

НИЗИН Д. Р., НИЗИНА Т. А., СПИРИН И. П., НАРМАНИЯ Б. Е., СИГАЧЕВ А. Ф.

**ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ¹**

Аннотация. Изучено влияние влажностного состояния на упруго-прочностные показатели и кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидного полимера на основе смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45TZ₂. На основе авторской методики, позволяющей определять положение критических точек на кривых деформирования полимерных материалов с помощью методов фрактального анализа, количественно описан процесс накопления повреждений. Установлено, что повышение влагосодержания полимерного материала позволяет достичь под действием растягивающих нагрузок формирования ярко выраженного этапа вынужденных высокоэластических деформаций. Выявлено снижение предела прочности при растяжении и повышение относительного удлинения при разрыве для влагонасыщенных образцов по сравнению с полимером в равновесно-влажностном состоянии, соответственно, в 5,3 и 5,4 раз. Установлено, что при предельном влагонасыщении происходит ускорение скорости накопления отказов с повышением уровня прикладываемого напряжения при растяжении по сравнению с образцами в равновесно-влажностном состоянии в 4,3-5,5 раз.

Ключевые слова: полимерные материалы, эпоксидные полимеры, кривые деформирования, фрактальный анализ, накопление повреждений.

NIZIN D. R., NIZINA T. A., SPIRIN I. P., NARMANIA B. E., SIGACHEV A. F.

**INFLUENCE OF HUMIDITY STATE ON CHANGES
IN THE PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS**

Abstract. The paper studies the influence of the moisture state on the elastic-strength parameters and kinetics of damage accumulation in the structure of epoxy polymer samples based on Etal-247 resin and Etal-45TZ₂ hardener. Damage accumulation process is quantitatively described based on the author's technique determining the position of critical points on deformation curves of polymer materials using fractal analysis methods. has been established that an increase in the moisture content of a polymer material makes it possible to achieve, under tensile loads, formation of a pronounced stage of forced highly elastic deformations. We have revealed a decrease in the ultimate tensile strength and an increase in the relative elongation at break for moisture-saturated specimens compared to the polymer in the equilibrium-moisture state, by 5,3 and 5,4 times, respectively. It was

¹ Работа выполнена в рамках реализации Плана фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя России на 2021 год (№3.1.7.1 «Исследование механизмов формирования обратимых и необратимых изменений свойств полимерных материалов в процессе натурального климатического старения»).

found that at the ultimate moisture saturation, the rate of failure accumulation accelerates with an increase in the level of applied stress at strain compared to the samples in the equilibrium-moisture state, by 4,3-5,5 times.

Keywords: polymer materials, epoxy polymers, the curves of deformation, fractal analysis, damage accumulation.

В настоящее время все более актуальной становится задача обеспечения надежной эксплуатации строительных материалов, изделий и конструкций, подверженных натурному климатическому воздействию. Наряду с температурой и интенсивностью актинометрических факторов, наиболее значимыми климатическими факторами, оказывающими влияние на свойства полимерных строительных композитов в процессе эксплуатации, являются влажность и атмосферные осадки [1–5]. Сорбируемая полимерными композитами влага активирует процессы структурной релаксации, оказывает частично обратимое пластифицирующее воздействие, а также участвует в реакциях гидролиза и доотверждения [6].

В исследованиях [7–11] показано, что влагопоглощение полимерных материалов и связанная с ним потеря прочности определяются структурой и типом полимерной матрицы, составом связующего, степенью отверждения, толщиной и пористостью образцов, а также состоянием межфазного слоя на границе раздела матрица/наполнитель. Следствием химического взаимодействия влаги с полимерными композитами является гидролиз макромолекул и последующие реакции деструкции материала [9]. Однако действие влаги проявляется не только в химическом взаимодействии. Вода заполняет собой различные микродефекты, вызывая микрорастрескивание матрицы в местах концентрации остаточных напряжений. Кроме того, поглощённая полимерной матрицей влага может выступать в качестве пластификатора, ослабляя абсорбционные взаимодействия между макромолекулами (или их звеньями) полимера и силу адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз [12–15]. Проникая между молекулами полимерной матрицы, вода приводит к релаксации внутренних напряжений, увеличению подвижности макромолекул и снижению уровня поперечной сшивки.

