

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»**

На правах рукописи



КАНАЕВА НАДЕЖДА СЕРГЕЕВНА

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ УСТАЛОСТИ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ
КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Низина Татьяна Анатольевна**

Саранск 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАУЧНОЙ И НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ	14
1.1. Основные характеристики и область применения полимерных материалов	15
1.2. Динамическая усталость полимеров	19
1.3. Климатическая стойкость полимерных материалов	22
1.4. Накопление повреждений и формирование условий разрушения полимерных материалов	30
1.4. Выводы по главе 1	36
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	38
2.1. Применяемые материалы и их свойства	38
2.2. Методы исследований и применяемое оборудование	40
2.3. Планирование экспериментальных исследований и статистические методы анализа результатов экспериментов	44
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК	47
3.1. Методы оценки кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием механических нагрузок	47
3.2. Экспериментальное исследование стадийности накопления повреждений в полимерных материалах методом акустической эмиссии	53
3.3. Методика накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием растягивающих напряжений, основанная на методах фрактального анализа временных рядов	61
3.4. Методика оценки кинетики накопления повреждений в процессе циклического воздействия растягивающих нагрузок на полимерные образцы	69
3.5. Выводы по главе 3	73
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ С УЧЕТОМ НАТУРНОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗЦОВ	75
4.1. Оценка влияния влагосодержания на изменение свойств и кинетику накопления повреждений в полимерных материалах	76
4.2. Экспериментальные исследования по изменению свойств эпоксидных полимеров в процессе натурального климатического старения	82
4.3. Анализ воздействия циклических механических нагрузок на изменение свойств и кинетику накопления повреждений в структуре полимерной матрицы	97
4.4. Оценка влияния влагосодержания на изменение свойств и кинетику накопления повреждений в полимерных материалах под действием циклического нагружения	117
4.5. Выводы по главе 4	126

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ ПРИКЛАДЫВАЕМОЙ НАГРУЗКИ, ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	129
5.1. Релаксационные свойства полимерных материалов	129
5.2. Моделирование релаксационных процессов полимерных материалов	154
5.2.1. Аппроксимация кривых релаксации напряжения с помощью уравнения Кольрауша	154
5.2.2. Аппроксимация кривых релаксации напряжения с помощью ядер релаксации уравнения Больцмана-Вольтерры	169
5.3. Сравнение достоверности аппроксимации кривых релаксации с помощью уравнения Кольрауша и ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры	187
5.4. Выводы по главе 5	188
ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ, ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИНТЕНСИВНОСТИ КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	190
6.1. Влияние количественных факторов окружающей среды на изменение свойств эпоксидных полимеров в процессе натурального климатического старения	190
6.2. Влияние натуральных климатических факторов на кинетику накопления повреждений в структуре модифицированных эпоксидных полимеров	192
6.3. Моделирование процессов старения эпоксидных полимеров с использованием метода главных компонент	198
6.4. Выводы по главе 6	212
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Итоги выполненного исследования	214
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	217
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	218
Приложение А. Кривые деформирования полимеров в предельных равновесно-влажностных состояниях (без релаксации)	240
Приложение Б. Кривые деформирования полимеров серии «без кондиционирования» (без релаксации)	246
Приложение В. Кривые деформирования полимеров серии «без кондиционирования» (с релаксацией)	258
Приложение Г. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022612647	270
Приложение Д. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022666240	271
Приложение Е. Акт внедрения результатов научных исследований в производственный процесс	272
Приложение Ж. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс	274

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Ключевым направлением в технологическом развитии Российской Федерации является разработка и внедрение новых материалов и технологий их производства. В то же время появление широкого спектра новых высокотехнологичных материалов, в том числе на полимерной основе, и ужесточение применяемых к ним нормативных требований приводит к необходимости совершенствования комплексных исследований свойств и повышения достоверности их прогнозирования.

Полимеры нашли широкое применение в строительной отрасли в качестве конструкционных и защитных материалов. Устойчивость к действию циклических механических нагрузок представляет собой один из наиболее важных критериев обеспечения долговечной работы полимерных материалов. При этом в реальных условиях эксплуатации действие механических нагрузок, как правило, осложнено влиянием климатических факторов, агрессивных сред, физических полей, причем возникающий синергетический эффект превосходит действие каждого из факторов по отдельности. Однако, учет синергии совместного воздействия, как правило, не учитывается вследствие высокой комплексности возникающих процессов и механизмов. Наиболее сложными в этом контексте являются оценка и прогнозирование изменения свойств материалов в условиях действия натуральных климатических факторов, что объясняется существенным диапазоном варьирования и относительной «непредсказуемостью» формирования действующих факторов. Влияние натуральных климатических факторов, концентрации сорбированной влаги и динамического воздействия образуют сложные закономерности накопления повреждений и формирования условий разрушения полимеров, что представляет собой большие массивы данных (Big Data), совместный анализ которых является важной научно-исследовательской задачей.

Данная работа является логическим развитием исследований химической и климатической стойкости полимерных материалов, выполняемых на базе Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.

Н.П. Огарёва в рамках деятельности Научной Школы академика РААСН Селяева В.П. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-38-90287 «Количественная оценка влияния природных климатических факторов на динамическую усталость и долговечность полимерных композитов».

Степень разработанности темы исследования.

При выполнении диссертационной работы был проведен обзор научно-технической литературы по: области применения полимерных материалов и их основным характеристикам; старению полимерных материалов (ПМ) под действием климатических факторов; накоплению повреждений и формированию условий разрушения в структуре полимеров; методам оценки кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием механических нагрузок. Теоретическими основами работы стали исследования отечественных и зарубежных учёных: Л.А. Абдрахмановой, К.К. Анискевича, А.А. Аскадского, Ю.М. Баженова, Г.М. Бартенева, Л. Больцмана, В.С. Бондаря, П.В. Боркова, В.Э. Вильдемана, В.Л. Гилярова, Е.М. Готлиб, В.Т. Ерофеева, В.А. Ефимова, С.Н. Журкова, Е.Н. Каблова, Л.М. Качанова, В.Н. Кириллова, Ф. Кольрауша, А.М. Лощенко, Т.А. Мацевич, Т.А. Низиной, В.В. Новожилова, Ю.Н. Работнова, Н.Н. Павлова, Г.Г. Савенкова, В.П. Селяева, Ю.А. Соколовой, В.И. Соломатова, О.В. Старцева, В.О. Старцева, А.М. Сулейманова, А.А. Тагер, В.П. Тамужа, В.Г. Хозина, Г. Хофф, В.П. Ярцева, Т.А. Collins, P.J. Groot, E.S. Kong и других ученых.

Несмотря на наличие значительного числа исследований, посвященных полимерным материалам, их свойствам, химической и климатической стойкости, комплексных исследований влияния циклических нагружений, количественных факторов окружающей среды, а также влажностного состояния полимерных образцов на данный момент не выявлено. Внедрение новых полимерных материалов в практику строительства, ужесточение применяемых к ним нормативных требований влечет за собой необходимость исследования закономерностей возникновения и развития дефектных структур, изучения стадийности накопления повреждений в процессе циклического нагружения, идентификации механизмов разрушения с использова-

нием современного оборудования и разработки методов анализа кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов.

Цель диссертационного исследования заключается в разработке методики прогнозирования поведения эпоксидных полимеров под действием циклических нагрузжений с учетом натурального климатического старения, основанной на анализе кинетики накопления повреждений в структуре материала.

Научная гипотеза. Исходной ведущей научной гипотезой диссертационного исследования является предположение о том, что для количественной оценки динамической усталости полимерных материалов и изделий на их основе, подвергаемых натурному климатическому старению при воздействии циклических механических нагрузок, могут быть использованы показатели уровней накопленных повреждений, определяемых по кривым деформирования, фиксируемым с высокой частотой снятия показаний, с применением методов фрактального анализа. При этом оценка динамической усталости эпоксидных полимеров должна осуществляться с обязательным учетом их влажностного состояния, варьирующегося в процессе натурального климатического экспонирования, а также количественных факторов окружающей среды.

Исходя из поставленной цели и на основе выдвинутой ведущей научной гипотезы определены **основные задачи диссертационного исследования:**

1) разработать алгоритм определения количественных значений кинетики накопления повреждений в структуре полимерной матрицы по кривым деформирования, фиксируемым с высокой частотой снятия показаний при испытании образцов полимерных материалов под действием циклических механических нагрузок;

2) установить влияние влагосодержания на характер протекания процесса накопления усталостных дефектов, в том числе в предельных равновесно-влажностных состояниях (высушенном и влагонасыщенном);

3) определить вклад натурального климатического старения в изменение динамической усталостной прочности полимерных материалов в зависимости от количественных значений действующих факторов окружающей среды;

4) установить взаимосвязь между числом накопленных отказов в структуре полимерной матрицы под действием циклических механических нагрузок, влагосодержанием образцов, количественными значениями факторов окружающей среды и динамической усталостной прочностью;

5) исследовать процессы релаксации напряжений в полимерных материалах в зависимости от уровня прикладываемого начального напряжения, интенсивности климатического воздействия и влажностного состояния образцов эпоксидных полимеров с целью выявления лимитирующей стадии протекающих релаксационных процессов;

б) разработать математические модели, позволяющие с высокой достоверностью прогнозировать изменение эксплуатационных характеристик эпоксидных полимеров, в том числе динамической усталостной прочности, в зависимости от уровня циклического нагружения, числа циклов, влагосодержания и количественных факторов окружающей среды.

Научная новизна работы.

1. Впервые предложен критерий $\theta_{\text{разр.}}$ для оценки динамической усталости эпоксидных полимеров от комплекса климатических воздействий и режимов циклического нагружения, представляющий собой отношение числа накопленных повреждений в материале на единицу его прочности. Выявлена корреляционная зависимость между критерием $\theta_{\text{разр.}}$ и пределом прочности при растяжении, с высокой степенью достоверности ($R^2 = 0,960$) описываемая одним степенным уравнением для всех исследуемых составов с учетом влажностного состояния полимерных материалов.

2. Установлено влияние влагосодержания на характер протекания процесса накопления повреждений, в том числе, в предельных равновесно-влажностных состояниях (высушенном и влагонасыщенном). Выявлено, что для всех исследуемых составов эпоксидных полимеров в контрольном состоянии (до климатического старения) удаление из образцов свободной влаги приводит к увеличению относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также

прочности при разрыве, что свидетельствует об обратимости влияния влаги на комплекс упруго-прочностных показателей. При этом повышение концентрации влаги в структуре полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (от высушенного до влагонасыщенного) сопровождается увеличением относительного удлинения при разрыве в 4,2 раза, что свидетельствует о смене характера деформирования при превышении некоторого критического уровня влагосодержания.

3. Доказана универсальность предложенного критерия $\theta_{\text{разр.}}$ для установления взаимосвязи между уровнем накопленных повреждений в структуре полимерной матрицы под действием циклических механических нагрузок, динамической усталостной прочностью, влагосодержанием и количественными значениями факторов окружающей среды. На основе метода главных компонент разработаны математические модели, позволяющие с высокой степенью достоверности прогнозировать изменение свойств эпоксидных полимеров в зависимости от вышеуказанных факторов.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии методов прогнозирования изменения свойств полимерных материалов в условиях воздействия природных климатических факторов на основе применения универсального критерия (удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$), позволяющего оценить уровень накопления повреждений в зависимости от циклического механического нагружения.

Разработаны математические модели для оценки стойкости полимеров на основе эпоксидных связующих, которые могут быть использованы как основа для прогнозирования их долговечности под действием динамических нагрузок и факторов окружающей среды.

Практическая значимость работы.

1. Разработанная методика позволяет проводить оценку кинетики накопления повреждений в зависимости от уровня растягивающих напряжений и относительного удлинения, количественно оценивать суммарное число отказов при циклическом нагружении и на этапе разрушения.

2. Разработанные математические модели позволяют прогнозировать измене-

ние относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$ в зависимости от влагосодержания полимеров и уровня накопленной солнечной радиации.

3. С целью выявления реальной работоспособности полимерных материалов подтверждена необходимость оценки упруго-прочностных показателей полимеров, подвергаемых воздействию натурального климатического старения, не только сразу после съема с испытательной площадки (серия «без кондиционирования»), а и в граничных влажностных состояниях (серии «высушенные» и «влагонасыщенные»).

4. Установлено, что наибольшей устойчивостью в условиях климатического воздействия факторов окружающей среды обладает полимер на основе эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемый полиаминным отвердителем Этал-1472, наименьшей – полиамидным отвердителем Этал-45TZ₂, что позволяет определить область эксплуатации полимеров в зависимости от вида используемых отвердителей.

5. Разработанные программные комплексы для ЭВМ позволяют автоматизировать расчет локальных и интегральных индексов фрактальности кривых деформирования образцов полимерных материалов (№2022612647) и параметров уравнений Больцмана-Вольтерры для описания процессов релаксации полимерных материалов (№ 2022666240).

Методология и методы диссертационного исследования. Методологическими принципами, которые легли в основу диссертационного исследования, послужили результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области: климатической стойкости полимеров; накопления повреждений и формирования условий разрушения в полимерных материалах; методов оценки кинетики накопления повреждений в структуре полимеров под действием механических нагрузок. Методическую основу диссертационной работы составляют физико-механические методы испытаний, статистические методы обработки, анализа и оптимизации результатов экспериментальных исследований.

Проведение экспериментальных исследований осуществлялось с применением действующих ГОСТ и современных аналитических способов определения

свойств полимерных материалов. При исследовании характеристик составов полимерных материалов применялись методы испытаний, регламентированные нормативными документами, а также приборы и оборудование, прошедшие поверку и удовлетворяющие требованиям действующих стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

– методика определения количественных значений кинетики накопления повреждений в структуре полимерных образцов, подвергаемых воздействию циклических механических нагрузок;

– математические модели, описывающие изменение упруго-прочностных характеристик и количественных показателей накопленных повреждений в зависимости от уровня циклического воздействия, количества циклов и влажностного состояния образцов полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247;

– зависимости релаксационных показателей полимерных материалов от содержания сорбированной атмосферной влаги, уровня начального релаксирующего напряжения и интенсивности натурального климатического воздействия;

– корреляционные зависимости между критерием $\theta_{\text{разр.}}$, характеризующим уровень накопленных повреждений в структуре полимерных матриц под действием циклических механических нагрузок, динамической усталостной прочностью и количественными значениями факторов окружающей среды;

– математические модели, разработанные с использованием метода главных компонент, позволяющие с высокой степенью достоверности прогнозировать изменение свойств эпоксидных полимеров в зависимости от уровня циклического нагружения при растяжении, числа циклов, концентрации влаги в структуре полимеров и накопленного уровня солнечной радиации, используемого в качестве основной количественной оценки интенсивности натурального климатического воздействия.

Достоверность полученных результатов и выводов по диссертационному исследованию обеспечивается сходимостью большого числа экспериментальных данных, полученных с применением сертифицированного и поверенного научно-исследовательского оборудования; проведением экспериментальных исследований

с достаточной воспроизводимостью; сходимостью теоретических решений с экспериментальными данными, их непротиворечивостью известным закономерностям.

Апробация результатов исследований. Основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях: V Международная конференция «Проблемы безопасности строительных критичных инфраструктур» (Safety Problems of Civil Engineering Critical Infrastructures), Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург, 2019); 12th International DAAAM Baltic Conference and 27th International Baltic Conference BALTMATRIB 2019 (Tallinn, 2019); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (г. Саранск, 2019); Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Эффективные материалы и технологии для транспортного и сельскохозяйственного строительства», (г. Новосибирск, 2020); Международная научная конференция «BuildInTech BIT 2020. Инновации и технологии в строительстве» (г. Белгород, 2020); V Всероссийская научно-техническая конференция «Климат–2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» (2020); VI Международная конференция «Проблемы безопасности строительных критичных инфраструктур» (г. Екатеринбург, 2020); VI Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» (г. Геленджик, 2021); XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2021); XXX Всероссийская школа-конференция «Математическое моделирование в естественных науках-2021» (г. Пермь, 2021); II Scientific Conference Modelling and methods of structural analysis MMSA-2021 (Moscow, 2021); XII Ежегодная конференция Нанотехнологического общества России (г. Москва, 2021); XV Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Новосибирск, 2022).

Внедрение результатов работы. Разработанная методика оценки кинетики

накопления повреждений при циклическом деформировании образцов полимерных материалов, основанная на использовании методов фрактального анализа временных рядов, принята к использованию ООО «Центр Полимерных Композитов» (Республика Мордовия, г. Рузаевка).

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» (профиль «Промышленное и гражданское строительство»), магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» (профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений») и специалистов по направлению 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений» (профиль «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений»).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 33 научных публикациях, в том числе в 5 статьях, опубликованных в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при МОиН РФ, и 9 статьях в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Web of Science и Scopus. Зарегистрировано 2 программных комплекса для ЭВМ.

Личный вклад автора. Совместно с научным руководителем выбрано направление исследования, проведена постановка научной задачи и составление плана работ. Соискателем лично выполнены экспериментальные исследования, проведена статистическая обработка и анализ полученного массива экспериментальных данных, разработаны математические модели, сформулированы основные выводы. Совместно с научным руководителем и соавторами подготовлены и опубликованы статьи в научных журналах, разработаны и зарегистрированы программные комплексы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 275 страницах машинописного текста, включающего 106 рисунков, 47 таблиц, семь

приложений (на 36 страницах). Библиографический список включает 211 наименований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность представителям ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» – заведующему кафедры строительных конструкций, академику РААСН, д-ру техн. наук, профессору В.П. Селяеву, старшему научному сотруднику научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, канд. техн. наук Д.Р. Низину за участие в обсуждении результатов работы. Автор благодарит за помощь при проведении части экспериментальных исследований ведущего инженера кафедры физического материаловедения А.Ф. Сигачева.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАУЧНОЙ И НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Полимерные материалы нашли широкое применение практически во всех существующих областях промышленности благодаря ряду существенных преимуществ, к которым относятся: высокая удельная прочность, жесткость, износостойкость, усталостная прочность, легкость и другие. По аналогии с другими материалами, основное требование, предъявляемое к изделиям и конструкциям на полимерной основе, заключается в обеспечении бесперебойной работы на протяжении всего срока эксплуатации. Однако решение поставленной задачи крайне осложнено в условиях действия природных климатических факторов и динамических нагрузок, влиянию которых подвержены практически все изделия и конструкции вне зависимости от своего функционального назначения. Особую актуальность приобретают исследования, связанные с оценкой долговечности полимеров, подвергаемых воздействию циклических механических нагрузок, в том числе в условиях воздействия природных климатических факторов [1].

Реальные условия эксплуатации полимерных материалов включают в себя совокупность механических нагрузок, климатических факторов, агрессивных сред, физических полей, причем синергетический эффект, возникающий при их совместном влиянии, превосходит действие каждого из факторов по отдельности. Анализ работ [2–6] показывает, что прочностные показатели полимерных материалов, испытанных в условиях действия динамических нагрузок, значительно отличаются от аналогичных показателей, определяемых при статических испытаниях. В условиях действия переменных нагрузок могут протекать процессы как упрочнения, так и разупрочнения, связанные с уплотнением или разрыхлением структуры полимера в результате переупаковки макромолекул, образованием и перераспределением остаточных микронапряжений, изменением структуры вследствие протекания различных механохимических процессов [7].

Аналізу структуры и свойств полимерных материалов посвящено множество исследований, основной фокус которых направлен на изучение их механического

поведения с использованием аналитических и/или экспериментальных подходов. Однако эти исследования не позволяют в полной мере описать весь комплекс процессов, протекающих в структуре полимеров под действием механических нагрузок и разнообразных агрессивных воздействий [8–10]. Актуальными остаются вопросы, связанные с прогнозированием начала процесса разрушения и эволюции накопления повреждений в структуре ПМ при различных видах нагружения в условиях климатического воздействия [11].

1.1. Основные характеристики и область применения полимерных материалов

Полимерные материалы представляют собой высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа одинаковых составных звеньев, соединенных химическими связями [12, 13]. Полимеры различаются по химическому составу, структуре макромолекул, физико-механическим и эксплуатационным свойствам, вследствие чего существует ряд классификаций полимеров [13–15] по:

1. происхождению (синтетические, природные, искусственные);
2. химическому составу (органические, неорганические, элементоорганические);
3. строению макромолекул (линейные, разветвленные, сетчатые);
4. назначению (пластмассы, эластомеры, волокна, пленки, композиционные материалы).

Благодаря широкому спектру свойств, полимеры нашли своё применение в авиастроении и космической отрасли, строительстве, машиностроении и судостроении, медицине, пищевой промышленности, радиоэлектронике и электротехнике, сельском хозяйстве и бытовой сфере. Техничко-экономические показатели и накопленный опыт показывают, что значительный эффект достигается в результате сочетания полимерных материалов с железобетоном, металлом, стеклом и т.д. Полимеры используются в качестве защитных покрытий, отделочных материалов, для

гидро- и теплоизоляции, герметизации, изготовления санитарно-технического оборудования, ограждающих конструкций и т.д.

Независимо от области применения, к используемым материалам предъявляют следующие требования: необходимый уровень физико-механических показателей, простота обработки и экономическая эффективность. Кроме того, полимерные материалы для защитных покрытий и ограждающих конструкций должны обладать высокой климатической стойкостью, низким коэффициентом теплопроводности, а светопрозрачные ограждения, кроме того, высоким коэффициентом светопропускания. Материалы для внутренней отделки и предметов интерьера должны удовлетворять также специальным санитарно-гигиеническим требованиям, в том числе отсутствием токсичных летучих веществ [12].

Среди полимерных материалов одними из наиболее распространенных являются эпоксидные полимеры. Они занимают значительное место в строительной, автомобильной, аэрокосмической, судостроительной и других отраслях промышленности (рисунок 1.1.1) благодаря высокой технологичности эпоксидных смол и различным сочетаниям эксплуатационных характеристик продуктов их отверждения [17–22].

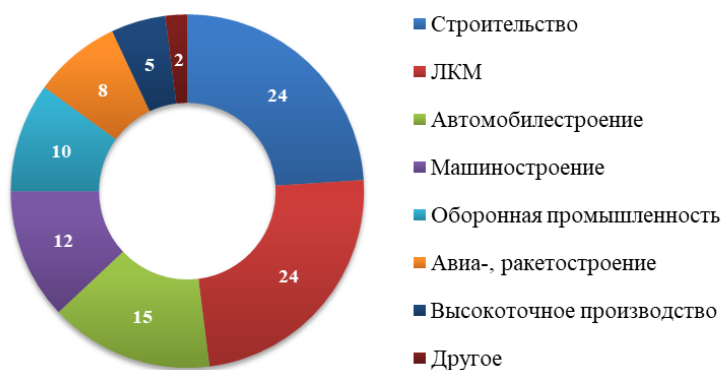


Рисунок 1.1.1 – Распределение долей потребления эпоксидных смол по отраслям, % [21]

Свойства и характеристики полимеров в большой степени зависят от формы макромолекул. Как отмечалось ранее, по строению полимеры делят на линейные, разветвленные и сетчатые (рисунок 1.1.2). В линейных полимерах макромолекулы представляют собой длинные цепи без боковых ответвлений. Цепи макромолекул

разветвленных полимеров имеют боковые ответвления, длина, число и расположение которых могут меняться в широких пределах, влияя на свойства полимеров. Сетчатые полимеры (сшитые, пространственные, трехмерные) состоят из цепей макромолекул, соединенных между собой поперечными химическими связями [16].

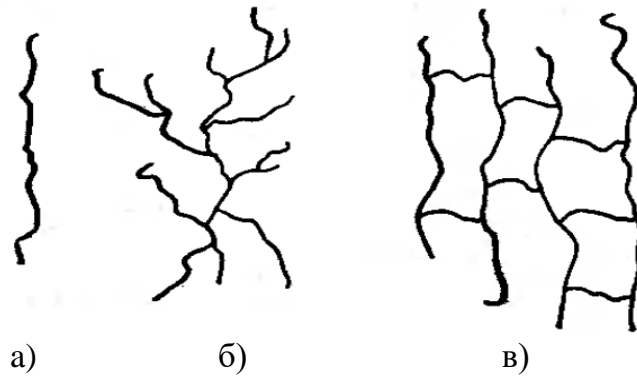


Рисунок 1.1.2 – Структура полимеров [16]:
а – линейная, б – разветвленная, в – сетчатая

Эпоксидные полимеры позволяют получать материалы с высокой твердостью, износостойкостью, адгезией, химической стойкостью, статической и динамической прочностью, способностью сохранять эксплуатационные свойства при длительном воздействии повышенных температур, что позволяет успешно использовать их в составах антикоррозионных и защитных покрытий, клеев, лакокрасочных материалов, наполненных композитов и др. (рисунок 1.1.3). Значимыми особенностями эпоксидных полимеров являются низкая величина усадки и отсутствие токсичных летучих веществ [17–22].



Рисунок 1.1.3 – Распределение долей эпоксидных смол в промышленности, % [21]

В таблице 1.1.1 представлены основные отрасли и направления применения эпоксидных полимеров с описанием главных преимуществ используемых материалов [21].

Таблица 1.1.1 – Направления применения эпоксидных смол в различных отраслях промышленности [21]

Отрасль применения	Основные виды материалов на основе эпоксидных полимеров	Основное назначение	Преимущества
1	2	3	4
Строительство	Полимербетоны, компаунды	Составы для разметки дорог, плиты для полов, наливные бесшовные полы	Физико-механические показатели, износостойкость, химстойкость, беспыльность, высокая адгезия
	Покрытия (лакокрасочные, водно-дисперсионные, порошковые)	Защитные и декоративные функции	Химическая стойкость, малая усадка
	Связующие для стекло- и углепластиков	Ремонт ж/б конструкций, дорог, аэродромов, мостов и др., производство вытяжных труб, ёмкостей химических производств, трубопроводов	Прочность, химическая стойкость, теплостойкость
Электромашиностроение и радиотехника	Компаунды, связующие для армированных пластиков, покрытия, пресс-материалы	Герметизация изделий, электроизоляционные материалы (стеклопластик и др.), заливка трансформаторов и др., эл. изоляционные и защитные покрытия	Радиопрозрачность, высокие диэлектрические показатели, малая усадка при отверждении, отсутствие летучих продуктов отверждения
Судостроение	Связующие для стеклопластиков	Судовые гребные винты, лопасти компрессоров	Прочность, кавитационная стойкость
	Покрытия из жидких ЛКМ и порошков	Сосуды для газов и топлива	Водостойкость, химическая стойкость, абразивная стойкость
	Синтактические пенопласты	Обтекатели гребных винтов	Ударопрочность при низких температурах
Машиностроение, в т.ч. автомобиле-строение	Компаунды, лакокрасочные материалы, клеи	Ремонт и заделка дефектов литевых изделий, формы, штампы, оснастка, инструмент (модели, копиры и т.д)	Прочность, твердость, износостойкость, размерная стабильность
	Полимербетоны	Направляющие металлорежущих станков, станины прецизионных станков	Теплостойкость, высокая адгезия к подложкам и наполнителям, функциональные и антифрикционные свойства
	Связующие для армированных пластиков	Емкости, трубы из стеклопластиков «мокрой» намотки	Химическая стойкость, ударопрочность

1	2	3	4
Машиностроение, в т.ч. автомобиле-строение	Пресс-материалы и порошки	Подшипники и др. антифрикционные материалы, пружины, рессоры из эпоксидных пластиков, электропроводящие материалы	
Авиа- и ракетостроение	Связующее для армированных стекло- и органо-пластиков	Силовые конструкции и обшивки крыльев, фюзеляжа, оперения, конуса сопел и статоры реактивных двигателей	Высокая удельная прочность и жесткость, радиопрозрачность, абляционные свойства (теплозащитные)
	Покрытия защитные	Лопасты вертолетов, топливные баки ракет, корпуса реактивных двигателей, баллоны для сжатых газов и т.д.	

С каждым годом объем мирового производства и потребления полимеров возрастает. Благодаря ценным технологическим и эксплуатационным свойствам, разнообразию областей применения, материалы на эпоксидной основе являются одним из важнейших видов смол [21, 22]. В связи с этим комплексное изучение свойств и разработка новых методов анализа долговечности эпоксидных полимеров является важной задачей современного материаловедения.

1.2. Динамическая усталость полимеров

Широкое применение изделий и покрытий на полимерной основе, работающих в условиях циклических и ударных воздействий, приводит к необходимости детального изучения механического поведения полимеров при динамическом нагружении [23–26]. Прочностные показатели полимерных материалов, определяемые в процессе динамических испытаниях, значительно отличаются от аналогичных показателей, полученных при действии статических нагрузок [2–6]. Действие переменных нагрузок может приводить к процессам как упрочнения, так и разупрочнения, что связано с уплотнением или разрыхлением структуры полимера в результате переупаковки макромолекул, образованием и перераспределением остаточных микронапряжений, изменением структуры вследствие протекания различных механохимических процессов [7]. Снижение прочности материала

под действием многократных периодических нагрузок принято называть динамической усталостью материала (или просто усталостью) [27–29].

Динамическая усталость неотъемлемо связана с релаксационными процессами, протекающими в структуре полимерных материалов [29]. Как было показано в [30], релаксация в полимерах представляют собой сложный процесс, включающий в себя большое число отдельных этапов с различными временами релаксации. При действии на полимер переменного напряжения изменение деформации будет отставать от изменения напряжения как при нагружении, так и при разгрузении, что приводит к явлению механического гистерезиса в полимерах. Чем больше разница в скоростях релаксационных процессов при изменении напряжения, тем больше площадь петли гистерезиса. Площадь петли характеризует энергию, рассеиваемую в полимере при циклическом нагружении и приводящую к его нагреву [27, 30, 31].

В работе [27] рассмотрено явление гистерезиса при растяжении полимера. Образец растянут до точки A (удлинение ε_1) (рисунок 1.2.1), после этого разгружен с той же скоростью до $\sigma = 0$. Кривые нагружения OA и разгружения $A0'$ не совпадают, образец полностью не восстанавливает первоначальную длину, а имеет остаточную деформацию $\varepsilon_{\text{ост}} = \varepsilon_2$.

Достижение равновесного состояния, соответствующего напряжению в данный момент времени, затрудняется из-за широкого спектра времен релаксационных процессов, протекающих в структуре материала. В связи с этим реальная деформация при растяжении ε_i^p меньше равновесной $\varepsilon_{i\infty}$. Как следствие, кривая нагружения 1 будет лежать выше равновесной кривой 2 (рисунок 1.2.1). В точке A происходит снятие нагрузки и образец пытается вернуться в начальное состояние. Однако сложность структуры полимера тормозит релаксацию структурных единиц, в связи с чем достижение равновесного состояния задерживается. Таким образом, реальная деформация при разгрузении ε_i^c будет больше равновесной $\varepsilon_{i\infty}$, а кривая разгружения 3 расположится ниже равновесной. При приближении условий к равновесным, кривые растяжения и сокращения сближаются. В случае практически полного протекания релаксационных процессов за время деформирования,

произойдет слияние кривых нагружения и разгрузки, и полимер не будет иметь остаточной деформации [27]. На основании вышеизложенного можно заключить, что при растяжении полимера в неравновесных условиях наблюдается явление механического гистерезиса, проявляющегося в отставании деформации от напряжения.

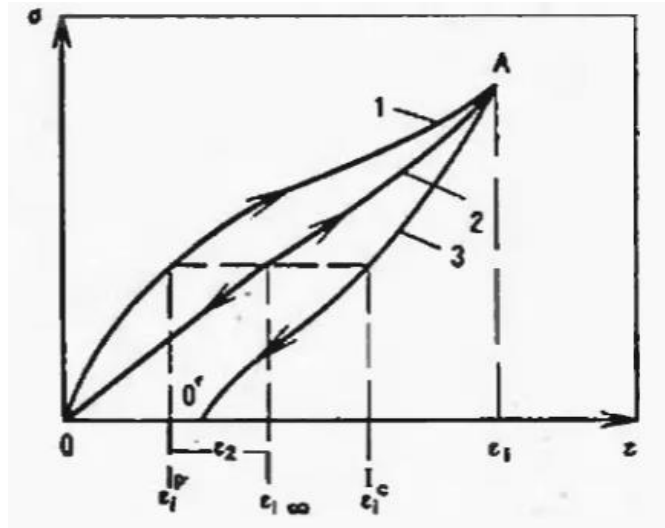


Рисунок 1.2.1 – Кривые деформирования полимера при растяжении (1, 2 – нагружение, 2, 3 – разгрузка), в неравновесных (1, 3) и равновесных (2) условиях (стрелки указывают направление деформации) [27]

Процесс деформирования всегда сопровождается механохимическими реакциями полимера. В этом случае остаточная деформация складывается из обратимой («задержанной») высокоэластической, обусловленной наличием структурных единиц с большими временами релаксации $\Delta\varepsilon_{вэл}$ и пластической $\Delta\varepsilon_{пл}$, связанной с необратимой вязкотекучей деформацией. Поэтому [27]:

$$\varepsilon_{ост} = \Delta\varepsilon_{вэл} + \Delta\varepsilon_{пл}. \quad (1.2.1)$$

Испытание полимеров проводят в трех режимах: при постоянной амплитуде деформации $\varepsilon_0 = const$; при постоянной амплитуде напряжения $\sigma_0 = const$; при постоянной работе цикла $\Delta W = const$. При динамическом нагружении, так же, как и при статическом, определяющим является напряжение. Разрушение при этом обусловлено термофлуктуационным распадом связей, наличием дефектов и релаксационными процессами [27, 32].

Статический режим, как правило, является более «мягким» по сравнению с

динамическим, несмотря на то, что в первом случае полимер все время находится в напряженном состоянии, а во втором – периодически нагружается и разгружается. Причин, обуславливающих более низкую динамическую усталость, несколько [7, 27–30]:

1. релаксационные (гистерезисные) потери (при статическом режиме процесс релаксации напряжения или деформации за время испытания протекает практически полностью до постоянных значений σ_∞ или ε_∞ ; при периодических нагрузках за время деформации $1/\omega$ (ω – частота) перенапряжения в полимере не успевают отрелаксировать и накапливаются с каждым циклом);

2. локальные разогревы в микрополостях у вершин микротрещин при их росте;

3. механохимические реакции, сопровождающие деформирование и разрушение и приводящие к появлению в системе свободных радикалов, взаимодействующих с полимером, кислородом и т.д.; напряжение оказывает активирующее влияние на эти реакции; результатом протекания механохимических процессов является необратимое изменение структуры полимера;

4. наложение микронапряжений, возникающих в данном цикле, на остаточные микронапряжения, возникающие в предыдущих циклах и связанные со структурными перестройками в микрообъеме.

Таким образом, снижение динамической выносливости происходит вследствие релаксационных потерь, приводящих к саморазогреву, локальных разогревов, повышения микронапряжений в микрообъемах, протекания механохимических реакций и необратимого изменения структуры.

1.3. Климатическая стойкость полимерных материалов

Жизненный цикл изделий и покрытий на основе полимеров неразрывно связан с воздействием как механических нагрузок (статических и динамических), так и климатических факторов [33]. Результаты исследований, представленные в работах [34–41], показывают, что на надежность и долговечность ПМ существенное влия-

ние оказывает не только механические нагрузки, но и процессы коррозии и старения, вызванные воздействием факторов внешней среды (солнечная радиация, влажность и температура окружающего воздуха, агрессивные среды и др.). Понимание природы физико-химических процессов, протекающих в структуре полимерной матрицы (доотверждение, деструкция, пластификация, структурная релаксация, разориентация и др.), и роли климатических факторов, активирующих эти процессы, необходимо при оценке изменения упруго-прочностных характеристик и, как следствие, прогнозирования долговечности полимерных материалов [42].

Вследствие непрерывно увеличивающейся доли использования полимеров в различных отраслях промышленности, в том числе в строительной отрасли, перед разработчиками материалов стоит задача не только обеспечения требуемых исходных характеристик, но и сохранения их свойств в течении длительной эксплуатации в различных климатических условиях [43]. Изучение влияния факторов внешней среды на эксплуатационные свойства ПМ и достоверность прогнозирования изменения их климатической стойкости является важной научной задачей, осложненной возможным синергетическим эффектом действия нескольких факторов одновременно.

История изучения климатической стойкости материалов в нашей стране связана с именем члена корреспондента АН СССР, начальника лаборатории ВИАМ, директора Института физической химии АН СССР Г. В. Акимова. Под его руководством в начале XX века начаты первые климатические испытания авиационных материалов на плавучем стенде в г. Севастополе [44]. С тех пор география распространения станций контроля факторов внешней среды существенно расширилась, изучение стойкости материалов осуществляется в различных климатических районах.

Развитие научных исследований, связанных с климатической стойкостью материалов, осложняется рядом факторов, препятствующих активному внедрению натуральных климатических испытаний. Основным из таких факторов является их значительная длительность. Так, согласно ГОСТ 9.708–83 «Пластмассы. Методы

испытания на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов», продолжительность натуральных климатических испытаний должна составлять от 1 года до 5 лет. Контролируемыми метеорологическими параметрами, согласно п. 1.4.3. ГОСТ 9.708–83, как правило, являются среднемесячные показатели температуры, влажности и солнечной радиации, что в свою очередь не отражает реального воздействия окружающих факторов на физико-механические и декоративные показатели экспонируемых материалов. Так, температура поверхности полимерных материалов в летние месяцы может превышать температуру окружающего воздуха на 30 и более градусов [45, 46], что приводит к ускоренному протеканию процессов фотохимического старения. В связи с этим существует необходимость непрерывного контроля основных действующих факторов окружающей среды – влажности, температуры, концентраций загрязняющих веществ, солнечной радиации и т.д., что возможно благодаря применению станций контроля метеорологических параметров, производящих фиксацию параметров окружающего воздуха в автоматическом режиме. Автоматические станции контроля непрерывно генерируют большой объем данных параметров окружающей среды, что позволяет установить более точные корреляционные зависимости между макроскопическими параметрами экспонируемых материалов и действующими климатическими факторами [47].

В настоящее время большая часть исследований, посвященных прогнозированию климатической стойкости полимерных материалов, во всем мире выполняется, как правило, в лабораторных условиях без проверки полученных результатов в реальных условиях эксплуатации [43]. Широкое распространение лабораторных методов испытания на старение обусловлено гораздо меньшей средней продолжительностью испытания по сравнению с экспериментами, проводимыми в естественных условиях. При этом практическое использование результатов, полученных при воздействии механических нагрузок на образцы, состаренные в искусственных условиях, крайне ограничено, что обусловлено их слабой корреляцией с комплексными изменениями, протекающими в структуре полимеров при натурном клима-

тическом старении, что регулярно отмечается в научных публикациях как российских, так и зарубежных ученых [48–51].

Значительный вклад в становление направления натурных испытаний полимерных материалов внесен представителями Всероссийского института авиационных материалов (ВИАМ). С момента основания в 1932 г. и по настоящее время сотрудники ВИАМ масштабно занимаются вопросом изучения климатической стойкости материалов, прежде всего авиационного назначения.

Существенное развитие исследований, посвященных климатической и химической стойкости, оценке и прогнозированию долговечности строительных материалов, изделий и конструкций проводится в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете им. Н. П. Огарёва, Казанском государственном архитектурно-строительном университете, НИИСФ РААСН и ряде других вузов России. Учеными реализуются широкие комплексные исследования в области композиционных строительных материалов и ресурсосберегающих технологий, защитно-декоративных покрытий строительных конструкций на основе полимерных связующих и др.

В результате анализа научной литературы, основанной на экспериментальных исследованиях, были выделены основные факторы, влияющие на стойкость полимерных материалов [33–38, 42, 43, 45–51]:

- 1) солнечная радиация и, в частности, её ультрафиолетовая составляющая;
- 2) температура окружающего воздуха и сопряженная с ней температура поверхности полимерных образцов;
- 3) средняя амплитуда суточных колебаний температуры воздуха и поверхности полимерных образцов;
- 4) длительность воздействия положительных и отрицательных температур в течение года;
- 5) относительная влажность воздуха и связанное с ней среднегодовое количество атмосферных осадков;
- 6) средняя скорость ветра;
- 7) атмосферные явления (туман, метель, пылевая буря).

Под действием климатических факторов в структуре полимерных материалов происходит ряд преобразований, приводящих к старению материала, которое характеризуется изменением физико-механических, декоративных, электрических и других показателей полимера. При климатическом старении полимерных композиционных материалов учеными предлагается контролировать и учитывать следующие изменения и превращения [35–38, 42, 43]:

- 1) пластификацию связующего атмосферной влагой;
- 2) деструкцию связующего под действием УФ излучения солнца и кислорода воздуха;
- 3) гидролиз связующего под действием влаги;
- 4) доотверждение связующего, активируемое температурой и пластифицирующим воздействием влаги;
- 5) набухание (увеличение толщины полимерного изделия) при сорбции влаги;
- 6) образование пор, микротрещин и других микродефектов в объеме связующего и на границе полимер–наполнитель.

Весомый вклад в структурные преобразования полимерных материалов в процессе эксплуатации и хранения вносит сорбированная влага [42, 52–58]. Ее воздействие на полимерную матрицу может приводить к значительным изменениям рабочих характеристик; при этом носить как обратимый, так и необратимый характер [59].

Количество влаги (W), сорбируемой образцами ПМ в открытых климатических условиях, зависит от температуры и относительной влажности воздуха, частоты и объема атмосферных осадков, а также ряда других климатических факторов. Кроме того, величина W может существенно меняться в зависимости от периода календарного года [47].

В ряде работ подробно изучены физико-химические механизмы старения ПМ под воздействием влаги, включающие: пластификацию [42, 58, 60–62], гидролиз [42, 58, 61–63], доотверждение [42, 61, 63, 64], деструкцию [42, 58, 61–68] и структурную релаксацию [42, 58, 59, 62, 69] полимерных матриц.

Пластифицирующее действие воды относится к обратимому воздействию сорбированной влаги; оно заключается в снижении сил межмолекулярного взаимодействия, приводящее к повышению пластичности полимерного материала. При влагонасыщении происходит изменение уровня внутренних напряжений в объеме полимера, что закономерно приводит к изменению целого ряда физико-химических характеристик пластифицированного полимера [47].

К необратимым воздействиям, инициируемым сорбированной влагой, относятся реакции гидролиза и доотверждения. Гидролиз – наиболее распространенный вид химической деструкции полимеров, заключающийся в расщеплении химических связей с присоединением молекул воды. При гидролизе функциональных групп изменяется химический состав полимера; при гидролизе связей, входящих в состав основной молекулярной цепи, происходит деструкция и уменьшается молекулярная масса полимера. С увеличением процента задействованных в гидролизе структурных элементов увеличивается степень деструкции полимера, что в большей степени влияет на химический состав полимера и изменение его физико-механических свойств. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей макромолекул, а также физической структурой полимера [7, 27].

После завершения реакции отверждения полимера в объеме связующего остаются активные группы, которые не вступили в реакцию сшивания в результате расслоения исходных компонентов смеси или других причин. При проникновении влаги в объем связующего увеличивается подвижность макроцепей полимера, происходит дилатация (набухание), при которой увеличивается свободный объем. Тем самым сорбированная влага выступает инициатором дополнительной возможности для достижения более полной степени отверждения. Вследствие доотверждения возрастает температура стеклования и повышается уровень деформационно-прочностных показателей.

Еще одним необратимым воздействием сорбированной влаги на полимер является деструкция полимерной матрицы. В работах [70–78] рассмотрены случаи

деструктивных процессов, инициированных влагой. При влагонасыщении изменяется величина внутренних напряжений в объеме полимера, в результате чего появляются микротрещины, крейзы и другие дефекты.

В результате нарушения равновесного состояния системы какими-либо внешними факторами возникают релаксационные процессы, стремящиеся привести систему в новое равновесное состояние. Под воздействием сорбированной влаги могут протекать процессы релаксации структурных напряжений и образовываться новые связи. Молекулы воды, проникая в структуру полимерной матрицы, приводят к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, увеличению подвижности макромолекул, обеспечивают макромолекулам возможность обмениваться связанными водородными связями, что способствует протеканию релаксационных процессов при более низких температурах [59, 79].

Еще одним важным внешним фактором, влияющим на структурные изменения и свойства полимерных материалов, является температура [62, 80–84]. Установлено [62], что для оценки свойств ПМ значимым показателем является не столько температура окружающей среды, сколько температура образцов, которую они приобретают при нагреве солнечным излучением. Исследования [62, 83] показали, что температура нагрева образцов зависит от интенсивности солнечной радиации и скорости ветра и может значительно превышать температуру окружающего воздуха.

Известно, что температура, не превышающая температуру стеклования, не оказывает существенного влияния на свойства ПМ [81]. Однако длительное стационарное температурное воздействие, соответствующее области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимера, повышает его реакционную способность и вызывает эффекты доотверждения, снятия внутренних напряжений, структурной релаксации, усадки, что способствует улучшению свойств ПМ и повышению температуры стеклования [62, 81, 85–87]. Как упоминалось выше, зачастую после реакции отверждения в полимерной матрице остаются реакционноспособные группы, которые не вступили в реакцию сшивания. В результате не-

полного отверждения полимерные материалы приобретают неравновесную структуру. В связи с этим в технологический процесс производства изделий из полимерных материалов включают стадию термообработки. При воздействии на ПМ температур, соответствующих высокоэластическому состоянию, протекают химические реакции термоокисления и термодеструкции, которые преобладают над влиянием эффектов физического старения, что приводит к ухудшению прочностных свойств полимерных материалов [62].

Как правило, при анализе климатического старения ПМ не учитываются деструктивные процессы под действием составного элемента солнечной радиации – ультрафиолетового (УФ) излучения, так как из-за низкой проникающей способности данного вида излучения, деструктивные процессы развиваются только в тонком поверхностном слое [62]. Однако воздействие УФ излучения приводит к снижению прочностных показателей лицевой поверхности, увеличению амплитуды варьирования поверхностных дефектов, повышению её диффузионной способности и т.д. В целом, это может приводить к формированию и развитию целой группы потенциальных концентраторов напряжений, локализованных вблизи лицевой поверхности, что приводит к возникновению дополнительной сложности прогнозирования долговечности полимеров в связи с возникновением градиента свойств в ходе экспонирования [62, 88]. Вместе с тем, солнечный свет инициирует протекание фотохимических реакций, в результате которых происходит деградация поверхностного слоя полимеров из-за распада молекулярных связей и разориентации полимерных волокон, что существенно снижает их декоративные характеристики [46, 89]. В работах [62, 81, 90–94] отмечено повышение глубины разрушения структуры под действием УФ в присутствии кислорода.

Влияние температуры как фактора старения полимеров возрастает при совместном действии с сорбируемой атмосферной влагой [62]. Воздействие температуры и влаги (термовлажностное старение (ТВС)) обладает сложным комплексом различных процессов, которые по отдельности могут являться как обратимыми, так и необратимыми, оказывать как негативное влияние, так и приводить к улучшению прочностных свойств, причем их совместное влияние не является аддитивным [37,

62]. В результате совокупного воздействия климатических факторов возникает синергетический эффект, который требует комплексного изучения с использованием современных технологий и оборудования, а также разработки новых методов анализа кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов.

1.4. Накопление повреждений и формирование условий разрушения полимерных материалов

Под влиянием воздействия климатических условий, механических нагрузок и других агрессивных факторов при хранении и эксплуатации изделий и покрытий на полимерной основе, в структуре полимерной матрицы протекает сложный комплекс химических и физических процессов, приводящий к обратимым и необратимым изменениям их свойств. Совокупность необратимых преобразований, которые происходят в структуре полимерного материала под действием различных факторов, называется «старением полимеров», а процесс разрушения полимеров – «деструкцией».

Разрушение полимерных материалов, несмотря на наличие ряда общих основных признаков, характерных другим материалам, все же имеет ряд отличительных особенностей:

- 1) релаксационный характер деформации, проявляющийся в ее запаздывании и уменьшении напряжений со временем и обуславливающий зависимость механических свойств от температуры и скорости механического воздействия;
- 2) ориентационные эффекты, приводящие к возникновению анизотропии материалов;
- 3) поверхностное химическое взаимодействие с различными жидкостями и кислородом воздуха [95].

Одной из основных характеристик любого материала является его прочность, характеризующаяся способностью противостоять разрушению под действием механических нагрузок или других внешних сил. Под действием растягивающих

напряжений в полимере происходят необратимые изменения, которые не восстанавливаются при последующем снятии нагрузки. Эти необратимые изменения в материале, находящемся под нагрузкой, обусловлены образованием микротрещин [96].

Отмечается [96], что трещины в полимерах возникают не в момент приложения нагрузки, а через некоторое время. Далее образуются новые микродефекты, а трещины, появившиеся ранее, постепенно разрастаются. В связи с этим в образцах материала одновременно присутствуют трещины самых различных размеров. Зависимость скорости роста трещин прямо пропорционально напряжению и температуре. Существует предельное состояние, при достижении которого количество трещин больше не растет, однако их размер продолжает увеличиваться.

Образование микротрещин является необратимым процессом и приводит к разрушению полимерных материалов. В общем виде данный процесс заключается в возникновении и росте первичных трещин, распространении трещин через все сечение образца, и как итог – разрушению полимера [96, 97].

Наиболее подробно этапы деформирования и разрушения полимерных материалов были описаны в работе [98]. На рисунке 1.3.1 представлена схема разрушения композитов, учитывающая взаимодействие между процессом накопления микроповреждений и финальным разрушением.

Известно [98], что в исходном состоянии 1 в материале уже имеются начальные дефекты. После приложения нагрузки на образец возможны два пути протекания событий: хрупкое разрушение образца (состояние 2) или дальнейший процесс накопления микроповреждений (состояние 3). При последующем увеличении нагрузки переход материала из состояния 3 может развиваться по трем вариантам:

- 1) достижение состояния 4, при котором процесс накопления микроповреждений может завершиться вследствие того, что плотность дефектов достигнет некоторого критического значения, при котором происходит разрушение образца ввиду потери его целостности;

- 2) переход в состояние 5, в котором происходит образование зародышей мак-

роскопической трещины размером l_* в результате сочетания дефектов в окрестности одного или нескольких разрушенных элементов структуры. Постепенный рост трещины (состояние 6) происходит до достижения критического размера l_{**} (состояние 7), что в конечном итоге приводит к разрушению полимера;

3) проявление хрупкого разрушения как завершение процесса накопления микрповреждений (состояние 8) [98].

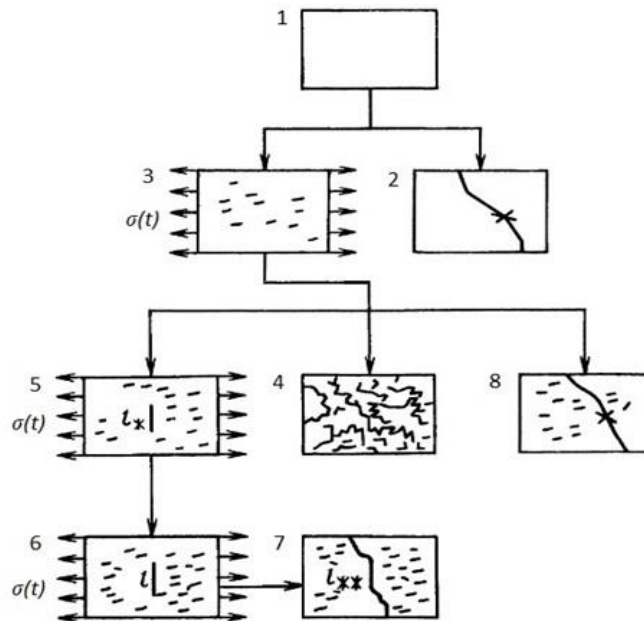


Рисунок 1.3.1 – Схема этапов разрушения композитов [98]

Для объяснения механизма разрушения полимеров в процессе приложения растягивающего напряжения проводились обширные исследования и были предложены различные теории и модели [99]. Первые экспериментальные и теоретические исследования осуществлялись под руководством С. Н. Журкова, начиная с середины XX века [100–102]. Согласно С. Н. Журкову, причиной образования первичных трещин в полимерном материале являются тепловые флуктуации, т.е. локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывающие разрывы химической связи в основной цепи полимера.

Если разрушение полимеров происходит в условиях, при которых структура материала остается неизменной, этот процесс подчиняется закономерностям разрушения твердых тел. Способность ПМ к развитию больших деформаций и релаксационный характер этого процесса влекут за собой аномальные отклонения от этих

закономерностей [95].

Оценка структурных изменений на стадии образования микро- и макроповреждений проводится методами неразрушающего контроля, анализ основных из них представлен в таблице 1.3.1.

Таблица 1.3.1 – Основные виды методов неразрушающего контроля [103–115]

Вид	Описание	Достоинства/ недостатки	Область применения
1	2	3	4
Магнитный [104, 105]	Основан на исследовании искажений магнитного потока (поля рассеивания) в месте дефекта, имеющегося в изделии, и получении его магнитных характеристик, форма и амплитуда которых несёт информацию о размере, глубине залегания дефекта, его структуре, химическом составе, свойствах и др.	Чувствительность зависит от магнитных характеристик материалов, применяемых индикаторов, режимов намагничивания изделий, чистоты контролируемой поверхности.	Применяется для выявления дефектов в ферромагнитных металлах (никель, железо, кобальт и ряд сплавов на их основе).
Электрический [106]	Основан на регистрации параметров электрического поля, взаимодействующего с контролируемым объектом или возникающего в контролируемом объекте в результате внешнего воздействия.	Недостатками являются необходимость контакта с объектом контроля, жёсткие требования к чистоте поверхности изделия, трудности автоматизации процесса измерения и зависимость результатов измерения от состояния окружающей среды\	Применяется в проводниках, диэлектриках, для контроля толщины покрытий и изоляции, химического состава материалов, проведения сортировки деталей, определения качества термообработки.
Вихре-токовый [107]	Основан на анализе взаимодействия электромагнитного поля вихретокового преобразователя с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых в контролируемом объекте. Получают информацию о химическом составе и геометрическом размере изделия, о структуре материала, и обнаруживают дефекты, залегающие на поверхности и в подповерхностном слое.	Можно проводить без механического контакта преобразователя и объекта. Получать хорошие результаты контроля даже при высоких скоростях перемещения преобразователя относительно поверхности объекта контроля. Способ позволяет уверенно обнаруживать дефекты только в поверхностном и подповерхностном слое на глубине в несколько сантиметров.	Для контроля объектов, которые изготовлены из электропроводящих материалов.

1	2	3	4
Радиоволновой [108]	Основан на регистрации изменений параметров электромагнитных волн радиодиапазона, взаимодействующих с контролируемым объектом. Применяют для толщинометрии, интроскопии, дефектоскопии и структуроскопии.	Радиоволны способны проникать в металлы лишь на очень малую глубину (единицы микрон). Это обстоятельство ограничивает возможности радиоволнового контроля для металлоизделий.	Контролируют изделия из материалов, где радиоволны слабо затухают, такие как: диэлектрики, стекловолокно, пластмассы, керамика, тонкостенные металлические объекты, для поиска и исследования металлических включений в неметаллических материалах
Тепловой [109]	Основан на регистрации изменений тепловых или температурных полей контролируемых объектов, вызванных дефектами. Основной параметр в тепловом методе – это распределение температуры по поверхности объекта, несет информацию о процессе теплопередачи, его структуре, наличии скрытых внутренних дефектов и режиме работы объекта.	Преимущества: дистанционное выполнение; высокая скорость и производительность; получение широкого спектра сведений об объекте; возможность комбинирования с другими методами неразрушающего контроля. недостатки: влияние внешних условий на результаты измерений.	Возможность применения для контроля состояния любых материалов
Оптический [110]	Основан на регистрации параметров оптического излучения, взаимодействующего с контролируемым объектом.	Обладает высокой разрешающей способностью и хорошей чувствительностью. Большинство оптических методов вследствие сложности применяемой аппаратуры используются лишь в лабораторных условиях для выборочного контроля или для проведения специальных исследовательских работ.	Применяется для измерения толщины покрытий, обладающих хорошими оптическими свойствами и полученными на хорошо подготовленной поверхности. Покрытия могут быть прозрачными (анодноокисные, лаковые, пластиковые, стеклянные и др.), полупрозрачными (эпоксидные и др.) и непрозрачными.
Радиационный [111]	Основан на регистрации и анализе проникающего ионизирующего излучения после взаимодействия с контролируемым объектом. Слово «радиационный» может заменяться словом, обозначающим конкретный вид ионизирующего излучения, например, рентгеновский, нейтронный и т.д.	Не выявляют расслоения, слипания, волосовины, закаты и тому подобные дефекты.	Применяют для выявления грубых трещин, непроваров, пор, раковин, шлаковых, вольфрамовых, окисных и других включений в литых и сварных стальных изделиях толщиной до 80 мм и в изделиях из легких сплавов толщиной до 250 мм.

1	2	3	4
<p>Акустический (ультразвуковой) [112]</p>	<p>Основанный на регистрации параметров упругих волн, возбуждаемых или возникающих в контролируемом объекте. При использовании упругих волн ультразвукового диапазона (выше 20 кГц) допустимо применение термина «ультразвуковой» вместо термина «акустический».</p>	<p>Преимущества: высокая чувствительность; большая проникающая способность; возможность определения места и размеров дефекта; практически мгновенная индикация дефектов, позволяющая автоматизировать контроль; возможность контроля при одностороннем доступе к изделию; полная безопасность.</p> <p>Недостатки: разработки специальных методик контроля отдельных типов деталей, необходимость сравнительно высокой чистоты обработки поверхности контролируемых объектов; наличие мертвых зон, снижающих эффективность контроля.</p>	<p>С помощью акустических методов в заготовках и изделиях, изготовленных практически из любых материалов, можно обнаруживать поверхностные и внутренние дефекты, представляющие собой нарушение сплошности, неоднородность структуры, зоны поражения межкристаллитной коррозией, дефекты склейки, пайки, сварки и т.п. Акустические методы позволяют измерять геометрические параметры, при одностороннем доступе к изделию, а также физико-механические свойства материалов без их разрушения.</p>
<p>Проникающими веществами [113]</p>	<p>Основанный на проникновении веществ в полости дефектов контролируемого объекта. Термин «проникающими веществами» может изменяться на «капиллярный», а при выявлении сквозных дефектов – на «течеискание».</p>	<p>Преимущества: простота операций контроля; несложность оборудования; применимость к широкому спектру материалов, в том числе к немагнитным металлам.</p> <p>Недостатки: высокая трудоемкость при отсутствии механизации; относительно большой расход defectоскопических материалов в сравнении с другими методами; требование к подготовке поверхности для проведения контроля; большая длительность процесса контроля (от 0.5 до 1.5 ч); сложность механизации и автоматизации процесса контроля; снижение достоверности результатов при отрицательных температурах; субъективность контроля.</p>	<p>Предназначен для выявления невидимых или слабо видимых невооруженным глазом поверхностных и сквозных дефектов (трещины, поры, раковины, непровары, межкристаллическая коррозия, свищи и т.д.) в объектах контроля, определения их расположения, протяженности и ориентации по поверхности.</p>

1	2	3	4
Виброакустический [114]	Основанный на регистрации параметров виброакустического сигнала, возникающего при работе контролируемого объекта.	Недостатки: слабая чувствительность к изменениям сравнительно низкочастотных составляющих при оценке состояния по общему уровню вибрации; зависимость ряда диагностических признаков от индивидуальных особенностей агрегатов. Достоинства: наибольший эффект при непрерывном мониторинге эксплуатируемого оборудования; при вибромониторинге появляется возможность за наблюдением технического состояния функционирующего оборудования и возможность предсказания момента времени перехода его или любой его части в предельное состояние.	Позволяет контролировать фактическое состояние и своевременно выявлять отклонения в работе насосных агрегатов, вентиляторов, систем охлаждения, отопления и другого промышленного оборудования.
Визуальный (ВИК) [115]	Основан на возможностях зрения, объект контроля исследуется в видимом излучении. Контроль проводится с использованием простейших измерительных средств таких как: лупа, рулетка, УШС, штангенциркуль и т.д.	Преимущества: простой и информативный метод контроля, не требующий какого-либо дорогостоящего оборудования или специальных навыков; достаточно высокая скорость проведения. Недостатки: ограниченность исследования только видимой частью конструкции.	Используется для выявления поверхностных дефектов материала (трещин, расслоений, забоин, шлаковых включений, раковин и пр.), а также отклонений геометрических размеров заготовок от изначальных.

Несмотря на высокую точность некоторых методов, требования к характеристикам или размерам исследуемых образцов, трудоемкость измерений в большинстве случаев ограничивают их применение [116].

1.4. Выводы по главе 1

В ходе проведенного анализа отечественной и зарубежной научно-технической и нормативной литературы установлено, что, несмотря широкое применение

полимеров практически во всех существующих областях промышленности, комплексных исследований, посвященных оценке их климатической стойкости с учетом действия динамических нагрузок различной интенсивности сравнительно немного, что объясняется, в первую очередь, их длительностью и сложностью комплексного учета действующих факторов. При этом исследование динамической усталостной прочности полимерных материалов, эксплуатируемых в условиях действия натуральных климатических факторов, является особенно актуальным при внедрении новых материалов в практику строительства.

Появление автоматических станций контроля, производящих фиксацию метеорологических параметров с малыми временными интервалами, высокотехнологичного испытательного оборудования и развитие цифровых технологий в целом способствуют активизации исследований, позволяющих оценить кинетику накопления повреждений при воздействии статических и циклических механических нагрузений, в том числе при эксплуатации изделий и конструкций в условиях воздействия натуральных климатических факторов, а также решить вопросы, связанные с прогнозированием долговечности ПМ.

Принимая во внимание результаты проведённого литературного обзора в области климатической стойкости полимерных материалов, а также оценки процессов накопления повреждений в их структуре под действием статических и циклических механических нагрузений, была предложена рабочая гипотеза и сформулированы цель и задачи исследования.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Применяемые материалы и их свойства

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры трех составов, получаемых на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемой отвердителями марок Этал-45М (состав №1), Этал-1472 (состав №2) и Этал-45TZ₂ (состав №3). Все компоненты полимерных смесей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Отвердители марки Этал-45М представляют собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированных салициловой кислотой. Отвердитель Этал-1472 полиаминного типа, Этал-45TZ₂ – полиамидного.

Модифицированная эпоксидная смола Этал-247 (ТУ 2257-200-18826195-02 изм.1) представляет собой прозрачную вязкую жидкость без видимых механических включений. В таблице 2.1.1 представлены основные технические характеристики используемой смолы.

Таблица 2.1.1 – Технические характеристики эпоксидной смолы Этал-247

Наименование показателя	Нормируемые величины
Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	21,4÷22,8
Вязкость по Брукфильду при 25 °С, СПз	650÷750

Отвердитель Этал-45М (ТУ 2257-045-18826195-01) способствует снижению вязкости эпоксидной смолы, что позволяет отказаться от использования разбавителей и пластификаторов, сильно снижающих прочность, водостойкость и теплостойкость отвержденного компаунда. Не токсичен. Основные технические характеристики Этал-45М представлены в таблице 2.1.2.

Отвердитель Этал-1472 (ТУ 2257-1472-18826195-04) Отвердитель представляет собой однородную низковязкую жидкость от светло- до темно-коричневого цвета. Отвердитель Этал-1472 предназначен для отверждения эпоксидных смол и компаундов на их основе при температуре от +10°С. Компаунды на его основе

имеют длительную жизнеспособность – 4-5 часов при +20°C. Основные технические характеристики Этал-1472 представлены в таблице 2.1.2.

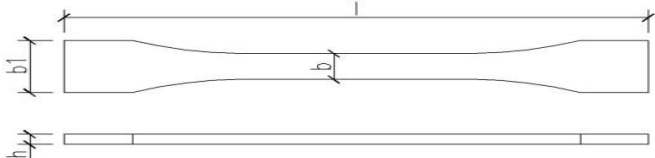

Таблица 2.1.2 – Технические характеристики отвердителей Этал-45М, Этал-1472, Этал-45TZ₂

Наименование показателя	Нормируемые величины		
	Этал-45М	Этал-1472	Этал-45TZ ₂
Внешний вид	Прозрачная жидкость коричневого цвета	Вязкая жидкость темно-коричневого цвета	Коричневая прозрачная жидкость без посторонних включений
Вязкость по Брукфильду при 25 °С, СПз	400	180÷250	6900÷8500
Время желатинизации в слое 1-2 мм при 25 °С, мин, не более	190	215	160

Отвердитель Этал-45TZ₂ (ТУ 2257-045-18826195-01) представляет собой однородную низковязкую жидкость от светло- до темно-коричневого цвета. Отвердитель предназначен для отверждения эпоксидных смол и компаундов на их основе при температуре от -5 до +45°C при любой влажности и под водой. Этал-45TZ₂ обеспечивает высокую адгезию и может использоваться в составе клеев и антикоррозионных составов для металла и бетона. Основные технические характеристики 45TZ₂ представлены в таблице 2.1.2.

Для определения физико-механических характеристик полимерных материалов применялись образцы-восьмерки (тип 2 по ГОСТ 11262-2017) (см. таблицу 2.1.3).

Таблица 2.1.3 – Вид используемых образцов

Вид	l, мм	b, мм	h, мм
	150 ±0,5	10 ± 0,5	4 ± 0,4
			

Изготовление образцов осуществлялось по следующему алгоритму:

- 1) дозирование компонентов;
- 2) совмещение компонентов;
- 3) перемешивание состава в течение 3÷5 минут до получения однородной смеси;
- 4) заливка эпоксидного состава в формы;

- 5) распалубка полученных образцов (через 24 часа после заливки);
- б) доотверждение полученных образцов в течение 6 часов при температуре 80 °С.

2.2. Методы исследований и применяемое оборудование

1. *Определение изменения массы и линейных размеров образцов ЭП.* Перед проведением испытаний и в процессе кондиционирования образцы взвешивали на электронных весах марки GR-200 с точностью измерения 0,0001 г.; линейные размеры определяли с помощью цифрового штангенциркуля с точностью до 0,01 мм в соответствии с ГОСТ 166–89 «Штангенциркули. Технические условия».

2. *Кондиционирование образцов ЭП.* Для выявления влияния влажностного состояния на изменение свойств полимерных материалов производилось кондиционирование образцов в соответствии с ГОСТ 12423-2013 «Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов». При этом серия образцов эпоксидных полимеров делилась на 3 равные партии, которые испытывались:

- сразу после снятия с испытательной площадки (серия «без кондиционирования»);
- после увлажнения при относительной влажности $98\pm 2\%$ до постоянной массы в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния» (серия «влагонасыщенные»);
- после сушки при 60 °С до постоянной массы в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния» (серия «высушенные»).

3. *Определение прочности образцов ЭП при растяжении.* Испытание образцов на растяжение осуществляли с помощью разрывной машины серии AGS-X с программным обеспечением TRAPEZIUM X в соответствии с ГОСТ 11262–2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Скорость раздвижения зажимов испытательной разрывной машины составляла 2 мм/мин. Испытания проводились при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 50 ± 5 %.

Предел прочности при растяжении вычисляли по формуле:

$$\sigma_{\text{раст.}} = \frac{F_{\text{раст.}}}{A_0}; \quad (2.2.1)$$

прочность при разрыве:

$$\sigma_{\text{разр.}} = \frac{F_{\text{разр.}}}{A_0}; \quad (2.2.2)$$

где $F_{\text{раст.}}$ – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н;

$F_{\text{разр.}}$ – нагрузка, соответствующая разрушению образца, Н;

A_0 – первоначальное поперечное сечение образца, мм².

4. *Определение работы разрушения образцов ЭП.* Работу разрушения вычисляли по формуле:

$$A_{\text{раст.}} = \int_0^{\Delta l} F d\Delta l; \quad (2.2.3)$$

где F – растягивающая сила, Н; Δl – удлинение образца, м.

5. *Циклические испытания ЭП.* Циклические испытания образцов проводились на разрывной машине серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X в соответствии с ГОСТ Р 57143-2016 «Композиты полимерные. Метод испытания на усталость при циклическом растяжении» при мягком циклическом амплитудном нагружении до уровней, близких к 40, 60 и 80% от разрушающих напряжений. Числовое значение уровня нагружения для исследуемых составов выбиралось, исходя из результатов предварительных испытаний образцов на воздействие растягивающей нагрузки (без циклического нагружения). Для возможности последующего сравнения данных, фиксируемых при различной длительности климатического воздействия, уровень растягивающих нагружений округлялся до величины, кратной 2, 5 или 10 МПа (в зависимости от исходных упруго-прочностных показателей). Число циклов рассчитывалось, исходя из достижения образцами при уровнях нагружения 40 и 60% работы нагружения, эквивалентной 5 циклам нагружения при 80% напряжении. Скорость перемещения зажимов разрывной машины составляла 2 мм/мин. Циклические испытания образцов осуществлялись при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$.

6. *Релаксация.* При выявлении влияния интенсивности климатического воздействия и влажностного состояния образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров под действием циклических нагрузений проводились испытания двух видов: без релаксационного воздействия и с релаксацией напряжений перед основным блоком циклического нагружения. Этап релаксации напряжений проводился сразу после реализации дополнительного цикла нагружения (№0) при стабилизации деформаций на постоянном уровне, соответствующем уровню напряжений (40, 60 или 80% от разрушающего), и фиксации напряжений с шагом 0,01 сек. Длительность релаксационных процессов составляла 30 (и 60) минут.

7. *Метод акустической эмиссии (АЭ).* Экспериментальное исследование закономерностей накопления повреждений в полимерных материалах методом АЭ осуществлялось с использованием комплекса современного испытательного оборудования Центра экспериментальной механики Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ). Для изучения акустико-эмиссионного отклика исследуемых полимерных образцов применялась система для регистрации сигналов акустической эмиссии AMSY-6 фирмы Vallen Systeme GmbH (Германия). AMSY-6 – многоканальная АЭ-система, включающая в себя параллельные, полностью синхронизированные измерительные каналы. В состав аналоговой измерительной цепи каждого канала входит пьезоэлектрический датчик, предусилитель, специализированное программное обеспечение Vallen Systeme. Состав системы регистрации сигналов АЭ представлен на рисунке 2.2.1 [117].

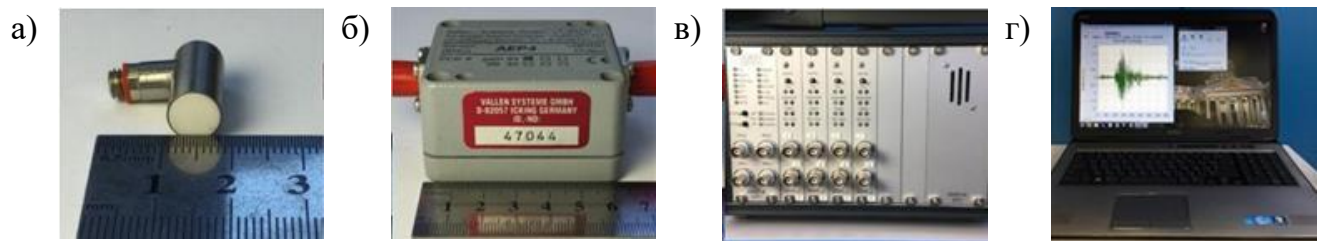


Рисунок 2.2.1 – Акустико-эмиссионная система AMSY-6: пьезоэлектрический датчик АЭ (а), предусилитель (б), блок обработки сигналов АЭ (в), специализированное ПО Vallen Systeme (г)

Механическое нагружение производилось с помощью испытательной системы

Instron 5965 (5 кН). Регистрация сигналов АЭ начиналась одновременно с процессом нагружения и производилась непрерывно до полного разрушения образца. Для сбора экспериментальных данных проводилась синхронизация блока регистрации сигналов АЭ и контроллера испытательной машины посредством аналогово-цифрового преобразователя – блока синхронизации. Для изучения процессов накопления повреждений использовался широкополосный датчик АЭ AE105A (частотный диапазон 450-1150 кГц) и предусилитель (40 дБ). Для записи всех возможных волновых форм, применялся цифровой фильтр в расширенном диапазоне частот 25-850 кГц. Датчик крепили к образцам с помощью вакуумной силиконовой смазки Wacker Silicon и специальных креплений. Калибровка датчиков АЭ осуществлялась с использованием источника Су-Нильсена (рисунок 2.2.2).

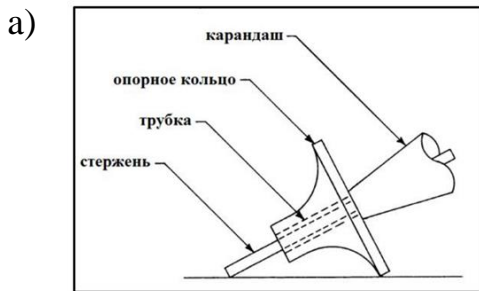


Рисунок 2.2.2 – Источник Су-Нильсена (конструкция)



Рисунок 2.2.3 – Результаты калибровки. Интерфейс программного обеспечения. (красный – сигнал с датчика-1, зеленый – сигнал с датчика-2)

Для контроля качества установки датчиков, исправности предусилителей, целостности кабелей, выбора правильного порогового значения были проведены тестовые испытания после сбора всей схемы, имитируя сигнал АЭ с использованием излома от источника Су-Нильсена. Во время калибровки использовались 2 широкополосных пьезоэлектрических датчика: датчик-1 с рабочим диапазоном частот 300-800 кГц, датчик-2 с рабочим диапазоном частот 100-500 кГц. Результаты калибровки представлены на рисунке 2.2.3.

8. *Климатические испытания полимерных материалов.* Для исследования воздействия климатических факторов на изменение динамической усталостной прочности полимерных материалов производилось их натурное экспонирование на ис-

пытательной площадке научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (рисунок 2.2.4, а).

Контроль и фиксация количественных значений факторов окружающей среды проводилась с помощью автоматической станции контроля загрязнения атмосферного воздуха с актинометрическим комплексом в комплекте в составе (АСК) (рисунок 2.2.4, б) с шагом 20 минут для метеорологических показателей (температура, относительная влажность воздуха, атмосферное давление, скорость и направление ветра, осадки и т.д.) и 10 минут для актинометрических (солнечная радиация, ультрафиолетовые излучения диапазона А и В).

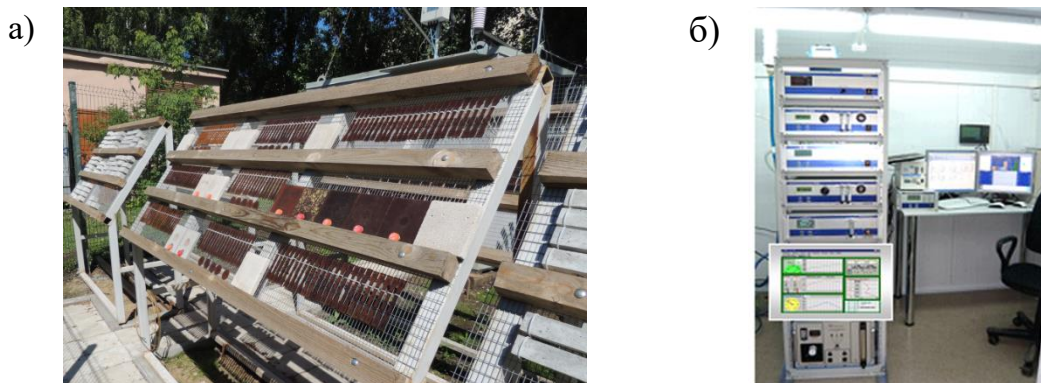


Рисунок 2.2.4 – Натурный испытательный полигон научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (а), автоматическая станция контроля загрязнения атмосферного воздуха с актинометрическим комплексом в составе (б)

Съем образцов с испытательных стендов проводился с учетом контрольных точек, соответствующих достижению следующих уровней накопленных значений суммарной солнечной радиации – 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м² (уровень в 3200 МДж/м² соответствует ~1 календарному году натурального экспонирования во временном эквиваленте).

