

УДК 620.1:678.8

А.Б. Лантев¹, Е.В. Николаев¹, Е.Д. Колпачков¹

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88

В данной статье освещены подходы к определению термодинамических характеристик при старении изделий из полимерных композиционных материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов. Приведены известные методы определения физических свойств и изменения химического строения полимерных композиционных материалов в условиях эксплуатации. Рассмотрены теоретические подходы и функциональные зависимости физико-химических процессов в полимерной матрице от изменяющихся физических параметров материала и внешней среды. Проведен анализ функциональных зависимостей свойств полимерного материала от адсорбционных взаимодействий матрицы и растворителя, действия поверхностно-активных веществ, климатических факторов и механических нагрузок в конструкционных элементах из полимерных материалов. Показано, что процесс старения полимера может быть оценен по изменению энтропии полимера как суммы изменений энтропий под действием каждого из действующих физико-химических факторов.

Ключевые слова: адсорбция низкомолекулярных веществ, климатические факторы, матрица, наполнитель, полимер, старение полимеров, термодинамические характеристики, энтропия.

A.B. Laptev¹, E.V. Nikolaev¹, E.D. Kolpachkov¹

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF AGING OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS UNDER CONDITIONS OF REAL EXPLOITATION

In this paper, the approaches to the determination of thermodynamic characteristics in the aging of products from polymer composite materials under the influence of climatic and operational factors are presented. The known methods for determining the physical properties and changes in the chemical structure of polymer composite materials under operating conditions are presented. Theoretical approaches and functional dependences of physical and chemical processes in the polymer matrix on the changing physical parameters of the material and the environment are considered. The analysis of functional dependences of polymer material properties on the adsorption interactions of matrix and solvent, the action of surfactants, climatic factors and mechanical loads in the structural elements of polymer materials is carried out. It is shown that the aging process of the polymer can go through the changing the entropy of the polymer, as the sum of the entropy changes under the action of each of the active physical and chemical factors.

Keywords: adsorption of low molecular weight substances, climatic factors, matrix, filler, polymer, polymer aging, thermodynamic characteristics, entropy.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Определение интенсивности процесса старения изделий из полимерных материалов позволяет не только обеспечить безопасную эксплуатацию в заданный период времени, но и значительно снизить затраты на ремонт и восстановление после поломок и разрушений изделий и сложных технических систем (СТС) при действии климата [1–3].

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных

методов исследования», 18.3. «Моделирование и прогнозирование климатической стойкости» и 18.4. «Развитие способов защиты от биологического поражения материалов, работающих в условиях различных климатических зон» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В условиях реальной эксплуатации СТС и изделий, в том числе для воздушных судов, материалы,

из которых изготовлены детали агрегатов и узлов, подвержены воздействию климатических факторов (температура, влажность, атмосферное давление, осадки, солнечная радиация, воздействие абразивных частиц (пыль, песок), ветер и т. д.) [4–7] и эксплуатационных нагрузок (растягивающие и сжимающие напряжения, вибрация, трение, изменение внешнего давления, деформация, удары и др.).

В случае с неметаллическими материалами данное воздействие выражается в старении, деструкции и разрушении полимерных материалов. При этом наибольшее влияние климат оказывает на эластомерные соединения, имеющие наибольшую подвижность полимерных цепей в теле полимера, минимальное количество швов отдельных полимерных молекул друг с другом, что обеспечивает их эластичность. Такие эластомерные материалы, как резины и герметики, в зависимости от химического состава значительно различаются по степени изменения свойств в различных климатических условиях. Эластомерные материалы по степени деструкции под воздействием климатических факторов можно поместить в следующий ряд: натуральные каучуки–искусственные каучуки–кремнийорганические эластомеры–фторорганические эластомеры. Наибольшую склонность к климатическому старению проявляют наиболее реакционноспособные гидрофильные полимеры, наименьшую склонность – менее реакционноспособные [8–10].

Широкий спектр свойств, характеристик и назначений полимерных композиционных материалов (ПКМ) требует разделения на категории склонности к старению и химизма данного процесса по следующим принципам: перестроение химических связей между молекулами полимера, степень деформации полимера под действием приложенных нагрузок, образование дополнительных химических связей и возникновение внутренних напряжений, снижение адсорбции армирующих волокон, наполнителей и связующего полимера; деструкция поверхностного слоя и унос полимера, наполнителей, оголение армирующих волокон и постепенное снижение толщины материала и ухудшение физико-механических характеристик.