В естественных климатических условиях эксплуатации предельное влагонасыщение полимерного материала практически не достигается вследствие относительно низкой скорости сорбции влаги и конкурирующего процесса десорбции за счёт нагрева и охлаждения поверхности, изменения влажности и атмосферного давления окружающей среды и т.д. Однако необходимость учета влияния влагосодержания полимеров, в том числе в их предельных равновесно-влажностных состояниях (высушенном и влагонасыщенном), крайне

важна для понимания работы полимеров в натуральных климатических условиях. Дополнительный интерес представляет количественная оценка кинетики накопления повреждений в структуре образцов полимерных материалов под действием механических нагрузок.

Объектами исследования являлись образцы эпоксидного полимера на основе смолы марки Этал-247 и отвердителя марки Этал-45TZ₂ производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ. Эпоксидная смола Этал-247 (ТУ 2257-247-18826195-07) представляет собой низковязкую модифицированную смолу с вязкостью по Брукфильду при 25 °С 650÷750 СПз. Массовая доля эпоксидных групп для Этал-247 составляет не менее 21,4÷22,8 %. Согласно информации от производителя, отвердитель Этал-45TZ₂ предназначен для отверждения эпоксидных смол и компаундов на их основе при температуре от -7 до +45°С при любой влажности и под водой. Использование отвердителя Этал-45TZ₂ обеспечивает высокую адгезию и может использоваться в составе клеев и антикоррозионных составов для металла и бетона. Данный отвердитель рекомендован к применению при изготовлении клеев и компаундов, устойчивых к перепадам температур от -4 до +60 °С, стойких к воздействию воды, кислот и щелочей.

Механические испытания образцов исследуемых составов на растяжение проводились с помощью разрывной машины серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X. Испытания проводились при температуре 23±2 °С и относительной влажности воздуха 50±5%. Скорость перемещения зажимов испытательной разрывной машины составляла 2 мм/мин, база испытания (расстояние между зажимами) – 115 мм. Частота фиксации показаний составляла 0,01 сек. Параллельно для каждого состава испытывалось не менее 10 образцов (тип 2 согласно ГОСТ 11262-2017). Прочностные и деформативные характеристики образцов исследуемого полимера определяли в трех различных влажностных состояниях – равновесно-влажностном, высушенном и влагонасыщенном. Сушка образцов осуществлялась при температуре 60°С, увлажнение – в эксикаторах над водой до установления постоянных значений по массе согласно ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния».

В работе проведена оценка влияния влажностного состояния эпоксидного полимера на изменение его прочностных и деформативных характеристик, а также кинетики накопления повреждений в структуре образцов под действием растягивающих нагрузок. Определение количественных значений накопленных повреждений выполнено на основе авторской методики, позволяющей определять координаты критических точек кривых деформирования, выявляемых с помощью методов фрактального анализа [16–19]. Предложенная методика заключается в определении координат «критических» точек кривых деформирования, для которых значения индексов фрактальности, рассчитываемых по предшествующим малым

временным интервалам с помощью метода наименьшего покрытия, составляют менее 0,5. Исследовались временные интервалы продолжительностью 0,16 секунд со смещением анализируемой области с шагом 0,01 сек.

