

NAPĚTÍ V POVRCHOVÝCH VRSTVÁCH VYTVRZENÝCH EPOXIDU PŘI TRANSPORTU VLHKOSTI - VRATNÝ ČASOVĚ ZÁVISLÝ DVOJLOM

Burian Miroslav

ŠKODA k.p., závod Energetické strojírenství, 316 00 Plzeň

Anotace

Časově závislý okrajový jev vzniká jako napěťová odezva na transport vlhkosti v opticky citlivém materiálu (epoxidová pryskyřice). Je sledován mechanismus navlhání (záporný dvojlom) a desorbce (kladný dvojlom). Teoretický výpočet napětí v okrajových vrstvách kotouče při transportu vody je konfrontován a fotoelasticimetricky určeným napětím. Velikost napětí je závislá na množství sorbované vody v polymeru a změně jeho mechanicko-optických vlastností vyvolaných plastifikačním účinkem vody.

1. Úvod

Napětí v povrchových vrstvách, které je odezvou na fyzikálně chemické změny a které se projevuje parazitním dvojlomem je označováno okrajovým jevem. Podle /1/ se okrajový jev podle původu svého vzniku rozlišuje na dva základní typy. Na kladný, nevratný, jenž má svůj původ v termooxidačním stárnutí a následné degradaci povrchu. Jeho vznik a závislost na deградаčním procesu je popsán v lit. /2/.

Okrajový jev, který se při svém vzniku projevuje záporným dvojlomem a je časově závislý, má svůj původ v transportu vody v epoxidové matici. Pro získání kvantitativních závěrů o vzniku a časovém průběhu tohoto typu okrajového jevu je nutné vycházet nejprve z teorie penetrace vody v polymerech. U opticky citlivých materiálů na bázi epoxidových pryskyřic (sesíťovaný polymer; teplota při níž probíhá penetrace je nižší než t_g a nižší než kritická teplota vody) je pro transport typické, že difuze je nefickovská a je označována jako typ "Case II" nebo "Super Case II". Rychlost difuze je silně závislá na kinetice botnání. Botnání ve skelném stavu je provázáno vznikem silného vnitřního pnutí, které vede ve svém konečném důsledku až k mechanickému

kému poškození /3/.

Pro tento typ difuze je typické /8/ že:

- množství přijatého penetrantu je lineárně závislé na čase,
- existuje ostrá hranice mezi vnitřním skelným jádrem a nabotnanou vnější slupkou, ve které je konstantní koncentrace vody
- hranice (koncentrační rozhraní) postupuje konstantní rychlostí ($t_{\text{konst.}}$).

Tento typ penetrace je označován jako typ difuze řízený relaxačními procesy.

Při difuzi vody do epoxidového polymeru dochází v nasycené vrstvě ke snižování t_g a v důsledku toho se bude nasycená okrajová vrstva blížit k hlavní přechodové oblasti, t.j. např. při sledování teplotní závislosti mechanicko-optických vlastností přejde tato vrstva dříve do kaučukového stavu než suché jádro. Voda působí jako silné změkčovaadlo, protože posouvá t_g směrem k nižším hodnotám. Jde o obdobný vliv jaký má teplota na mechanicko-optické vlastnosti amorfního polymeru.

Při desorbci vody z epoxidového polymeru nejde o inverzní proces vzhledem k difuzi. Desorbce probíhá zpočátku rychle a v dalším průběhu dochází ke zpomalování v důsledku poklesu difuzního koeficientu. Jde tedy opět o nefickovský průběh. Mechanismus poklesu difuzního koeficientu je založen na vzrůstu relaxačních časů pro napětí na čele desorbce v důsledku zvýšení t_g při poklesu koncentrace vody v desorbované oblasti. Změna t_g při desorbci je rovněž doprovázena změnou opticko-mechanických vlastností.

2. Napětí v provechových vrstvách při transportu vody

Při difuzi vody směrem dovnitř polymeru vzniká v nabotnané povrchové vrstvě tlakové napětí v důsledku zvětšování objemu při botnání. Vznik napětí při navlhání je analogický vzniku teplotních napětí. Při desorbci vzniká v povrchové vrstvě tahová napjatost v důsledku zmenšení objemu desorbované povrchové vrstvy oproti nabotnané oblasti. Po úplném odstranění vody z polymeru dojde v ideálním pří-

padě k úplnému vymizení tahové napjatosti. Analogie teplotních a vlhkostních napětí byla využita k teoretickému výpočtu napětí na obvodě kotouče v závislosti na vlhkostním poli /4, 5/. Publikované teoretické výpočty jsou založeny na předpokladu ideální fickovské difuze a nebere se ohled na změnu opticko-mechanických vlastností. Proto mají platnost pro oblast nízkých koncentrací vody v epoxidovém polymeru, kdy nedochází k významnému ovlivnění t_g .