При анализе способности полимера к деструкции под действием климатических и эксплуатационных факторов необходимо учитывать конфигурацию молекул (или наличие двойных связей в молекуле, вокруг которых затруднено вращение под действием тепла и деформации) и способность к кристаллизации (стереорегулярный, изотактический полимер).

Молекулярная масса определяет не только уровень механических свойств, но также в значительной мере принадлежность к определенной группе полимеров:

| | |
|--|---------------------------------|
| – реактопласты | 10^3 – 10^4 |
| – псевдокристаллические термопластичные полимеры | 10^4 – $5 \cdot 10^4$ |
| – аморфные термопластичные полимеры | $5 \cdot 10^4$ – $2 \cdot 10^5$ |
| – эластомеры | 10^5 – 10^6 |

Так, чем меньше молекулярная масса, тем ниже значение динамической вязкости расплавов, тем легче они формуются. Механические свойства изделий определяются в большей мере степенью отверждения (реактопласты) или степенью кристалличности (полиамиды, полиэфиры и т. п.), а также переходом в стеклообразное состояние. Большая молекулярная масса характерна для каучуков, которые очень трудно формуются, но зато изделия из них обладают высокой деформируемостью.

Полидисперсность. При указанном ранее диапазоне молекулярных масс очевидна невозможность получения полимера, в котором степени полимеризации всех молекул были бы строго одинаковы. Разветвленность макромолекул делает их структуру менее регулярной, а значит, затрудняет кристаллизацию полимера, даже если сама цепная молекула стереорегулярна. Наиболее ярко это видно на примере полиэтилена, разные типы которого получают в промышленности различными методами синтеза.

Сополимеры, макромолекулы которых состоят из двух или более разных мономеров, могут быть статистическими (с неупорядоченным чередованием мономеров X и Y) и регулярными (с правильным чередованием X и Y). Один из мономеров обычно является основным и преобладает в составе макромолекулы.

Подвижность полимерных молекул обусловлена перегруппировкой узлов и клубков молекул под действием теплового движения и приложенной нагрузки, т. е. полимеры подвержены упруго-пластической деформации. Для ПКМ и большинства полимерных материалов, имеющих низкую теплопроводность при действии солнечной радиации и температуры, возникает градиент подвижности макромолекул с максимальным значением на поверхности.

Для оценки старения полимерных систем необходимо учитывать следующие термодинамические процессы:

- формирование поверхности и образование поверхностного слоя, имеющего в зависимости от химического строения собственные величины поверхностного натяжения, адсорбционной способности, химический потенциал и энергию активации – энергию, при которой начинаются химические превращения в структуре полимера;
- адсорбция на поверхности полимера влаги, газов за счет сил физической и/или химической адсорбции и изменение термодинамических характеристик поверхности, величина которых зависит, прежде всего, от теплоты реакции – экзо- или эндотермического характера реакций [11];

– диффузия низкомолекулярных веществ в объеме полимера и изменение его термодинамических характеристик, таких как реакционная и адсорбционная способность поверхностного слоя, изменение энергетических параметров внутреннего объема полимера;

– воздействие напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя на термодинамические характеристики и способность поверхности адсорбировать и вступать в химическое взаимодействие с жидкостями и газами атмосферы [12];

– воздействие комплекса климатических факторов: температуры – она увеличивает общую энергию полимера и в нем увеличивается подвижность звеньев макромолекул, рвутся низкоэнергетические связи (водородные и Ван-дер-Ваальсовы), образуются новые пространственные связи, которые разрушают выстроенный первоначально силами взаимного отталкивания (поверхностным натяжением) наружный слой полимера, увеличиваются площадь поверхности, количество адсорбированных веществ и возможность прохождения химических реакций, приводящих к деструкции полимера [13–15]; влажности – действие этого фактора приводит к адсорбции и диффузии влаги в полимер, что снижает термодинамические характеристики, а в плане механических свойств полимера – пластифицирует и снижает прочность. Однако сорбируемая влага снижает температуру поверхности и скорость химических превращений в полимере. Солнечная радиация имеет сложный спектральный состав, и так называемая красная часть спектра приводит к увеличению температуры поверхности, синяя часть спектра – к радикалообразованию и интенсивному формированию новых химических связей и структур в пространственной полимерной молекуле и между молекулами [16].