Для оценки уровня накопленных отказов, приводящих к разрушению образцов под действием растягивающих нагрузок, использовался показатель, определяемый как отношение числа точек с индексом фрактальности, меньшим 0,5, к общему числу точек кривых деформирования (до достижения максимальных уровней растягивающих напряжений) [18; 20]. Расчет значений индексов фрактальности в зависимости от уровня создаваемого напряжения и относительной деформации позволяет оценить кинетику накопления повреждений при приложении к образцу растягивающей нагрузки:

$$\omega(\sigma, \varepsilon) = \frac{m_{\mu(\sigma, \varepsilon)}}{n_{\mu(\sigma, \varepsilon)}} 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\mu(\sigma, \varepsilon)}$ – число точек исследуемого ряда, для которых выполняется условие $\mu(\sigma, \varepsilon) < 0,5$; $n_{\mu(\sigma, \varepsilon)}$ – общее число анализируемых точек кривых деформирования.

Анализ полученных результатов показал, что кривые деформирования образцов в равновесно-влажностном и высушенном состояниях имеют как восходящую, так и нисходящую ветви, что позволяет определить прочностные и деформативные характеристики эпоксидного полимера при растяжении и разрыве (рис. 1). Средние арифметические показатели предела прочности при растяжении и относительного удлинения при максимальной нагрузке серии образцов в равновесно-влажностном состоянии, соответственно, равны 53,5 МПа и 3,63%, в высушенном – 48,2 МПа и 3,54%; предел прочности и относительное удлинение при разрыве в равновесно-влажностном состоянии – 47,1 МПа и 3,97%, в высушенном – 36,7 МПа и 5,70%.

Влагонасыщение образцов контрольных составов до установления в них равновесного состояния приводит к существенному снижению прочностных показателей и повышению относительного удлинения при разрыве (рис. 1). Вид кривых деформирования влагонасыщенных образцов представляет собой возрастающие кривые с двумя разными участками наклона, что вызывает определенные сложности при идентификации уровня предела прочности при растяжении. Для его определения производилась оценка изменения прироста напряжений при растяжении, фиксируемого с частотой снятия показаний через 0,01 сек., в зависимости от уровня относительного удлинения (рис. 2). Установлено, что при определенном уровне растягивающих деформаций прирост напряжений стремится к нулевым значениям, что проявляется как для образцов во влагонасыщенном (рис. 2, а), так и в высушенном (рис. 2, б) и равновесно-влажностном состояниях. Именно этот уровень относительных деформаций, выделенный на рисунке 2 красной вертикальной линией, был

принят при дальнейшем анализе как соответствующий достижению образцами «критических» напряжений, идентифицируемых как предельное напряжение при растяжении.

