

**НИЗИН Д. Р., НИЗИНА Т. А., ПИВКИН Н. А., СПИРИН И. П., ЧИБУЛАЕВ И. А.
ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА КЛИМАТИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ¹**

Аннотация. Представлены результаты исследования изменения сорбционных и упруго-прочностных характеристик полимерных образцов на основе модифицированной эпоксидной смолы и отвердителей различных видов в условиях натурального климатического старения. Установлено влияние длительности экспонирования на изменение характера зависимости предела прочности при растяжении и относительного удлинения при максимальной нагрузке. Проанализировано влияние сорбированной влаги на изменение упруго-прочностных свойств эпоксидных полимеров.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, натурное климатическое старение, влагосодержание, высушенное и влагонасыщенное состояния.

**NIZIN D. R., NIZINA T. A., PIVKIN N. A., SPIRIN I. P., CHIBULAEV I. A.
THE EFFECT OF MOISTURE CONTENT ON THE CLIMATIC RESISTANCE
OF POLYMER MATERIALS**

Abstract. The article provides the results of studying changes in the sorption and elastic-strength characteristics of polymer samples based on modified epoxy resin and various types of hardeners exposed to field climatic ageing. The effect of the exposure time on the change in the dependence of tensile strength and relative elongation at maximum load was established. The authors analyzed the effect of sorbed moisture on the change in elastic-strength properties of epoxy polymers.

Keywords: epoxy polymers, field climatic ageing, moisture content, dried and moisture saturated states.

Климатическое воздействие, представляя собой самую распространенную агрессивную среду, требует достоверных и воспроизводимых методов оценки стойкости строительных материалов, изделий и конструкций, в то числе на полимерной основе [1–3]. Наряду с температурой и интенсивностью актинометрических воздействий, наиболее значимыми климатическими факторами, оказывающими влияние на свойства полимерных композитов в процессе эксплуатации, являются влажность окружающего воздуха, а также интенсивность атмосферных осадков [4–7]. Сорбируемая полимерными композитами влага активизирует процессы структурной релаксации, оказывает частично обратимое пластифицирующее

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00206, <https://rscf.ru/project/22-79-00206/>.

воздействие, а также участвует в реакциях гидролиза и доотверждения [8]. В естественных климатических условиях эксплуатации предельное влагонасыщение полимерного материала практически не достигается вследствие нестабильности самого климатического воздействия, присутствия конкурирующих процессов сушки и десорбции влаги, изменения атмосферного давления 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.

В качестве объектов исследования выступали образцы полимерных материалов на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-247 (ТУ 2257-247-18826195-07) и трех отвердителей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» – Этал-45М, Этал-1472, Этал-45TZ₂. Эпоксидная смола Этал-247 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 %, вязкость по Брукфильду при 25 °С – 650÷750 СПз. Этал-1472 представляет собой отвердитель аминного типа; Этал-45TZ₂ – полиамидного типа; Этал-45М – смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой.

Экспонирование образцов проводилось на испытательных стендах научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (г. Саранск, умеренно континентальный климат) [3; 9]. Механические испытания образцов эпоксидных полимеров осуществлялись через 2, 5, 10 и 18 месяцев от начала натурального экспонирования. Испытания образцов исследуемых полимеров на растяжение проводили с помощью разрывной машины серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X при температуре 23±2 °С и относительной влажности воздуха 50±5% согласно требованиям ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Прочностные и деформативные характеристики образцов исследуемых полимеров определяли в трех различных влажностных состояниях – равновесно-влажностном (сразу после снятия с испытательной площадки и контроля массы), высушенном и влагонасыщенном. Сушка образцов осуществлялась при температуре 60±2 °С, увлажнение – в эксикаторах над водой при температуре 23±2 °С в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния».

Количественные значения влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в равновесно-влажностном и влагонасыщенном состояниях в зависимости от длительности натурального экспонирования в условиях умеренно континентального климата приведены в

таблице 1. Установлено, что наибольшее значение предельного влагонасыщения (вне зависимости от длительности экспонирования), достигающее $3,686 \div 5,088$ % по массе, зафиксировано для образцов на основе полиамидного отвердителя Этал-45TZ₂. При этом для образцов на основе исследуемых отвердителей аминного типа предельное влагонасыщение образцов как в контрольном состоянии, так и после экспонирования не превышает 2,5% по массе.

