-deformācijas analogijas un salīdzināti iegūtie rezultāti un noteikta oglekļa nanocaurulišu ietekme uz nanokompozīta mehāniskajām īpašībām caur aproksimācijas koeficientiem.

Tika veikta šķūdes līkņu aproksimācija slodzes un atslozdes režīmā epoksīda saistvielai (LH 289, Havel, Čehija) ar dažādu ONC saturu (0-3,8% pēc masas), pie 3 dažādiem spriegumiem (16, 22, un 29 MPa) un temperatūrām (17, 20, un 23 °C). Slodzes ilgums – 5 st, atslozdes ilgums 19 h. Aproksimācijai tika pielietotas klasiskās Šeperi formulas, kas tika modificētas, izmantojot laika-temperatūras-sprieguma un laika-temperatūras-deformācijas analogijas. Rezultātā tika novērtēta abu metožu pielietojamība NK šķūdes aprakstam. Labāko aprakstu sniedz laika-temperatūras-deformācijas analogija (11.attēls).



11.attēls. Šļūdes kompiānces epoksīda nanokompozītu paraugiem ar 3,8% oglekļa nanocaurulītēm pēc masas pie spriegumiem: 16 (a), 22 (b), and 29 MPa (c) un temperatūrām: 17 (◊), 22 (◻), un 27 °C (Δ). Simboli – eksperimentāli dati, līknes – aproksimācija, pamatojoties uz laika-temperatūras-deformācijas (nepārtrauktās līnijas un laika-temperatūras-sprieguma (pārtrauktās līnijas) superpozīcijas principiem.



12.attēls. Šļūdes (a, b) un atgriezeniskās šļūdes (c, d) līknes epoksīda nanokompozītiem ar oglekļa nanocaurulīšu saturu 0 (○) un 3.8 (●) % pēc masas; (a, c) $T = 27^\circ\text{C}$, $s_1, s_2, s_3 = 16, 22$ un 29 MPa; (b, d) $s_3 = 29$, $T_1, T_2, T_3 = 17, 22$ un 27°C .

Tika novērota neliela oglekļa nanocaurulišu ietekme uz šķūdes un atgriezeniskās šķūdes līknēm (12.attēls), kuru var paskaidrot ar stingro oglekļa nanocaurulišu daļiņu morfoloģiskajām īpatnībām (lielu garuma pret biezuma attiecību), kas izraisa pretestības palielināšanu šķūdes procesiem.

Sadalot viskoelastīgo un viskoplastisko deformācijas tika secināts, ka pamatā oglekļa nanocaurulišu efekts tika novērots nanokompozītu viskoplastiskajām īpašībām. Pie visiem spriegumiem viskoplastiskā deformācija nanokompozītu gadījumā bija mazāka nekā epoksīda saistvielai. Šo efektu var izskaidrot ar oglekļa nanocaurulišu izvilksānu no aglomerātiem un tai sekojošu aglomerātu izjauksānu. Tā kā oglekļa nanocaurulišu aglomerātu izmērs palielinās, palielinoties oglekļa nanocaurulišu saturam nanokompozītā, aglomerātu blīvums samazinās un pietiek ar mazāku spriegumu lai izvilktu atsevišķas oglekļa nanocaurulītes no to aglomerātiem.

Nestacionāra mitruma satura ietekme uz polimērmateriāla šķūdi

Darba gaitā ir atrastas šķūdes deformācijas viskoelastiskas un viskoplastiskas sastāvdaļas atkarības no mitruma satura materiālā, analizējot īs- un ilglaicīgas šķūdes eksperimentālus datus. Īslaicīgas šķūdes-atgriezeniskas šķūdes datu kopa bija aprakstīta ar modificētu R.Šeperi modeli, kurš ļauj sadalīt šķūdes deformāciju uz viskoelastisku un viskoplastisku sastāvdaļām. Izrēķinātie viskoplastiskas deformācijas lielumi pie šķūdes ir salīdzināti ar neatgriezeniskas deformācijas lielumiem atgriezeniska šķūdes režīmā. Ilglaicīgas šķūdes datu kopa bija izanalizēta pielietojot šķūdes procesa ātruma aktīvēšanas koncepciju, kura atļauj izdalīt viskoplastisko deformāciju un tās atkarības no kopējas šķūdes deformācijas, laika un mitruma satura materiālā. Pēc iegūtas parametru atkarības no mitruma satura materiālā bija izrēķināta viskoplastiska deformācija materiālam ar mainīgo mitruma saturu.