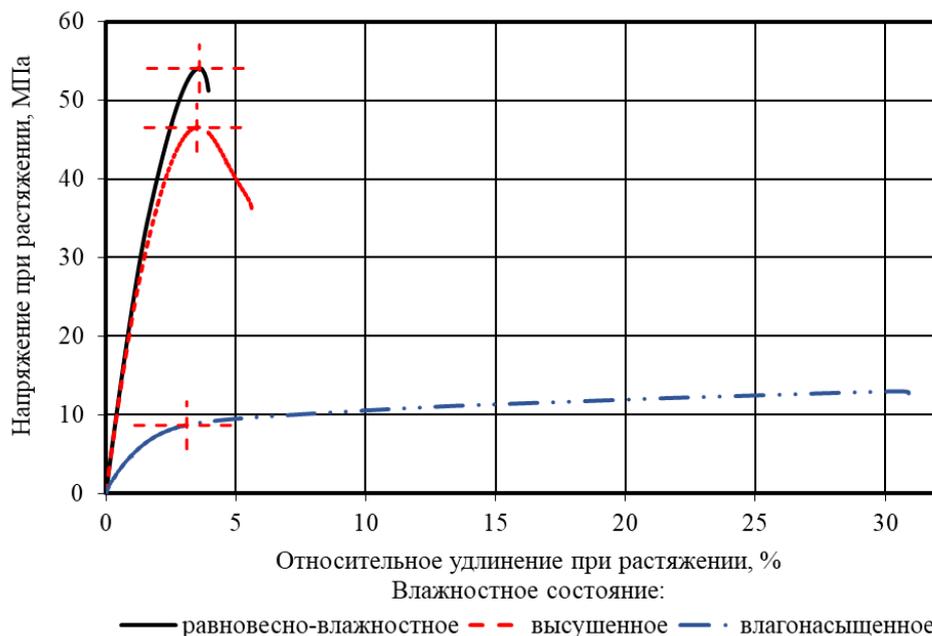


Рис. 1. Кривые деформирования образцов эпоксидных полимеров состава Этал-247/Этал-45TZ₂ при растяжении в различных влажностных состояниях: равновесно-влажностном, высушенном и влагонасыщенном (красными штриховыми линиями обозначены уровни предела прочности при растяжении и соответствующих им относительных удлинений).

На рисунке 1 данные «критические» уровни напряжений при растяжении полимерных образцов и соответствующих им относительных удлинений обозначены пересекающимися штриховыми линиями красного цвета. Средние показатели исследуемых характеристик после статистической обработки серий образцов в различном влажностном состоянии представлены в табл. 1. Средняя влажность образцов в равновесно-влажностном состоянии составляла 1,41%, во влагонасыщенном – 4,92% по массе.

По результатам проведенных исследований выявлено (табл. 1), что изменение влажности образцов с 1,41 до 4,92% приводит к снижению предела прочности при растяжении с 53,5 до 8,9 МПа, что соответствует остаточной прочности всего 16,7% от контрольных значений. При этом деформативные характеристики влагонасыщенных образцов при разрыве повышаются в 7,5 раз, достигая относительных удлинений 29,9%. Столь значительные изменения упруго-прочностных показателей связаны с изменением характера поведения влагонасыщенных образцов под нагрузкой со стеклообразного на высокоэластическое.

**Упруго-прочностные и сорбционные характеристики эпоксидного полимера
Этал-247/Этал-45TZ₂ в различных влажностных состояниях**

Влажностное состояние образцов при проведении испытаний	Средние показатели исследуемых характеристик серий образцов				
	Влажность образцов, % по массе	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
равновесно-влажностное	1,41	53,5	3,63	47,1	3,97
высушенное	0	48,2 (-9,9%)	3,54 (-2,5%)	36,7 (-22,1%)	5,70 (+43,5%)
влажноссыщенное	4,92	8,9 (-83,3%)	3,18 (-12,3%)	12,7 (-73,1%)	29,9 (+653,6%)