Таблица 1

**Среднее влагосодержание полимерных образцов исследуемых составов
в зависимости от длительности натурального экспонирования
в равновесно-влажностном и влагонасыщенном состояниях, % по массе**

Вид отвердителя	Длительность натурального экспонирования, мес.				
	0	2	5	10	18
равновесно-влажностное состояние / влагонасыщенное состояние					
Этал-45М	<u>0,804</u> 2,414	<u>0,673</u> 2,100	<u>0,691</u> 2,464	<u>1,087</u> 2,124	<u>0,796</u> 2,169
Этал-1472	<u>0,689</u> 2,164	<u>0,681</u> 1,970	<u>0,641</u> 2,424	<u>0,903</u> 1,960	<u>0,616</u> 2,147
Этал-45TZ ₂	<u>1,494</u> 5,088	<u>0,890</u> 3,686	<u>0,884</u> 4,607	<u>1,583</u> 4,201	<u>1,010</u> 4,471

Согласно полученным данным, натурное климатическое старение эпоксидных полимеров в большинстве случаев сопровождается снижением предельного значения влагонасыщения образцов. При этом, максимальное снижение значения предельного влагонасыщения варьируется от 9% для состава на основе отвердителя Этал-1472 до 27% для состава на основе Этал-45TZ₂. В качестве возможной причины снижения уровня предельного влагонасыщения образцов исследуемых составов можно рассматривать необратимую потерю массы образцов.

На основе анализа результатов изменения предела прочности образцов исследуемых составов в высушенном, влагонасыщенном и равновесно-влажностном состояниях в зависимости от длительности натурального экспонирования установлено (рис. 1, а, в, д), что в контрольном состоянии для всех составов наблюдается непрерывное снижение механической прочности в зависимости от влагосодержания. Однако, для ряда составов для сроков экспонирования свыше 10 месяцев наблюдается изменение характера зависимости предела прочности при растяжении образцов от их влагосодержания. Так, механическая прочность образцов в высушенном и влагонасыщенном состояниях оказывается меньше аналогичного показателя в равновесно-влажностном состоянии для составов на основе отвердителей Этал-45М и Этал-45TZ₂.