2.3. Планирование экспериментальных исследований и статистические методы анализа результатов экспериментов

Статистическую обработку результатов экспериментальных исследований

проводили следующим образом: определяли среднее арифметическое значение критерия оптимизации в отдельном опыте \bar{y} , среднюю квадратическую ошибку опыта $S_{\text{ош}}$ и коэффициент вариации V по формулам:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}; \quad (2.3.1)$$

$$S_{\text{ош}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}; \quad (2.3.2)$$

$$V = \frac{S_{\text{ош}}}{\bar{y}}, \quad (2.3.3)$$

где y_i – численное значение случайной величины, полученное в i -ом опыте;

n – количество опытов в одной точке.

Проверку надежности результатов измерений производили по критерию Стьюдента:

$$P\left(\bar{y} - \frac{t \cdot S_{\text{ош}}}{\sqrt{n}} \leq y \leq \bar{y} + \frac{t \cdot S_{\text{ош}}}{\sqrt{n}}\right) = \alpha, \quad (2.3.4)$$

где t – критерий Стьюдента.

При разработке математических моделей, позволяющих оценить изменение свойств эпоксидных полимеров в зависимости от варьируемых факторов, использовался метод планирования эксперимента. В общем случае модель системы представляет собой модель «черного ящика», внутреннее устройство которой неизвестно, а исследуются лишь ее входы X и выходы Y [118, 119]. Выражением функциональной модели «черного ящика» в практических исследованиях является полиномиальная модель степени n для k вводов:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \dots \quad (2.3.5)$$

где y – критерий оптимизации; $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ – коэффициенты полинома; x_1, x_2, \dots, x_k – варьируемые факторы.

Коэффициенты полиномиальной модели (2.3.5) определялись методом наименьших квадратов, сущность которого заключается в подборе коэффициентов

уравнения, для которой сумма квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных минимальна.

По плану эксперимента составлялись матрица плана $[X]$ и вектор-столбец выходов $[Y]$. Используя матричные операции, вектор-столбец неизвестных коэффициентов $[B]$ находили из решения системы линейных алгебраических выражений:

$$[B] = ([X^T] \cdot [X])^{-1} \cdot [X^T] \cdot [Y]. \quad (2.3.6)$$

Для полученных полиномиальных моделей проводился регрессионный анализ, заключающийся в проверке статистических гипотез об однородности дисперсий эксперимента, значимости коэффициентов регрессии и проверке адекватности модели экспериментальным данным.

Однородность дисперсий при одинаковом числе параллельных опытов проверялась с помощью критерия Кохрена по формуле:

$$G = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \leq G_{\text{табл.}} \quad (2.3.7)$$

Проверка адекватности полиномиальной модели экспериментальным данным проводилась по критерию Фишера:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S^2(Y)} \leq F_{\text{табл.}} \quad (2.3.8)$$

где S_{ad} – дисперсия адекватности, равная

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_1^N (\bar{y}_u - y_u)^2}{f}, \quad (2.3.9)$$

где f – число степеней свободы, равное разнице между числом строк матрицы и числом значимых коэффициентов регрессии.

Уравнение регрессии считается неадекватным, если расчетное значение критерия больше критического, взятого из таблиц.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Разрушение полимеров является сложным кинетическим процессом, развивающимся во времени и затрагивающим различные уровни молекулярной и надмолекулярной организации [120]. Разрушение сетчатых полимеров – сложный многоступенчатый процесс, начинающийся задолго до окончательного разрушения. На различных этапах нагружения в полимерном материале, состоящем из цепей макромолекул и поперечных связей между ними, происходит накопление повреждений, связанных с ростом дефектов на микро- и макроуровне. В некоторый момент времени плотность повреждений достигает критического уровня, характер разрушения меняется и возникают макроскопические трещины. В результате слияния крупных трещин происходит потеря целостности и разрушение полимера. Изучение взаимодействия и взаимовлияния различных факторов, определяющих процесс разрушения, а также исследование особенностей микроскопического механизма этого явления является важной научной задачей современного материаловедения.

3.1. Методы оценки кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием механических нагрузок

Фундаментальные исследования кинетики повреждаемости и длительной прочности материалов неотъемлемо связаны с именем академика С. Н. Журкова. Проведенные на многочисленных группах материалов в широком диапазоне напряжений и температур исследования зависимости «долговечность – напряжение» привели к установлению общей фундаментальной формы этой зависимости – формуле Журкова:

$$t_p = t_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{k \cdot T}\right), \quad (3.1.1)$$

где t_0 – постоянная величина, соответствующая периоду тепловых колебаний атомов $10^{-13} - 10^{-11}$ с; U_0 – начальная энергия активации, равная энергии активации

распада межатомных связей; γ – структурно-чувствительный коэффициент.

Важнейший физический смысл этой формулы заключается в том, что она описывает разрушение как кинетическое (а не критическое) явление, как процесс, развивающийся в нагруженном теле с доведением тела до разрыва. Формула Журкова позволяет учесть основные факторы, определяющие скорость процесса разрушения: величину напряжения, температуру, энергию диссоциации межатомных связей, уровень локальных перенапряжений и сам механизм элементарных актов разрушения: разрыв напряженных межатомных связей локальными флуктуациями тепловой энергии в теле [121–124].

В 1959 г. Л. М. Качановым и в 1963 г. Ю. Н. Работновым была предложена простейшая модель накопления повреждений, положившая начало быстро развивающейся области – механике рассеянного разрушения или механике повреждений (damage mechanics). Идея подхода состоит в том, что в материале предполагается рост внутренних дефектов, эквивалентный уменьшению эффективного сечения образца. Были введены параметры сплошности ψ (Качанов) и поврежденности $\omega = 1 - \psi$ (Работнов). Принято, что $1 \geq \psi \geq 0$ (соответственно $0 \leq \omega \leq 1$) и что моменту $\psi = 0$ ($\omega = 1$) соответствует предельное состояние, т.е. переход от скрытого к непосредственно наблюдаемому разрушению. При этом параметрам сплошности и поврежденности не приписывается определенный физический смысл и они определяются с помощью кинетического уравнения $\frac{d\omega}{dt} = f(\omega, \sigma)$ [125–127].

Наибольшее распространение в экспериментальных исследованиях получили опыты, в которых в качестве параметра поврежденности рассматривалась относительная величина пор – число пор, отнесенное к площади поперечного сечения образца, или отношение суммарной длины поперечных границ, занятых порами и микротрещинами, к длине всех поперечных границ между зернами (А.М. Локощенко) [128, 129]. Существует и другой взгляд, когда в качестве наиболее показательных характеристик поврежденности рассматриваются необратимое изменение объема (разрыхление по терминологии В.В. Новожилова) или плотности. Если счи-

тять пористость основной характеристикой поврежденности, а в качестве интегральной меры пористости принимать изменение плотности (разрыхление материала), то параметр поврежденности можно определить соотношением

$$\omega = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (3.1.2)$$

где ρ_0 – начальная плотность; ρ – текущая плотность.

В начальном состоянии $\rho = \rho_0$, $\omega = 0$, в момент разрушения $\rho \rightarrow 0$, $\omega = 1$ [130, 131].

Сложность и многообразие процессов, протекающих в полимерных материалах при механическом воздействии, не позволяет дать четкую и однозначную интерпретацию основных параметров, входящих в формулу (3.1.1). Над обобщением классической формулы долговечности Журкова (3.1.1) работал С. Б. Ратнер [132, 133]:

$$\tau = \tau_m \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{k \cdot T} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)\right) = \left(\tau_m \exp\left(\frac{\gamma \cdot \sigma - U_0}{k \cdot T_m}\right)\right) \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{k \cdot T}\right), \quad (3.1.3)$$

где T_m – предельная температура материала, соответствующая его минимальной долговечности τ_m , U_0 , γ – кинетические параметры.

Основным выводом из формулы (3.1.3) является невозможность определения истинных значений U_0 , γ только из силовых зависимостей времени долговечности без измерения их температурных параметров.

В работах Г. М. Бартенева [29, 134] предложено рассчитывать основные параметры U_0 и γ , основываясь на фононной концепции разрушения, опирающейся на динамическую теорию устойчивости кристаллических решеток [135, 136]. Фононная модель элементарного акта разрушения является простейшей динамической моделью образования дилатона – отрицательной флуктуации плотности, приводящей к образованию элементарного повреждения материала [137, 138]. Более сложные модели образования дилатона рассматривают его как возбуждение в нелинейном кристалле – солитона разрыва [139–144].

В рассмотренных выше работах внимание было сосредоточено на определе-

нии кинетических констант, управляющих элементарным актом разрушения – образованием элементарного дефекта структуры материала. Однако в этих исследованиях практически не был рассмотрен другой важный аспект в физике разрушения – переход от актов разрушения на микроскопическом уровне в виде разрывов отдельных связей к макроскопическому разрушению, который характеризуется образованием развитой поверхности разрушения на различных иерархических уровнях – от микротрещин до магистральных трещин [145].

В исследованиях [146, 147] было доказано, что для перехода процесса накопления микроразрушений на стадию макроскопических повреждений необходимо достичь критической величины концентрации элементарных повреждений, которая является в некоторой степени универсальной. Сделан вывод об универсальном характере концентрационного перехода от одной стадии разрушения к другой, не зависящим от структуры конкретного разрушаемого материала, подходит для самых разнообразных материалов – от полимерных материалов до горных пород.

Процесс макроскопического разрушения может быть рассмотрен, основываясь только на концентрационном критерии разрыва сплошности структуры разрушаемого материала без уточнения динамики отдельных элементарных актов [145]. Суть этого подхода заключается в рассмотрении макроскопического разрушения как своеобразного фазового перехода, управляемого единственным параметром – концентрацией разорванных связей. Структура материала находится в связанном состоянии пока общее число разорванных связей мало, то есть любая часть материала связана с ближайшими неразорванными связями. Степень связности материала снижается при росте числа разорванных связей и, наконец, при достижении критического уровня разорванных связей, материал распадается на две или несколько отдельных частей.

Процесс фазового перехода при деформировании материала описывается физической моделью, которая называется перколяционной моделью разрушения. В данной модели: разрушаемый материал – решетка бесконечной протяженности; элементарные дефекты структуры – разорванные связи между соседними узлами. При увеличении концентрации разорванных связей они объединяются в кластеры

– эквиваленты макроскопических дефектов структуры. При достижении критического значения концентрации разорванных связей в системе происходит фазовый переход – развитие в структуре бесконечного кластера, что соответствует разделению тела магистральной трещиной. Наиболее точным соответствием реальной картине разрушения обладает перколяционная модель плакетов [148], отражающая переход к бесконечному кластеру в системе элементарных граней трехмерной пространственной решетки – плакетов, которые при фазовом переходе образуют непрерывную поверхность раздела – модель магистральной трещины. Существенным недостатком перколяционных моделей является то, что они не дают ответы на вопросы о физической природе разрываемых связей и механизме их разрыва, а также о временной кинетике накопления разорвавшихся связей.

Важнейшим качеством перколяционных моделей является тот факт, что перколяционные кластеры имеют сложную хаотическую структуру и описываются математически как фракталы – геометрические объекты с дробной пространственной размерностью [149]. Важность данного факта заключается в том, что в проведенных в последнее время экспериментальных исследованиях структуры поверхностей разрушения реальных материалов не только была подтверждена их фрактальность, но и была измерена дробная фрактальная размерность поверхностей разрушения [150–152].

Одним из современных методов оценки кинетики накопления повреждений в структуре материалов является компьютерное моделирование процессов разрушения. Установленные в модельных компьютерных экспериментах закономерности позволяют, минуя эксперимент, прогнозировать свойства новых материалов, а также могут быть использованы при разработке новых теорий. Использование математических моделей для оценки прочностных свойств полимеров осложняется необходимостью учета влияния множества различных эксплуатационных факторов, особенно при их совместном действии [120].

В работах [120, 153] методологической основой исследований выступает термофлуктуационная концепция разрушения, главным положением которой является

то, что разрушение – это не одномоментный критический акт, а сложный кинетический процесс, развивающийся во времени. Изучение кинетики разрушения в каждом определенном случае осуществляется на основе единой физической модели и конкретных частных случаев ее математического выражения. Разработанные кинетические уравнения включают в себя как макроскопические параметры процесса, к которым относятся локальный тензор напряжений и локальная температура, так и микроскопические параметры, характеризующие элементарные акты разрушения. Кинетические уравнения описывают связь и взаимное влияние микро- и макростадий процесса разрушения. В результате, в работах интегрируются четыре метода описания процесса разрушения: механический (методы механики трещин для описания локального напряженно-деформированного состояния вблизи трещины), кинетический (термофлуктуационная концепция), термодинамический (анализ элементарных актов разрушения) и статистический (статистические характеристики элементарных актов, статистические модели длительной прочности).

В работе [154] разработаны методы оценки кинетических параметров процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе и показателей качества получаемых продуктов на основе математического моделирования. Был проведен системный анализ объекта исследования на основе экспериментальных данных гель-проникающей хроматографии и получено математическое описание кинетики термоокислительной деструкции и разработка на его основе метода обработки информации для расчета динамики моментов молекулярно-массового распределения и показателей качества полимера.

Из числа прямых методов измерения дефектности можно выделить метод акустической эмиссии (АЭ). Данный метод основывается на соответствии первичного упругого импульса каждому коллективному акту повреждения структуры твердого тела, а процесс излучения представляет собой АЭ. В общем случае измерение общего количества актов АЭ и интенсивности их потока позволяет исследовать кинетику накопления повреждений в структуре материала. В настоящее время объем полученных экспериментальных данных позволяет утверждать, что существует непосредственная взаимосвязь между интегральной характеристикой потока актов

АЭ и процессами деформации и разрушения, причем в большинстве случаев корреляционные зависимости представляются в виде степенной функции [116, 155].

3.2. Экспериментальное исследование стадийности накопления повреждений в полимерных материалах методом акустической эмиссии

Методы экспериментального исследования закономерностей накопления повреждений в полимерных материалах методом АЭ и применяемое испытательное оборудование описаны в главе 2.

В результате испытаний на одноосное растяжение полимерных материалов был проведен контроль процесса разрушения методом акустической эмиссии образцов трех видов полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247. Составы эпоксидных полимеров, образцы на основе которых использовались при проведении климатических и циклических испытаний (главы 4 – 6), представлены в таблице 4.1.1. В качестве параметров АЭ были использованы: количество сигналов АЭ (N), частота максимума спектра (ЧСМ, кГц – характеристика быстрого преобразования Фурье) и энергетический параметр (E , Дж).

На рисунке 3.2.1 представлены графические зависимости энергетического параметра от времени, совмещенные с диаграммами нагружения полимеров Этал-247/Этал-45М (состав №1), Этал-247/Этал-1472 (состав №2) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (состав №3).

При этом для каждого типового образца шкала «Энергия сигналов АЭ» представлялась в двух вариантах: до уровня максимального значения (а, в, д) и до уровня интервала рядовых сигналов, фиксируемых в процессе нагружения (б, г, е). Из анализа представленных графических зависимостей видно, что момент разрушения образца сопровождается многократным повышением энергии сигнала АЭ (рисунок 3.2.1 (а, в, д)). При этом для анализа кинетики накопления повреждений в процессе нагружения целесообразно проводить анализ энергии сигналов на значительно меньшем диапазоне значений (рисунок 3.2.1 (б, г, е)).

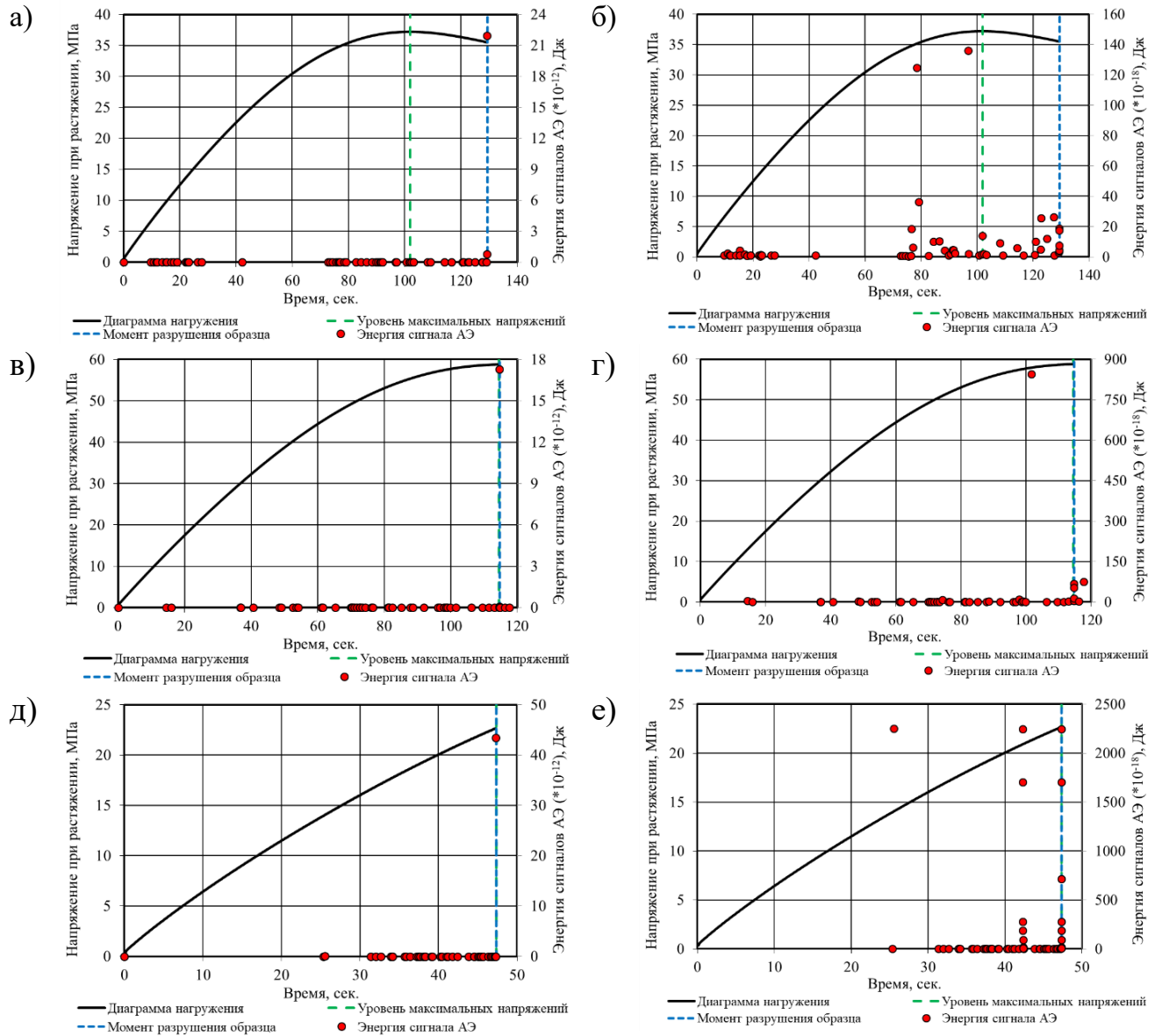


Рисунок 3.2.1 – Графики зависимости энергетического параметра от времени (а, в, д – шкала с максимальным уровнем энергии сигнала АЭ; б, г, е – шкала с основным диапазоном энергии сигнала АЭ), совмещенные с диаграммами нагружения для образцов полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (д, е)

Графические зависимости накопления числа сигналов АЭ в процессе деформирования представлены на рисунке 3.2.2, кривые распределения значений энергетического параметра в процессе нагружения – на рисунке 3.2.3.

Выявлено, что скачки значений энергетического параметра, который связан с образованием дефектов в материале, регистрировались уже на начальном этапе нагружения образцов составов Этал-247/Этал-45М и Этал-247/Этал-1472 (рисунок 3.2.1 (б, г)). В то же время отмечается, что для образцов состава Этал-247/Этал-45М

после концентрации скачков энергетического параметра на первом этапе нагружения наблюдается период без зафиксированных всплесков энергии, за которым следует участок возобновления активации скачков энергетического параметра, но уже с большими амплитудами значений. Для образцов состава Этал-247/Этал-1472 установлено, что интенсивность и амплитуда всплесков энергетического параметра увеличивается в процессе деформирования. Характер регистрации всплесков энергии для образцов состава Этал-247/Этал-45TZ₂ значительно отличается от составов №1 и 2 – регистрация скачков энергетического параметра отмечается только во второй половине всего этапа нагружения. Среди зарегистрированных всплесков энергетического параметра наибольшая частота появления события не превышает $3 \cdot 10^{-18}$ Дж для всех исследуемых составов (рисунок 3.2.3).

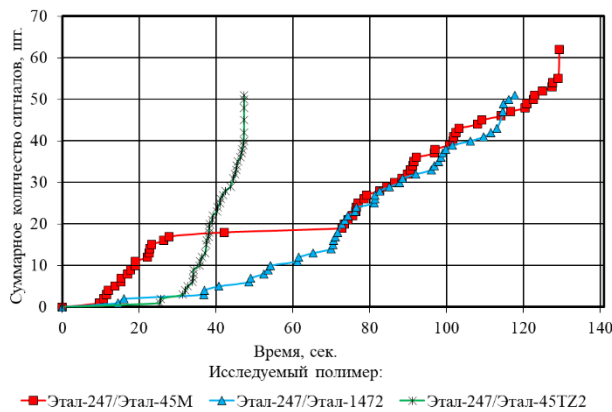


Рисунок 3.2.2 – Накопление числа сигналов АЭ в процессе деформирования образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений

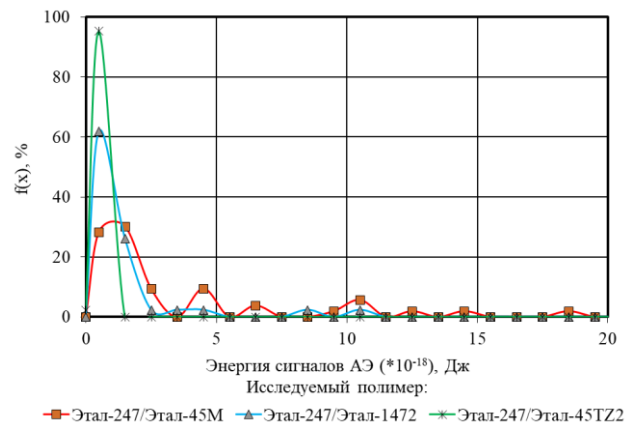


Рисунок 3.2.3 – Функции распределения значений энергии сигналов АЭ в процессе нагружения

Суммируя значения энергетического параметра за все предыдущие временные интервалы, можно ввести понятие кумулятивной энергии ($E_{\text{кум}}$, Дж), которая отражает степень накопления дефектов в материале:

$$E_{\text{кум}} = \sum_i^n E_i \quad (3.2.1)$$

где E_i – энергетический параметр i -сигнала АЭ.

В соответствии с формулой (3.2.1) получены значения кумулятивной энергии при суммировании энергетического параметра в процессе нагружения образцов (в

том числе и для нисходящей ветви – см. рисунок 3.2.1, состав №1) без учета итогового момента разрушения. Для удобства визуального анализа кривых накопления кумулятивной энергии сигналов АЭ и роста напряжений в образцах в процессе деформирования, представленные на рисунке 3.2.4 графические зависимости были построены для одних и тех же диапазонов исследуемых показателей.

Анализируя характер роста кумулятивной энергии, отражающий степень накопления дефектов в материале, отмечено, что деформирование полимерных материалов происходит ступенчато – попеременная смена относительно стабильного участка (характеризует более низкую скорость накопления повреждений) и резкого скачка энергетического параметра (свидетельствует о высокой скорости процессов накопления повреждений в материале).

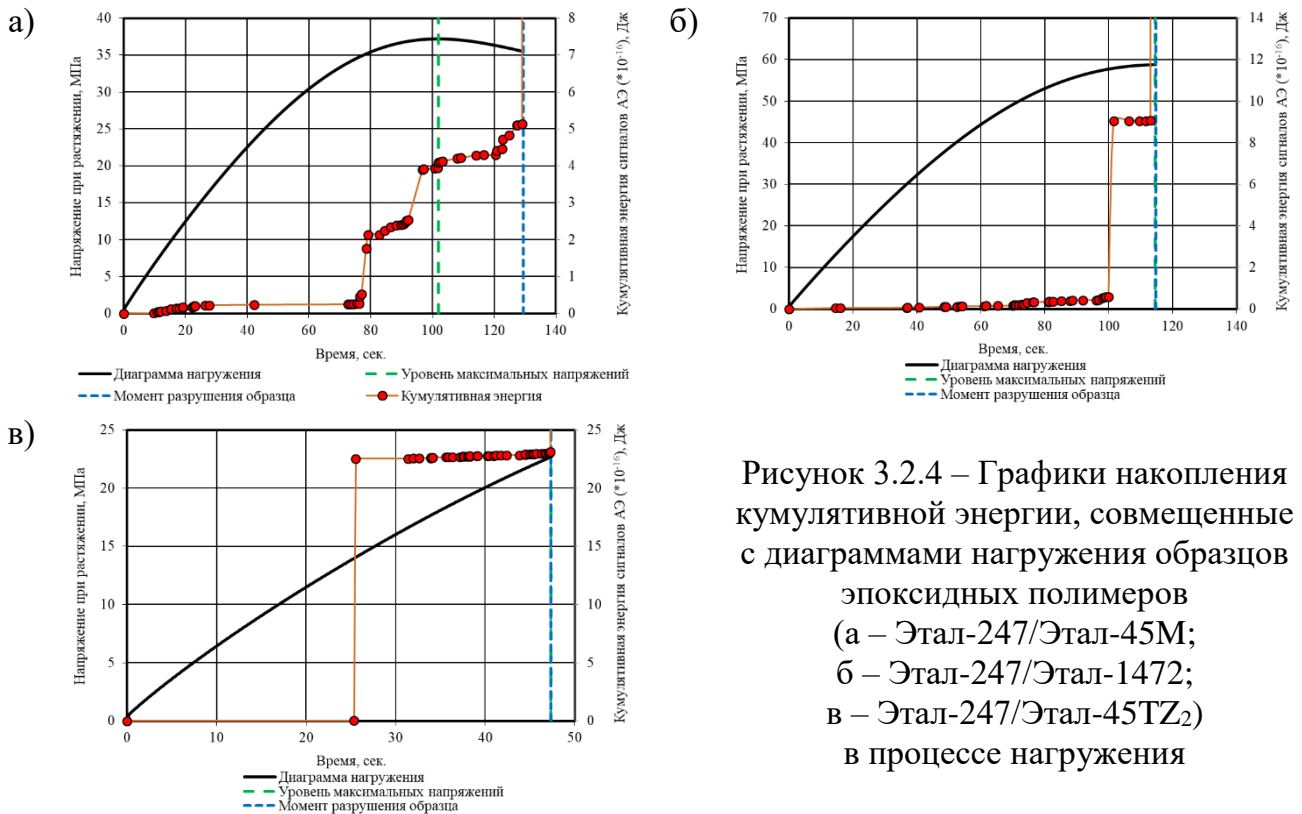


Рисунок 3.2.4 – Графики накопления кумулятивной энергии, совмещенные с диаграммами нагружения образцов эпоксидных полимеров (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472; в – Этал-247/Этал-45TZ₂) в процессе нагружения

Для состава Этал-247/Этал-45М (рисунок 3.2.4, а) выявлено несколько интервалов накопления дефектов: от 0 до 76 с наблюдалась стабильность энергетического параметра (рост составил $0,27 \cdot 10^{-16}$ Дж); за следующие 3 с кумулятивная энергия увеличилась практически в 8 раз на величину $1,86 \cdot 10^{-16}$ Дж; третий интервал характеризовался относительной стабильностью (рост на $0,4 \cdot 10^{-16}$ Дж за 13 с);

четвертый интервал – резкий скачок (на $1,36 \cdot 10^{-16}$ Дж за 4,7 с); пятый – за 24 с кумулятивная энергия увеличилась на $0,41 \cdot 10^{-16}$ Дж; финальный этап характеризуется лавинообразным ростом энергетического параметра вплоть до конечного разрушения (за 8,5 с прирост составил $0,83 \cdot 10^{-16}$ Дж).

Для состава Этал-247/Этал-1472 (рисунок 3.2.4, б) наблюдалась стабильность энергетического параметра большую часть времени деформирования (за 100 с рост составил $0,58 \cdot 10^{-16}$ Дж); следующий этап – резкий скачок на $8,45 \cdot 10^{-16}$ Дж за 1,7 с (увеличение кумулятивной энергии в 15,6 раз; последующий интервал до этапа разрушения обладал стабильность энергетического параметра (рост на $0,04 \cdot 10^{-16}$ Дж за 11,5 с).

Накопление энергии разрушения состава Этал-247/Этал-45TZ₂ (рисунок 3.2.4, в) происходило в ходе реализации следующих этапов: на первом этапе длительностью 25 с не было выявлено зарегистрированных всплесков энергии; на втором этапе произошел резкий скачок энергии на $22,5 \cdot 10^{-16}$ Дж за 0,2 с; последующий интервал до этапа разрушения характеризовался стабильностью энергетического параметра (рост на $0,59 \cdot 10^{-16}$ Дж за 21,8 с).

Конечный этап нагружения всех исследуемых составов, когда происходит потеря целостности образца, сопровождается однократным значительным всплеском энергии, который почти в миллион раз превышает все предыдущие скачки энергетического параметра.

Во многих современных исследованиях [156–161] в качестве показателей для распознавания и описания основных механизмов структурного разрушения полимерных материалов (подавляющее большинство исследований посвящено волокнистым композиционным материалам) используются диапазоны значений частот сигналов АЭ. В таблице 3.2.1 представлены диапазоны частот сигналов АЭ, соответствующие основным механизмам накопления повреждений в волокнистых композитах, полученные из обзора научных исследований авторов [156–161]. Стоит отметить, что в рассматриваемых работах данные диапазоны определены для конкретных образцов при определенных видах испытаний, однако наблюдается опре-

деленная зависимость в установлении соответствия между уровнем частотной характеристики и механизмом разрушения. Так, наиболее высокие значения частотных характеристик связаны с разрывами волокон, низкие значения определяют разрушение матрицы, а средние – характеризуют расслоение или нарушение адгезии между структурными элементами композита.

Значения частот спектрального максимума были получены с помощью быстрого преобразования Фурье с применением оконной функции Хэмминга с целью подавления краевых эффектов на границах частотного диапазона. Из анализа представленных данных хорошо видно формирование трех диапазонов наиболее частого фиксирования значений ЧСМ (рисунок 3.2.5): 1 – 20÷60; 2 – 260÷300; 3 – 680÷760 кГц.

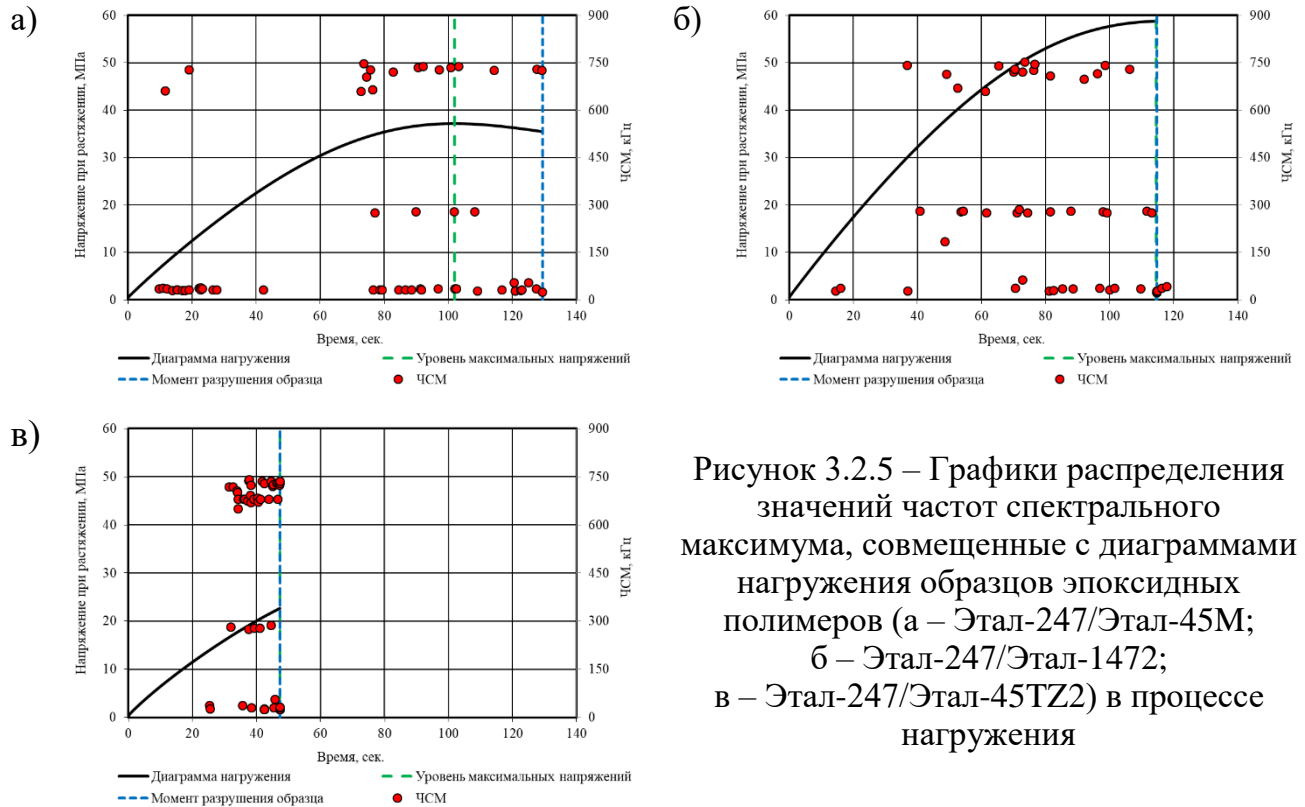
Таблица 3.2.1 – Диапазоны значений частот сигналов АЭ, соответствующие основным механизмам накопления повреждений

Исследователи	Механизмы повреждений		
	Растрескивание матрицы	Нарушение адгезии между волокном и матрицей, расслоение	Разрушение волокна
Tabrizi I. E. и др. [161]	50 – 160	150 – 300	400 – 600
Beheshtizadeh N. и др. [158]	62,5 – 125	125 – 187,5	187,5 – 250
Saravanakumar K. и др. [160]	70 – 120	190 – 260	270 – 320
Arumugam V. и др. [156]	90 – 170	200 – 300	310 – 360
Oskouei A.R. и др. [159]	100 – 250	250 – 350	400 – 500
Barile C. и др. [157]	150 – 200	–	–

Графики распределения значений частот спектрального максимум (ЧСМ), совмещенные с диаграммами нагружения эпоксидных полимеров, представлены на рисунке 3.2.5; кривые распределения для трех исследуемых составов – на рисунке 3.2.6.

Анализируя данные распределения частот спектрального максимума (рисунки 3.2.5, 3.2.6), можно определить механизмы повреждений, которые внесли существенный вклад в разрушение образцов полимеров. Так, для состава Этал-247/Этал-45М наиболее существенным является механизм разрушения связей между цепями макромолекул (65% от общего числа сигналов АЭ соответствует диапазону 1 ЧСМ – 20÷60 кГц). Так же значительными являются разрывы цепи макромолекул (28%

от общего числа сигналов АЭ, соответствует диапазону 2 ЧСМ – 680÷760 кГц). Наименьший вклад в разрушение структуры материала вносит разрушение, связанное с трением и межмолекулярным взаимодействием (7% от общего числа сигналов АЭ соответствует диапазону 3 ЧСМ – 260÷300 кГц). При этом необходимо отметить, что на первых этапах нагружения доминирующим является механизм разрушения связей между цепями макромолекул.



Для состава Этал-247/Этал-1472 все три механизма разрушения имели практически равное влияние на процесс деформирования (диапазонам 1 и 2 ЧСМ соответствует по 32% от общего числа сигналов АЭ; диапазону 3 ЧСМ – 36%). Кроме того, необходимо отметить, что все три механизма разрушения практически равномерно распределены в процессе деформирования.

Наиболее значимым механизмом разрушения состава Этал-247/Этал-45TZ₂ является разрыв цепей макромолекул, 71,5 % от общего числа сигналов АЭ соответствует диапазону 3 ЧСМ. Влияние двух других механизмов распределяется практически равномерно – 16,5 и 12 %, соответственно, для диапазонов 1 и 2.

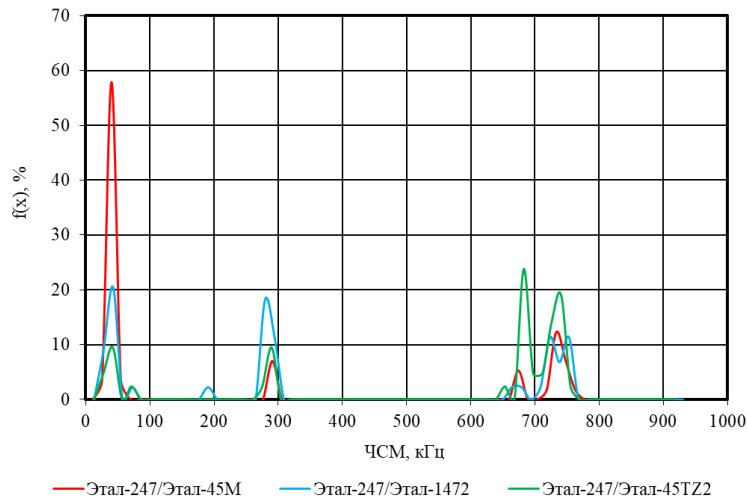


Рисунок 3.2.6 – Кривые распределения частот спектрального максимума в процессе нагружения эпоксидных полимеров растягивающими нагрузками

Координаты (относительное удлинение и напряжение при растяжении) критических точек, для которых энергия сигналов АЭ достигает максимальных значений, представлены в таблице 3.2.2. Для каждого образца было проведено ранжирование (по убыванию) энергии сигнала E_i с выделением десяти наиболее высоких значений.

Таблица 3.2.2 – Координаты критических точек (относительное удлинение и напряжение при растяжении), определенных по максимальным уровням энергии сигналов АЭ

№	Энергия сигнала АЭ, Дж	Относительное удлинение, %	Напряжение при растяжении, МПа	Время от начала деформирования, с
1	2	3	4	5
полимер Этал-247/Этал-45М				
1	$2,20 \times 10^{-11}$	4,61	35,50	129,30
2	$1,36 \times 10^{-16}$	3,27	37,10	96,75
3	$1,24 \times 10^{-16}$	2,59	35,15	78,49
4	$3,62 \times 10^{-17}$	2,61	35,28	79,18
5	$2,64 \times 10^{-17}$	4,53	35,69	127,43
6	$2,55 \times 10^{-17}$	4,34	36,11	122,82
7	$1,85 \times 10^{-17}$	2,52	34,78	76,56
8	$1,41 \times 10^{-17}$	3,47	37,21	101,89
9	$1,22 \times 10^{-18}$	4,43	35,93	124,89
10	$1,22 \times 10^{-18}$	2,88	36,35	86,47
полимер Этал-247/Этал-1472				
1	$1,73 \times 10^{-11}$	3,78	58,87	114,69
2	$8,45 \times 10^{-16}$	3,23	57,92	101,59
3	$1,02 \times 10^{-17}$	3,08	57,44	97,90
4	$8,48 \times 10^{-18}$	2,25	50,93	74,33
5	$4,09 \times 10^{-18}$	0,43	12,80	14,45
6	$3,35 \times 10^{-18}$	2,74	55,53	88,57

1	2	3	4	5
7	$2,45 \times 10^{-18}$	3,13	57,62	99,02
8	$1,66 \times 10^{-18}$	1,44	37,64	45,51
9	$1,60 \times 10^{-18}$	3,74	58,80	113,08
10	$1,47 \times 10^{-18}$	3,11	57,54	98,59
полимер Этал-247/Этал-45TZ ₂				
1	$4,34 \times 10^{-11}$	1,35	19,68	38,98
2	$2,25 \times 10^{-15}$	1,35	19,67	38,96
3	$1,05 \times 10^{-17}$	1,22	18,15	35,08
4	$4,43 \times 10^{-18}$	1,22	18,14	35,04
5	$3,16 \times 10^{-18}$	0,55	9,00	14,89
6	$2,90 \times 10^{-18}$	1,31	19,24	37,80
7	$2,28 \times 10^{-18}$	0,30	5,23	7,83
8	$2,05 \times 10^{-18}$	0,79	12,46	22,01
9	$1,89 \times 10^{-18}$	1,35	19,69	38,99
10	$1,88 \times 10^{-18}$	1,31	19,24	37,81

Возможность количественной оценки кинетики накопления повреждений с помощью метода акустической эмиссии, без сомнений, позволяет получить ценную информацию о протекающих в структуре полимерных материалов процессах, однако широкое использование данного метода испытания существенно ограничено высокой стоимостью используемого оборудования, в частности, акустико-эмиссионной системой AMSY-6, а также трудоемкостью проводимых исследований. При проведении циклических испытаний полимерных материалов использование метода акустической эмиссии еще больше усложняется. Поэтому поиск алгоритма оценки кинетики накопления повреждений в процессе циклических воздействий, без сомнений, является актуальной задачей материаловедения.

3.3. Методика накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием растягивающих напряжений, основанная на методах фрактального анализа временных рядов

В работах [162–166] авторским коллективом, в том числе при участии Канаевой Н.С., для оценки кинетики накопления повреждений при статическом нагружении под действием растягивающих нагрузок применялся подход, основанный на

использовании методов фрактального анализа временных рядов (метод наименьшего покрытия), фиксируемых с высокой частотой снятия показаний (0,01 с). В качестве основного показателя, количественно оценивающего выход из строя структурных элементов исследуемой системы, предложено использовать индекс фрактальности, $\mu(t)$ значение которого ниже 0,5. Уровень накопленных повреждений к времени t при этом рассчитывается по формуле (%):

$$\omega(t) = \frac{m_{\mu(t)}}{n_{\mu(t)}} \cdot 100, \quad (3.3.1)$$

где $m_{\mu(t)}$ – число индексов фрактальности исследуемого ряда, для которых выполняется условие $\mu(t) < 0,5$; $n_{\mu(t)}$ – общее число анализируемых значений $\mu(t)$.

Целесообразность использования методов фрактального исчисления обусловлена возможностью представления кривой деформирования полимерных материалов в виде временного ряда с равномерным шагом фиксации показаний (время, относительное удлинение и др.). Метод наименьшего покрытия предложен в работах [167, 168]. Он является более точным по сравнению с методом определения клеточной размерности и позволяет достаточно быстро найти выход исследуемой временной функции на асимптотический режим.

Рассмотрим временной ряд $y(t)$, определенный на некотором участке $[a, b]$. Разобьем рассматриваемый отрезок

$$\omega_m = [a = t_0 < t_1 < \dots < t_m = b]$$

на m частей и подсчитаем функции $y = f(t)$ в классе покрытий, состоящих из прямоугольников с основанием $\delta = \frac{b-a}{m}$ (рисунок 3.3.1 [169]). Тогда высота прямоугольника на отрезке $[t_{i-1}, t_i]$ будет равна разности между максимальным и минимальным значением функции $f(t)$ на этом отрезке – $K_i(\delta)$. Введя величину амплитудной вариации функции $f(t)$, соответствующей масштабу разбиения δ на отрезке $[a, b]$

$$V_f(\delta) = \sum_{i=1}^m K_i(\delta), \quad (3.3.2)$$

получим зависимость для определения полной площади покрытия:

$$S_\mu(\delta) = V_f(\delta) \times \delta. \quad (3.3.3)$$

Тогда согласно [149, 169] индекс фрактальности μ можно определить из линеаризации зависимости

$$V_f(\delta) \sim \delta^{-\mu} \text{ при } \delta \rightarrow 0. \quad (3.3.4)$$

При этом фрактальная размерность связана с индексом фрактальности, определяемым методом минимального покрытия как

$$D_\mu = \mu + 1. \quad (3.3.5)$$

Проведем анализ кривых деформирования исследуемых составов эпоксидных полимеров, исследованных с помощью метода акустической эмиссии (см. параграф 3.2), до точки достижения образцами максимальных нагрузок, представив данные в виде временных рядов, описывающих прирост в процессе нагружения (рисунок 3.3.3) напряжений и относительных деформаций с разным шагом (0,01; 0,02; 0,04; 0,08 и 0,16 с).

Для определения индекса фрактальности μ использовалась последовательность m вложенных разбиений, где $m = 2^n$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Каждое разбиение состояло из 2^n интервалов, содержащих 2^{4-n} экспериментальных точек. Для каждого разбиения ω_m вычислялась амплитудная вариация $V_f(\delta)$ по формуле (3.3.1), где $K_i(\delta)$ определялась как разница между максимальным и минимальным приростом напряжения при растяжении на временном интервале $[t_{i-1}, t_i]$. По коэффициенту β уравнения регрессии $\log(V_f(\delta)) = \alpha_0 + \beta \times \log(\delta)$, определенному с помощью метода наименьших квадратов, определяли индекс фрактальности и размерность минимального покрытия:

$$\mu = -\beta; D_\mu = 1 + \mu.$$

Пример определения интегральных характеристик μ и D_μ (полимер Этал-247/Этал-45М) представлен на рисунке 3.3.2. Интегральный индекс фрактальности (до уровня достижения образцом максимальной нагрузки) $\mu=0,571$, фрактальная размерность, соответственно, $D_\mu=1,571$.

Использование метода минимального покрытия позволяет, наряду с интегральной характеристикой кривой нагружения, также определять положение «кри-

тических» точек, исходя из анализа изменения индекса фрактальности, что показано в работах [163–165, 170–173] на примере широкого спектра строительных КОМПОЗИТОВ.

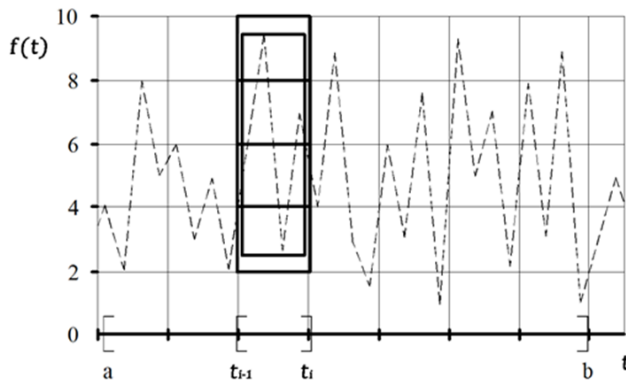


Рисунок 3.3.1 – Фрагмент клеточного (квадраты) и минимального (прямоугольник) покрытий графика фрактальной функции на отрезке $[t_{i-1}, t_i]$

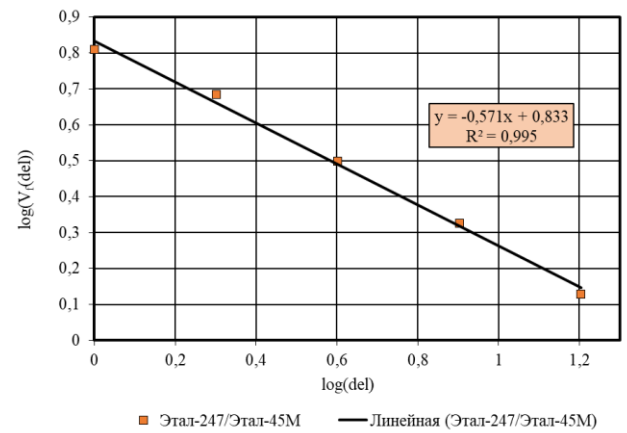


Рисунок 3.3.2 – Изменение амплитуды вариации в зависимости от шага аппроксимации кривой деформирования эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М при растяжении в двойных логарифмических координатах

Для описания состояния композиционного материала в процессе деформирования необходимо соотнести значение μ с поведением анализируемого ряда, т.е. ввести функцию $\mu(t)$ как значение μ , определенное на минимальном, предшествующем t , интервале τ_μ . В случае непрерывного аргумента t выбирают произвольно малый интервал [168]; в нашем случае, так как временной ряд получен с шагом 0,01 с, был выберем интервал, содержащий $2^4 = 16$ точек, $\tau_\mu = 0,16$ с.

Анализ полученных результатов показал (рисунок 3.3.3), что процесс разрушения характеризуется резким снижением $\mu(t)$, варьирующегося в процессе нагружения в интервале от 0,259÷0,896, до близких к нулевым значениям. Из анализа временных рядов известно [169-171], что чем выше значение μ , тем стабильнее ряд. Если $\mu(t) < 0,5$, то ряд интерпретируют как «тренд» (период резкого движения вверх или вниз, свидетельствующего, как правило, о возникновении «критического» состояния в исследуемой системе); если $\mu(t) > 0,5$, то как «флэт» (период относительного спокойствия). При $\mu(t) \approx 0,5$ говорят о соответствии происходящих изменений броуновскому движению [169].

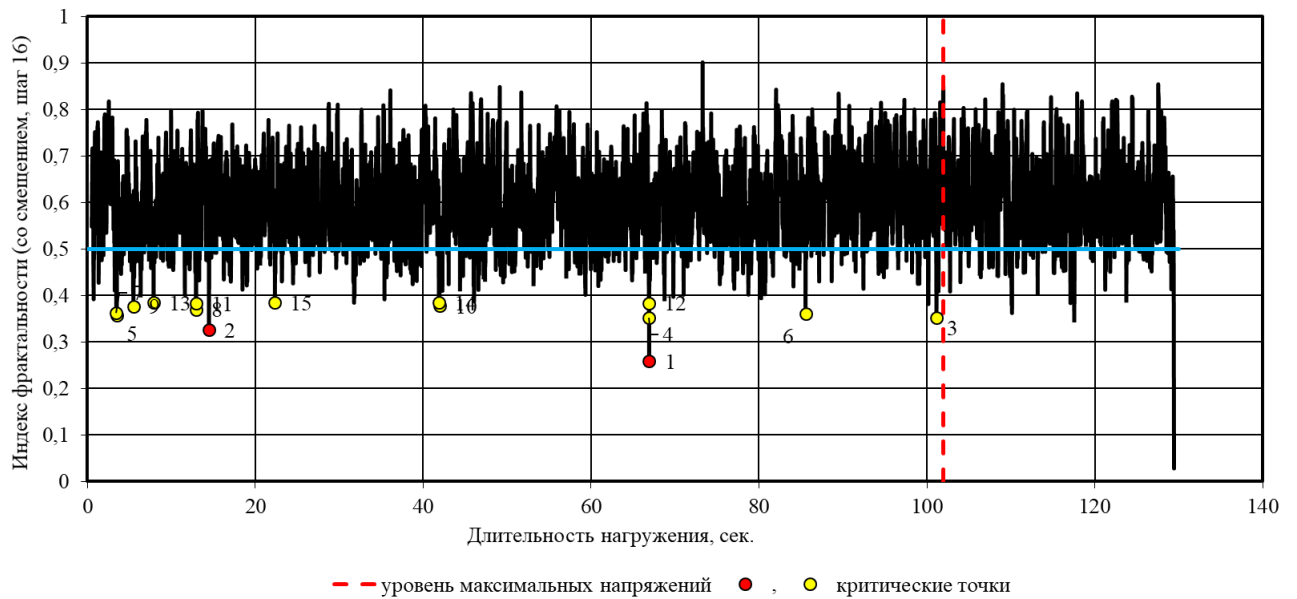


Рисунок 3.3.3 – Изменение индекса фрактальности кривых деформирования эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М при растяжении в зависимости от длительности нагружения

Согласно рисунку 3.3.3, в процессе нагружения вплоть до достижения образцом максимальных растягивающих напряжений, достигнутых через 101,95 с от начала испытания, наблюдается систематическое снижение индекса фрактальности ниже уровня $\mu(t) = 0,5$, что связано с переходом системы в нестабильное состояние, вызванное формированием в структуре полимерного композита микроповреждений под действием растягивающих нагрузок. При этом до достижения композитом состояния разрушения работоспособность образца обеспечивается, в основном, за счет передачи нагрузки на зоны без микродефектов, что выражается на графике как повышение значений $\mu(t)$ выше уровня 0,5. Анализ рисунка 3.3.3 позволяет выявить «критические» моменты нагружения, для которых индекс фрактальности будет принимать наименьшие значения. В данном случае для всех исследуемых полимеров поиск «критических» точек, выделенных на рисунке 3.3.3 маркерами, осуществлялся до уровня максимальных напряжений. Кривая деформирования исследуемого образца полимера Этал-247/Этал-45М с нанесенными «критическими» точками представлена на рисунке 3.3.4.

Анализ графических зависимостей, представленных на рисунке 3.3.5 (а, б), позволяет оценить частоту появления отказов в структуре полимерных образцов в

зависимости от уровня относительного удлинения и напряжения при растяжении. Также важным показателем при оценке работоспособности исследуемых образцов является суммарное число накопленных отказов, соответствующих достижению образцом уровня максимальных растягивающих нагрузок, а также кинетика его достижения в зависимости от упруго-прочностных показателей (рисунок 3.3.5, (в, г)). В данном случае достижение максимальных растягивающих нагрузок соответствует выходу из работоспособного состояния 8,3% элементов структуры полимерного материала.

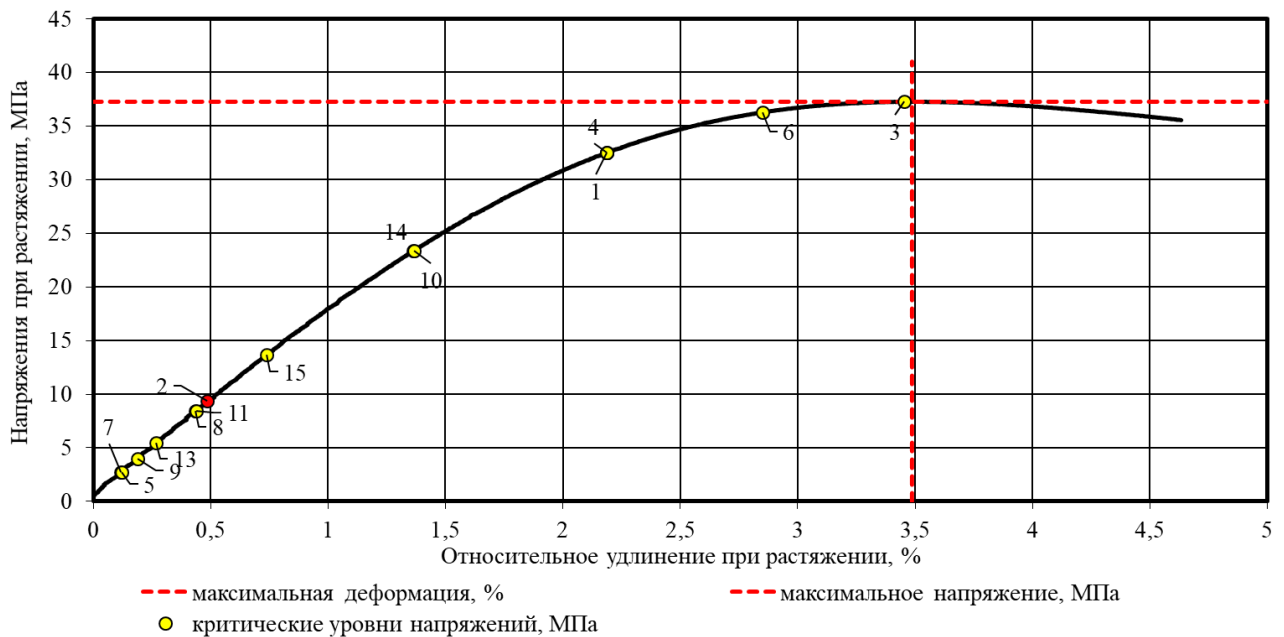


Рисунок 3.3.4 – Кривая деформирования образца полимера Этал-247/Этал-45М с нанесенными координатами «критических» точек

Представленные выше результаты показывают распределение «критических» точек по кривой деформирования одного образца (рисунки 3.3.4 – 3.3.5). При этом, как показал анализ накопленных результатов подобных исследований [164], важной задачей является не только определение координат «критических» точек кривых деформирования отдельных образцов, но и анализ их распределения при исследовании серии образцов одного состава с целью выявления общностей и различий поведения материалов под действием механических нагрузок с учетом их структурной неоднородности, наличия скрытых дефектов и других факторов.

Проиллюстрируем результаты анализа на серии, состоящей из десяти образцов одного (тестового) состава (рисунок 3.3.6). Штриховыми линиями на данном

рисунке обозначены средние уровни максимального напряжения и относительного удлинения при растяжении ($\sigma_{\text{раст}} = 37,4$ МПа, $\varepsilon_{\text{раст}} = 7,24$ %), вычисленные с учетом статистического анализа полученных данных. Из анализа рисунка 3.3.6 видно, что кривая деформирования образца № 4 характеризуется более высокими деформативными характеристиками при разрыве, почти в два раза превосходящими аналогичные показатели других образцов; при этом общий характер кривых « $\sigma - \varepsilon$ » для других образцов подобен. Наиболее представительным образцом из десяти исследованных по соответствию его основных показателей средним значениям (после статистической обработки) является № 6.

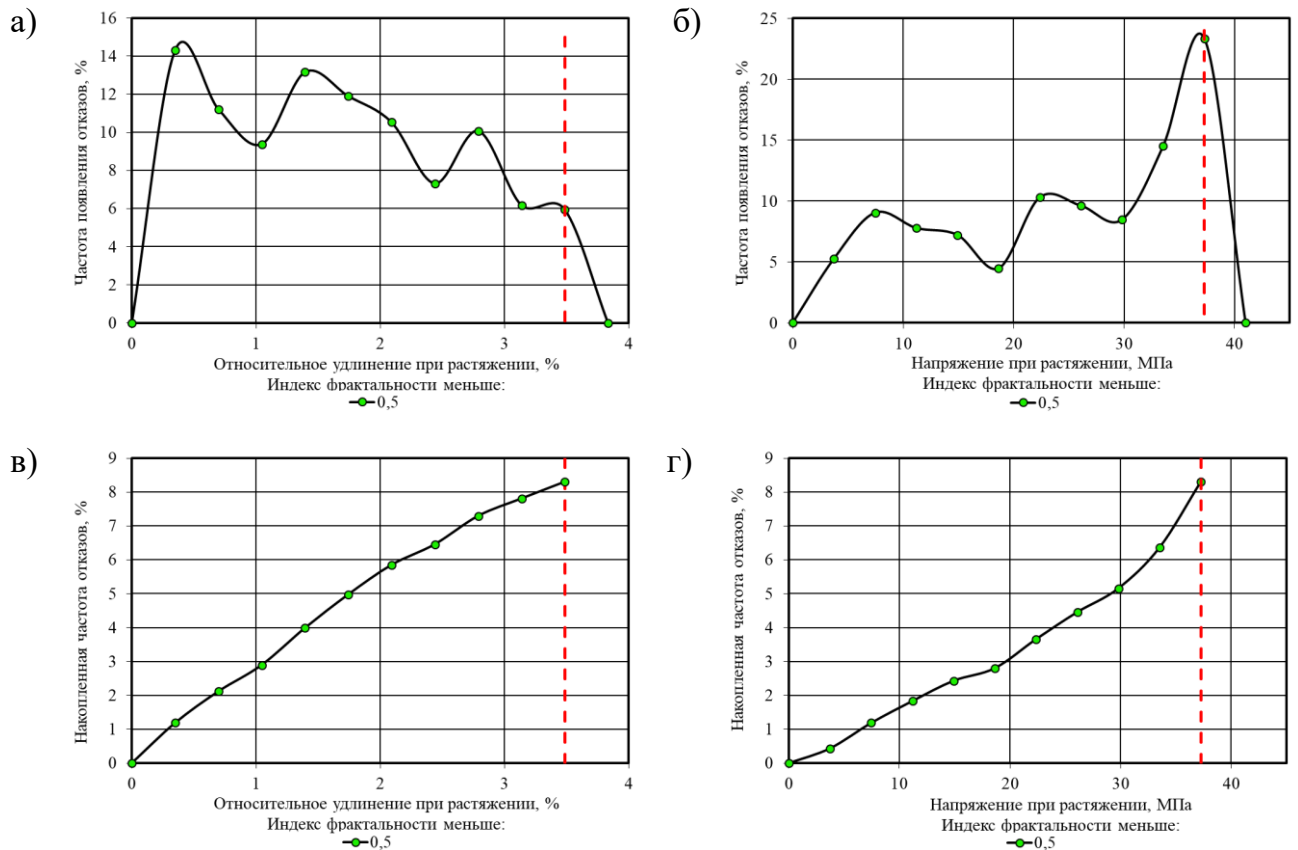


Рисунок 3.3.5 – Частота появления (а, б) и кривые накопления отказов (в, г) в структуре исследуемого образца полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от относительного удлинения (а, в) и напряжения при растяжении (б, г)

По результатам проведенного расчета индекса фрактальности $\mu(t)$ для десяти исследуемых образцов установлено, что кривая распределения может быть описана нормальным законом (рисунок 3.3.7). Основные статистические показатели анализируемых кривых приведены в таблице 3.3.1. Кроме того, для данных образцов был произведен расчет накопленной частоты повреждений, определяемой по формуле (3.3.1).

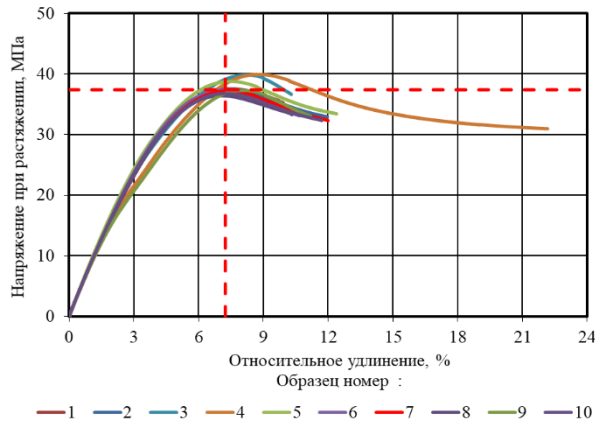


Рисунок 3.3.6 – Кривые деформирования образцов эпоксидных полимеров (тестовый состав) при растяжении

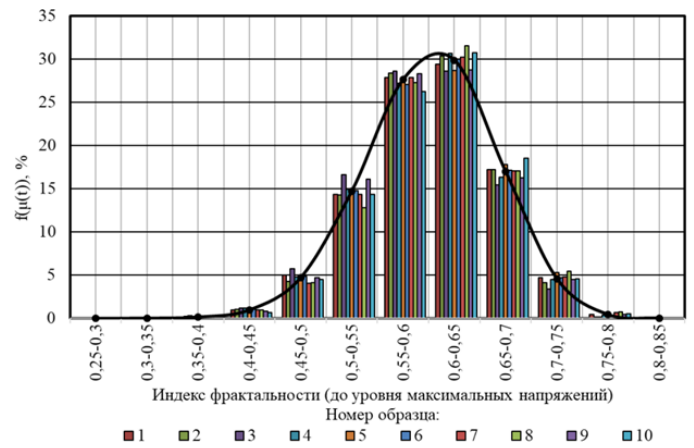


Рисунок 3.3.7 – Сводная кривая и гистограммы распределения индекса фрактальности $\mu(t)$ кривых деформирования образцов эпоксидных полимеров (тестовый состав) при растяжении

Таблица 3.3.1 – Статистический анализ изменения индекса фрактальности кривых деформирования образцов эпоксидного полимера

Статистические показатели	Номер образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Среднее арифметическое	0,601	0,600	0,594	0,600	0,603	0,601	0,603	0,605	0,599	0,604
Медиана	0,603	0,603	0,596	0,603	0,604	0,603	0,604	0,607	0,600	0,607
Стандартное отклонение	0,063	0,061	0,062	0,062	0,064	0,063	0,062	0,062	0,062	0,061
Накопленная частота повреждений, %	6,03	5,56	7,16	6,07	5,88	6,06	5,10	5,19	5,64	5,15

По результатам проведенного расчета выявлено, что значения накопленных частот повреждений, соответствующих достижению образцами максимальных уровней напряжений при растяжении, варьируются для исследуемых образцов в интервале от 5,10 до 7,16 %. Гистограммы значений накопленных повреждений в зависимости от уровня относительного удлинения при растяжении для всех исследуемых образцов, а также кривые, построенные по одному «представительному» образцу № 6 и по усредненным значениям для всей серии, представлены на рисунке 3.3.8. Установлено, что анализ кинетики накопления повреждений лишь по одному выбранному образцу № 6 показывает несколько отличающуюся от осредненных показателей динамику. В зависимости от исследуемого образца происходит определенное изменение скорости накопления повреждений в зависимости от уровня достигнутых образцами прочностных и деформативных показателей в процессе

нагружения, что приводит к необходимости учета статистической изменчивости получаемых результатов.

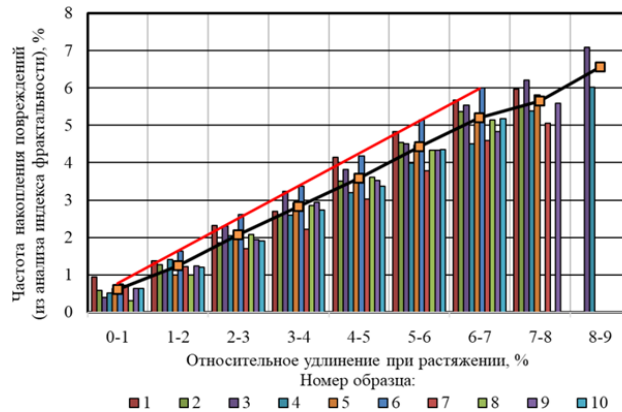


Рисунок 3.3.8 – Гистограммы накопления повреждений в образцах эпоксидных композитов при растяжении (верхняя линия красного цвета без маркеров соответствует образцу № 6; черная – средним значениям серии из 10 образцов)

Проведенный анализ частоты накопления повреждений в структуре эпоксидных полимеров под действием растягивающей нагрузки показал, что предлагаемый подход может с успехом использоваться для выявления «критических» уровней нагружения и деформативности, для которых идет формирование наибольшего числа дефектов структуры. При этом для получения наиболее объективных результатов целесообразно проводить анализ не на одном «наиболее представительном» образце, а на всех образцах исследуемой серии.

3.4. Методика оценки кинетики накопления повреждений в процессе циклического воздействия растягивающих нагрузок на полимерные образцы

Необходимо отметить, что прямое использование ранее предложенного алгоритма расчета кинетики накопления повреждений в случае проведения циклических испытаний затруднительно, так как в случае воздействия циклических нагрузок каждый цикл связан с формированием определенного числа дефектов в ходе нагружения с последующим разгрузением образца (рисунок 3.4.1). При этом использовать для расчета данные отдельно для каждого цикла (до достижения заданного уровня нагружения) не представляется корректным, так как циклическому

нагрузению подвергается один и тот же образец с формирующейся в процессе испытания историей накопления дефектов и повреждений.

Рассмотрим процесс накопления повреждений в структуре полимерных материалов при воздействии циклической нагрузки и последующем нагружении образца до разрушения. Предположим, что накопление повреждений происходит только на этапах нагружения. Тогда число оставшихся в работоспособном состоянии элементов структуры N_1, N_2, \dots, N_m после воздействия циклов №1, 2, ..., m составит:

$$N_1 = N_0 - N_{def.1}, \quad (3.4.1)$$

$$N_2 = N_1 - N_{def.2}, \quad (3.4.2)$$

...

$$N_m = N_{m-1} - N_{def.m}, \quad (3.4.3)$$

где N_0 – число работоспособных элементов структуры до приложения механических нагрузок; $N_{def.i}$ – число структурных элементов, вышедших из работоспособного состояния в ходе циклического воздействия; $i = 1 \div m$ – номер цикла нагружения.

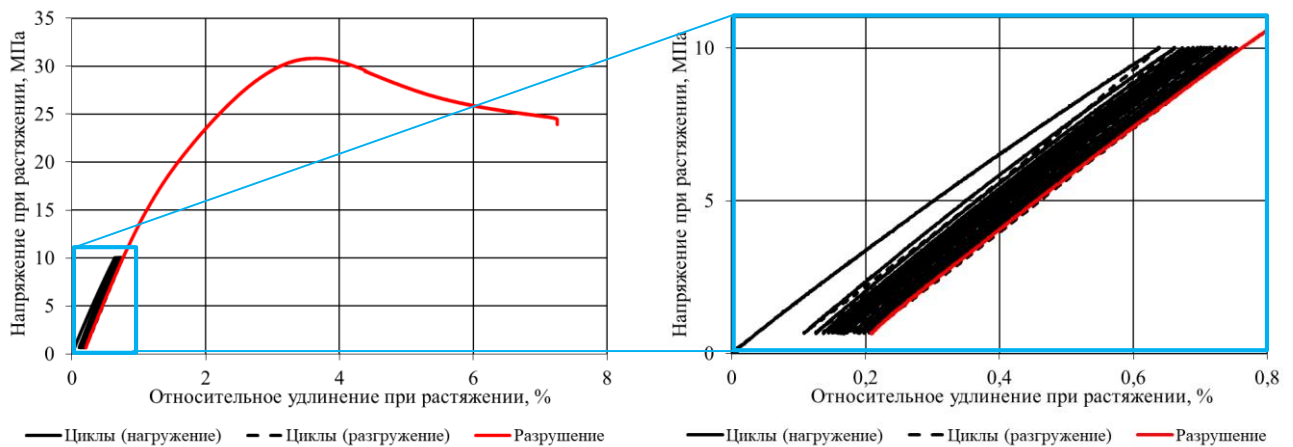


Рисунок 3.4.1 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования») при циклическом нагружении (10 МПа, 25 циклов)

Для этапа «разрушение» число оставшихся в работоспособном состоянии элементов структуры, соответствующих достижению образцом максимальных растягивающих напряжений, можно определить как

$$N_{разр.} = N_m - N_{def.разр.}, \quad (3.4.4)$$

где N_m – число работоспособных элементов структуры после прохождения образ-

цом всех этапов циклического нагружения; $N_{def.разр.}$ – число структурных элементов, вышедших из работоспособного состояния на этапе воздействия на образец разрушающей нагрузки.

Тогда из уравнений (3.4.1) – (3.4.3) можно определить общее число актов нагружения N_0 по формуле:

$$N_0 = \sum_{i=1}^m N_{def.i} + N_{def.разр.} + N_{разр.}, \quad (3.4.5)$$

где $N_{разр.}$ – число актов этапа разрушения (после циклического воздействия), для которого не наблюдалось возникновения отказов.

Зная общее число актов нагружения, суммарное число накопленных отказов (%) на каждом этапе испытания можно рассчитать по формулам:

- при воздействии циклических нагрузок

$$\omega_i = \frac{N_{def.i}}{N_0} \cdot 100, \quad (3.4.6)$$

- при воздействии разрушающей нагрузки (до достижения уровня максимального напряжения)

$$\omega_{разр.} = \frac{N_{def.разр.}}{N_0} \cdot 100. \quad (3.4.7)$$

Суммарное число отказов (%) определим по формуле:

$$\omega = \sum_{i=1}^m \omega_i + \omega_{разр.}. \quad (3.4.8)$$

На основе рассчитанных значений ω_i , $\omega_{разр.}$ и ω определим удельные показатели (%/МПа) как отношение суммарной доли накопленных повреждений к пределу прочности образца полимерного материала, определяемого в двух вариантах:

- при анализе только этапа разрушения (без учета предыстории нагружения)

$$\theta_{разр.} = \frac{\omega'_{разр.}}{\sigma_{раст.}}, \quad (3.4.9)$$

где $\omega'_{разр.}$ – число накопленных отказов этапа разрушения, определяемых по формуле:

$$\omega'_{разр.} = \frac{N_{def.разр.}}{N_{def.разр.} + N_{разр.}} \cdot 100; \quad (3.4.10)$$

- при анализе всей истории нагружения (циклические воздействия и этап разрушения)

$$\theta = \frac{\omega}{\sigma_{раст.}}. \quad (3.4.11)$$

Удельный показатель θ , рассчитываемый по формуле (3.4.11), позволяет сравнить серии образцов, подвергаемых различным комбинациям циклических нагрузок с последующим разрушением, удельный показатель $\theta_{\text{разр.}}$ (3.4.9) – оценивать состояние полимера до и после циклического воздействия.

Исходя из вышепредставленных формул был разработан алгоритм расчета кинетики накопления повреждений в полимерных материалах под действием циклических нагрузок, заключающийся в реализации следующих этапов:

1. Определение числа актов нагружения, фиксируемых с частотой снятия показаний 0,01 сек., для отдельных циклов N_1, N_2, \dots, N_m и этапа разрушения $N_{\text{разр.}}$ (до точки достижения максимального уровня растягивающей нагрузки);

2. Выявление числа актов нагружения, сопровождающихся выходом из работоспособного состояния структурных элементов исследуемого материала. В качестве показателя, характеризующего состояние образца в заданный момент времени, используются значения индекса фрактальности временных рядов $\mu(\sigma, \varepsilon)$, рассчитываемых с помощью метода наименьшего покрытия по изменению прироста напряжений при растяжении в процессе нагружения. За акты выхода структурных элементов из работоспособного состояния принимаются точки со значением $\mu(\sigma, \varepsilon)$, меньшим 0,5 (по аналогии с классическими методами фрактального анализа временных рядов). Подсчет ведется как для каждого цикла нагружения (от 1 до m), так и для этапа разрушения – соответственно, $N_{\text{def.1}}, N_{\text{def.2}}, \dots, N_{\text{def.m}}$ и $N_{\text{def.разр.}}$;

3. Расчет общего числа актов нагружения N_0 по формуле (3.4.5), реализация которых приводит к достижению предельного уровня растягивающих напряжений;

4. Расчет накопленного числа отказов (%) при воздействии циклических нагрузок отдельно для каждого этапа воздействия ω_i и этапа разрушения $\omega_{\text{разр.}}$ по формулам, соответственно, (3.4.6) и (3.4.7). Расчет суммарного числа отказов по формуле (3.4.8).

Также на этом этапе можно определить число накопленных отказов на этапе разрушения без учета предыстории нагружения $\omega'_{\text{разр.}}$ по формуле (3.4.10).

5. Расчет удельных показателей накопленных отказов для всех этапов механического воздействия θ по формуле (3.4.11) и отдельно только для этапа разрушения по (3.4.9).

Для автоматизации расчетов был разработан программный комплекс [174], реализованный на языке Python. Пример графического представления кинетики накопления повреждений в структуре полимерной матрицы в зависимости от относительного удлинения и напряжения при растяжении представлен на рисунке 3.4.2.

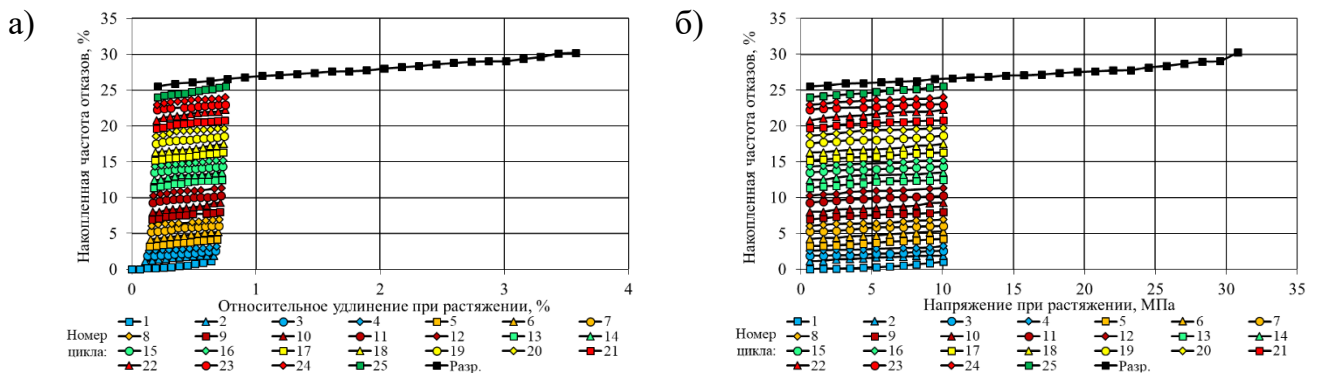


Рисунок 3.4.2 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45М (10 МПа, 25 циклов, серия «без кондиционирования») в зависимости от относительного удлинения (а) и напряжения при растяжении (б)

Числовые значения рассчитанных показателей $\sum_{i=1}^n \omega_i$, $\omega_{\text{разр.}}$, θ и $\theta_{\text{разр.}}$, а также графические зависимости кинетики накопления повреждений в эпоксидных полимерах под действием статических и циклических нагрузений, в том числе после натурального климатического старения и с учетом влагосодержания образцов, представлены в главах 4 и 5.

