

2. Degradacja tworzyw polimerowych

Znane są trzy podstawowe procesy niszczenia łańcuchów polimerowych, prowadzące do zmniejszenia masy cząsteczkowej polimerów [138,176]. Są to procesy depolimeryzacji, destrukcji i degradacji. Reakcja depolimeryzacji jest przeciwieństwem polimeryzacji i polega na termicznym rozkładzie polimeru do monomeru. Proces destrukcji polega na rozkładzie łańcuchów polimerowych z wydzieleniem niskocząsteczkowych związków innych niż monomer. Destrukcja polimeru może być wywołana czynnikami fizycznymi (ciepło, promieniowanie świetlne i wysokoenergetyczne) lub chemicznymi (tlen, kwasy i zasady). Degradacją nazywa się częściowy rozkład polimeru nie na produkty małowcząsteczkowe, lecz na fragmenty o dużych, ale mniejszych od wyjściowego polimeru, masach cząsteczkowych. Czynniki inicjującymi degradację mogą być oddziaływania fizyczne (naprężenia, ciepło, promieniowanie wysokoenergetyczne) jak i chemiczne (tlen, agresywne media). W czasie eksploatacji tworzyw polimerowych z wymienionych procesów niszczenia łańcuchów polimerowych najczęściej zachodzą procesy degradacji. Jak wspomniano, degradacja polimerów jest procesem, w wyniku którego makrocząsteczki ulegają rozpadowi na mniejsze fragmenty [7,68,101,137,138,221]. Mogą być nimi cząsteczki polimeru o mniejszej masie cząsteczkowej lub produkty częściowego rozkładu o zmienionym składzie chemicznym, powstałe w wyniku odszczepienia lub przemiany niektórych podstawników. Szczególnym przypadkiem rozkładu polimerów jest reakcja depolimeryzacji prowadząca do powstania monomeru. Rozkład polimerów przebiegający w sposób celowy i kontrolowany może mieć znaczenie praktyczne, ułatwiając operacje przetwórcze lub odzyskiwanie merów z polimerów, np. metakrylanu metylu z polimetakrylanu metylu. Natomiast niekontrolowana degradacja polimerów jest procesem szkodliwym, ograniczającym ich praktyczne zastosowanie [222,225].

W niektórych publikacjach [63,113] proces degradacji, szczególnie termicznej, utożsamiany jest ze starzeniem. W pracy wzięto pod uwagę zmiany własności kompozytów warstwowych wywołane długotrwałym oddziaływaniem ciepła oraz zmęczeniem. W odniesieniu do tych procesów będą używane określenia „**degradacja cieplna**” oraz „**degradacja zmęczeniowa**”.

Degradacja jest to proces zmian strukturalnych, mogących być wynikiem przemian fizycznych lub chemicznych, zachodzących w tworzywach polimerowych pod wpływem długotrwałego działania czynników zewnętrznych, takich jak: ciepło, tlen, ozon,

promieniowanie świetlne, promieniowanie wysokoenergetyczne, promienie UV, substancje chemiczne, w tym również woda i para wodna oraz naprężenia mechaniczne, a szczególnie cyklicznie zmieniające się naprężenia dynamiczne (prowadzące do zmęczenia materiału), wywołujących pogorszenie pierwotnych własności użytkowych [30,32,61,63,71,115,133].

Najczęściej oddziaływania te mają charakter synergiczny i skutkują interakcjami pomiędzy poszczególnymi bodźcami. Taki przebieg degradacji występuje w większości przypadków w zastosowaniach tworzyw utwardzalnych i ich kompozytów, np: oddziaływanie ciepła powoduje przyspieszenie degradacji zmęczeniowej, naprężenia wewnętrzne intensyfikują degradację cieplną, agresywne środowisko wpływa na przyspieszenie degradacji cieplnej czy zmęczenia kompozytów. W praktyce spotykane są o wiele bardziej skomplikowane układy czynników degradacyjnych. Kompozyty polimerowe stosowane na elementy statków i jachtów narażone są na przykład na jednoczesne działanie naprężeń mechanicznych, promieniowania (w tym UV), podwyższonej temperatury, wody morskiej oraz mikroorganizmów [85]. Podczas degradacji w naturalnych warunkach klimatycznych najczęściej trudno wyodrębnić, który z wymienionych czynników ma dominujący wpływ, gdyż działają one jednocześnie, np. w okręgach przemysłowych w powietrzu znajdują się czynniki agresywne, takie jak di- i tritlenek siarki ($-SO_i$; SO_2), tlenki azotu, tlenek węgla, które w połączeniu z wilgocią tworzą mocne kwasy nieorganiczne [28,29,221].

Proces degradacji powoduje zmiany w polimerze najczęściej nieodwracalne, będące wynikiem reakcji chemicznych, takich jak: sieciowanie, utlenianie cieplne, cięcie łańcuchów, a nawet destrukcja [113,225].

Degradacja tworzyw sztucznych jest wyjaśniona przede wszystkim od strony zmian w budowie cząsteczkowej tworzywa, które polegają w głównej mierze na spadku masy cząsteczkowej, zmniejszaniu się sił wiązań grup bocznych oraz przebudowie struktury morfologicznej. Ponadto negatywne skutki degradacji tworzywa związane są z przemianami fazowymi, efektami reotermicznymi oraz ze zmianą naprężeń wewnętrznych. Niszczenie kompozytów polimerowych wynika też ze zjawisk zachodzących na granicy poszczególnych faz; w takim wypadku najczęstszym skutkiem oddziaływania czynników degradacyjnych jest utrata więzi adhezyjnej pomiędzy osnową polimerową, a wzmocnieniem.

Należy jednak zaznaczyć, że w niektórych przypadkach w pierwszej fazie degradacji czynnik degradujący wpływa na poprawę pewnych własności materiału, zwłaszcza wytrzymałości mechanicznej. Odbywa się to przez dodatkowe usieciowanie struktury tworzywa pod wpływem, na przykład, ciepła. Dopiero w późniejszej fazie dają o sobie znać inne procesy, np. nadmierne usieciowanie lub zmniejszanie masy cząsteczkowej, co powoduje, że badane własności ulegają pogorszeniu.

Spośród spotykanych w literaturze metod badawczych można wyróżnić następujące badania:

- przeprowadzane w warunkach odpowiadających warunkom zastosowania danego tworzywa,
- trwałości termoplastów, rzadziej tworzyw termoutwardzalnych, podczas oddziaływania czynników pogodowych w różnych strefach klimatycznych,
- wpływu stabilizatorów na prędkość starzenia,
- wpływu ciepła oraz specjalnych środowisk i prognozowanie własności na podstawie pomiarów krótkotrwałych,
- oddziaływania wielu czynników jednocześnie,
- zastosowania analizy statystycznej przy opracowywaniu wyników pomiarów.