Результаты и обсуждение

Наиболее важным законом термодинамики, в том числе в полимерных системах, является [17, 18] закон сохранения энергии в общем виде: теплота Q , извне воздействующая на систему, расходуется на увеличение ее внутренней энергии U и на работу A , совершаемую против внешнего воздействия. Закон сохранения энергии (в дифференциальной форме) описывается выражением

$$dU = dQ - dA, \quad (1)$$

т. е. внутренняя энергия является функцией состояния системы и не зависит от типа воздействия – механических нагрузок, температуры, влажности и др. [19].

По второму закону термодинамики изменение энтропии dS определяет количество теплоты, получаемой (или отдаваемой) системой при значении абсолютной температуры T :

$$dQ = TdS. \quad (2)$$

В общем случае работа A совершается против внешних сил различной природы (механических, электрических, гравитационных, химических и др.) и описывается уравнением

$$A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i, \quad (3)$$

где X_i – каждое воздействующее усилие i из числа воздействующих усилий n ; x_i – координаты точки приложения усилий X_i .

В качестве обобщенных сил могут выступать: давление p_i , составляющие механические напряжения σ_i , климатические факторы – влажность H_i , температура T_i , солнечная радиация R_i и т. д.; в качестве обобщенных координат – объем V_i , радиус r_i и т. д.:

$$dU = TdS - \sigma dV. \quad (4)$$

Равновесные процессы, проходящие в полимерной системе, зависят от параметров, определяющих состояние системы (энтропия или температура, давление или объем) [20].

Для изолированной системы работа внешних сил равна нулю, отсутствует теплообмен с внешней средой ($S = \text{const}$; $V = \text{const}$), термодинамическим параметром является внутренняя энергия U [21].

Для процессов при постоянном давлении ($S = \text{const}$; $p = \text{const}$) термодинамическим параметром является энтальпия:

$$H = U + pV. \quad (5)$$

В процессах при постоянных температуре ($T = \text{const}$) и объеме ($V = \text{const}$) к минимуму стремится свободная энергия:

$$H = U - TS. \quad (6)$$

Для процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, термодинамическим параметром является энергия Гиббса:

$$G = H - TS = U + TS. \quad (7)$$

Для оценки скорости изменения параметров полимерных систем данные параметры можно записать в виде:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp; \\ dF &= -SdT - pdV; \\ dG &= -SdT + Vdp = dH - TdS, \end{aligned} \quad (8)$$

где F – свободная энергия.

Выражения (4) и (8) представляют собой полные дифференциалы [22]. При получении данных об изменении одного из термодинамических параметров полимерной системы в области значений переменных (T, p) , (T, V) , (S, V) , (S, p) для данной области могут быть вычислены остальные термодинамические потенциалы – F, H, G .

Важными термодинамическими параметрами полимерных систем являются значения теплоемкостей и коэффициентов сжимаемости,

характеризующих реакцию системы на внешнее воздействие.

Теплоемкость:

– при $V=\text{const}$

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V; \quad (9)$$

– при $p=\text{const}$

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p. \quad (10)$$

Коэффициент сжимаемости:

– при постоянной температуре

$$K_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T; \quad (11)$$

– при постоянном давлении

$$K_S = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S. \quad (12)$$

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР):

$$\alpha_p = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (13)$$

Пять соотношений (9)–(13) взаимосвязаны – в частности, легко убедиться, что:

$$K_T(c_p - c_V) = TV\alpha_p^2; \quad c_p(K_T - K_S) = TV\alpha_p^2. \quad (14)$$

Соотношения (10)–(14) могут быть применены при анализе деформаций гибкоцепочечных полимеров, особенно эластомеров, при оценке фазовых переходов и химических превращений. При допущении, что внешнее воздействие заключено в приложении механической нагрузки, при этом ее значение меньше значения $\sigma_{0,2}$, данные зависимости могут быть применены к анализу параметров реактопластов.

Рассмотренная в работе [23] общая формула для условий при температуре плавления ($T_{\text{пл}}$) в данном случае выглядит так:

$$T_{\text{пл}}^{-1} - (T_{\text{пл}}^0)^{-1} = \left(\frac{RV_M}{\Delta H_V V_1} \right) \left((1-\varphi_2) - x(1-\varphi_2)^2 \right), \quad (15)$$

где V_M – молярный объем повторяющегося звена; V_1 – молярный объем пластификатора; φ_2 – объемная доля высокомолекулярного вещества.