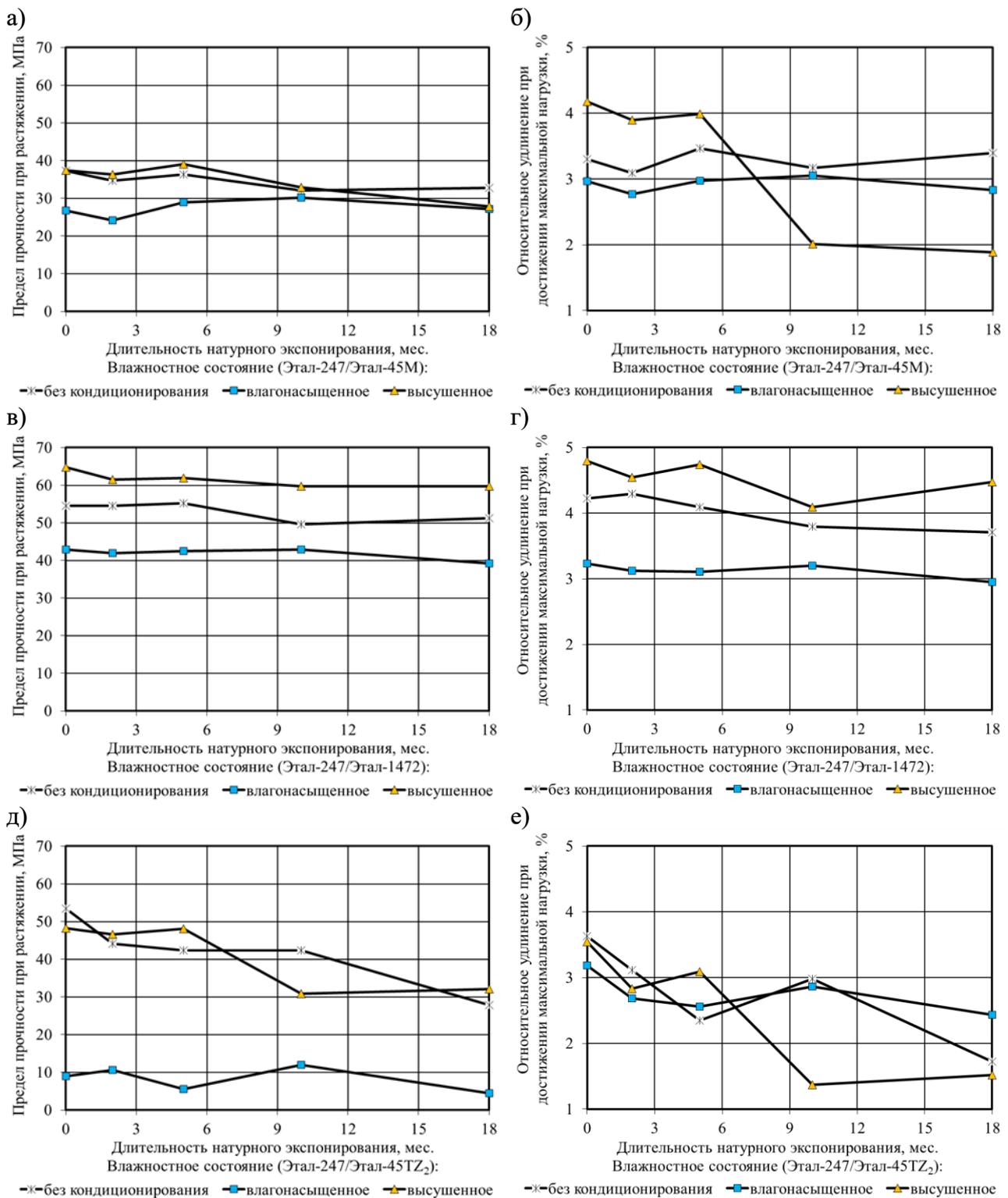


Рис. 1. Изменение предела прочности и относительного удлинения при растяжении серий образцов полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247, отвержденных Этал-45М (а, б), Этал-1472 (в, г) и Этал-45TZ₂ (д, е), в процессе натурального экспонирования в условиях умеренно континентального климата (с учетом влажностного состояния).

Следует отметить, что временной период с 5 до 10 месяц экспонирования соответствует месяцам с июня по октябрь включительно, что, в свою очередь, соответствует наибольшему в масштабах календарного года уровню суммарной солнечной радиации и ультрафиолетового

излучения диапазонов А и В. Это позволяет предположить, что именно действие актинометрических факторов делает сорбированную влагу основным пластификатором эпоксидных полимеров, эксплуатируемых в условиях действия натуральных климатических факторов. Дальнейшее экспонирование (в т.ч. «повторное» воздействие высоких уровней актинометрических факторов) не приводит к восстановлению исходной зависимости механической прочности от влагосодержания образцов эпоксидных полимеров. Исключением является состав на основе отвердителя Этал-1472. Для него исходный характер зависимости между пределом прочности при растяжении и влагосодержанием сохраняется на всем протяжении экспонирования.

Для составов на основе отвердителя аминного типа механическая прочность в предельном влагонасыщенном состоянии меняется незначительно, в отличие от образцов на основе полиамидного отвердителя Этал-45TZ₂. В свою очередь, предел прочности при растяжении образцов в высушенном состоянии для сроков экспонирования свыше 10 месяцев снижается вне зависимости от исследуемого состава. Наибольшее снижение зафиксировано для отвердителя Этал-45TZ₂, наименьшее – для отвердителя Этал-1472.

Аналогичная картина наблюдается и для показателя относительного удлинения образцов при максимальной нагрузке. Для экспериментальной точки, соответствующей 10 месяцам натурального экспонирования, для образцов, отверждаемых Этал-45М и Этал-45TZ₂ выявлено резкое падение относительного удлинения при максимальной нагрузке в высушенном состоянии (рис. 1, б, е). При этом, в отличие от показателя механической прочности, относительное удлинение в высушенном состоянии оказывается меньше аналогичного показателя во влагонасыщенном состоянии в 1,5-2 раза.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о важности оценки и контроля показателя влагосодержания для эпоксидных полимеров, эксплуатируемых в условиях действия натуральных климатических факторов. При этом значимыми критериями оценки эксплуатационных показателей полимерных материалов в процессе климатического старения становятся необратимая потеря массы, а также изменение характера зависимости механической прочности от влагосодержания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Каблов Е. Н., Старцев В. О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и

- зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. – 2018. – № 2. – С. 47–58.
3. 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.
4. Низин Д. Р., Низина Т. А., Селяев В. П., Климентьева Д. А., Канаева Н. С. Изменение влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в условиях натурального климатического старения // *Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции*. – М., 2021. – С. 41–52.
5. Низина Т. А., Низин Д. Р., Канаева Н. С., Климентьева Д. А., Порватова А. А. Влияние влажностного состояния на кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений // *Эксперт: теория и практика*. – 2022. – № 1. – С. 37–45.
6. 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.
7. 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, 2005. – 84 p.
8. 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.
9. Низин Д. Р., Низина Т. А., Селяев В. П., Спирин И. П. Анализ влияния климатических факторов на изменение физико-механических характеристик полимерных материалов с учетом их влагосодержания // *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) СЭТМТ-2023: сборник научных трудов Восьмой межд. научно-практ. конф.* – М., 2023. – С. 275–279.