

КАНАЕВА Н. С., НИЗИН Д. Р., НИЗИНА Т. А., СПИРИН И. П., ЧИБУЛАЕВ И. А.
ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ НАПРЯЖЕНИЯ И ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ
СЕРИЙ ОБРАЗЦОВ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

Аннотация. В статье представлены результаты исследования процесса релаксации полимерных материалов на основе эпоксидного связующего Этал-247 в зависимости от уровня прикладываемого растягивающего напряжения и влажностного состояния серий образцов. Проведена аппроксимация кривых релаксации с помощью уравнения Кольрауша, рассчитаны числовые значения показателей в зависимости от уровня релаксирующего напряжения и влагосодержания серий образцов. Установлено, что наибольшей релаксационной устойчивостью характеризуются образцы состава Этал-247/Этал-1472, наименьшей – состава Этал-247/Этал-45TZ₂.

Ключевые слова: полимерные материалы, эпоксидное связующее, влажностное состояние, релаксация, уравнение Кольрауша, аппроксимация.

KANAEVA N. S., NIZIN D. R., NIZINA T. A., SPIRIN I. P., CHIBULAEV I. A.
INFLUENCE OF STRESS LEVEL AND HUMIDITY OF SERIES OF SAMPLES
ON RELAXATION CHARACTERISTICS OF EPOXY POLYMERS

Abstract. The article presents the results of a study of the relaxation process of polymer materials based on the epoxy binder Etal-247 depending on the level of applied tensile stress and the humidity state of a series of samples. The relaxation curves were approximated using the Kohlrausch equation, numerical values of the indicators were calculated depending on the level of relaxing stress and moisture content of the sample series. It was found that the samples of the composition Etal-247/Etal-1472 are characterized by the most relaxation stability and the samples of the composition Etal-247/Etal-45TZ₂ by the least relaxation stability.

Keywords: polymer materials, epoxy binder, humidity state, relaxation, Kohlrausch equation, approximation.

Из научной литературы известно [1–3], что объективно судить о механической работоспособности материала только по предельным прочностными и деформационными характеристикам не представляется возможным. В процессе эксплуатации изделия и покрытия

¹ Работа выполнена в рамках реализации Плана фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя России на 2024 год (№3.1.2.2 «Продолжение исследований механизмов формирования обратимых и необратимых изменений свойств полимерных материалов в процессе натурального климатического старения»).

на полимерной основе работают при нагрузках и деформациях, существенно меньше предельных, что сопровождается развитием релаксационных процессов (снижение напряжений при постоянных деформациях или рост деформаций со временем при постоянных напряжениях). Именно эти процессы и определяют истинную механическую работоспособность материала.

Релаксация – это процесс структурной перестройки макромолекул полимера при переходе от одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий. Известно [4], что релаксационные процессы в различных материалах протекают с разной скоростью – в жидкостях релаксация происходит гораздо быстрее, чем в твердых телах. Время релаксации – это то время, в течение которого напряжение падает в e раз от общего спада напряжения [5].

В данном исследовании для изучения процесса релаксации напряжений образцы полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемой различными отвердителями (Этал-45М, Этал-1472, Этал-45TZ₂), подвергались деформациям до уровня растягивающих напряжений 40, 60 и 80% от разрушающего, после чего уровень деформаций стабилизировался и фиксировалось снижение напряжения во времени. Для возможности последующего сравнения данных, фиксируемых для различных составов, уровень растягивающих нагрузений округлялся до величины, кратной 2, 5 или 10 МПа (в зависимости от упруго-прочностных показателей и влажностного состояния серий образцов). Оценка влияния влажностного состояния полимеров на скорость протекания релаксационных процессов осуществлялась для образцов в трех различных влажностных состояниях – «без кондиционирования», «высушенные» и «влагонасыщенные» [6; 7]. Результаты исследования в виде графических зависимостей, формируемых по итогам проведенных исследований, представлены на рисунке 1 (серии «без кондиционирования» и «высушенные» при уровнях растягивающих напряжений 20 и 30 МПа соответственно).

Установлено, что наименее устойчивыми релаксационными характеристиками обладает полимер состава Этал-247/Этал-45TZ₂ – падение релаксирующего напряжения через 30 минут составляет 56 и 40%, соответственно, для уровней 20 (серия «без кондиционирования») и 30 МПа (серия «высушенные») соответственно. Релаксационные характеристики полимера, отверждаемого Этал-45М, показали независимость от влажностного состояния – падение релаксирующего напряжения составило около 35% в обоих случаях. Наибольшую релаксационную устойчивость продемонстрировали образцы полимера Этал-247/Этал-1472 – для представленных случаев падение релаксирующего напряжения составило $17 \div 20\%$.