Из выражения (15) следует, что чем больше численное значение x , тем худшим растворителем для полимера является пластификатор и тем меньше величина ΔT .

В работе [15] были сформулированы условия формирования упорядоченных структур в систе-

мах «полимер–растворитель» в цепях полимерных молекул с ограниченной вращательной подвижностью фрагментов молекул, характеризующей параметром Флори (f). Теория Флори основана на выражении для энергии системы «полимер–растворитель», включающем параметр гибкости f :

$$\Delta G^0 = \varphi_1 \ln \varphi_1 + x \varphi_1 (1 - \varphi_1) + (1 - \varphi_1) [\ln(1 - f) + 1], \quad (16)$$

где ΔG^0 – энергия Гиббса, отнесенная к одному моллю системы; φ_1 – объемная доля низкомолекулярного вещества.

Изменение термодинамических параметров при деформации

Изменение термодинамических параметров при деформации [16–18] отражается в изменении энергии полимерной системы и ее энтропии $U=f(l)$ и $S=f(l)$, где l – длина деформированного участка.

Температурную зависимость свободной энергии можно записать в виде $dF=dU-TdS-SdT$, но в работе [16] было показано, что $dU=TdS+fdl$, тогда из этих двух уравнений $dF=f dl - SdT$ или в частных производных:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = f; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = -S. \quad (17)$$

Теперь возьмем вторую производную величин, входящих в оба равенства, но по второму аргументу и используем правило их равенства:

$$\frac{d}{dl} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = \frac{d}{dT} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T. \quad (18)$$

Но если производные левых частей равенства равны, то равны и производные правых частей:

$$\left(\frac{dS}{dl} \right)_T = \left(\frac{df}{dT} \right)_l, \quad (19)$$

тогда основное уравнение деформации имеет вид:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T. \quad (20)$$

Объединяя два последних уравнения, получим:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T + \left(\frac{df}{dT} \right)_l T. \quad (21)$$

Таким образом, уравнение (21) демонстрирует линейную связь $f-T$.

С учетом выражения (17) имеем:

$$dS = \frac{dl}{T} \left(f - \left(\frac{dU}{dl} \right)_T \right), \quad (22)$$

а изменение энтропии полимера при действии механической нагрузки равно

$$\Delta S_D = \int \frac{1}{T} \left(f - \left(\frac{dU}{dl} \right) \right) dl. \quad (23)$$

Изменение термодинамических характеристик процесса адсорбции низкомолекулярных соединений на поверхности полимера [19–22]

Теоретическое уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра учитывает три предположения:

- адсорбция молекул преимущественно осуществляется на энергетически неоднородных участках поверхности;
- при адсорбции по Ленгмюру соблюдается строгое стехиометрическое ограничение – на одном энергетическом центре адсорбента адсорбируется одна молекула адсорбата;
- адсорбционные центры между собой энергетически однородны и независимы, т. е. адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Отсюда следует, что скорость адсорбции V_{AD} прямо пропорциональна парциальному давлению адсорбата и числу свободных центров адсорбента. Если общее число центров a_m , то при адсорбции, равной a , число свободных центров равно $(a_m - a)$:

$$V_{AD} = k_{AD} P (a_m - a), \quad (24)$$

где k_{AD} – коэффициент адсорбции; P – атмосферное давление.

Одновременно с адсорбцией идет процесс десорбции:

$$V_{DA} = k_{DA} a, \quad (25)$$

где k_{DA} – коэффициент десорбции.

При соблюдении условий равновесия $V_{AD} = V_{DA}$ или

$$k_{AD} P (a_m - a) = V_{DA} = k_{DA} a, \quad (26)$$

если $k_{DA}/k_{AD} = b$, а $a/a_m = q$, где q – относительное заполнение поверхности, получим:

$$\theta = a_m \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P}. \quad (27)$$

Это уравнение изотермы адсорбции называется уравнением Ленгмюра (b – адсорбционный коэффициент).