3.5. Выводы по главе 3

1. Изучены закономерности накопления повреждений (метод акустической эмиссии) в полимерных материалах под действием механических нагрузок. Рассчитана кинетика накопления сигналов АЭ (кумулятивная энергия) в процессе деформирования образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений. Определены функции распределения значений энергии сигналов АЭ в процессе нагружения. Установлено, что наибольшая частота появления сигналов для

всех исследуемых составов наблюдается в области, не превышающей $3 \cdot 10^{-18}$ Дж.

2. Проведен анализ распределения частот спектрального максимума, рассчитанных с помощью быстрого преобразования Фурье с применением оконной функции Хэмминга с целью подавления краевых эффектов на границах частотного диапазона (метод акустической эмиссии). Установлено формирование ярко выраженных диапазонов наиболее частого фиксирования значений ЧСМ: 1 – 20÷60; 2 – 260÷300; 3 – 680÷760 кГц. Выдвинута гипотеза о том, что высокие значения частоты спектрального максимума характеризуют разрыв цепи макромолекулы, низкие значения соответствуют разрушению связей между цепями, а промежуточные связаны с трением и межмолекулярным взаимодействием макромолекул. Проведен анализ вклада вышеуказанных диапазонов в механизм разрушения исследуемых эпоксидных полимеров.

3. Представлены основные положения методики накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием растягивающих нагрузок, основанной на методах фрактального анализа временных рядов, фиксируемых с высокой частотой снятия показаний. Показана необходимость статистической обработки получаемых результатов по итогам комплексных испытаний исследуемых серий. Выявлены преимущества разработанного подхода для оценки кинетики накопления повреждений по сравнению с методом акустической эмиссии.

4. Разработана методика оценки накопления повреждений при циклическом деформировании образцов полимерных материалов, основанная на использовании методов фрактального анализа временных рядов. Выявлен комплекс показателей (суммарное число отказов при циклическом нагружении и на этапе разрушения; удельные показатели на этапе разрушения и всей истории нагружения (циклические воздействия и этап разрушения); кривые кинетики накопления повреждений), определяемых с помощью разработанного программного комплекса, реализованного на языке Python.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ С УЧЕТОМ НАТУРНОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗЦОВ

Одним из основных факторов, влияющих на долговечность покрытий и изделий из полимерных материалов, являются эксплуатационные нагрузки. Под действием эксплуатационных нагрузок в полимере происходит формирование так называемых усталостных микротрещин, которые впоследствии и являются причиной его разрушения. При длительном действии циклических нагрузок изменения структуры полимерных материалов происходят за счет локального саморазогрева в вершинах растущих субмикротрещин и связанных с этим изменением упруго-гистерезисных свойств материала. При этом проявляется энергия усталости, когда одновременное многофакторное циклическое воздействие собственных и силовых напряжений приводит к эффекту, превышающему суммарное действие отдельных факторов [25, 26].

Дополнительное воздействие факторов окружающей среды, влияющих, в свою очередь, на постоянное изменение влажностного состояния полимеров приводит к существенному изменению как их упруго-прочностных показателей, так и климатической стойкости полимерных материалов и долговечности исследуемых конструкций в целом. Именно комплексность проводимых исследований важна при количественной оценке динамической усталостной прочности исследуемых материалов, экспонируемых в условиях натурального климатического воздействия.

Для существенного расширения возможности прогнозирования изменения свойств полимерных материалов необходимы исследования феноменов, возникающих в их структуре в процессе эксплуатации. Один из таких феноменов заключается в обратимости изменения физико-механических свойств эпоксидных полимеров в зависимости от содержания сорбированной влаги. При анализе результатов исследований, представленных в работах [166, 175–178], установлено, что разброс

прочностных показателей в предельных равновесно-влажностных состояниях (влагонасыщенном и высушенном) достигает 30% для авиационных композитов и 50% для ненаполненных эпоксидных полимеров. В связи с этим, в процессе эксплуатации покрытий и изделий из полимерных материалов необходимо учитывать не только необратимые изменения свойств, вызванные деградацией поверхностных слоёв, фотодеструкцией и химическими превращениями полимерной матрицы, разупорядочиванием волокон наполнителя, но и обратимые изменения, обусловленные процессами сорбции и десорбции атмосферной влаги [179].

4.1. Оценка влияния влагосодержания на изменение свойств и кинетику накопления повреждений в полимерных материалах

В качестве изучаемых объектов при проведении экспериментальных исследований использовались полимерные образцы трех составов на основе эпоксидного связующего Этал-247, отверждаемого тремя различными марками отвердителей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» (таблица 4.1.1) – Этал-45М, Этал-1472, Этал-45TZ₂. Технологические характеристики исследуемых полимерных смесей представлены в таблице 4.1.2.

Таблица 4.1.1 – Составы исследуемых эпоксидных полимеров

Номер состава	Компоненты смесей, масс. ч.			
	Этал-247	Этал-45М	Этал-1472	Этал-45TZ ₂
1	100	47,5	–	–
2	100	–	23,75	–
3	100	–	–	57

Таблица 4.1.2 – Технологические показатели полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247

Технологические показатели	Эпоксидный полимер		
	Этал-247/ Этал-45М	Этал-247/ Этал-1472	Этал-247/ Этал-45TZ ₂
Максимальная температура разогрева, °С	44	51	64
Жизнеспособность, мин.	94	97	70
Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	1,02	0,99	4,05

В процессе экспериментальных исследований оценивалось изменение влагосодержания образцов W , пределов прочности $\sigma_{\text{раст.}}$ и относительных удлинений при растяжении $\varepsilon_{\text{раст.}}$ (при максимальной нагрузке) и разрыве ($\sigma_{\text{разр.}}$, $\varepsilon_{\text{разр.}}$), модуль упругости при растяжении E , а также производился расчет работы разрушения $A_{\text{разр.}}$, накопленного числа повреждений $\omega_{\text{разр.}}$ и удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$. Описание методик исследования полимерных образцов представлено в главе 2.

Для выявления влияния влажностного состояния на изменение свойств полимерных материалов как в исходном состоянии (до натурального экспонирования), так и после климатического старения производилось испытание трех серий каждого состава (без кондиционирования, высушенные, влагонасыщенные). Режимы кондиционирования образцов представлены в параграфе 2.2.

Кривые деформирования образцов исследуемых составов в различных влажностных состояниях до натурального климатического старения (без циклического воздействия) приведены на рисунке 4.1.1. Из анализа представленных графических зависимостей наглядно видно, что исследуемые полимеры существенно различаются как по исходным упруго-прочностным показателям в равновесном влажностном состоянии (без кондиционирования), так и характеризуются существенно различающимся изменением свойств в зависимости от влажностного состояния. Числовые значения концентрации влаги в структуре исследуемых эпоксидных полимеров в зависимости от влажностного состояния представлены в таблице 4.1.3.

Таблица 4.1.3 – Изменение концентрации влаги в структуре эпоксидных полимеров составов Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от влажностного состояния (без кондиционирования, высушенное и влагонасыщенное)

Номер состава (состав полимера)	Влажностное состояние		
	без кондиционирования	высушенное	влагонасыщенное
Состав №1 (Этал-247/ Этал-45М)	1,71	~ 0	2,74
Состав №2 (Этал-247/ Этал-1472)	0,91	~ 0	1,65
Состав №3 (Этал-247/ Этал-45TZ ₂)	1,66	~ 0	3,73

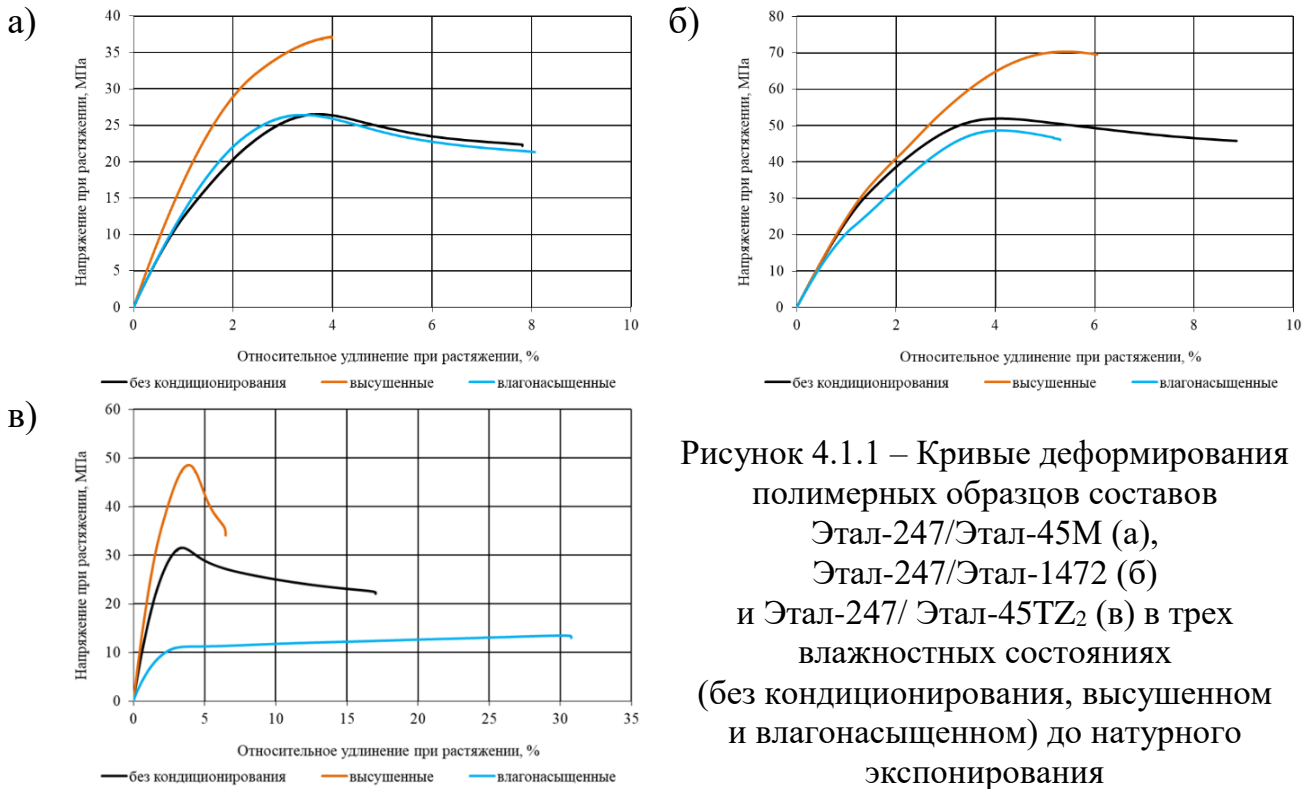


Рисунок 4.1.1 – Кривые деформирования полимерных образцов составов Этал-247/Этал-45М (а), Этал-247/Этал-1472 (б) и Этал-247/ Этал-45TZ₂ (в) в трех влажностных состояниях (без кондиционирования, высушенном и влагонасыщенном) до натурального экспонирования

Графические зависимости изменения исследуемых характеристик (пределы прочности и относительные удлинения при растяжении и разрыве, модуль упругости, работа разрушения, суммарное число накопленных отказов и удельный показатель) в зависимости от средней влажности серий образцов составов Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ (до натурального экспонирования) представлены на рисунке 4.1.2.

Результаты испытания полимеров, находящихся в граничных влажностных состояниях (до натурального экспонирования), показали, что удаление из образцов влаги приводит к повышению предела прочности при растяжении для составов №1, 2 и 3, соответственно, на 40, 34 и 63% от аналогичных показателей серий образцов без кондиционирования (рисунок 4.1.2, а). Относительное удлинение при растяжении высушенных серий образцов составов Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ возрастает, соответственно, на 25, 29 и 18% (рисунок 4.1.2, б).

Прочность эпоксидных полимеров при разрыве снижается в предельном влагонасыщенном состоянии по сравнению с высушенным, соответственно, в 1,7, 1,5 и 2,9 раз для составов №1, 2 и 3 (рисунок 4.1.2, в).

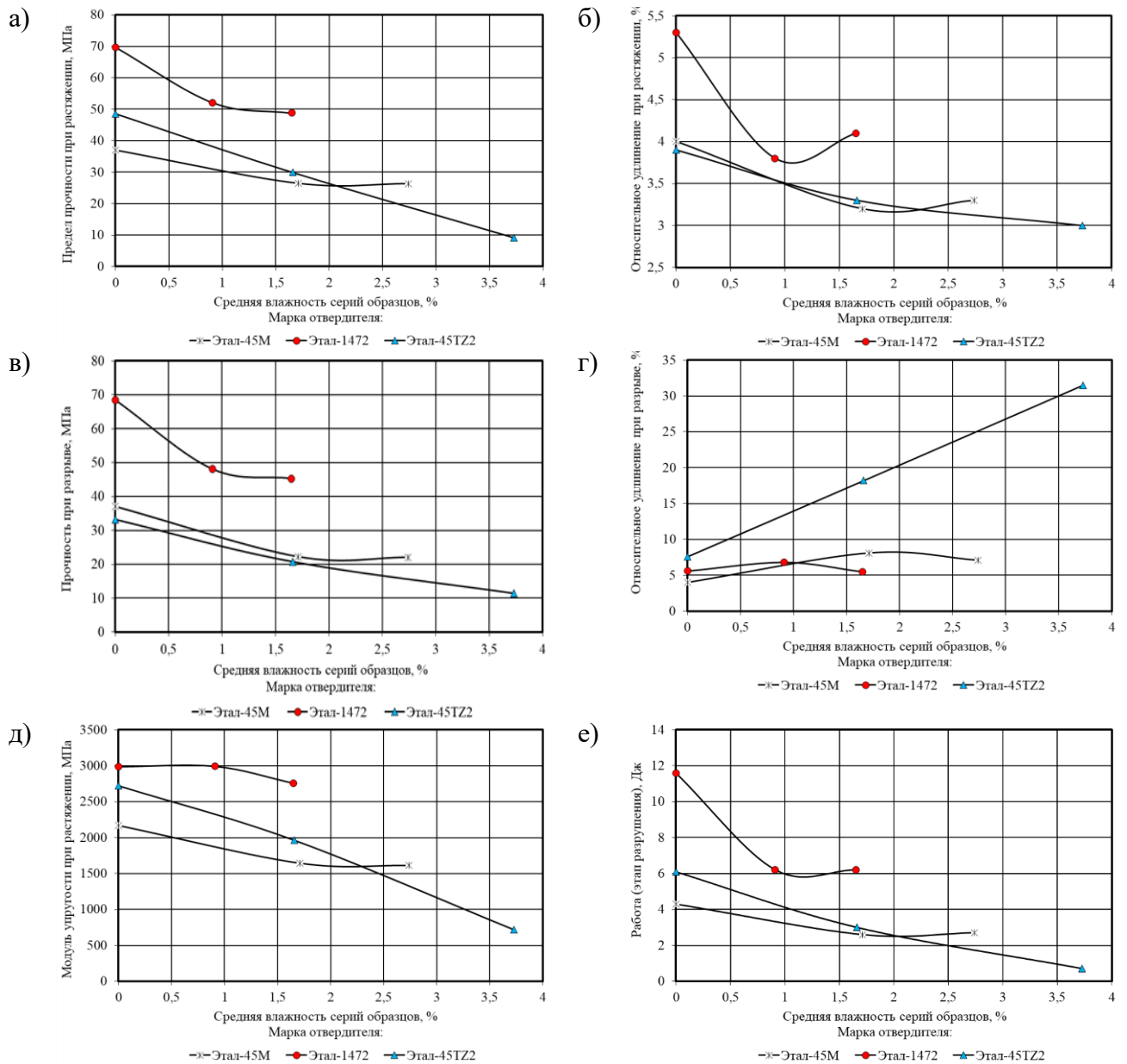


Рисунок 4.1.2 – Изменение предела прочности (а) и относительного удлинения (б) при растяжении, прочности (в) и относительного удлинения (г) при разрыве, модуля упругости при растяжении (д), работы, затрачиваемой на разрушение (е) полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемых Этал-45М, Этал-1472 или Этал-45TZ₂, в зависимости от средней влажности серий образцов (до натурального экспонирования)

Относительное удлинение при разрыве образцов полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в предельном влагонасыщенном состоянии превышает аналогичный показатель в высушенном состоянии в 4,2 раза, что свидетельствует о смене характера деформирования данного полимера при повышении уровня влагосодержания некоторого критического уровня (рисунок 4.1.2, г).

Кривые изменения модуля упругости от средней влажности исследуемых серий образцов также имеют вид нисходящих кривых (рисунок 4.1.2, д), что свидетельствует о снижении жесткости полимеров с повышением влагосодержания образцов. При этом снижение данного показателя в предельном влажностном состоянии достигает, соответственно, 26, 8 и 74% от аналогичного показателя в высушенном состоянии.

Значения работы при разрушении образцов составов №1 и 2 уменьшаются с увеличением средней влажности исследуемых серий от высушенного до равновесно-влажностного состояния с дальнейшей стабилизацией данного показателя практически на одном уровне (рисунок 4.1.2, е). При этом для полимера состава Этал-247/Этал-45TZ₂ выявлено практически монотонное линейное снижение значений работы, затрачиваемой на разрушение образцов, в зависимости от средней влажности серий образцов.

Анализ кинетики накопления отказов в структуре исследуемых полимеров в зависимости от напряжения и относительного удлинения при растяжении (рисунок 4.1.3) позволяет оценить характер структурных изменений при различных влажностных состояниях полимеров. Установлено, что изменение характера структурных преобразований при растяжении состава №3 наиболее зависимо от варьирования концентрации сорбированной влаги по сравнению с составами №1 и №2.

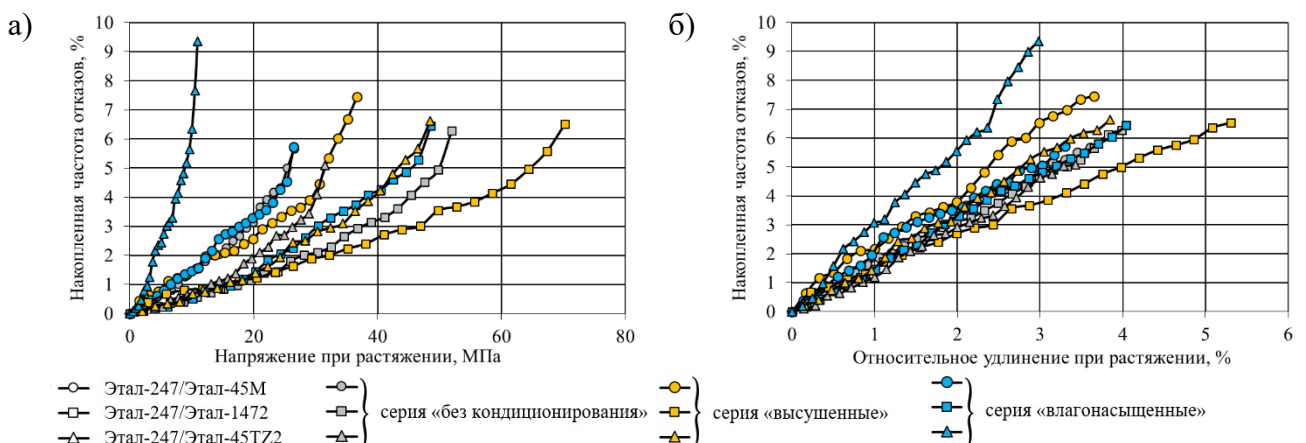


Рисунок 4.1.3 – Кривые накопления отказов в структуре исследуемых полимеров в зависимости от напряжения (а) и относительного удлинения (б) при растяжении (до натурального экспонирования)

Для всех исследуемых составов удаление из образцов свободной влаги приводит к увеличению уровня накопленных повреждений ($\omega_{\text{разр.}}$) по сравнению с образцами в равновесно-влажностном состоянии (рисунок 4.1.4, а), что может свидетельствовать об обратимом пластифицирующем действии воды, когда при удалении из полимерной структуры влаги повышаются силы межмолекулярного взаимодействия, что обуславливает увеличение количества «работоспособных» структур, разрушение которых приводит к достижению образцами предельных состояний.

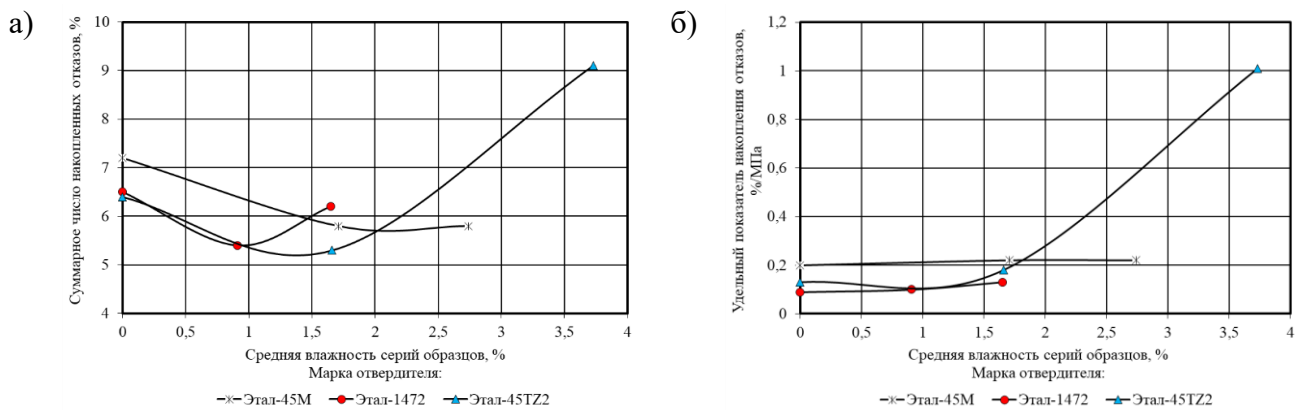


Рисунок 4.1.4 – Изменение накопленного числа отказов (а), удельного показателя накопления отказов (б) при достижении полимерами на основе эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемыми Этал-45М, Этал-1472 или Этал-45TZ₂, уровня разрушающей нагрузки в зависимости от средней влажности серий образцов (до натурального экспонирования)

Повышение влагосодержания образцов контрольной серии (до климатического старения) от равновесно-влажностного до предельного состояния также ведет к увеличению числа накопленных отказов при растяжении образцов для полимеров Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ (рисунок 4.1.4, а), что может свидетельствовать о протекании комплекса обратимых и необратимых изменений в структуре полимеров под действием сорбированной влаги, включающий процессы гидролиза, деструкции и пластификации, при которых преобразовывается химический состав полимера, изменяется величина внутренних напряжений в объеме полимера. Наиболее ярко это проявляется для полимера Этал-247/Этал-45TZ₂. Для образцов состава Этал-247/Этал-45М суммарное число накопленных отказов в интервале влагосодержания 1,71÷2,74% находится на одном уровне (5,8%).

Из анализа изменения $\theta_{\text{разр.}}$ в зависимости от влажностного состояния серий

образцов установлено незначительное повышение данного показателя для составов №1 и 2 в диапазоне граничных влажностных состояний (рисунок 4.1.4, б). При этом уровень удельного показателя для полимера Этал-247/Этал-1472 ($0,09 \div 0,13$ %/МПа) ниже аналогичного значения ($0,20 \div 0,22$ %/МПа) для Этал-247/Этал-45М, в среднем, в $1,7 \div 2,2$ раза. Для состава Этал-247/Этал-45TZ₂ увеличение концентрации влаги в структуре полимера приводит к резкому повышению удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$ до $1,0$ %/МПа, что в $7,8$ и $5,6$ раз превышает аналогичные показатели для серий «без кондиционирования» и «высушенные».

4.2. Экспериментальные исследования по изменению свойств эпоксидных полимеров в процессе натурального климатического старения

Для исследования воздействия климатических факторов на изменение динамической усталостной прочности полимерных материалов проводилось их натурное экспонирование на испытательной площадке научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз (НИЛ ЭММСТиЭ) Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (Республика Мордовия, г. Саранск), расположенной в умеренно-континентальных климатических условиях. Основные характеристики климата города Саранск представлены в таблице 4.2.1 [180, 181]. Непрерывно в автоматическом режиме производился контроль и фиксация количественных значений факторов окружающей среды с помощью автоматической станции контроля загрязнения атмосферного воздуха с актинометрическим комплексом в комплекте с шагом 20 минут для метеорологических показателей (температура, относительная влажность воздуха, атмосферное давление, скорость и направление ветра, осадки и т.д.) и 10 минут для актинометрических (солнечная радиация, ультрафиолетовые излучения диапазона А и В).

Съем образцов с испытательных стендов проводился с учетом контрольных точек, соответствующих достижению следующих уровней накопленных значений суммарной солнечной радиации – 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м² (уровень в 3200

МДж/м² соответствует ~1 календарному году натурального экспонирования во временном эквиваленте). Натурные экспериментальные исследования были начаты 01.05.2021 г.

Таблица 4.2.1 – Характеристики климата г. Саранск [180, 181]

Наименование характеристики	Значение	Период осреднения
Среднегодовая температура воздуха, °С	+4,8	1966-2018 гг.
Температура воздуха наиболее холодной пятидневки, °С, обеспеченностью 0,98	-30	
Температура воздуха теплого периода года, °С, обеспеченностью 0,98	+27	
Средняя месячная относительная влажность воздуха в 15 ч наиболее холодного месяца, %	81	
Средняя месячная относительная влажность воздуха в 15 ч наиболее теплого месяца, %	53	
Количество осадков за ноябрь-март, мм	164	
Количество осадков за апрель-октябрь, мм	333	
Суммарная солнечная радиация (прямая и косвенная) на горизонтальную поверхность при безоблачном небе, МДж/м ²	5962	

Графические зависимости накопления актинометрических показателей в зависимости от длительности натурального экспонирования представлены на рисунке 4.2.1. Вертикальными линиями красного, желтого, синего и зеленого цветов обозначены границы начала временных сезонов, соответственно, лета, осени, зимы и весны; маркерами – даты съема образцов.

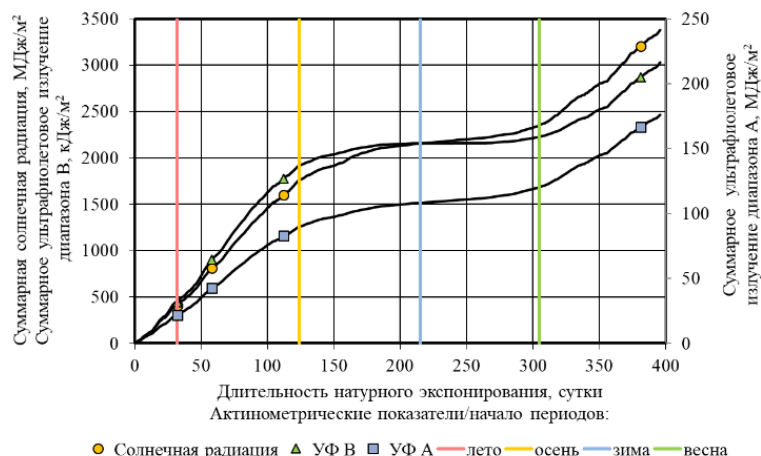


Рисунок 4.2.1 – Изменение суммарной солнечной радиации, суммарного ультрафиолетового излучения диапазона А и В в зависимости от длительности натурального экспонирования

Как видно из представленных графиков (рисунок 4.2.1), интенсивность накопления солнечной радиации существенно различается в зависимости от сезона года.

Наибольшая доза солнечной радиации соответствует летнему сезону; незначительно от неё отличается количество солнечной радиации, воздействующее на образцы в течение весенних месяцев. В свою очередь, накопленные количественные показатели суммарной солнечной радиации для осенних и зимних месяцев, соответственно, меньше в 3,4 и 7 раз, по сравнению с летним сезоном.

Анализ количественных показателей метеорологических факторов (температура, относительная и абсолютная влажность, актинометрические показатели и т.д.) представлен в главе 6.

Для выявления уровней циклического нагружения, соответствующего 40, 60 и 80% от предела прочности при растяжении исследуемой серии, проводились предварительные испытания, позволяющие установить изменение свойств полимеров в процессе натурального климатического экспонирования. Контрольные точки фиксации упруго-прочностных показателей определялись по достижению уровней накопленной суммарной солнечной радиации, соответствующих 0 (контрольные состав), 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м². Результаты исследований эпоксидных полимеров в трех различных влажностных состояниях (серии «без кондиционирования», «высушенные», «влагонасыщенные») приведены соответственно в таблицах 4.2.2 – 4.2.4 и на рисунке 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Изменение характеристик эпоксидных полимеров составов Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂ (средние после статистической обработки) в процессе натурального климатического старения (серии образцов «без кондиционирования»)

Q, МДж/м ²	W, %	$\sigma_{\text{раст.}}^*$, МПа (%)	$\epsilon_{\text{раст.}}^*$, % (%)	E, МПа	A _{разр.} , Дж
1	2	3	4	5	6
Этал-247/Этал-45М					
0	1,71	26,4	3,2	1646	2,6
400	1,01	41,1 (55,7)	4,2 (31,2)	2237	5,2
800	1,16	37,9 (43,6)	3,9 (21,9)	2135	4,6
1600	1,13	41,0 (55,3)	3,9 (21,9)	2307	5,1
3200	1,07	37,7 (41,7)	4,2 (31,2)	2180	4,9
Этал-247/Этал-1472					
0	0,91	52,1	3,8	2992	6,2
400	0,56	63,8 (22,5)	4,9 (28,9)	3040	9,1
800	0,67	63,2 (21,3)	4,2 (10,5)	3124	8,4
1600	0,65	54,3 (4,2)	3,4 (-10,5)	3057	5,2
3200	0,93	60,6 (16,3)	4,8 (26,3)	2861	8,3

1	2	3	4	5	6
Этал-247/Этал-45TZ ₂					
0	1,66	29,9	3,3	1963	3,0
400	0,55	31,0 (3,7)	1,8 (-45,5)	2730	1,4
800	0,69	26,0 (-13,0)	1,2 (-63,6)	2768	0,8
1600	0,90	27,8 (-7,0)	1,5 (-54,5)	2897	1,2
3200	1,25	29,2 (-2,3)	3,1 (-6,1)	2024	2,7

* в скобках приведены относительные значения по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов в контрольном состоянии (с учетом влагосодержания)

Таблица 4.2.3 – Изменение характеристик эпоксидных полимеров составов Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂ (средние после статистической обработки) в процессе натурального климатического старения (серии образцов «высушенные»)

Q, МДж/м ²	W, %	$\sigma_{\text{раст.}}^*$, МПа (%)	$\varepsilon_{\text{раст.}}^*$, % (%)	E, МПа	A _{разр.} , Дж
1	2	3	4	5	6
Этал-247/Этал-45М					
0	~ 0	37,0	4,0	2168	4,3
400	~ 0	39,6 (7,0)	3,7 (-7,5)	2334	4,4
800	~ 0	38,1 (3,0)	4,5 (12,5)	2169	5,6
1600	~ 0	38,5 (4,1)	3,6 (-10,0)	2292	4,3
3200	~ 0	35,8 (-3,2)	3,7 (-7,5)	2137	4,2
Этал-247/Этал-1472					
0	~ 0	69,7	5,3	2987	11,6
400	~ 0	64,4 (-7,6)	4,2 (-20,8)	3054	7,3
800	~ 0	65,9 (-5,4)	5,4 (1,9)	2614	9,2
1600	~ 0	45,9 (-34,1)	3,3 (-37,7)	3035	3,6
3200	~ 0	51,9 (-25,5)	3,5 (-34,0)	3050	5,6
Этал-247/Этал-45TZ ₂					
0	~ 0	48,6	3,9	2724	6,1
400	~ 0	29,6 (-39,1)	1,7 (-56,4)	2591	1,4
800	~ 0	36,3 (-25,3)	2,3 (-41,0)	2495	2,2
1600	~ 0	33,9 (-30,2)	2,2 (-43,6)	2746	2,1
3200	~ 0	35,7 (-26,5)	2,4 (-38,5)	2763	2,3

* в скобках приведены относительные значения по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов в контрольном состоянии (с учетом влагосодержания)

Необходимо отметить, что в данных таблицах приведены средние значения рассматриваемых экспериментальных характеристик после статистической обработки исследуемой серии образцов. Методы статистического анализа экспериментальных данных приведены в параграфе 2.3.

Известно, что на начальном этапе действия климатических факторов происхо-

дит переход структуры полимерных материалов, содержащей некоторое количество непрореагировавших реакционноспособных групп, в равновесное состояние, причем данный переход может сопровождаться определенным (как позитивным, так и негативным) изменением эксплуатационных показателей полимеров. При этом, дальнейший период натурального экспонирования для ряда полимерных композитов часто характеризуется достаточной устойчивостью к продолжительному действию климатических факторов [58].

Таблица 4.2.4 – Изменение исследуемых характеристик полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂ (средние после статистической обработки) в процессе натурального климатического старения (серии образцов «влагонасыщенные»)

Q, МДж/м ²	W, %	$\sigma_{\text{раст.}}^*$, МПа (%)	$\varepsilon_{\text{раст.}}^*$, % (%)	E, МПа	A _{разр.} , Дж
1	2	3	4	5	6
Этал-247/Этал-45М					
0	2,74	26,3	3,3	1613	2,7
400	2,53	29,0 (10,3)	3,6 (9,1)	1619	3,2
800	2,52	30,0 (14,1)	3,2 (-3,0)	1847	3,0
1600	2,54	22,7 (-13,7)	3,5 (6,1)	1381	2,6
3200	2,50	25,0 (-4,9)	3,4 (3,0)	1513	2,7
Этал-247/Этал-1472					
0	1,65	48,8	4,1	2760	6,2
400	1,97	51,3 (5,1)	4,3 (4,9)	2837	6,6
800	1,95	52,2 (7,0)	4,2 (2,4)	2788	6,9
1600	2,04	47,7 (-2,2)	3,9 (-4,9)	2730	5,7
3200	2,20	47,2 (-3,3)	3,4 (-17,1)	2720	5,2
Этал-247/Этал-45TZ ₂					
0	3,73	9,1	3,0	718	0,7
400	3,59	6,7 (-26,4)	3,0 (0,0)	544	0,7
800	3,57	7,4 (-18,7)	2,7 (-10,0)	662	0,7
1600	3,61	6,7 (-26,4)	2,7 (-10,0)	538	0,7
3200	3,79	4,2 (-53,8)	2,4 (-20,0)	363	0,3

* в скобках приведены относительные значения по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов в контрольном состоянии (с учетом влагосодержания)

Необходимость проведения исследований упруго-прочностных характеристик полимерных материалов в граничных влажностных состояниях (высушенное и влагонасыщенное), помимо испытаний образцов сразу после их снятия с испытательных стендов (серия «без кондиционирования»), обусловлена важностью выявления обратимой и необратимой составляющих влияния влаги на свойства полимеров при

проведении натуральных климатических испытаний, что подтверждается выводами, представленными в работах [37, 42, 84, 94, 175, 178, 179], а также анализом результатов, представленных в параграфе 4.1.

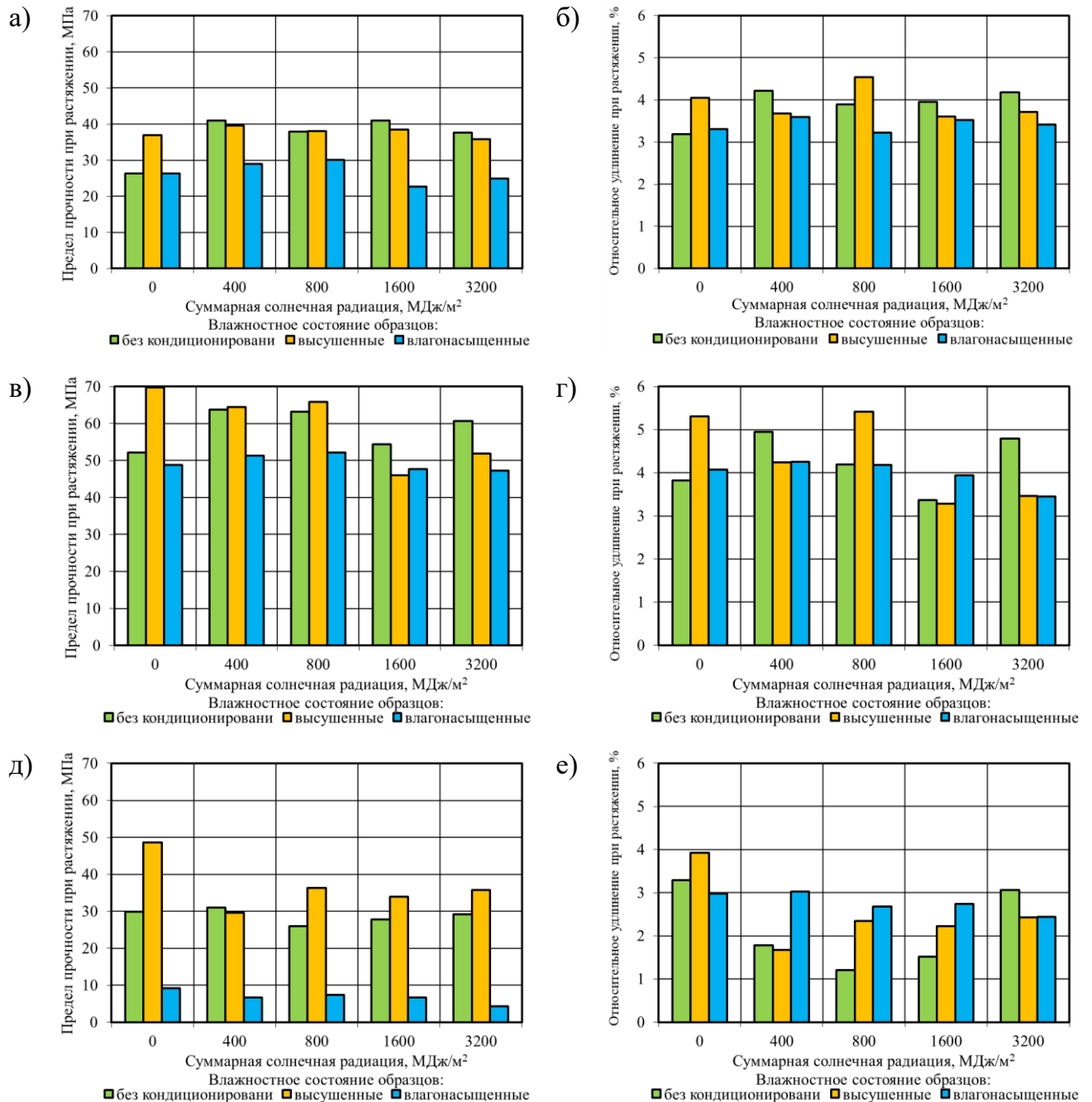


Рисунок 4.2.2 – Изменение предела прочности (а, в, д) и относительного удлинения при растяжении (б, г, е) полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (д, е) в процессе натурального экспонирования с учетом их влажностного состояния (без кондиционирования, высушенном и влагонасыщенном)

Установлено, что прочностные характеристики для состава №1 (серия «высушенные») на первом этапе натурального экспонирования (до достижения уровня

накопленной солнечной радиации 400 МДж/м²) возрастают на 7%. При дальнейшем воздействии агрессивных климатических факторов происходит снижение предела прочности при растяжении и спустя год натурального экспонирования (при достижении уровня накопленной солнечной радиации 3200 МДж/м²) данный показатель снижается на 3,2% (рисунок 4.2.2, а).

Составы №2 и 3 (серия «высушенные») на первом этапе климатического воздействия теряют 7,6% (до 64,4 МПа) и 39,1% (до 29,6 МПа) от предела прочности при растяжении соответственно; следующий этап характеризуется локальным возрастанием прочностных характеристик до 65,9 МПа и 36,3 МПа. При дальнейшем натурном экспонировании прочностные показатели снижаются и при достижении уровня накопленной солнечной радиации 3200 МДж/м² составляют, соответственно, 74,5% (51,9 МПа) и 73,5% (35,7 МПа) от первоначальной прочности для составов №2 и 3 (рисунок 4.2.2, в, д).

Влияние натуральных климатических факторов так же приводит к снижению относительного удлинения при растяжении через год натурального экспонирования для составов №1, 2 и 3, соответственно, на 7,5, 34,0 и 38,5% (серия «высушенные») от первоначальных значений данного показателя (рис. 4.2.2, б, г, е), что свидетельствует об охрупчивании полимеров.

При анализе данных испытаний серий образцов во влагонасыщенном состоянии выявлено уменьшение прочностных показателей после года натурального экспонирования, соответственно, на 4,9, 3,3 и 53,8% (относительно контрольных образцов серии «влажгонасыщенные») для составов №1 – 3, а также снижение относительного удлинения при растяжении для составов №2 и 3 на 17,1 и 20% при практически стабильных показателях для №1. В ходе исследования установлено, что первые этапы климатического воздействия для составов №1 и 2 характеризуются локальным возрастанием прочностных характеристик, что объясняется доотверждением полимерного материала, активируемого повышенной температурой и пластифицирующим воздействием влаги.

На изменение упруго-прочностных показателей серии образцов «без кондиционирования» оказывают воздействие факторы окружающей среды, влияющие, в

свою очередь, на влажностное состояние полимеров, что приводит к варьированию предела прочности (41,7÷55,7 % для Этал-247/Этал-45М; 4,2÷22,5 % для Этал-247/Этал-1472; -13,0÷3,7 % для Этал-247/Этал-45TZ₂) и относительного удлинения (21,9÷31,2 % для Этал-247/Этал-45М; -10,5÷28,9 % для Этал-247/Этал-1472; -63,6÷-6,1 % для Этал-247/Этал-45TZ₂) при растяжении в течении всего времени экспонирования.

Проведем анализ изменения упруго-прочностных показателей эпоксидных полимеров при растяжении в зависимости от интенсивности накопленной солнечной радиации и влажностного состояния серий образцов. Для обработки результатов исследования определим коэффициенты полиномиального уравнения

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{111} \cdot x_1^3 + b_{222} \cdot x_2^3 + b_{122} \cdot x_1 \cdot x_2^2 + b_{112} \cdot x_1^2 \cdot x_2 + b_{1122} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2, \quad (4.2.1)$$

где x_1 – среднее влагосодержание серий образцов, %; x_2 – накопленная суммарная солнечная радиация, МДж/м².

Учитывая, что влагосодержание исследуемых полимеров существенно варьируется от вида отвердителя (см. таблицы 4.2.2 – 4.2.4), уровни варьируемых показателей принимались в одном диапазоне (таблица 4.2.5) – максимальный уровень x_1 соответствует влагосодержанию полимера Этал-247/Этал-45TZ₂.

Таблица 4.2.5 – Исследуемые факторы и уровни их варьирования

Уровни варьирования в кодированных величинах	Варьируемые факторы	
	Влагосодержание серий образцов $W (x_1)$, %	Накопленная солнечная радиация $Q (x_2)$, МДж/м ²
-1	0	0
0	1,895	1600
+1	3,790	3200

Значения коэффициентов полиномиального уравнения (4.2.1) для предела прочности, модуля упругости и относительного удлинения при растяжении трех исследуемых составов приведены в таблице 4.2.6, изолинии изменения свойств (в относительных величинах) – на рисунках 4.2.3 – 4.2.5. Также был проведен анализ изменения удельного показателя $\theta_{\text{разр}}$. (рисунок 4.2.6) в зависимости от варьируемых факторов x_1 и x_2 .

Таблица 4.2.6 – Значения коэффициентов полиномиального уравнения (4.2.1), описывающего изменение упруго-прочностных характеристик эпоксидных полимеров при растяжении в зависимости от влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации

Коэффициенты уравнения	Эпоксидный полимер		
	Этал-247/ Этал-45М	Этал-247/ Этал-1472	Этал-247/ Этал-45TZ ₂
1	2	3	4
Предел прочности при растяжении, МПа			
b_0	30,97	50,957	25,729
b_1	-23,68	-51,754	-5,270
b_2	-6,82	-14,775	12,775
b_{12}	-4,25	-4,908	1,267
b_{11}	5,94	-96,990	-6,976
b_{22}	-3,55	-0,609	2,525
b_{111}	23,49	-41,386	-9,559
b_{222}	8,52	21,003	-13,640
b_{122}	8,14	14,310	-2,360
b_{112}	-6,14	-19,687	-2,657
b_{1122}	10,77	28,109	2,240
Относительное удлинение при растяжении, %			
b_0	3,223	3,709	2,868
b_1	-0,884	0,840	2,917
b_2	-0,327	-1,545	1,778
b_{12}	0,064	-1,702	0,140
b_{11}	3,275	0,709	-0,647
b_{22}	0,014	0,250	1,005
b_{111}	3,595	0,100	-2,810
b_{222}	0,532	1,696	-1,573
b_{122}	-0,441	-2,496	-0,263
b_{112}	-0,274	-2,663	-0,604
b_{1122}	-0,416	-1,980	-0,383
Модуль упругости при растяжении, МПа			
b_0	1870,3	2662,5	2195,8
b_1	-1134,2	867,3	-1870,9
b_2	-240,8	-19,4	125,8
b_{12}	-299,1	-413,1	-112,0
b_{11}	-148,3	4760,5	-596,3
b_{22}	-162,7	13,3	-642,6
b_{111}	650,6	3633,8	776,0
b_{222}	332,9	-221,1	-326,6
b_{122}	417,6	399,9	-1,7
b_{112}	-391,2	-143,8	122,6
b_{1122}	524,0	500,0	684,8
Удельный показатель $\theta_{\text{разр.}}$, %/МПа			
b_0	0,188	0,103	0,429
b_1	0,152	0,170	0,506
b_2	0,079	0,023	-0,147
b_{12}	0,081	-0,034	0,240

1	2	3	4
b_{11}	0,198	0,444	0,153
b_{22}	0,007	0,015	-0,061
b_{111}	0,073	0,262	-0,050
b_{222}	-0,102	-0,052	0,259
b_{122}	-0,098	0,021	0,279
b_{112}	0,085	0,011	0,144
b_{1122}	-0,085	0,003	0,337

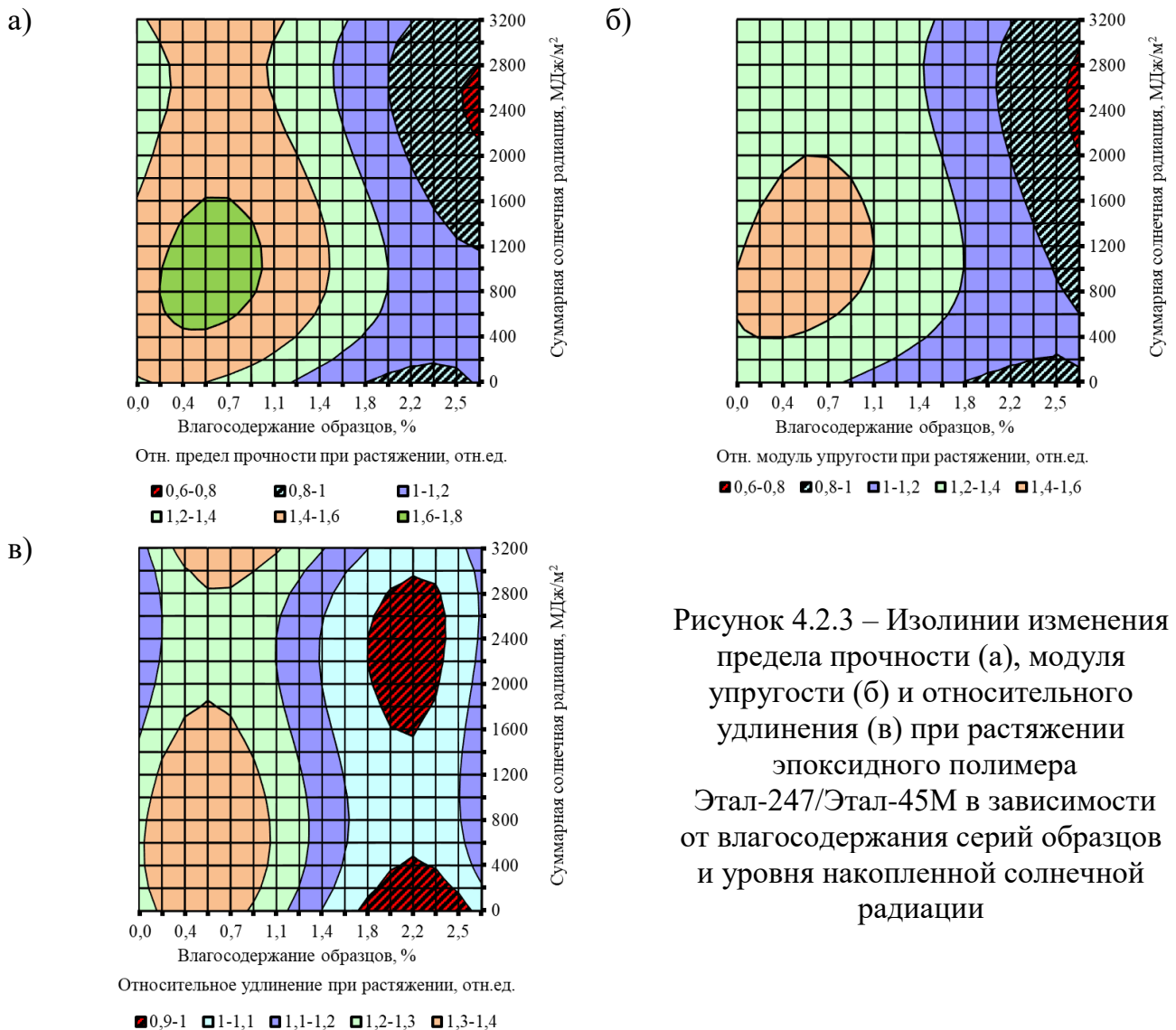
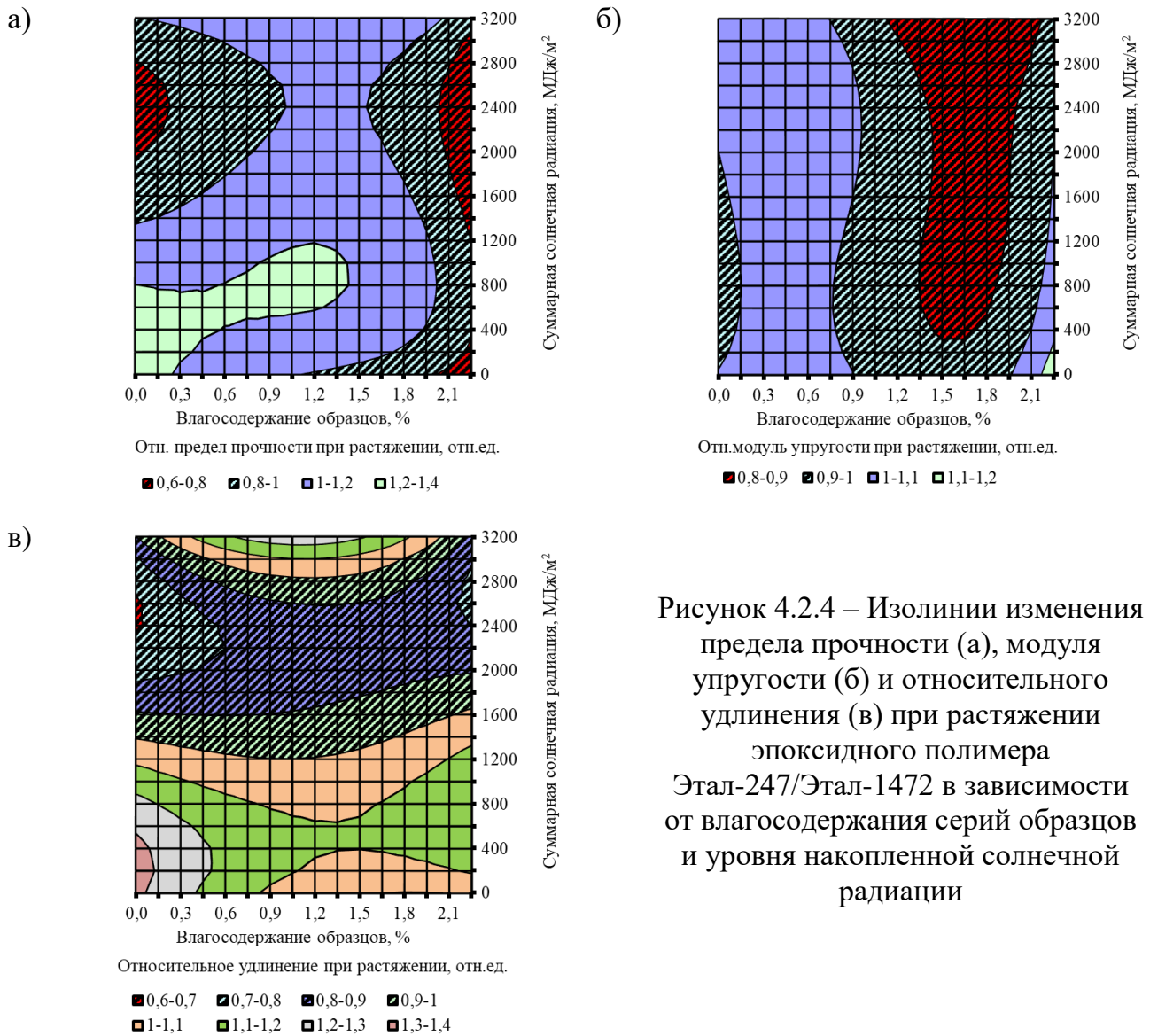


Рисунок 4.2.3 – Изолинии изменения предела прочности (а), модуля упругости (б) и относительного удлинения (в) при растяжении эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации

При построении изолиний проводился анализ изменения свойств в относительных величинах по сравнению со значением серии образцов «без кондиционирования» (0 суток климатического воздействия). Для удобства визуального анализа зоны с относительными показателями, меньшими единицы, выделялись дополнительно штриховкой. На основе проведенного анализа установлено (рисунок 4.2.3),

что предел прочности и модуль упругости при растяжении для полимера Этал-247/Этал-45М снижаются до 23% при увеличении влагосодержания образцов более 1,8%. При этом ограничение концентрации влаги в структуре полимера на уровне $0,2 \div 0,9\%$ позволяет повысить вышеуказанные показатели, соответственно, в $1,31 \div 1,67$ и $1,19 \div 1,46$ раз в процессе натурального климатического воздействия.



Характер изолиний изменения упруго-прочностных показателей полимера Этал-247/Этал-1472 (рисунок 4.2.4) также свидетельствует о снижении предела прочности и модуля упругости при растяжении ниже значений контрольного состава при повышении концентрации влаги в структуре образцов более $1,2 \div 2,0\%$ (с учетом уровня накопленной солнечной радиации). При этом снижение свойств для серии «влагонасыщенные» может достигать $13 \div 37\%$ в зависимости от суммарной

накопленной солнечной радиации. В целом, при достижении уровня $1200 \div 1600$ МДж/м² для данного полимера наблюдается снижение относительного удлинения при растяжении, достигающее для серии «высушенные» 31% при $Q=2300 \div 2650$ МДж/м².

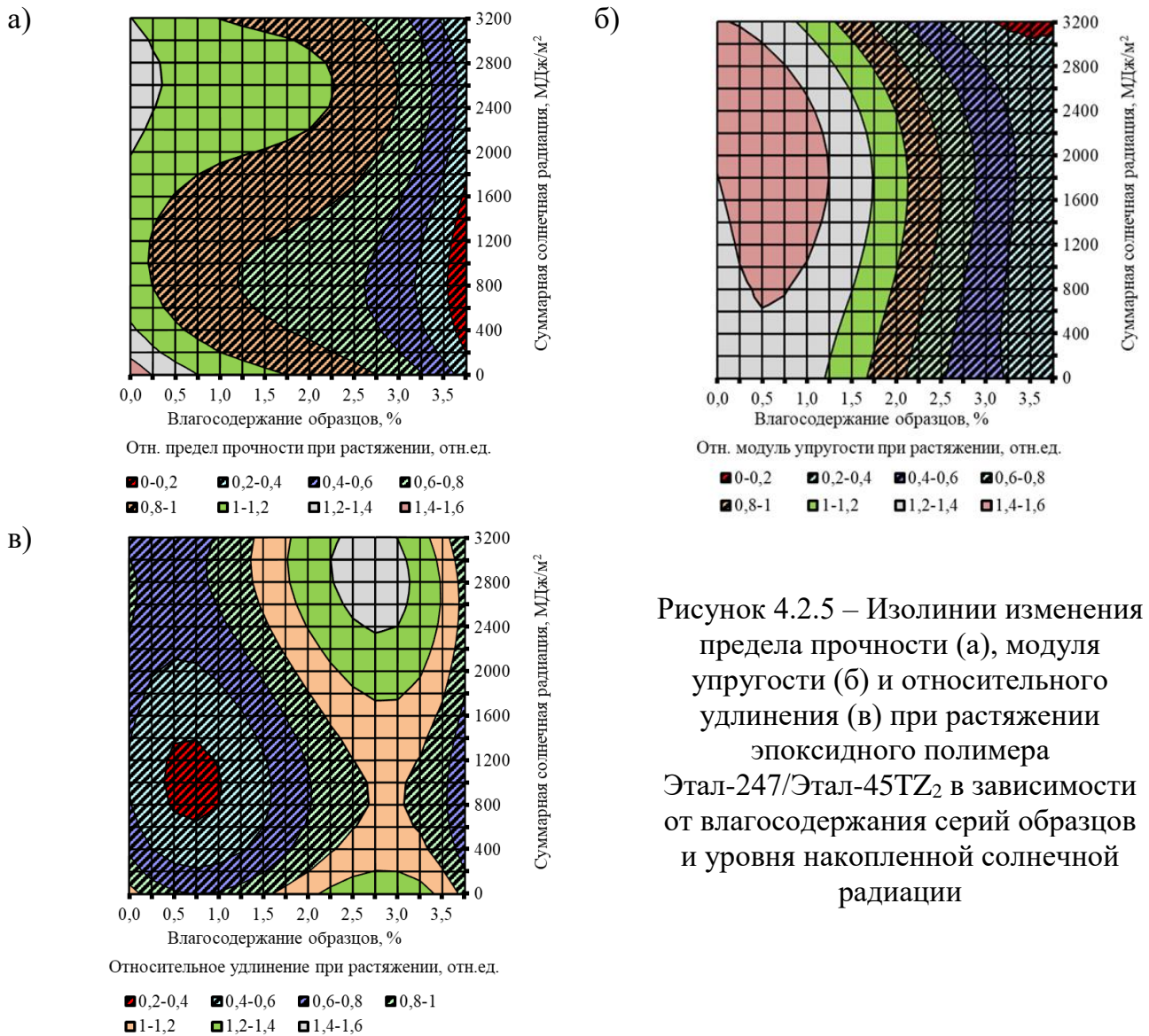


Рисунок 4.2.5 – Изолинии изменения предела прочности (а), модуля упругости (б) и относительного удлинения (в) при растяжении эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации

Как уже отмечалось выше, полимер состава №3 характеризуется наибольшим изменением свойств при повышении концентрации влаги в структуре образцов. В частности, для влагонасыщенных образцов снижение прочности при растяжении в зависимости от уровня накопленной солнечной радиации может достигать $68 \div 95\%$ относительно контрольной серии образцов (рисунок 4.2.5, а).

Судя по изолиниям, представленным на рисунке 4.2.5 (б), повышение влагосодержания выше $1,7 \div 2,1\%$ приводит значительному снижению модуля упругости,

достигающему минимальных значений (363 МПа) при максимальном влагонасыщении (3,79%) и $Q=3200$ МДж/м². При этом удаление из структуры полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ свободной влаги сопровождается охрупчиванием, что наиболее выражено при влагосодержании (в зависимости от уровня накопленной солнечной радиации) менее $0,8 \div 2,0\%$.

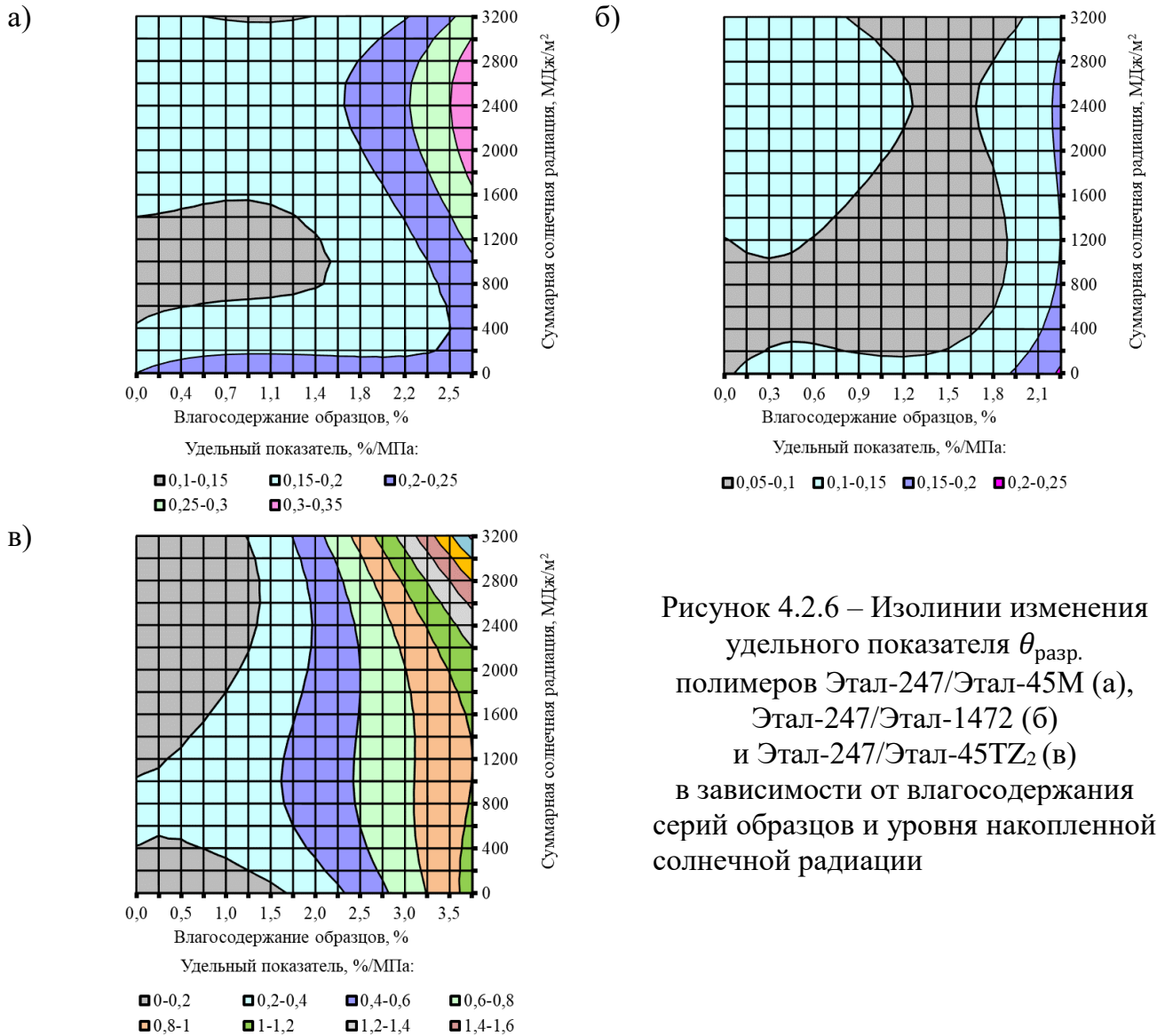


Рисунок 4.2.6 – Изолинии изменения удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$ полимеров Этал-247/Этал-45М (а), Этал-247/Этал-1472 (б) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (в) в зависимости от влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации

Анализ изменения удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$ полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ (рисунок 4.2.6) свидетельствует о значительном влиянии на данный показатель уровня влагосодержания.

Для всех исследуемых составов выявлено повышение данного показателя при приближении уровня влагосодержания к предельным значениям. Наименьшее изменение экспериментальных значений удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$ ($0,080 \div 0,131$

%/МПа) при варьировании влагосодержания образцов от высушенного до влагонасыщенного наблюдается для полимера состава №2 (Этал-247/Этал-1472). При этом данный удельный показатель для серии «влагонасыщенные» достигает уровня 2,092 %/МПа для полимера состава №3 (Этал-247/Этал-45TZ₂), при натурном экспонировании которых накоплен уровень солнечной радиации 3200 МДж/м². По итогам проведенного анализа можно сделать вывод, что в ряде случаев некоторое (зависящее от вида отвердителя, периода натурального экспонирования и др. факторов) содержание сорбированной влаги в структуре полимерной матрицы может выступать в качестве механизма, частично компенсирующего необратимые изменения в структуре полимера. Учитывая возможность неоднозначного характера влияния влагосодержания образцов (как положительного, так и отрицательного) на изменение упруго-прочностных показателей полимерных материалов в процессе натурального климатического старения, дальнейшие исследования также принято проводить как сразу после снятия образцов (серия «без кондиционирования»), а также в граничных влажностных состояниях (серии «высушенные» и «влагонасыщенные»).

Проанализируем корреляционные зависимости между пределом прочности при растяжении исследуемых полимеров в различном влажностном состоянии (с учетом интенсивности воздействия суммарной солнечной радиации) и удельным показателем $\theta_{\text{разр.}}$ (рисунок 4.2.7, а – д).

Выявлены корреляционные зависимости между удельным показателем $\theta_{\text{разр.}}$ и пределом прочности эпоксидных полимеров при растяжении, с высокой степенью достоверности ($R^2 \geq 0,950$) описываемые степенными зависимостями. Установлено, что при совмещении пяти степенных зависимостей, построенных для разных уровней накопленной суммарной солнечной радиации, они могут быть описаны одной моделью (рисунок 4.2.7, е) с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,960$:

$$\theta_{\text{разр.}} = \alpha \cdot \sigma_{\text{раст.}}^{\beta} \quad (4.2.2)$$

где α и β – коэффициенты уравнения, равные, соответственно, 8,237 и -1,092.

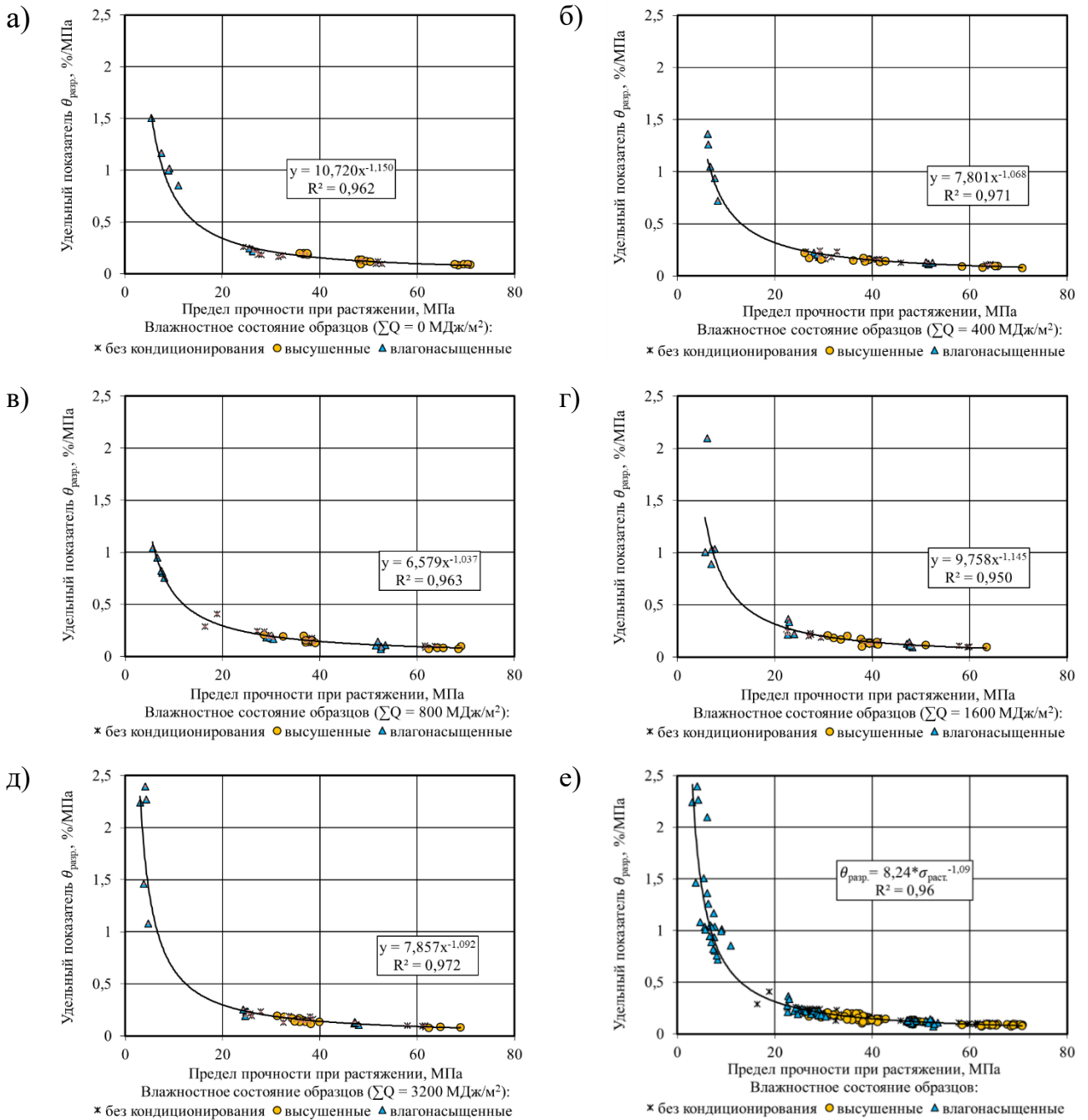


Рисунок 4.2.7 – Корреляционные зависимости между пределом прочности эпоксидных полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г), Этал-247/Этал-45TZ2 (д, е) при растяжении и удельным показателем $\theta_{\text{разр.}}$ в зависимости от накопленной суммарной солнечной радиации: а – 0; б – 400; в – 800; г – 1600; д – 3200; е – 0÷3200 МДж/м²

Возможность описания корреляционной зависимости « $\theta_{\text{разр.}} - \sigma_{\text{разр.}}$ » для различных видов полимеров с учетом их влажностного состояния, в том числе в граничных условиях (высушенное и влагонасыщенное), с помощью одного уравнения (4.2.2) свидетельствует о целесообразности использования удельного показателя

теля $\theta_{\text{разр.}}$ в качестве критерия оценки степени повреждаемости исследуемых полимеров.

4.3. Анализ воздействия циклических механических нагрузок на изменение свойств и кинетику накопления повреждений в структуре полимерной матрицы

После определения комплекса упруго-прочностных показателей эпоксидных полимеров, подверженных натурному климатическому старению, производился расчет уровней и числа циклического нагружения, соответствующих 40, 60 и 80% от разрушающих нагружений, в трех влажностных состояниях. Алгоритм проводимых расчетов представлен в параграфе 2.2. Режимы испытания (число циклов и уровень растягивающих напряжений) полимерных образцов на циклическое воздействие в зависимости от накопленной суммарной солнечной радиации (0, 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м²) и влажностного состояния образцов (серии «без кондиционирования», «высушенное», «влагонасыщенное») приведены в таблицах 4.3.1 – 4.3.3.

Комплексные кривые деформирования, включающие как циклическое воздействие, так и этап нагружения до разрушения полимерных образцов составов №1-3 (Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂) серий «без кондиционирования» (до климатического старения) представлены на рисунках 4.3.1 – 4.3.3 (этап циклического нагружения дополнительно представлен в увеличенном масштабе). Подобные кривые были построены для всех исследуемых образцов каждой серии (не менее 6 образцов для одной экспериментальной точки).

Выбор наиболее представительного образца проводился с учетом наибольшего числа исследуемых показателей, входящих в доверительный интервал при проведении статистической обработки исследуемых упруго-прочностных показателей. Анализ результатов, полученных для серий образцов в высушенном и влагонасыщенном состоянии, будет представлен в параграфе 4.4.