Analīze tika veikta uz poliimīda plēves (Upilex) eksperimentāliem datiem. Ir izskatītas 4 datu kopas īslaicīgai šķūdei materiālam ar dažādu mitruma saturu un 5 datu kopas ilglaicīgai šķūdei materiālam ar dažādu un mainīgo mitruma saturu. Katra datu kopa satur 7-8 eksperimentus pie dažādiem spriegumiem.

Ir noteikts, kā retardācijas spektrs nav atkarīgs, bet nelinearitātes parametrs ir atkarīgs no mitruma satura materiālā. Tās nozīmē, kā mitruma saturs materiālā neietekmē to deformēšanas procesus lineārā viskoelastiskuma apgabalā. Mitruma satura efekts palielinās ar sprieguma palielināšanu. Mitruma izmaiņas efekts uz materiāla deformēšanas ir daudz mazāks par sprieguma izmaiņas efektu. Pirmais var būt aprakstīts ar laika-deformācijas analogijas modeli, kuru parametri ir noteikti no atgriezeniskas šķūdes aproksimācijas. Ir noteikts, kā mainīga mitruma satura efekts uz viskoplastiskas deformācijas uzkrāšanas pie ilglaicīgas šķūdes parādās pie lieliem spriegumiem. Tās var būt saistīts ar mitruma sorbcijas kinētikas izmaiņām materiālam pie sloģšanas.

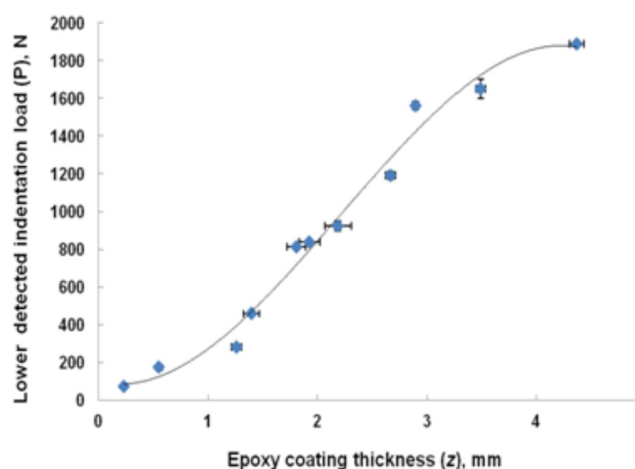
Bojājumu indikators epoksīda matricas kompozītmateriāliem

Bojājumu indicēšanas virzienā polimēru kompozītos, bija izvirzīts sekojošs darba uzdevums: izstrādāt bojājuma indicējošo slāni, kas var būt izvietots 1) vienlaikus materiāla formēšanas gaitā un 2) pielīmējot to uz gatavu izstrādājumu.

Uzdevumu izpildīšanas laikā tika modernizētā ZWICK iekārta. Rezultātā ir iespējams uzņemt labas kvalitātes bildes tālākai apstrādei. Pilnveidota vizuālas atsauksmes attēlu digitālās apstrādes metodika ar fona filtrāciju (realizēta Matcad programmatūrā).

Tika noteikts paraugu UV apstrādes optimālais laiks - konstatēts, ka priekš slāņa izgatavošanas vajag izmantot UV ekspozīcijas jaudu 10,5 W/m² minimāli 15 min. Tas tika noteikts mainot apstrādes laiku no 2 līdz 45 minūtēm, mainot paraugā izmantoto audumu (Nylon, s/š audums un apstrādājot paraugu bildes ar digitālo analīzi), kā arī veicot UV lampas kalibrēšanu.

Tika atrasta nepieciešamā slodze, lai iegūtu vizuālo atsauksmi atkarībā no aizsargslāņa biezuma (13.attēls).



13.attēls. Nepieciešamā slodze, lai iegūt vizuālo atsauksmi atkarībā no aizsargslāņa biezuma.