При адсорбции – стандартное изменение энергии Гиббса: $RT \ln b = -DG_0$,

так как $\Delta G_0 = \Delta H_0 + T \Delta S_0$, то

$$b = \frac{\Delta S_0}{R} + \frac{\Delta H_0}{RT}, \quad (28)$$

следовательно:

$$b = e^{\frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT}}. \quad (29)$$

Таким образом, адсорбционный коэффициент b связан со стандартной энтропией ΔS и со стандартной теплотой адсорбции: $q = -\Delta H_0$. Из этого соотношения может быть вычислено изменение энтропии при адсорбции низкомолекулярных химических соединений на поверхности полимера:

$$\Delta S_{AD} = bR - \frac{\Delta H_0}{T}. \quad (30)$$

Изменение термодинамических параметров полимера при сорбции низкомолекулярных веществ в полимерах

Поглощение низкомолекулярных химических соединений в виде пара или газа полимерами включает их адсорбцию на поверхности и объемное поглощение (сорбцию, или растворение) [23–27]. Первый процесс является превалирующим при развернутой поверхности полимеров и их малом термодинамическом сродстве с низкомолекулярными соединениями. Во всех других случаях превалирует растворимость, или сорбция. При этом поглощаемое вещество называется сорбатом, а поглощающее – сорбентом.

В соответствии с теорией Флори–Хаггинса–Скотта, для растворов линейных полимеров в низкомолекулярных веществах изменение химического потенциала низкомолекулярного компонента (газа, пара или жидкости), растворенного в полимере, по сравнению с химическим потенциалом в свободном состоянии $\Delta \mu_1$ описывается уравнением

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right], \quad (31)$$

где два первых члена в скобках соответствуют энтропийному, а третий член – энергетическому вкладу межмолекулярного взаимодействия при перемешивании химических соединений.

В этом уравнении ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли низко- и высокомолекулярного вещества в смеси; \tilde{V}_1, \tilde{V}_2 – парциальные мольные объемы низкомолекулярного вещества и полимера соответственно (соотношение \tilde{V}_2/\tilde{V}_1 приблизительно равно степени полимеризации полимера x_2 , а следовательно, для высокомолекулярных полимеров и низкомолекулярных веществ обратное соотношение $\tilde{V}_1/\tilde{V}_2 \ll 1$); χ_{12} – параметр взаимодействия «полимер–низкомолекулярное вещество» (параметр Флори–Хаггинса), характеризующий различие в энергии межмолекулярного взаимодействия компонентов в свободном конденсированном состоянии и в растворе. Параметры растворимости могут быть также рассчитаны непосредственно с помощью аналогичных методов [28–30].

Свободная энергия смешения Гиббса для системы «полимер–растворитель» имеет вид

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \phi_1 \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2 \ln(\phi_2)}{r_2} + \chi \phi_1 \phi_2. \quad (32)$$

Для взаимодействия в системе двух полимеров применяют уравнение

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_1 \ln(\phi_1)}{r_1} + \frac{\phi_2 \ln(\phi_2)}{r_2} + \chi \phi_1 \phi_2, \quad (33)$$

тогда химические потенциалы каждого компонента определяются как

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\varphi_2 + r_1\chi\varphi_2^2; \quad (34)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln(\varphi_2) + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right)\varphi_1 + r_2\chi\varphi_1^2. \quad (35)$$

Для расчетов используются только степени полимеризации компонентов и параметр Флори–Хаггинса, характеризующий межкомпонентное взаимодействие:

$$\chi = \frac{V}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (36)$$

где $\delta = \left(\frac{\Delta E_i}{V_i}\right)^{1/2}$ – параметр растворимости компонента i ;

ΔE_i – мольная энергия испарения; V_i – мольный объем i -го компонента.

Зависимость энтальпии смешения от длины макромолекулярной цепи

Энтальпия смешения в уравнении свободной энергии смешения Гиббса определяется как произведение энергии единичного контакта между разнородными сегментами (сегментом полимера и молекулой растворителя) на число этих контактов P_{12} :

$$\frac{\Delta H_m}{RT} = \chi P_{12} = \chi\varphi_1\varphi_2. \quad (37)$$

Произведение концентраций компонентов 1 и 2 , учитывающее долю межмолекулярных взаимодействий «сегмент макромолекулы–молекула растворителя», получено из анализа количества межмолекулярных взаимодействий смеси двух низкомолекулярных жидкостей. Наличие химических взаимодействий между молекулами полимера в реактопласте и формирование единой сети снижает подвижность сегментов отдельных молекул и уменьшает вероятность контактов типа $1-2$ [24].