Pro odvození teoretického vztahu reprezentujícího jak vliv vlhkostního pole, tak i změnu fyzikálních vlastností při navlhání byl navržen model koncentračního profilu vlhkosti vycházejícího ze zjednodušené Peterlinovi představy /6/. Předpokládá se, že změna koncentrace na čele difuze bude skoková, příspěvek fickovské oblasti bude zanedbatelný a bude se zmenšovat s postupem čela difuze do hloubky a že platí Hookův zákon. Nejprve byly odvozeny základní vztahy pro teplotní napětí v kotouči z obecných vzorců pro výpočet napětí v rotující kotouči /7/ nahrazením odstředivých účinků teplotními účinky. Teplotní účinky pak byly na základě teplotně vlhkostní analogie nahrazeny vlhkostními účinky. V další části jsou uvedeny výsledky a diskuse teoretických a experimentálních výsledků.

2.1. Navlhání - záporný dvojlom

K experimentálnímu sledování byly použity epoxidové pryskyřice jejichž složení a vlastnosti jsou podrobně popsány v /2/. Množství sorbované vody je ve skelné oblasti exponenciálně závislé na teplotě. V oblasti t_g dochází ke zrychlení sorbe vody. Vypočtená aktivační energie při navlhání je pro všechny vzorky stejná a odpovídá aktivační energii štěpení vodíkových vazeb ($E = 24,4 - 27,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Největší navlhavost vykazuje materiál E-4 (tvrzeno BF komplex $t_g = 144^\circ\text{C}$) a to až dvakrát větší než ostatní E-1, E-5 (tvrzeno MA/PA) a E-3 (tvrzeno HHPA $t_g = 93^\circ\text{C}$), viz C_∞ tabulka 1. Nebyla nalezena žádná korelace mezi navlhavostí a fyzikálně chemickými vlastnostmi (síťová hustota, chemická povaha výstavby sítě atd.). Zvýšená navlhavost E-4 se přičítá nehomogenitě sítě při vytvrzování BF₃ komplexu. V oblastech s nízkou síťovou hustotou se předpokládají

kratší relaxační časy pro tahové napětí na čele difuze a to vede ke snazší difuzi v těchto oblastech. Napětí na obryse kotouče experimentálně změřeni, σ_{2h} a vypočtené σ_{2h} se shodují pouze při malém stupni nasycení ($t=22^\circ\text{C}$), kdy napětí je úměrné množství přijaté vlhkosti. Rozdíl mezi teoretickým a změřeným napětím se rychle zvyšuje jakmile povrchová vrstva dosáhne přechodové oblasti. Z rozdílu obou napětí byl vypočten modul pružnosti E_{1h} povrchové vrstvy.

2.2. Desorbce-kladný dvojlom

Desorbce probíhá ve třech časových etapách. V první oblasti probíhá desorbce nejrychleji, difuzní koeficient je konstantní a odpovídá difuzi v kapalinách. V druhé oblasti je difuzní koeficient časově a koncentračně závislý a je řízen relaxací napětí v desorbované oblasti. Ve třetí oblasti odpovídá difuzní koeficient difuzním koeficientům pro difuzi ve skelném stavu. Desorbce zde již probíhá relativně pomalu. Nejvýraznější teplotní závislost vykazuje difuzní koeficient ve třetí, skelné oblasti. Při teplotě t_z (kaučukový stav) dochází k vymizení rozdílu mezi oblastmi a relaxace napětí přestává řídit desorbci. Změna napětí při desorbci obr. 1 má co se týče charakteru změn shodný průběh a izotermní desorbční křivkou.

Teoreticky vypočítaný průběh napětí při desorbci má aproximativní charakter, protože není přesně znám model rozdělení koncentrace vody v desorbované oblasti a změna modulu pružnosti při desorbci. Pro první oblast (0-12 h) je velikost napětí určována změnou koncentrace. Vliv změny E_{1h} se ještě neuplatní pro malou hloubku desorbce h_{DS} . Druhé oblasti (12-48 h) podle experimentálních a teoretických křivek napětí vyhovuje modelová představa, že dochází k rychlému poklesu koncentrace vody v okrajové vrstvě a modul pružnosti na okraji se blíží modulu pružnosti v suché části. Modul pružnosti v nasycené oblasti je roven E_{1h} . Velikost napětí je určována převážně hloubkou desorbce. V třetí oblasti (48 - 226 h) je napětí určováno hlavně hloubkou desorbce. Modul pružnosti je již málo ovlivněn vlhkostí.