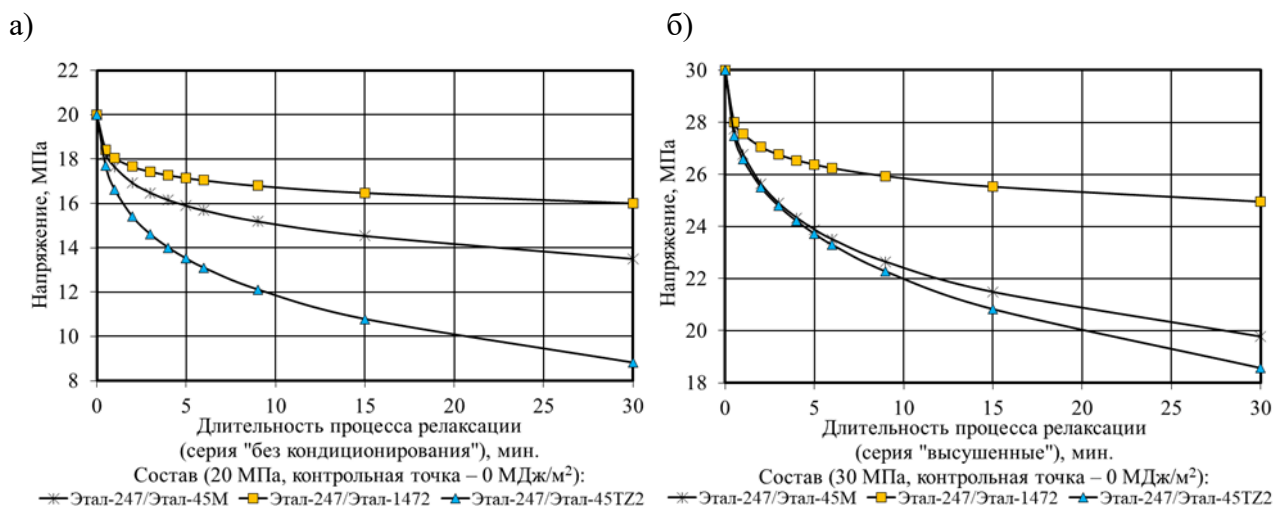


Рис. 1. Кривые релаксации напряжения эпоксидных полимеров зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии:
 а – 20 МПа, «без кондиционирования»; б – 30 МПа, «высушенные».

По результатам экспериментальных исследований проведен расчет релаксирующего модуля, а также аппроксимация релаксационных процессов с помощью уравнения Кольрауша

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-(t/\tau)^\theta}, \quad (1)$$

где σ_0 – напряжение в момент начала разгрузки, МПа; σ – напряжение в момент времени t , МПа; τ – время релаксации Кольрауша, мин.; θ – коэффициент, лежащий в интервале от 0 до 1.

Также при моделировании кривой релаксации с помощью уравнения Кольрауша проводят анализ напряжения σ_τ , соответствующего времени релаксации τ . Числовые значения параметров уравнения Кольрауша (1) и σ_τ , а также экспериментальные и предсказанные значения начальных (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для исследуемых полимеров приведены в таблицах 1 – 3.

В целом, числовые значения коэффициентов достоверности аппроксимации достигают достаточно высоких значений ($R^2 > 0,970$) при использовании уравнения Кольрауша для моделирования процесса релаксации исследуемых полимерных материалов на основе эпоксидных связующих. Из сравнения предсказанных и исходных значений релаксирующих напряжений следует, что ошибка аппроксимации для длительности релаксации 30 минут составляет не более 4% (состав №1), 2,5% (состав №2), 17% (состав №3).