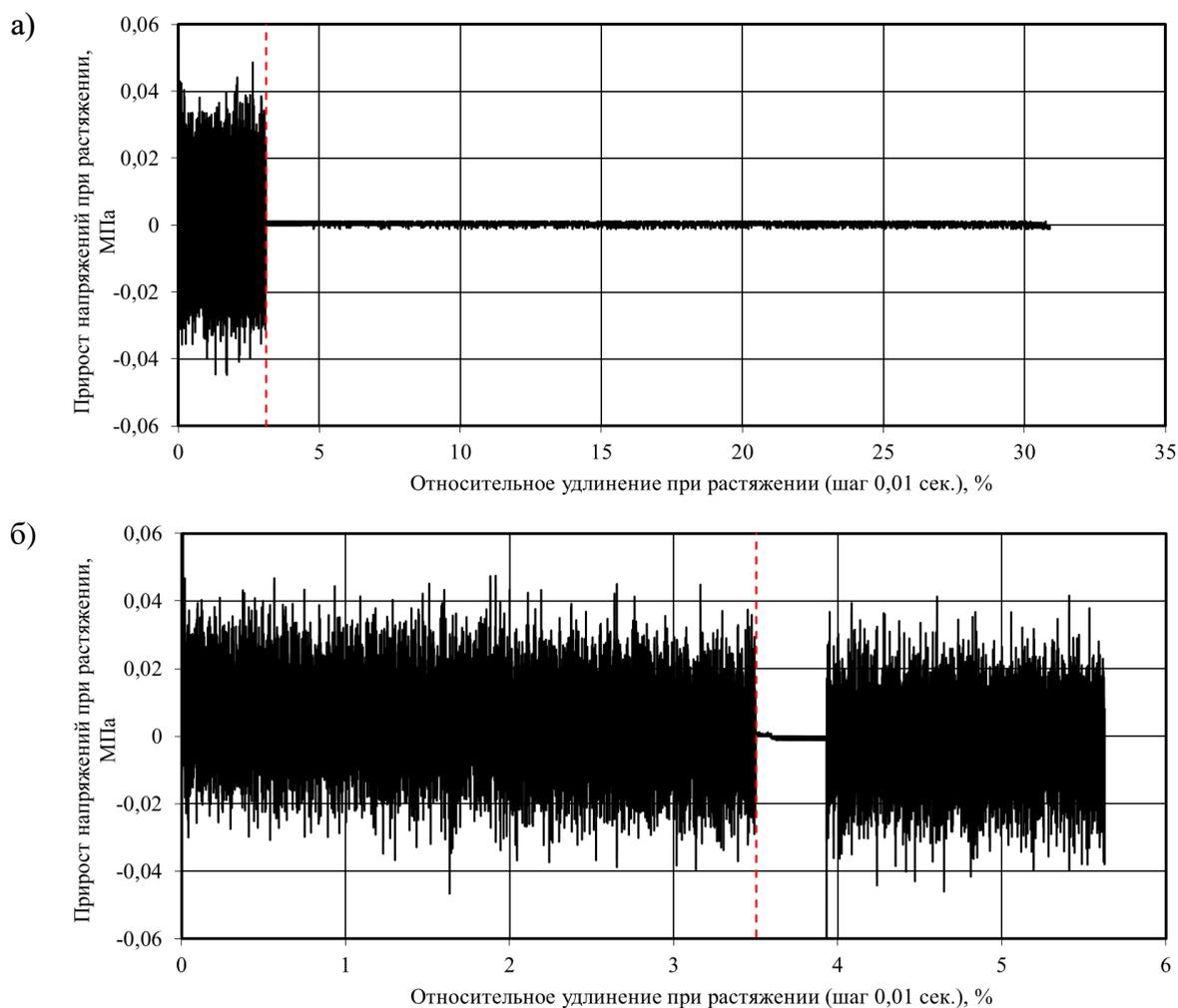


Рис. 2. Изменение прироста напряжений (шаг фиксации показаний 0,01 сек.) в зависимости от относительного удлинения при растяжении образцов эпоксидного полимера во влажнонасыщенном (а) и высушенном (б) состояниях (красной штриховой вертикальной линией обозначен уровень относительного удлинения, соответствующий «критическому» напряжению при растяжении).

Удаление свободной влаги приводит к снижению прочностных показателей эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ на 9,9% при практически неизменности деформативных характеристик при растяжении (-2,5%). При этом очевидно предположить, что диффузия влаги в полимер в данном случае сопровождается уменьшением сил межмолекулярного взаимодействия, что до определенного уровня может оказаться «полезным» с точки зрения прочностных характеристик. Однако дальнейшее повышение влагосодержания может оказывать отрицательное воздействие на прочность полимерных материалов [20], что ярко проявилось для исследуемого состава.

Следующий этап анализа был связан с оценкой влияния влажностного состояния образцов эпоксидного полимера на кинетику накопления повреждения в их структуре под действием растягивающих напряжений (рис. 3). Данный анализ производился для кривых деформирования до достижения образцами «критических» уровней напряжений, алгоритм определения которых представлен выше. Предельные уровни числа отказов для равновесно-влажностного, высушенного и влагонасыщенного состояний составили, соответственно, 5,65, 5,37 и 5,79%.