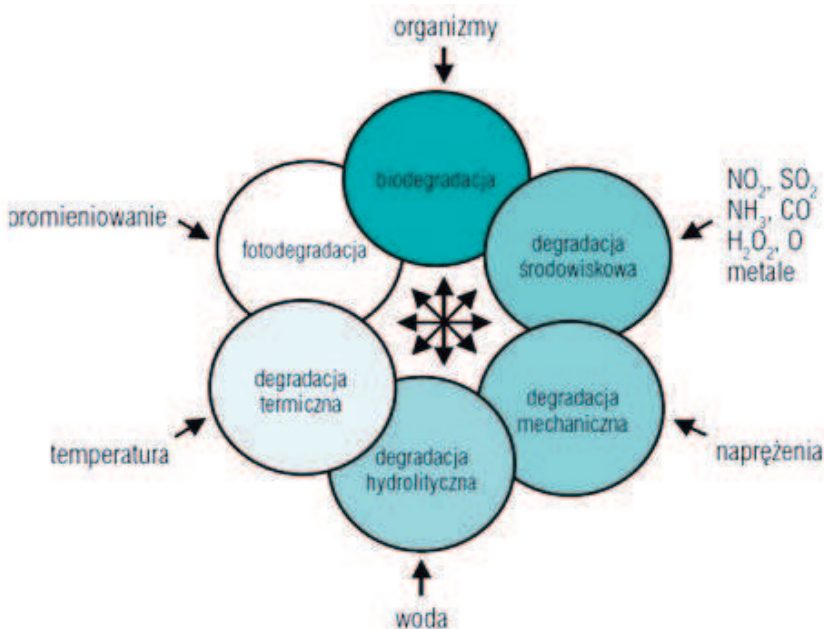
Opracowywane są procedury analizy statystycznej pozwalające na transponowanie wyników uzyskanych podczas prowadzenia testów starzeniowych do odmiennych warunków i czasu degradacji.

Zmiany strukturalne w polimerze mogą być wynikiem przemian chemicznych lub fizycznych zachodzących podczas przetwórstwa, magazynowania oraz eksploatacji [51,139,177,180]. Powodują one utratę pierwotnych własności, czego pierwszym widocznym znakiem są zmiany barwy, np. żółknięcie, i połysku – zmatowienie, zachodzące na powierzchni polimerów. W celu zwiększenia odporności polimeru na wymienione wyżej czynniki używa się różnych sposobów modyfikacji polimerów zarówno metodami chemicznymi, jak i fizycznymi. Jedną z najważniejszych metod jest modyfikacja za pomocą różnych dodatków, którymi mogą być np. stabilizatory, antyutleniacze, absorbery UV.

Tworzywa polimerowe są w różnym stopniu podatne na degradację. Może ona zachodzić w wyniku działania różnych czynników fizycznych, chemicznych, biologicznych. Czynniki inicjujące degradację polimerów oraz wynikające z tego rodzaje degradacji zestawiono na rysunku 2.1.

Każdy rodzaj degradacji polimeru charakteryzuje się specyficznym molekularnym mechanizmem, przy czym w degradację jednego materiału polimerowego mogą być zaangażowane równocześnie różne mechanizmy. Szybkość rozkładu polimerów zależy przede wszystkim od ich własności fizycznych i chemicznych. Bardziej podatne na degradację są polimery amorficzne niż krystaliczne. Szybciej degradowane są polimery o liniowej budowie niż rozgałęzione. Im wyższa masa cząsteczkowa polimeru, tym rozkład jest wolniejszy. Podatność na degradację uzależniona jest od obecności w cząsteczce

określonych grup chemicznych. Łatwo hydrolizujące grupy estrowe, amidowe, mocznikowe przyspieszają rozkład polimeru [222, 225].



Rysunek 2.1. Czynniki wpływające na degradację tworzyw polimerowych i jej rodzaje [173]

Pomiędzy poszczególnymi rodzajami degradacji istnieją silne powiązania. Zwykle ma się tu do czynienia z kilkoma rodzajami degradacji jednocześnie. Typowym przykładem takiej sytuacji może być jednoczesne działanie światła, tlenu i innych czynników atmosferycznych lub równoczesny wpływ ciepła, sił mechanicznych i tlenu [137,222].

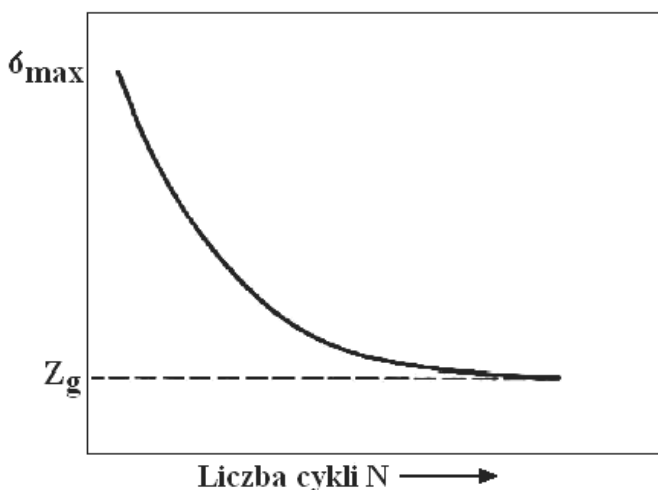
W związkach wielkocząsteczkowych, jak już wspomniano wcześniej, podczas procesu degradacji następuje pogorszenie własności fizykochemicznych. Zarówno w przypadku syntetycznych polimerów jak i biopolimerów pojęcie degradacja oznacza pogorszenie funkcjonalności materiału polimerowego. Ze względu na sposób inicjowania procesy degradacji polimerów dzieli się na degradację: mechaniczną, zmęczeniową cieplną (termiczną) fotochemiczną, atmosferyczną, pod wpływem promieniowania wysokoenergetycznego, biologiczną i chemiczną.

Degradacja zmęczeniowa jest efektem oddziaływania na kompozyty obciążeń cyklicznie zmiennych [26,88,99,185]. Badania zmęczeniowe prowadzi się w celu określenia

wytrzymałości zmęczeniowej materiału, szczególnie jest to niezbędne przy projektowaniu konstrukcji narażonych na zmienne obciążenia. Badanie wytrzymałości na zmęczenie materiału prowadzi się, poddając próbkę sinusoidalnie zmiennym obciążeniami rozciągającym, ściskającym, zginającym lub skręcającym. W wyniku takiego procesu materiał może ulec zniszczeniu.

W badaniach przyjmuje się zazwyczaj stałą amplitudę naprężeń lub stałą amplitudę odkształceń. Wytrzymałość zmęczeniową, Z , wyznacza się z krzywej Wöhlera sporządzonej w układzie współrzędnych $\sigma = f(N)$ (rys. 2.2) względnie $\varepsilon = f(N)$, lub $\varepsilon = f(\lg N)$. Wytrzymałość zmęczeniowa, Z_g , danego materiału jest to największe amplitudalne naprężenie, jakie może przenieść próbka, nie ulegając zniszczeniu po N_G cyklach obciążeń lub odkształceń.

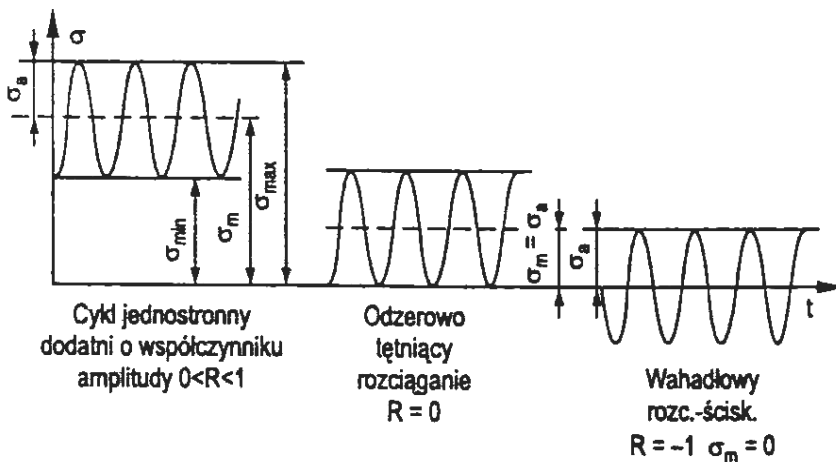
Badania zmęczeniowe można przeprowadzić z różnymi rodzajami obciążeń, częstościami naprężeń lub odkształceń, postaciami cyklicznej fali lub ze stałą amplitudą naprężeń lub stałą amplitudą odkształceń [144].