С учетом выражений (16), (17) и (3) получаем:

$$S = \frac{1}{T}(H - G), \quad (38)$$

тогда для энтропии сорбции можно записать выражения

$$\Delta S_{SB} = \frac{1}{T} \left(RT\chi\varphi_1\varphi_2 - RT \left(\varphi_1 \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \chi\varphi_1\varphi_2 \right) \right); \quad (39)$$

$$\Delta S_{SB} = R \left(\chi\varphi_1\varphi_2 - \varphi_1 \ln(\varphi_1) - \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} - \chi\varphi_1\varphi_2 \right) = -R \left(\varphi_1 \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} \right). \quad (40)$$

Если учесть, что величина $\varphi_1 \ln(\varphi_1)$ на 2–3 порядка меньше величины $\frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2}$, то изменение

энтропии при сорбции низкомолекулярных соединений полимером можно вычислить по формуле

$$\Delta S_{SB} = -R \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2}. \quad (41)$$

Термодинамика воздействия климатических факторов наиболее полно отражена в работе [31]. Показано, что успешное апробирование известных энтропийных методов послужило обоснованием разработки метода оценки изменения термодинамических параметров при воздействии совокупности климатических факторов на полимерные материалы. Диаграмма рангов Коха скорректирована по данным ГОСТ 16350–80 и представлена на рисунке.

На основании физических законов в работе [31] выведены выражения для расчета абсолютных значений термодинамических эффектов в зависимости от внешних климатических факторов.

Для фактора температуры окружающей среды получено выражение

$$\Delta S_T = c_p(T_n - T_c)^2 / (T_n T_c \Delta t), \quad (42)$$

где c_p – теплоемкость одного моля воздуха, равная 30,04 Дж/(К·моль); Δt – интервал временного отрезка, равный 1 с; T_n и T_c – температуры истока и стока – в качестве T_n выбирается большая по абсолютной величине температура атмосферного воздуха, К.

Аналогичные зависимости получены для всех типов климатических воздействий, с использованием которых можно получить дискретное значение изменения энтропии за счет действия климатических факторов ($\Delta S_{к.ф}$) и интегральное значение изменения энтропии в течение времени t .

Старение полимерных материалов при действии климатических факторов и механических нагрузок может быть охарактеризовано изменением термодинамических характеристик происходящих процессов адсорбции (30), сорбции низкомолекулярных веществ (41), деформации материала (23) и действия климатических факторов (42), т. е.

$$\Delta S = \Delta S_D + \Delta S_{AD} + \Delta S_S + \Delta S_{к.ф}. \quad (43)$$

Долговечность и усталостная прочность полимеров

Нагруженный механическим напряжением полимерный материал даже без воздействия климатических факторов со временем разрушается. Период времени до его разрушения при $\sigma = \text{const}$ называется долговечностью. В работе [32] установлена связь между долговечностью полимера τ и величиной приложенного напряжения σ :

$$\tau = A \cdot \exp(-a\sigma), \quad (44)$$

где A , a – постоянные, зависящие от природы материала и температуры.