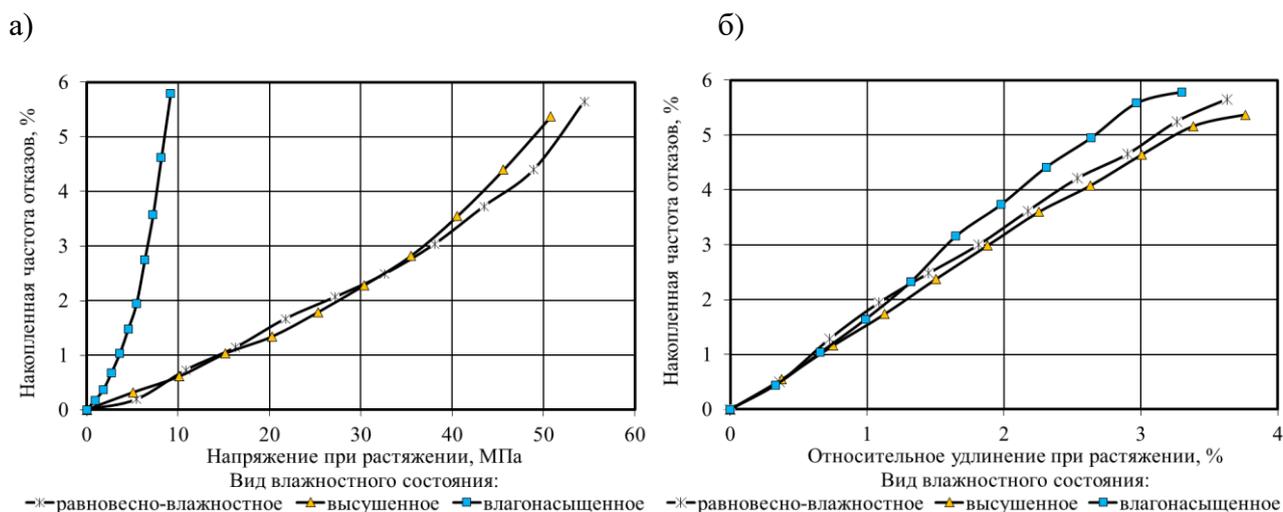


Рис. 3. Кривые накопления отказов серии образцов в различных влажностных состояниях в зависимости от уровня прикладываемых напряжений (а) и относительных удлинений при растяжении (б).

По результатам проведенного анализа установлено (рис. 3, а), что кривые накопления частоты отказов в зависимости от уровня прикладываемого напряжения для образцов, находящихся в равновесно-влажностном или высушенном состояниях, подобны. Близкий характер кривых накопления отказов зафиксирован для данных серий образцов и в зависимости от относительного удлинения при растяжении (рис. 3, б). При этом, если частота накопления повреждений для влагонасыщенных образцов лишь незначительно ускоряется с повышением уровня относительного удлинения при растяжении (рис. 3, б), то в зависимости

от уровня растягивающих напряжений происходит ускорение скорости накопления отказов по сравнению с образцами в равновесно-влажностном состоянии от 4,3 до 5,5 раз (рис. 3, а). В частности, 50% отказов от их общего числа, достижение которого приводит к разрушению образцов, достигается для влагонасыщенных образцов уже при напряжениях около 6,2 МПа. Аналогичный показатель для равновесно-влажностных и высушенных образцов достигается при уровнях растягивающих напряжений соответственно 34,0 и 31,4 МПа.

Для учета влияния предела прочности полимеров при растяжении на величину накопленных отказов используем удельный показатель θ , определяемый как [20]

$$\theta = \frac{\omega}{R_{\text{раст.}}}, \quad (2)$$

где ω – относительное число накопленных повреждений (1) при достижении образцом уровня максимальных напряжений при растяжении, %; $R_{\text{раст.}}$ – предел прочности полимерных материалов при растяжении, МПа.

Показатель θ позволяет оценить удельное число повреждений на единицу прочности, что важно при оценке уровня повреждаемости композитов. Установлено, что для влагонасыщенных образцов наблюдается повышение среднего удельного показателя θ почти в 6 раз (0,63 %/МПа) по сравнению с сериями образцов, находящихся в высушенном и равновесно-влажностном состоянии (0,11 %/МПа).