Таблица 4.3.1 – Режимы испытаний полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45М (состав №1)

Уровень накопленной солнечной радиации, МДж/м ²	Влажностное состояние	Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа	Число циклов, шт
0	без кондиционирования	40	10	25
		60	15	10
		80	20	5
	высушенное	40	20	16
		60	25	9
		80	30	5
	влагонасыщенное	40	10	25
		60	15	10
		80	20	5
400	без кондиционирования	40	15	39
		60	25	11
		80	35	5
	высушенное	40	20	16
		60	25	9
		80	30	5
	влагонасыщенное	40	15	19
		60	20	9
		80	25	5
800	без кондиционирования	40	20	14
		60	25	8
		80	30	5
	высушенное	40	20	14
		60	25	8
		80	30	5
	влагонасыщенное	40	15	17
		60	20	9
		80	25	5
1600	без кондиционирования	40	20	14
		60	25	8
		80	30	5
	высушенное	40	20	15
		60	25	8
		80	30	5
	влагонасыщенное	40	10	29
		60	15	11
		80	20	5
3200	без кондиционирования	40	20	13
		60	25	8
		80	30	5
	высушенное	40	20	15
		60	25	9
		80	30	5
	влагонасыщенное	40	10	26
		60	15	10
		80	20	5

Таблица 4.3.2 – Режимы испытаний полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителя Этал-1472 (состав №2)

Уровень накопленной солнечной радиации, МДж/м ²	Влажностное состояние	Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа	Число циклов, шт
0	без кондиционирования	40	20	27
		60	30	11
		80	40	5
	высушенное	40	30	17
		60	40	8
		80	50	5
	влагонасыщенное	40	20	28
		60	30	10
		80	40	5
400	без кондиционирования	40	30	15
		60	40	8
		80	50	5
	высушенное	40	30	15
		60	40	8
		80	50	5
	влагонасыщенное	40	20	29
		60	30	10
		80	40	5
800	без кондиционирования	40	30	18
		60	40	8
		80	50	5
	высушенное	40	30	13
		60	40	7
		80	50	5
	влагонасыщенное	40	20	29
		60	30	10
		80	40	5
1600	без кондиционирования	40	30	15
		60	40	8
		80	50	5
	высушенное	40	30	15
		60	40	8
		80	50	5
	влагонасыщенное	40	20	30
		60	30	10
		80	40	5
3200	без кондиционирования	40	30	15
		60	40	8
		80	50	5
	высушенное	40	30	16
		60	40	8
		80	50	5
	влагонасыщенное	40	20	27
		60	30	11
		80	40	5

Таблица 4.3.3 – Режимы испытаний полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45TZ₂ (состав №3)

Уровень накопленной солнечной радиации, МДж/м ²	Влажностное состояние	Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа	Число циклов, шт
0	без кондиционирования	40	15	20
		60	20	10
		80	25	5
	высушенное	40	20	29
		60	30	11
		80	40	5
	влагонасыщенное	40	6	70
		60	8	30
		80	10	5
400	без кондиционирования	40	15	18
		60	20	9
		80	25	5
	высушенное	40	15	23
		60	20	12
		80	25	5
	влагонасыщенное	40	3	14
		60	4	8
		80	5	5
800	без кондиционирования	40	10	22
		60	15	9
		80	20	5
	высушенное	40	15	18
		60	20	7
		80	25	5
	влагонасыщенное	40	3	21
		60	4	10
		80	5	5
1600	без кондиционирования	40	10	28
		60	15	11
		80	20	5
	высушенное	40	15	16
		60	20	9
		80	25	5
	влагонасыщенное	40	3	19
		60	4	9
		80	5	5
3200	без кондиционирования	40	10	27
		60	15	10
		80	20	5
	высушенное	40	15	18
		60	20	9
		80	25	5
	влагонасыщенное	40	2	13
		60	2,5	8
		80	3	5

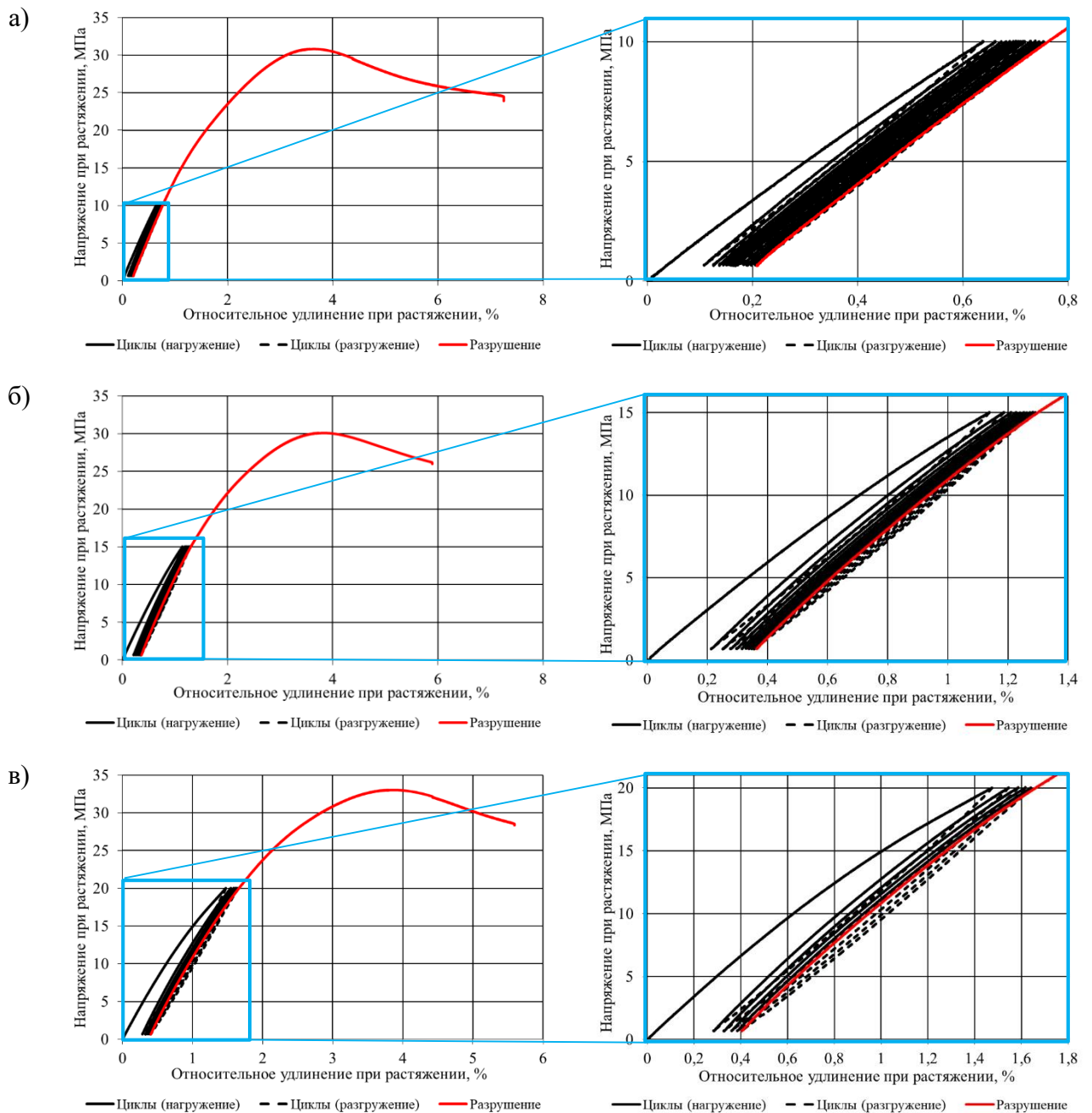


Рисунок 4.3.1 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия без кондиционирования) при циклическом нагружении: а – 10 МПа, 25 циклов; б – 15 МПа, 10 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

Числовые значения изменения упруго-прочностных показателей (относительное удлинение при растяжении, полная и необратимая деформации цикла, модуль упругости при растяжении, потери гистерезиса) на примере полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», до климатического воздействия, 10 МПа, 25 циклов) приведены в таблице 4.3.4.

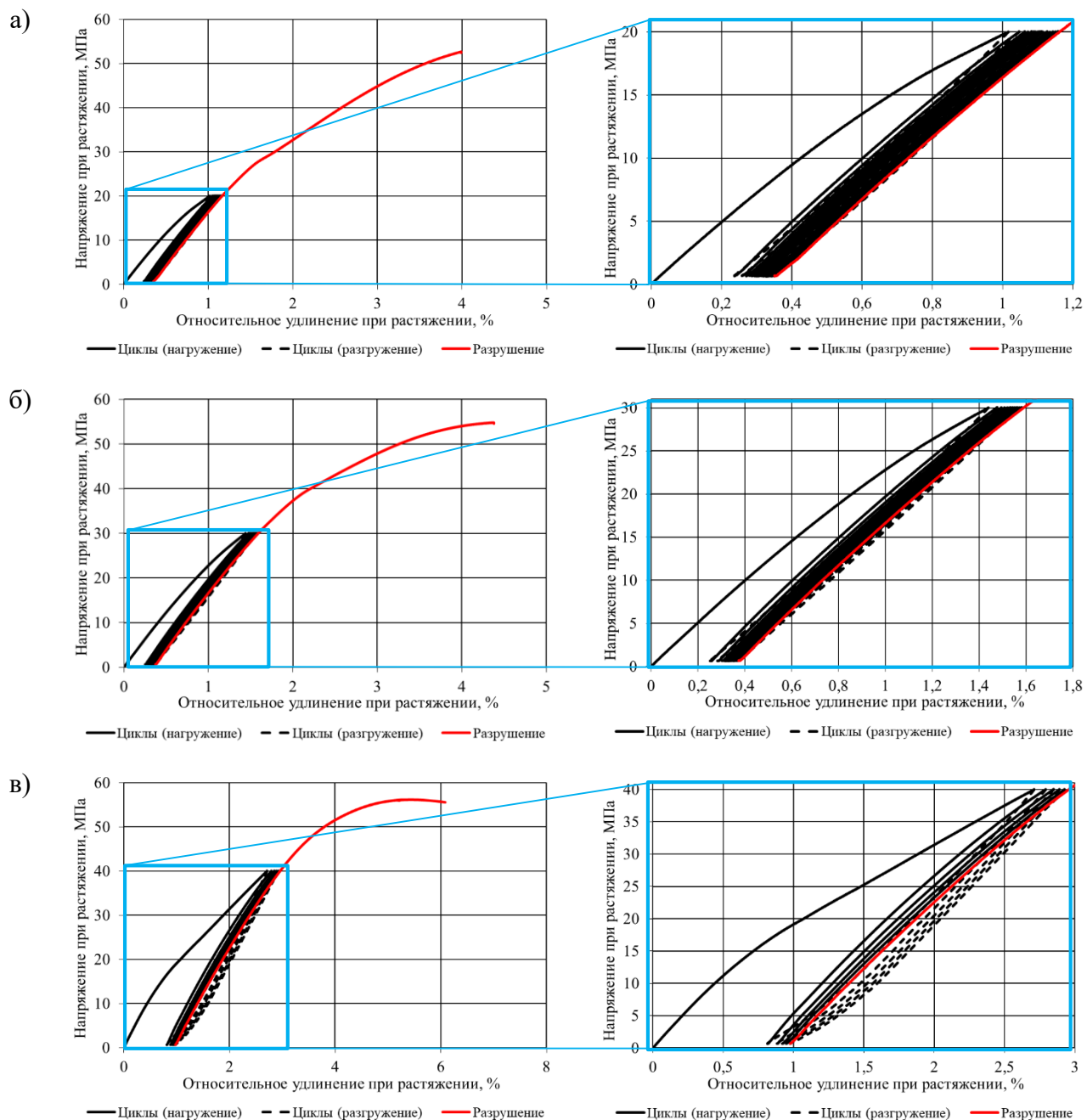


Рисунок 4.3.2 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (без кондиционирования): а – 20 МПа, 27 циклов; б – 30 МПа, 11 циклов; в – 40 МПа, 5 циклов

Обобщенные графические зависимости, сгруппированные по виду полимера, представлены на рисунках 4.3.4 – 4.3.6. Установлено, что циклическое воздействие для всех исследуемых составов сопровождается увеличением максимального относительного удлинения при растяжении, которое включает в себя как обратимую, так и необратимую деформации. При максимальном для циклических испытаний уровне нагружения, близком к 80% от разрушающего (Этал-247/Этал-45М – 20

МПа, Этал-247/Этал-1472 – 40 МПа, Этал-247/Этал-45TZ₂ – 25 МПа), наблюдается увеличение относительного удлинения от первого к пятому циклу, соответственно, на 12, 8 и 34% для составов №1, 2 и 3.

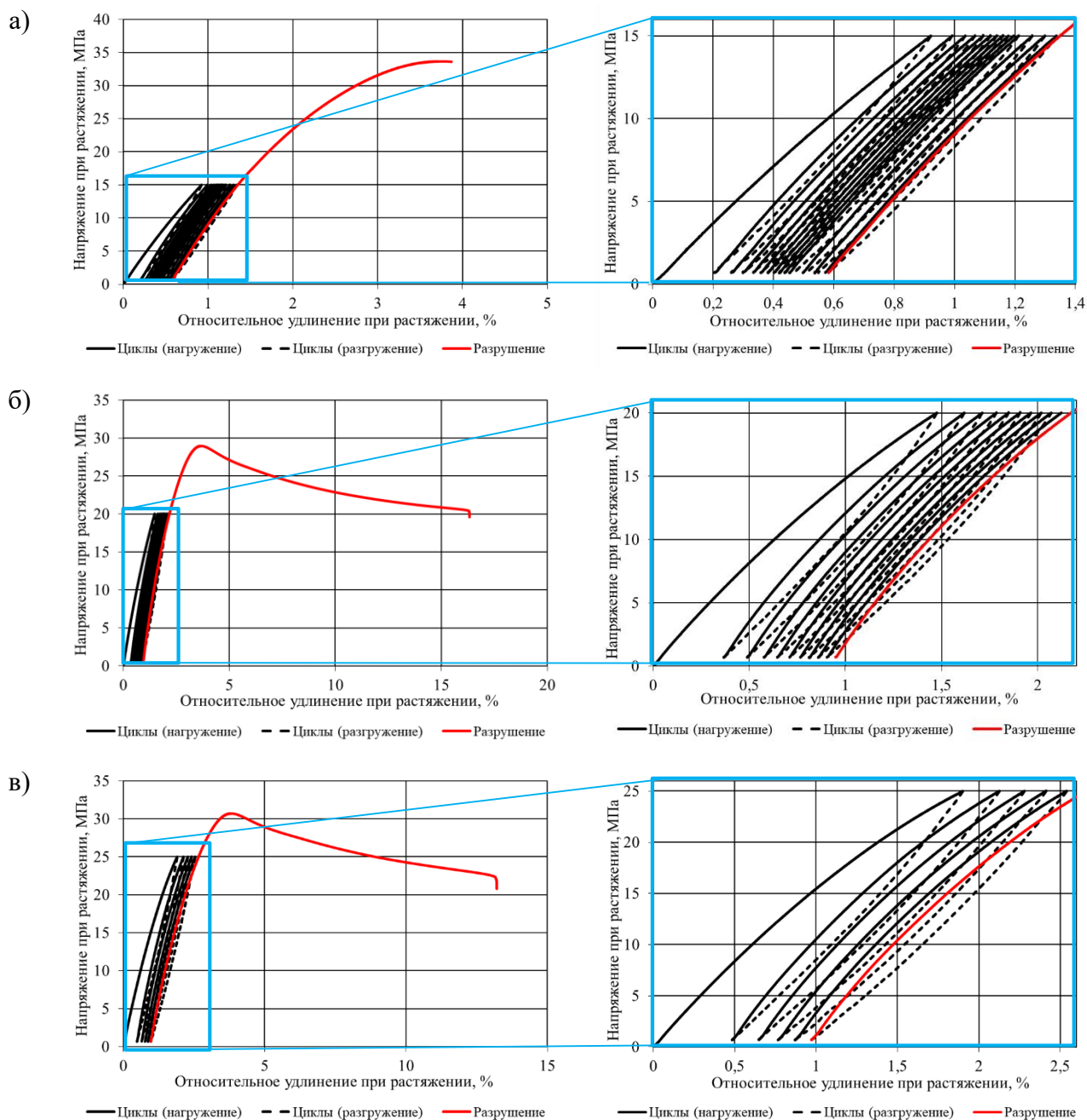


Рисунок 4.3.3 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (без кондиционирования): а – 15 МПа, 20 циклов; б – 20 МПа, 10 циклов; в – 25 МПа, 5 циклов

При этом с увеличением числа циклических воздействий происходит снижение необратимой деформации каждого цикла в 15 (состав №1), 29 (№2) и 5 (№3)

раз (рисунок 4.3.5). Вместе с тем, для составов №1 и 2 снижение необратимой деформации происходит резко (до 0,044 и 0,068% соответственно) уже после первого цикла, а для состава №3 остается на достаточно высоком уровне (0,1%) даже спустя пять циклов деформирования (рисунок 4.3.5 (д, е)).

Таблица 4.3.4 – Изменение упруго-прочностных характеристик полимера Этал-247/Этал-45М (представительный образец), подвергаемого воздействию 25 циклов при 10 МПа нагружения растягивающей нагрузкой

Этап нагружения	Суммарное относительное удлинение, %	Остаточная деформация, %	Деформация цикла, %	Модуль упругости, МПа	Гистерезисные потери, Дж
Цикл 1	0,638	0,108	0,638	1852	0,026
Цикл 2	0,661	0,126	0,553	2014	0,011
Цикл 3	0,673	0,137	0,547	2017	0,009
Цикл 4	0,682	0,145	0,545	2015	0,008
Цикл 5	0,689	0,150	0,545	2006	0,007
Цикл 6	0,696	0,156	0,545	2009	0,007
Цикл 7	0,701	0,159	0,545	1999	0,006
Цикл 8	0,705	0,163	0,546	2005	0,006
Цикл 9	0,710	0,168	0,546	2005	0,006
Цикл 10	0,714	0,171	0,547	1987	0,005
Цикл 11	0,718	0,174	0,547	1977	0,005
Цикл 12	0,722	0,178	0,548	1989	0,005
Цикл 13	0,725	0,182	0,548	2000	0,005
Цикл 14	0,729	0,182	0,546	1968	0,005
Цикл 15	0,732	0,186	0,550	1980	0,005
Цикл 16	0,734	0,189	0,547	1969	0,004
Цикл 17	0,738	0,191	0,549	1952	0,004
Цикл 18	0,740	0,194	0,549	1994	0,004
Цикл 19	0,744	0,197	0,550	1981	0,004
Цикл 20	0,745	0,198	0,548	1962	0,004
Цикл 21	0,749	0,201	0,551	1985	0,004
Цикл 22	0,752	0,204	0,551	1962	0,004
Цикл 23	0,754	0,205	0,550	1948	0,004
Цикл 24	0,755	0,207	0,550	1960	0,004
Цикл 25	0,759	0,208	0,552	1962	0,004
Разрушение	3,57	–	3,37	1949	–

При уменьшении уровня циклического нагружения до 60 и 40% от разрушающей нагрузки полная необратимая деформация после первого цикла относительно подобного параметра для 80%-ого уровня снижается на: 24 и 62% для состава №1; 69 и 71% – №2; 24 и 58% – №3. Для составов №1 и 3 наблюдается близкая к прямой зависимость изменения исследуемого показателя от уровня циклического нагружения, варьирующегося в интервалах 10÷20 МПа (рисунок 4.3.5 (а, б)) и 15÷25 МПа

(рисунок 4.3.5 (д, е)).

Для полимера, отверждаемого Этал-1472, увеличение уровня напряжений в интервале от 20 до 30 МПа (соответственно, 40 и 60% от разрушающего) практически не оказывает влияния на уровень необратимых деформаций. При этом дальнейшее повышение уровня нагружения до 40 МПа (80% от разрушающего) приводит к увеличению данного показателя в 3,2 раза.

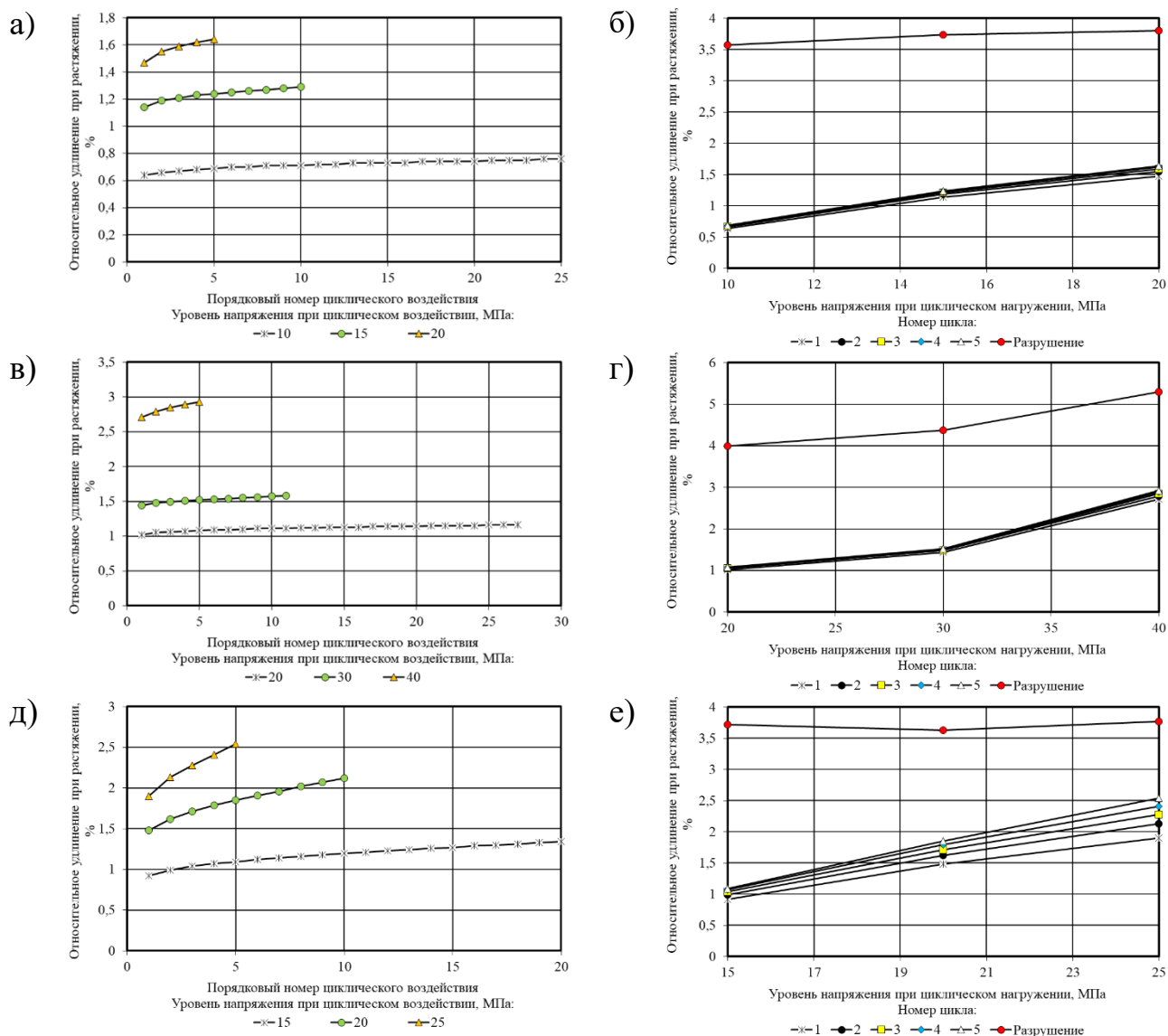


Рисунок 4.3.4 – Изменение относительного удлинения при растяжении эпоксидных полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45Т₂ (д, е) в зависимости от порядкового номера циклов нагружения (а, в, д) и уровня напряжений для первых 5 циклов и этапа разрушения (б, г, е)

Для всех исследуемых составов и уровней циклического нагружения переход от первого цикла ко второму сопровождается значительным повышением модуля

упругости с последующим варьированием данного показателя в достаточно узких интервалах (таблица 4.3.4). Данное явление может быть объяснено перестройкой макромолекул в структуре полимерных материалов после снятия нагрузки, приложенной впервые, способствующей увеличению жесткости материала.

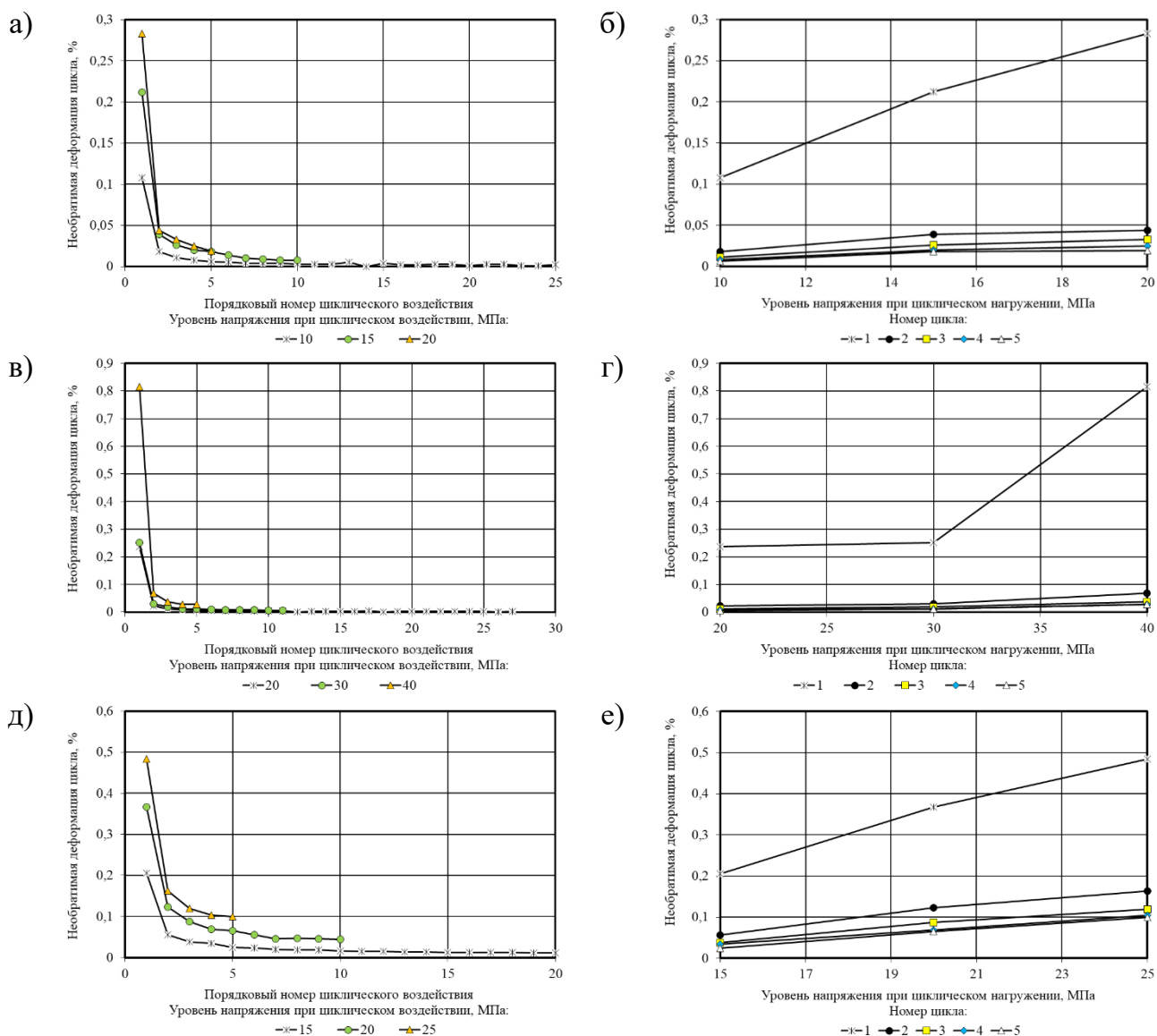


Рисунок 4.3.5 – Изменение необратимой деформации при растяжении эпоксидных полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (д, е) в зависимости от порядкового номера циклов нагружения (а, в, д) и уровня напряжений для первых 5 циклов и этапа разрушения (б, г, е)

Исключение составляет полимер Этал-247/Этал-1472, подвергнутый циклическому воздействию на уровне 40 МПа (80% от разрушающего). Для образцов данного состава наблюдается монотонное снижение модуля упругости с увеличением номера (от 2 до 5) циклического воздействия до значений, меньших аналогичного

показателя для первого цикла. Очевидно, что в данном случае с увеличением числа циклов нагружения происходит образование микротрещин и дефектов, приводящих к снижению упруго-прочностных показателей исследуемых полимеров. Как показал анализ рисунка 4.3.6, с увеличением числа циклов наблюдается снижение значений гистерезисных потерь для всех исследуемых составов.

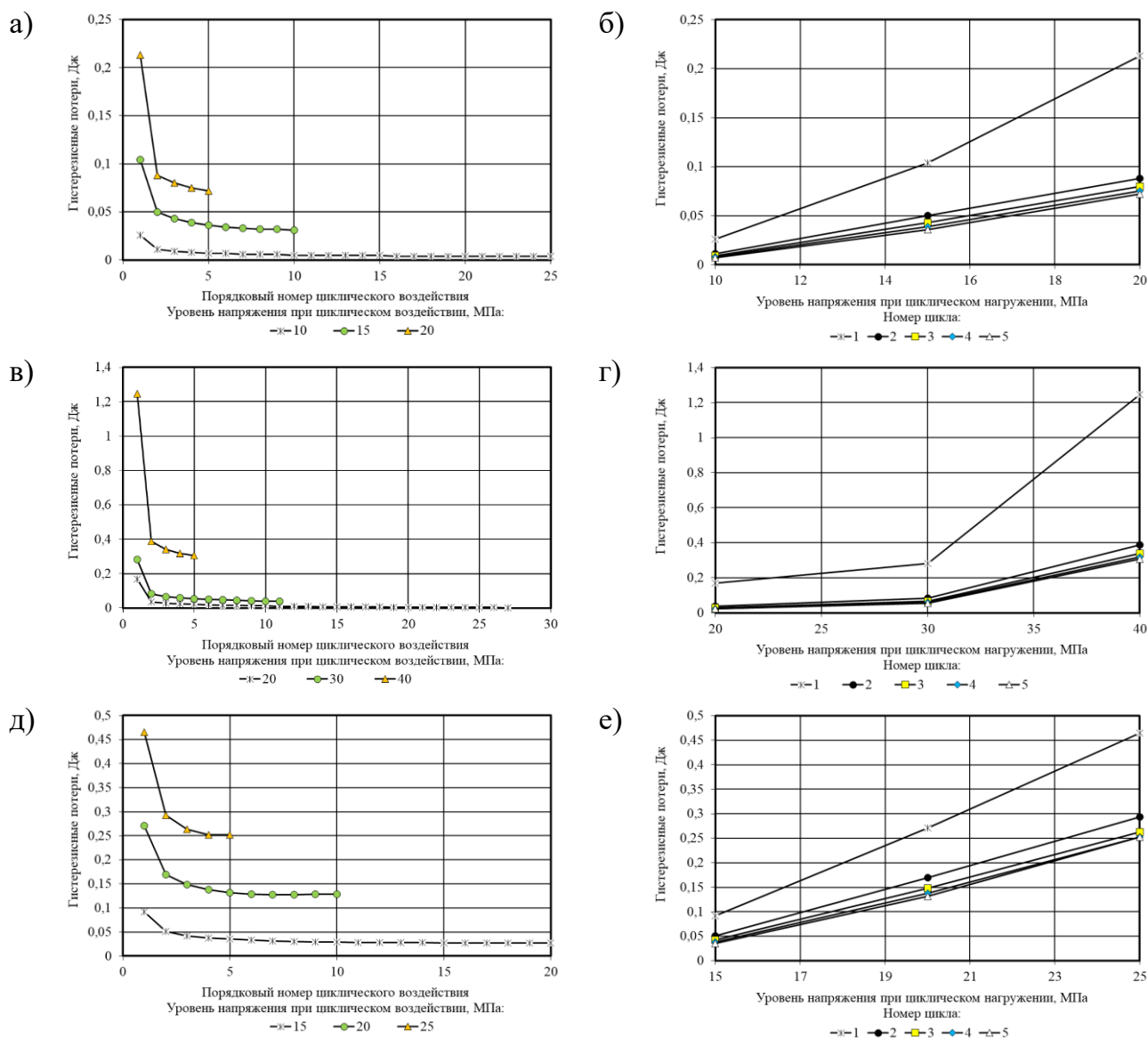


Рисунок 4.3.6 – Изменение гистерезисных потерь при растяжении эпоксидных полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (д, е) в зависимости от порядкового номера циклов нагружения (а) и уровня напряжений для первых 5 циклов и этапа разрушения (б)

Наибольшие по абсолютным значениям гистерезисные потери зафиксированы для состава №2 (рисунок 4.3.6 (в, г)). При этом, если для уровней нагружения 20 и 30 МПа наблюдается их значительное снижение (на 70-80 %) уже ко второму циклу

нагружения с дальнейшим уменьшением практически до нулевых значений, то для уровня нагружения 40 МПа после резкого падения гистерезисных потерь (с 1,245 до 0,387 Дж) ко второму циклу, уровень гистерезисных потерь вплоть по пятый цикл остается достаточно высоким (0,387-0,307 Дж), сопоставимым (или даже превышающим) с гистерезисными потерями для первого цикла нагружения при 20 и 30 МПа (рисунок 4.3.6, в).

Гистерезисные потери при циклическом нагружении в зависимости от уровня напряжений для составов №1 (10÷20 МПа) и 3 (15÷25 МПа) достаточно хорошо описываются линейными зависимостями (рисунок 4.3.6 (б, е)). При этом повышение уровня прикладываемых напряжений при растяжении на образцы состава Этал-247/Этал-1472 (№2) до уровня 40 МПа (80% от разрушающей) приводят к резкому (до 4,4 раз) повышению гистерезисных потерь (рисунок 4.3.6 (г)).

Числовые значения предела прочности и относительного удлинения при растяжении (средние после статистической обработки) исследуемых полимеров представлены в таблице 4.3.5. По результатам проведенных исследований установлено, что наибольшим пределом прочности (52,1 МПа) и относительным удлинением (3,8 %) при растяжении в исходном состоянии (серия «без кондиционирования») обладает полимер, отверждаемый Этал-1472.

Для всех уровней малоциклового нагружения наблюдается повышение прочностных показателей исследуемых эпоксидных полимеров при растяжении (таблица 4.3.5), варьирующееся от 2,3 до 25,4% от исходного показателя и увеличение относительного удлинения при растяжении на 9,1÷28,9%. Наибольший прирост предела прочности при растяжении после циклического нагружения (10÷20 МПа), достигающий 13,6÷25,4%, зафиксирован для полимера Этал-247/Этал-45М, относительного удлинения (13,1÷28,9%) – для Этал-247/Этал-1472.

Числовые значения работоспособных (N_i) и дефектных ($N_{def.i}$) элементов структуры в зависимости от этапа испытания полимеров рассчитывались согласно разработанной методики, представленной в главе 3. Значения N_i , $N_{def.i}$ и накопленной частоты отказа отдельно для каждого этапа циклического воздействия (ω_i)

и этапа разрушения ($\omega_{\text{разр.}}$) приведены соответственно для полимеров, получаемых на основе эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемой Этал-45М, Этал-1472, Этал-45TZ₂, в таблицах 4.3.6 – 4.3.8.

Таблица 4.3.5 – Изменение исследуемых характеристик полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂ (серии «без кондиционирования») под действием растягивающего циклического нагружения (уровни 40, 60 и 80% от разрушающей)

Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа (число циклов, шт.)	Предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{раст.}}$ МПа (%)	Относительное удлинение при растяжении $\epsilon_{\text{раст.}}$, % (%)
Этал-247/Этал-45М			
0	-	26,4	3,2
40	10 (25)	31,1 (17,8)	3,6 (12,5)
60	15 (10)	30,0 (13,60)	3,7 (15,6)
80	20 (5)	33,1 (25,4)	3,8 (18,8)
Этал-247/Этал-1472			
0	-	52,1	3,8
40	20 (27)	53,6 (2,9)	4,4 (15,8)
60	30 (11)	55,2 (6,0)	4,3 (13,1)
80	40 (5)	55,8 (7,1)	4,9 (28,9)
Этал-247/Этал-45TZ ₂			
0	-	29,9	3,3
40	15 (20)	35,3 (18,1)	3,8 (15,2)
60	20 (10)	30,6 (2,3)	3,6 (9,1)
80	25 (5)	31,6 (5,7)	3,8 (15,2)

* в скобках приведены относительные значения по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов без циклического воздействия

Установлено (таблицы 4.3.6 – 4.3.8), что число накопленных отказов ω_i , рассчитанных для каждого этапа циклического воздействия, повышается с увеличением уровня прикладываемой растягивающей нагрузки для всех исследуемых составов. В целом, в зависимости от уровня прикладываемых напряжений, наблюдается варьирование показателей ω_i для состава №1 в интервале от 0,63 до 2,12%; №2 – 0,65÷2,96; №3 – 0,71÷3,49%. Этап «разрушение» характеризуется значительным повышением числа накопленных отказов, достигающим уровней 6,31% (состав №1), 5,85% (№2) и 5,88% (№3).

Установлено, что процесс накопления повреждений в процессе циклического воздействия с высокой долей достоверности ($R^2 > 0,994$) описывается линейной зависимостью

$$y = kx + b. \quad (4.3.1)$$

Уравнения аппроксимации приведены в таблице 4.3.9.

Таблица 4.3.6 – Изменение числовых значений работоспособных (N_i) и дефектных ($N_{def.i}$) элементов структуры, накопленной частоты отказов в зависимости от этапа испытания (ω_i и $\omega_{разр.}$) и суммарное число отказов (ω) эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М

Этап нагружения	10 МПа (25 циклов)			15 МПа (10 циклов)			20 МПа (5 циклов)		
	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Цикл 1	2164	172	1,11	3887	278	2,05	5047	261	2,05
Цикл 2	1872	124	0,80	3326	245	1,80	4314	271	2,12
Цикл 3	1850	103	0,67	3270	134	0,99	4305	158	1,24
Цикл 4	1846	98	0,63	3240	170	1,25	4298	237	1,86
Цикл 5	1842	152	0,98	3218	210	1,55	4293	178	1,40
Цикл 6	1843	163	1,05	3198	252	1,85	–	–	–
Цикл 7	1841	127	0,82	3184	197	1,45	–	–	–
Цикл 8	1845	140	0,90	3186	268	1,97	–	–	–
Цикл 9	1847	160	1,03	3189	135	0,99	–	–	–
Цикл 10	1850	196	1,27	3192	189	1,39	–	–	–
Цикл 11	1858	154	1,00	–	–	–	–	–	–
Цикл 12	1851	161	1,04	–	–	–	–	–	–
Цикл 13	1851	179	1,16	–	–	–	–	–	–
Цикл 14	1846	163	1,05	–	–	–	–	–	–
Цикл 15	1857	130	0,84	–	–	–	–	–	–
Цикл 16	1850	126	0,81	–	–	–	–	–	–
Цикл 17	1854	172	1,11	–	–	–	–	–	–
Цикл 18	1864	186	1,20	–	–	–	–	–	–
Цикл 19	1865	173	1,12	–	–	–	–	–	–
Цикл 20	1860	164	1,06	–	–	–	–	–	–
Цикл 21	1861	166	1,07	–	–	–	–	–	–
Цикл 22	1865	235	1,52	–	–	–	–	–	–
Цикл 23	1857	112	0,72	–	–	–	–	–	–
Цикл 24	1857	158	1,02	–	–	–	–	–	–
Цикл 25	1867	238	1,54	–	–	–	–	–	–
Разрушение	11522	727	4,70 (6,31*)	11512	597	4,39 (5,19*)	11654	571	4,48 (4,90*)
Всего			30,24			19,68			13,14

* числовые значения накопленных отказов $\omega'_{разр.}$, рассчитанных отдельно для этапа разрушения.

Повышение уровня прикладываемой нагрузки в ходе циклического деформирования приводит к увеличению интенсивности накопления дефектов в структуре полимера. Так, коэффициент k при увеличении нагрузки с 40 до 80% возрастает в

1,6 раз для состава №1, в 2,6 раз – для №2 и 2,9 раз – для №3. Интенсивность накопления дефектов так же зависит от структуры материала. В частности, для одинакового уровня растягивающих напряжений 20 МПа корреляционная прямая накопления дефектов для состава №1 имеет коэффициент $k_1 = 1,63$, для составов №2 и №3 соответственно $k_2 = 0,91$ и $k_3 = 2,09$ (таблица 4.3.9).

Таблица 4.3.7 – Изменение числовых значений работоспособных (N_i) и дефектных ($N_{def.i}$) элементов структуры, накопленной частоты отказов в зависимости от этапа испытания (ω_i и $\omega_{разр.}$) и суммарное число отказов (ω) эпоксидного полимера Этал-247/Этал-1472

Этап нагружения	20 МПа (27 циклов)			30 МПа (11 циклов)			40 МПа (5 циклов)		
	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Цикл 1	3467	219	1,31	4925	292	1,75	9312	500	2,96
Цикл 2	2757	162	0,97	4185	209	1,25	6787	346	2,05
Цикл 3	2736	141	0,84	4142	326	1,96	6744	418	2,47
Цикл 4	2730	180	1,08	4127	232	1,39	6757	419	2,48
Цикл 5	2734	184	1,10	4123	308	1,85	6790	419	2,48
Цикл 6	2731	151	0,90	4129	251	1,51	–	–	–
Цикл 7	2726	190	1,14	4127	265	1,59	–	–	–
Цикл 8	2737	156	0,93	4137	238	1,43	–	–	–
Цикл 9	2735	113	0,68	4138	251	1,51	–	–	–
Цикл 10	2738	140	0,84	4137	270	1,62	–	–	–
Цикл 11	2736	108	0,65	4150	270	1,62	–	–	–
Цикл 12	2737	191	1,14	–	–	–	–	–	–
Цикл 13	2747	186	1,11	–	–	–	–	–	–
Цикл 14	2748	183	1,09	–	–	–	–	–	–
Цикл 15	2744	120	0,72	–	–	–	–	–	–
Цикл 16	2748	157	0,94	–	–	–	–	–	–
Цикл 17	2748	133	0,79	–	–	–	–	–	–
Цикл 18	2741	128	0,76	–	–	–	–	–	–
Цикл 19	2746	179	1,07	–	–	–	–	–	–
Цикл 20	2754	123	0,73	–	–	–	–	–	–
Цикл 21	2755	180	1,08	–	–	–	–	–	–
Цикл 22	2757	138	0,82	–	–	–	–	–	–
Цикл 23	2753	134	0,80	–	–	–	–	–	–
Цикл 24	2756	168	1,00	–	–	–	–	–	–
Цикл 25	2756	169	1,01	–	–	–	–	–	–
Цикл 26	2757	155	0,93	–	–	–	–	–	–
Цикл 27	2770	150	0,90	–	–	–	–	–	–
Разрушение	12501	688	4,11 (5,50*)	13760	765	4,59 (5,56*)	14811	867	5,13 (5,85*)
Всего			29,43			22,05			17,55

* числовые значения накопленных отказов $\omega'_{разр.}$, рассчитанных отдельно для этапа разрушения.

Таблица 4.3.8 – Изменение числовых значений работоспособных (N_i) и дефектных ($N_{def.i}$) элементов структуры, накопленной частоты отказов в зависимости от этапа испытания (ω_i и $\omega_{разр.}$) и суммарное число отказов (ω) эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45TZ₂

Этап нагружения	15 МПа (20 циклов)			20 МПа (10 циклов)			25 МПа (5 циклов)		
	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %	N_i , шт	$N_{def.i}$, шт	ω_i , %
Цикл 1	3144	145	1,08	5050	219	1,90	6519	393	3,49
Цикл 2	2677	132	0,98	4274	214	1,86	5625	332	2,95
Цикл 3	2633	124	0,92	4176	245	2,13	5593	299	2,66
Цикл 4	2618	141	1,05	4129	278	2,42	5644	366	3,25
Цикл 5	2588	122	0,91	4110	223	1,94	5723	288	2,56
Цикл 6	2586	117	0,87	4098	219	1,90	–	–	–
Цикл 7	2577	166	1,23	4099	244	2,12	–	–	–
Цикл 8	2577	150	1,11	4123	234	2,03	–	–	–
Цикл 9	2579	126	0,93	4145	274	2,38	–	–	–
Цикл 10	2576	163	1,21	4165	219	1,90	–	–	–
Цикл 11	2585	96	0,71	–	–	–	–	–	–
Цикл 12	2586	148	1,10	–	–	–	–	–	–
Цикл 13	2587	117	0,87	–	–	–	–	–	–
Цикл 14	2581	125	0,93	–	–	–	–	–	–
Цикл 15	2589	110	0,82	–	–	–	–	–	–
Цикл 16	2593	147	1,09	–	–	–	–	–	–
Цикл 17	2597	134	0,99	–	–	–	–	–	–
Цикл 18	2597	130	0,96	–	–	–	–	–	–
Цикл 19	2598	183	1,36	–	–	–	–	–	–
Цикл 20	2600	152	1,13	–	–	–	–	–	–
Разрушение	10748	463	3,44 (4,31*)	9135	468	4,07 (5,12*)	9582	563	5,00 (5,88*)
Всего			23,68			24,66			19,90

* числовые значения накопленных отказов $\omega'_{разр.}$, рассчитанных отдельно для этапа разрушения.

Таблица 4.3.9 – Аппроксимирующие уравнения и коэффициенты корреляции (R^2) кинетики накопления отказов в структуре эпоксидных полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ (серии «без кондиционирования») под действием растягивающих циклических нагрузок (уровни 40, 60 и 80% от разрушающей)

Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа (число циклов, шт)	Аппроксимирующее уравнение	Коэффициент корреляции, R^2
Этал-247/Этал-45М			
40	10 (25)	$y = 1,03x - 0,809$	0,998
60	15 (10)	$y = 1,49x + 0,485$	0,997
80	20 (5)	$y = 1,63x + 0,612$	0,994
Этал-247/Этал-1472			
40	20 (27)	$y = 0,91x + 0,627$	0,999
60	30 (11)	$y = 1,58x + 0,126$	0,999
80	40 (5)	$y = 2,39x + 0,394$	0,999
Этал-247/Этал-45TZ ₂			
40	15 (20)	$y = 0,99x + 0,037$	0,999
60	20 (10)	$y = 2,09x - 0,271$	0,999
80	25 (5)	$y = 2,87x + 0,635$	0,999

Числовые значения средних значений основных исследуемых кинетических характеристик эпоксидных полимеров представлены в таблице 4.3.10.

Таблица 4.3.10 – Изменение исследуемых кинетических характеристик полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ2 (серии «без кондиционирования») под действием растягивающих циклических нагрузок (уровни 40, 60 и 80% от разрушающей)

Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа (число циклов, шт)	$\sum_{i=1}^n \omega_i$	$\sum_{i=1}^n \omega_i + \omega_{\text{разр.}}$	$\sum_{i=1}^5 \omega_i$	$\theta_{\text{разр.}}$, %/МПа	θ , %/МПа
Этал-247/Этал-45М						
0	-	-	5,8	-	0,22	0,22
40	10 (25)	25,5	30,5	4,5	0,16	0,98
60	15 (10)	14,3	19,3	7,3	0,17	0,64
80	20 (5)	10,6	16,1	10,6	0,16	0,48
Этал-247/Этал-1472						
0	-	-	5,4	-	0,10	0,10
40	20 (27)	24,6	29,2	4,8	0,09	0,55
60	30 (11)	18,0	22,8	8,2	0,09	0,41
80	40 (5)	12,4	17,8	12,4	0,10	0,32
Этал-247/Этал-45TZ ₂						
0	-	-	5,3	-	0,18	0,18
40	15 (20)	21,7	25,9	5,5	0,12	0,75
60	20 (10)	19,2	23,8	9,8	0,15	0,79
80	25 (5)	13,5	18,4	13,5	0,16	0,58

Кривые накопления повреждений в структуре эпоксидных полимеров под действием циклических растягивающих напряжений, составляющих 40, 60 и 80% от разрушающего воздействия, представлены на рисунках 4.3.7 – 4.3.9.

Расчет производился с помощью программного комплекса [174], позволяющего автоматизировать процесс выявления координат «критических» точек, определяемых по изменению индекса фрактальности кривых деформирования, характеризующих кинетику накопления повреждений в структуре композитов при воздействии циклических нагрузок с последующим разрушением образца (этап «разрушение»). Представленные графические зависимости позволяют наглядно проследить процесс накопления частоты отказов в ходе деформирования полимеров, подвергаемых воздействию циклических нагрузок заданной интенсивности, а также последующего нагружения образцов до достижения ими предельных напряжений.

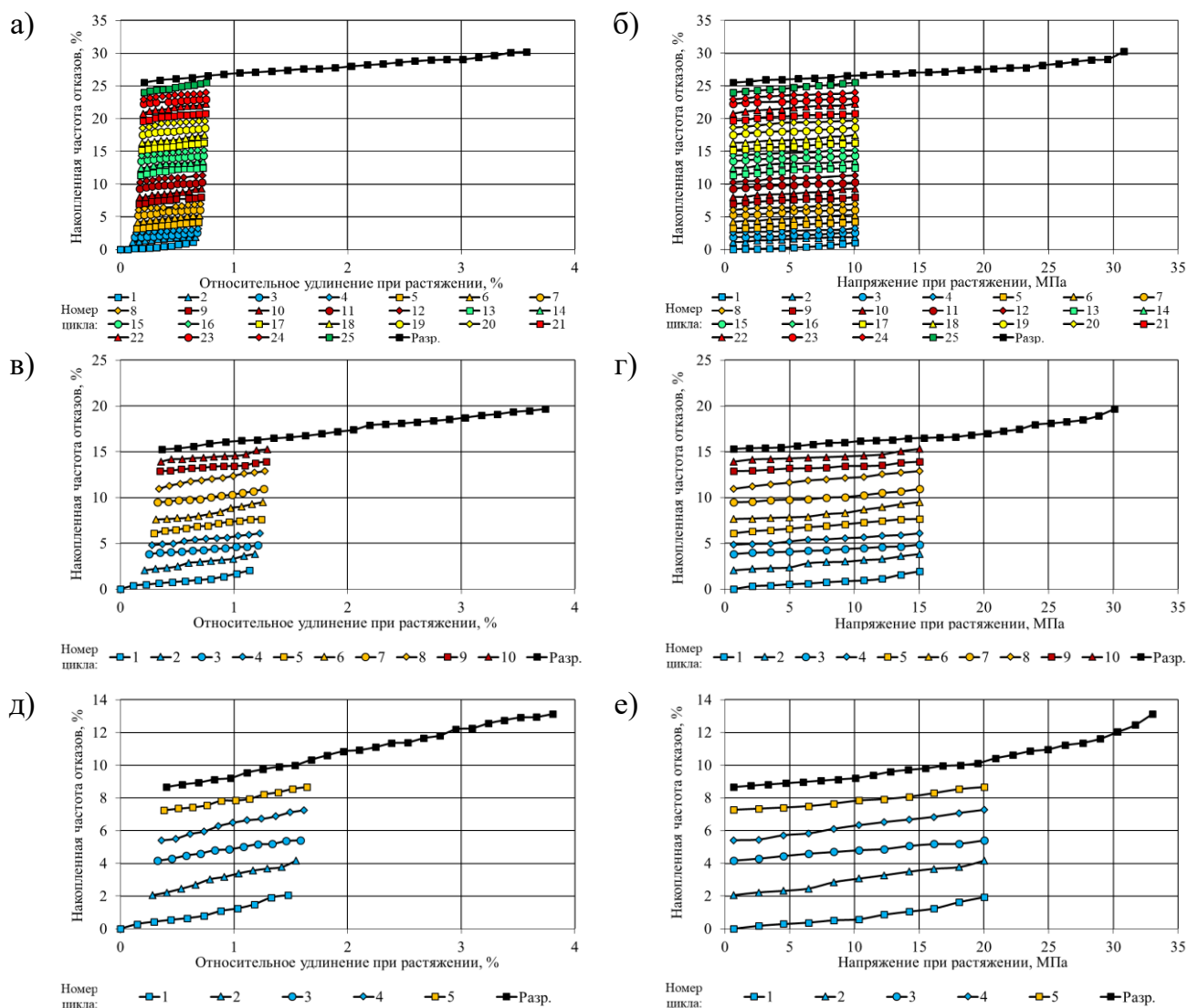


Рисунок 4.3.7 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45М (без кондиционирования) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е):
 а, б – 10 МПа, 25 циклов; в, г – 15 МПа, 10 циклов; д, е – 20 МПа, 5 циклов

Выявлено (таблица 4.3.10), что с увеличением уровня прикладываемого растягивающего напряжения (и, как следствие, снижением числа циклов нагружения для обеспечения эквивалентности реализуемой работы нагружения) наблюдается, в целом, снижение числа накопленных повреждений, достижение которых приводит к разрушению образцов, наиболее ярко выраженное для полимеров Этал-247/Этал-45М и Этал-247/Этал-1472.

Учитывая, что воздействие нагрузки, соответствующей 80% от разрушающей, проводилось во всех случаях при 5 циклах нагружения, также было изучено влияние данного числа циклов и при других уровнях нагрузок (таблица 4.3.10).

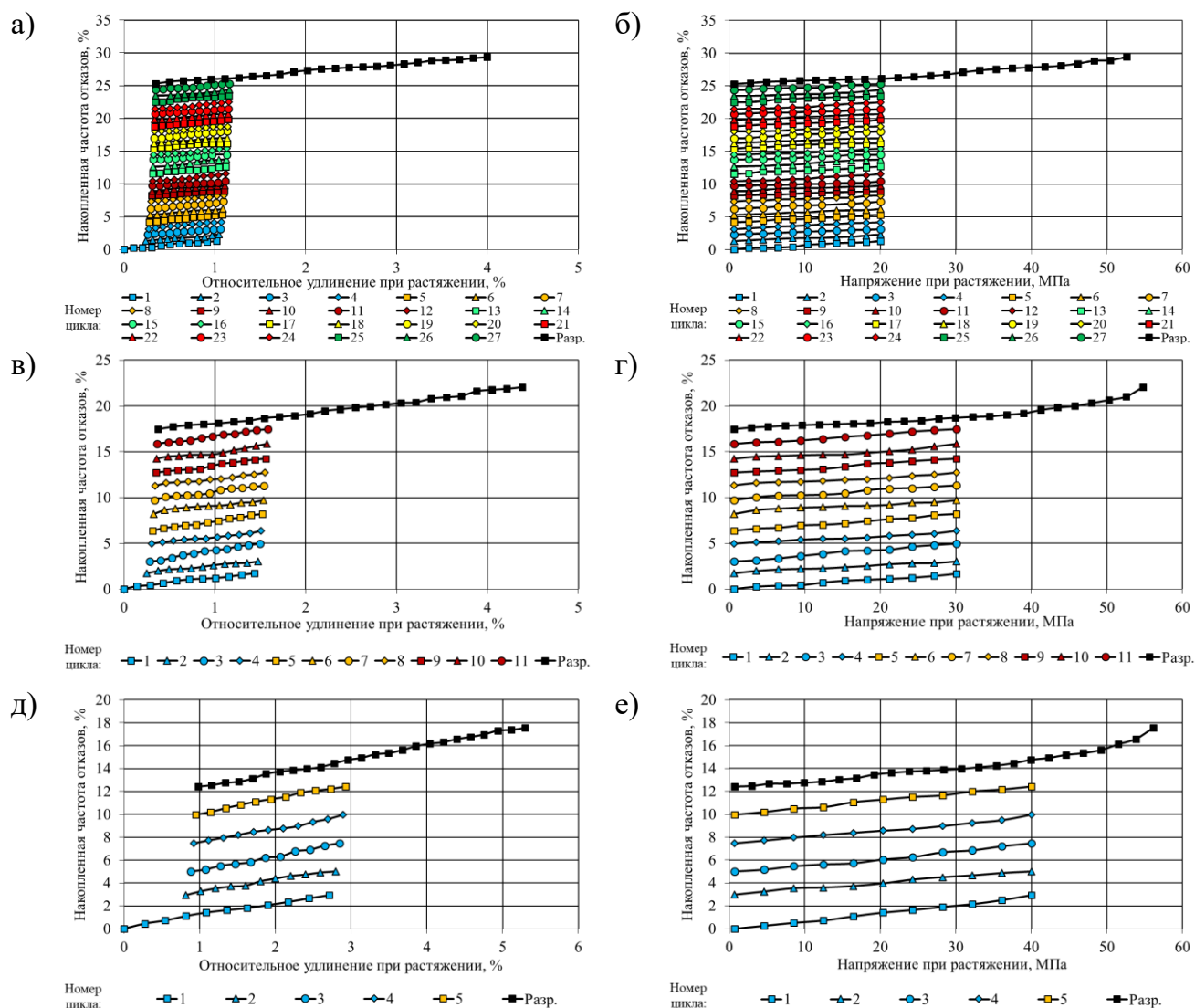


Рисунок 4.3.8 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-1472 (без кондиционирования) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 20 МПа, 27 циклов; в, г – 30 МПа, 11 циклов; д, е – 40 МПа, 5 циклов

Установлено (рисунок 4.3.10), что интенсивность накопления отказов в зависимости от уровня прикладываемых циклических напряжений существенно меняется для разных видов эпоксидных полимеров.

Наименьший угол наклона линейных зависимостей

$$\omega_{5ц} = \beta \cdot \sigma_{цикл.} + \alpha, \quad (4.3.2)$$

описывающих изменение $\sum_{i=1}^5 \omega_i$ от уровня прикладываемого циклического нагружения, наблюдается для полимера Этал-247/Этал-1472 ($\beta=0,38$); наибольший – для Этал-247/Этал-45TZ2 ($\beta=0,80$). Из представленных зависимостей можно сле-

лать однозначный вывод о способности различных видов полимеров сопротивляться воздействию циклических нагрузений различной интенсивности, что важно при проведении подобных исследований.

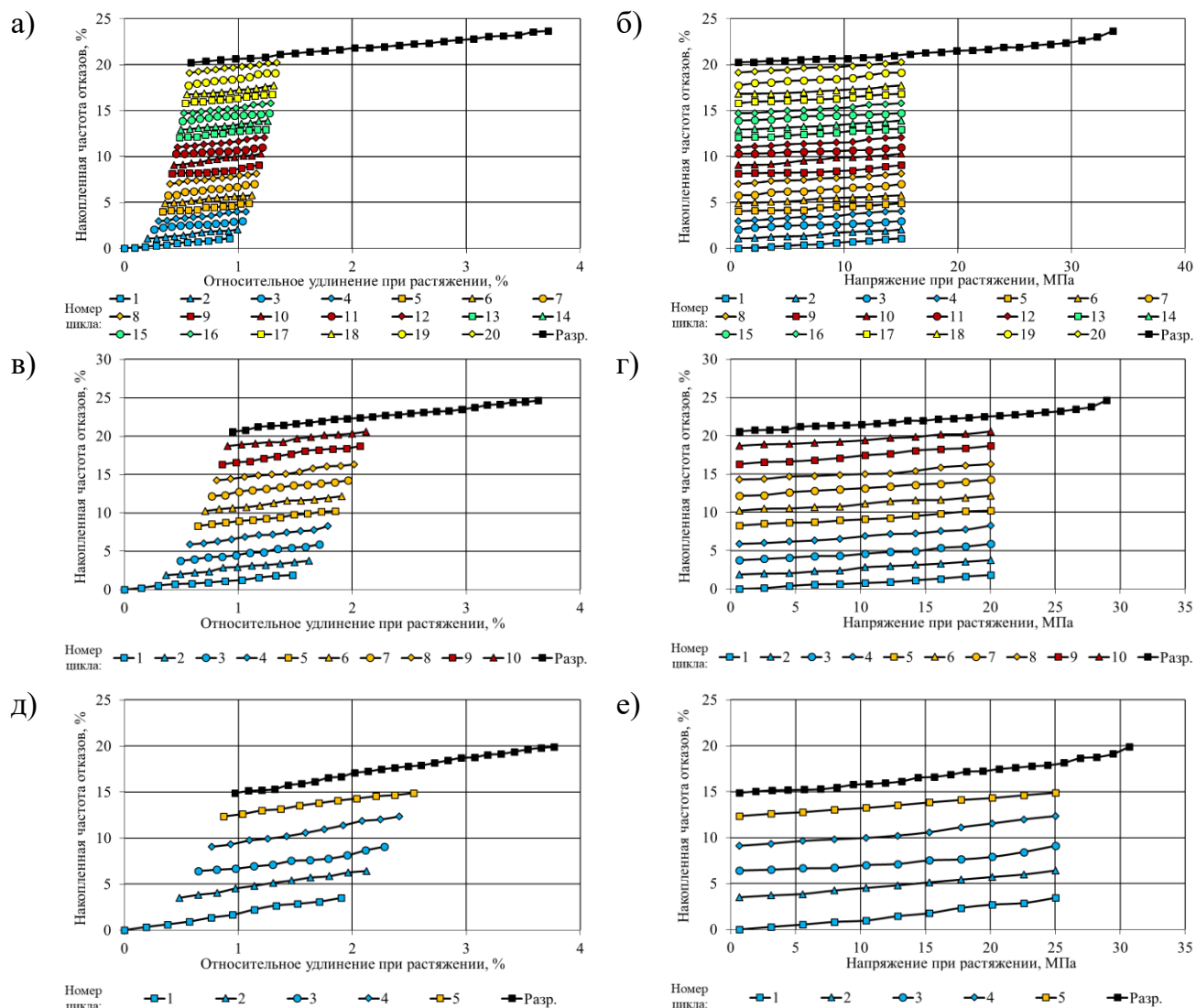


Рисунок 4.3.9 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45TZ2 (без кондиционирования) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е):
а, б – 15 МПа, 20 циклов; в, г – 20 МПа, 10 циклов; д, е – 25 МПа, 5 циклов

На основе предложенного подхода к расчету поэтапного накопления повреждений в процессе циклического воздействия возможно не только определить суммарное количество отказов, приводящих к разрушению образцов, а также проследить кинетику их накопления в зависимости от уровня прикладываемых напряжений и относительных деформаций при растяжении.

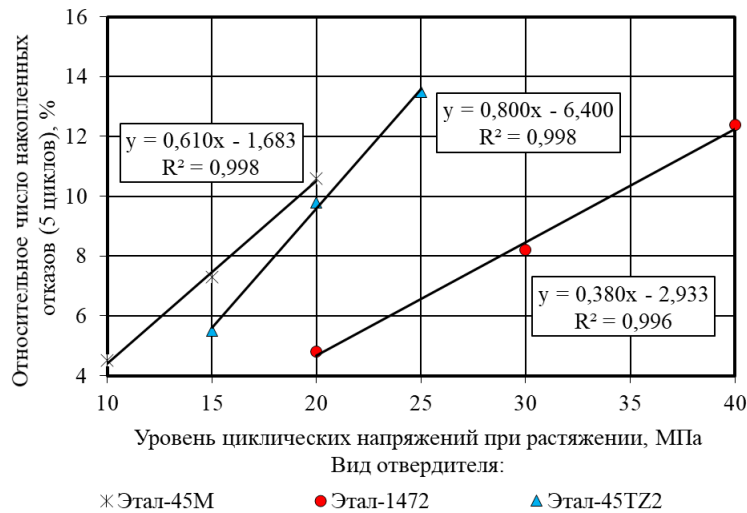


Рисунок 4.3.10 – Кинетика накопления отказов в структуре эпоксидных полимеров в процессе циклического воздействия (5 циклов) в зависимости от уровня циклического нагружения (серия «без кондиционирования»)

Использование разработанного программного комплекса [174] позволяет значительно ускорить расчет координат «критических» точек кривых деформирования, фиксируемых с высокой частотой снятия показаний, представляющих собой объемы больших данных.

4.4. Оценка влияния влагосодержания на изменение свойств и кинетику накопления повреждений в полимерных материалах под действием циклического нагружения

Кривые деформирования эпоксидных полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ (до климатического старения) при циклическом нагружении в граничных влажностных состояниях (высушенные и влагонасыщенные) приведены на рисунках А.1 – А.6 приложения А; кривые накопления повреждений для образцов вышеуказанных составов – на рисунках 4.4.1 – 4.4.6; числовые значения исследуемых характеристик после статистической обработки экспериментальных данных – в таблицах 4.4.1 – 4.4.3.

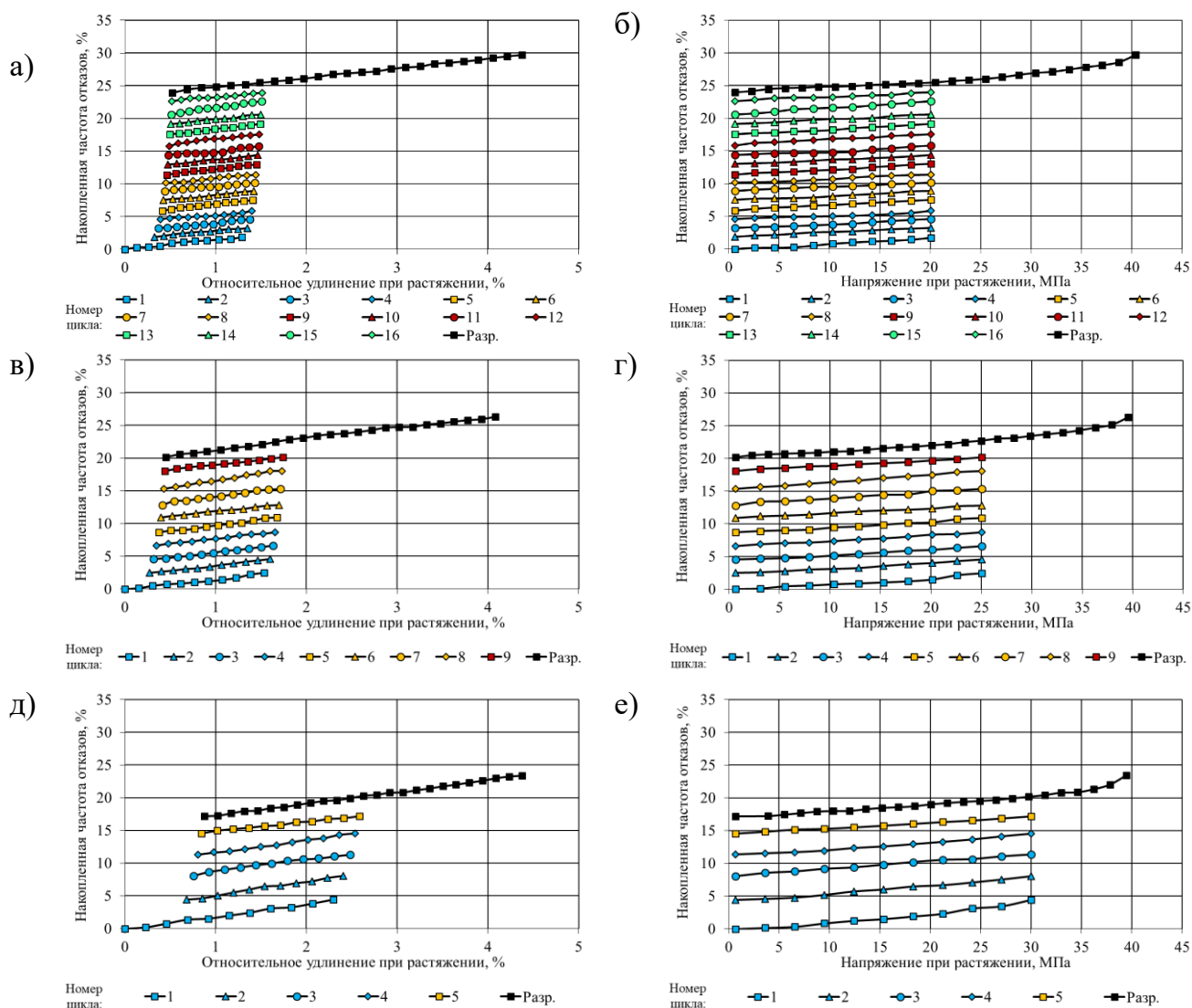


Рисунок 4.4.1 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45М (серия «высушенные», 0 МДж/м²) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 20 МПа, 16 циклов; в, г – 25 МПа, 9 циклов; д, е – 30 МПа, 5 циклов

Результаты исследований свидетельствуют (таблица 4.4.1) о повышении прочностных показателей образцов полимера Этал-247/Этал-45М при приложении всех используемых комбинаций числа циклов и уровней циклического нагружения (10÷20, 20÷30 и 10÷20 МПа для, соответственно, серий «без кондиционирования», «высушенные» и «влажносодержащие»). При этом наибольшее повышение предела прочности при растяжении после циклического воздействия, достигающее 13,6÷25,4% относительно образцов без предварительного циклирования в том же влажностном состоянии, наблюдается для серии «без кондиционирования». При-

рост прочностных показателей для образцов в предельных влажностных состояниях варьируется в интервалах $7,8 \div 8,1$ и $6,5 \div 11,0\%$ для высушенных и влагонасыщенных серий.

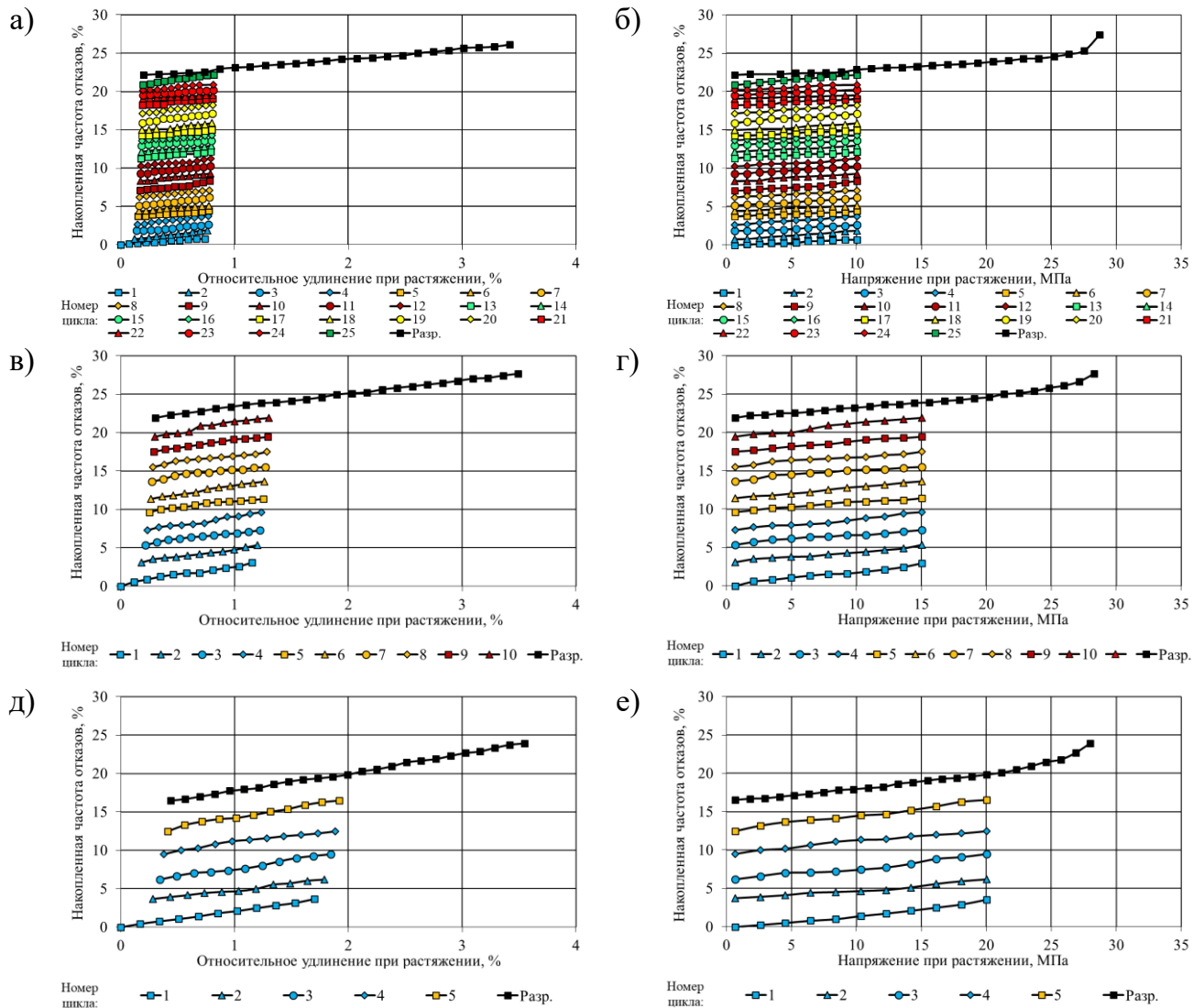


Рисунок 4.4.2 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45М (серия «влагонасыщенные», 0 МДж/м^2) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 10 МПа, 25 циклов; в, г – 15 МПа, 10 циклов; д, е – 20 МПа, 5 циклов

Предел прочности при растяжении под действием циклического нагружения для полимера Этал-247/Этал-1472 снижается на $0,6 \div 8,8\%$ для высушенных серий образцов и незначительно повышается ($0,6 \div 1,6\%$) для влагонасыщенных (таблица 4.4.2). Прочностные показатели вышеуказанного полимера серии «без кондиционирования» после воздействия предварительных циклических нагрузок увеличиваются от исходного показателя на $2,9 \div 7,1\%$.

Таблица 4.4.1 – Изменение исследуемых характеристик полимера Этал-247/Этал-45М (состав №1) под действием растягивающих циклических нагрузок (уровни 40, 60 и 80% от разрушающей) в различном влажностном состоянии (до натурального климатического старения)

Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа (число циклов, шт)	$\sigma_{\text{раст.}}, \frac{\text{МПа}}{\%}$	$\varepsilon_{\text{раст.}}, \frac{\%}{\%}$	$\sum_{i=1}^n \omega_i$	$\sum_{i=1}^n \omega_i + \omega_{\text{разр.}}$	$\sum_{i=1}^5 \omega_i$	$\theta_{\text{разр.}}, \frac{\%}{\text{МПа}}$	$\theta, \frac{\%}{\text{МПа}}$
Без кондиционирования (влажность 1,71%)								
0	-	26,4	3,2	-	5,8	-	0,22	0,22
40	10 (25)	$\frac{31,1}{17,8}$	$\frac{3,6}{12,5}$	25,5	30,5	4,5	0,16	0,98
60	15 (10)	$\frac{30,0}{13,6}$	$\frac{3,7}{15,6}$	14,3	19,3	7,3	0,17	0,64
80	20 (5)	$\frac{33,1}{25,4}$	$\frac{3,8}{18,8}$	10,6	16,1	10,6	0,16	0,49
Высушенные (влажность ~0%)								
0	-	37,0	4,0	-	7,2	-	0,20	0,20
40	20 (16)	$\frac{40,0}{8,1}$	$\frac{4,3}{7,5}$	23,3	28,7	7,8	0,13	0,70
60	25 (9)	$\frac{40,0}{8,1}$	$\frac{4,2}{5,0}$	20,3	26,2	11,3	0,14	0,65
80	30 (5)	$\frac{39,9}{7,8}$	$\frac{4,4}{10,0}$	17,0	22,4	17,0	0,14	0,57
Влагонасыщенные (влажность 2,74%)								
0	-	26,3	3,3	-	5,8	-	0,22	0,22
40	10 (25)	$\frac{29,2}{11,0}$	$\frac{3,5}{6,1}$	23,8	28,8	4,6	0,18	0,98
60	15 (10)	$\frac{28,3}{7,6}$	$\frac{3,5}{6,1}$	19,4	25,2	9,3	0,21	0,89
80	20 (5)	$\frac{28,0}{6,5}$	$\frac{3,6}{9,1}$	16,1	23,0	16,1	0,26	0,82

* в числителе приведены абсолютные значения, в знаменателе – относительные по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов без циклического воздействия (с учетом соответствующего влажностного состояния)

Резкое уменьшение прочностных показателей полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ во влагонасыщенном состоянии приводит к многократному снижению уровней циклического воздействия, определяемого как процент (40, 60 или 80%) от предела прочности при растяжении (таблица 4.4.3). Соответственно, для серий влагонасыщенных образцов уровни циклического нагружения 40, 60 и 80% от разрушающего напряжения соответствуют 6, 8 и 10 МПа по сравнению с 15, 20 и 25 МПа для серии «без кондиционирования».

Таблица 4.4.2 – Изменение исследуемых характеристик полимера Этал-247/Этал-1472 (состав №2) под действием растягивающих циклических нагрузок (уровни 40, 60 и 80% от разрушающей) в различном влажностном состоянии (до натурального климатического старения)

Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа (число циклов, шт)	$\sigma_{\text{раст.}}$, МПа %	$\varepsilon_{\text{раст.}}$, %	$\sum_{i=1}^n \omega_i$	$\sum_{i=1}^n \omega_i + \omega_{\text{разр.}}$	$\sum_{i=1}^5 \omega_i$	$\theta_{\text{разр.}}$, %/МПа	θ , %/МПа
Без кондиционирования (влажность 0,91%)								
0	-	52,1	3,8	-	5,4	-	0,10	0,10
40	20 (27)	$\frac{53,6}{2,9}$	$\frac{4,4}{15,8}$	24,6	29,2	4,8	0,09	0,55
60	30 (11)	$\frac{55,2}{6,0}$	$\frac{4,3}{13,2}$	18,0	22,8	8,2	0,09	0,41
80	40 (5)	$\frac{55,8}{7,1}$	$\frac{4,9}{28,9}$	12,4	17,8	12,4	0,10	0,32
Высушенные (влажность ~0%)								
0	-	69,7	5,3	-	6,5	-	0,09	0,09
40	30 (17)	$\frac{66,8}{-4,2}$	$\frac{5,3}{0,0}$	23,1	28,3	6,8	0,08	0,43
60	40 (8)	$\frac{69,3}{-0,6}$	$\frac{5,6}{5,7}$	16,2	21,7	10,3	0,08	0,31
80	50 (5)	$\frac{63,6}{-8,8}$	$\frac{4,8}{-9,4}$	19,0	24,4	19,0	0,09	0,40
Влагонасыщенные (влажность 1,65%)								
0	-	48,8	4,1	-	6,2	-	0,13	0,13
40	20 (28)	$\frac{49,6}{1,6}$	$\frac{3,9}{-4,9}$	30,2	34,9	5,3	0,09	0,70
60	30 (10)	$\frac{49,7}{1,8}$	$\frac{4,3}{4,9}$	19,8	25,2	10,9	0,10	0,50
80	40 (5)	$\frac{49,1}{0,6}$	$\frac{4,0}{-2,4}$	17,0	22,0	17,0	0,11	0,45

* в числителе приведены абсолютные значения, в знаменателе – относительные по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов без циклического воздействия (с учетом соответствующего влажностного состояния)

Суммарное число накопленных отказов, соответствующих моменту разрушения, снижается для всех видов влажностного воздействия (таблицы 4.4.1 – 4.4.3); при этом аналогичный показатель, определенный для 5 первых циклов нагружения, значительно повышается с увеличением уровня прикладываемого циклического нагружения.