Tabulka č. 1

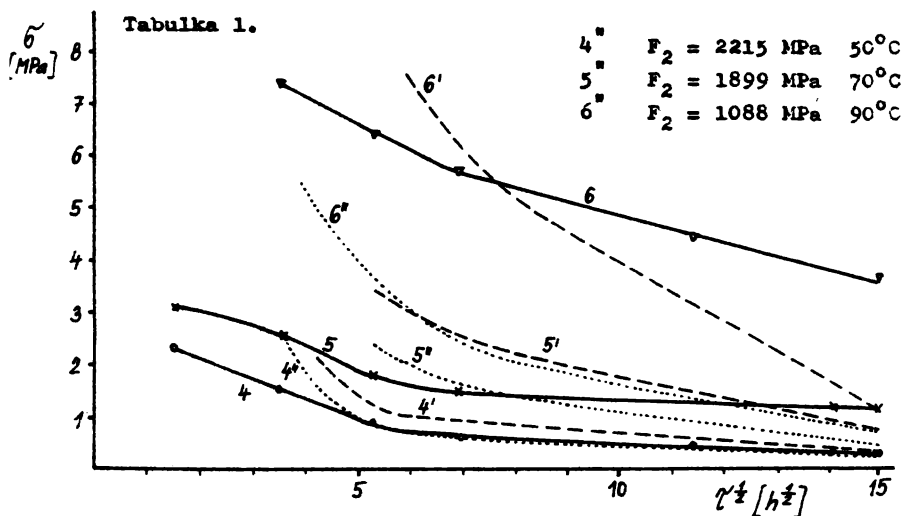
	t [°C]	$C_{\infty} \cdot 10^3$ [kg.kg ⁻¹]	$C \cdot 10^3$ [kg.kg ⁻¹]	$h \cdot 10^3$ [m]	$\alpha_m \cdot 10$	γ_{oh} [m ⁻¹]	σ_{2hv} [MPa]	σ_{2h} [MPa]	E_{1h} [MPa]
E-1	22	9,38	1,86	0,25	2,4	-501	-5,79	-5,56	2588
	50	10,31	2,92	0,37	2,4	-489	-6,23	-5,62	2420
	70	12,52	4,56	0,49	2,4	-469	-7,62	-5,49	1978
	90	15,20	7,69	0,70	2,4	-431	-8,65	-5,04	1532
E-4	22	13,70	2,58	0,23	2,8	-814	-11,03	-9,28	2515
	50	17,48	5,01	0,35	2,8	-898	-13,75	-10,24	2215
	70	21,60	8,28	0,48	2,8	-936	-16,66	-10,67	1899
	90	28,00	14,21	0,71	2,8	-635	-20,64	-7,24	1088
E-5	22	7,71	1,54	0,26	2,5	-335	-5,11	-4,89	2660
	50	8,31	2,32	0,37	2,5	-249	-5,54	-3,64	1852
	70	10,10	4,51	0,59	-	-57	-	-	-
	90	15,40	10,23	1,15	-	-245	-	-0,09	-
H-3	22	-	1,39	-	-	-241	-	-5,14	-
	50	8,28	2,34	0,33	2,9	-199	7,76	-4,24	1708
	70	-	3,47	-	-	-48	-	-	-
	90	15,10	8,66	0,77	-	-132	-	-0,06	-

+. Při výpočtu napětí uvažován kaučukový stav

U křivek 5 a 6 nedochází na konci desorbce k poklesu napětí jak předpokládá teorie. Tahové napětí zůstává zachováno i když byla odstraněna všechna voda. Toto napětí je "zmrazené", protože nasycená oblast dosáhla t_g (viz E_{1h} v tab. 1). Toto zbytkové napětí je příčinou zvýšené rychlosti navlhání při opakované desorbci a lze je odstranit pouze ohřevem.

Literatura

- /1/ Burian M.: Příspěvek ke studiu okrajového jevu.
In: 1. konference IMECO TC-15, Plzeň 1987, s.89
- /2/ Burian M., Vísner J.: Plasty a kaučuk 26 (1), 1989 s.19
- /3/ Frisch H.L.: Polym. Eng. Sci. 20 (1) 1980 s. 613
- /4/ Kolář F.: Plasty a kaučuk 21 (2), 1984, s. 35
- /5/ Stanley P., YIP Y.J.: Journal of Strain Analysis 23 (1), 1988, s. 33
- /6/ Peterlin A.: J. Polym. Sci., Letters, 3, 1965 s. 1083
- /7/ Kantorovič Z.B.: Osnovy rasčeta chimičeskich mašich i aparator, MASGIZ, Moskva 1960, str. 461
- /8/ Thomas N.L.; Windle A.H.: Polymer 21, 1980 s. 613



Obr. 1. Izotermní závislost napětí při desorbci materiálu E-4
 ----- Teoretický průběh ($E_1 = E_2 = E$), Teoretický
 průběh ($E_1 = E_3, E$), — Experimentální průběh