Rysunek 2.2. Krzywa zmęczeniowa Wöhlera [226]

Na rysunku 2.3. przedstawiono programy sinusoidalne zmiennych obciążeń, z zaznaczonymi naprężeniami maksymalnymi, minimalnymi, średnimi i amplitudami cykli. Stosunek naprężeń minimalnych do maksymalnych jest *współczynnikiem asymetrii cyklu*:

$$R = \sigma_{min} / \sigma_{max}.$$



Rysunek 2.3. Programy sinusoidalne zmiennych obciążeń [226]

Obciążeniom okresowo zmiennym tworzyw polimerowych towarzyszą nieodwracalne procesy termokinetyczne, które uzewnętrzniają się w postaci pętli histerezy. Generowane jest ciepło, które w większości kumuluje się w materiale. Ciepło to wywołuje wzrost temperatury, szczególnie w środkowej części próbki.

Kompozyt z dużą zawartością włókien, zorientowanych w kierunku działania obciążenia, wykazuje małe odkształcenia niesprężyste i wówczas w czasie obciążeń zmiennych powstaje mała ilość ciepła, szczególnie jeśli jest mała częstotliwość (do 10 Hz). Kompozyt o małej zawartości włókien i obciążony w kierunku różnym do kierunku ułożenia włókien wykazuje duże odkształcenia i znaczną pętlę histerezy, co powoduje wzrost temperatury już przy częstotliwości 5 Hz.

Mechanizm niszczenia kompozytu w czasie badań jest bardzo złożony, ponieważ jest szereg wariantów jego propagacji – pęknięcie osnowy oraz włókna, delaminacja i dekohezja. Proces zmęczenia powoduje stopniową degradację struktury kompozytu, co objawia się zmniejszeniem jego sztywności. Mechanizmy niszczenia polimerowych kompozytów konstrukcyjnych zależą od ułożenia wzmocnienia. Wyróżnia się:

- mechanizm niszczenia kompozytu monotropowego,
- mechanizm niszczenia kompozytu wzmocnionego tkaninami,
- uszkodzenia zmęczeniowe laminatów (kompozytów warstwowych),
- mechanizm niszczenia kompozytu o wzmocnieniu wielokierunkowym.

Mechanizm niszczenia kompozytu monotropowego pod wpływem obciążeń zmiennych jest zupełnie inny niż mechanizm niszczenia kompozytu o wzmocnieniu wielokierunkowym. W wyniku przyłożenia obciążenia jedynie rozciągającego w kierunku włókien niszczenie zależy od poziomu średnich naprężeń cyklu. W przypadku dużych wartości średnich naprężeń cyklu miejscem początku niszczenia jest powierzchnia na granicy osnowy kompozytu i włókna, gdzie istotne znaczenie mają więzi adhezyjne pomiędzy włóknem a osnową. Zerwanie włókna następuje wówczas, gdy naprężenia przewyższają wytrzymałość najsłabszego włókna w kompozycie. Zerwane włókno powoduje koncentrację naprężeń stycznych w mikroobszarze zerwanego końca, inicjując dalsze niszczenie adhezji włókna do osnowy i pękanie następnych włókien.

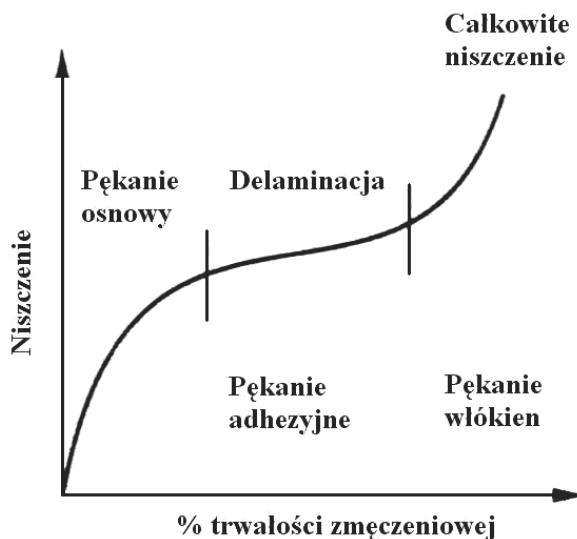
W przypadku cyklu o małym poziomie naprężeń średnich niszczenie następuje przez pękanie osnowy. Towarzyszy temu niszczenie w wyniku naprężenia stycznego na granicy faz włókno - osnowa. W kompozycie wzmocnionym włóknami z wysoką wytrzymałością adhezyjną osnowy do włókien, odkształcenia włókna i osnowy podczas obciążenia są jednakowe, podczas gdy naprężenia w tych dwóch składnikach różnią się znacznie (różne moduły sprężystości).

Proces niszczenia kompozytu wzmocnionego tkaninami, w którym pasma wątku przeplatają się z pasmami osnowy tkaniny, różni się od mechanizmu niszczenia kompozytu wzmocnionego krzyżowo. W kompozytach wzmocnionych tkaninami, obciążonymi wzdłuż osnowy tkaniny, poprzeczne pęknięcia są inicjowane podczas początkowego procesu zmęczenia. Pęknięcia rozwijają się wzdłuż poprzecznie usytuowanego wątku tkaniny. W makroobszarze, w którym przeplatają się wążek i osnowa tkaniny, jest lokalnie mniejsza sztywność niż w obszarze z prostymi pasmami, z takimi obszarami mamy do czynienia w tkaninie o splocie satynowym. Występują wtedy maksymalne odkształcenia w środku krzywizny pasm i inicjują poprzeczne pękanie. W następnym etapie pojawiają się pęknięcia wzdłuż pasma wątku, powodując ich wzrost, oraz powstają pęknięcia osnowy kompozytu wzdłuż pasm osnowy z powodu przewężania się (efekt Poissona) w wyniku rozciągania wzdłuż osnowy. Przewężenie to powoduje ściskanie wątku.

W miejscu przeplatania pasm wątku i osnowy rozwija się delaminacja wewnętrzna, powodująca w tych obszarach podłużne i poprzeczne pęknięcia, gdzie lokalne normalne naprężenia dodatnie są wywołane przez pasma wątku. Dopóki delaminacja występuje w ilościach śladowych, dopóty sztywność próbki nieznacznie zmniejsza się, lecz po dalszym obciążeniu zmęczeniowym następuje szybki spadek sztywności.

Złożonym mechanizmem niszczenia odznaczają się laminaty, czyli kompozyty warstwowe, w których pierwszy etap niszczenia to pęknięcie osnowy w warstwach, w których włókna wzmacniające nie są zgodne z kierunkiem działania przyłożonego obciążenia. Liczba tych pęknięć wzrasta wraz z liczbą zrealizowanych cykli obciążenia. Dalszy rozwój uszkodzenia zmęczeniowego to pojawienie się pęknięć wtórnych, zainicjowanych pęknięciami początkowymi osnowy, jeżeli uznaje się pęknięcie powstałe w etapie początkowym za pierwotne. Zwykle są one prostopadłe do pęknięć pierwotnych i występują na ich skrzyżowaniu z włóknem, powodując rozwarstwienie międzyfazowe. Wraz z przyrostem zrealizowanej liczby cykli postępuje łączenie pęknięć wtórnych, co powoduje w konsekwencji delaminację. Dynamika tego etapu jest zdecydowanie niższa od dynamiki etapu pierwszego. W wielu przypadkach prędkość przyrostu uszkodzenia zmęczeniowego jest stała. Przyrost opisanych pęknięć wszystkich typów następuje praktycznie we wszystkich warstwach. Prowadzi to do sytuacji, gdy obciążenie przenosić zaczynają niemal wyizolowane włókna, co powoduje niszczenie tych włókien, ich pęknięcie.