Анализ удельного показателя накопленных повреждений (таблицы 4.4.1 – 4.4.3) позволяет оценить влияние как влажностного состояния, так и режима циклического нагружения на относительное число накопленных отказов в пересчете

на единицу прочности (1 МПа).

Таблица 4.4.3 – Изменение исследуемых характеристик полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (состав №3) под действием растягивающих циклических нагрузок (уровни 40, 60 и 80% от разрушающей) в различном влажностном состоянии (до натурального климатического старения)

Уровень циклических напряжений при растяжении, %	Уровень растягивающих напряжений, МПа (число циклов, шт)	$\sigma_{\text{раст.}}$, МПа %	$\varepsilon_{\text{раст.}}$, % %	$\sum_{i=1}^n \omega_i$	$\sum_{i=1}^n \omega_i + \omega_{\text{разр.}}$	$\sum_{i=1}^5 \omega_i$	$\theta_{\text{разр.}}$, %/МПа	θ , %/МПа
Без кондиционирования (влажность 1,66%)								
0	-	29,9	3,3	-	5,3	-	0,18	0,18
40	15 (20)	$\frac{35,3}{18,1}$	$\frac{3,8}{15,2}$	21,7	25,9	5,5	0,12	0,75
60	20 (10)	$\frac{30,6}{2,3}$	$\frac{3,6}{3,1}$	19,2	23,8	9,8	0,15	0,79
80	25 (5)	$\frac{31,6}{5,7}$	$\frac{3,8}{15,2}$	13,5	18,4	13,5	0,16	0,58
Высушенные (влажность ~0%)								
0	-	48,6	3,9	-	6,4	-	0,13	0,13
40	20 (29)	$\frac{53,8}{10,7}$	$\frac{4,3}{10,3}$	30,0	34,5	5,0	0,08	0,65
60	30 (11)	$\frac{54,7}{12,6}$	$\frac{4,6}{17,9}$	19,4	24,3	9,2	0,09	0,45
80	40 (5)	$\frac{54,6}{12,3}$	$\frac{4,3}{10,3}$	16,2	21,2	16,2	0,09	0,39
Влагонасыщенные (влажность 3,73%)								
0	-	9,1	3,0	-	9,1	-	1,01	1,01
40	6 (70)	$\frac{8,8}{-3,3}$	$\frac{10,5}{250}$	66,2	68,8	6,4	0,34	8,1
60	8 (30)	$\frac{10,6}{16,5}$	$\frac{8,2}{173}$	42,4	48,3	5,6	0,59	4,7
80	10 (5)	$\frac{11,5}{26,4}$	$\frac{5,5}{83}$	15,5	23,9	15,5	0,71	2,0

* в числителе приведены абсолютные значения, в знаменателе – относительные по сравнению с упруго-прочностными показателями серий образцов без циклического воздействия (с учетом соответствующего влажностного состояния)

В частности, установлено (таблица 4.4.1), что показатель θ для состава №1 без приложения циклических нагрузок практически не зависит от влажностного состояния образцов ($0,20 \div 0,22$ %/МПа), повышаясь до уровней $0,49 \div 0,98$, $0,57 \div 0,70$ и $0,82 \div 0,98$ %/МПа, соответственно, для серий «без кондиционирования», «высушенные» и «влагонасыщенные» при циклических воздействиях различных уровней и частоты.

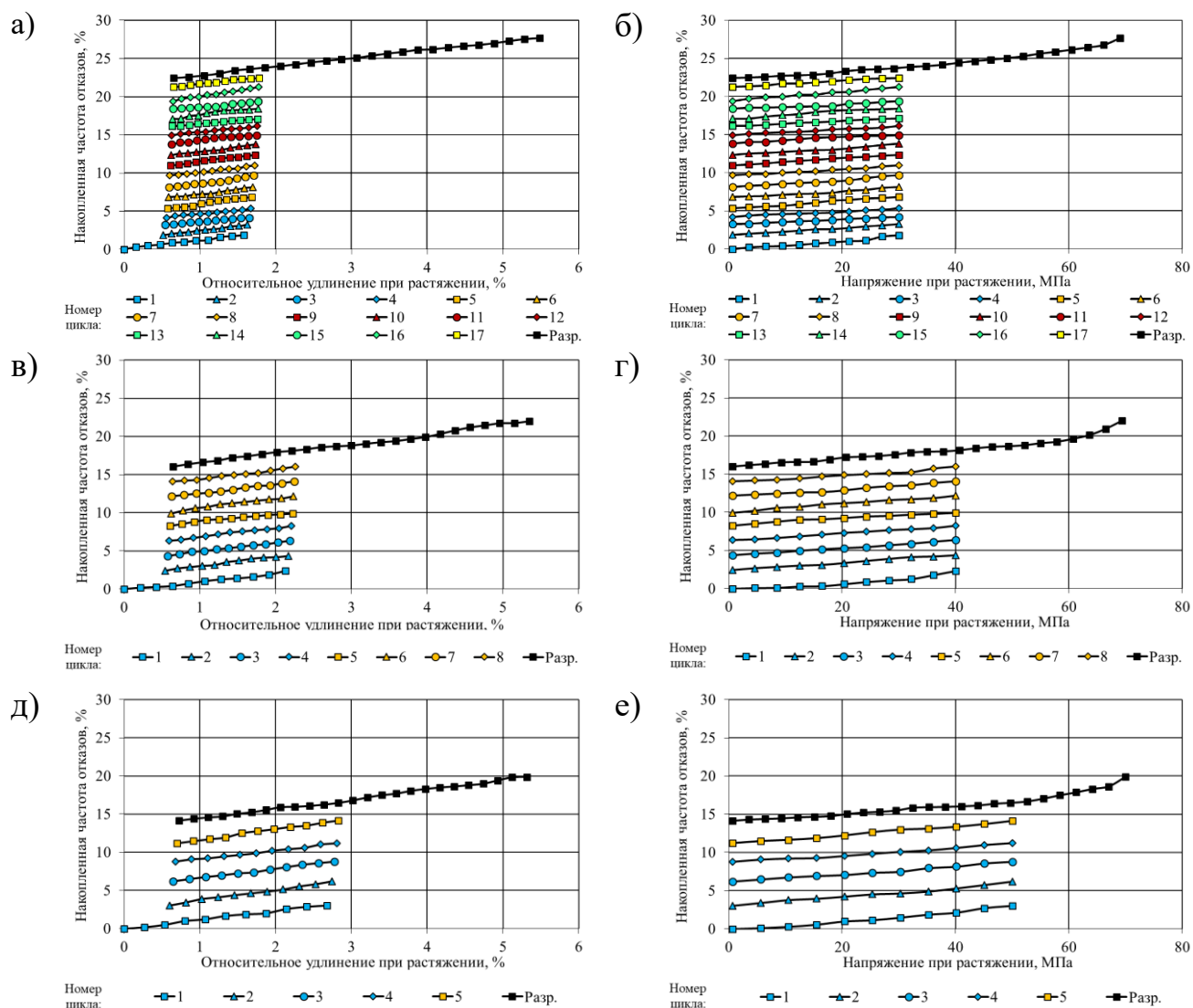


Рисунок 4.4.3 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-1472 серия «высушенные», 0 МДж/м^2) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 30 МПа, 17 циклов; в, г – 40 МПа, 8 циклов; д, е – 50 МПа, 5 циклов

Оценка удельного показателя, оцениваемого только для этапа разрушения (таблица 4.4.1), свидетельствует о снижении $\theta_{\text{разр.}}$ до уровней $0,13 \div 0,16 \text{ \% / МПа}$ для высушенных образцов и в равновесно-влажностном состоянии.

Характер изменения кинетики накопления повреждений и удельных показателей в зависимости от влажностного состояния и режимов циклического нагружения для полимера Этал-247/Этал-1472 (таблица 4.4.2, рисунки 4.3.17, 4.4.3, 4.4.4), в целом, подобен аналогичным показателям для состава Этал-247/Этал-45М (таблица 4.4.1, рисунки 4.2.16, 4.4.1, 4.4.2). При этом, значения θ для состава №2 варьируются на более низких уровнях – соответственно, $0,32 \div 0,55$, $0,31 \div 0,40$ и

0,45÷0,70 %/МПа для серий «без кондиционирования», «высушенные» и «влагонасыщенные».

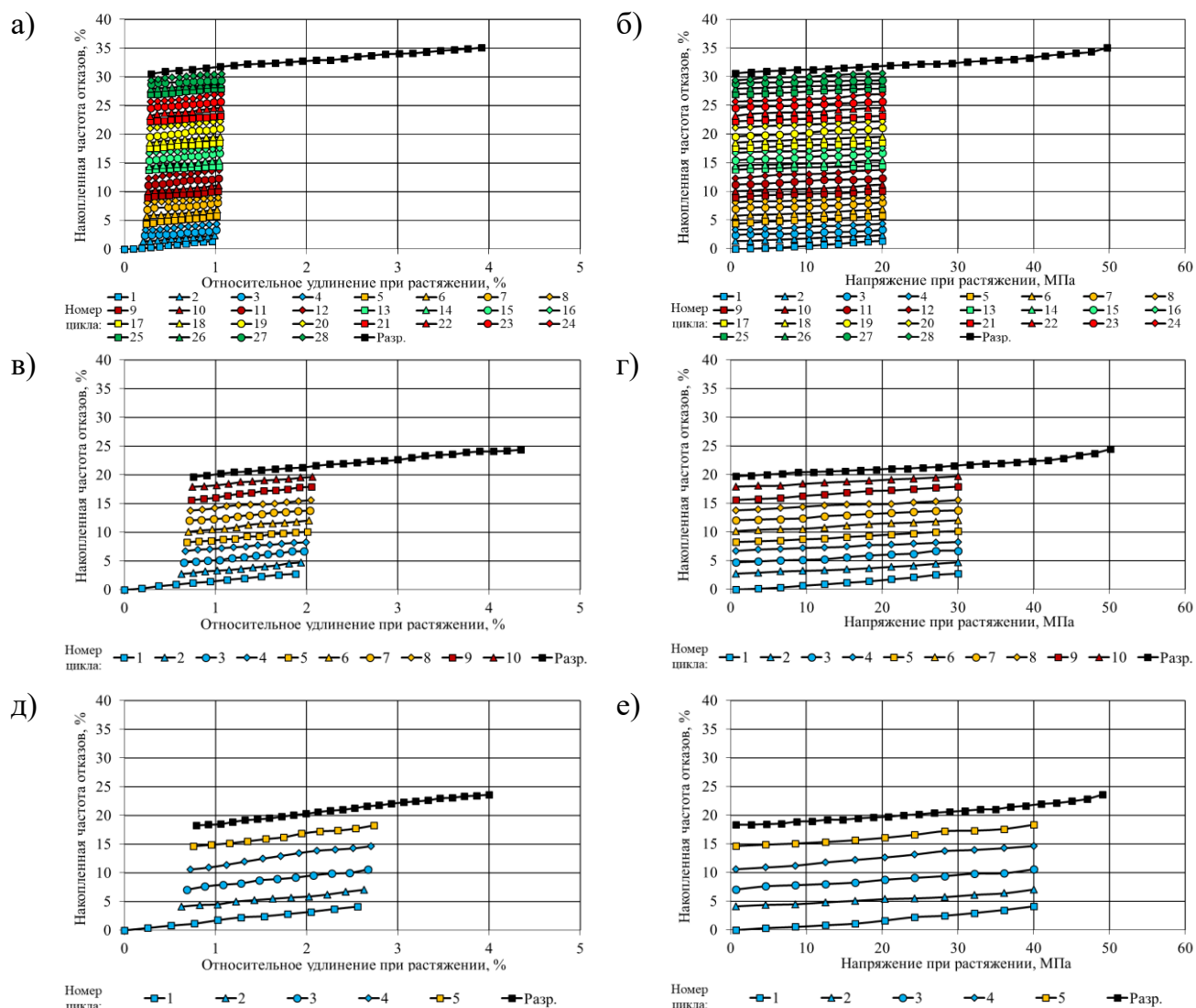


Рисунок 4.4.4 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «влагонасыщенные», 0 МДж/м²) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 20 МПа, 28 циклов; в, г – 30 МПа, 10 циклов; д, е – 40 МПа, 5 циклов

Значительное повышение уровней накопленной частоты отказов и, как следствие, удельного показателя накопленных повреждений наблюдается для полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ во влагонасыщенном состоянии (рисунок 4.4.6). В данном случае θ достигает уровней 2,0÷8,1 %/МПа (таблица 4.4.3), что свидетельствует об активном процессе формирования в структуре влагонасыщенных образцов дефектов и повреждений под действием циклических нагрузений.

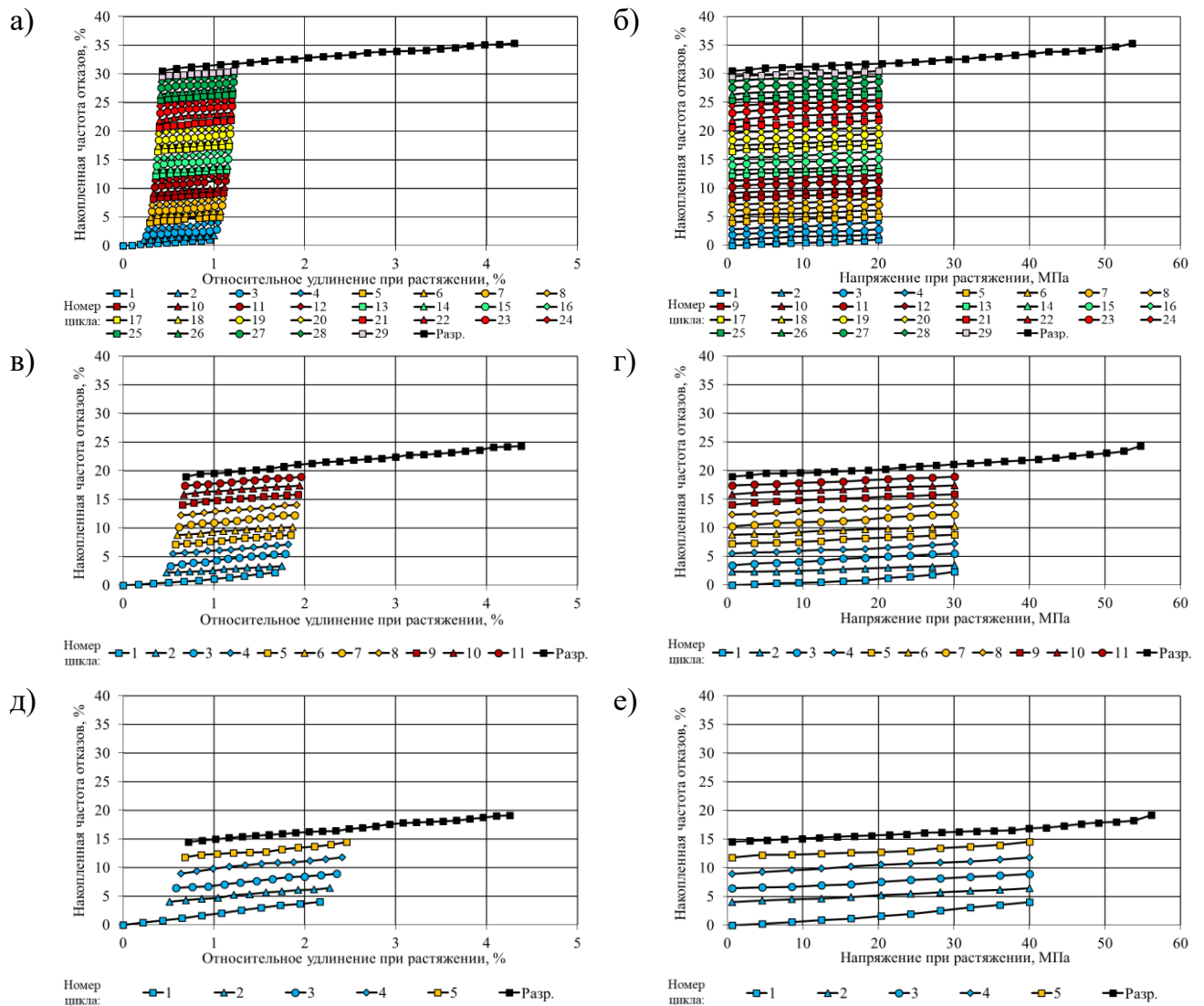


Рисунок 4.4.5 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «высушенные», 0 МДж/м²) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 20 МПа, 29 циклов; в, г – 30 МПа, 11 циклов; д, е – 40 МПа, 5 циклов

Кривые деформирования исследуемых эпоксидных полимеров (типовые образцы) после натурального климатического воздействия ($Q=400, 800, 1600$ и 3200 МДж/м²) с учетом влажностного состояния («без кондиционирования», «высушенное» и «влажноссыщенные») приведены на рисунках Б.1 – Б.12 приложения Б.

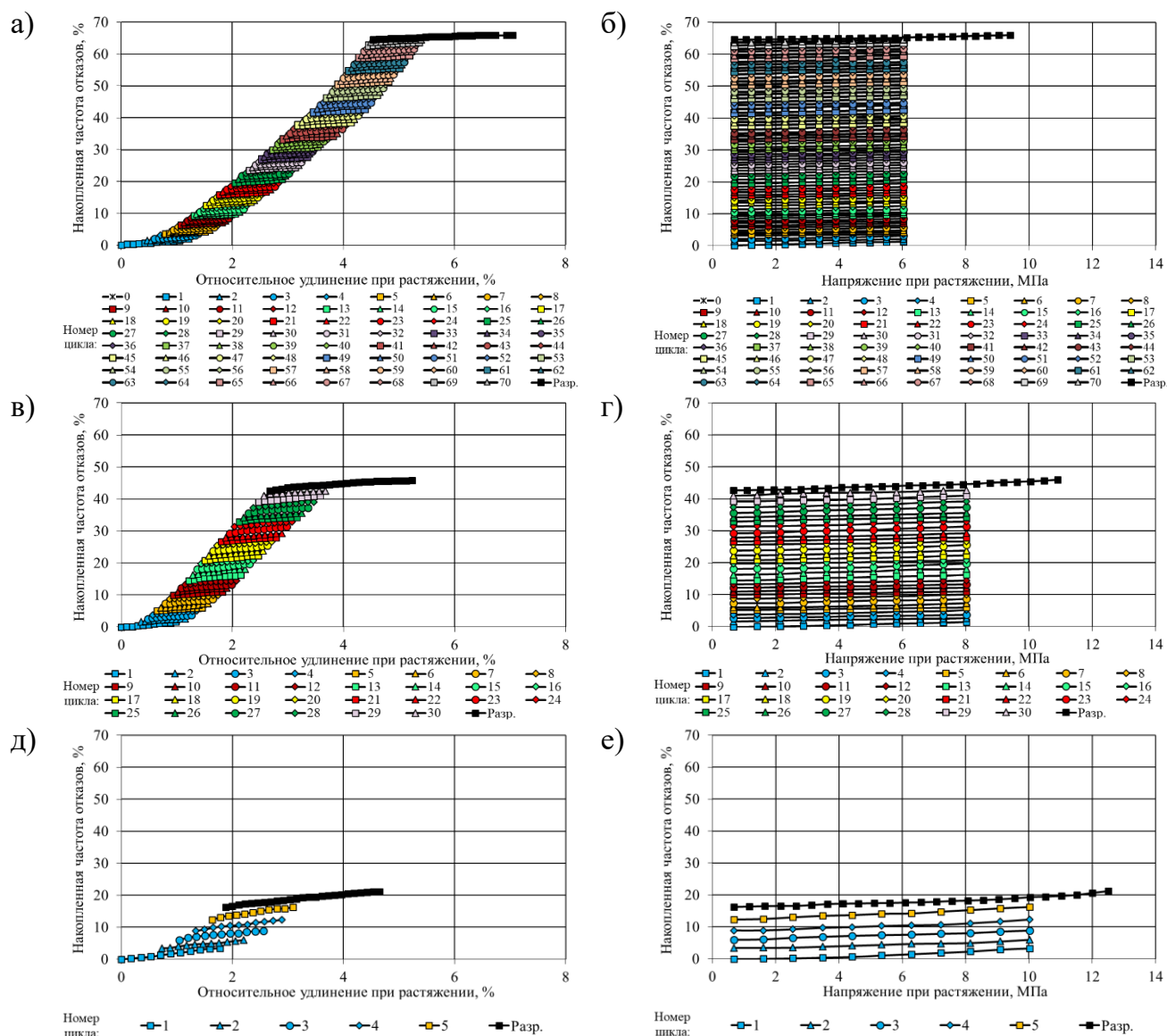


Рисунок 4.4.6 – Кривые накопления повреждений в структуре полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «влагонасыщенные», 0 МДж/м²) в зависимости от относительного удлинения (а, в, д) и напряжения при растяжении (б, г, е): а, б – 6 МПа, 70 циклов; в, г – 8 МПа, 30 циклов; д, е – 10 МПа, 5 циклов

Анализ комплексного воздействия всех варьируемых факторов (уровень циклического нагружения, число циклов, концентрация влаги в структуре полимеров, уровень накопленной солнечной радиации) будет представлен в главе 6.

4.5. Выводы по главе 4

1. Установлено, что влагосодержание образцов оказывает существенное влияние как на упруго-прочностные характеристики полимерных материалов, так и на

кинетику накопления повреждений под действием растягивающих нагрузок, а также удельный показатель $\theta_{\text{разр.}}$. Выявлено, что для всех исследуемых составов в контрольном состоянии (до климатического старения) удаление из образцов свободной влаги приводит к увеличению относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также прочности при разрыве, что свидетельствует об обратимости влияния влаги на комплекс упруго-прочностных показателей. При этом увеличение концентрации влаги в структуре полимера сопровождается увеличением относительного удлинения при разрыве, что наиболее ярко проявляется для полимера состава Этал-247/Этал-45TZ₂ (в 4,2 раза больше для влагонасыщенных образцов по сравнению с высушенными) и свидетельствует о смене характера деформирования данного полимера при повышении уровня влагосодержания некоторого критического уровня.

2. Выявлена корреляционная зависимость между удельным показателем $\theta_{\text{разр.}}$ и пределом прочности эпоксидных полимеров при растяжении, с высокой степенью достоверности описываемая одной степенной зависимостью для всех исследуемых составов эпоксидных полимеров, что свидетельствует о возможности использования данного критерия при оценке степени повреждаемости полимеров.

3. На основе экспериментальных исследований выявлено комплексное влияние влагосодержания серий образцов, в том числе в граничных состояниях, и накопленной солнечной радиации (в процессе натурального климатического старения) на изменение свойств эпоксидных полимеров исследуемых составов. Разработаны математические зависимости, описывающие изменение относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$ в зависимости от влагосодержания полимеров и уровня накопленной солнечной радиации.

4. Установлено, что в ряде случаев некоторое (зависящее от вида отвердителя, периода натурального экспонирования и др. факторов) содержание сорбированной влаги в структуре полимерной матрицы может выступать в качестве механизма,

частично компенсирующего необратимые изменения в структуре полимера. Подтверждена необходимость оценки упруго-прочностных показателей полимеров, подвергаемых воздействию натурального климатического старения, не только сразу после съема с испытательной площадки (серия «без кондиционирования»), а и в граничных влажностных состояниях (серии «высушенные» и «влагонасыщенные»).

5. Изучено влияние воздействия циклического нагружения различного уровня (40, 60 и 80% от разрушающей нагрузки) и числа циклов, учитывающего интенсивность накопленной солнечной радиации и влагосодержание исследуемых серий образцов на изменение упруго-прочностных характеристик эпоксидных полимеров при растяжении. На основе предложенной методики произведен расчет кинетики накопления повреждений и удельных показателей отдельно для этапа циклического воздействия и этапа разрушения, а также при их последовательном воздействии. Выявлена линейная зависимость относительного числа накопленных отказов в зависимости от уровня циклических напряжений трех исследуемых видов эпоксидных полимеров (серия «без кондиционирования»).

**ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ ПРИКЛАДЫВАЕМОЙ НАГРУЗКИ,
ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ
КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

5.1. Релаксационные свойства полимерных материалов

Из научной периодики известно [57, 182, 183], что объективно судить о механической работоспособности материала только по предельными прочностными и деформационными характеристикам не представляется возможным. В процессе эксплуатации изделия и покрытия 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 [184]. Релаксацией напряжения называется процесс самопроизвольного изменения (обычно уменьшение) напряжения в нагруженном образце при постоянной деформации. Время релаксации – это то время, в течение которого напряжение падает в e раз от общего спада напряжения [185].

Появление различных релаксационных процессов, каждый из которых связан с тепловым движением тех или иных структурных элементов, обусловлено особенностью строения полимеров и существованием различных форм их молекулярной подвижности [28, 186–191]. В целом, поведение структурных элементов полимеров может быть описано спектром времен релаксации, в котором за быстрые релаксационные процессы ответственны мелкомасштабные движения макромолекул, а времена релаксации, связанные с подвижностью более крупных участков самих макромолекул (сегментов и субцепей) и с подвижностью различных элементов

надмолекулярных структур и частиц активного наполнителя, могут быть довольно большими и распределяться в большом диапазоне временной шкалы.

Многообразие релаксационных процессов в полимерах требует их классификации. В литературе [28, 186–191] области релаксации различными исследователями называются по-разному (основные, главные, вторичные, побочные, α -, β -, γ -, δ -релаксации). При этом отсутствует единство смысла, вкладываемого авторами в эти, зачастую совершенно одинаковые обозначения.

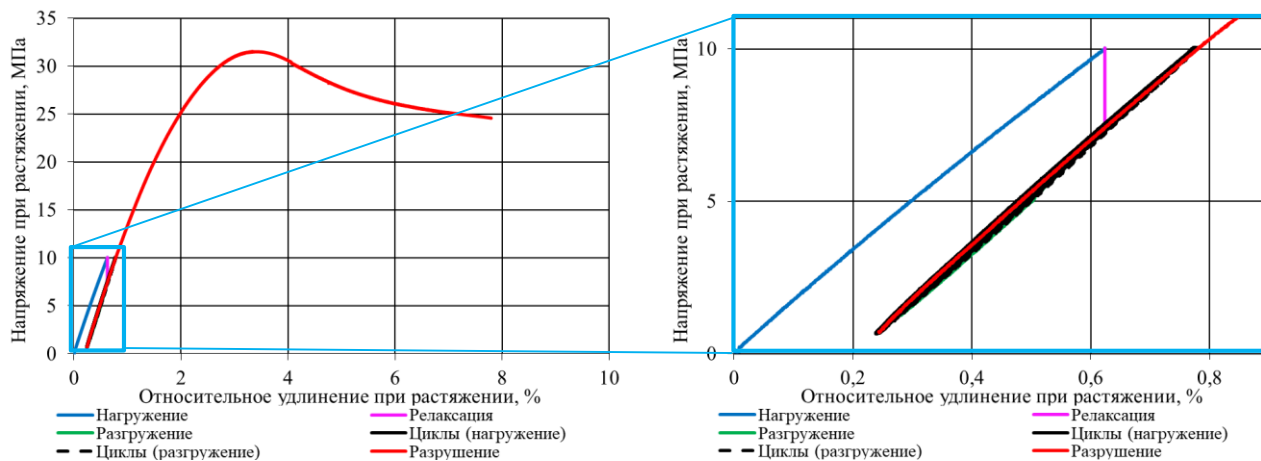
В данной работе за основу обозначения областей релаксации взяты начальные буквы греческого алфавита (α , β , γ , δ). Область релаксации, соответствующая резкому изменению сегментальной подвижности при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, обозначена α [28, 187, 188]. Релаксационная область, связанная с движением боковых групп – β , с движением атомных групп в основных цепях – γ , с изменением подвижности отдельных атомных групп в боковых привесках (или концевых атомных групп) – δ .

Существование в полимерах надмолекулярных структур разного вида и степени совершенства определяет сложный характер протекания релаксационных процессов. Процессы молекулярной подвижности в неупорядоченных (аморфных) полимерах характеризуются меньшими временами и более узким релаксационным спектром, в то время как для кристаллических полимеров они затруднены (более длительный период релаксации и шире спектр).

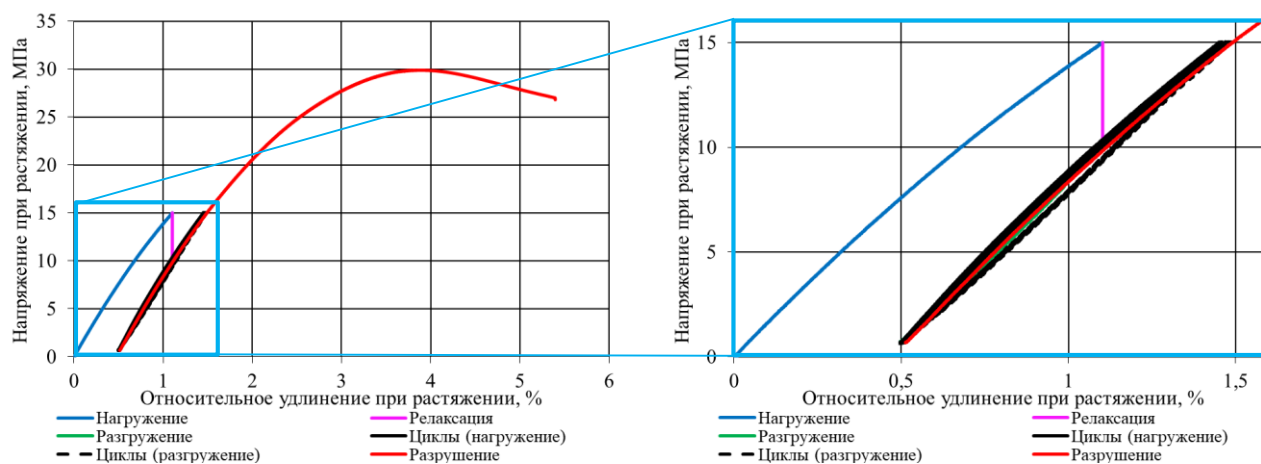
Для изучения процесса релаксации напряжений образцы исследуемых серий (табл. 4.1.1) подвергались деформациям до заданной величины напряжений (40, 60 и 80% от разрушающего), после чего уровень деформаций стабилизировался и фиксировалось снижение напряжения во времени. Длительность релаксационных процессов в данном исследовании составляла 30 и 60 минут.

Кривые деформирования образцов исследуемых полимерных составов №1-3 (Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂) при растяжении с процессом релаксации (30 минут) после первого этапа нагружения представлены на рисунках 5.1.1 – 5.1.3 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 0 МДж/м²).

а)



б)



в)

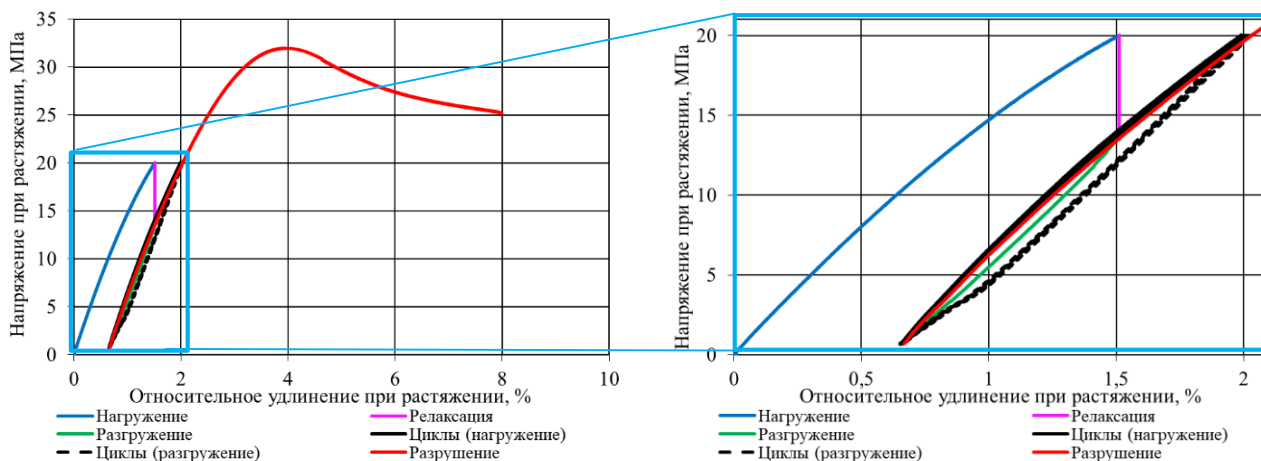
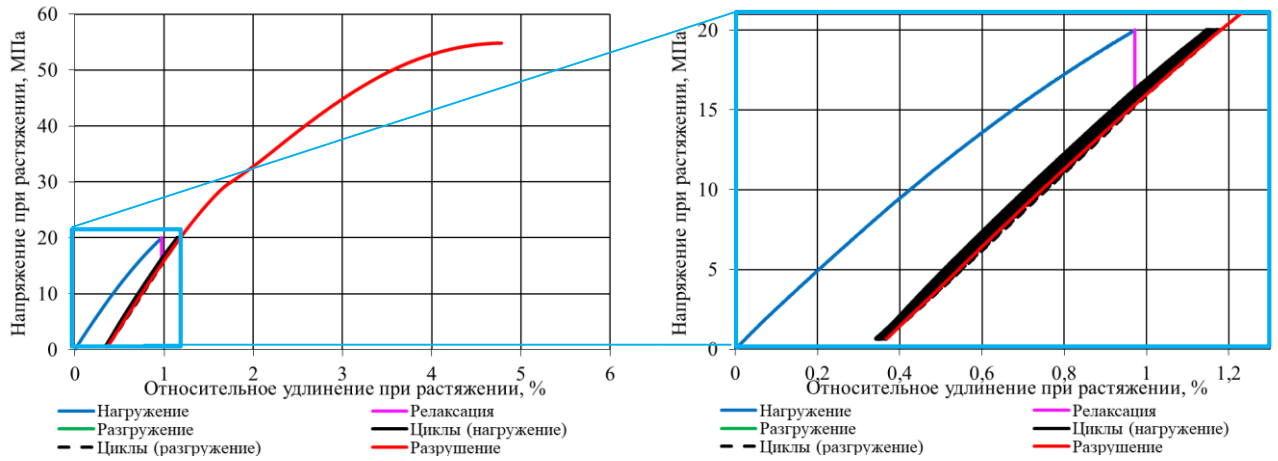
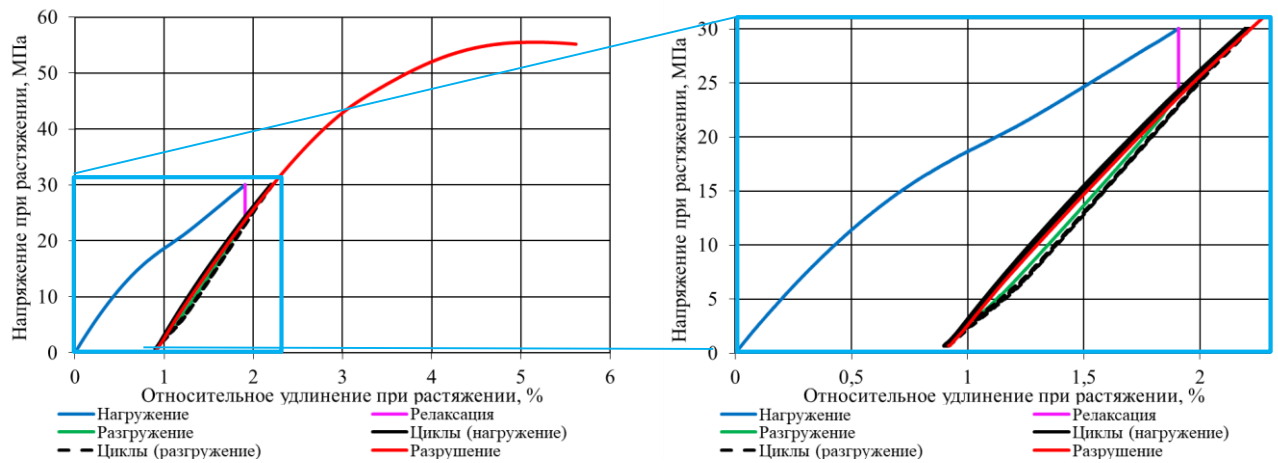


Рисунок 5.1.1 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 0 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении: а – 10 МПа, 25 циклов; б – 15 МПа, 10 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

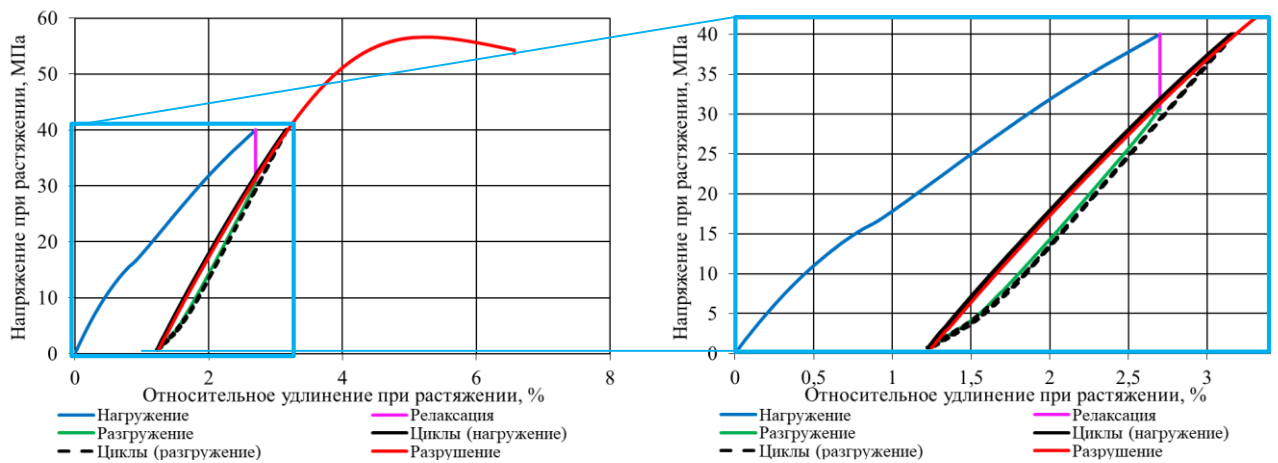


Рисунок 5.1.2 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 0 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении: а – 20 МПа, 27 циклов; б – 30 МПа, 11 циклов; в – 40 МПа, 5 циклов

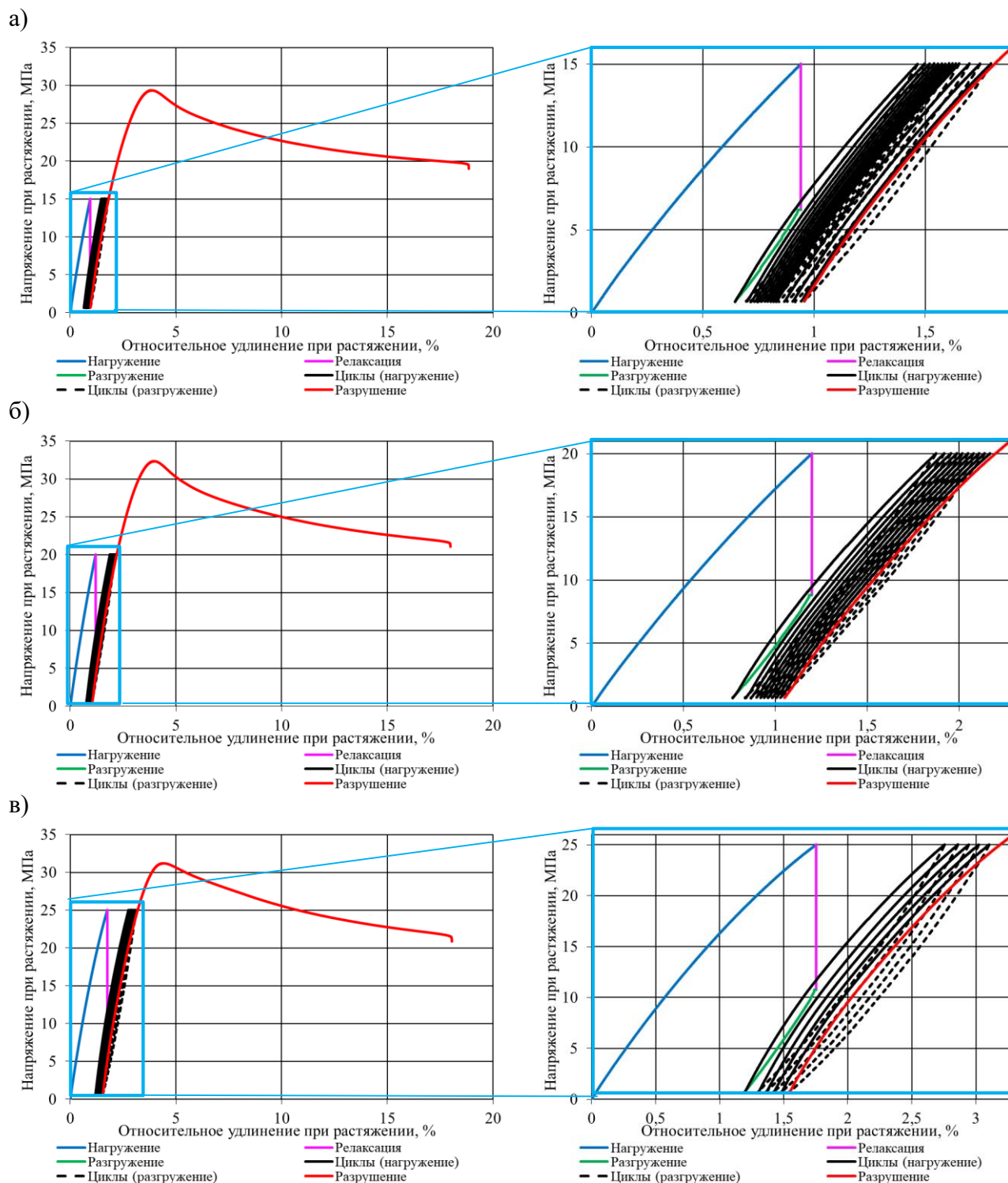


Рисунок 5.1.3 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 0 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении: а – 15 МПа, 20 циклов; б – 20 МПа, 10 циклов; в – 25 МПа, 5 циклов

Аналогичные кривые без этапа релаксации, построенные для тех же составов, уровней деформирования и числа циклов, приведены на рисунках 4.3.1 – 4.3.3. В данном случае комплексная кривая деформирования первого вида испытаний (без

релаксационного воздействия) включает этап циклического воздействия и этап итогового нагружения образца до разрушения (рисунки 4.3.1 – 4.3.3). Кривые деформирования второго вида испытания (с релаксацией) включают в себя этапы нагружения (аналог первого цикла), релаксации, разгрузки, циклического воздействия и итогового нагружения образца до разрушения (рисунки 5.1.1 – 5.1.3). Режимы циклического нагружения, в том числе после климатического воздействия, представлены в таблицах 4.3.1 – 4.3.3. Кривые деформирования для трех исследуемых видов эпоксидных полимеров после экспонирования в условиях натурального климатического воздействия приведены в приложении В (рисунки В.1 – В.12).

По результатам проведенных исследований контрольных составов установлено (таблица 5.1.1), что при включении в алгоритм циклических испытаний дополнительного этапа релаксации напряжений изменение предела прочности при растяжении для нагружений первого и второго вида варьируется в интервале от -4,3 до 16,1%; относительного удлинения при максимальной нагрузке – от -22,8 до 5,1%.

Таблица 5.1.1 – Значения исследуемых характеристик полимерных составов №1–3 при первом (без релаксационного воздействия) и втором виде испытаний (с релаксацией в течение 30 минут)

Уровень нагружения (число циклов), МПа	Первый вид испытания (без релаксации)		Второй вид испытания (с релаксацией в течение 30 минут)		Изменение свойств при первом и втором видах испытаний, %	
	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %
Этал-247/Этал-45М						
10 (25)	31,1	3,55	30,8	3,51	1,0	1,2
15 (10)	30,0	3,75	30,3	3,85	-1,0	-2,7
20 (5)	33,1	3,80	31,3	3,91	5,4	-2,9
Этал-247/Этал-1472						
20 (27)	53,6	4,37	55,9	4,73	-4,3	-8,2
30 (11)	54,8	4,33	55,7	4,77	-1,6	-10,2
40 (5)	56,3	4,90	56,7	4,65	-0,7	5,1
Этал-247/Этал-45TZ ₂						
15 (20)	35,3	3,75	29,6	3,86	16,1	-2,9
20 (10)	30,6	3,65	31,6	3,92	-3,3	-7,4
25 (5)	31,6	3,78	30,0	4,64	5,1	-22,8

При этом увеличение относительного удлинения при растяжении после 5 циклов нагружения для испытаний с релаксацией повышается для всех видов исследуемых полимеров и уровней прикладываемых напряжений (рис. 5.1.4).

Очевидно, что данное явление объясняется значительным повышением доли остаточных деформаций после этапа релаксации по сравнению с циклическими испытаниями первого вида.

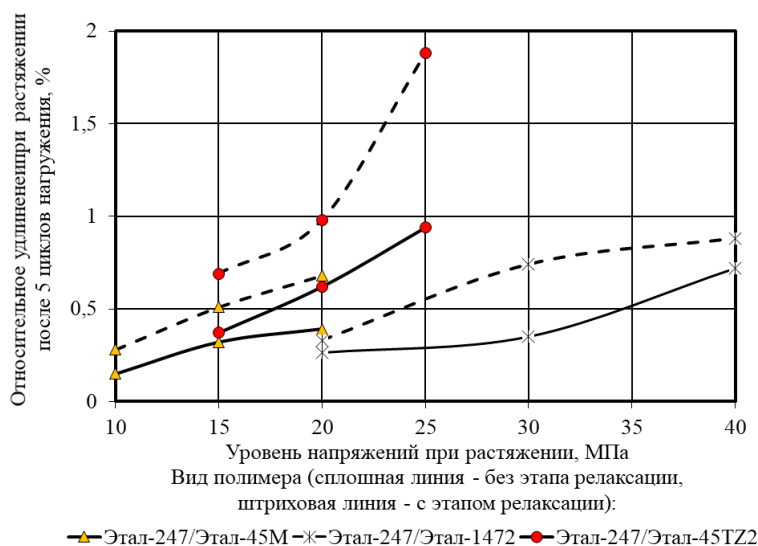


Рисунок 5.1.4 – Изменение относительного удлинения (средние значения) образцов эпоксидных полимеров после 5 циклов нагружения в зависимости от уровня напряжений при растяжении

Графические зависимости, описывающие процесс изменения суммарных и остаточных удлинений в зависимости от номера циклического нагружения для первого и второго видов испытаний, представлены на рисунках 5.1.5 – 5.1.7. Из анализа представленных графических зависимостей видно, что суммарное относительное удлинение после этапа релаксации значительно превышает вклад отдельных циклов нагружения (рисунки 5.1.5 – 5.1.7, а, в, д).

Особое внимание при проведении циклических испытаний следует уделять оценке изменения остаточных деформаций, фиксируемых при снятии растягивающих напряжений. Выявлено, что прирост остаточных деформаций эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М (рисунок 5.1.5, б, г, е) после этапа релаксации, независимо от влажностного состояния образцов, описывается линейным уравнением вида:

$$\varepsilon_{\text{ост.}} = \alpha + \beta \times N_{\text{ц}}, \quad (5.1.1)$$

где $N_{\text{ц}}$ – порядковый номер цикла нагружения.

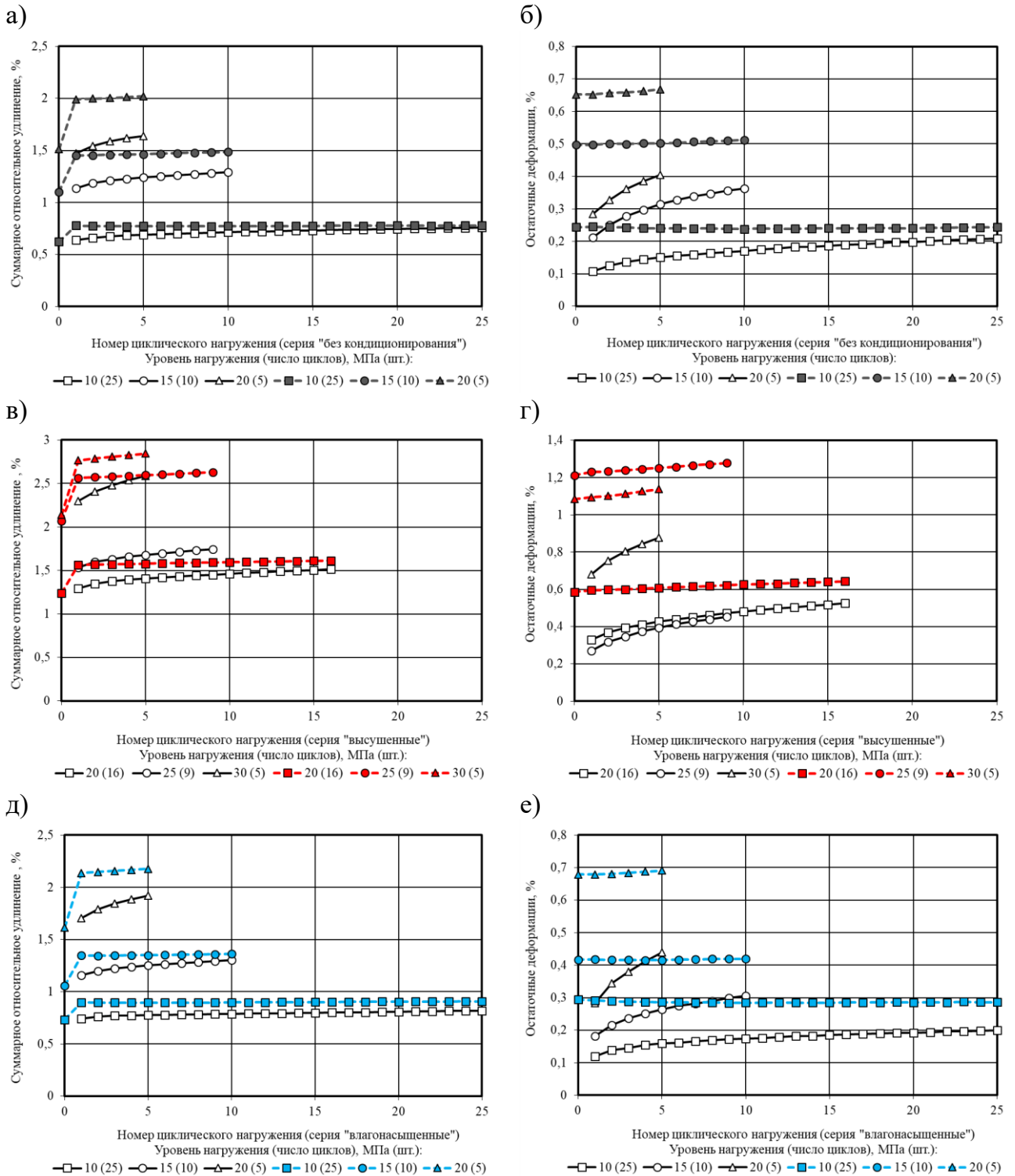


Рисунок 5.1.5 – Изменение суммарных относительных удлинений (а, в, д) и остаточных деформаций (б, г, е) эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от номера циклического нагружения (незакрашенные маркеры – без этапа релаксации; закрашенные – с релаксацией в течение 30 минут) для серий: «без кондиционирования» (а, б), «высушенные» (в, г) и «влажонасыщенные» (д, е)

При этом изменение остаточных деформаций в зависимости от номера циклического нагружения для испытаний первого вида (без этапа релаксации) с

высокой степенью достоверности ($R^2 \geq 0,975$) описывается логарифмической зависимостью:

$$\varepsilon_{\text{ост.}} = \gamma + \varphi \times \ln(N_{\text{ц}}). \quad (5.1.2)$$

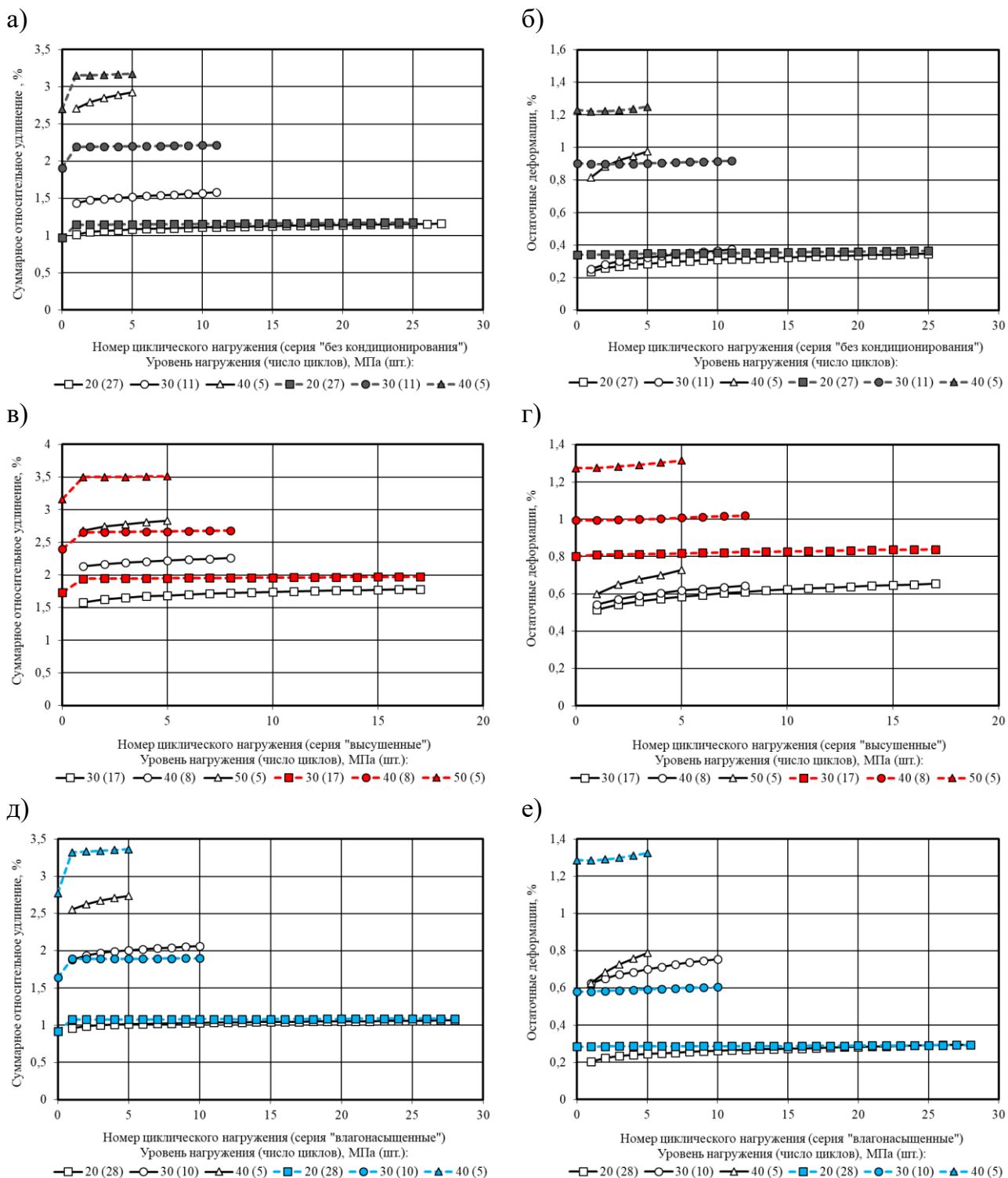


Рисунок 5.1.6 – Изменение суммарных относительных удлинений (а, в, д) и остаточных деформаций (б, г, е) эпоксидного полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от номера циклического нагружения (незакрашенные маркеры – без этапа релаксации; закрашенные – с релаксацией в течение 30 минут) для серий: «без кондиционирования» (а, б), «высушенные» (в, г) и «влажгонасыщенные» (д, е)

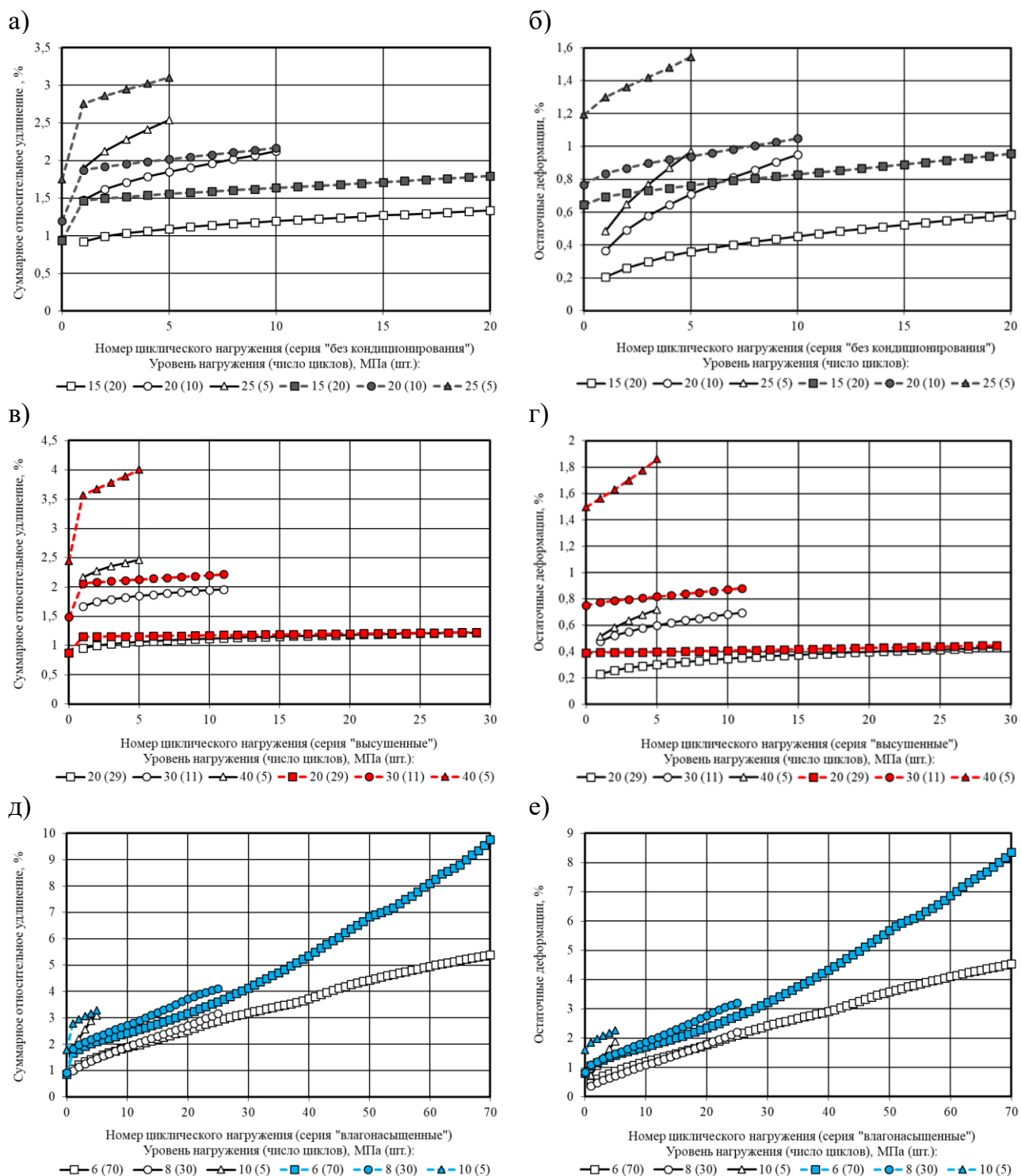


Рисунок 5.1.7 – Изменение суммарных относительных удлинений (а, в, д) и остаточных деформаций (б, г, е) эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от номера циклического нагружения (незакрашенные маркеры – без этапа релаксации; закрашенные – с релаксацией в течение 30 минут) для серий: «без кондиционирования» (а, б), «высушенные» (в, г) и «влажноссыщенные» (д, е)

Для полимеров составов Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ (за исключением влажносыщенных образцов) также выявлена возможность использова-

ния вышеуказанных зависимостей (5.1.1) и (5.1.2) для описания изменения остаточных деформаций в зависимости от номера циклического нагружения (рисунки 5.1.6, 5.1.7). Числовые значения коэффициентов α , β и γ , φ , а также коэффициентов детерминации R^2 уравнений (5.1.1) и (5.1.2) представлены в таблице 5.1.2.

Таблица 5.1.2 – Коэффициенты аппроксимирующих уравнений (5.1.1) и (5.1.2), описывающих изменение остаточных деформаций эпоксидных полимеров составов №1–3 в зависимости от номера циклического нагружения

Уровень нагружения (число циклов), МПа	Испытания первого вида (без релаксации)			Испытания второго вида (с релаксацией в течение 30 минут)		
	Коэффициенты уравнения (5.1.2)		R^2	Коэффициенты уравнения (5.1.1)		R^2
	γ	φ		α	β	
Этал-247/Этал-45М, серия «без кондиционирования»						
10 (25)	0,101	$3,2 \times 10^{-2}$	0,986	0,241	$-2,0 \times 10^{-5}$	0,006
15 (10)	0,207	$6,7 \times 10^{-2}$	0,997	0,496	$1,5 \times 10^{-3}$	0,957
20 (5)	0,280	$7,5 \times 10^{-2}$	0,995	0,651	$3,2 \times 10^{-3}$	0,951
Этал-247/Этал-45М, серия «высушенные»						
20 (16)	0,317	$7,2 \times 10^{-2}$	0,990	0,590	$3,4 \times 10^{-3}$	0,992
25 (9)	0,262	$8,4 \times 10^{-2}$	0,993	1,219	$7,0 \times 10^{-3}$	0,979
30 (5)	0,676	$1,2 \times 10^{-2}$	0,996	1,082	$1,1 \times 10^{-2}$	0,993
Этал-247/Этал-45М, серия «влагонасыщенные»						
10 (25)	0,120	$2,4 \times 10^{-2}$	0,997	0,288	$-1,0 \times 10^{-4}$	0,224
15 (10)	0,179	$5,3 \times 10^{-2}$	0,996	0,416	$3,0 \times 10^{-4}$	0,410
20 (5)	0,281	$9,5 \times 10^{-2}$	0,996	0,677	$2,6 \times 10^{-3}$	0,928
Этал-247/Этал-1472, серия «без кондиционирования»						
20 (27)	0,233	$3,5 \times 10^{-2}$	0,996	0,342	$1,0 \times 10^{-3}$	0,988
30 (11)	0,248	$5,0 \times 10^{-2}$	0,993	0,896	$1,8 \times 10^{-3}$	0,840
40 (5)	0,814	$9,9 \times 10^{-2}$	0,998	1,210	$7,4 \times 10^{-3}$	0,943
Этал-247/Этал-1472, серия «высушенные»						
30 (17)	0,507	$5,1 \times 10^{-2}$	0,994	0,807	$2,0 \times 10^{-3}$	0,971
40 (8)	0,539	$5,0 \times 10^{-2}$	0,995	0,991	$3,5 \times 10^{-3}$	0,970
50 (5)	0,597	$7,7 \times 10^{-2}$	0,993	1,269	$8,4 \times 10^{-3}$	0,942
Этал-247/Этал-1472, серия «влагонасыщенные»						
20 (28)	0,203	$2,7 \times 10^{-2}$	0,994	0,285	$2,0 \times 10^{-4}$	0,831
30 (10)	0,614	$5,8 \times 10^{-2}$	0,975	0,579	$2,6 \times 10^{-3}$	0,996
40 (5)	0,619	$1,0 \times 10^{-1}$	0,993	1,279	$8,0 \times 10^{-3}$	0,908
Этал-247/Этал-45TZ ₂ , серия «без кондиционирования»						
15 (20)	0,163	0,132	0,976	0,685	$1,4 \times 10^{-2}$	0,984
20 (10)	0,324	0,254	0,980	0,804	$2,5 \times 10^{-2}$	0,970
25 (5)	0,464	0,297	0,984	1,215	$6,7 \times 10^{-2}$	0,988
Этал-247/Этал-45TZ ₂ , серия «высушенные»						
20 (29)	0,208	$6,3 \times 10^{-2}$	0,984	0,388	$2,0 \times 10^{-3}$	0,994
30 (11)	0,461	$9,2 \times 10^{-2}$	0,979	0,760	$1,1 \times 10^{-2}$	0,992
40 (5)	0,505	$12,7 \times 10^{-2}$	0,985	1,490	$7,2 \times 10^{-2}$	0,997

Низкие значения коэффициента достоверности аппроксимации R^2 для ряда зависимостей (выделены курсивом в таблице 5.1.2) объясняются практически стабильными показателями остаточных деформаций на всем протяжении циклического воздействия и, как следствие, значительным влиянием даже небольшого варьирования экспериментальных значений.

Необходимо отметить, что прирост остаточных деформаций для серии «влажгонасыщенные» полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ носит более выраженный характер (4,54 и 8,35% для, соответственно, испытаний первого и второго видов) по сравнению с образцами этого же состава, но серий «без кондиционирования» и «высушенные». Кроме того, в данном случае максимальные уровни остаточных деформаций достигаются при значительно более низких уровнях растягивающих напряжений (6, 8 и 10 МПа). Для описания графических зависимостей в данном случае лучшие результаты получены при использовании для аппроксимации линейной зависимости (5.1.1) для обоих видов испытаний (с релаксацией и без нее). Числовые значения коэффициентов представлены в таблице 5.1.3.

Таблица 5.1.3 – Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (5.1.1), описывающего изменение остаточных деформаций эпоксидного полимера состава №3 (серия «влажгонасыщенные») в зависимости от номера циклического нагружения

Уровень нагружения (число циклов), МПа	Испытания первого вида (без релаксации)		Испытания второго вида (с релаксацией в течение 30 минут)			
	Коэффициенты уравнения (5.1.1)		R^2	Коэффициенты уравнения (5.1.1)		R^2
	α	β		α	β	
Этал-247/Этал-45TZ ₂ , серия «влажгонасыщенные»						
6 (70)	0,610	$5,8 \times 10^{-2}$	0,998	0,443	$10,5 \times 10^{-2}$	0,982
8 (30)	0,314	$6,3 \times 10^{-2}$	0,998	0,987	$8,9 \times 10^{-2}$	0,997
10 (5)	0,460	$28,9 \times 10^{-2}$	0,998	1,678	$12,5 \times 10^{-2}$	0,946

Также, как и в предыдущих разделах, для каждого накопленного уровня солнечной радиации (0, 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м²) проводились исследования серий образцов в различных влажностных состояниях. Кривые релаксации напряжения и скорости релаксации для полимеров составов №1-3 до климатического воздействия представлены на рисунках 5.1.8 – 5.1.10. Для удобства визуального ана-

лиза графические зависимости построены в одних и тех же диапазонах варьируемых показателей (напряжения при циклическом нагружении и скорость релаксации) для трех различных видов влажностного состояния.

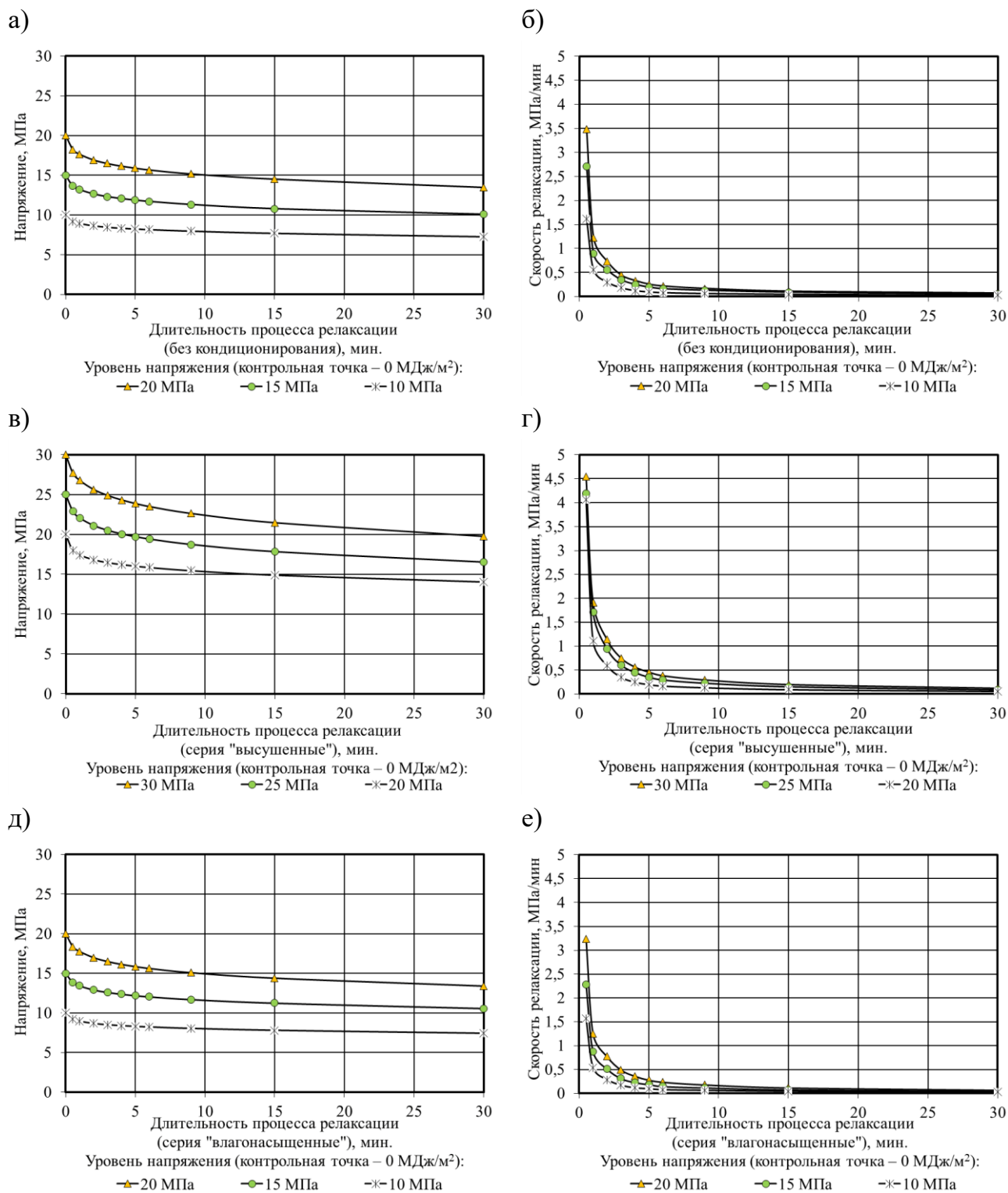


Рисунок 5.1.8 – Кривые релаксации напряжений (а, в, д) и скорости релаксации (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии (контрольная точка – 0 МДж/м²):

а, б – без кондиционирования; в, г – высушенные; д, е – влагонасыщенные

Известно [192, 193], что в ходе деформирования свободный объем, представляющий собой разность между истинным объемом полимерного тела и Ван-дер-Ваальсовым объемом атомов, который они занимают в полимерном теле, увеличивается. При значительном деформировании твердых (кристаллических и стеклообразных) полимеров появляется большой свободный объем, существенно облегчающий перескок кинетических единиц из одного положения в другое, что приводит к ускорению релаксационного процесса.

Из анализа процессов релаксации исследуемых полимеров установлено (рисунки 5.1.8 – 5.1.10 (б, г, е)), что скорость кратно уменьшается в первые 3-5 минут, стремясь асимптотически к 0, и к концу третьей минуты, как правило, составляет всего 10-15% от скорости на первом временном интервале (0-0,5 мин). Скорость релаксации к 30-ой минуте для всех уровней напряжения исследуемых составов не превышает 0,15 МПа/мин.

Для анализа влияния натурального климатического воздействия кривые релаксации были сгруппированы по уровням напряжений и влажностному состоянию (рисунки 5.1.11 – 5.1.13). Учитывая значительное количество получаемых комбинаций, ограничимся двумя наиболее часто встречающимися (из всех вариантов, рассчитанных для 40, 60 и 80%, после округления) уровнями растягивающих напряжений для каждого состава: 20 и 25 МПа для полимера Этал-247/Этал-45М (рисунок 5.1.11); 30 и 40 МПа – для Этал-247/Этал-1472 (рисунок 5.1.12); 15 и 20 МПа (серии «без кондиционирования» и «высушенные») – для Этал-247/Этал-45TZ₂ (рисунок 5.1.13, а – г). Для полимера состава №3 серия «влагонасыщенные» представлена кривыми релаксации, полученными для уровней напряжений 3 и 5 МПа (рисунок 5.1.13, д, е). Необходимо отметить, что из-за изменения упруго-прочностных показателей исследуемых полимеров в зависимости от уровня накопленной солнечной радиации и влажностного состояния образцов полный комплект кривых релаксации, то есть пять кривых при $Q = 0; 400; 800; 1600$ и 3200 МДж/м², не всегда удавалось получить (рисунки 5.1.11 – 5.1.13).