Vizuālas atsauksmes sliekšņa (N) noteikšanai, atkarībā no aizsargslāņa biezuma tika izgatavoti paraugi (ar VARTM metodi) S.4. ar mainīgo aizsargslāņa biezumu, S.5 ar regulāro aizsargslāņa biezumu, testēti ZWICK iekārtā compression test. Herca kontakta uzdevuma analītisks risinājums pielietots modelējot epoksīda aizsargslāņa ietekmi uz biomimētiskā kompozīta atsauksmes jūtību uz iespaiduma slodzi. Analītiska modelēšana un salīdzinājums ar eksperimenta datiem ļāva secināt, ka jūtīgais slānis epoksīda kompozīta iekšienē reaģē ar krāsas izmaiņu, kad uz tā virsmas rodas spiediens 77 MPa.

Noteikts, kā visperspektīvāk kompozītu presēt vakuuma maisā, par jūtīga slāņa nesēju stikla izmantojot audekli ar

blīvumu lielāku par 100 g/m², iebūvējot jūtīgu slāni starp konstruktīva stikla auduma pamatni un izvietotiem, virs jūtīgā slāņa, caurspīdīgiem stiegtrojumā aizsargslāņiem. Pēdējie kalpotu biomimētiskās funkcijas jūtības regulēšanai.

Veikta vakuuma presēšanas tehnoloģijas piemeklēšana, lai veidot kompozīta plāksnes 25x25 cm² ([UD]2 ar LH 289 epoksīda saistvielu) ar ārējas mehāniskas slodzes vizualizēšanas funkciju (9 plāksņu paraugi, tika izmēģināti: 3 veida nesošie audumi, vakuuma infūzijas un vakuuma maisa presēšanas veids, aizsargslānis no epoksīda polimēra un no stikla auduma slāņiem).

Uz paraugiem veikti iespaiduma testi ar dažādām slodzēm, fotografētas atsauksmes, attēli digitāli apstrādāti, un iegūta integrālā vizuālās atsauksmes intensitāte.

Darba gaitā tika izkopta *Prepreg* paraugu izgatavošanas tehnoloģija – rezultāta izvēlēts paraugu materiāls (Stitch Ply A), glabāšanas (-17°C un +2°C) un optimālā sacietēšanas (24 st. pie +48°C.) temperatūras. Atstrādāta *Peel test* eksperimenta veikšana. *Prepreg* tehnoloģijas pārbaudes laikā – tika izgatavoti paraugi (48 gab.) no 4 auduma veidiem (Stitch Ply A, s/š audumi 125 g/m², 160 g/m², 291 g/m²), izmantojot tiros epoksīdsveķus – e/s (100:33), un epoksīdsveķus ar pievienotu acetonu (100:33 + 50% no kopēja tilpuma), paraugu glabāšana notika pie temperatūrām (-12°C), (+2°C), no 6 līdz 45 dienām, kā arī tika pārbaudīta *prepreg* vizuālās atsauksmes un pievienošana kompozītam iespējamības.

Tika pārbaudīti paraugu ar dažādiem e/s sastāviem (augsttemperatūras e/s, HAVEL e/s bez acetona, HAVEL e/s ar acetonu – 5%, HAVEL e/s ar acetonu- 20%). Notestēti paraugi (reakcijas pārbaude uz slodzi pirms un pēc 24 st. krāsni pie temperatūras +48°C, iespēja pielīmēt plāksnei) pēc glabāšanas 24 st., 48 st., 72 st., 120 st., 1000 st. pie temperatūras -17°C. Izvēlētais paraugs tika testēts (pēc glabāšanas 7, 14, 28, 42, 49 dienas) - iespēja pielīmēt plāksnei, reakcijas pārbaude (dropping test), *Peel test*. Iegūtie dati tika apstrādāti un apkopoti.

Veikti papildus piesātināta ar epoksīda sveķiem jūtīgā slāņa pielīmēšanas eksperimenti pie gataviem izstrādājumiem, tai skaitā ar izliektām virsmām (vēja dzinēja lāpstiņa, celtniecības ķivere). *Prepreg* darbības pārbaudei, objekti tika pakļauti ārējai mehāniskai slodzei (14.attēls).



14.attēls. Celtnieku ķivere ar trim pielīmētām jūtīgām strēmēm. Tumšs plankums parādījās pēc 5 kg tērauda sijas gabala kritiena uz ķiveri no 0,5 m augstuma.