Из анализа кривых изменения параметров θ и τ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения, представленных на рисунке 2, видно, что в зависимости от используемого отвердителя и влажностного состояния образцов наблюдается существенное изменение исследуемых числовых показателей.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения Кольрауша (1), экспериментальные и предсказанные значения начальных (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для полимера состава Этал-247/Этал-45М

| Уровень нагружения, МПа | Параметры уравнения (1) | | | | Экспериментальные значения | | Предсказанное значение | |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------|----------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | θ | τ , мин. | σ_{τ} , МПа | R^2 | $\sigma_{0,5}$, МПа | σ_{30} , МПа | $\sigma_{0,5}$, МПа | σ_{30} , МПа |
| серия «без кондиционирования» | | | | | | | | |
| 10 | 0,314 | 955,8 | 3,68 | 0,989 | 9,19 | 7,27 | 9,13 | 7,15 |
| 15 | 0,351 | 341,2 | 5,52 | 0,988 | 13,64 | 10,07 | 13,55 | 9,79 |
| 20 | 0,353 | 353,7 | 7,36 | 0,988 | 18,26 | 13,49 | 18,12 | 13,16 |
| серия «высушенные» | | | | | | | | |
| 20 | 0,284 | 1036,5 | 7,36 | 0,994 | 17,97 | 14,05 | 17,86 | 13,89 |
| 25 | 0,374 | 253,5 | 9,20 | 0,984 | 22,91 | 16,51 | 22,70 | 15,95 |
| 30 | 0,403 | 213,9 | 11,04 | 0,986 | 27,73 | 19,76 | 27,52 | 19,08 |
| серия «влагонасыщенные» | | | | | | | | |
| 10 | 0,304 | 1287,8 | 3,69 | 0,985 | 9,21 | 7,42 | 9,15 | 7,29 |
| 15 | 0,355 | 455,1 | 5,53 | 0,982 | 13,86 | 10,57 | 13,75 | 10,27 |
| 20 | 0,379 | 263,6 | 7,36 | 0,980 | 18,38 | 13,40 | 18,22 | 12,89 |

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнения Кольрауша (1), экспериментальные и предсказанные значения (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для полимера состава Этал-247/Этал-1472

| Уровень нагружения, МПа | Параметры уравнения (1) | | | | Экспериментальные значения | | Предсказанное значение | |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------|----------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | θ | τ , мин. | σ_{τ} , МПа | R^2 | $\sigma_{0,5}$, МПа | σ_{30} , МПа | $\sigma_{0,5}$, МПа | σ_{30} , МПа |
| серия «без кондиционирования» | | | | | | | | |
| 20 | 0,239 | 13352 | 7,36 | 0,989 | 18,43 | 16,01 | 18,34 | 15,86 |
| 30 | 0,311 | 2830,9 | 11,05 | 0,992 | 28,17 | 23,79 | 28,06 | 23,54 |
| 40 | 0,336 | 1160,3 | 14,72 | 0,981 | 37,40 | 30,53 | 37,16 | 29,86 |
| серия «высушенные» | | | | | | | | |
| 30 | 0,238 | 30362 | 11,04 | 0,989 | 28,00 | 24,95 | 27,89 | 24,74 |
| 40 | 0,274 | 19021 | 14,73 | 0,984 | 37,99 | 34,08 | 37,86 | 33,74 |
| 50 | 0,308 | 6809,4 | 18,4 | 0,971 | 47,66 | 42,11 | 47,41 | 41,44 |
| серия «влагонасыщенные» | | | | | | | | |
| 20 | 0,259 | 13361 | 7,36 | 0,992 | 18,71 | 16,42 | 18,64 | 16,29 |
| 30 | 0,271 | 9178,3 | 11,05 | 0,997 | 28,09 | 24,4 | 28,01 | 24,31 |
| 40 | 0,368 | 605,9 | 14,71 | 0,986 | 37,40 | 29,40 | 37,17 | 28,74 |

Выявлено повышение коэффициента θ и снижение времени релаксации Кольрауша τ при повышении уровня прикладываемого растягивающего напряжения. Исключением является состав Этал-247/Этал-45TZ₂, для которого параметры τ и θ для серий «без кондиционирования» и «влагонасыщенные» находятся приблизительно на одном уровне вне

зависимости от величины прикладываемых циклических напряжений. Так же необходимо отметить, что прогнозируемое время релаксации для исследуемых составов значительно отличается. В качестве примера рассмотрим значения параметра τ для начального уровня напряжения релаксации 20 МПа (таблицы 1 – 3). Для полимера состава Этал-247/Этал-45М при вышеуказанном уровне напряжений прогнозируемое время релаксации серий «без кондиционирования» и «влагонасыщенные» составляет, соответственно, 263,6 и 353,7 минут; для серии «высушенные» – почти в 3 и 4 раз выше (1036,5 минут).