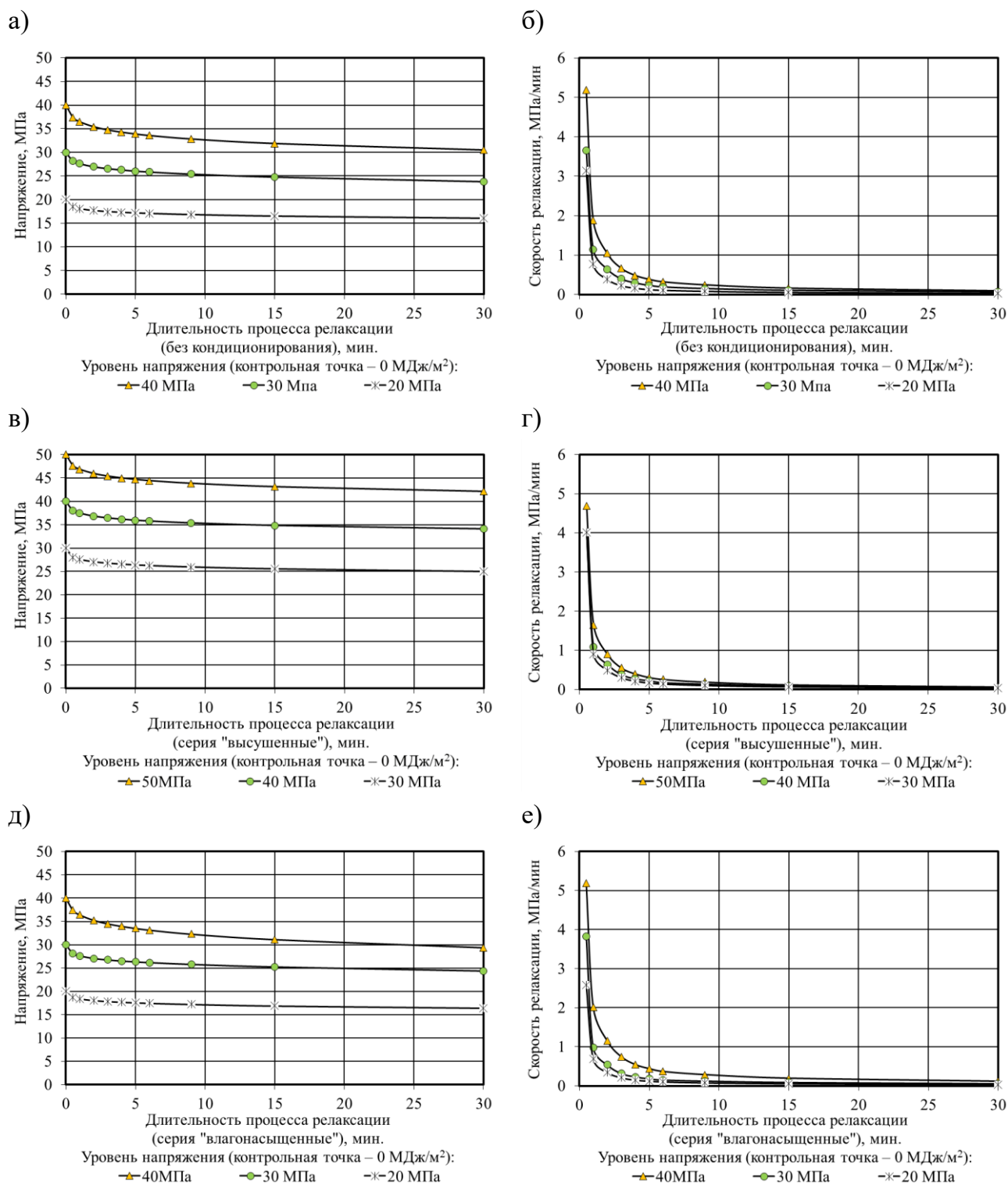


Рисунок 5.1.9 – Кривые релаксации напряжений (а, в, д) и скорости релаксации (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии (контрольная точка – 0 МДж/м²):

а, б – без кондиционирования; в, г – высушенные; д, е – влагонасыщенные

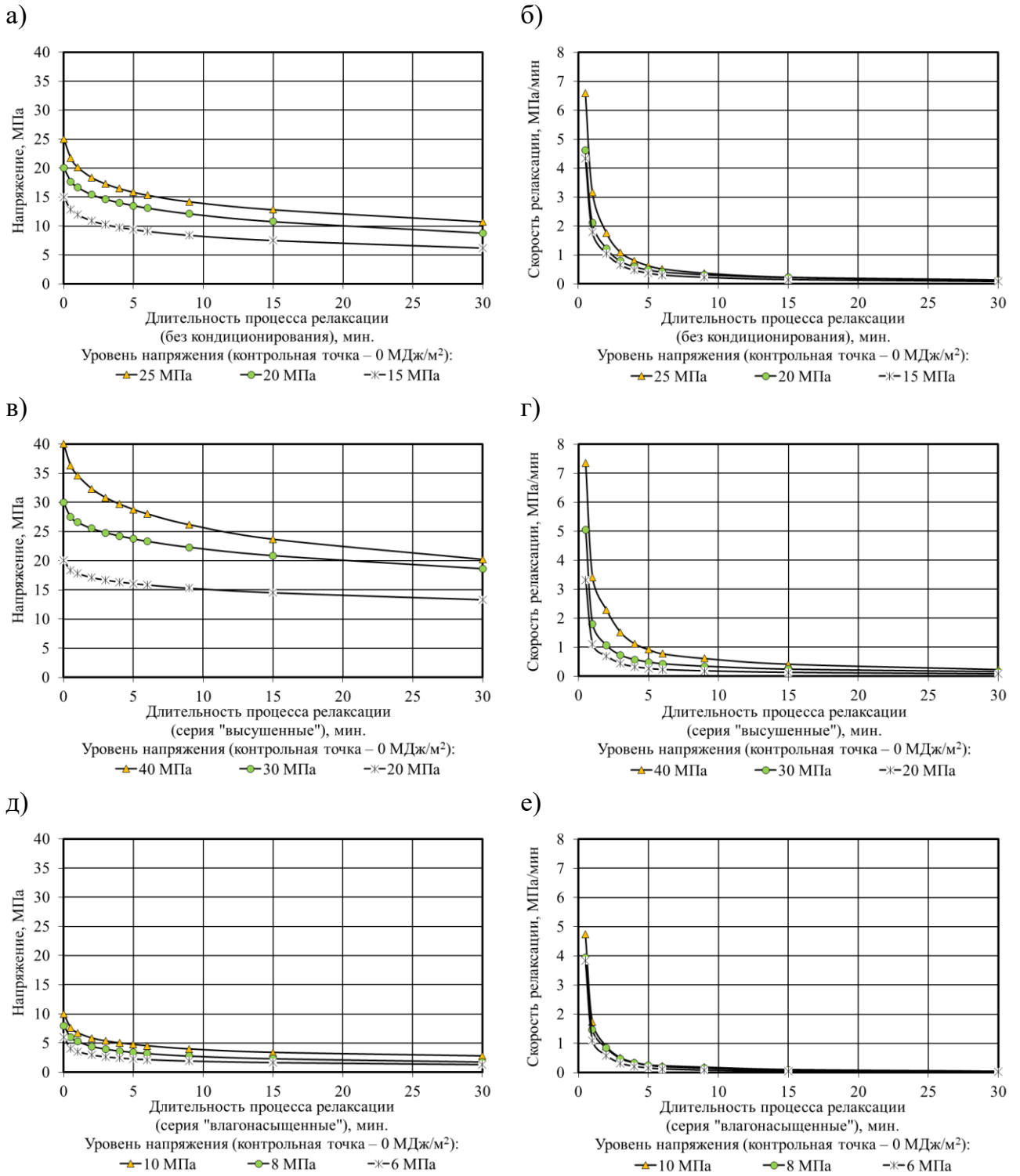


Рисунок 5.1.10 – Кривые релаксации напряжений (а, в, д) и скорости релаксации (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии (контрольная точка – 0 МДж/м²):

а, б – без кондиционирования; в, г – высушенные; д, е – влагонасыщенные

Для оценки влияния климатических факторов, в том числе накопленного уровня солнечной радиации на релаксационные свойства полимерных материалов, рассмотрим серию образцов, высушенных до постоянной массы (рисунки 5.1.11 – 5.1.13 (в, г)), чтобы отбросить возможное влияние сорбированной влаги. При анализе графических зависимостей для полимеров Этал-247/Этал-45М и Этал-247/Этал-1472 (рисунки 5.1.11 – 5.1.12 (в, г)) выявлено, что релаксационные кривые серии «высушенные» для одного уровня начальных напряжений лежат близко друг к другу, и после 30 минут релаксирующие напряжения снижаются не более, чем на 7 % при увеличении накопленной солнечной радиации от 0 до 3200 МДж/м². В свою очередь, состав №3 (Этал-247/Этал-45TZ₂) показывает менее стабильные релаксационные показатели в зависимости от уровня накопленной солнечной радиации (рисунок 5.1.13 (в, г)), что свидетельствует о более значительном изменении свойств данного полимера.

Релаксационные кривые серий образцов «без кондиционирования» трех исследуемых составов (рисунки 5.1.11 – 5.1.13 (а, б)) представляют собой веер кривых, что свидетельствует о влиянии как интенсивности климатического старения, так и влажностного состояния образцов, варьирующегося в процессе натурной экспозиции. При этом разница между релаксирующими напряжениями к 30 минуте в разных контрольных точках натурного экспонирования может достигать 40-45% (рисунок 5.1.13 (а, б)).

Из научной литературы известно [185, 192, 194–196], что для полимеров, эксплуатирующихся в условиях релаксации напряжения, работоспособность следует описывать с помощью релаксирующих модулей E_p , представляющих собой зависимость модуля упругости полимерного материала от времени. В каждый момент времени релаксирующий модуль рассчитывался как $E_p = \sigma_p / \varepsilon_0$, где σ_p – величина релаксирующего напряжения, ε_0 – постоянная деформация. Кривые изменения релаксирующего модуля и относительной релаксации напряжений в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и влажностного состояния серий образцов до климатического старения представлены на рисунках 5.1.14 – 5.1.16.

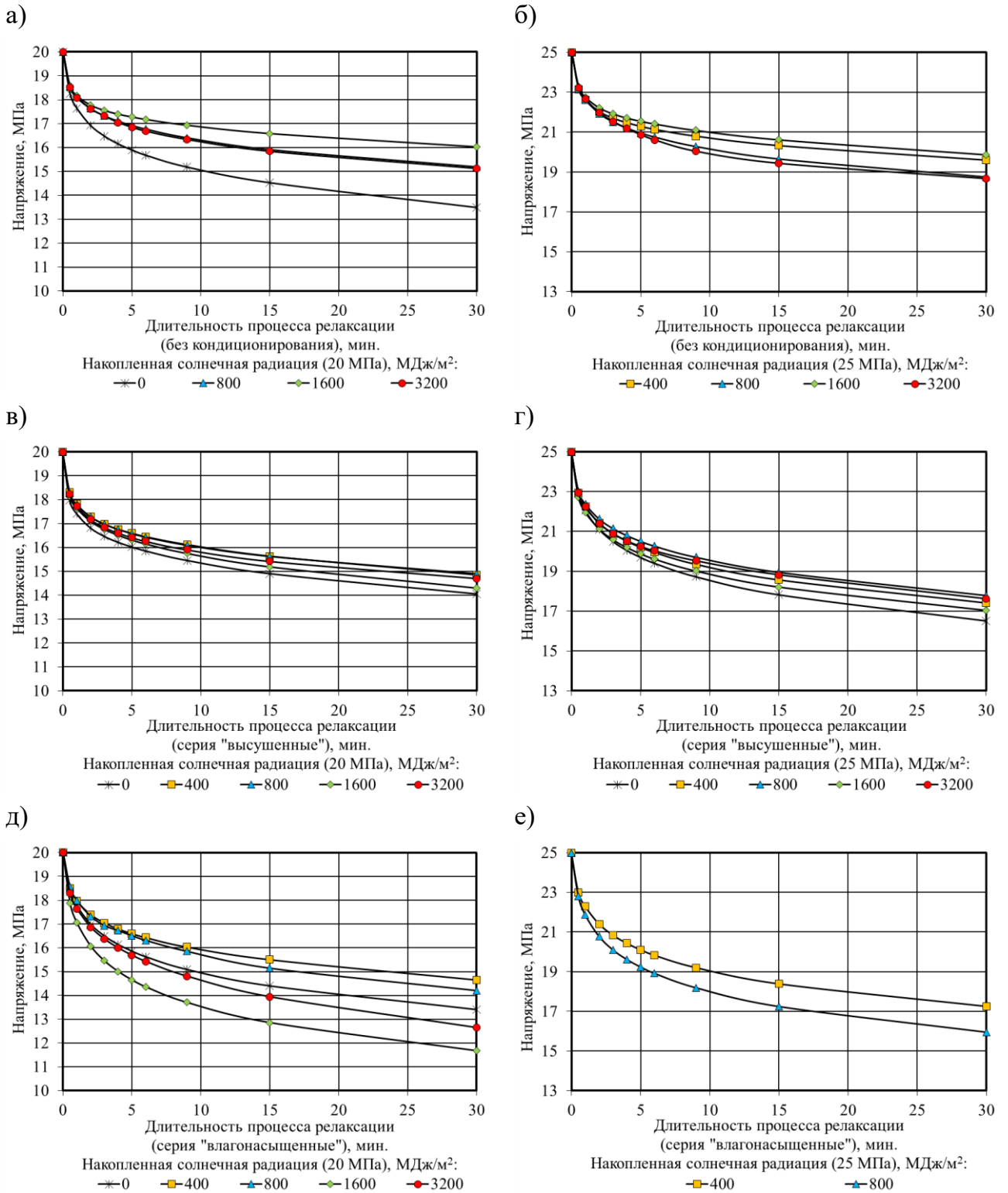


Рисунок 5.1.11 – Кривые релаксации напряжений полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от уровня прикладываемого напряжения (а, в, д – 20 МПа; б, г, е – 25 МПа) и исследуемой серии: а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

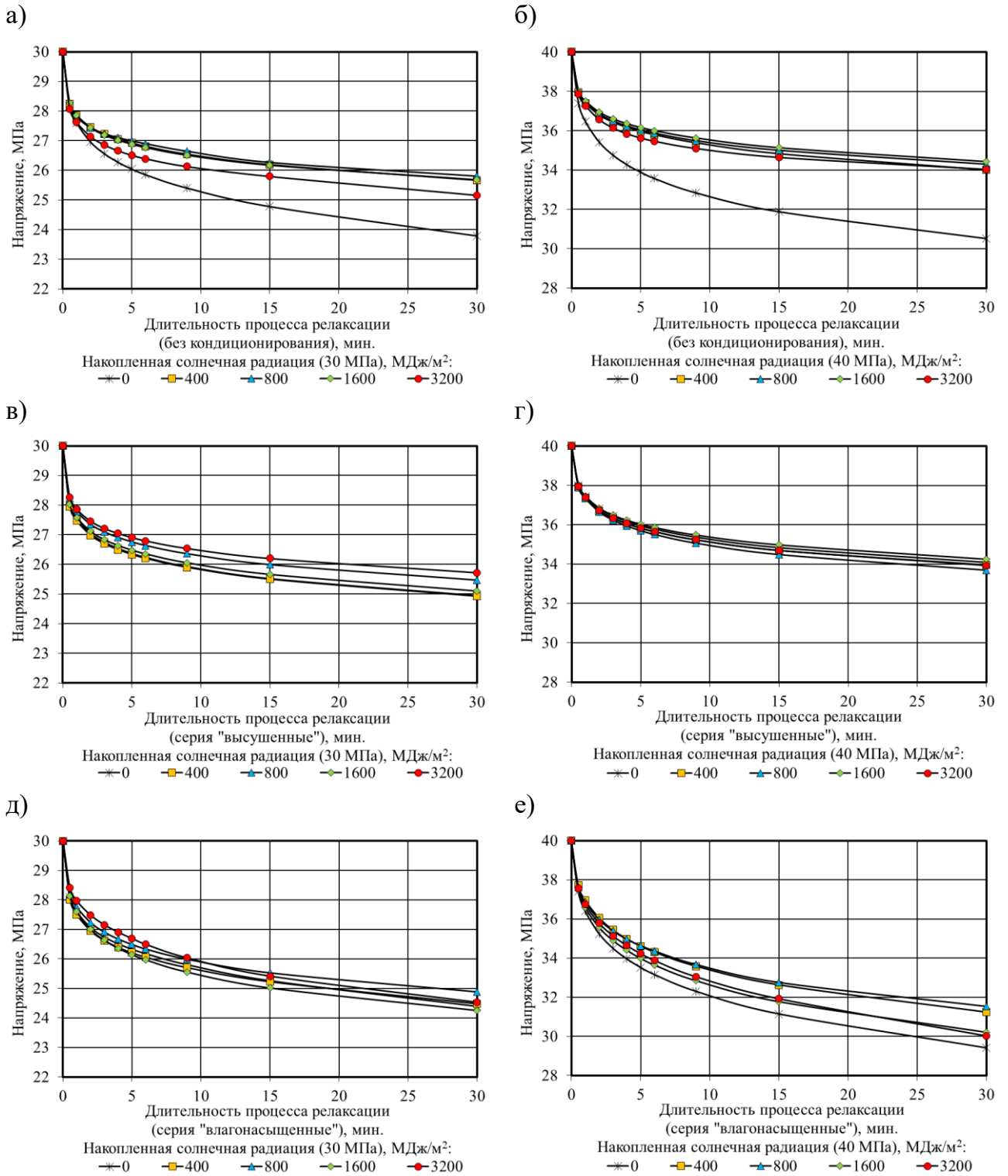


Рисунок 5.1.12 – Кривые релаксации напряжений полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от уровня прикладываемого напряжения (а, в, д – 30 МПа; б, г, е – 40 МПа) и исследуемой серии: а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

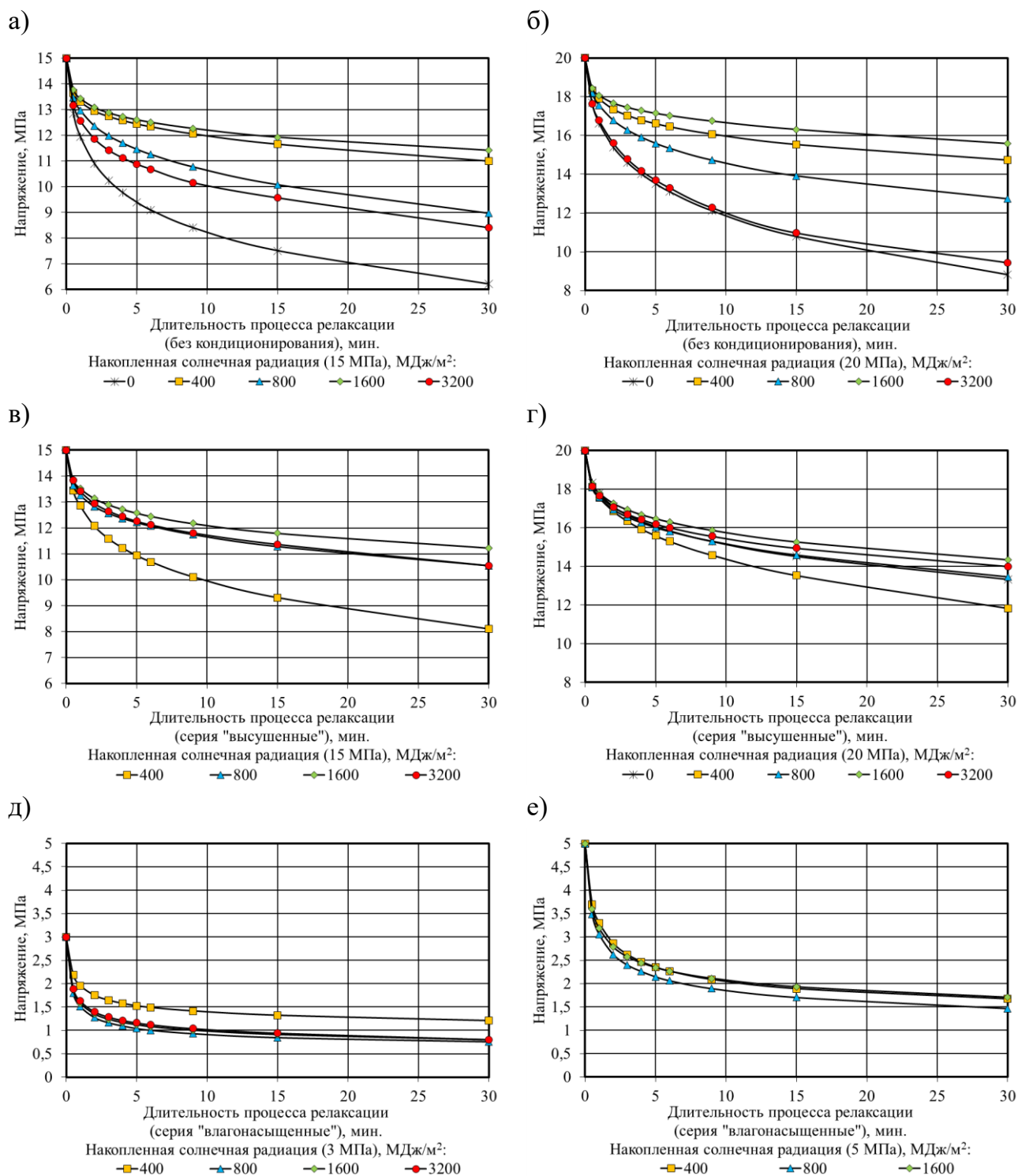


Рисунок 5.1.13 – Кривые релаксации напряжений полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения (а, в – 15 МПа; б, г – 20 МПа; д – 3 МПа; е – 5 МПа) и исследуемой серии: а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

Анализ рисунков 5.1.14 – 5.1.16 (а, в, д) подтверждает закономерности релаксационного поведения полимерных образцов исследуемых составов, отмеченные выше. Анализ относительной релаксации напряжения σ/σ_H позволяет характеризовать устойчивость материала к снижению релаксирующего напряжения. Выявлено (рисунки 5.1.14 – 5.1.15 (б, г, е)), что для состава №1 для всех серий влажностного состояния образцов показатель σ/σ_H спустя 30 минут релаксации находится в интервале значений $0,65 \div 0,75$ отн. ед., для состава №2 – $0,73 \div 0,85$ отн. ед. Для состава №3 (рисунок 5.1.16) наибольший спад напряжения наблюдается для серии «влагонасыщенные» (до уровня $\sigma/\sigma_H = 0,2 \div 0,3$ отн. ед.), а наименьший – для серии «высушенные» (до $\sigma/\sigma_H = 0,5 \div 0,7$ отн. ед.). Интервал значений относительной релаксации напряжений спустя 30 минут от начала релаксации серии «без кондиционирования» находится в промежуточном положении – $0,4 \div 0,5$ отн. ед.

Для сравнения механического поведения исследуемых полимеров были построены кривые изменения релаксирующего напряжения, релаксирующего модуля и относительной релаксации напряжения от времени (рисунок 5.1.17) при одном уровне прикладываемого напряжения, в частности, 20 МПа для серии образцов «без кондиционирования», 30 МПа для серии «высушенные». Для серии «влагонасыщенные» нет пересечений в уровнях начального напряжения для всех трех составов, поэтому подобный анализ не проводился.

Установлено, что наименее устойчивыми релаксационными характеристиками обладает состав №3 (Этал-247/Этал-45TZ₂) – падение релаксирующего напряжения через 30 минут составляет 56 и 40% (рисунок 5.1.17 (д, е)), соответственно, для уровней 20 (серия «без кондиционирования») и 30 МПа (серия «высушенные»). Релаксационные характеристики состава №1 (Этал-247/Этал-45М) показали относительно стабильные результаты – падение релаксирующего напряжения при испытании образцов к концу 30 минуты составляло около 35% в обоих случаях (рисунок 5.1.17 (а, б)). Наибольшую релаксационную устойчивость продемонстрировали образцы полимера Этал-247/Этал-1472 – после 30 минут релаксации в обоих представленных случаях падение релаксирующего напряжения составляло $17 \div 20\%$ (рисунок 5.1.17 (в, г)).

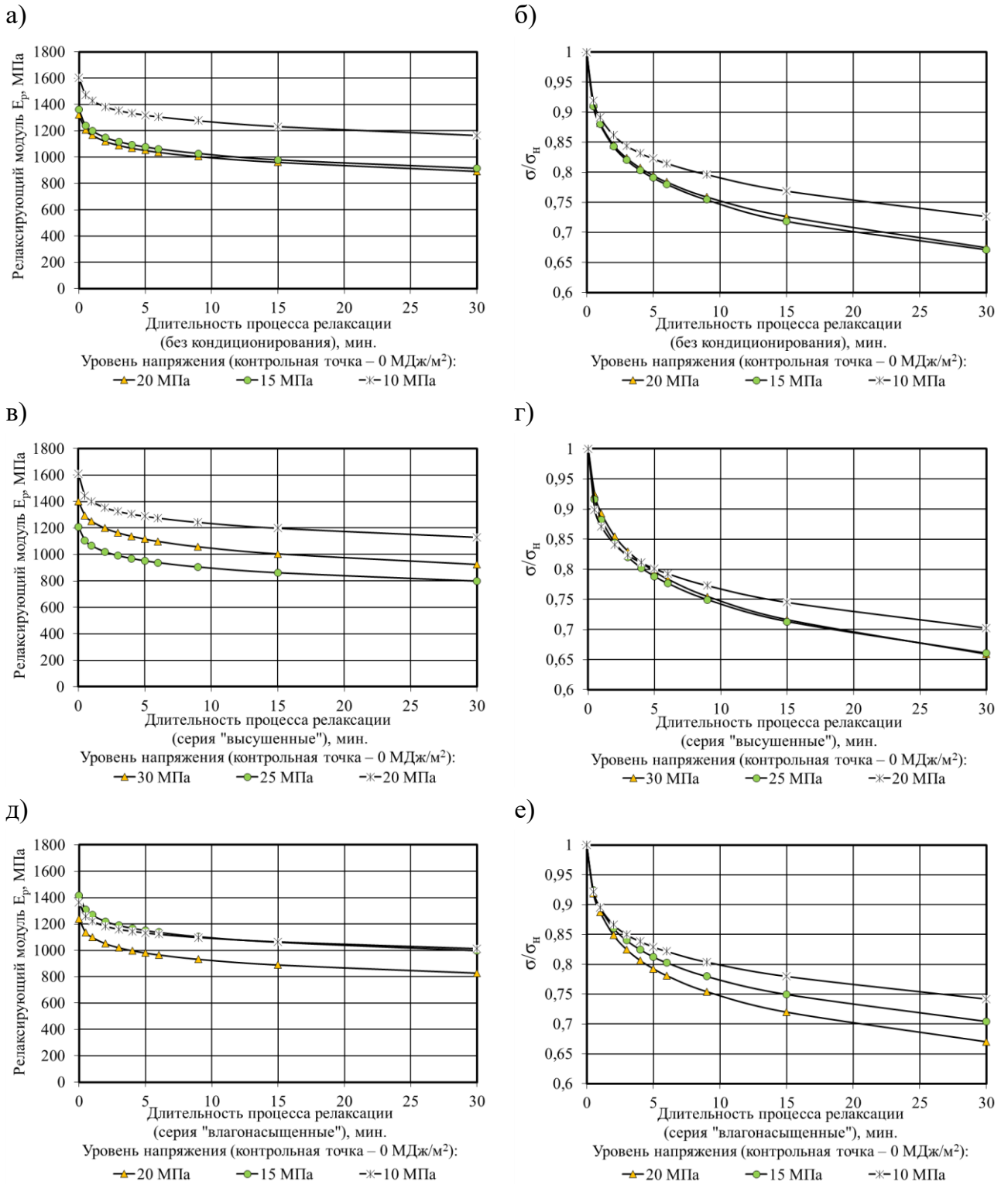


Рисунок 5.1.14 – Кривые изменения релаксирующего модуля (а, в, д) и относительной релаксации напряжения (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии (контрольная точка – 0 МДж/м²): а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влажноссыщенные»

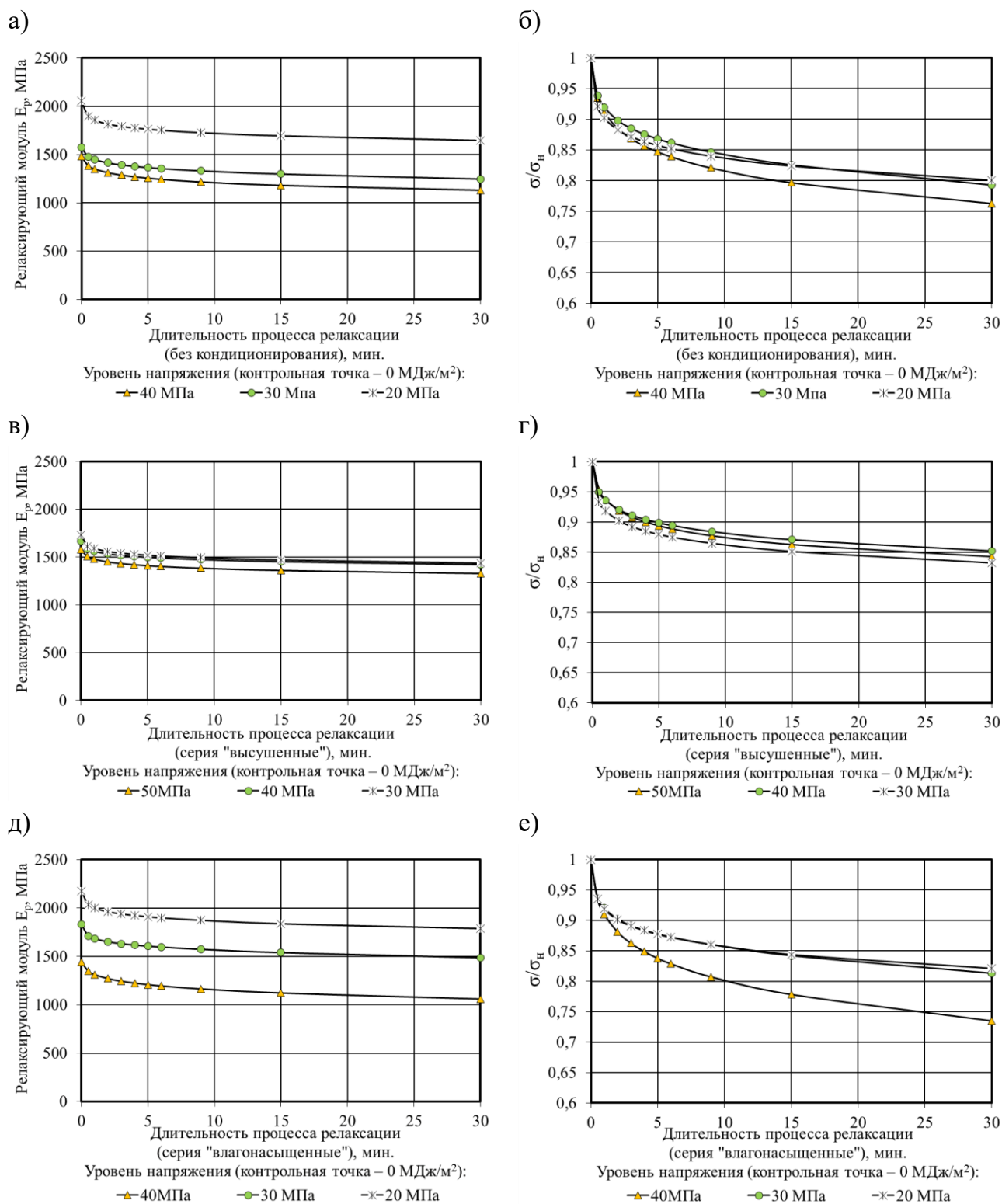


Рисунок 5.1.15 – Кривые изменения релаксирующего модуля (а, в, д) и относительной релаксации напряжения (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии (контрольная точка – 0 МДж/м²): а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

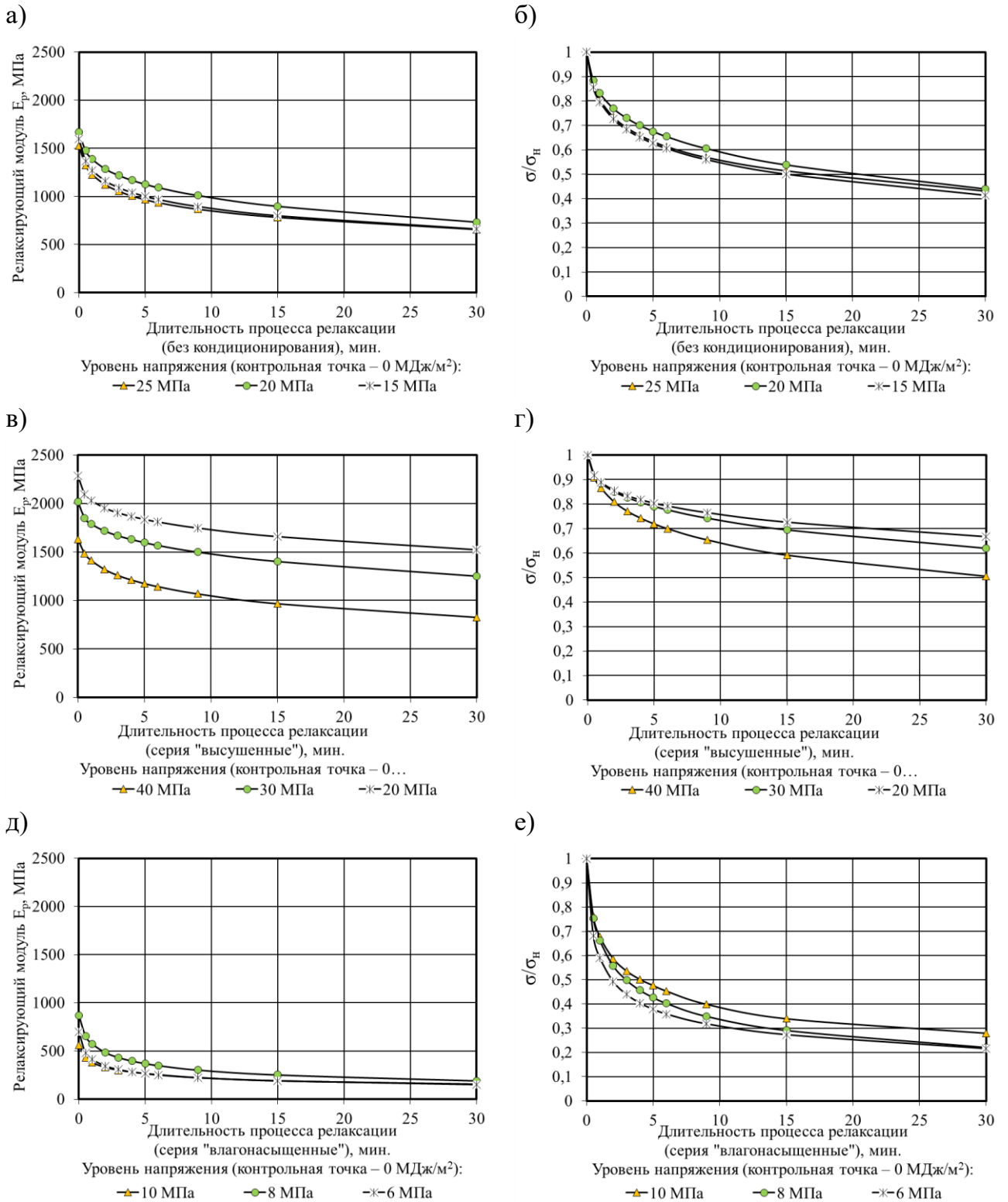


Рисунок 5.1.16 – Кривые изменения релаксирующего модуля (а, в, д) и относительной релаксации напряжения (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии (контрольная точка – 0 МДж/м²): а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

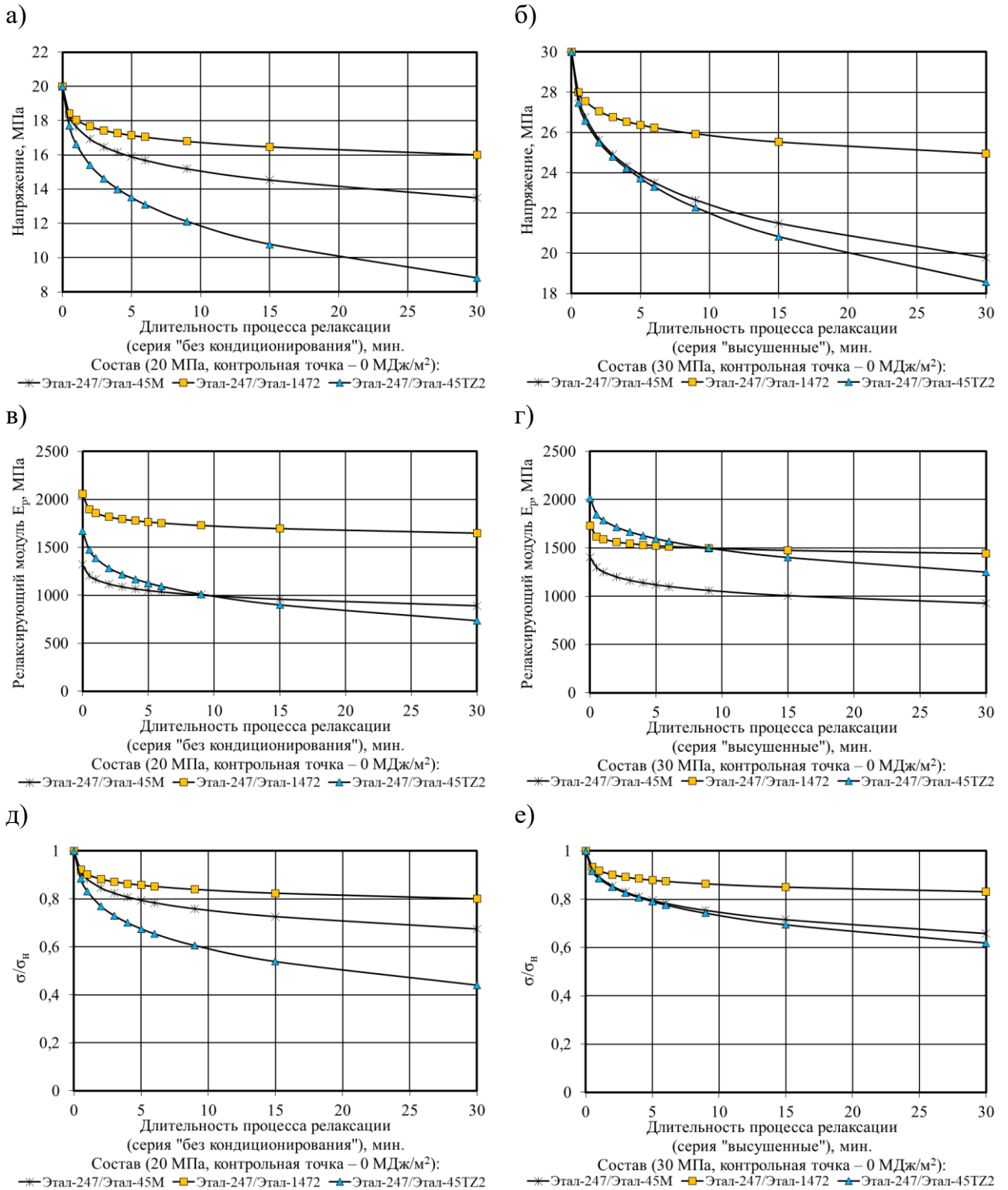


Рисунок 5.1.17 – Кривые релаксации напряжения (а, б), релаксирующего модуля (в, г) и относительной релаксации напряжения (д, е) полимеров составов №1-3 (контрольная точка – 0 МДж/м²) в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и исследуемой серии: а, в, д – 20 МПа, «без кондиционирования»; б, г, е – 30 МПа, «высушенные»

Важно отметить, что характер кривой релаксирующего модуля E_p (рисунок 5.1.17 (в, г)) состава №3 значительно отличается от кривых составов №1 и 2. Наиболее крутой угол наклона кривой релаксирующего модуля к временной оси свидетельствует о более значительных изменениях в структуре полимерного материала Этал-247/Этал-45TZ₂ в процессе релаксации, что приводит к уменьшению жесткости материала [197].

5.2. Моделирование релаксационных процессов полимерных материалов

Изучению деформативно-релаксационных процессов посвящен ряд исследований российских и зарубежных ученых [182, 184, 185, 192–205]. В работах проведен анализ релаксационных механических характеристик, разработаны модели релаксационных явлений и методы прогнозирования долговечности при релаксации напряжений.

В данном исследовании мы остановились на двух методах моделирования релаксационных процессов полимерных материалов, основанных на применении уравнения Кольрауша и Больцмана-Вольтерры [192–197, 202–205]. Использование этих расчетных моделей позволяет описывать процессы, протекающие в структуре полимерных материалов и прогнозировать характер релаксационного поведения под действием нагрузок.

5.2.1. Аппроксимация кривых релаксации напряжения с помощью уравнения Кольрауша

В работах [202, 203] для описания релаксационных процессов предложено использовать уравнение Кольрауша:

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-(t/\tau)^\theta}, \quad (5.2.1)$$

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.

Значения параметров τ и θ определялись с помощью метода наименьших

квадратов по формулам:

$$\theta = \frac{n \sum_{i=1}^n \ln(-\ln \tilde{\sigma}_i) \ln t_i - \sum_{i=1}^n \ln(-\ln \tilde{\sigma}_i) \sum_{i=1}^n \ln t_i}{n \sum_{i=1}^n (\ln t_i)^2 - (\sum_{i=1}^n \ln t_i)^2}, \quad (5.2.2)$$

$$\tau = \exp\left(\frac{\sum_{i=1}^n \ln(-\ln \tilde{\sigma}_i) \ln t_i \sum_{i=1}^n \ln t_i - \sum_{i=1}^n \ln(-\ln \tilde{\sigma}_i) \sum_{i=1}^n (\ln t_i)^2}{n \sum_{i=1}^n \ln(-\ln \tilde{\sigma}_i) \ln t_i - \sum_{i=1}^n \ln(-\ln \tilde{\sigma}_i) \sum_{i=1}^n \ln t_i}\right), \quad (5.2.3)$$

где $\sigma(t_i)$ – экспериментальное значение напряжения в момент времени t_i ;

$$\tilde{\sigma}_i = \sigma(t_i)/\sigma_0 \quad (0 < \tilde{\sigma}_i \leq 1; \ln \tilde{\sigma}_i \leq 0).$$

Также при моделировании кривой релаксации с помощью уравнения Кольрауша проводят анализ напряжения σ_τ , соответствующего времени релаксации τ . Числовые значения параметров уравнения Кольрауша (5.2.1) 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 5.2.1 – 5.2.3.

Таблица 5.2.1 – Значения коэффициентов уравнения Кольрауша (5.2.1), 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 (5.2.1)				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 «влажносодержащие»								
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

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 при климатическом натурном экспонировании. Из сравнения предсказан-

ных 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).

Таблица 5.2.2 – Значения коэффициентов уравнения Кольрауша (5.2.1), 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 (5.2.1)				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 «влажноссыщенные»								
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

Таблица 5.2.3 – Значения коэффициентов уравнения Кольрауша (5.2.1), 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 (5.2.1)				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 «влажноссыщенные»								
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

Из анализа кривых изменения параметров θ и τ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения, представленных на рисунке 5.2.1, видно, что в зависимости от исследуемого полимера и влажностного состояния образцов наблюдается

существенное изменение исследуемых числовых показателей.

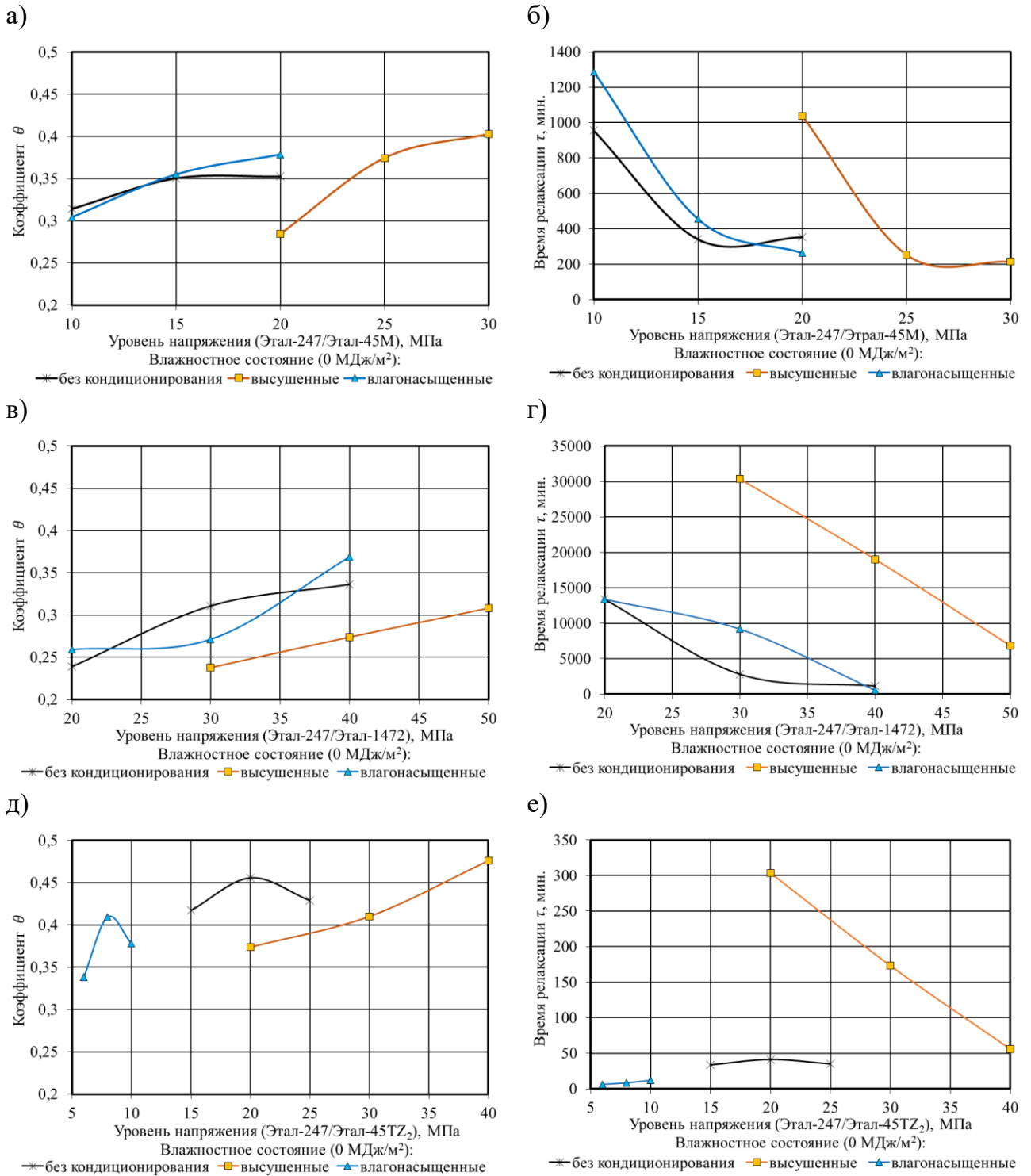


Рисунок 5.2.1 – Изменение параметров уравнения Кольрауша (5.2.1) θ (а, в, д) и τ (б, г, е) в зависимости от влажностного состояния и уровня прикладываемого напряжения для трех исследуемых составов (а, б – Этал-247/Этал-45М; в, г – Этал-247/Этал-1472); д, е – Этал-247/Этал-45TZ₂)

В целом, выявлено повышение коэффициента θ и снижение времени релакса-

ции Кольрауша τ при повышении уровня прикладываемого растягивающего напряжения. Исключением является состав №3, для которого параметры τ и θ для серий «без кондиционирования» и «влажнонасыщенные» 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 5.2.1 – 5.2.3). Для полимера состава №1 при вышеуказанном уровне напряжений прогнозируемое время релаксации серий «без кондиционирования» и «влажнонасыщенные» составляет, соответственно, 263,6 и 353,7 минут; для серии «высушенные» – в 2,9 и 3,9 раз выше (1036,5 минут).

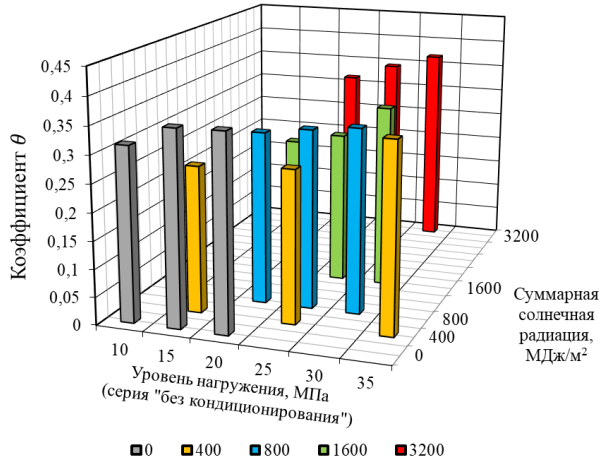
Для полимера Этал-247/Этал-1472 прогнозируемое время релаксации τ наибольшее из исследованных полимеров, составляющее для двух серий образцов («без кондиционирования» и «влажнонасыщенные»), соответственно, 13352 и 13361 минут. Для серии «высушенные» экспериментальные исследования на уровне нагружения 20 МПа не проводились. Однако, судя по тенденции снижения времени релаксации для данного состава по близкой ($R^2 = 0,999$) к линейной зависимости (рисунок 5.2.1, г)

$$\tau = -1177,6 \times \sigma_H + 65835,$$

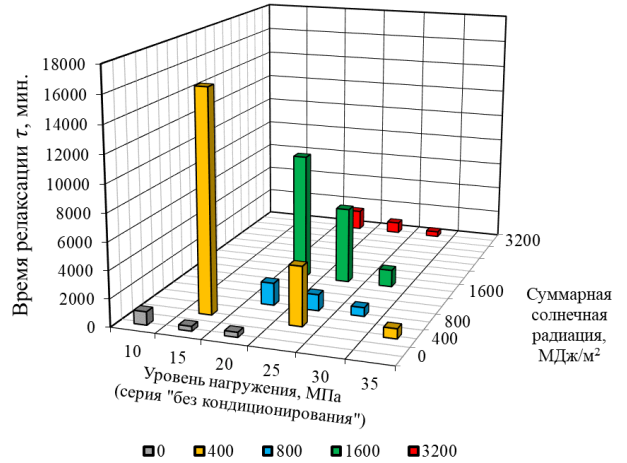
прогнозное значение $\tau(20 \text{ МПа})$ составит 42283 минуты, что в 3,2 раза выше, чем для серий «без кондиционирования» и «влажнонасыщенные». Для состава №3 параметр τ не превышает 45 минут для серий «без кондиционирования» и «влажнонасыщенные» и примерно равен 300 минутам для серии «высушенные».

В ходе исследования были рассчитаны значения коэффициентов уравнения (5.2.1) для каждого накопленного уровня солнечной радиации (0, 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м²) и, как следствие, от уровня прикладываемого растягивающего напряжения и серии образцов (рисунки 5.2.2 – 5.2.4).

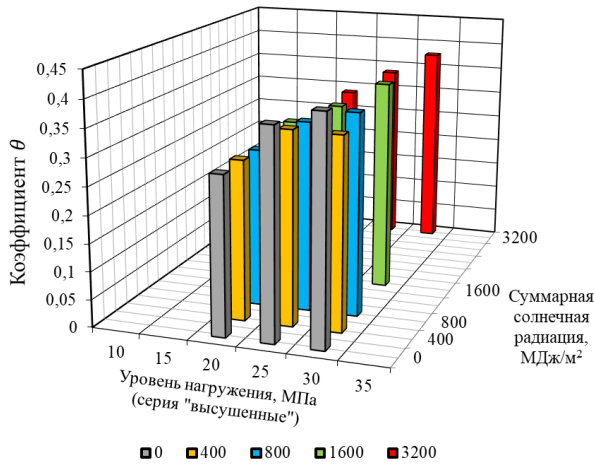
а)



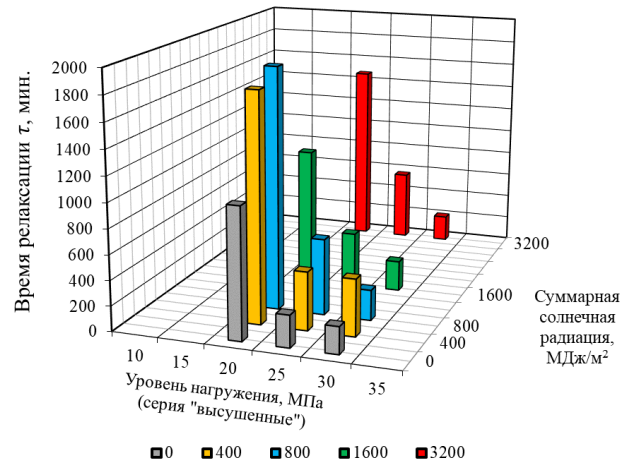
б)



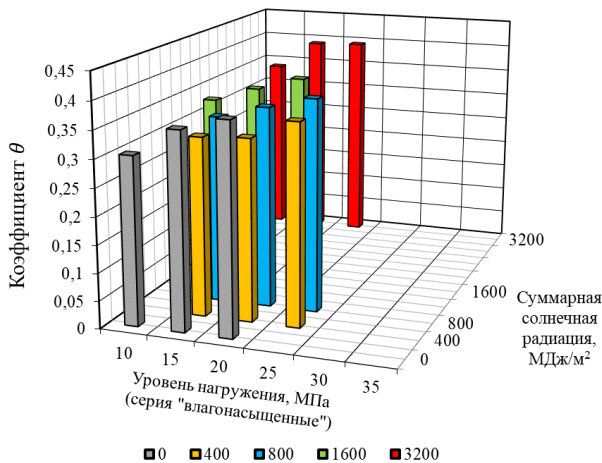
в)



г)



д)



е)

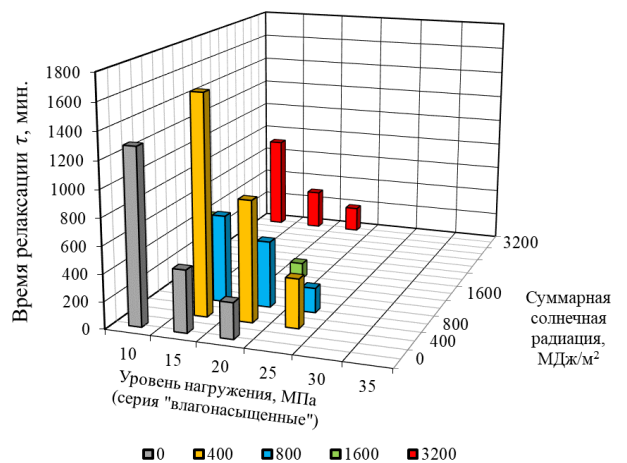
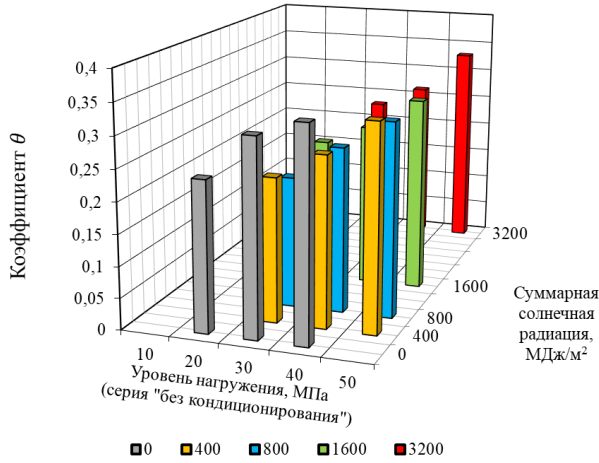
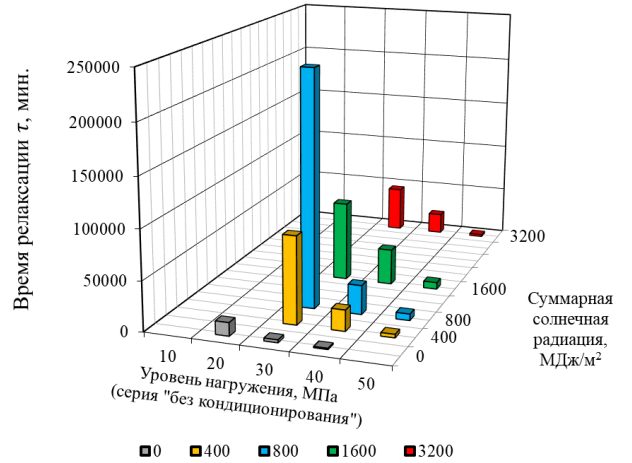


Рисунок 5.2.2 – Изменение параметров уравнения Кольрауша (5.2.1) θ (а, в, д) и τ (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и интенсивности климатического воздействия при различных сериях влажностного состояния: а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влажносатщенные»

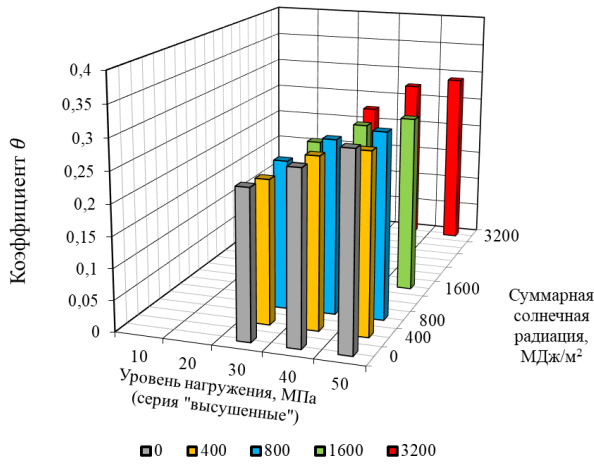
а)



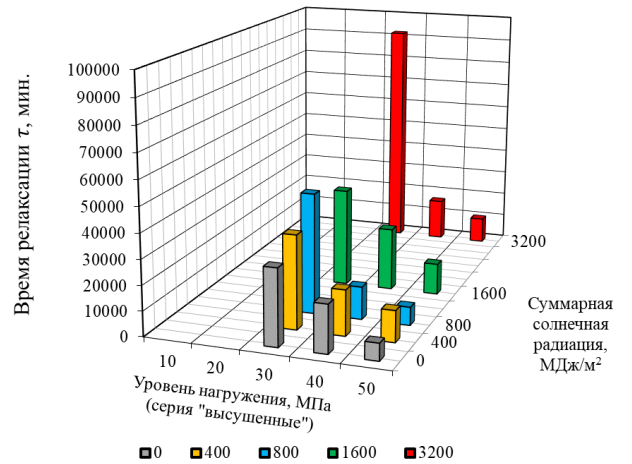
б)



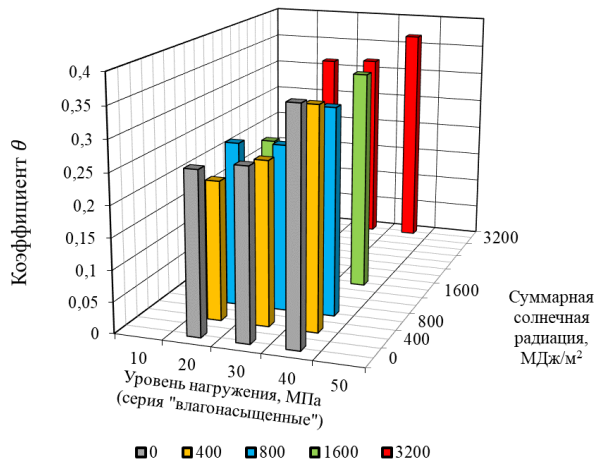
в)



г)



д)



е)

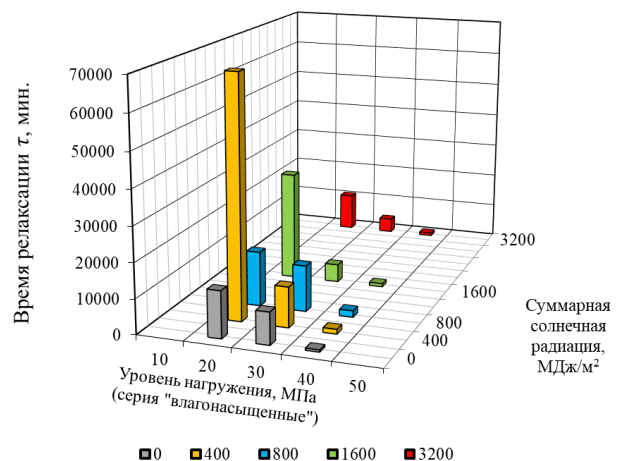
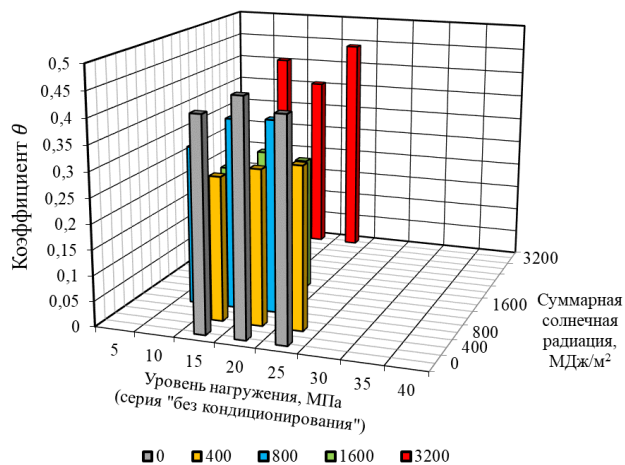
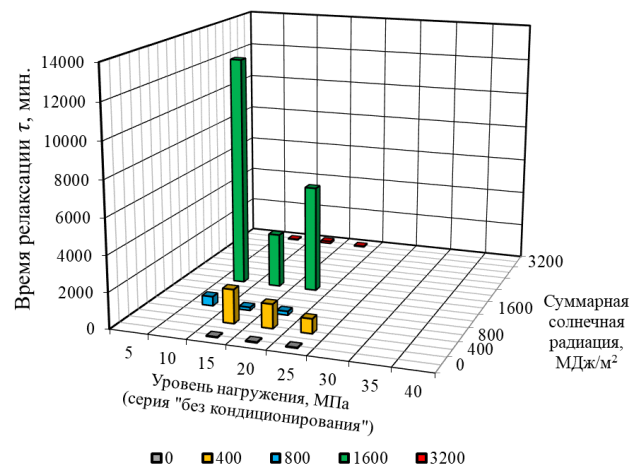


Рисунок 5.2.3 – Изменение параметров уравнения Кольрауша (5.2.1) θ (а, в, д) и τ (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и интенсивности климатического воздействия при различных сериях влажностного состояния: а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

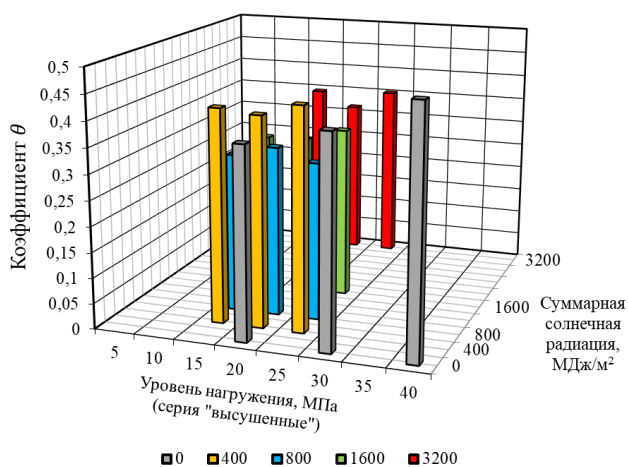
а)



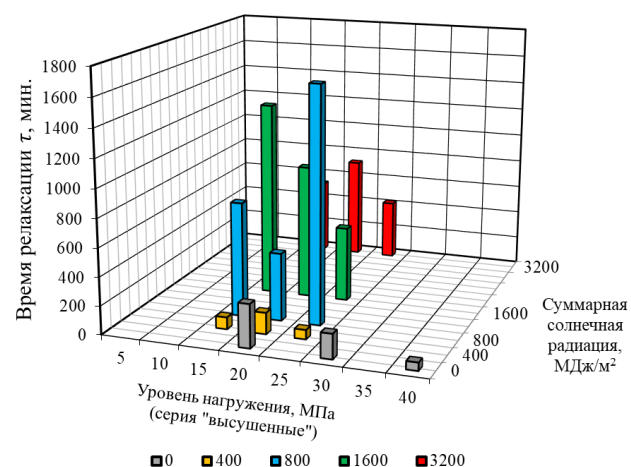
б)



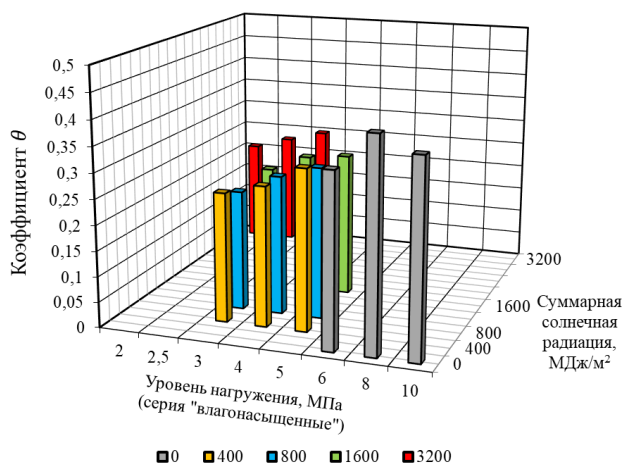
в)



г)



д)



е)

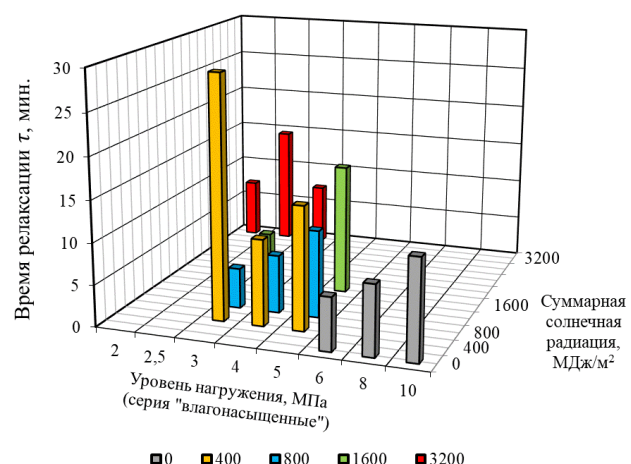


Рисунок 5.2.4 – Изменение параметров уравнения Кольрауша (5.2.1) θ (а, в, д) и τ (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и интенсивности климатического воздействия при различных сериях влажностного состояния: а, б – «без кондиционирования»; в, г – «высушенные»; д, е – «влагонасыщенные»

По результатам проведенного анализа установлено, что с повышением уровня напряжения, в целом, практически для всех этапов экспериментального исследования (после натурального экспонирования) происходит повышение параметра θ , наиболее ярко проявляющееся для серий образцов «высушенные». Судя по изменению времени релаксации τ в зависимости от уровней прикладываемого напряжения и накопленной суммарной солнечной радиации (рисунки 5.2.2 (б, г, е)), на данный показатель существенное влияние оказывает концентрация влаги в структуре полимера.

В работах [188, 191] экспериментально установлена зависимость коэффициента θ уравнения Кольрауша с ключевой областью релаксации и преобладающим уровнем микронеоднородности. Уменьшение коэффициента θ свидетельствует о смещении доминирующей области релаксации к уровням мелкомасштабной структуры.

Известно [202, 203, 206], что коэффициент θ уравнения Кольрауша (5.2.1) меняется в области между 0 и 1. При анализе представленных на рисунках 5.2.2 – 5.2.4 результатов отмечено, что в течении всего времени экспонирования коэффициент θ находился в пределах $0,256 \div 0,403$ (состав №1), $0,198 \div 0,368$ (состав №2), $0,206 \div 0,476$ (состав №3), увеличиваясь при повышении уровня напряжения, в целом, практически для всех этапов экспериментального исследования (после натурального экспонирования).

Исходя из того, что для всех исследуемых составов среднее значение коэффициента θ приблизительно равно 0,3, а максимальное не превышает значения 0,5, преобладающей областью релаксации можно считать уровень мелкомасштабной структуры. Увеличение коэффициента θ при повышении уровня напряжения для всех исследуемых составов может свидетельствовать о задействовании более широкого релаксационного спектра.

Для анализа изменения коэффициента θ были рассчитаны параметры полиномиального уравнения

$$\begin{aligned} \theta = & b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \\ & + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2, \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

где x_1 – уровень напряжений, МПа; x_2 – среднее влагосодержание серий образцов,

%; x_3 – накопленная суммарная солнечная радиация, МДж/м².

Уровни варьируемых факторов (общие для всех исследуемых составов) представлены в таблице 5.2.4, числовые значения коэффициентов полинома (5.2.4) – в таблице 5.2.5, изолинии изменения θ в зависимости от варьируемых факторов – на рисунках 5.2.5 – 5.2.8.

Таблица 5.2.4 – Исследуемые факторы и уровни их варьирования

Уровни варьирования в кодированных величинах	Варьируемые факторы		
	Уровни напряжения (x_1), МПа	Влагосодержание серий образцов W (x_2), %	Накопленная сол- нечная радиация Q (x_3), МДж/м ²
-1	2	0	0
0	26	1,895	1600
+1	50	3,790	3200

Характер изолиний изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша полимера Этал-247/Этал-45М (рисунок 5.2.5) свидетельствует об увеличении данного показателя при повышении концентрации влаги, суммарной накопленной солнечной радиации и уровня напряжения, причем для данного состава действие приведенных факторов не усиливают действие друг друга.

Таблица 5.2.5 – Значения коэффициентов полиномиального уравнения (5.2.4), описывающего изменение параметра θ уравнения Кольрауша (5.2.1) в зависимости от уровня напряжений, влагосодержания серий образцов эпоксидных полимеров и уровня накопленной солнечной радиации

Коэффициенты уравнения	Эпоксидный полимер		
	Этал-247/ Этал-45М	Этал-247/ Этал-1472	Этал-247/ Этал-45TZ ₂
1	2	3	4
b_0	0,339	0,256	0,460
b_1	0,061	0,095	0,312
b_2	0,071	0,099	0,217
b_3	0,016	0,011	0,064
b_{12}	-0,112	0,070	0,286
b_{13}	0,023	-0,047	0,090
b_{23}	0,021	0,031	0,103
b_{123}	-0,033	-0,063	0,122
b_{11}	-0,073	0,043	0,062
b_{22}	0,062	0,059	0,063
b_{33}	0,022	0,025	0,068

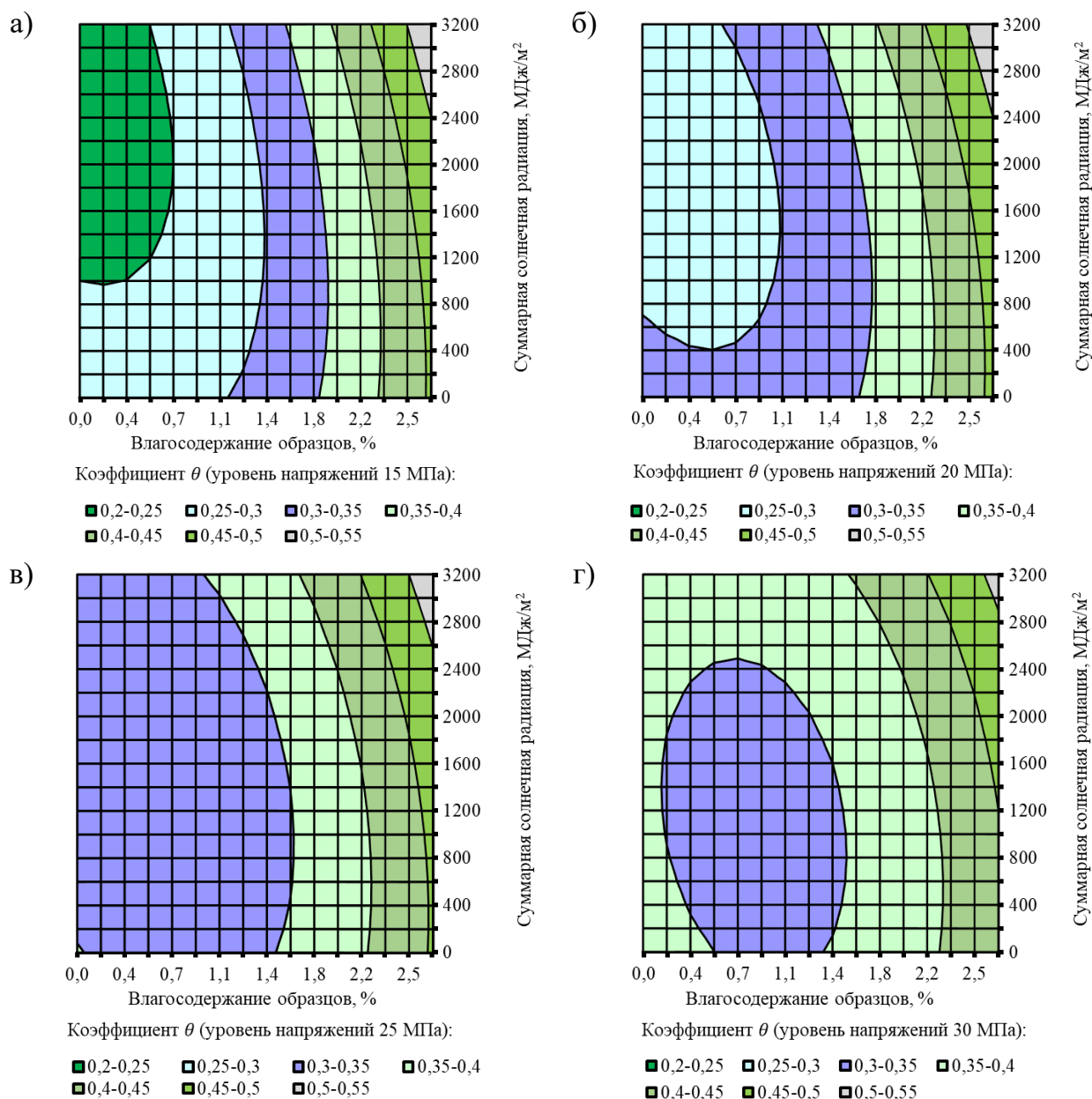


Рисунок 5.2.5 – Изолинии изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша (5.2.1) в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-45М и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 15 МПа; б – 20 МПа; в – 25 МПа; г – 30 МПа)

Так, наименьшие значения коэффициента θ , находящиеся в диапазоне 0,2÷0,25 соответствуют уровню напряжения 15 МПа, влагосодержанию от 0 до 0,7% и суммарной накопленной солнечной радиации 1000÷3200 МДж/м² (рисунок 5.2.5, а). Наибольшее влияние на θ уровень напряжения оказывает при влажности до 1,8÷2,2%. При повышении концентрации влаги в структуре полимера выше уровня 1,8÷2,2% наибольший вклад в изменение коэффициента θ вносит уровень суммарной накопленной солнечной радиации. Так, наибольших значений

($0,5 \div 0,55$) коэффициент θ достигает при концентрации влаги выше 2,5% и суммарной накопленной солнечной радиации 2400÷3200 МДж/м², причем в данной области уровень прикладываемого напряжения уже практически не оказывает существенного воздействия на коэффициент θ .

При анализе характера изолиний изменения коэффициента θ для полимера Этал-247/Этал-1472 (рисунок 5.2.6) выявлено, что наибольший вклад в варьирование исследуемого параметра вносит уровень приложенного напряжения совместно с концентрацией влаги в структуре полимера.

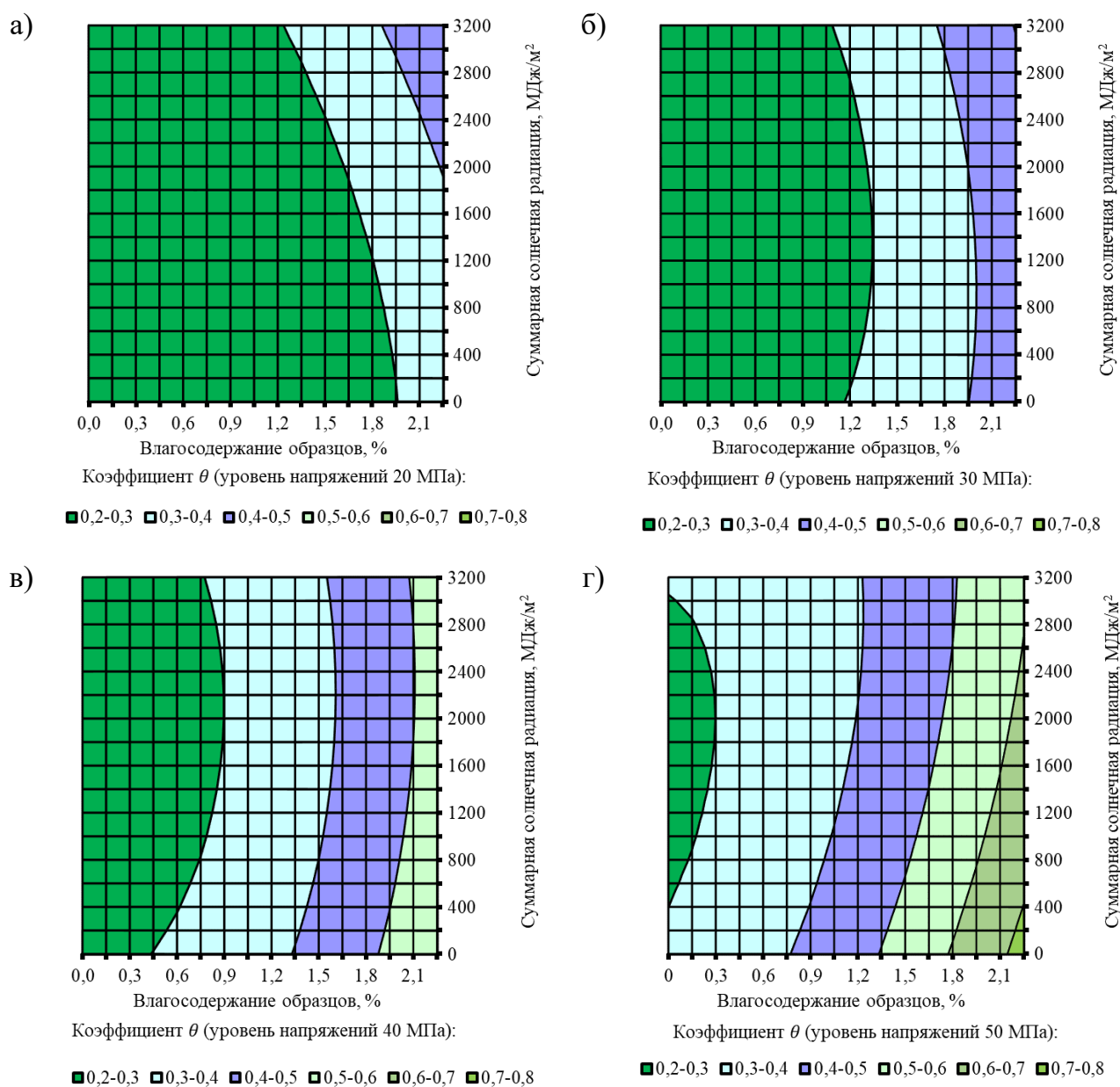


Рисунок 5.2.6 – Изолинии изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша (5.2.1) в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-1472 и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 20 МПа; б – 30 МПа; в – 40 МПа; г – 50 МПа)

При уровне напряжения 20 МПа коэффициент θ постепенно увеличивается с интервала значений от $0,2 \div 0,3$ до $0,4 \div 0,5$ при увеличении влагосодержания образцов до 2,2% и суммарной накопленной солнечной радиации до 3200 МДж/м² (рисунок 5.2.6, а). При увеличении уровня прикладываемого напряжения интенсивность повышения коэффициента θ значительно увеличивается. Так для уровня напряжения 50 МПа (рисунок 5.2.6, г) θ возрастает с $0,2 \div 0,3$ до $0,7 \div 0,8$ при изменении концентрации влаги в структуре полимера с 0 до 2,2 %.