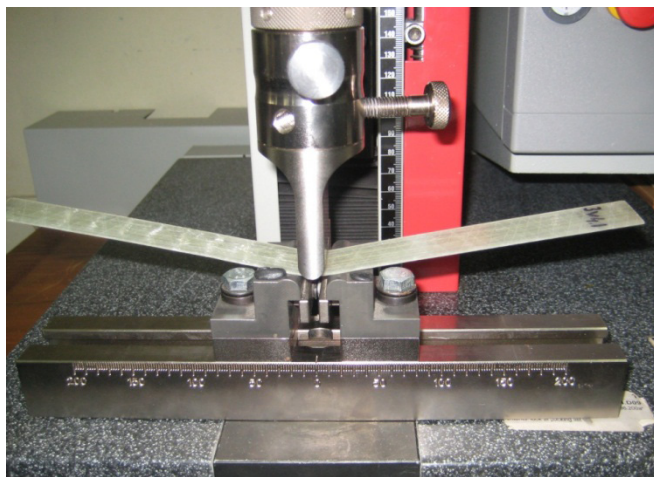
Izstrādāta koncepcija slāņa jūtības robežas regulēšanas ar saistvielas aizsargslāņa biezuma.

Prepreg slāni, piesūcinātu ar epoksīda saistvielu var lietot uz gataviem kompozītu un plastikātu izstrādājumiem, un tas spēj uzrādīt izciestus sitienus kritiskus priekš turpmākas ekspluatācijas.

Moderno stiegtrota polimēru kompozītmateriālu izgatavošanu, ar biomimētisku pašdziedēšanas īpašību

Izmantojot pašdziedēšanas bināro vaskulāro sistēmu, izstrādātu uz epoksīda saistvielas SDKS paraugiem, tika sasniegta matricas pašdziedēšanu vienvirzienā modeļa stiegtrotā kompozītā.

Tika piemeklēta un eksperimentāli realizēta vienvirziena stiegtrota modeļa kompozīta paraugu izgatavošanas metodika ar vaskulāriem pašdziedēšanas kanāliem un dziedējošu aģentu injicēšana un hermetizācija kanālos. Priekš tādiem paraugiem piemeklēta matricas bojājumu kopas veidošanas procedūra (15.attēls). Nodemonstrēta iespēja pašdziedējot 24 h pie 50 °C atjaunot kompozīta parauga elastības moduli līdz 34± 8 % no zaudēta bojājumu gaitā (pēc trīs punktu lieces metodes), vai 41± 14 %-- pēc īpatnējo svārstību noteikšanas metodes. Binārais dziedējošais aģents saglabāja aktivitāti paraugos ilgtermiņā, ilgāk nekā trīs mēneši.



15.attēls. Pašdziedējoša modeļa kompozīta parauga bojājumu kopas veidošana.

Publikācijas:

1. Glaskova T., Zarrelli M., Aniskevich A., Giordano M., Trinkl L., and Berzina B. „Quantitative optical analysis of filler dispersion degree in MWCNT-epoxy nanocomposite”. *Composites Science and Technology*, 2012, Vol. 72, No. 4, p. 477-481. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353811004210>
2. Jansons, J., Aniskevich, A., Pazhe, L., ‘Analysis of reversible and irreversible strains during the creep of nonlinear viscoelastic polymer’, *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 48, No. 2, 2012, pp. 209–216. <http://www.springerlink.com/content/b2962qr5w73h65tw/>
4. Vidinejevs S., Aniskevich A., Gregor A., Sjöberg M., Alvarez G. „Smart polymeric coatings for damage visualization in substrate materials”. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2012, Vol. 23, doi: 10.1177/1045389X12447289, No. 12, pp. 1371-1377. <http://jim.sagepub.com/content/early/2012/05/23/1045389X12447289.abstract>
5. Starkova, O., Buschhorn, S., Mannov, E., Schulte, K., Aniskevich, A. ‘Creep and creep-recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites’. *Composites: Part A*, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015, pp. 1212–1218. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X1200108X>

Kontakinformācija:

Latvijas Universitātes aģentūra „Latvijas Universitātes
Polimēru mehānikas institūts”

Aizkraukles iela 23, Rīga, LV – 1006

Tālrunis +371 67551145

Fakss +371 67820467

www.pmi.lv