Z uwagi na różnorodność struktury kompozytu o wzmocnieniu wielokierunkowym istnieje kilka opisanych mechanizmów niszczenia w wypadku obciążenia rozciąganie-rozciąganie. Na rysunku 2.4 przedstawiono schematycznie procesy niszczenia kompozytów wskutek obciążenia cyklicznego.



Rysunek 2.4. Mechanizm niszczenia kompozytu warstwowego podczas zmęczenia

Warstwy w kompozycie zorientowane pod kątem 90° , w stosunku do kierunku rozciągania, niszczą się poprzez pęknięcia osnowy w pierwszym stadium rozciągania lub tworzą się pęknięcia po pewnej liczbie cykli, które powodują zmniejszenie sztywności kompozytu. Niszczenie osnowy w wewnętrznej warstwie kompozytu występuje wówczas, gdy orientacja włókien jest prostopadła do kierunku obciążenia.

Po dłuższym okresie cyklicznych obciążeń w kompozycie następuje proces łączenia się pęknięć osnowy i rozpoczyna się wzdłuż włókien niszczenie wiązań między włóknami i osnową oraz występuje delaminacja. Początki delaminacji mogą powodować wysokie naprężenia na granicy między warstwami. W wyniku tego powstają lokalne naprężenia w warstwie o orientacji 0° powodujące niszczenie włókna, przyspieszając proces niszczenia zmęczeniowego. Końcowym etapem zniszczenia jest zrywanie włókien o orientacji 0° , które jest efektem zniszczenia w warstwach adhezji włókna do osnowy. W pierwszej kolejności pęknięciu ulegają włókna najslabsze, powodując zwiększenie obciążenia włókien sąsiednich, w wyniku czego doznają one naprężenia niszczącego.

Proces niszczenia kompozytu warstwowego, prowadzący do zmiany jego wytrzymałości i sztywności, dzieli się na trzy charakterystyczne etapy:

Etap I - następuje duży spadek sztywności kompozytu wskutek pęknięcia osnowy;

Etap II - występuje mały spadek sztywności, spowodowany przez dodatkowe pęknięcie osnowy w warstwach kompozytu zorientowanych nieosiowo względem kierunku obciążenia. Na etapie tym występuje również utrata spójności między warstwami oraz delaminacja;

Etap III - etap ten charakteryzuje się znacznym obniżeniem sztywności wskutek dużego wzrostu pęknięć i delaminacji aż do pęknięcia włókien. Etap ten występuje przed całkowitym zniszczeniem zmęczeniowym.

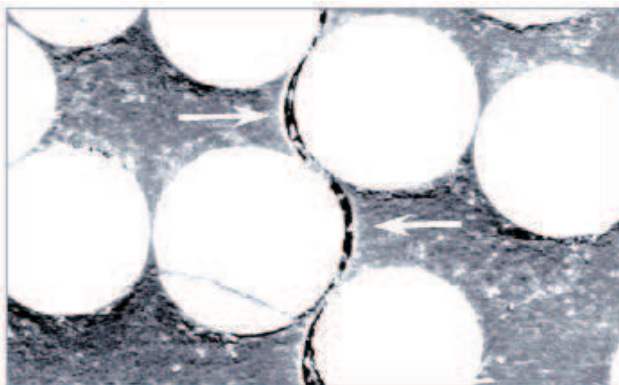
Degradacja mechaniczna dotyczy efektów makroskopowych zachodzących w polimerach pod wpływem działania naprężeń [5,26,66,118,119,198,200]. Powodem zmniejszenia wytrzymałości jest niejednorodność materiału, czyli występowanie w nim miejsc osłabionych, które są początkiem niszczenia materiału. Miejsca osłabione to: zakończenie łańcuchów, agregaty małocząsteczkowych frakcji polimeru, wtrącenia ciał obcych, resztki monomeru, rozpuszczalnika itp. W tych miejscach koncentrują się naprężenia w postaci mikrokarbów [12-15,59,188,192].

Makroskopowe zachowanie się kompozytu zależy w wyraźny sposób od jego budowy mikroskopowej, a w szczególności od orientacji włókien, ich rozmieszczenia w przekroju kompozytu i jednorodności własności włókna. Budowa mikroskopowa zależy z kolei

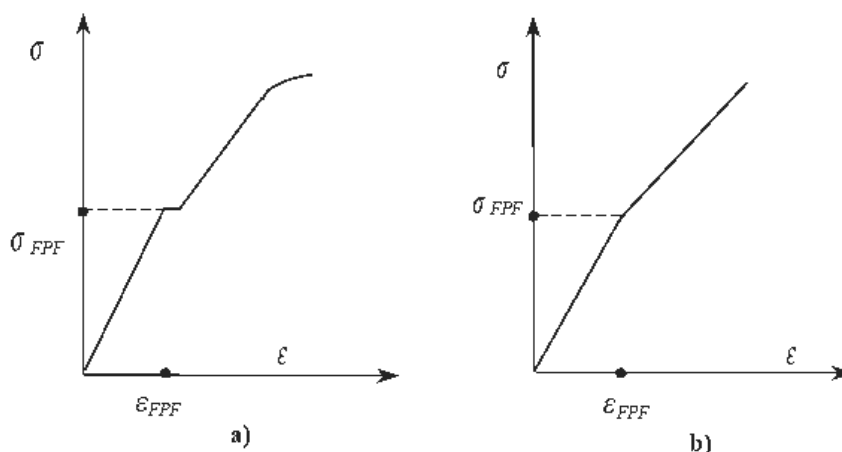
bezpośrednio od procesu technologicznego, a w zasadzie od zachowania ścisłych rygorów produkcyjnych. Jednak w praktyce produkcyjnej kompozytów (szczególnie przy produkcji metodą kontaktową) trudno zachować powtarzalne warunki przetwórstwa, w efekcie czego występuje w laminacie nierównomierny rozkład włókien wzmacniających, istotnie wpływający na własności wytrzymałościowe kompozytu [22].

Makroskopowo mierzalnym skutkiem tych kilkudziesięciu defektów jest duży rozrzut wartości charakterystyk wytrzymałościowych uzyskanych dla tego samego kompozytu [5,10,49,27,31,60,195]. Badania własności dwóch makroskopowych podobnych próbek mogą dać różnice od kilkunastu do stu kilkudziesięciu procent.

Pojedyncze rozproszone pęknięcia, podobne do pokazanych na rysunku 2.5, z reguły nie wywołują skutków w postaci widocznych zaburzeń przebiegu wykresu rozciągania lub zginania próbek. Dopiero kumulacja rozproszonych mikropełnięć, prowadząca do powstawania pęknięć naruszających grubość poszczególnych warstw kompozytu (około 0,1-1,0 mm w kierunku grubości próbki lub elementu konstrukcyjnego), może uwidocznić się na wykresie obciążania w postaci zmiany jego pochylenia lub uskołu (rys. 2.6). Jeżeli takie zaburzenie liniowości pojawi się na wykresie, to odpowiadającą jemu wartość naprężenia traktuje się jako początek powstawania nieodwracalnych uszkodzeń materiału [12,15,21,59,72,76,112,123-127,169,173]. W przypadku laminatów o złożonej, różnowarstwowej strukturze często mówi się o pęknięciu pierwszej warstwy, określanym jako osiągnięcie w materiale tzw. stanu FPF (*First Ply Failure*) [75].