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения Кольрауша (1), экспериментальные и предсказанные значения начальных (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для полимера состава Этал-247/Этал-45TZ₂

| Уровень нагружения, МПа | Параметры уравнения (1) | | | | Экспериментальные значения | | Предсказанное значение | |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|---------------------|-------|----------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | θ | τ , мин. | σ_τ , МПа | R^2 | $\sigma_{0,5}$, МПа | σ_{30} , МПа | $\sigma_{0,5}$, МПа | σ_{30} , МПа |
| серия «без кондиционирования» | | | | | | | | |
| 15 | 0,417 | 33,75 | 5,52 | 0,989 | 12,83 | 6,21 | 12,63 | 5,79 |
| 20 | 0,456 | 41,02 | 7,36 | 0,995 | 17,69 | 8,81 | 17,5 | 8,41 |
| 25 | 0,429 | 35,07 | 9,20 | 0,981 | 21,71 | 10,76 | 21,27 | 9,82 |
| серия «высушенные» | | | | | | | | |
| 20 | 0,374 | 303,72 | 7,36 | 0,997 | 18,34 | 13,33 | 18,26 | 13,13 |
| 30 | 0,410 | 173,06 | 11,04 | 0,999 | 27,47 | 18,58 | 27,40 | 18,43 |
| 40 | 0,476 | 55,68 | 14,72 | 0,990 | 36,32 | 20,21 | 35,99 | 19,00 |
| серия «влагонасыщенные» | | | | | | | | |
| 6 | 0,339 | 6,34 | 2,20 | 0,980 | 4,09 | 1,29 | 3,92 | 1,10 |
| 8 | 0,409 | 8,39 | 2,94 | 0,985 | 6,03 | 1,77 | 5,83 | 1,48 |
| 10 | 0,378 | 11,96 | 3,68 | 0,986 | 7,63 | 2,79 | 7,40 | 2,43 |

Для полимера Этал-247/Этал-1472 прогнозируемое время релаксации τ наибольшее из исследованных полимеров, составляющее для двух серий образцов («без кондиционирования» и «влагонасыщенные»), соответственно, 13352 и 13361 минут. Для серии «высушенные» экспериментальные исследования на уровне нагружения 20 МПа не проводились. Однако, судя по тенденции снижения времени релаксации для данного состава по близкой ($R^2 = 0,999$) к линейной зависимости (рисунок 2, г)

$$\tau = -1177,6 \times \sigma_H + 65835, \quad (2)$$

прогнозное значение τ (20 МПа) составит 42283 минуты, что в 3,2 раза выше, чем для серий «без кондиционирования» и «влагонасыщенные». Для полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ параметр τ не превышает 45 минут для серий «без кондиционирования» и «влагонасыщенные» и примерно равен 300 минутам для серии «высушенные».