Температурная зависимость долговечности описывается уравнением

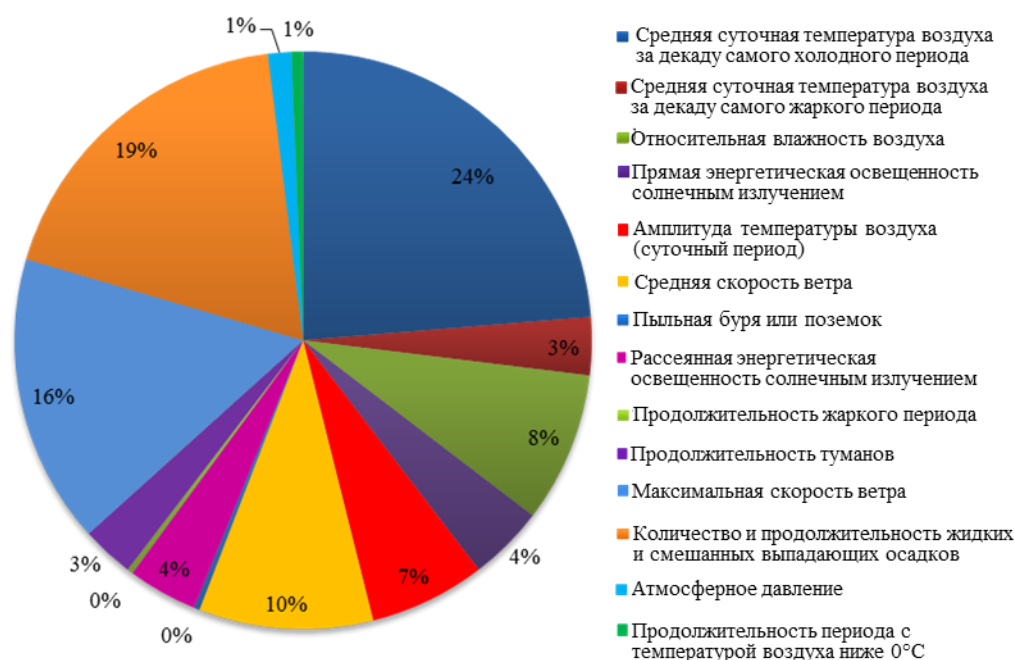


Диаграмма рангов жесткости климатических факторов

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (45)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg\tau = \lg\tau_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}, \quad (46)$$

где τ_0 – константа, близкая по величине к измеренным значениям периодов тепловых колебаний атомов ($\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ с); U_0 – энергия активации без внешних напряжений, по величине близкая к значению энергии диссоциации химической связи; γ – «активационный объем», где концентрируются напряжения, вызывающие разрыв одной или нескольких химических связей; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Уравнение (46) экспериментально подтверждено для целого ряда полимеров. В области низких температур разрушающее напряжение не зависит от времени приложения нагрузки и может рассматриваться как константа.

Величины долговечности макроскопического образца совпадают со средним интервалом между двумя флуктуациями на одном атоме [32]. Внешнее напряжение σ ослабляет силы притяжения атомов; снижает потенциальный барьер, препятствующий распаду межатомных связей, – в результате они разрушаются. Такие разрывные флуктуации происходят в течение интервала флуктуаций и разрывают значительное число связей. Наступает разрастание трещины, ослабление прочности и разрушение. Таким образом, материал разрушается вследствие последовательного разрыва связей между атомами. Роль внешнего

механического нагружения заключается в снижении начального потенциального барьера; однако если бы не было теплового движения, разрыва связей не произошло бы [33]. При пониженном внешней нагрузкой потенциальном барьере случаи разрыва межатомных связей резко учащаются. Внешняя нагрузка направляет процесс разрушения; кроме того, нагрузка затрудняет восстановление разрушенных связей.

Внешнее приложенное напряжение совершает работу, которая составляет лишь часть от всей необходимой работы разрушения. Остальную часть работы $U_0 - \gamma\sigma$ осуществляют термические флуктуации.

С учетом того, что

$$U_0 = \gamma\sigma + kT(\lg\tau - \lg\tau_0), \quad (47)$$

в соответствии с уравнением (3) имеем

$$G = U + pV. \quad (48)$$

При постоянном внешнем давлении и сохранении объема материала, в процессе старения внутренняя энергия также изменяется на величину $\Delta U = U_0$.

В общем случае процесс деструкции и разрыва межатомных связей в полимере при изотермическом старении начинается и прогрессирует при условии

$$\Delta S \geq U_0. \quad (49)$$

Заключения

Термодинамические характеристики процесса старения полимера могут быть получены суммированием, например, вклада в изменение значения энтропии в элементарном объеме полимерного

материала. Если известен хотя бы один из термодинамических потенциалов во всей области значений переменных: (S, V) , (S, p) , (T, p) , (T, V) , то для этой же области легко находятся остальные три термодинамических потенциала.

Термодинамические характеристики определяют изменение характеристик полимера независимо от физических параметров воздействия, поэтому полученные изменения, например, энтропии для каждого из отдельных случаев воздействия могут быть арифметически сложены для получения и расчета изменения энергии системы при многофакторном воздействии.

Расчет энергии активации в соответствии с зависимостью (47) и нахождение величин γ , τ_0 и τ при одновременном воздействии не только темпе-

ратуры (как в ГОСТ 9.707), но и механических нагрузок позволит рассчитывать изменение расчетных значений характеристик прочности полимерных композиционных материалов для изготовления несущих конструкций.