Rysunek 2.5. Pęknięcia warstwy granicznej (tzw. *debonding*) w kompozycie poliestrowo-szklanym. Średnica widocznych włókien szklanych wynosi około 10 μm [66]



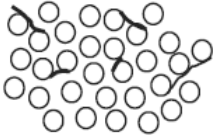
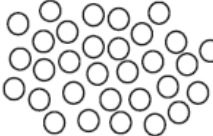
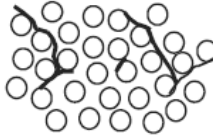
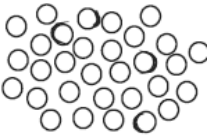

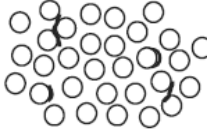

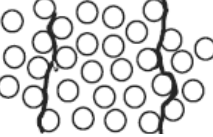
Rysunek 2.6. Dwa typowe wykresy rozciągania kompozytów z widocznym wpływem pęknięcia pierwszej warstwy (FPF) zaznaczającym się na wykresie w postaci uskoku (a) lub zmiany nachylenia (b) [6]

W tabeli 2.1. przedstawiono przebieg stopniowego łączenia się mikropęknięć prowadzących do tworzenia większych pęknięć, spełniających kryterium odkształceniowe FPF. Prezentowane obrazy zostały sporządzone na podstawie badań zmian mikrostruktury dwóch materiałów różniących się typem żywicy zastosowanej na osnowy polimerowego kompozytu konstrukcyjnego. Działające obciążenie powodowało monotoniczne rozciąganie w kierunku poziomym. Stąd wniosek, że żywica winyloestrowa jest znacznie bardziej odporna na tworzenie i rozwój mikropęknięć od żywicy poliestrowej.

Stan FPF pełni w niektórych materiałach kompozytowych rolę podobną do granicy plastyczności w metalach [75]. W laminatach wzmocnionych włóknem szklanym FPF występuje stosunkowo wcześnie, nawet przy odkształceniach kilkakrotnie niższych od odkształcenia niszczącego ϵ_r (często $\epsilon_{FPF} = 0,3-0,5\%$ wobec $\epsilon_r = 1,5-2,0\%$). Osiągnięcie stanu FPF oznacza, że w materiale pojawiły się pęknięcia otwarte, wychodzące na powierzchnię elementu (rys. 2.7), znacznie ułatwiające wnikanie różnych płynów z otoczenia do obszaru warstw nośnych, gdzie znajdują się wysokowytrzymałe, ale mało odporne na korozję włókna szklane, stanowiące przeważającą większość wzmocnień stosowanych w kompozytach. Uzyskanie zakładanej trwałości takich konstrukcji wymaga ograniczenia naprężeń do poziomu leżącego poniżej progu inicjacji mikropęknięć poprzecznych (rys. 2.8) z pewnym zapasem bezpieczeństwa, co w praktyce sprowadza

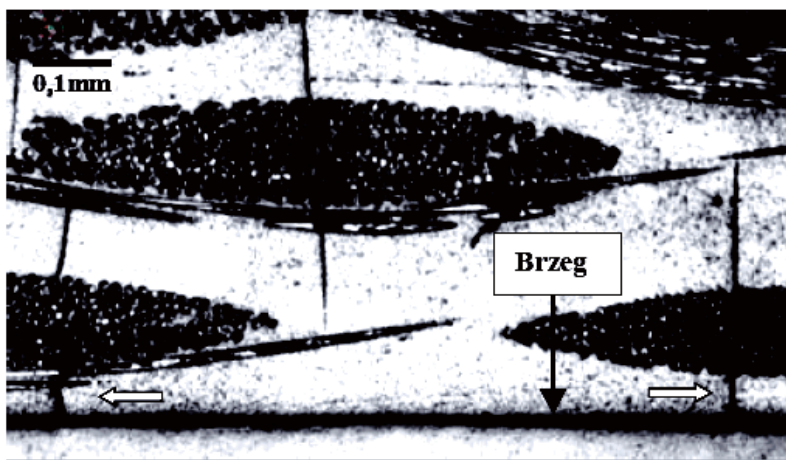
się do stosowania w projektowaniu współczynników bezpieczeństwa przyjmujących wartości z przedziału 6-15. Projektowanie elementów z kompozytów wzmocnionych włóknem szklanym na podstawie kryterium FPF oznacza dążenie do uzyskania dużej trwałości, niezawodności i odporności na działanie agresywnego środowiska przy częściowej lub całkowitej rezygnacji z cechy lekkości konstrukcji [60,66,87,116]. W wielu zastosowaniach kompozytów polimerowych trwałość i bezpieczeństwo eksploatacji są ważniejsze od obniżenia masy własnej konstrukcji możliwych do uzyskania dzięki tym materiałom.

Tabela 2.1. Rozwój uszkodzeń w kompozytach poliestrowo–szklanych i winyloestrowo–szklanych o strukturze [0/90/0]S poddanych próbie rozciągania [6]

Żywica poliestrowa	Żywica winyloestrowa	Odształcenie całk. [%]	
		Poliestr.	Winyloestr.
		0.30	0.30
		0.35	0.5
		0.4	0.6
		0.8	0.8

Na rysunkach 2.7 i 2.8 pokazano przykłady pęknięć, które powstały w laminatach pracujących w warunkach długotrwałego oddziaływania obciążeń i środowiska - oznaczają osiągnięcie lub przekroczenie w materiale stanu dopuszczalnego (pod względem charakteru i rozmiaru powstałego uszkodzenia struktury). Rysunek 2.7. obrazuje pęknięcia w rurociągach,

zbiornikach do substancji chemicznych, chemoodpornej aparaturze przemysłowej. Takie uszkodzenia są niedopuszczalne. Ocena niedopuszczalnych pęknięć jest dosyć trudna technicznie i przeważnie wymaga użycia zaawansowanych technik badawczych (analiza emisji akustycznej, badania mikroskopowe, badania radiograficzne).



Rysunek 2.7. Pęknięcia wychodzące na powierzchnię zewnętrzną płyty epoksydowej wzmocnionej tkaniną szklaną [66]



Rysunek 2.8. Pęknięcie warstwy ochronnej rury poliestrowo- szklanej [66]

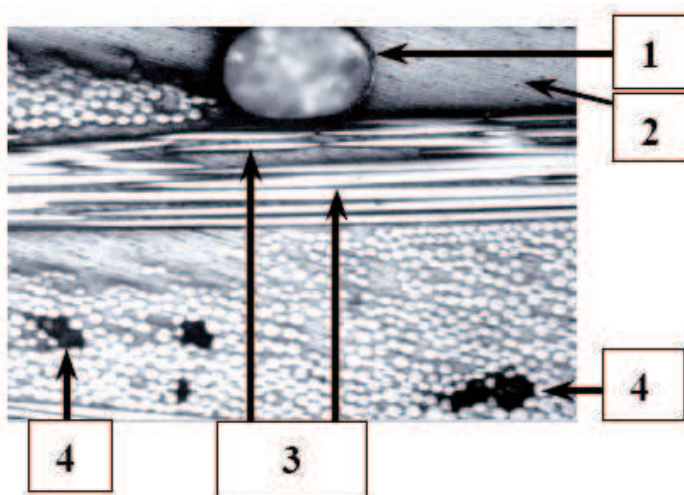
W elementach płytowych i powłokowych ściskanych w płaszczyźnie powłoki szczególnie niebezpieczne są uszkodzenia w postaci rozwarstwień, które mogą lokalnie obniżyć kilkakrotnie wytrzymałość na zginanie i sztywność zginania. Rozwarstwienia często w niewielkim stopniu wpływają na własności określane w próbach rozciągania i dlatego ocena materiału na podstawie takich prób jest mało przydatna do stwierdzenia podatności materiału na rozwój delaminacji. Jak wynika z powyższego, natura tych zjawisk zachodzących w materiale kompozytowym, które mogą w decydujący sposób wpływać na jego zdolność do przenoszenia obciążeń użytkowych i na trwałość, jest odmienna od procesów rozwoju uszkodzeń w konstrukcyjnych stopach metali.