Для полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ анализ характера изменения изолиний коэффициента θ уравнения Кольрауша (рисунок 5.2.7) позволил выявить эффект от совместного влияния всех трех исследуемых параметров (уровень напряжения, концентрация влаги, суммарная накопленная солнечная радиация). Наименьшая область значений коэффициента θ ($0,2 \div 0,3$) при уровне напряжения 10 МПа (рисунок 5.2.7, а) расположена в интервалах $0,25 \div 2,75\%$ по оси влагосодержания, $600 \div 2600$ МДж/м² – по оси суммарной солнечной радиации. При увеличении комплексного воздействия уровня напряжения, концентрации влаги и суммарной накопленной солнечной радиации, значения которых достигали соответственно 25 МПа, 3,75% и 3200 МДж/м², выявлено значительное повышение коэффициенты θ до близких к максимально возможным значениям ($0,9 \div 1$).

Проведем анализ изолиний изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша (5.2.1), построенных для всего диапазона уровней напряжения (от 2 до 50 МПа), используемых для всех трех составов, в зависимости от уровня напряжения и интенсивности климатического воздействия для граничных уровней влажностного состояния (а – «высушенные»; б – «влагонасыщенные»). Установлено (рисунок 5.2.8), что характер изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша в граничных влажностных состояниях меняется в зависимости от исследуемого полимера.

В частности, для полимера Этал-247/Этал-45М серии образцов «высушенные» (рисунок 5.2.8, а) ярко проявляется зависимость коэффициента θ от уровня прикладываемого напряжения, в то же время, для полимеров Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ зависимость коэффициента θ от напряжения более выражена для серий образцов «влагонасыщенные» (рисунок 5.2.8 (г, е)).

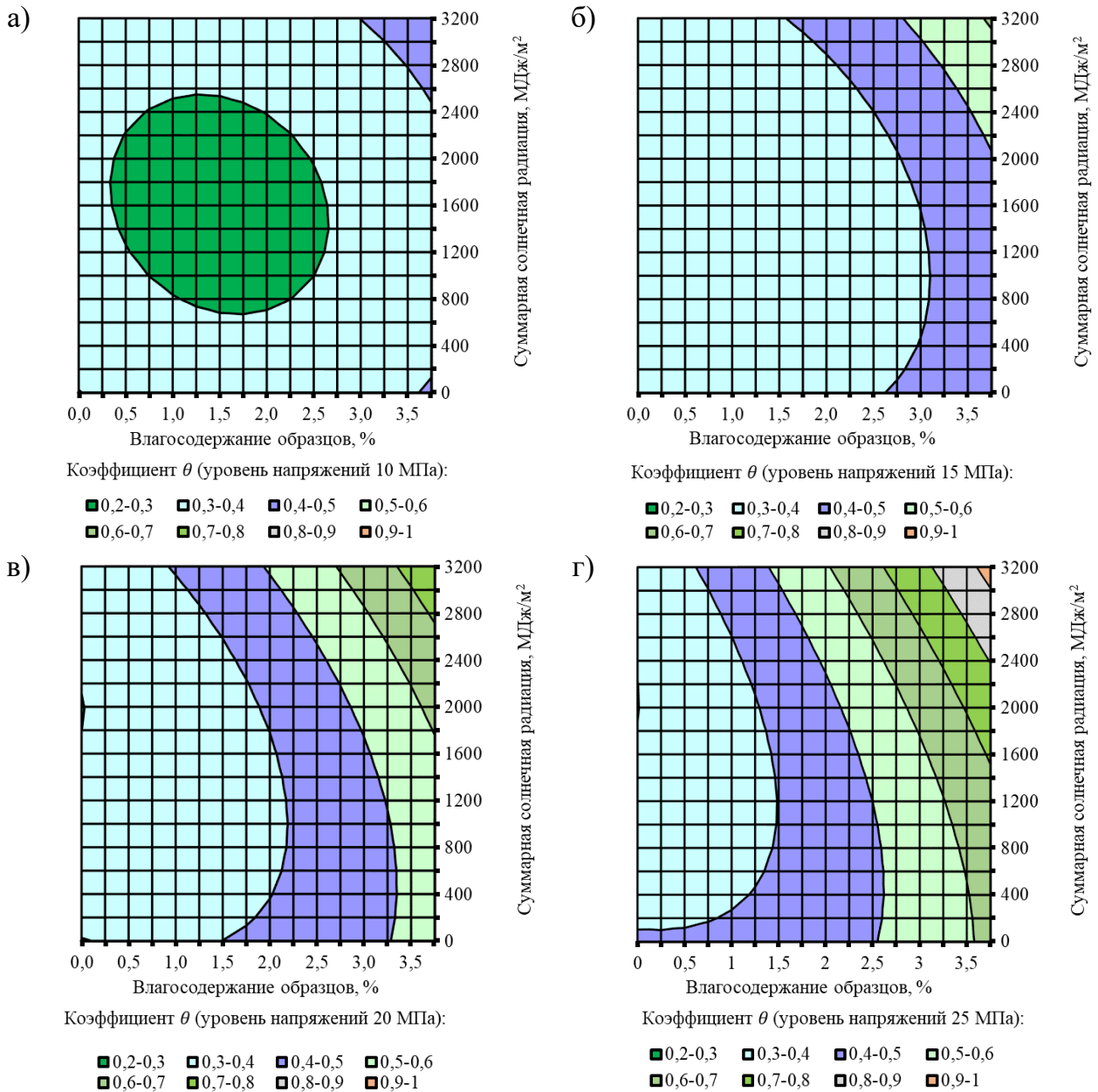


Рисунок 5.2.7 – Изолинии изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша (5.2.1) в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 20 МПа; б – 30 МПа; в – 40 МПа; г – 50 МПа)

Для серии образцов «влагонасыщенные» полимера Этал-247/Этал-45М (рисунок 5.2.8, б) коэффициент θ лежит в интервале $0,35 \div 0,4$ на значительной области исследуемой поверхности в интервале уровней напряжения $14 \div 41$ МПа, увеличиваясь при росте суммарной солнечной радиации до уровня 3200 МДж/м². Для уровней напряжения менее 14 МПа и более 41 МПа отмечено снижение коэффициента θ до $0,3 \div 0,35$. Рост суммарной накопленной солнечной радиации выше 2400 МДж/м² в интервале напряжений $14 \div 44$ МПа сопровождается увеличением коэффициента θ до $0,4 \div 0,45$.

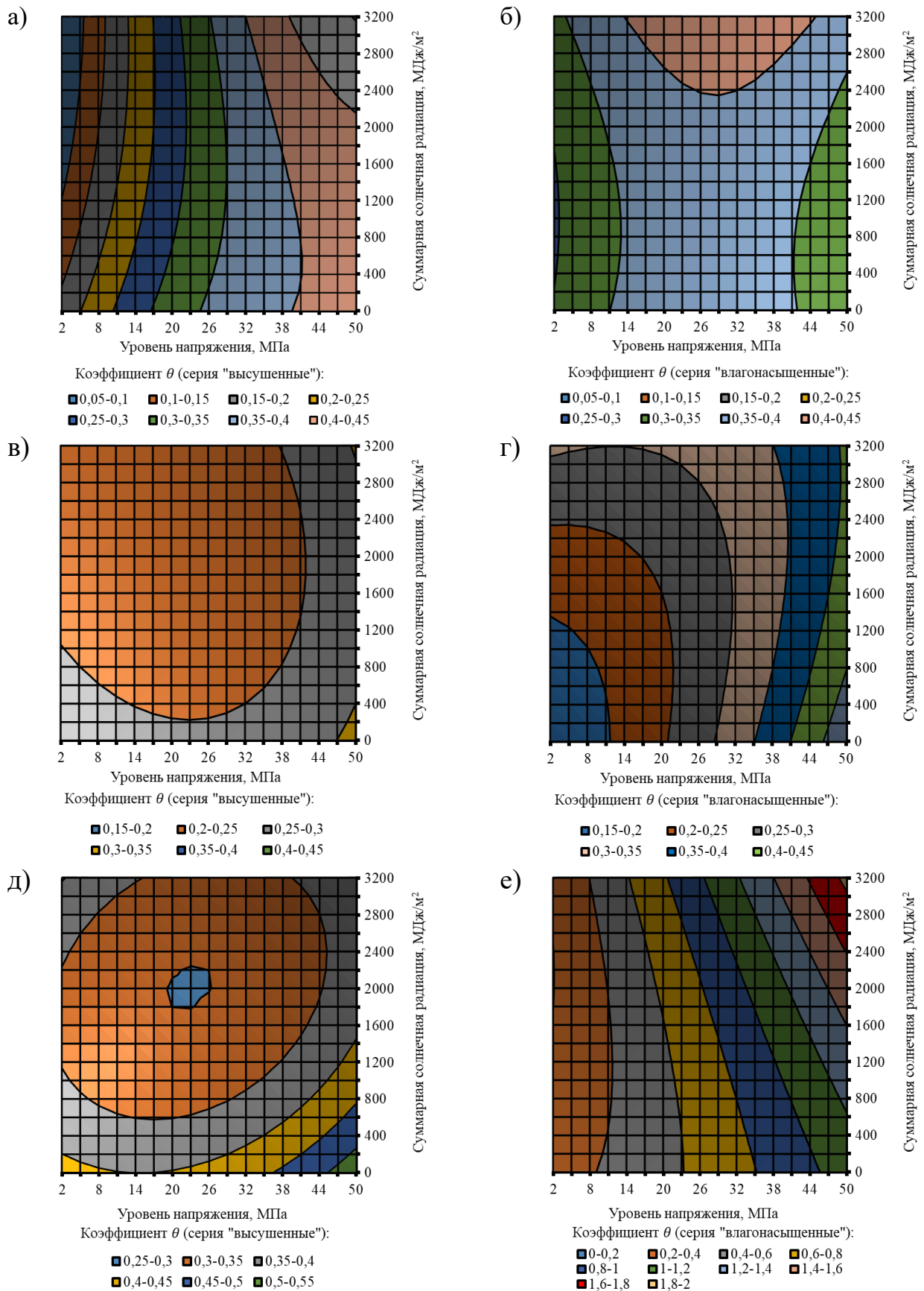


Рисунок 5.2.8 – Изолинии изменения коэффициента θ уравнения Кольрауша (5.2.1) в зависимости от уровня напряжения и интенсивности климатического воздействия для граничных уровней влажностного состояния (а, в, д – «высушенные»; б, г, е – «влагонасыщенные») полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (д, е)

Коэффициент θ серии образцов «высушенные» полимера Этал-247/Этал-1472 (рисунок 5.2.8, в) в обширной эллипсообразной зоне до уровня напряжения 42 МПа и накопленной солнечной радиации выше 200 МДж/м² принимает значения $0,2 \div 0,25$. Зона увеличения напряжений от 42 до 50 МПа характеризуется повышением θ до $0,25 \div 0,3$ (с локальным возрастанием до 0,35 в начале процесса экспонирования).

Характер изолиний коэффициента θ образцов серий «высушенные», в целом, схож для полимеров Этал-247/Этал-45TZ₂ (рисунок 5.2.8, д) и Этал-247/Этал-1472 (рисунок 5.2.8, в). Наименьшие значения исследуемый параметр принимает в ограниченной зоне с напряжениями $20 \div 26$ МПа и накопленной солнечной радиации $1800 \div 2200$ МДж/м². Наибольших значений коэффициент θ достигает при напряжении выше 44 МПа в начале процесса экспонирования.

5.2.2. Аппроксимация кривых релаксации напряжения с помощью ядер релаксации уравнения Больцмана-Вольтерры

В работах [182, 185, 192–197, 204, 205] предложен подход, согласно которому процесс релаксации в структуре полимерного материала происходит за счет взаимодействия и диффузии кинетических единиц – релаксаторов. К релаксаторам могут быть отнесены различные атомные группы, повторяющиеся звенья молекул и целые сегменты макромолекул, а также отдельные элементы свободного (пустого) объема – микрополости, концентраторы напряжения и т.д., которые, при взаимодействии друг с другом, могут перестраиваться, сливаться и диффундировать в объеме материала в процессе релаксации. Для описания взаимодействия релаксаторов предложено использовать ядра $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры [182, 185, 192–197, 204, 205]:

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T(\tau) d\tau \right], \quad (5.2.5)$$

учитывающие различные механизмы, регулирующие изменение энтропии в ходе релаксационного процесса. Наибольшее развитие данное направление получило в

работах научной школы А.А. Аскадского и его учеников [182, 185, 192–195, 204, 205].

Ядро $T_1(t)$ соответствует предположению, что основой процесса релаксации напряжения является взаимодействие релаксаторов, например слияние микропор в одну микрополость и переход в нерелаксирующий материал, где релаксационные процессы уже завершены [192]:

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left[\frac{1}{[f_1(\tau) - \alpha_0] \ln[f_1(\tau) - \alpha_0] + [1 - f_1(\tau) + \alpha_0] \ln[1 - f_1(\tau) + \alpha_0]} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (5.2.6)$$

где $f_1(\tau) = \frac{1}{(1 + \frac{k^* \tau}{\beta})^\beta}$, причем $f_1(\tau) \geq 0,5$; α_0 – константа, определяющая долю релаксаторов, перешедших в нерелаксаторы за малое время задания деформации,

$\alpha_0 \sim 10^{-10}$; S_0 – начальная энтропия системы; k_B – константа Больцмана; m_1 – общее число кинетических единиц (релаксаторов и нерелаксаторов) в единице объема; $k^* = k c_0^{n-1}$; k – константа скорости взаимодействия; c_0 – начальная концентрация релаксаторов; $\beta = (n - 1)^{-1}$; n – порядок реакций.

Ядро $T_2(\tau)$ описывает релаксационный процесс из предположения, что ключевой стадией релаксации является диффузия образующихся нерелаксаторов в материале образца [192]:

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \left[\frac{1}{f_2(\tau) \ln f_2(\tau) + [1 - f_2(\tau)] \ln[1 - f_2(\tau)]} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (5.2.7)$$

где $f_2(\tau) = a \tau^\gamma$ характеризует количество мест, занимаемых к моменту времени τ кинетическими единицами в процессе их беспорядочного блуждания на решетке; a, γ – параметры системы.

Числовые значения переменных частей $T_1^*(\tau)$, $T_2^*(\tau)$ ядер релаксации $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$ в зависимости от варьируемых переменных представлены в [192]. При обработке экспериментальных данных, согласно уравнениям:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau, \quad (5.2.8)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau, \quad (5.2.9)$$

выполнялись следующие действия:

1. В память ЭВМ предварительно были занесены все значения интегралов $\int_0^t T_1^*(\tau)d\tau$ и $\int_0^t T_2^*(\tau)d\tau$ [192]. Каждый из этих массивов содержит значения интегралов $\int_0^t T_1^*(\tau)d\tau$ и $\int_0^t T_2^*(\tau)d\tau$ при разных выбранных временах t для каждой пары параметров системы k^* и β , a и γ .

2. Каждая экспериментальная зависимость $\sigma(t)$ аппроксимировалась уравнениями (5.2.8), (5.2.9) и выбирались такие значения пар параметров k^* и β , a и γ , при которых сумма квадратов отклонений экспериментальных значений от расчетных является минимальной.

Данный алгоритм расчетов параметров ядер релаксации уравнения Больцмана-Вольтерры был реализован на языке Python [207].

Числовые значения параметров ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6) и (5.2.7), σ_∞ , а также экспериментальные и предсказанные значения начальных (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для исследуемых полимеров приведены в таблицах 5.2.6 – 5.2.11.

Таблица 5.2.6 – Значения параметров ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6), 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 ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6)					Экспериментальные значения		Предсказанные значения	
	k^* , мин ⁻¹	n	A_1^* , Дж·кг·град/м ³	σ_∞ , МПа	R^2	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа
Серия «без кондиционирования»									
10	0,001	6	$2,90 \cdot 10^{26}$	4,40	0,999	9,19	7,27	9,17	7,28
15	0,001	2,43	$2,42 \cdot 10^{26}$	7,11	0,999	13,64	10,07	13,67	10,06
20	0,001	6	$2,46 \cdot 10^{26}$	6,29	0,999	18,26	13,49	18,27	13,51
Серия «высушенные»									
20	0,001	6	$2,82 \cdot 10^{26}$	8,20	0,999	17,97	14,05	17,94	14,07
25	0,001	3	$2,32 \cdot 10^{26}$	10,78	0,999	22,91	16,51	22,92	16,51
30	0,001	6	$2,29 \cdot 10^{26}$	7,65	0,999	27,73	19,76	27,85	19,82
Серия «влажносодержащие»									
10	0,00001	2,25	$182,6 \cdot 10^{26}$	3,14	0,999	9,22	7,42	9,21	7,43
15	0,0001	2,43	$19,9 \cdot 10^{26}$	4,37	0,999	13,86	10,57	13,87	10,57
20	0,01	6	$0,31 \cdot 10^{26}$	10,72	0,999	18,38	13,40	18,41	13,39

* $A_1 = m_1/S_0$; σ_∞ – равновесное напряжение.

Таблица 5.2.7 – Значения параметров ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.7), 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 ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.7)					Экспериментальные значения		Предсказанное значение	
	γ	a	A_2^* , Дж·кг·град/м ³	σ_∞ , МПа	R^2	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа
Серия «без кондиционирования»									
10	0,5	0,05	$9,46 \cdot 10^{24}$	6,87	0,983	9,19	7,27	9,04	7,21
15	0,5	0,05	$7,44 \cdot 10^{24}$	9,28	0,987	13,64	10,07	13,41	9,93
20	0,5	0,05	$7,55 \cdot 10^{24}$	12,49	0,987	18,26	13,49	17,93	13,35
Серия «высушенные»									
20	0,5	0,05	$9,08 \cdot 10^{24}$	13,25	0,985	17,97	14,05	17,67	13,94
25	0,5	0,05	$7,03 \cdot 10^{24}$	15,12	0,986	22,91	16,51	22,45	16,27
30	0,5	0,05	$6,83 \cdot 10^{24}$	18,09	0,991	27,73	19,76	27,29	19,53
Серия «влагонасыщенные»									
10	0,5	0,05	$10,1 \cdot 10^{24}$	7,03	0,979	9,22	7,42	9,06	7,35
15	0,5	0,05	$8,24 \cdot 10^{24}$	9,84	0,984	13,86	10,57	13,61	10,43
20	0,5	0,05	$7,19 \cdot 10^{24}$	12,27	0,985	18,38	13,40	18,03	13,17

* $A_2 = m_2/S_0$; σ_∞ – равновесное напряжение.

Таблица 5.2.8 – Значения параметров ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6), экспериментальные и предсказанные значения начальных (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для полимера состава Этал-247/Этал-1472

Уровень нагружения, МПа	Параметры ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6)					Экспериментальные значения		Предсказанные значения	
	k^* , мин ⁻¹	n	A_1^* , Дж·кг·град/м ³	σ_∞ , МПа	R^2	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа
Серия «без кондиционирования»									
20	0,00001	2,25	$249,1 \cdot 10^{26}$	10,19	0,999	18,43	16,01	18,39	15,99
30	0,001	6	$3,64 \cdot 10^{26}$	17,25	0,999	28,17	23,79	28,19	23,84
40	0,01	6	$0,42 \cdot 10^{26}$	26,85	0,999	37,40	30,53	37,39	30,52
Серия «высушенные»									
30	0,01	4,33	$0,61 \cdot 10^{26}$	24,11	0,999	28,00	24,95	27,98	24,96
40	0,00001	2,25	$3,02 \cdot 10^{26}$	24,54	0,999	37,99	34,08	37,99	34,05
50	0,01	3,5	$0,56 \cdot 10^{26}$	41,06	0,999	47,66	42,11	47,65	42,15
Серия «влагонасыщенные»									
20	0,00001	2,25	$33,5 \cdot 10^{26}$	12,22	0,999	18,71	16,42	18,70	16,42
30	0,001	6	$4,2 \cdot 10^{26}$	18,97	0,999	28,09	24,4	28,11	24,48
40	0,001	6	$2,8 \cdot 10^{26}$	17,31	0,999	37,40	29,40	37,48	29,46

* $A_1 = m_1/S_0$; σ_∞ – равновесное напряжение.

Установлено, что порядок реакции, т.е. число релаксаторов, участвующих в активном соударении, n находится в интервале от 2,25 до 6, константа скорости взаимодействия релаксаторов k либо имеет одинаковые значения для исследуемой

серии по влагосодержанию, либо внутри серии увеличивает свои значения при увеличении релаксирующего напряжения.

Таблица 5.2.9 – Значения параметров ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.7), экспериментальные и предсказанные значения начальных (0,5 мин.) и конечных (30 мин.) релаксирующих напряжений для полимера состава Этал-247/Этал-1472

Уровень нагружения, МПа	Параметры ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.7)					Экспериментальные значения		Предсказанное значение	
	γ	a	A_2^* , Дж·кг·град/м ³	σ_∞ , МПа	R^2	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа
Серия «без кондиционирования»									
20	0,5	0,05	$14,91 \cdot 10^{24}$	15,46	0,975	18,43	16,01	18,19	15,89
30	0,5	0,05	$12,58 \cdot 10^{24}$	22,91	0,989	28,17	23,79	27,89	23,69
40	0,5	0,05	$10,55 \cdot 10^{24}$	28,98	0,983	37,40	30,53	36,87	30,22
Серия «высушенные»									
30	0,5	0,05	$17,79 \cdot 10^{24}$	24,24	0,975	28,00	24,95	27,71	24,78
40	0,5	0,05	$18,70 \cdot 10^{24}$	33,17	0,979	37,99	34,08	37,66	33,88
50	0,5	0,05	$16,55 \cdot 10^{24}$	40,77	0,974	47,66	42,11	47,13	41,77
Серия «влагонасыщенные»									
20	0,5	0,05	$15,95 \cdot 10^{24}$	15,92	0,983	18,71	16,42	18,52	16,33
30	0,5	0,05	$14,97 \cdot 10^{24}$	23,70	0,990	28,09	24,4	27,86	24,35
40	0,5	0,05	$9,13 \cdot 10^{24}$	27,74	0,990	37,40	29,40	36,92	29,18

* $A_2 = m_2/S_0$; σ_∞ – равновесное напряжение.

Таблица 5.2.10 – Значения параметров ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6), 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 ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.6)					Экспериментальные значения		Предсказанные значения	
	k^* , мин ⁻¹	n	A_1^* , Дж·кг·град/м ³	σ_∞ , МПа	R^2	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа
Серия «без кондиционирования»									
15	0,00001	2,25	$95,1 \cdot 10^{26}$	0	0,999	12,83	6,21	12,86	6,19
20	0,001	6	$1,64 \cdot 10^{26}$	0	0,999	17,69	8,81	17,86	8,95
25	0,01	4,33	$0,21 \cdot 10^{26}$	7,69	0,999	21,71	10,76	21,66	10,77
Серия «высушенные»									
20	0,001	6	$2,39 \cdot 10^{26}$	5,88	0,997	18,34	13,33	18,49	13,48
30	0,001	6	$2,15 \cdot 10^{26}$	5,56	0,990	27,47	18,58	27,92	19,03
40	0,001	6	$1,75 \cdot 10^{26}$	0	0,998	36,32	20,21	36,78	20,40
Серия «влагонасыщенные»									
6	0,1	6	$0,02 \cdot 10^{26}$	1,23	0,997	4,09	1,29	4,03	1,30
8	0,1	6	$0,02 \cdot 10^{26}$	1,76	0,999	6,03	1,77	6,05	1,86
10	0,1	6	$0,02 \cdot 10^{26}$	2,82	0,997	7,63	2,79	7,68	2,94

* $A_1 = m_1/S_0$; σ_∞ – равновесное напряжение.

При аппроксимации релаксации ядром релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана коэффициенты γ и a для всех исследуемых составов независимо от напряжений и влажностного состояния принимали значения 0,5 и 0,05 соответственно.

Для параметров A_1 и A_2 ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана, пропорциональных числу неоднородностей (релаксаторов), прослеживается зависимость от уровня напряжения и влагосодержания (рисунок 5.2.9). В частности, увеличение уровня напряжения приводит к резкому (до 30-250 раз) снижению параметра A_1 для серий «без кондиционирования» (составы №2 и 3) и «влагонасыщенные» (составы №1 и 2). Для других серий исследуемых полимеров параметр A_1 практически не меняется.

Таблица 5.2.11 – Значения параметров ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.7), 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 ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры (5.2.7)					Экспериментальные значения		Предсказанные значения	
	γ	a	A_2^* , Дж·кг·град/м ³	σ_∞ , МПа	R^2	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_{30} , МПа
Серия «без кондиционирования»									
15	0,5	0,05	$3,88 \cdot 10^{24}$	4,69	0,981	12,83	6,21	12,3	5,89
20	0,5	0,05	$4,03 \cdot 10^{24}$	7,02	0,994	17,69	8,81	17,25	8,62
25	0,5	0,05	$3,95 \cdot 10^{24}$	8,15	0,974	21,71	10,76	20,68	10,12
Серия «высушенные»									
20	0,5	0,05	$7,22 \cdot 10^{24}$	12,38	0,996	18,34	13,33	18,15	13,29
30	0,5	0,05	$6,16 \cdot 10^{24}$	17,06	0,999	27,47	18,58	27,33	18,67
40	0,5	0,05	$4,49 \cdot 10^{24}$	16,84	0,995	36,32	20,21	35,66	19,80
Серия «влагонасыщенные»									
6	0,5	0,05	$2,85 \cdot 10^{24}$	0,45	0,906	4,09	1,29	3,59	0,95
8	0,5	0,05	$2,77 \cdot 10^{24}$	0,53	0,933	6,03	1,77	5,4	1,29
10	0,5	0,05	$3,08 \cdot 10^{24}$	1,40	0,944	7,63	2,79	6,96	2,28

* $A_2 = m_2/S_0$; σ_∞ – равновесное напряжение.

Для состава №1 при увеличении напряжения в 2 раза, значение параметра A_2 уменьшается на 20% для серии «без кондиционирования», на 25% для серии «высушенные». При увеличении напряжения с 20 до 30 МПа для серии «влагонасыщенные» значение параметра A_2 уменьшается почти на 30%.

Для состава №2 при увеличении напряжения с 20 до 40 МПа значение параметра A_2 уменьшается почти на 30% для серии «без кондиционирования», на 7%

для серии «высушенные». При увеличении напряжения с 30 до 50 МПа для серии «влагонасыщенные» значение параметра A_2 уменьшается на 43%.

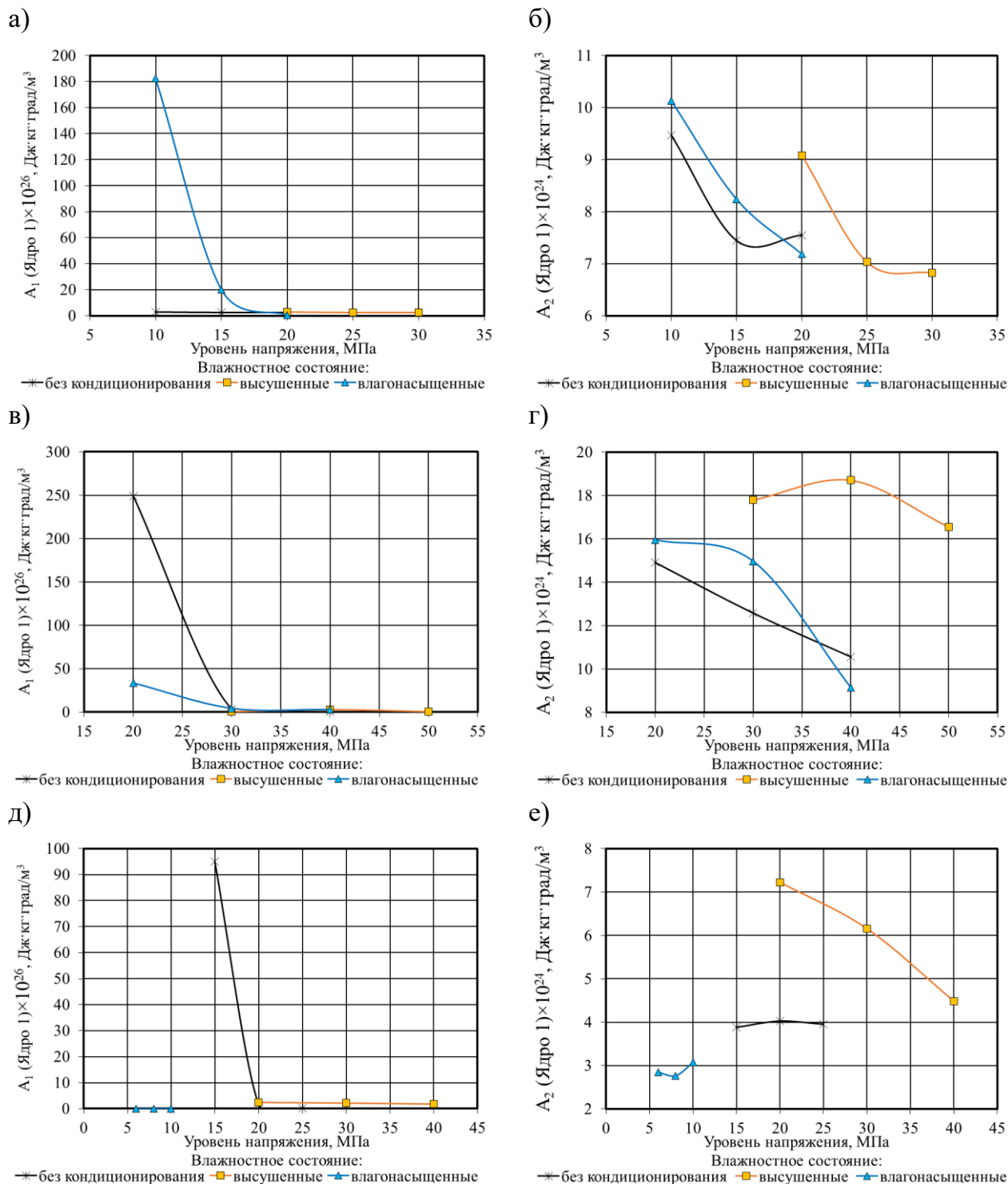


Рисунок 5.2.9 – Изменение параметров A_1 и A_2 ядер релаксации $T_1(t)$ (а, в, д) и $T_2(t)$ (б, г, е) уравнения Больцмана в зависимости от влажностного состояния и уровня прикладываемого напряжения для трех исследуемых составов (а, б – Этал-247/Этал-45М; в, г – Этал-247/Этал-1472); д, е – Этал-247/Этал-45TZ₂)

Состав №3 не обладает механической линейностью и для серий «без кондиционирования» и «влагонасыщенные», независимо от уровня релаксирующего напряжения, значения параметра A_2 оставались практически без изменения. Для серии «высушенные» при увеличении напряжения с 20 до 40 МПа значение параметра A_2 уменьшается почти на 40%.

На рисунках 5.2.10 – 5.2.12 представлены квазиравновесные значения напряжений σ_∞ для разного уровня нагружения и влажностного состояния при климатическом старении в каждой экспериментальной точке (уровень накопленной солнечной радиации – 0, 400, 800, 1600 и 3200 МДж/м²).

Проведем анализ значений равновесного напряжения σ_∞ ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана эпоксидных полимеров при растяжении в зависимости от уровня приложенного напряжения, интенсивности накопленной солнечной радиации и влажностного состояния серий образцов. Для обработки результатов исследования были определены коэффициенты полиномиального уравнения (5.2.4), числовые значения которого представлены в таблице 5.2.13.

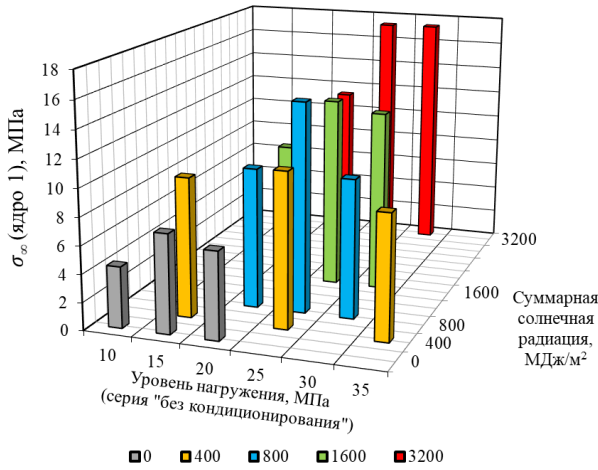
Уровни варьируемых факторов, общие для трех исследуемых составов, представлены в таблице 5.2.12, изолинии изменения предела прочности, модуля упругости и относительного удлинения в зависимости от влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации – на рисунках 5.2.13 – 5.2.18.

Таблица 5.2.12 – Исследуемые факторы и уровни их варьирования

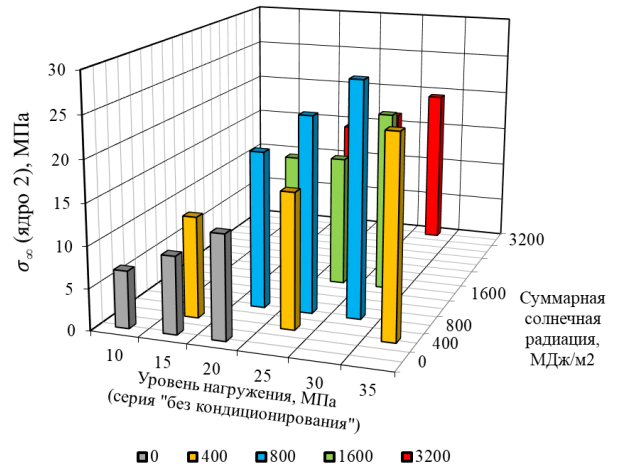
Уровни варьирования в кодированных величинах	Варьируемые факторы		
	Уровни напряжения, МПа	Влагосодержание серий образцов $W(x_1)$, %	Накопленная солнечная радиация $Q(x_2)$, МДж/м ²
-1	2	0	0
0	26	1,895	1600
+1	50	3,790	3200

При анализе рисунков 5.2.13 – 5.2.18 установлено, что характер изолиний равновесного напряжения σ_∞ ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана, в целом, имеет вид группы эллипсов с одним центром, но различными фокальными радиусами.

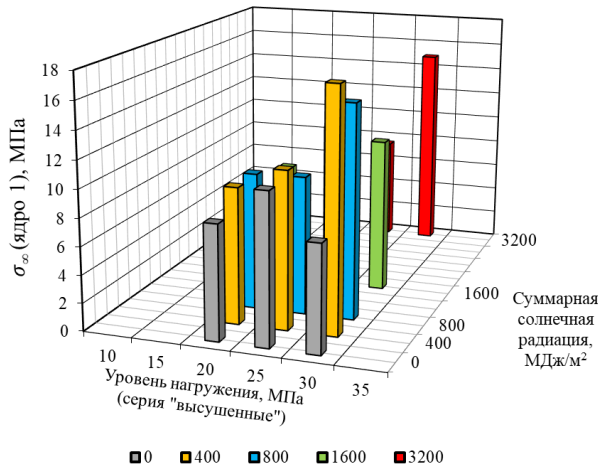
а)



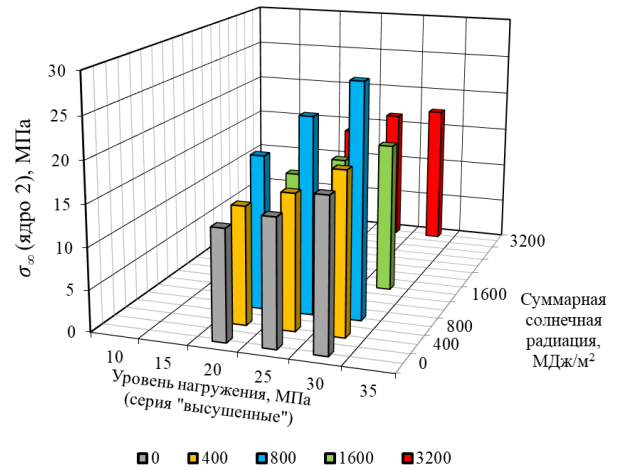
б)



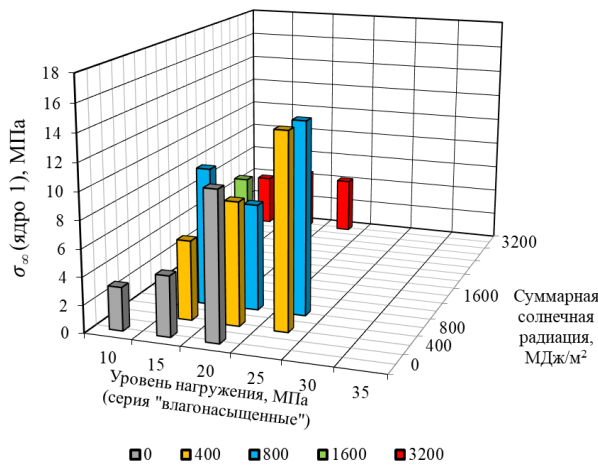
в)



г)



д)



е)

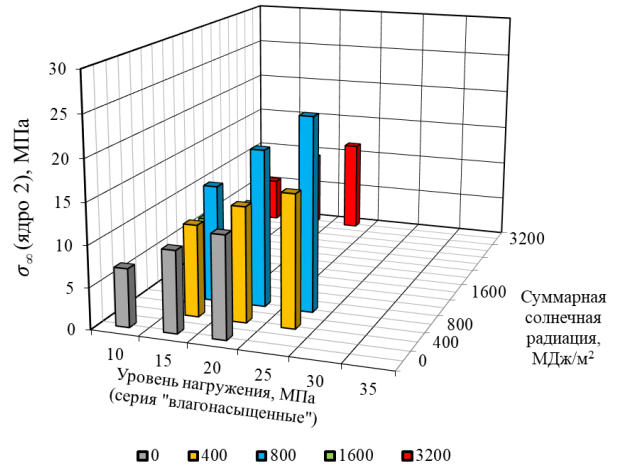
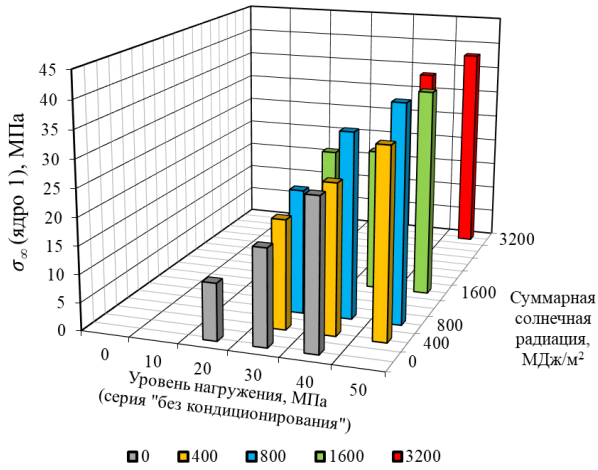
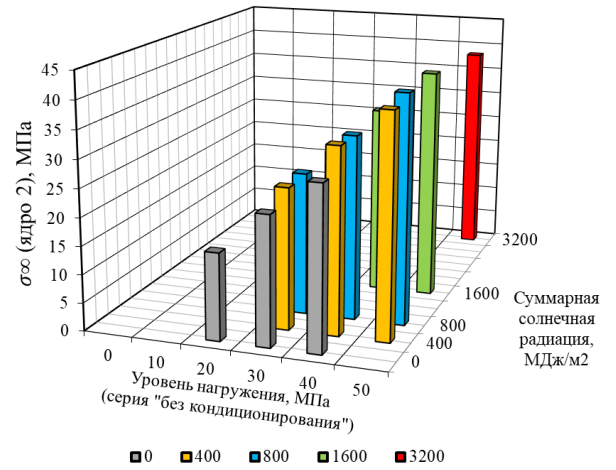


Рисунок 5.2.10 – Изменение равновесного напряжения σ_∞ ядер релаксации $T_1(t)$ (а, в, д) и $T_2(t)$ (б, г, е) уравнения Больцмана полимера Этал-247/Этал-45М в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях влажностного состояния: а, б – без кондиционирования; в, г – высушенные; д, е – влагонасыщенные

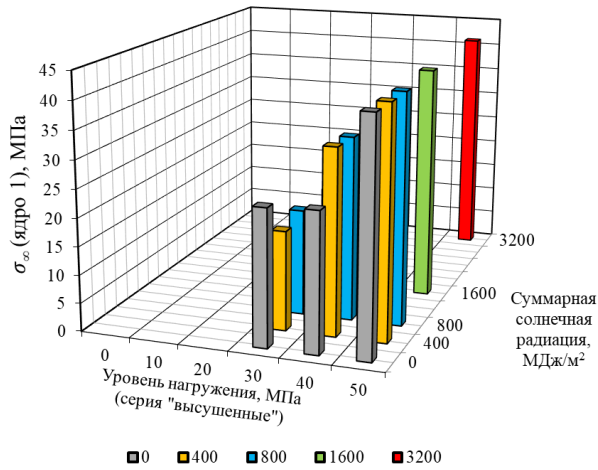
а)



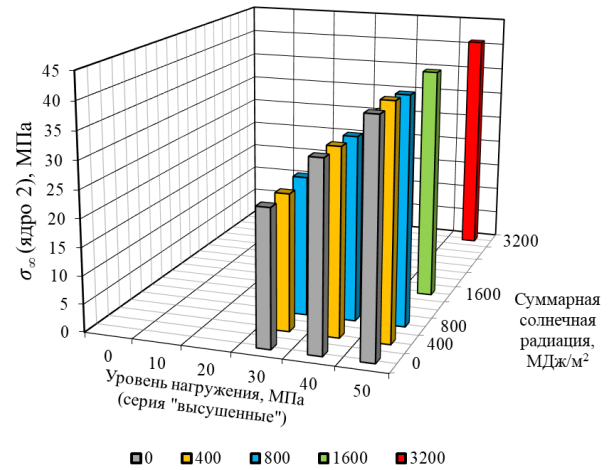
б)



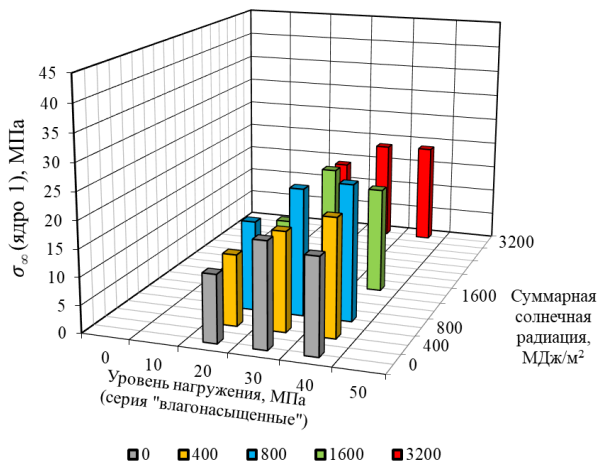
в)



г)



д)



е)

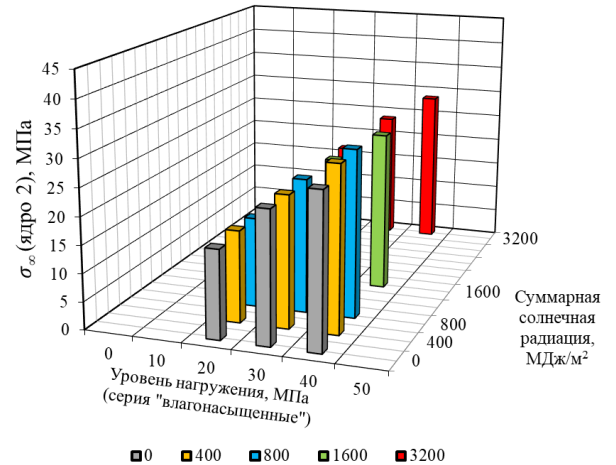


Рисунок 5.2.11 – Изменение равновесного напряжения σ_{∞} ядер релаксации $T_1(t)$ (а, в, д) и $T_2(t)$ (б, г, е) уравнения Больцмана полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях влажностного состояния: а, б – без кондиционирования; в, г – высушенные; д, е – влагонасыщенные

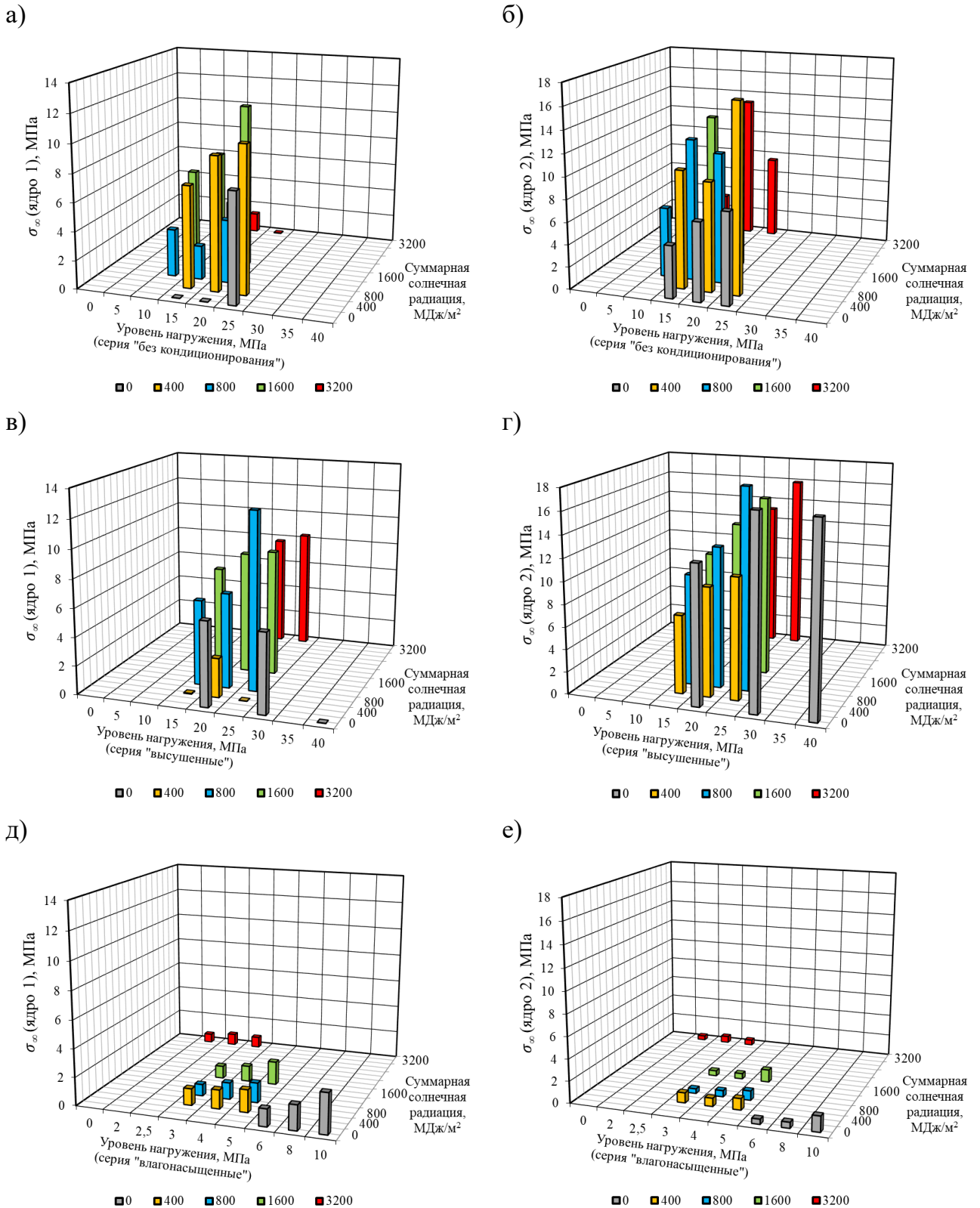


Рисунок 5.2.12 – Изменение равновесного напряжения σ_{∞} ядер релаксации $T_1(t)$ (а, в, д) и $T_2(t)$ (б, г, е) уравнения Больцмана полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в зависимости от уровня прикладываемого напряжения и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях влажностного состояния: а, б – без кондиционирования; в, г – высушенные; д, е – влагонасыщенные

Рассматриваемая область поверхности изолиний равновесного напряжения для каждого полимера и ядра релаксации «захватывает» определенную часть эллипсов; их общий центр может либо попадать в исследуемую область, либо находится за ее границей. Причем наблюдается закономерность уменьшения равновесного напряжения при «движении» рассматриваемой точки от центра к периферии.

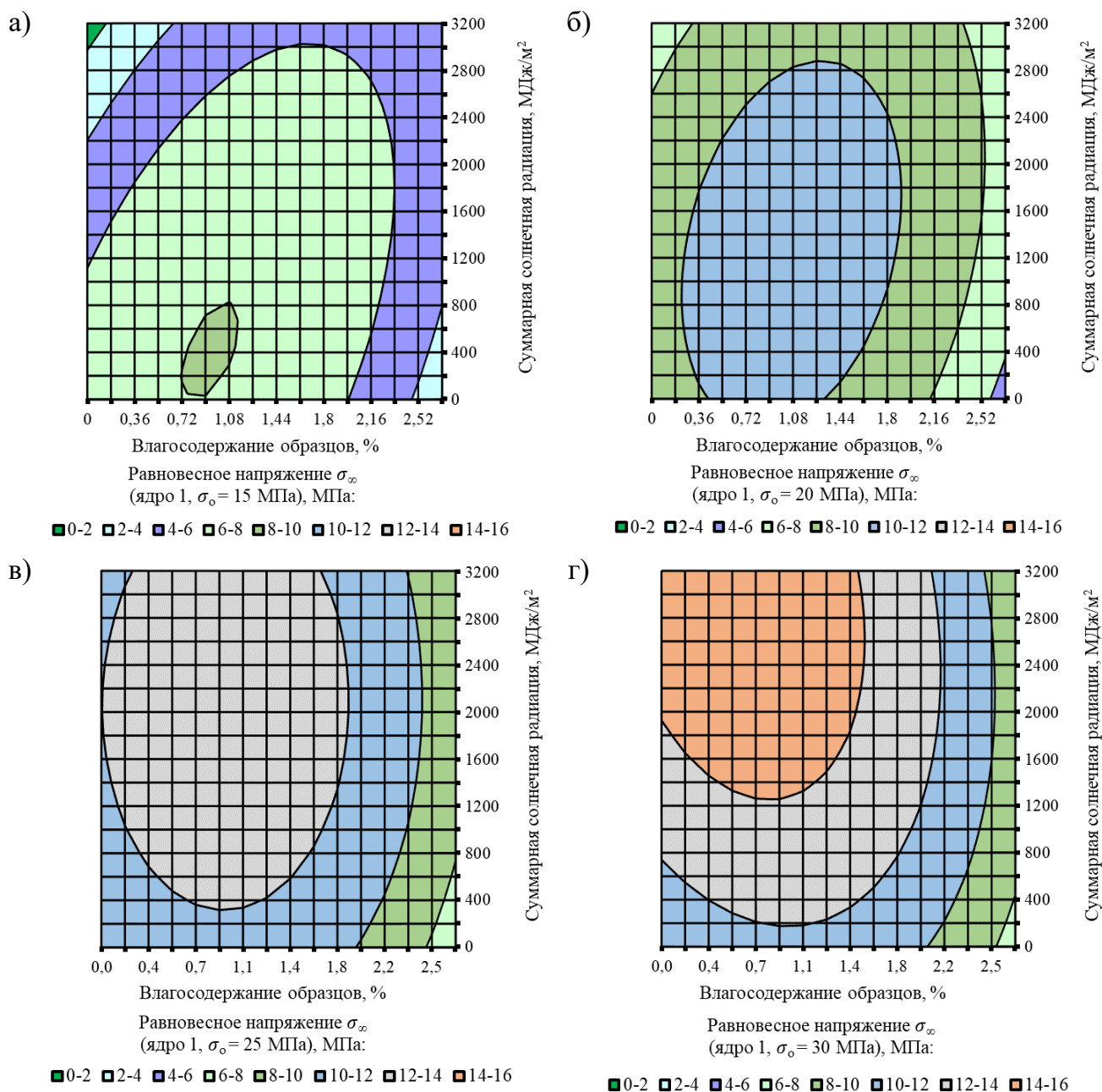


Рисунок 5.2.13 – Изолинии изменения равновесного напряжения σ_∞ ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-45М и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 15 МПа; б – 20 МПа; в – 25 МПа; г – 30 МПа)

Таблица 5.2.13 – Значения коэффициентов полиномиального уравнения (5.2.4), описывающего изменение равновесного напряжения σ_∞ ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана эпоксидных полимеров в зависимости от уровня напряжений, влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации

Коэффициенты уравнения	Эпоксидный полимер		
	Этал-247/ Этал-45М	Этал-247/ Этал-1472	Этал-247/ Этал-45TZ ₂
1	2	3	4
Напряжение σ_∞ (ядро 1), МПа			
b_0	13,233	17,699	3,147
b_1	6,401	11,290	-10,753
b_2	-1,834	-4,205	-7,792
b_3	0,813	0,627	-5,994
b_{12}	-3,216	-17,556	-10,637
b_{13}	3,999	2,042	-8,774
b_{23}	-0,137	-1,426	-7,829
b_{123}	-4,310	2,743	-6,631
b_{11}	-12,756	-3,381	-13,314
b_{22}	-2,743	-5,842	-0,932
b_{33}	-1,077	-0,795	-3,778
Напряжение σ_∞ (ядро 2), МПа			
b_0	20,368	21,349	10,066
b_1	17,504	16,472	-2,660
b_2	-0,635	-2,363	-10,040
b_3	-1,081	0,552	-0,201
b_{12}	4,915	-5,972	-11,965
b_{13}	-1,386	0,260	-1,673
b_{23}	-0,422	0,015	-1,122
b_{123}	2,291	0,628	-0,388
b_{11}	1,321	-2,315	-10,673
b_{22}	-1,776	-2,305	-2,820
b_{33}	-2,489	-0,813	-2,169

Выявлено, что для полимера Этал-247/Этал-45М с увеличением напряжения возрастают значения равновесного напряжения σ_∞ ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана (рисунок 5.2.13); вместе с тем, зависимость от влагосодержания – обратная. Так, центры эллипсов, характеризующиеся наибольшими величинами σ_∞ , имеют значения для уровня напряжения 15 МПа – 8÷10 МПа, 20 МПа – 10÷12 МПа, 25 МПа – 12÷14 МПа, 30 МПа – 14÷16 МПа и лежат в диапазоне влагосодержания 0,6÷1,2 %.

При анализе изолиний изменения равновесного напряжения σ_∞ ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов поли-

мера Этал-247/Этал-1472 и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (рисунок 5.2.14) установлено, что с увеличением уровня напряжения более ярко проявляется обратная зависимость равновесного напряжения σ_{∞} от концентрации влаги в структуре полимера.

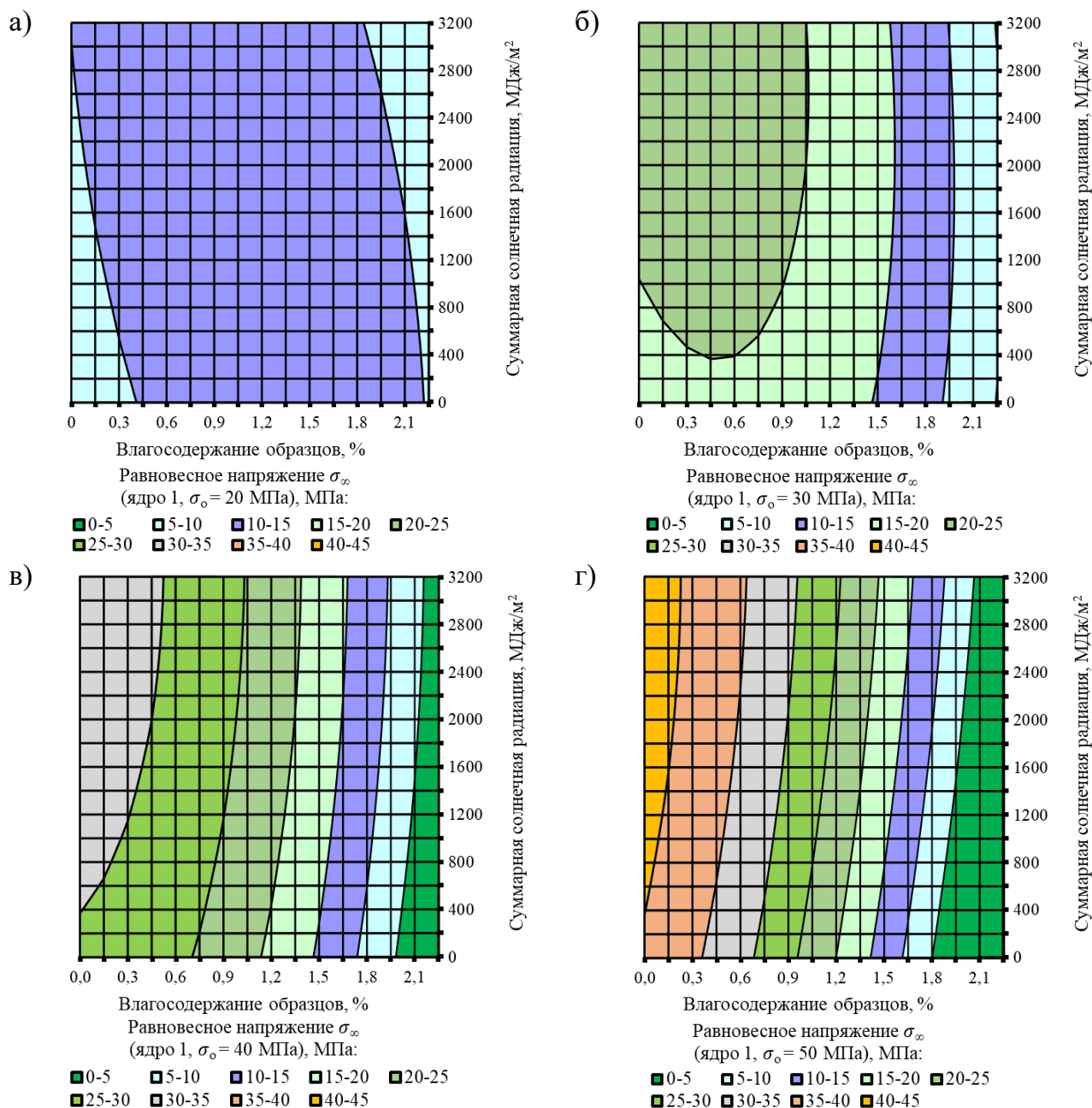


Рисунок 5.2.14 – Изолинии изменения равновесного напряжения σ_{∞} ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-1472 и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 20 МПа; б – 30 МПа; в – 40 МПа; г – 50 МПа)

Изолинии изменения равновесного напряжения σ_{∞} ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-

247/Этал-45TZ₂ и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения имеют вытянутую форму эллипсов и ориентацию вдоль диагонали исследуемой области поверхности значений σ_{∞} (рисунок 5.2.15). Наибольшие значения σ_{∞} (10÷12 МПа) отмечены при низкой концентрации влажности в структуре полимера, диапазоне суммарной солнечной радиации 1600÷2400 МДж/м² и уровне прикладываемого напряжения 25 МПа.

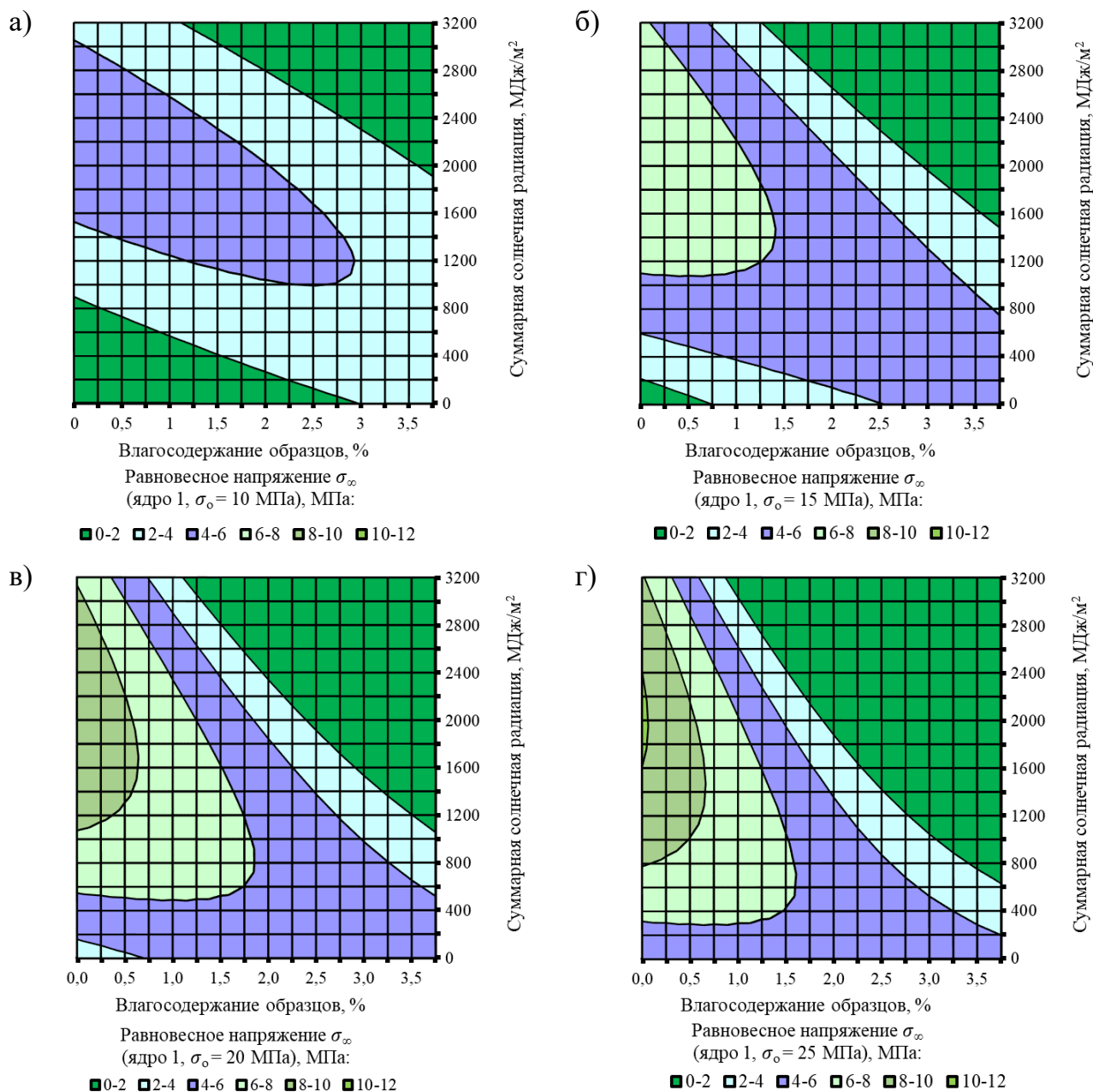


Рисунок 5.2.15 – Изолинии изменения равновесного напряжения σ_{∞} ядра релаксации $T_1(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 10 МПа; б – 15 МПа; в – 20 МПа; г – 25 МПа)

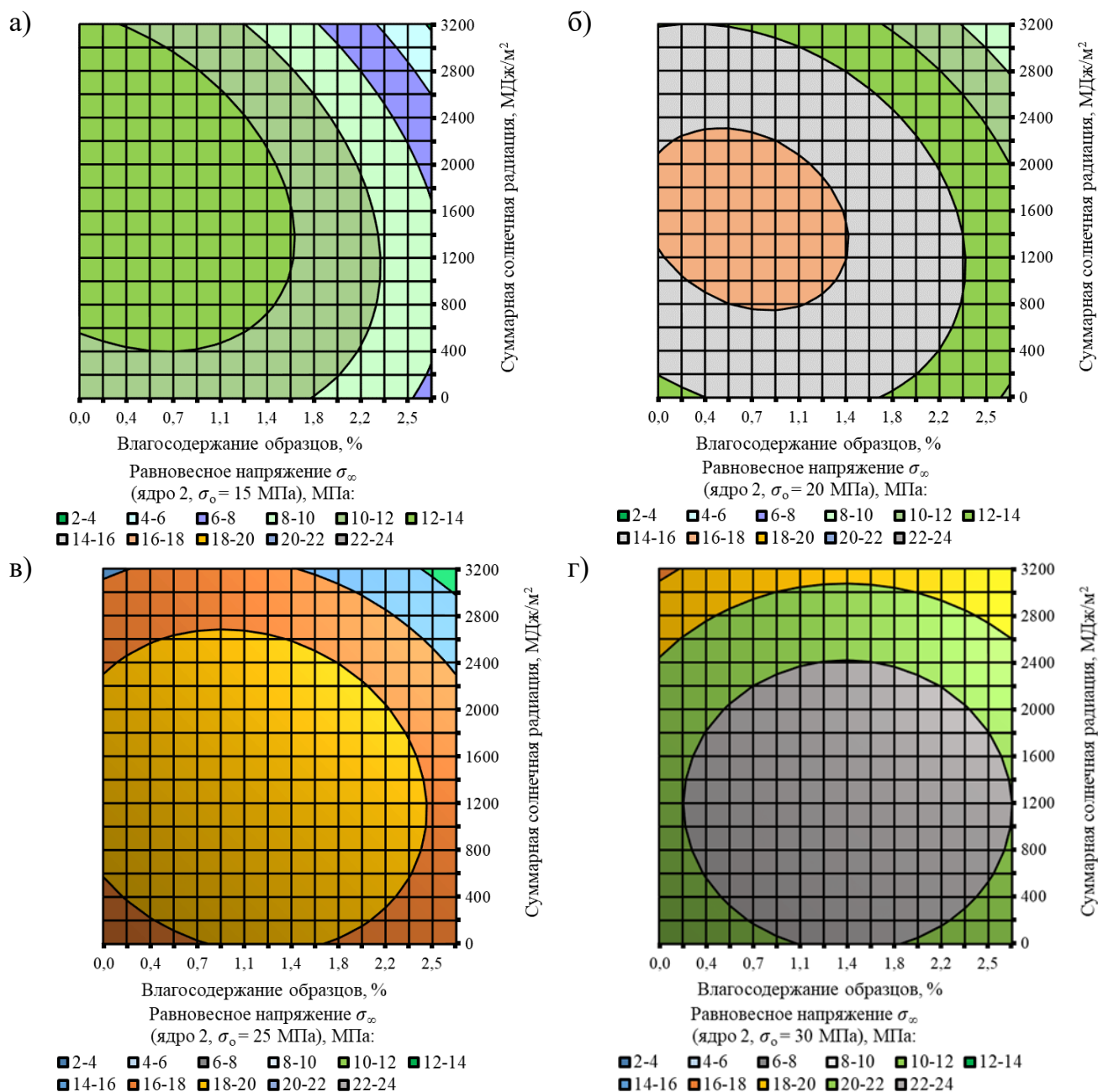


Рисунок 5.2.16 – Изолинии изменения равновесного напряжения σ_{∞} ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-45М и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 15 МПа; б – 20 МПа; в – 25 МПа; г – 30 МПа)

Из анализа рисунка 5.2.16 выявлено, что для полимера Этал-247/Этал-45М зависимости равновесного напряжения σ_{∞} ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана имеют схожий характер. Центры эллипсов, характеризующиеся наибольшими величинами σ_{∞} , имеют значения для уровня релаксирующего напряжения 15 МПа – 12÷14 МПа, 20 МПа – 16÷18 МПа, 25 МПа – 18÷20 МПа, 30 МПа – 22÷24 МПа и лежат в диапазоне влагосодержания 0,4÷1,4 %.

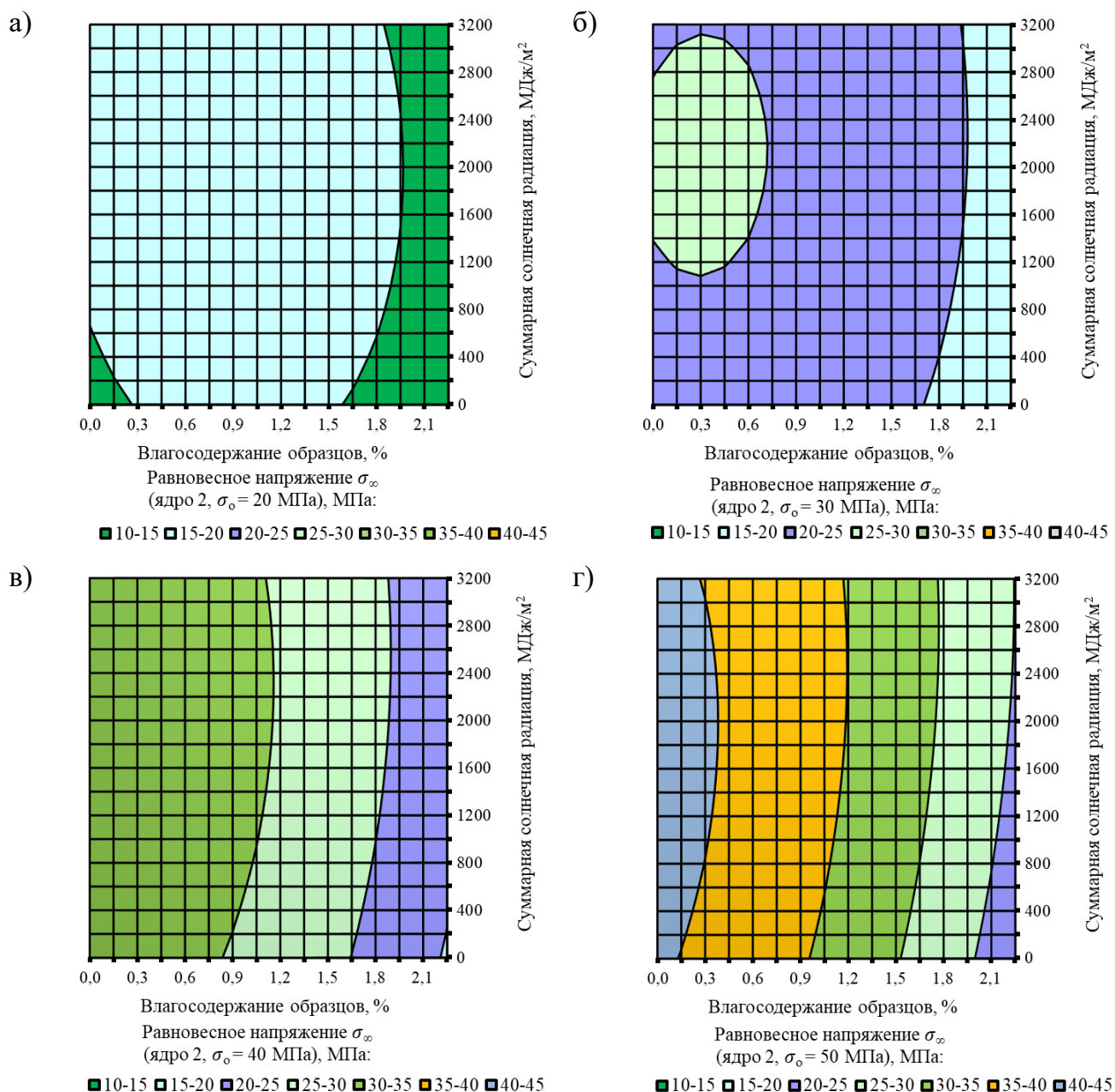


Рисунок 5.2.17 – Изолинии изменения равновесного напряжения σ_∞ ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-1472 и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 20 МПа; б – 30 МПа; в – 40 МПа; г – 50 МПа)

Изолинии зависимости равновесного напряжения σ_∞ ядра релаксации $T_2(t)$ полимера Этал-247/Этал-1472 в зависимости от влагосодержания образцов и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения имеют вид вертикально вытянутых эллипсов или их фрагментов (рисунок 5.2.17). Как и для всех исследуемых полимеров, для данного полимера отмечена прямая зависимость σ_∞ от прикладываемого напряжения и обратная зависимость от уровня

концентрации влаги в полимерной структуре.