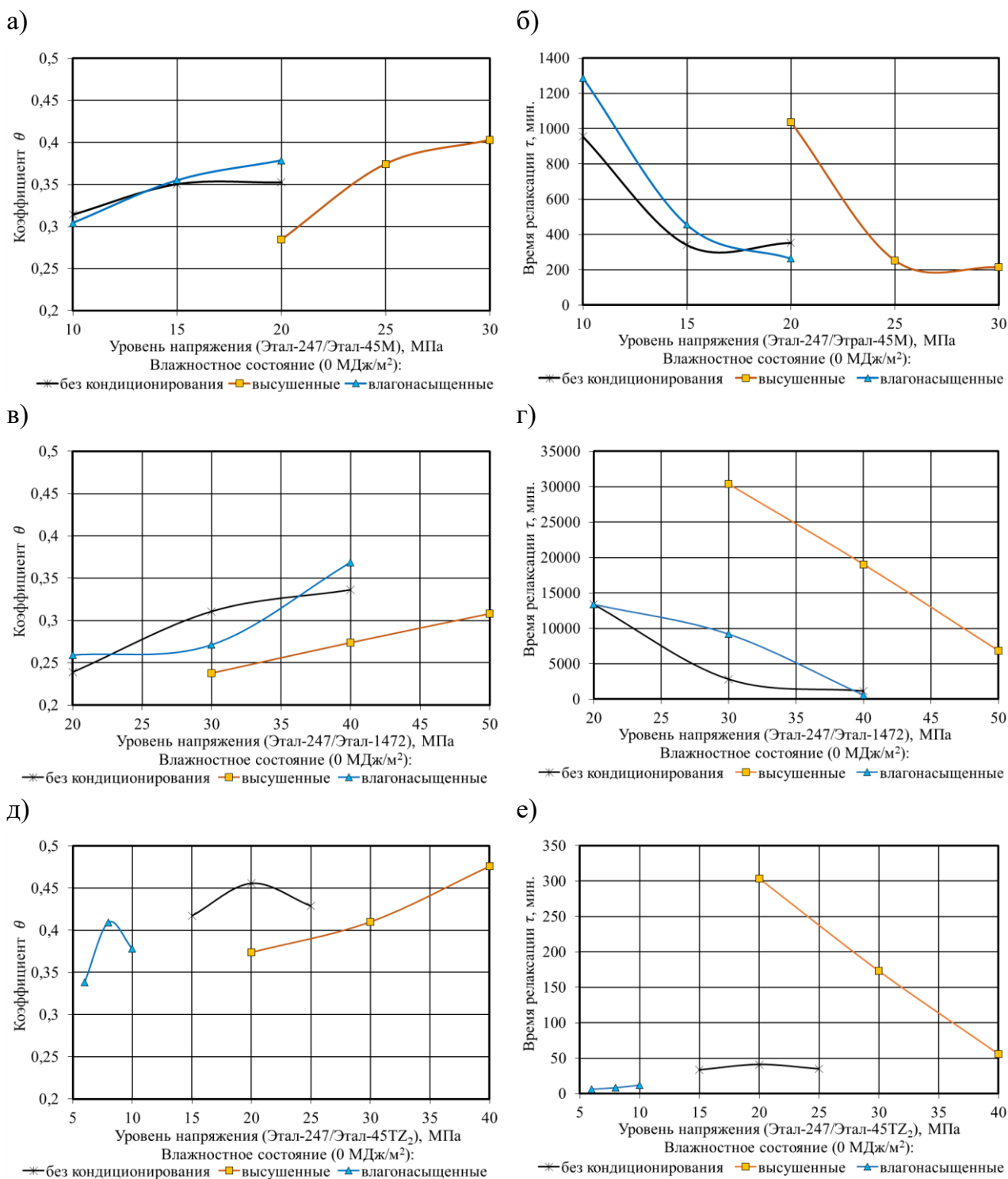


Рис. 2. Изменение параметров уравнения Кольрауша (1) θ (а, в, д) и τ (б, г, е) в зависимости от влажностного состояния и уровня прикладываемого напряжения для трех исследуемых составов (а, б – Этал-247/Этал-45М; в, г – Этал-247/Этал-1472); д, е – Этал-247/Этал-45TZ₂).

Выводы. В ходе исследования релаксационных процессов полимерных материалов установлено, что наибольшей релаксационной устойчивостью характеризуются образцы полимера Этал-247/Этал-1472, наименьшей – Этал-247/Этал-45TZ₂. Проведена аппроксимация кривых релаксации с помощью уравнения Кольрауша. Рассчитаны числовые

значения и построены графические значения изменения показателей уравнений Кольрауша (коэффициент θ , время релаксации τ , напряжение σ_τ) в зависимости от уровня релаксирующего напряжения и влагосодержания серий образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В. А., Шведкова А. К., Коренькова Т. Г., Кириллов В. Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях // Труды ВИАМ. – 2013. – № 1 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-polimernyh-konstruktsionnyh-materialov-pri-vozdeystvii-klimaticheskikh-faktorov-i-nagruzok-v-laboratornyh-i-naturnyh> (дата обращения 12.06.2024).
2. Аскадский А. А. Влияние химического строения на релаксационные свойства теплостойких ароматических полимеров // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, Вып. 8. – С. 733–764.
3. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. – М.: Химия, 1978. – 328 с.
4. Александров А. П. Собрание научных трудов: в 5 томах. Т. 1: Физика твердого тела. Физика полимеров / сост. П. А. Александров, Л. В. Кравченко, В. К. Попов; [отв. ред. Ж.И. Алферов]. – М.: Наука, 2006. – 333 с.
5. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физикохимию полимеров. – М.: Научный мир, 2009. – 384 с.
6. Канаева Н. С., Низин Д. Р., Низина Т. А. Релаксационные свойства полимерных материалов на основе эпоксидных связующих // Эксперт: теория и практика. – 2022. – № 3. – С. 42–46.
7. Низина Т. А., Низин Д. Р., Спиринов И. П., Канаева Н. С. Релаксационные характеристики полимеров на основе эпоксидных связующих // Полимеры в строительстве. – 2024. – № 1(12). – С. 55–57.