Rzeczywista struktura materiału kompozytowego zawsze odbiega od modelowej. Niektóre typowe defekty technologiczne spotykane w laminatach pokazano na fotografii (rys. 2.9). Defekty technologiczne wywierają wpływ na własności kompozytów. Widoczne na rysunku 2.9. pęcherze i pustki z reguły obniżają wskaźniki wytrzymałości materiału. Wzrost udziału objętościowego porów o 1% obniża wytrzymałość niektórych laminatów na ścinanie międzywarstwowe nawet o 6-8%. Inne wskaźniki wytrzymałości również ulegają obniżeniu, ale przeważnie w mniejszym stopniu (2-3- krotnie mniejszym). Dlatego zawartość pustek stanowi jedno z kryteriów oceny jakości kompozytów.

Widoczna na rysunku 2.9. dyspersja orientacji włókien w paśmie (eliptyczne przekroje włókien o różnej długości osi elipsy) wywiera stosunkowo duży wpływ na rozrzut wartości wytrzymałości materiału. Miarą rozrzutu wartości wytrzymałości jest współczynnik zmienności, który określa się jako stosunek odchylenia standardowego wytrzymałości populacji badanych próbek od wartości średniej. Współczynnik zmienności wytrzymałości jest jedną z miar jakości materiału, szczególnie ważną w zastosowaniach o wymaganej dużej niezawodności (konstrukcje lotnicze, urządzenia ciśnieniowe itd.).

W materiałach kompozytowych poddanych długotrwałym obciążeniom statycznym lub zmęczeniowym występuje zjawisko stopniowych zmian wartości współczynników sprężystości, wskaźników wytrzymałości, charakterystyk tłumienia drgań i wielu innych własności materiału. Przyczyną tych zmian jest proces stopniowego rozwoju mikropęknięć i innych uszkodzeń materiału [13,19,24,87,127,184,190].

Ocenia się, że zmiany własności sprężystych kompozytów w okresie kilkudziesięciu lat przewidywanej eksploatacji mogą wynosić 10-50%. Zakres zmian wytrzymałości może być podobny. Kompozyty jednokierunkowe obciążone zgodnie z kierunkiem ułożenia włókien są bardziej odporne na zmiany własności. Większą podatność na takie zmiany wykazują kompozyty zawierające warstwy o różnej strukturze i orientacji [23,66].



Rysunek 2.9. Defekty technologiczne w kompozycie winyloestrowo-szklanym o wzmocnieniu z tkaniny: 1 - pęcherz, 2 - obszar niewzmocnionej żywicy, 3 - eliptyczne przekroje włókien szklanych o różnej długości osi elipsy świadczą o dyspersji orientacji włókien w paśmie rovingu tworzącym mały kąt z płaszczyzną obserwowanego szlif, 4 - niewypełnione przez żywicę obszary pomiędzy włóknami [66]

Degradacja cieplna (termiczna) zachodzi wówczas, gdy tworzywo polimerowe pod wpływem ciepła w podwyższonej temperaturze zmienia swoje własności. Proces ten zachodzi bez udziału czynników chemicznych. Tworzywa polimerowe rzadko są chemicznie czyste, zwykle zawierają dodatkowe składniki takie jak barwniki, napelniacze, stabilizatory itp. lub zanieczyszczenia. Te dodatkowe komponenty znajdujące się w tworzywie mogą reagować w podwyższonej temperaturze z polimerem [2,33,77,120,142,187]. Modele tej degradacji przedstawiają proces jako zjawisko wieloetapowe. Działanie ciepła na polimery może mieć wpływ na wiązania łańcucha głównego (zwykle wiązania atomów węgla) lub atomów podstawnikowych i łańcuchy boczne. Rozrywanie łańcucha głównego często wyzwała wolne rodniki i może wystąpić losowo w łańcuchu, przykładowo w miejscu słabych wiązań będących wynikiem nieprawidłowej struktury, tak jak to ma miejsce w polietylenie [17]. Również końce łańcuchów często są miejscem nietrwałych struktur odpowiednich do zapoczątkowania procesu degradacji termicznej. Makrorodniki tworzone przez zerwanie łańcucha głównego mogą ulegać depolimeryzacji w trakcie reakcji łańcuchowej, której szybkość zmienia się w zależności od struktury polimeru i temperatury. Mechanizmy degradacji termicznej opisano między innymi w [7,17,30,31,54,55,112].

Mechanizm degradacji polimerów kondensacyjnych jest często komplikowany przez śladową obecność wody, która jest trudna do wyeliminowania z tworzywa. W tym przypadku, w wysokiej temperaturze, następuje proces hydrolizy równoległy z procesami degradacji termicznej. Powstają nowe zakończenia łańcuchów, które niekiedy mogą mieć wpływ na stabilność polimeru.

Następną, często występującą, reakcją łańcuchów bocznych w podwyższonej temperaturze jest cyklizacja. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta prawdopodobieństwo przerwania wszystkich typów wiązań. Powstające podczas ogrzewania polimerów rodniki rekombinują, tworząc produkty ciekłe, gazowe oraz koks. Proporcje powstających produktów gazowych do koksu zależą od własności surowca oraz od warunków prowadzenia pirolizy. Stwierdzono, że w przypadku surowców bogatych w wodór podczas rozkładu termicznego prowadzonego w umiarkowanej temperaturze wydajność produktów lotnych jest większa. Natomiast surowce o wyższym stopniu uwęglenia poddawane rozkładowi w wyższej temperaturze dają więcej koksu, a mniej produktów gazowych [138]. Zdecydowana większość związków wielkocząsteczkowych podczas rozkładu ulega nieuporządkowanej destrukcji, zwykle z wydzieleniem lotnych substancji o małych masach cząsteczkowych. W zależności od ilości doprowadzanego tlenu podczas spalania i temperatury procesu otrzymuje się także koks jako stałą pozostałość [176].

Widocznym efektem zmian chemicznych zachodzących podczas ogrzewania polimerów są zjawiska: obniżenia masy cząsteczkowej oraz wydzielania niskocząsteczkowych produktów gazowych.

W liniowych tworzywach polimerowych w wyniku degradacji następuje skrócenie łańcucha makrocząsteczki, a w konsekwencji zmniejszenie masy molowej. W polimerach o bardziej skomplikowanej budowie łańcuchów, poza procesami pęknięcia głównego łańcucha polimeru, zachodzą także reakcje odrywania grup bocznych. Zatem stabilność, czyli trwałość polimerów, jest silnie uzależniona od siły wiązań. Rodzaj i energia wiązań mają wpływ zarówno na mechanizm procesu degradacji, jak również na jego szybkość.