Заключение. Анализ результатов проведенных исследований показал, что содержание сорбированной влаги может существенно влиять на изменение физико-механических характеристик полимерных материалов. Повышение влагосодержания полимерного материала Этал-247/Этал-45TZ₂ до 4,92% сопровождается формированием ярко выраженного этапа вынужденных высокоэластических деформаций с повышением относительного удлинения при разрыве, снижением предела прочности при растяжении и удельным показателем θ (по сравнению с серией образцов в высушенном состоянии), соответственно, в 5,3, 5,4 и 5,9 раз. Выявлено, что при предельном влагонасыщении происходит ускорение скорости накопления отказов с повышением уровня прикладываемого напряжения при растяжении по сравнению с образцами в равновесно-влажностном состоянии в 4,3-5,5 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов В. Н., Ефимов В. А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007: юбил. науч.-технич. сб. – М.: ВИАМ. 2007. – С. 379–388.

2. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
3. Николаев Е. В., Барботько С. Л., Андреева Н. П., Павлов М. Р., Гращенков Д. В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. – 2016. – № 6 (42). – С. 93–108.
4. Кутыинов В. Ф., Киреев В. А., Старцев О. В., Шевалдин В. Н. Влияние климатического старения на характеристики упругости и прочности полимерных композитных материалов // Ученые записки ЦАГИ. – 2006. – №4. – С. 54–64.
5. Startsev V. O., Lebedev M. P., Khrulev K. A. et al. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // Polymer testing. – 2018. Vol. 65. – Pp. 281–296.
6. Старцев В. О., Плотников В. И., Антипов Ю. В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. – 2018. – №5. – С. 110–118.
7. Кириллов В. Н., Ефимов В. А., Шведкова А. К., Николаев Е. В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – № 4 (21). – С. 41–45.
8. Maxwell A. S., Broughton W. R., Dean G., Sims G. D. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials / NPL Report DEPC MPR 016. – March 2005. – 85 p.
9. Валева Е. О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы: дисс. канд. техн. наук. – М.: МАИ, 2018. – 130 с.
10. Старцев В. О., Панин С. В., Старцев О. В. Сорбция и диффузия влаги в полимерных композитных материалах с ударными повреждениями // Механика композитных материалов. – 2015. – № 6. – С. 1081–1094.
11. Startsev V. O., Plichev A. V. Effect of mechanical impact energy on the sorption and diffusion of moisture in reinforced polymer composite samples on variation of their sizes // Mechanics of Composite Materials. – 2018. – Vol. 54. No. 2. – Pp. 145–154.

12. Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 11. – С. 19–27.
13. Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравномерности и градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 12. – С. 40–46.
14. Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 34–40.
15. Кириллов В. Н., Ефимов В. А., Вапиров Ю. М. К вопросу о возможности прогнозирования атмосферной стойкости ПКМ // В сб. докл. VII Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидросалон-2008». – Москва, 2008. – Ч.1. – С. 307–313.
16. Nizina T. A., Nizin D. R., Kanaeva N. S. et al. Applying the Fractal Analysis Methods for the Study of the Mechanisms of Deformation and Destruction of Polymeric Material Samples Affected by Tensile Stresses // Key engineering materials. – 2019. – Vol. 799. – Pp. 217–223.
17. Nizina T. A., Selyaev V. P., Nizin D. R. et al. Fractal analysis of deformation curves of epoxy polymers under tension // Polymers in construction. – 2019. – Vol. 1. – Pp. 48–57.
18. Nizina T. A., Nizin D. R., Kanaeva N. S. Statistical Analysis of the Frequency of Damage Accumulation in the Structure of Epoxy Composites Under Tensile Loads // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 95. – Pp. 1-8.
19. Низина Т. А., Селяев В. П., Низин Д. Р., Канаева Н. С. Количественный анализ кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов при растяжении // Строительство и реконструкция. – 2020. – № 2. – С. 77–89.
20. Низина Т. А., Селяев В. П., Низин Д. Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – 188 с.