Использование предложенного подхода может быть применено к оценке прогнозирования свойств полимерных материалов в составе деталей технического изделия и позволит учитывать не только уровень действующих значений климатических факторов, но и прогнозируемых в связи с изменением климата новых значений. Использование выражения (49) позволит оценить возможность применения того или иного полимера в климатических условиях и определить предельные механические нагрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Reynolds T.J., McManus H.L. Accelerated tests of environmental degradation in composite materials // *Composite structures: theory and practice*. ASTM STP 1383, 2000. P. 513–525.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
4. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
5. Weitsman Y. Moisture in composites: sorption and damage // *Fatigue Composite Materials*. 1990. Vol. 4. P. 385–429.
6. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натуральных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор // *Вопросы материаловедения*. 2016. №3. С. 126–137.
7. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // *Пластические массы*. 2016. №3–4. С. 58–64.
8. Didierjean S., Michel L., Barrau J.J., Paroissien E. Predicting the behaviour of graphite/epoxy laminates under hydrothermal loads // *Proceedings of Euromech 453 Conference Internal Stresses in Polymer Composite Processing and Service Life (Saint-Etienne, December 1–3, 2003)*. <http://www.bris.ac.uk/composites/media/comptest2004/proceedings/abstracts.pdf> (дата обращения: 12.06.2018).
9. Jacquemin F., Vautrin A. Modelling of the moisture concentration field due to cyclical hygrothermal conditions in thick laminated pipes // *European Journal of Mechanics. Series A: Solids*. 2002. Vol. 21. P. 845–855.
10. Гриневич А.В., Лаптев А.Б., Скрипачев С.Ю., Нужный Г.А. Матрица прочностных характеристик для оценки предельных состояний конструкционных металлических материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-57-74.
11. Jacquemin F., Vautrin A. A closed-form solution for the internal stresses in thick composite cylinders induced by cyclical environmental conditions // *Composite Structure*. 2002. Vol. 58. P. 1–9.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. №12. С. 6–18.
13. ГОСТ 4401–81. Атмосфера стандартная. Параметры. М.: Изд-во стандартов, 2004. 165 с.
14. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Стандартизация климатической квалификации изделий // *Стандарты и качество*. 2016. №11. С. 82–85.
15. Кулзнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. 312 с.
16. Большаков В.А., Алексахин В.М. Повышение остаточной прочности при сжатии после низкоскоростного удара углепластиков, изготавливаемых инфузионным методом формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 47–50.
17. Ерасов В.С., Гриневич А.В., Сеник В.Я., Коновалов В.В., Трунин Ю.П., Нестеренко Г.И. Расчетные значения характеристик прочности авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 14–16.
18. Kaw A.K. *Mechanics of Composite Materials*. New York: Taylor & Francis Group, 2006. 457 p.

19. Гриневиц А.В., Ерасов В.С., Луценко А.Н., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Скрипачев С.Ю. Проблемные задачи определения расчетных характеристик авиационных конструкционных материалов // Сб. докл. IX Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат». М.: ВИАМ, 2017. С. 16.
20. Бабич В.Ф., Брык М.Т., Веселовский Р.А. и др. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем в 2 т. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2: Полимерные смеси и сплавы. 376 с.
21. Лебедев Е.В., Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. и др. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем в 2-х т. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 1: Наполненные полимеры. 384 с.
22. Бертенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия. 1990. 432 с.
23. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения // Авиакосмическое приборостроение. 2016. №11. С. 20–29.
24. Антонова-Антипова И.П. Химия и физика полимеров: учеб. пособие. М.: Ин-т открытого дистанционного образования, 2001. 236 с.
25. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications. N.Y.: Plenum, 1992. P. 1–27.
26. Springer G.S., Shen C.H. Moisture absorption and desorption of composite materials // Environmental Effects on Composites Materials. 1981. Vol. 1. P. 15–33.
27. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп. и перераб. М.: ВИАМ, 2015. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов. 270 с.
28. Иванова А.О., Вахромов Р.О., Григорьев М.В., Сенаторова О.Г. Исследование влияния малых добавок серебра на структуру и свойства ресурсных сплавов системы Al–Cu–Mg // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №10. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-1-1.
29. Переверзев Е.С. Случайные процессы в параметрических моделях надежности. Киев: Наукова думка, 1987. 240 с.
30. Мельникова Н.Б., Игнатова В.И., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Межфазная энергия на границе раздела фаз «полимер–жидкость», как критерий адгезионных свойств полиимидов // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 1998. №6. С. 413–417.
31. Кожевников Б.Л. Методология расчета комплексных оценок агрессивности погодно-климатических условий для технических целей: автореф. дис. ... докт. техн. наук. СПб., 2010. 34 с.
32. Болотин В.В. Прогнозирование ресурса машин и конструкций. М.: Машиностроение, 1984. 312 с.
33. Каблов В.Ф. Техническая физика и механика полимеров: учеб. пособие. Сер.: Технические дисциплины. Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2012. Вып. 5 (CD-ROM).