Związki wielkocząsteczkowe wykazują różną wytrzymałość łańcucha na rozerwanie i niejednakowo ulegają wpływom ciepła. Jednym z zasadniczych czynników, które wpływają na stopień rozkładu termicznego, jest energia wiązań między atomami. Na podstawie wartości energii należy przypuszczać, że polimery zbudowane z wiązań wielokrotnych będą bardziej odporne na działanie temperatury niż te z wiązaniami pojedynczymi.

Żywice termoutwardzalne (wzmocnione lub niewzmocnione) wykazują znacznie mniejszą wrażliwość termiczną. Spadek ich własności wytrzymałościowych z temperaturą jest mniej

drastyczny niż w tworzywach termoplastycznych. Jest to następstwo silnie usieciowanej struktury, nieosiągalnej w tworzywie termoplastycznym. Odporność żywic termoutwardzalnych zwiększa wzmocnienie szklane, węglowe, grafitowe, borowe, aramidowe, itp. Żywic te są znacznie bardziej odporne na zniszczenie adhezyjne, ale są bardziej kruche, mniej odporne na działanie zmęczeniowe, co jest zauważalne przede wszystkim w miejscu występowania obciążeń stykowych.

W procesie degradacji termicznej przebiega jednocześnie wiele reakcji. Ich względna ważność zależy od struktury żywic oraz od typu środka utwardzającego. Obecność silnych wiązań wewnątrzcząsteczkowych w łańcuchu polimeru poprawia jego sztywność oraz zwiększa odporność polimerów na wysokie temperatury [22,138].

Zachowania się tworzyw polimerowych przy długotrwałym działaniu ciepła nie można określić w próbach krótkotrwałych, ponieważ odgrywają rolę również procesy relaksacji i starzenia.

Degradacja atmosferyczna przebiega według dwóch zasadniczych mechanizmów – fotoutleniania (fotooksydacji) i utleniania cieplnego (termooksydacji). Materiały polimerowe ulegają utlenianiu i przez to są częściowo niszczone i sieciowane. Podczas oksydacji tworzone są różne cząsteczki o małej masie molowej, a wzdłuż łańcucha polimerowego lub na jego końcach są formowane grupy zawierające atomy tlenu (wodorotlenowe, karbonylowe, aldehydowe, nadtlenki itp.). Własności mechaniczne i użyteczność polimeru znacznie się obniżają. Przebieg oksydacji charakteryzowany jest tzw. okresem indukcji, podczas którego polimer nie wykazuje widocznych zmian i nie ma oznak absorpcji tlenu. Niemniej jednak ten okres jest ważny dla oksydacji polimeru, ponieważ powstają małe ilości nadtlentów i jest inicjowana późniejsza autoooksydacja polimeru. Podczas oksydacji występują też wtórne efekty sieciowania i rozrywania łańcuchów molekuł, które mogą zmienić stały polimer w ciecz. Sieciowanie zaś może tworzyć kruchą, mocno usieciowaną strukturę. Oba te efekty mogą wystąpić równolegle w tym samym materiale – pierwszy z nich na powierzchni, zaś drugi pod powierzchnią materiału.

Fotoutlenianie jest to proces zachodzący głównie na powierzchni naświetlonego polimeru [144]. Jest skutkiem działania promieniowania UV w obecności tlenu. Napromieniowane cząsteczki ulegają degradacji, gdy energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania przekracza energię dysocjacji wiązania chemicznego [9,48,53,85]. Fotoutlenianie stanowi proces rodnikowy, obecność defektów strukturalnych w polimerze sprzyja inicjowanemu promieniowaniem rozpadowi łańcuchów na wolne rodniki (inicjacja), które biorą udział w kolejnych, łańcuchowych reakcjach propagacji. Zakończenie procesu (terminacja) przebiega wskutek rekombinacji lub dysproporcjonowania rodników i mikrorodników [18,42,73].

Utlenianie cieplne w odróżnieniu od fotoutleniania może przebiegać w całej objętości tworzywa polimerowego, nie tylko na jego powierzchni. Utlenienie cieplne zachodzi pod wpływem tlenu w podwyższonej temperaturze. Aby nastąpiła inicjacja procesu, energia cieplna musi przekraczać energię niezbędną do rozerwania wiązania chemicznego. Efektem jest pękanie wiązań w łańcuchu głównym makrocząsteczek.

Konsekwencją degradacji atmosferycznej są zmiany budowy chemicznej polimerów, zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego (pękanie łańcucha) lub jego zwiększenie (sieciovanie, rozgałęzianie), powstawanie rys lub drobnych spękań. W konsekwencji następują zmiany własności fizycznych i wytrzymałościowych materiałów polimerowych polegające na zmniejszeniu elastyczności, udarności i naprężenia zrywającego, zmianie barwy, utracie połysku i przezroczystości.

Żywice epoksydowa i fenolowa podczas napromieniowania tracą swoje fizyczne własności bardzo szybko. W obecności powietrza rozerwanie łańcuchów i sieciovanie następuje jednocześnie, podczas gdy w próżni nie zachodzi sieciovanie tych polimerów.

Kolejnym czynnikiem wpływającym na degradację materiałów polimerowych jest wilgoć. Tworzywa polimerowe reagują z wodą według dwóch mechanizmów: mechanicznego przyjmowania i oddawania wody oraz w wyniku reakcji chemicznych, np. hydrolizy lub powstawania rodników $\bullet\text{OH}$ i $\bullet\text{OH}_2$ w obecności promieniowania. Już samo pobieranie i oddawanie wody przyspiesza proces degradacji tworzyw sztucznych. W momencie, kiedy na materiał działa równocześnie promieniowanie słoneczne, proces degradacji jest intensywniejszy, gdyż wiele procesów fotochemicznych prowadzi do utraty elastyczności warstwy powierzchniowej. Dodatkowo zwiększa to podatność na pękanie powodowane naprężeniami rozciągającymi podczas wysychania materiału. Absorbacja wody powoduje zwiększanie objętości materiałów polimerowych. Dla tworzyw izotropowych można przyjąć jako wytyczną, że wynikające ze spęcznienia liniowe zwiększenie wymiarów jest mniejsze niż wchłanianie wody. W tworzywach wzmacnianych włóknem szklanym wydłużenie jest utrudnione, zwłaszcza w kierunku ułożenia włókien. Tworzywami wrażliwymi na hydrolizę są poliestry liniowe. Już małe ilości wody w granulacie mogą prowadzić, przy przetwórstwie metodą wtryskiwania, do rozkładu cząsteczek, a w efekcie do występowania smug i pęcherzy na wyprasce.

W pracy dokonano przeglądu modeli procesów degradacji materiałów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem kompozytów polimerowych. Modele te można podzielić na dwie zasadnicze klasy [167,168]:

- Modele opisujące procesy chemiczne i fizyczne zachodzące w czasie degradacji. Obejmują reakcje chemiczne zachodzące na poszczególnych etapach tego procesu. Warunkiem różniącym jest czynnik dominujący w procesie degradacji (ciepło, promieniowanie słoneczne, promieniowanie wysokoenergetyczne, tlen itp.).
- Modele opisujące kinetykę procesów degradacji. Zdecydowana większość tych modeli opisuje procesy degradacyjne za pomocą równania Arrheniusa.

Degradacja fotochemiczna zachodzi pod wpływem światła [53,85]. Oznacza zmiany fizyczne i chemiczne wywoływane w polimerach pod wpływem światła widzialnego lub nadfioletu. Inicjacja reakcji fotochemicznej uwarunkowana jest obecnością w makrocząsteczce lub komponencie dodatkowych grup chromoforowych, czyli absorbujących światło. Większość grup chromoforowych absorbuje promieniowanie w zakresie nadfioletu, tzn. poniżej 400 nm. Degradacja fotochemiczna jest szczególnie istotna ze względów praktycznych. Wyroby z tworzyw polimerowych znajdujące się w powszechnym użyciu narażone są zwykle na działanie światła słonecznego. Światło to zawiera szeroki zakres promieniowania, w tym obszar widzialny i nadfiolet, powodujące niekorzystne zmiany własności polimerów. Podstawowe rodzaje reakcji zachodzących podczas ekspozycji polimeru w świetle słonecznym można podzielić, według miejsca ich występowania, na dwie grupy. Są to mianowicie reakcje w łańcuchu głównym oraz reakcje grup bocznych. Reakcje w łańcuchu głównym powodują zmianę rozmiaru lub kształtu tego łańcucha, odpowiedzialne są one za większość efektów fotodegradacji. Wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje reakcji w łańcuchu głównym, takie jak rozrywanie łańcucha głównego, sieciowanie, depolimeryzacja.

Degradacja biologiczna tworzyw polimerowych obejmuje wiele procesów o charakterze chemiczno-biologicznym związanych z destrukcją polimerów wywołanych działaniem enzymów wydzielanych przez obecne na ich powierzchni mikroorganizmy (bakterie i grzyby mikroskopowe). W wyniku tego działania następuje skracanie łańcuchów polimerowych i eliminacja jego fragmentów, a w konsekwencji zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru. Biologiczna degradacja modyfikuje strukturę chemiczną polimeru, zmienia jego właściwości fizykochemiczne oraz mechaniczne, co na ogół, w przypadku większości zastosowań nie jest korzystne. Określając podatność danego polimeru na proces biodegradacji uwzględnia się zarówno jego strukturę chemiczną, budowę nadcząsteczkową i stopień krystaliczności, jak i korozyjność danego środowiska [61,173].

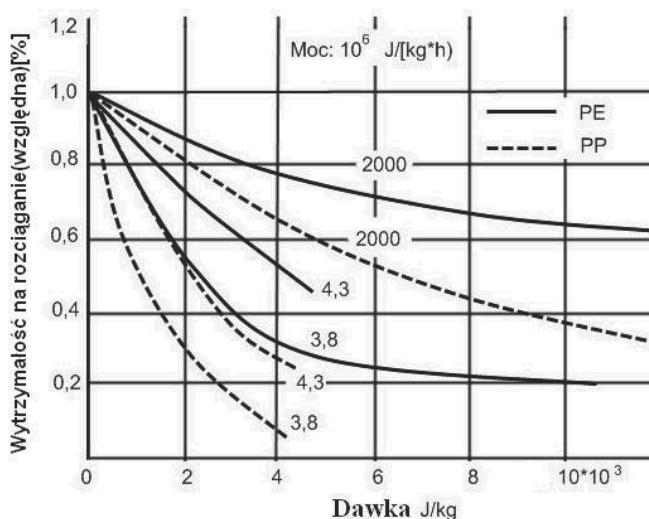
Degradacja chemiczna oznacza procesy wywoływane czynnikami chemicznymi takimi jak: kwasy, zasady rozpuszczalniki, reaktywne gazy będące w bezpośrednim kontakcie z tworzywem polimerowym. Proces degradacji chemicznej polimerów zachodzi, gdy reakcja

chemiczna prowadząca do destrukcji materiału polimerowego inicjowana jest przez związki chemiczne o niskich masach cząsteczkowych [52,47,48,72,117].

Degradacja polimerów pod wpływem promieniowania wysokoenergetycznego. Fotony promieniowania X oraz γ mają energie nieporównywalnie wyższe niż energie wiązań, a potencjał jonizacyjny wyższy niż występujący w prostych cząsteczkach i rodnikach. Główne zmiany struktury polimeru pod wpływem napromieniowania to sieciowanie, tworzenie produktów lotnych, tworzenie i niszczenie cząstek nienasyconych, cyklizacja.

Wielkość tych zmian w dużym stopniu zależy od chemicznej struktury polimeru. Rozrywanie łańcucha głównego i sieciowanie wywiera duży wpływ na masę cząsteczkową i na własności, które od niej zależą. Procesy degradacji pod wpływem promieniowania wysokoenergetycznego zachodzą szybciej niż inicjowane innymi czynnikami. Każda część molekuly zdolna jest do reakcji z promieniowaniem wysokoenergetycznym. Szybkość i charakter zmian fizycznych i chemicznych zależy w tym wypadku od składu chemicznego materiału podlegającego działaniu promieniowania i od natury promieniowania.

Przy dużych mocach, ale krótkich czasach naświetlania, wpływ tlenu na polimer jest niewielki. Przy małych mocach naświetlania i odpowiednio długich czasach tlen z powietrza może dyfundować do wnętrza i istotnie wpłynąć na strukturę tworzywa (rys. 2.10).



Rysunek 2.10. Wpływ dawki i mocy dawki promieniowania na wytrzymałość na rozciąganie PE i PP

Ogólnie mówiąc, reakcje degradacji klasyfikowane są jako jednoetapowe i łańcuchowe. W reakcjach jednoetapowych szybkość jest proporcjonalna do szybkości inicjacji. W reakcjach łańcuchowych charakterystyczny jest samorzutny przebieg zapoczątkowanego wcześniej procesu. Oznacza to, że w wyniku zainicjowania powstają produkty zdolne do samorzutnego reagowania z kolejnymi cząsteczkami substratu. Gdy inicjowanie reakcji zachodzi w sposób ciągły, wówczas szybkość całego procesu jest zwielokrotniona.

Niszczenie materiałów może być rozpatrywane z punktu widzenia mechaniki i kinetyki. Podejście mechaniczne wykorzystuje jako kryterium niszczenia pojęcia stanu granicznego, czyli momentu, kiedy następuje niszczenie. Natomiast podejście kinetyczne charakteryzuje się tym, że główną uwagę zwraca się na atomowo – molekularny mechanizm niszczenia. Podstawowym czynnikiem, w tym przypadku, jest cieplny ruch atomów, segmentów cząsteczek itp., wywołujący międzyatomowe przemieszczenia.

Na wytrzymałość i kinetykę niszczenia materiałów polimerowych wpływ ma geometria ułożenia włókien wzmacniających, własności i objętościowe zawartości poszczególnych składników (kompozytów), stan powierzchni na granicy faz, rodzaj i przebieg procesu technologicznego oraz warunki użytkowania.

Dla kompozytów konstrukcyjnych określa się średnią wartość charakterystyk oraz ich rozrzut. Przy znacznym rozrzucie charakterystyk obniża się wytrzymałość i niezawodność pracy danego układu. Działanie okresowo zmiennych obciążeń wywołuje rozrzut pęknięć kompozytów. Powstawanie takich uszkodzeń zależy głównie od własności składników, jak i od konstrukcyjnej struktury materiału.

Mówiąc o strukturze materiału, trzeba zwrócić uwagę na to, że kompozyty, złożone z żywic syntetycznych i włókien szklanych, mają zazwyczaj nierównomiernie rozłożone włókna w osnowie. Największe osłabienia skupiają się więc w miejscach, gdzie krzyżują się pasma włókien. Tam następuje niszczenie na powierzchniach granic fazowych oraz mikropęknięcia. Takie mikropęknięcia są przyczyną powstawania pęknięć głównych.