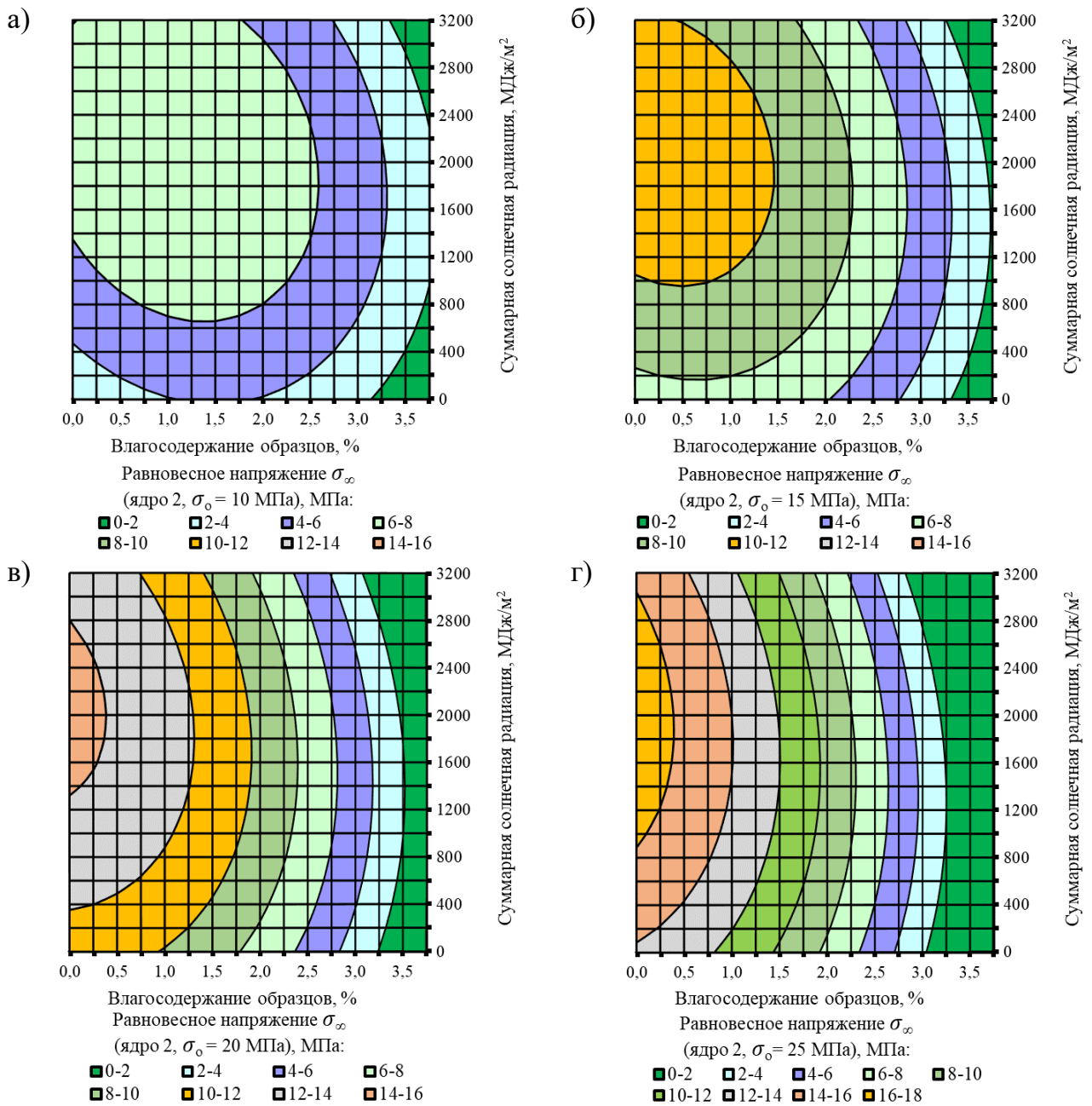


Рисунок 5.2.18 – Изолинии изменения равновесного напряжения σ_{∞} ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана в зависимости от влагосодержания образцов полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ и интенсивности климатического воздействия при различных уровнях напряжения (а – 10 МПа; б – 15 МПа; в – 20 МПа; г – 25 МПа)

Для полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ отмечена высокая интенсивность изменения равновесного напряжения σ_{∞} ядра релаксации $T_2(t)$ уравнения Больцмана от влажностного состояния, наиболее выраженная для высоких уровней релаксирующего напряжения (20 и 25 МПа).

5.3. Сравнение достоверности аппроксимации кривых релаксации с помощью уравнения Кольрауша и ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры

При моделировании процесса релаксации напряжения полимеров исследуемых составов (Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂) для всех уровней релаксирующих напряжений, влажностного состояния и интенсивности климатического старения проводилось сравнение достоверности трех вариантов аппроксимации (уравнения Кольрауша и Больцмана-Вольтерры (ядра релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$). Для примера на рисунке 5.3.1 представлены результаты аппроксимации кривой релаксации состава №1 (Этал-247/Этал-45М) при начальном уровне напряжения 20 МПа (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 0 МДж/м²).

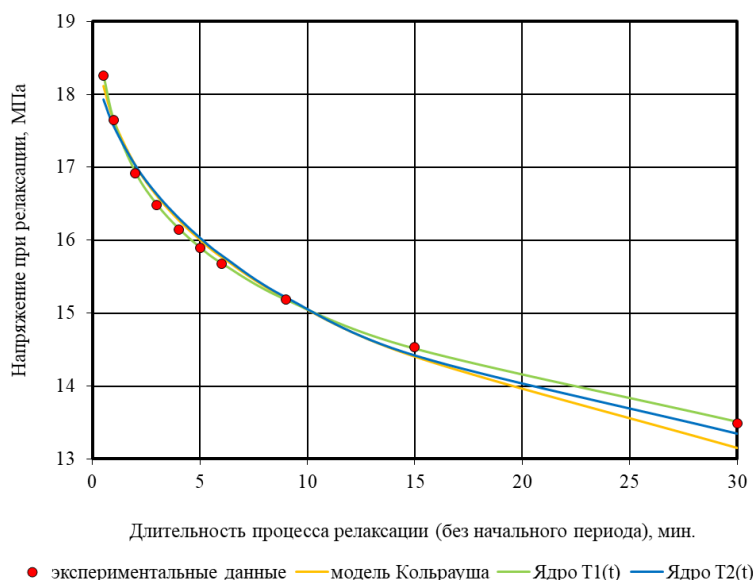


Рисунок 5.3.1 – Аппроксимация кривой релаксации напряжения полимера Этал-247/Этал-45М (20 МПа) с помощью модели Кольрауша и ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры

Установлено, что использование уравнения Больцмана-Вольтерры (по сравнению с уравнением Кольрауша) позволяет получить показатели, имеющие физический смысл, а также выяснить, за счет чего происходит процесс релаксации. В частности, при использовании ядра релаксации $T_1(t)$ основой процесса релаксации напряжения является взаимодействие релаксаторов, например слияние микропор в одну микрополость и переход в нерелаксирующий материал. При использовании ядра $T_2(t)$ предполагается, что ключевой стадией релаксации является диффузия

образующихся нерелаксаторов в материале образца.

На основе проведенных исследований выявлено, что использование ядра $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры дает лучшие результаты для всех исследуемых составов. Следовательно, согласно положениям, изложенным в работах [182, 185, 192–197, 204, 205], для исследуемых полимеров лимитирующей стадией процесса релаксации является полное взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксирующий материал.

5.4. Выводы по главе 5

1. В ходе исследования релаксационных процессов полимерных материалов установлено, что наибольшей релаксационной устойчивостью характеризуются образцы состава №2 (Этал-247/Этал-1472), наименьшую – состава №3 (Этал-247/Этал-45TZ₂).

2. Проведена аппроксимация кривых релаксации с помощью уравнения Кольрауша и ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры. Рассчитаны числовые значения показателей уравнений Кольрауша (коэффициент θ , время релаксации τ , напряжение σ_τ) и Больцмана-Вольтерры (параметры k^* , n , A_1^* , σ_∞ для ядра 1 и γ , a , A_2^* , σ_∞ для ядра 2) в зависимости от уровня релаксирующего напряжения, влагосодержания серий образцов и уровня накопленной суммарной солнечной радиации.

3. Определены коэффициенты полиномиальных уравнений, описывающих изменение параметров уравнения Кольрауша в зависимости от влагосодержания серий исследуемых образцов, интенсивности климатического воздействия и уровня релаксирующего напряжения. Проведен анализ влияния уровня релаксирующего напряжения и суммарной солнечной радиации на изменение параметра θ уравнения Кольрауша для полимеров исследуемых составов в граничных влажностных состояниях (серии «высушенные» и «влагонасыщенные»). Выявлено, что наибольший вклад в изменение параметра θ уравнения Кольрауша оказывает концентрация влагосодержания образцов и уровень прикладываемого напряжения.

4. Определены коэффициенты полиномиальных уравнений, описывающих изменение равновесного напряжения σ_{∞} ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры эпоксидных полимеров в зависимости от уровня напряжений, влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации. Выявлены различия в изменении характера распределения равновесного напряжения σ_{∞} в зависимости от влагосодержания серий образцов и суммарной солнечной радиации при повышении уровня релаксирующего напряжения.

5. Установлено, что при использовании ядра $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры достоверность аппроксимации ($R^2=0,990\div 0,999$) выше, чем при использовании ядра $T_2(t)$ для всех исследуемых составов ($R^2=0,906\div 0,999$). Следовательно, лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения для всех исследованных эпоксидных полимеров является взаимодействие релаксаторов и переход их нерелаксирующий материал, а не скорость диффузии кинетических единиц.

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОГО МЕ- ХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ, ВЛАЖНОСТНОГО СОСТОЯНИЯ ОБ- РАЗЦОВ И ИНТЕНСИВНОСТИ КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

6.1. Влияние количественных факторов окружающей среды на изменение свойств эпоксидных полимеров в процессе натурального климатического старения

Интенсивность воздействия климатических факторов на характеристики строительных материалов зависит как от района эксплуатации, так и от сезона экспонирования материала, причем каждый из них можно охарактеризовать, исходя из главных на данном временном отрезке факторов.

Режимы климатических испытаний описаны в параграфе 4.2. Из анализа рисунка 4.2.1 видно, что временные интервалы между точками проведения экспериментальных исследований значительно различаются. В частности, для этапов: 1 – от 0 до 400 МДж/м²; 2 – от 400 до 800 МДж/м²; 3 – от 800 до 1600 МДж/м²; 4 – от 1600 до 3200 МДж/м² длительность временных интервалов, соответственно, составила 33, 23, 56 и 269 суток. Кроме того, менялись месяцы и сезоны климатического воздействия, что требует дополнительного анализа других климатических факторов, в частности, температуры и относительной влажности окружающего воздуха. Наиболее представительный анализ изменения двух климатических факторов можно сделать на основе карт распределения, представленных для вышеуказанных этапов на рисунке 6.1.1.

Первый этап натурального экспонирования (рисунок 6.1.1, а) характеризуется интервалом изменения температуры воздуха от 3,6 до 34,3 °С и достаточно широким охватом показателей относительной влажности воздуха (от 10 до 99%). Наиболее часто встречающиеся диапазоны температур: 10÷15 °С при относительной влажности 91÷100; 15÷20 °С при влажности 61÷70%.

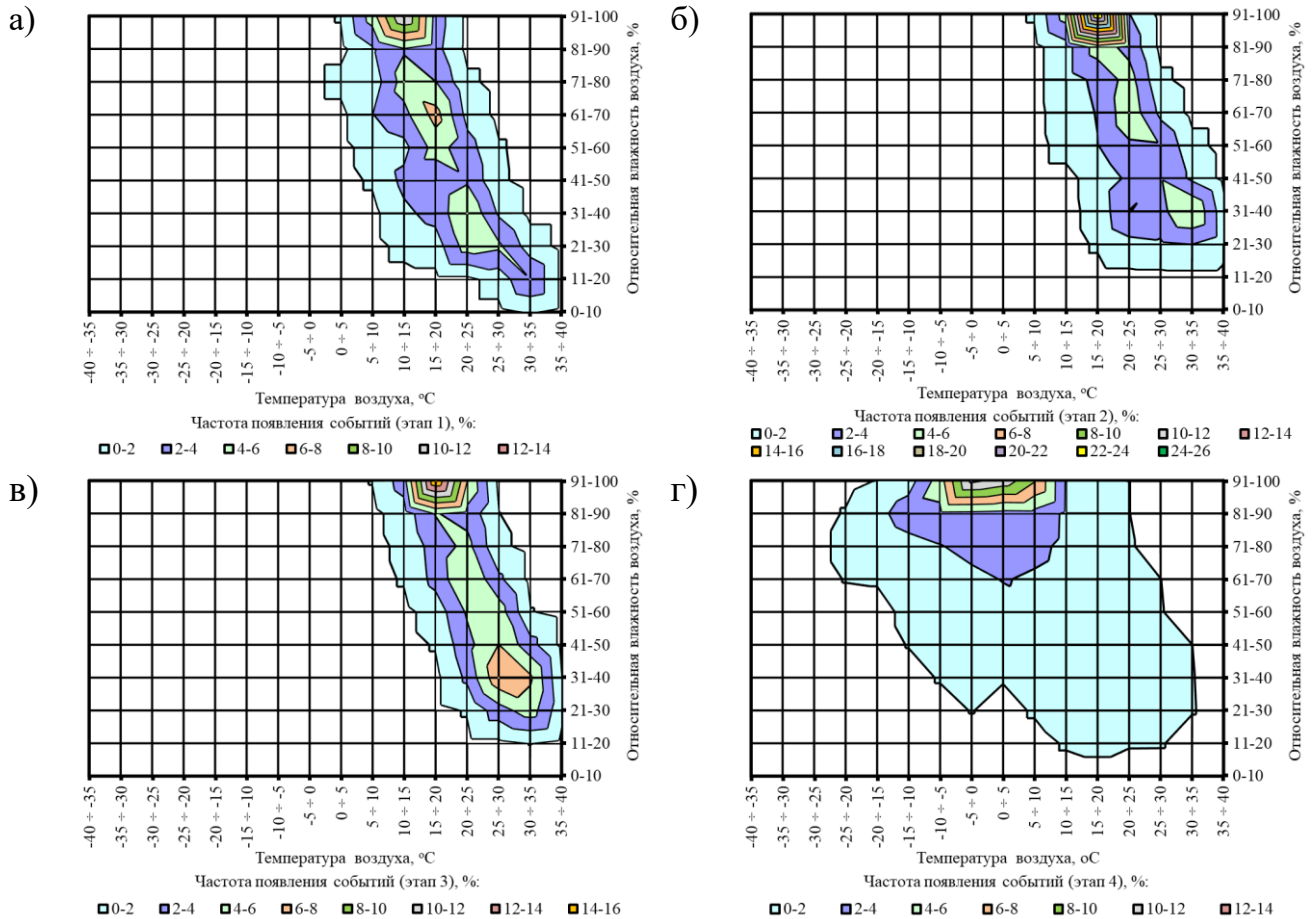


Рисунок 6.1.1– Карты распределения температуры и относительной влажности воздуха для этапов натурального экспонирования 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

На втором этапе натурального экспонирования (рисунок 6.1.1, б) наблюдается варьирование температуры окружающего воздуха от 9,8 до 36,8 °С и относительной влажности – от 23 до 99%. Наиболее часто встречающиеся диапазоны температур: 10÷25 °С при относительной влажности 91÷100%. Третий этап экспонирования (рисунок 6.1.1, в) характеризуется интервалом изменения температуры воздуха от 9,9 до 35,9 °С и диапазоном относительной влажности воздуха от 18 до 99%. Наиболее часто встречающиеся диапазоны температур: 10÷25 °С при относительной влажности 91÷100%; 25÷30 °С при влажности 31÷50%.

На четвертом этапе натурального экспонирования (рисунок 6.1.1, г) выявлен наибольший разброс возможной температуры окружающего воздуха – от -24,3 до 34,2 °С при варьировании относительной влажности воздуха от 16 до 99%. Наиболее часто встречающийся диапазон температур: от -5 до 10 °С при влажности 91÷100%.

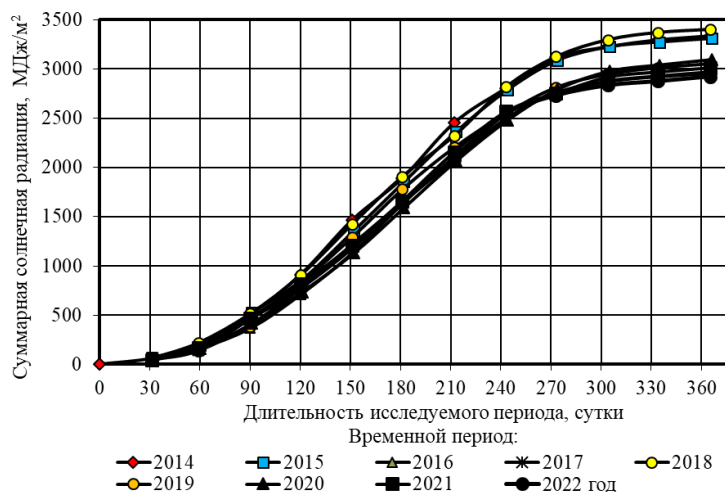


Рисунок 6.1.2 – Накопление суммарной солнечной радиации в течение календарного года (2014-2022 гг.)

Из представленных результатов видно, насколько вариативно могут меняться в течение календарного года температура и относительная влажность воздуха, формируя при этом различные комбинации сочетаний. При этом очевидно, что на данный момент не представляется возможным оценить синергетическое влияние всего комплекса климатических факторов, чтобы выразить оказываемое воздействие в виде одного числового значения. В этом случае, учитывая близкие значения накопленной солнечной радиации за один календарный год (рисунок 6.1.2), варьирующиеся не более, чем на 15,2% (с 2952,2 до 3401,6 МДж/м² в 2014÷2022 гг.), именно этот показатель был выбран в качестве контролируемого в проводимых исследованиях.

6.2. Влияние природных климатических факторов на кинетику накопления повреждений в структуре модифицированных эпоксидных полимеров

В главе 3 диссертационного исследования была предложена методика оценки накопления повреждений в структуре полимерных материалов под действием циклического нагружения. В главе 4 представлены результаты экспериментальных исследований трех составов эпоксидных полимеров, испытанных под действием различных уровней циклического нагружения (40, 60 и 80% от разрушающей

нагрузки) и влажностного состояния образцов. Построены графические зависимости (рисунки 4.4.1 – 4.4.6), показывающие кинетику накопления повреждений в зависимости от относительного удлинения и напряжения при растяжении исследуемых полимеров. В качестве интегральных показателей накопленных повреждений предложено использовать суммарное число отказов, определенных на этапе циклических нагружений $\sum_{i=1}^m \omega_i$, этапе разрушения $\omega_{\text{разр.}}$, а также их суммарное значение ω . Также предложено использовать удельные показатели $\theta_{\text{разр.}}$ и θ , рассчитанные по формулам (3.4.9) и (3.4.11) для этапа разрушения (без учета предыстории нагружения) и при анализе всех этапов (циклические воздействия и этап разрушения).

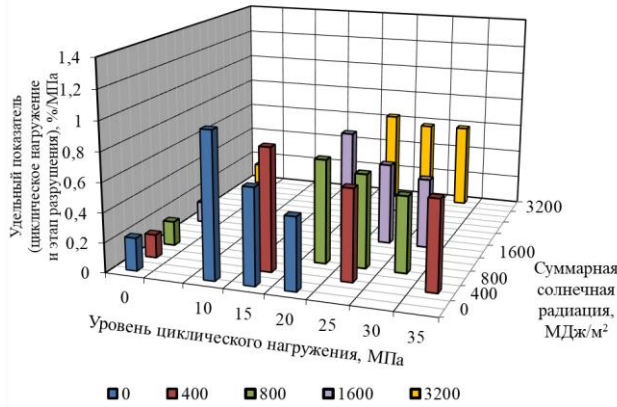
На рисунках 6.2.1 – 6.2.3 представлено изменение исследуемых удельных показателей $\theta_{\text{разр.}}$ и θ полимеров Этал-247/Этал-45М, Этал-247/Этал-1472, Этал-247/Этал-45TZ₂ в процессе натурального климатического старения. Для удобства визуального анализа для каждого вида полимера уровень вертикальной шкалы выдерживался в одних и тех же значениях, независимо от влажностного состояния образцов (серии «без кондиционирования», «высушенные» и «влагонасыщенные»).

Анализ кинетики изменения удельных показателей θ и $\theta_{\text{разр.}}$ (рисунки 6.2.1 – 6.2.3) под действием натуральных климатических факторов подтверждает сделанные ранее выводы о высокой стабильности физико-механических показателей эпоксидных полимеров на основе смолы Этал-247, отверждаемой Этал-1472 или Этал-45М.

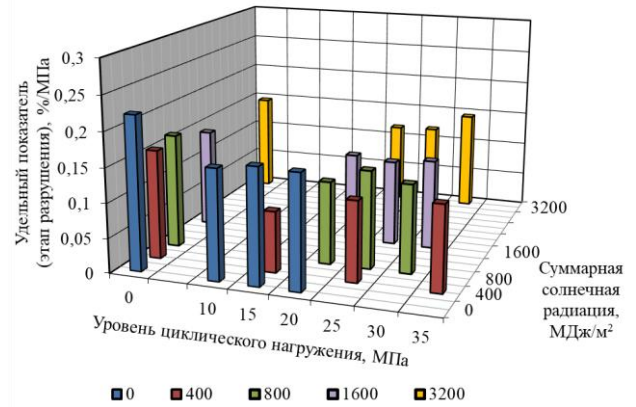
В частности, удельный показатель θ для полимера состава №1 не превышает уровня 1,31 %/МПа (рисунок 6.2.1, а, в, д), а для полимера Этал-247/Этал-1472 – 0,7 %/МПа (рисунок 6.2.2, а, в, д). При этом для состава №3 удельный показатель θ достигает для образцов во влагонасыщенном состоянии достигает уровня в 8,1 %/МПа, что свидетельствует о необходимости предотвращения высокого влагонасыщения изделий на его основе (рисунок 6.2.3, а, в, д).

Удельный показатель $\theta_{\text{разр.}}$ для полимера, отверждаемого Этал-45TZ₂, также многократно превышает аналогичные показатели для составов №1 и 2 (рис. 6.2.1 – 6.2.3, б, г, е).

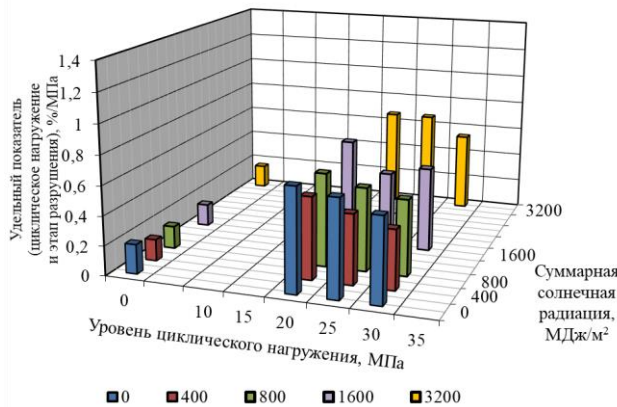
а)



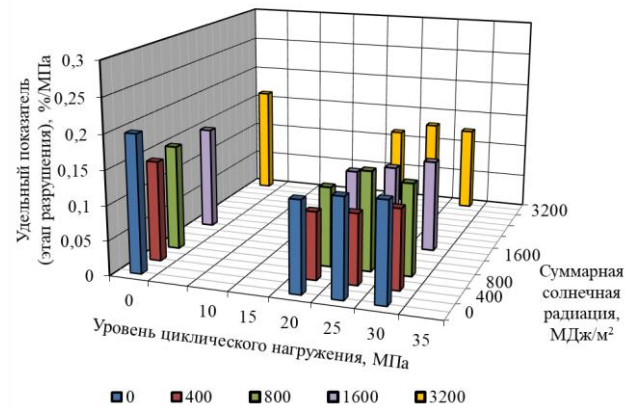
б)



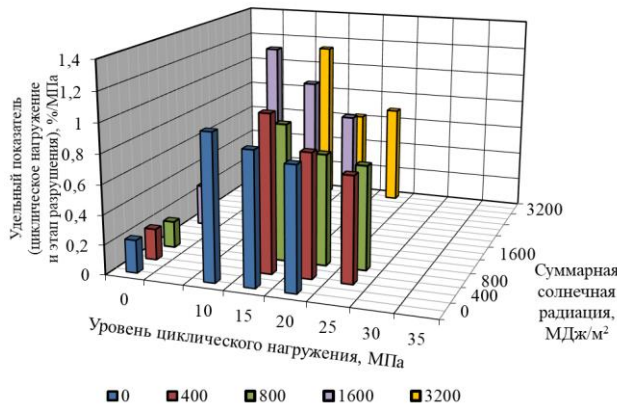
в)



г)



д)



е)

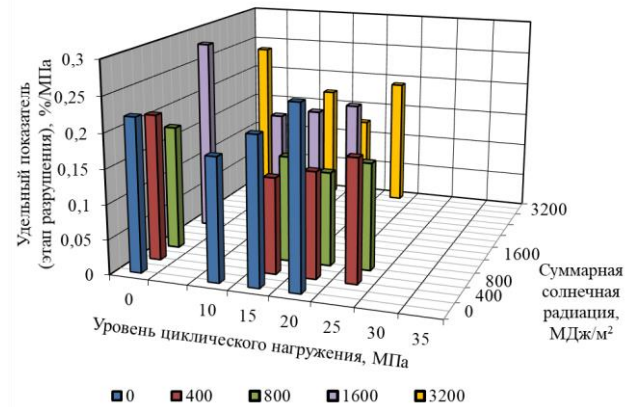
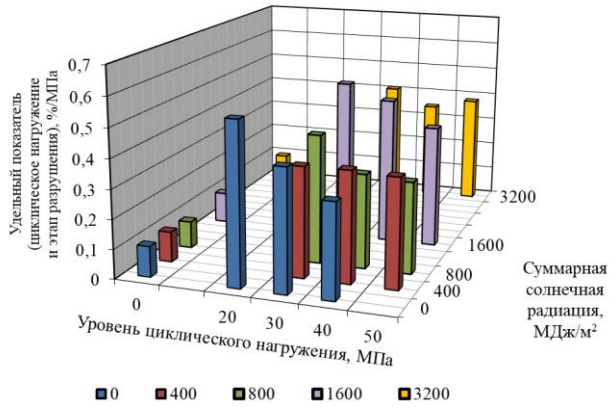


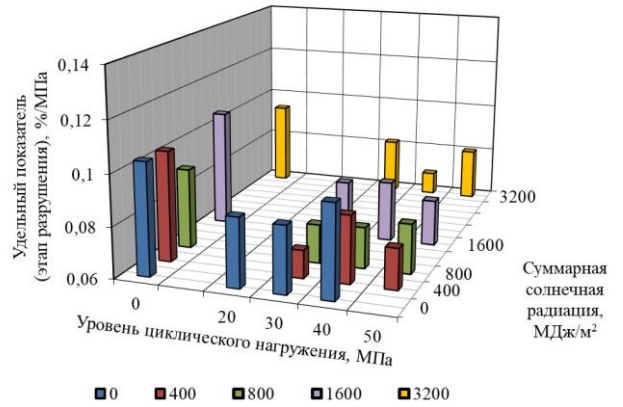
Рисунок 6.2.1 – Изменение удельных показателей накопленной частоты отказов в процессе всей истории нагружения (а, в, д) и этапа разрушения (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45М в трех влажностных состояниях (а, б – без кондиционирования; в, г – высушенном; д, е – влагонасыщенном) в процессе натурального экспонирования в зависимости от уровня приложенной нагрузки и уровня накопленной суммарной солнечной радиации

Проведем анализ взаимосвязей прочностных показателей исследуемых образцов с накопленным числом актов повреждений $\omega_{\text{разр.}}$, а также удельным показателем $\theta_{\text{разр.}}$, сгруппировав их по влажностному состоянию, суммарной солнечной радиации, уровню циклического воздействия и др. варьируемым факторам.

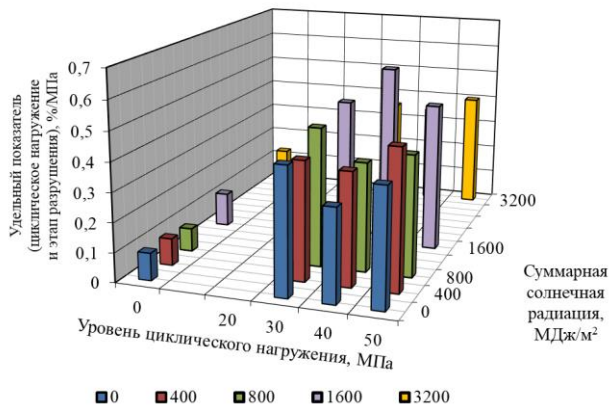
а)



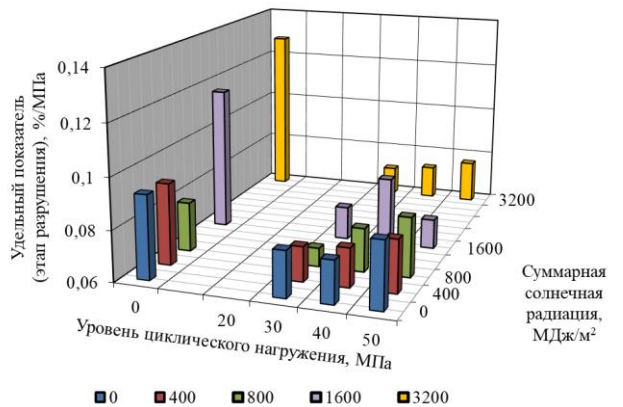
б)



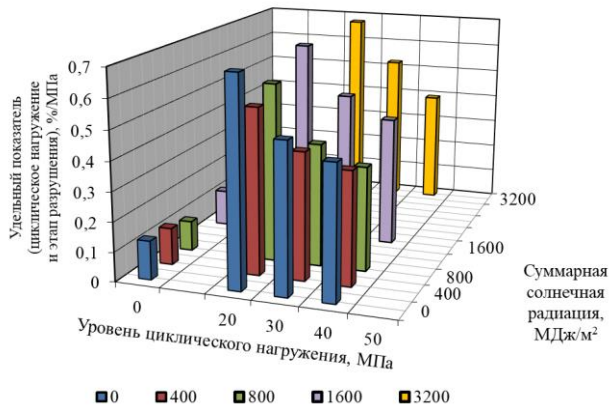
в)



г)



д)



е)

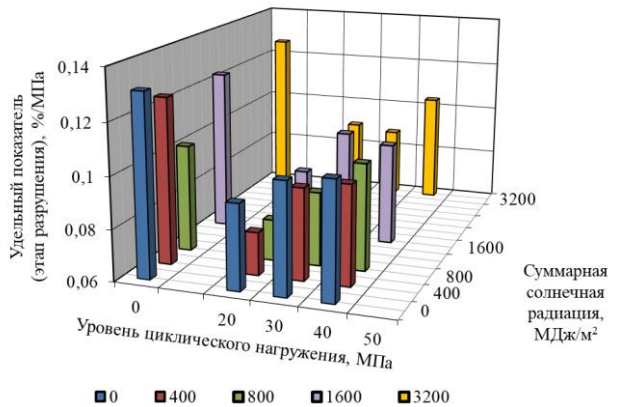
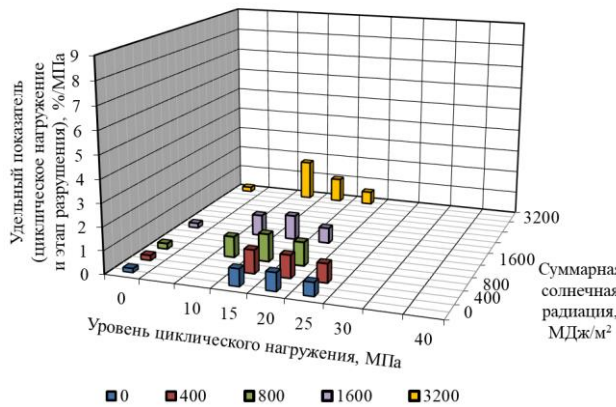


Рисунок 6.2.2 – Изменение удельных показателей накопленной частоты отказов в процессе всей истории нагружения (а, в, д) и этапа разрушения (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-1472 в трех влажностных состояниях (а, б – без кондиционирования; в, г – высушенном; д, е – влагонасыщенном) в процессе натурального экспонирования в зависимости от уровня приложенной нагрузки и уровня накопленной суммарной солнечной радиации

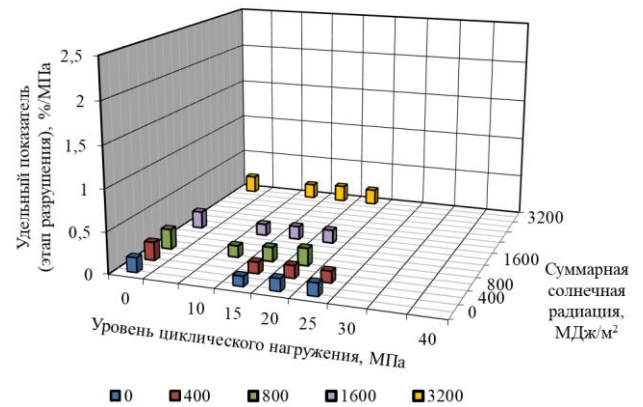
Из анализа полученных корреляционных зависимостей следует (рисунок 6.2.4, а, в, д), что независимо от состава, уровня циклического воздействия и достигаемых прочностных показателей числовые значения $\omega_{\text{разр.}}$ варьируются в интервале от 2 до 9% (за исключением Этал-247/Этал-45TZ2, серия «влагонасыщенные»).

При этом явно видно группирование экспериментальных точек для серий в граничных влажностных состояниях («высушенные» и «влагонасыщенные»).

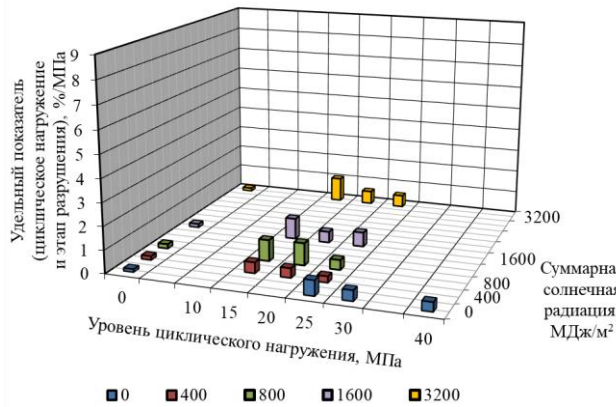
а)



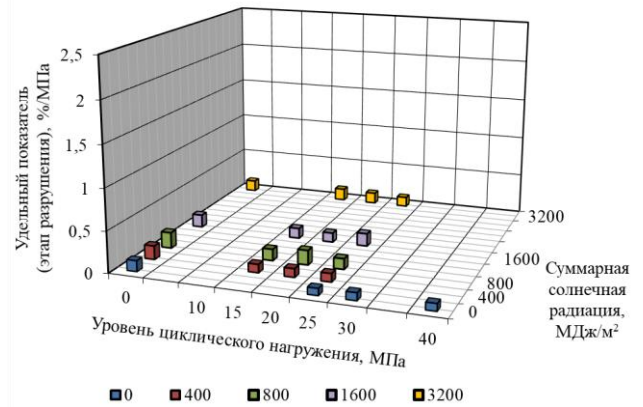
б)



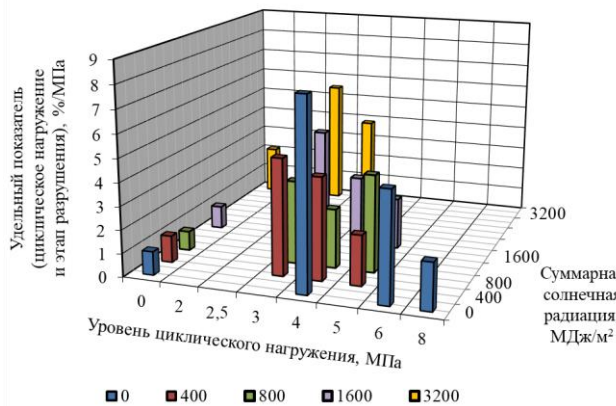
в)



г)



д)



е)

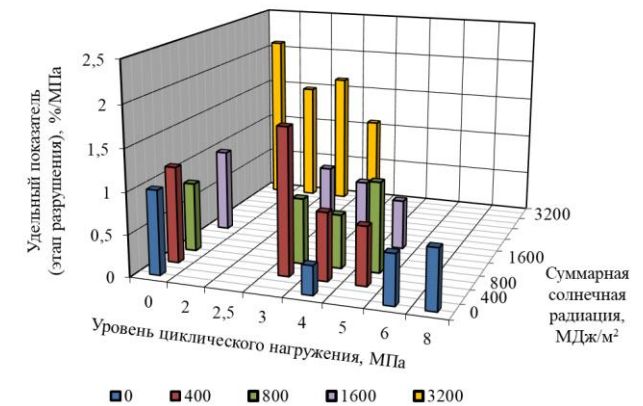


Рисунок 6.2.3 – Изменение удельных показателей накопленной частоты отказов в процессе всей истории нагружения (а, в, д) и этапа разрушения (б, г, е) полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ в трех влажностных состояниях (а, б – без кондиционирования; в, г – высушенном; д, е – влагонасыщенном) в процессе натурального экспонирования в зависимости от уровня приложенной нагрузки и уровня накопленной суммарной солнечной радиации

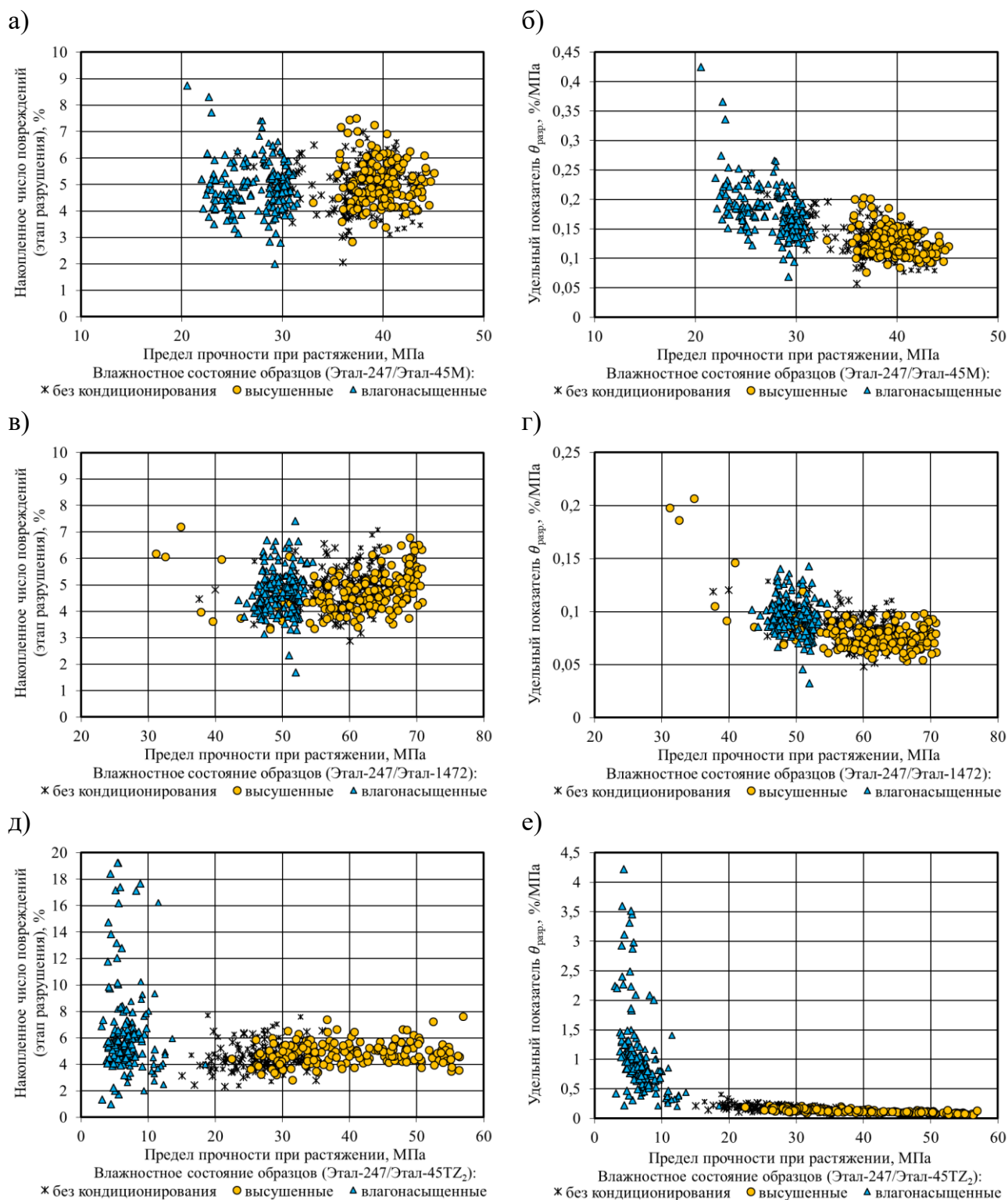


Рисунок 6.2.4 – Корреляционные зависимости между пределом прочности при растяжении и уровнем накопленного числа повреждений $\omega_{\text{разр.}}$ (а, в, д), удельным показателем $\theta_{\text{разр.}}$ (б, г, е) полимеров Этал-247/Этал-45М (а, б), Этал-247/Этал-1472 (в, г) и Этал-247/Этал-45TZ₂ (д, е) для трех влажностных состояний (а, б – без кондиционирования; в, г – высушенном; д, е – влагонасыщенном)

Существенное повышение разброса значений $\omega_{\text{разр.}}$ для влагонасыщенных образцов полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ объясняется переходом данного полимера

в состояние, близкое по своей сути к линейным полимерам (с возможностью вязкого течения). При этом роль поперечных связей при восприятии растягивающих механических нагрузений, в том числе циклических, становится минимальной. Совокупность сделанных выводов не позволяет рекомендовать полимер Этал-247/Этал-45TZ2 для эксплуатации в условиях факторов окружающей среды.

Полученные результаты подтверждают ранее сделанный вывод о целесообразности использования для оценки динамической усталости полимеров, подвергаемых старению в условиях природных климатических воздействий, удельных показателей $\theta_{\text{разр.}}$ и θ .

Предлагаемый подход позволяет не только количественно оценить процесс накопления частоты отказов в структуре полимерных образцов, подвергаемых воздействию циклических нагрузок заданной интенсивности и последующего нагружения до разрушения, а также дать интегральную оценку, которую можно использовать для последующего моделирования процессов старения полимерных материалов в зависимости от уровня циклического нагружения, влажностного состояния и интенсивности климатического воздействия. Исходя из большого числа факторов, оказывающих непосредственное влияние на динамическую усталость полимерных материалов (влажностное состояние исследуемых серий образцов, длительность натурального экспонирования, интенсивность климатических факторов и их комбинаций, уровень циклического нагружения, число циклов и т.д.), целесообразным является использование комплексного критерия – удельного показателя накопленных повреждений $\theta_{\text{разр.}}$, позволяющего дать количественную оценку состояния образца после всей истории нагружения.

6.3. Моделирование процессов старения эпоксидных полимеров с использованием метода главных компонент

При разработке математических моделей, позволяющих прогнозировать изменение свойств исследуемых материалов в условиях воздействия разнообразных агрессивных факторов, исследователи сталкиваются с рядом сложностей, в том

числе при использовании методов математического планирования. В частности, в нашем исследовании при испытании эпоксидных полимеров в условиях воздействия циклических растягивающих нагрузжений в ряде случаев наблюдалось существенное изменение упруго-прочностных показателей в зависимости от влажностного состояния и интенсивности климатического воздействия (рисунки Б.1 – Б.12). Как следствие, менялись и уровни прикладываемых циклических нагрузок, принимаемых близкими к 40, 60 и 80% от разрушающей, а также число циклов. Применение в подобных случаях методов планирования и анализа экспериментов не дает возможности получить достоверную информацию, так как идет формирование «слепых» зон, для которых полученные на основе математических моделей значения противоречат физическому смыслу изучаемых характеристик.

В подобных случаях наиболее целесообразным становится применение метода главных компонент (Principal Component Analysis, PCA), относящегося к одному из широко известных методов понижения размерности [208 – 211]. Суть метода состоит в одновременной декомпозиции матрицы X и вектора в виде главных компонент (ГК):

$$X = TP^t + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E, \quad (6.3.1)$$

$$y = Tq + f, \quad (6.3.2)$$

где T – матрица счетов; P – матрица нагрузок; E – матрица остатков; q – вектор нагрузок; f – вектор невязок.

Новые переменные t_a называются главными компонентами. Число столбцов в матрице T (t_a) и в матрице P (p_a) равно A (число главных компонент). Важным свойством PCA является ортогональность (независимость) главных компонент. Поэтому матрица счетов T не перестраивается при увеличении числа компонент, а к ней просто прибавляется еще один столбец, соответствующий новому направлению. То же происходит и с матрицей нагрузок P [208].

Для графической интерпретации изменения свойств эпоксидных полимеров в зависимости от уровня циклических нагрузжений, числа циклов, влагосодержания и уровня накопленной солнечной радиации для всех видов полимеров были построены графические зависимости, аналогичные представленным на рисунках 6.3.1 –

6.3.5 (полимер Этал-247/Этал-45М).

Выявлено, что для ряда характеристик наблюдается явно выраженное изменение свойств в зависимости от варьируемого фактора. В частности, существенное влияние на свойства эпоксидных полимеров оказывает концентрация влаги в их структуре (рисунки 6.2.1 – 6.2.5, в). Подобные выводы сделаны и для других видов исследуемых эпоксидных полимеров.

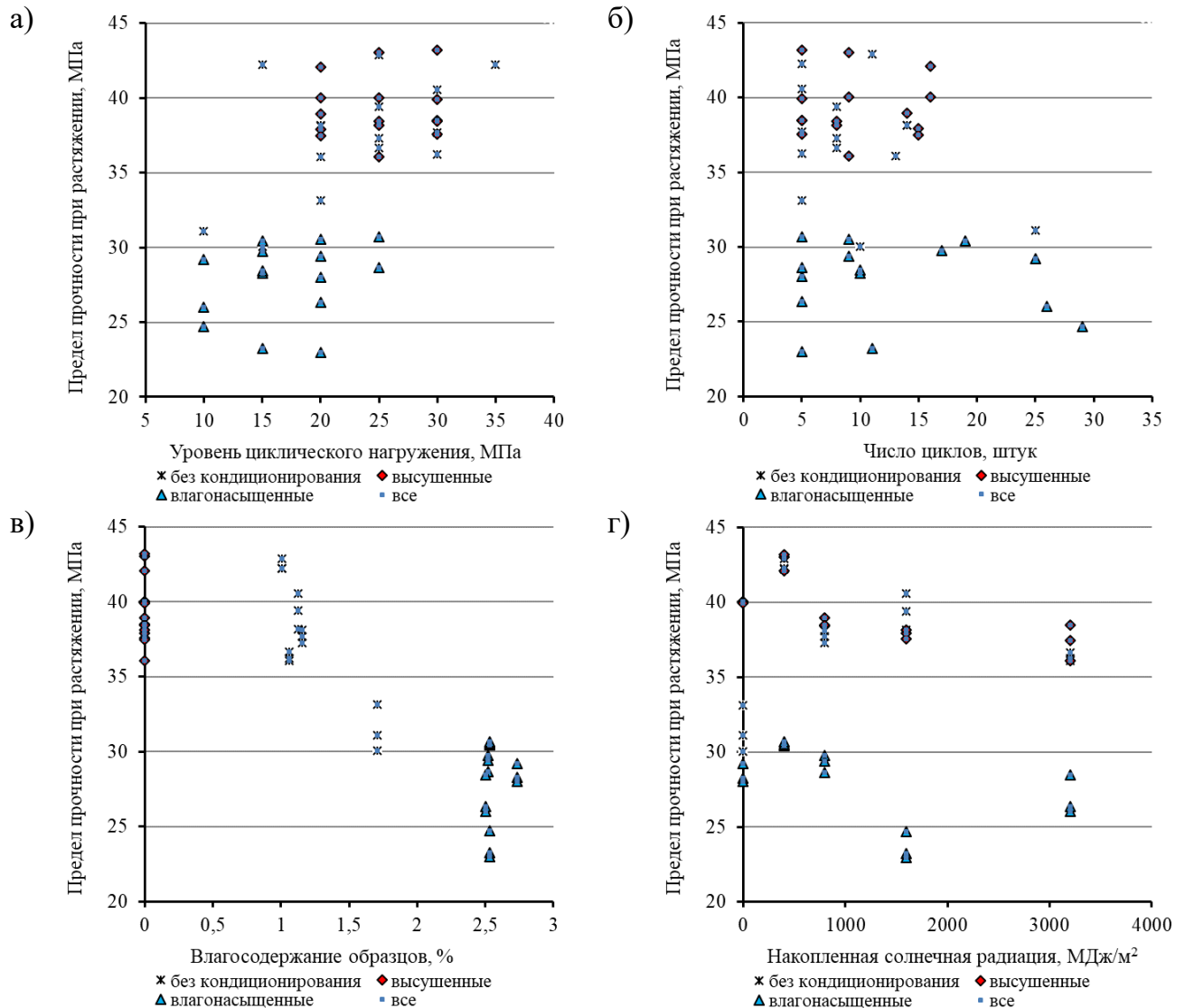


Рисунок 6.3.1 – Корреляционные зависимости между пределом прочности при растяжении и варьируемыми факторами (полимер Этал-247/Этал-45М):
 а – уровень циклического нагружения; б – число циклов нагружения;
 в – влагосодержание серий образцов; г – уровень накопленной солнечной радиации

Для анализа существующих связей в исследуемых эпоксидных полимерах и прогнозирования изменения их свойств под действием циклических нагрузок, в том числе с учетом влияния влажностного состояния образцов и интенсивности

накопленной солнечной радиации были разработаны математические модели для трех видов полимеров. Для расчета были составлены матрицы X и Y , представленные в таблице 6.3.1 (полимер Этал-247/Этал-45М, реальные значения). Число строк каждой матрицы соответствовало количеству исследуемых комбинаций, в частности, 60 для каждого вида полимера.

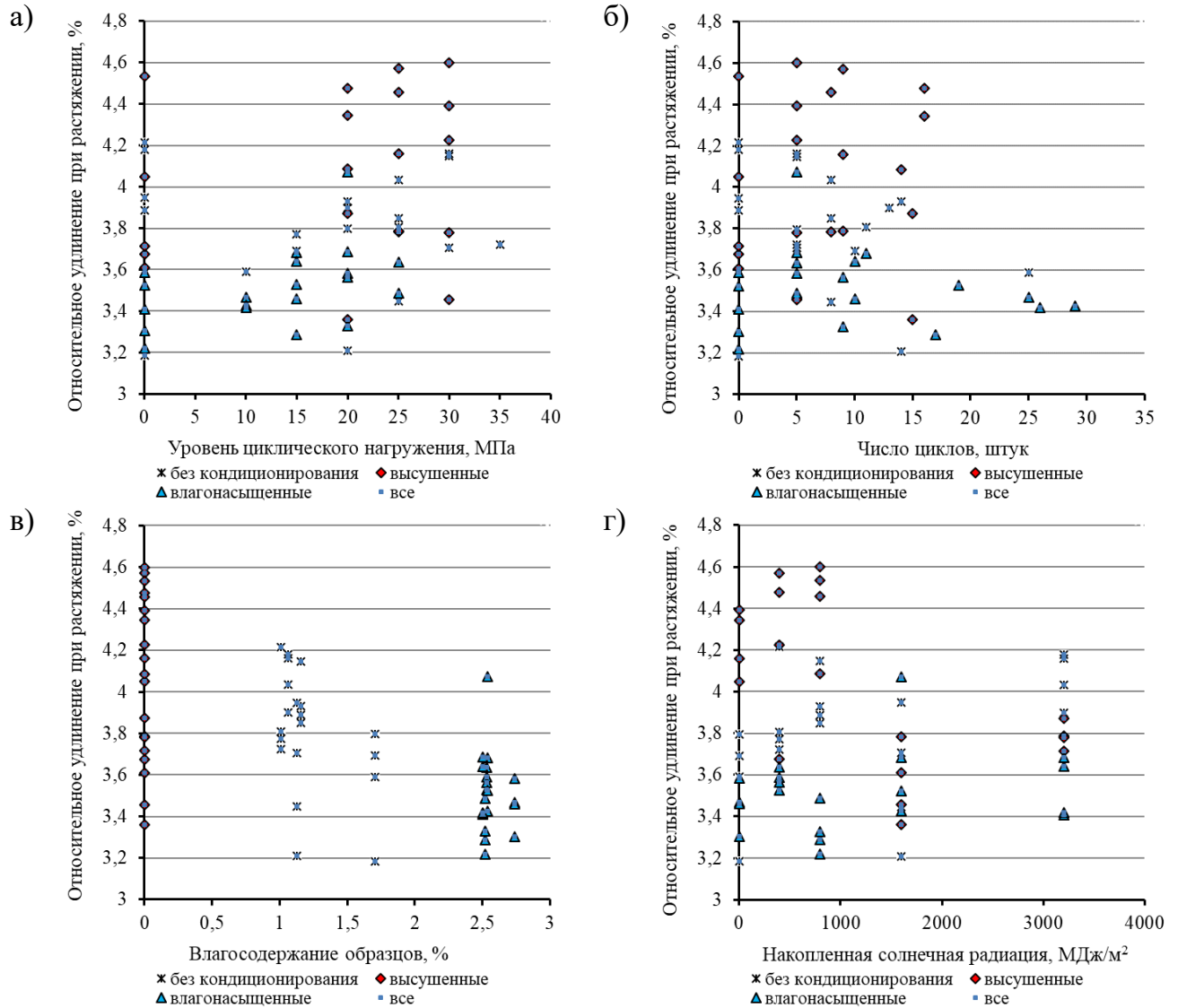


Рисунок 6.3.2 – Корреляционные зависимости между относительным удлинением при растяжении и варьируемыми факторами (полимер Этал-247/Этал-45М):
 а – уровень циклического нагружения; б – число циклов нагружения;
 в – влаго содержание серий образцов; г – уровень накопленной солнечной радиации

В блок независимых переменных X входили четыре варьируемых фактора; в блок зависимых переменных Y – десять исследуемых характеристик (см. подпись к таблице 6.3.1). Обработка проводилась с помощью программы, реализованной на языке Python. Результаты многомерного анализа полученных массивов данных

приведены на рисунке 6.3.6.

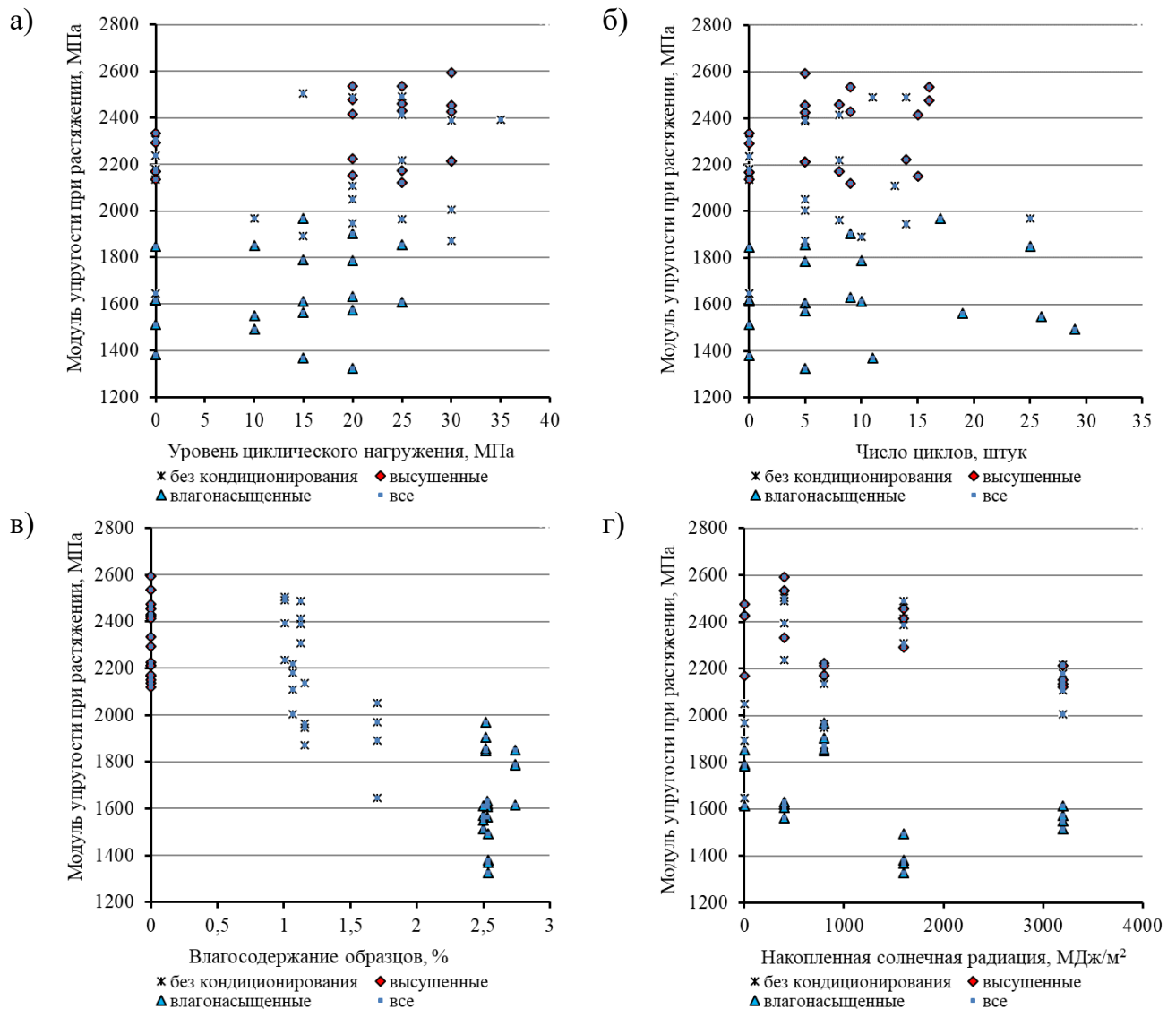


Рисунок 6.3.3 – Корреляционные зависимости между модулем упругости при растяжении и варьируемыми факторами (полимер Этал-247/Этал-45М):

а – уровень циклического нагружения; б – число циклов нагружения; в – влаго содержание серий образцов; г – уровень накопленной солнечной радиации

Близкое расположение точек к центру системы координат ГК1-ГК2 свидетельствует (рисунок 6.3.6, а) о слабом влиянии параметра Q (суммарная солнечная радиация) на протекающие процессы. Определяющими факторами в данном случае являются W (концентрация влаги в структуре полимера), число и уровень циклического нагружения. Визуально на графике счетов все образцы серии «влагонасыщенные» имеют положительные уровни значений ГК1 (рисунок 6.3.7), для серий «без кондиционирования» и «высушенные» – практически все отрицательные.

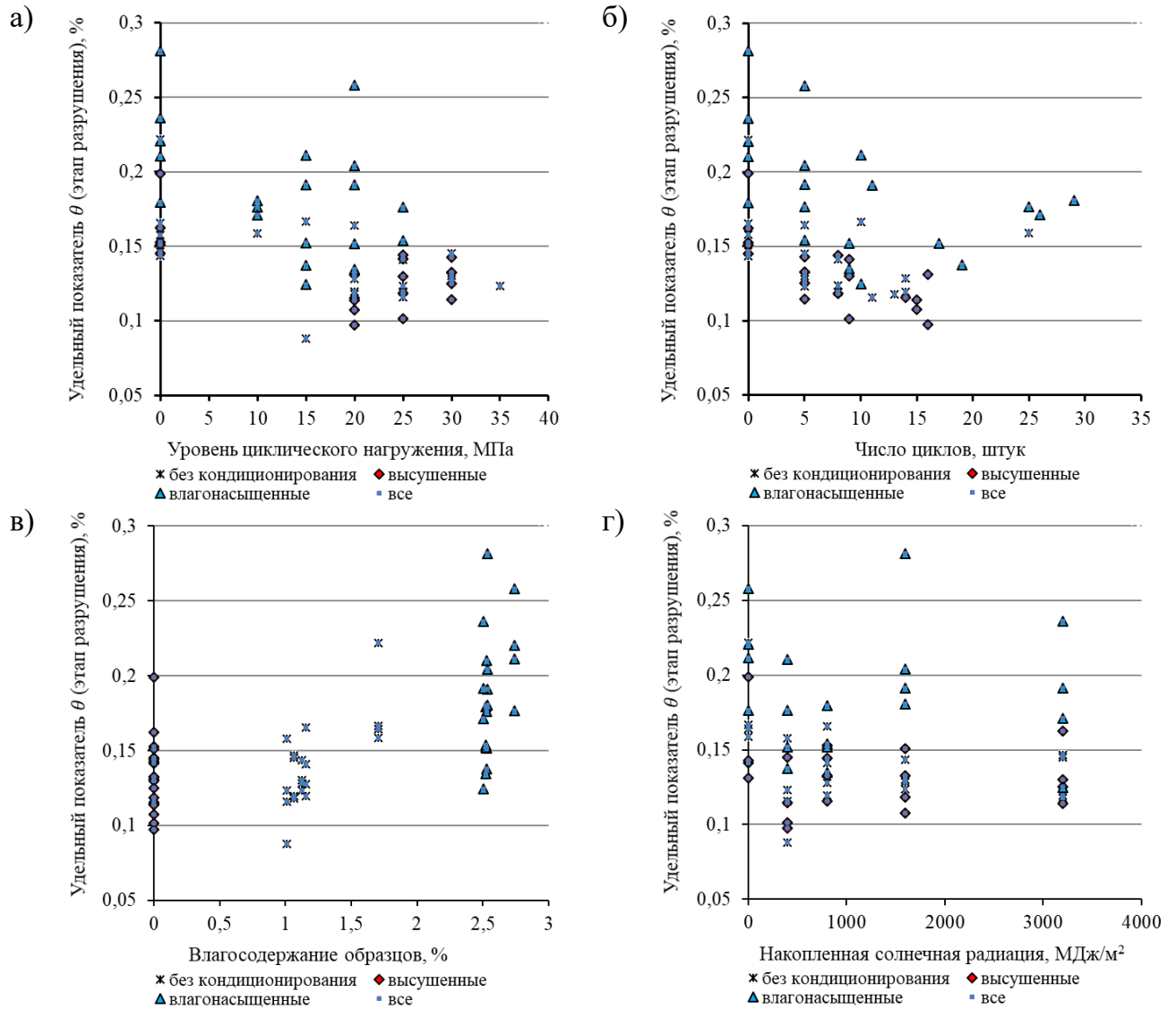


Рисунок 6.3.4 – Корреляционные зависимости между удельным показателем (этап разрушения) и варьируемыми факторами (полимер Этал-247/Этал-45М):
 а – уровень циклического нагружения; б – число циклов нагружения;
 в – влаго содержание серий образцов; г – уровень накопленной солнечной радиации

На графике нагрузок (рисунок 6.3.6) ортогональное расположение точек от центра свидетельствует о имеющейся взаимосвязи параметров. Например, накопленная частота отказов этапа разрушение ($\omega_{\text{разр.}}$) отрицательно коррелирует с уровнем и числом циклического нагружения, а также накопленной частотой отказа на этапе циклического ($\sum_{i=1}^n \omega_i$) и суммарного ($\sum_{i=1}^n \omega_i + \omega_{\text{разр.}}$) воздействия (рисунок 6.3.6, а). Влаго содержание серий образцов также отрицательно коррелирует с пределами прочности при растяжении и разрыве, модулем упругости и относительным удлинением при растяжении.

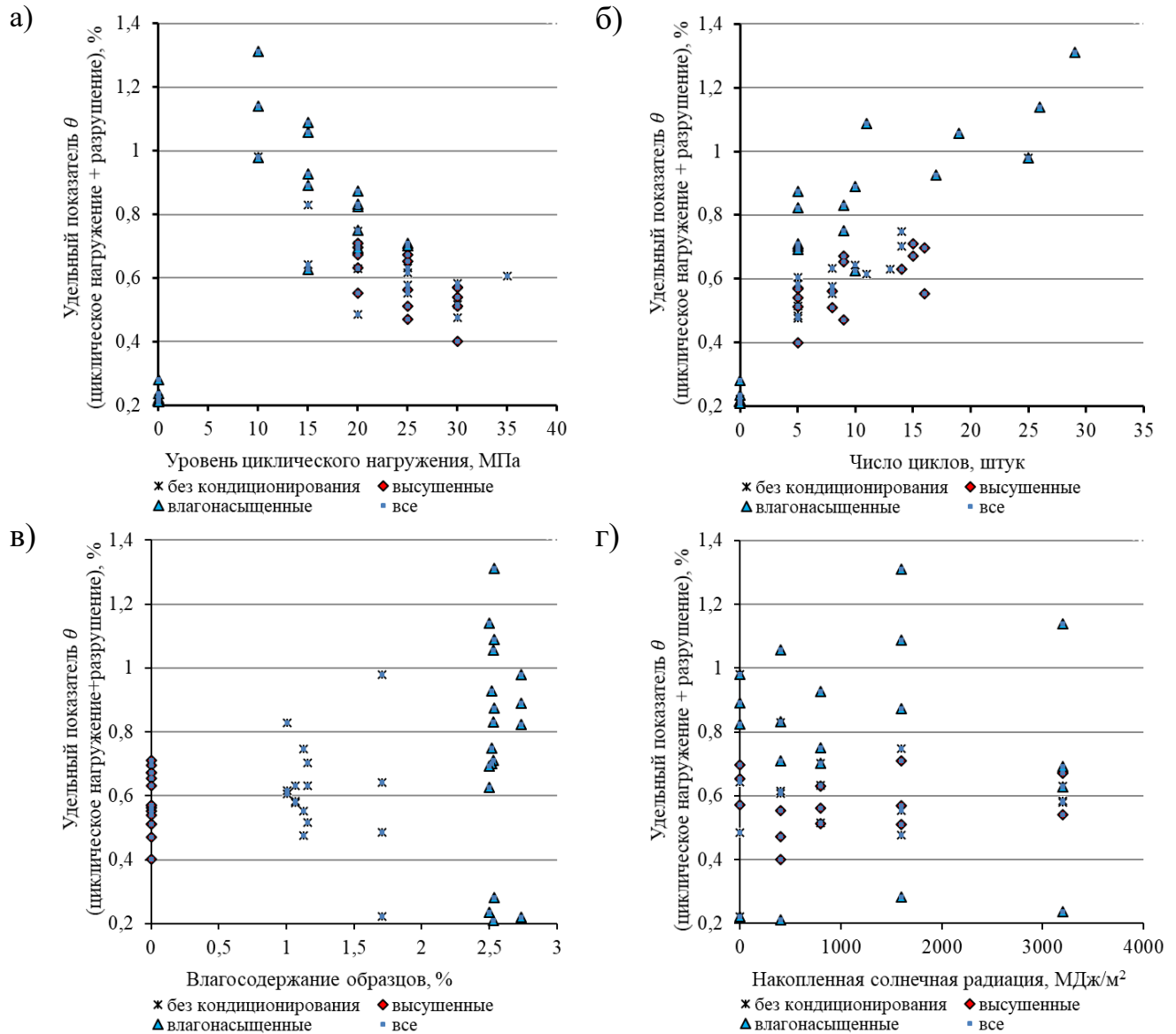


Рисунок 6.3.5 – Корреляционные зависимости между удельным показателем (циклическое нагружение + разрушение) при растяжении и варьируемыми факторами (полимер Этал-247/Этал-45М):

а – уровень циклического нагружения; б – число циклов нагружения; в – влаго содержание серий образцов; г – уровень накопленной солнечной радиации

Проекция на две первые компоненты (ГК1-ГК2) выявляет основные факторы, влияющие на многомерную модель. При проекции облака данных на другие плоскости модель уточняется, появляются нюансы. При этом на графиках ГК1-ГК3 и ГК1-ГК4 видно удаление от центра координат параметра Q (рисунок 6.3.6, б, в).

На рисунке 6.3.8 показано, какую долю общей вариации в исходных данных описывает каждая компонента для трех исследуемых полимеров. Выявлено, что первая компонента в зависимости от состава описывает от 39,5 до 47,6% данных;

вторая – от 27,9 до 32,8%. Пять первых компонент описывают не менее 92,7% данных, что является хорошим результатом при подобном моделировании (рисунок 6.3.9).

Таблица 6.3.1 – Матрицы X и Y (полимер Этал-247/Этал-45М, реальные значения)

№	Элементы матрицы X^*				Элементы матрицы Y^{**}									
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8	Y_9	Y_{10}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0	0	1,705	0	26,39	22,21	3,185	8,055	1646	5,842	0,000	5,842	0,222	0,222
2	10	25	1,705	0	31,11	25,34	3,590	7,270	1969	4,942	25,524	30,466	0,159	0,980
3	15	10	1,705	0	30,04	26,00	3,692	6,204	1892	5,004	14,303	19,307	0,167	0,643
4	20	5	1,705	0	33,12	28,84	3,796	5,745	2051	5,434	10,643	16,078	0,164	0,485
5	0	0	1,008	400	41,05	40,99	4,215	4,337	2237	6,388	0,000	6,388	0,158	0,158
6	15	39	1,008	400	42,21	42,03	3,772	3,590	2503	3,842	30,959	34,800	0,088	0,829
7	25	11	1,008	400	42,90	42,91	3,807	3,805	2491	4,926	21,155	26,081	0,116	0,616
8	35	5	1,008	400	42,25	42,26	3,723	3,721	2393	5,120	19,321	24,442	0,123	0,606
9	0	0	1,158	800	37,89	36,25	3,888	5,179	2135	6,236	0,000	6,236	0,165	0,165
10	20	14	1,158	800	38,12	37,14	3,930	4,740	1947	4,501	21,844	26,346	0,119	0,703
11	25	8	1,158	800	37,28	33,63	3,849	6,183	1963	5,496	18,366	23,862	0,141	0,633
12	30	5	1,158	800	37,70	36,11	4,147	5,564	1873	4,820	14,705	19,525	0,128	0,516
13	0	0	1,127	1600	41,05	38,96	3,947	4,944	2307	5,894	0,000	5,894	0,144	0,144
14	20	14	1,127	1600	38,16	38,19	3,209	3,207	2488	5,016	23,142	28,157	0,128	0,747
15	25	8	1,127	1600	39,40	38,02	3,446	2,979	2413	4,839	16,869	21,708	0,124	0,553
16	30	5	1,127	1600	40,57	39,56	3,707	4,531	2388	5,303	14,066	19,368	0,130	0,476
17	0	0	1,064	3200	37,70	36,48	4,180	5,385	2180	5,515	0,000	5,515	0,147	0,147
18	20	13	1,064	3200	36,07	34,88	3,900	4,964	2109	4,333	18,794	23,127	0,118	0,631
19	25	8	1,064	3200	36,64	35,87	4,034	5,163	2217	4,426	16,739	21,165	0,120	0,578
20	30	5	1,064	3200	36,25	34,60	4,161	5,159	2004	5,247	16,118	21,364	0,145	0,583
21	0	0	0	0	36,99	37,10	4,050	4,040	2168	7,224	0,000	7,224	0,199	0,199
22	20	16	0	0	40,02	39,08	4,344	5,360	2476	5,241	23,451	28,692	0,131	0,697
23	25	9	0	0	40,03	38,48	4,160	5,719	2429	5,657	20,499	26,156	0,141	0,653
24	30	5	0	0	39,91	38,94	4,393	5,394	2424	5,785	16,656	22,440	0,143	0,571
25	0	0	0	400	39,60	39,62	3,675	3,673	2334	6,108	0,000	6,108	0,145	0,145
26	20	16	0	400	42,07	42,19	4,476	4,324	2535	4,120	19,242	23,362	0,097	0,553
27	25	9	0	400	43,03	43,06	4,570	4,753	2535	4,372	15,895	20,267	0,101	0,470
28	30	5	0	400	43,19	43,21	4,226	4,174	2592	5,030	12,394	17,423	0,115	0,401
29	0	0	0	800	38,09	37,85	4,533	5,008	2169	5,820	0,000	5,820	0,153	0,153
30	20	14	0	800	38,96	38,53	4,085	4,744	2224	4,783	19,964	24,747	0,116	0,631
31	25	8	0	800	38,43	38,31	4,456	4,836	2172	5,609	16,147	21,755	0,144	0,562
32	30	5	0	800	38,49	37,90	4,599	5,095	2213	5,075	14,635	19,710	0,133	0,512
33	0	0	0	1600	38,53	38,54	3,609	3,607	2292	5,674	0,000	5,674	0,151	0,151

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
34	20	15	0	1600	37,91	37,93	3,361	3,359	2414	4,027	22,016	26,043	0,108	0,710
35	25	8	0	1600	38,15	38,05	3,783	3,728	2459	4,558	15,065	19,623	0,119	0,511
36	30	5	0	1600	37,57	37,59	3,456	3,454	2455	4,759	16,634	21,394	0,133	0,569
37	0	0	0	3200	35,77	35,77	3,715	3,797	2137	5,806	0,000	5,806	0,162	0,162
38	20	15	0	3200	37,47	36,67	3,873	4,940	2152	4,237	20,952	25,189	0,114	0,672
39	25	9	0	3200	36,09	35,79	3,786	4,768	2120	4,753	18,965	23,718	0,130	0,672
40	30	5	0	3200	38,46	38,46	3,780	3,778	2213	4,795	15,787	20,582	0,125	0,540
41	0	0	2,737	0	26,32	22,03	3,304	7,087	1614	5,806	0,000	5,806	0,221	0,221
42	10	25	2,737	0	29,21	24,50	3,468	6,258	1851	5,238	23,583	28,820	0,176	0,979
43	15	10	2,737	0	28,27	24,51	3,461	5,625	1789	5,804	19,363	25,168	0,211	0,890
44	20	5	2,737	0	28,02	23,29	3,584	7,661	1785	7,197	15,808	23,005	0,258	0,824
45	0	0	2,529	400	28,98	26,79	3,588	5,355	1619	6,040	0,000	6,040	0,210	0,210
46	15	19	2,529	400	30,43	28,95	3,528	4,505	1563	4,185	27,615	31,801	0,138	1,057
47	20	9	2,529	400	30,54	27,21	3,564	4,976	1631	4,602	20,655	25,256	0,152	0,831
48	25	5	2,529	400	30,69	28,78	3,636	4,992	1608	5,427	16,423	21,850	0,176	0,710
49	0	0	2,52	800	30,04	27,24	3,219	4,918	1847	5,226	0,000	5,226	0,179	0,179
50	15	17	2,52	800	29,74	25,66	3,287	5,616	1969	4,537	23,129	27,666	0,152	0,927
51	20	9	2,52	800	29,39	26,31	3,327	4,534	1904	3,971	18,098	22,069	0,135	0,750
52	25	5	2,52	800	28,64	26,33	3,487	4,323	1856	4,601	15,491	20,093	0,154	0,701
53	0	0	2,535	1600	22,72	21,10	3,524	7,700	1381	6,450	0,000	6,450	0,281	0,281
54	10	29	2,535	1600	24,70	22,91	3,427	5,583	1493	4,375	28,632	33,007	0,181	1,311
55	15	11	2,535	1600	23,24	21,05	3,682	6,890	1369	4,472	20,368	24,840	0,191	1,088
56	20	5	2,535	1600	22,98	21,47	4,071	6,064	1325	4,923	15,371	20,295	0,204	0,874
57	0	0	2,501	3200	24,99	23,78	3,409	5,922	1513	5,872	0,000	5,872	0,236	0,236
58	10	26	2,501	3200	26,01	25,03	3,419	4,667	1549	4,412	24,892	29,304	0,171	1,140
59	15	10	2,501	3200	28,45	27,96	3,641	4,718	1612	3,749	14,998	18,747	0,125	0,626
60	20	5	2,501	3200	26,34	25,56	3,685	4,477	1573	5,233	13,167	18,400	0,191	0,693

* X_1 – уровни циклических нагрузений, МПа; X_2 – число циклов нагружения, шт.; X_3 – влагосодержание образцов, %; X_4 – суммарная солнечная радиация, МДж/м²;

** Y_1 – предел прочности при растяжении, МПа; Y_2 – прочность при разрыве, МПа; Y_3 – относительное удлинение при растяжении, %; Y_4 – относительное удлинение при растяжении, %; Y_5 – модуль упругости при растяжении, МПа; Y_6 – накопленное число повреждений (этап разрушения), %; Y_7 – накопленное число повреждений (циклы), %; Y_8 – накопленное число повреждений (циклы и этап разрушения), %; Y_9 – удельный показатель (этап разрушения), %/МПа; Y_{10} – удельный показатель (циклы и этап разрушения), %/МПа.

На рисунке 6.3.10 представлены корреляционные зависимости между экспериментально определенными и предсказанными (нормированными) значениями

пределов прочности при растяжении и разрыве, относительного удлинения и модуля упругости при растяжении полимера Этал-247/Этал-45М, а также удельных показателей θ и $\theta_{\text{разр.}}$, рассчитанных для двух вариантов – ГК1-ГК2 и ГК1-ГК5. Аналогичные результаты для полимеров Этал-247/Этал-1472 и Этал-247/Этал-45TZ₂ показаны на рисунках 6.3.11, 6.3.12.

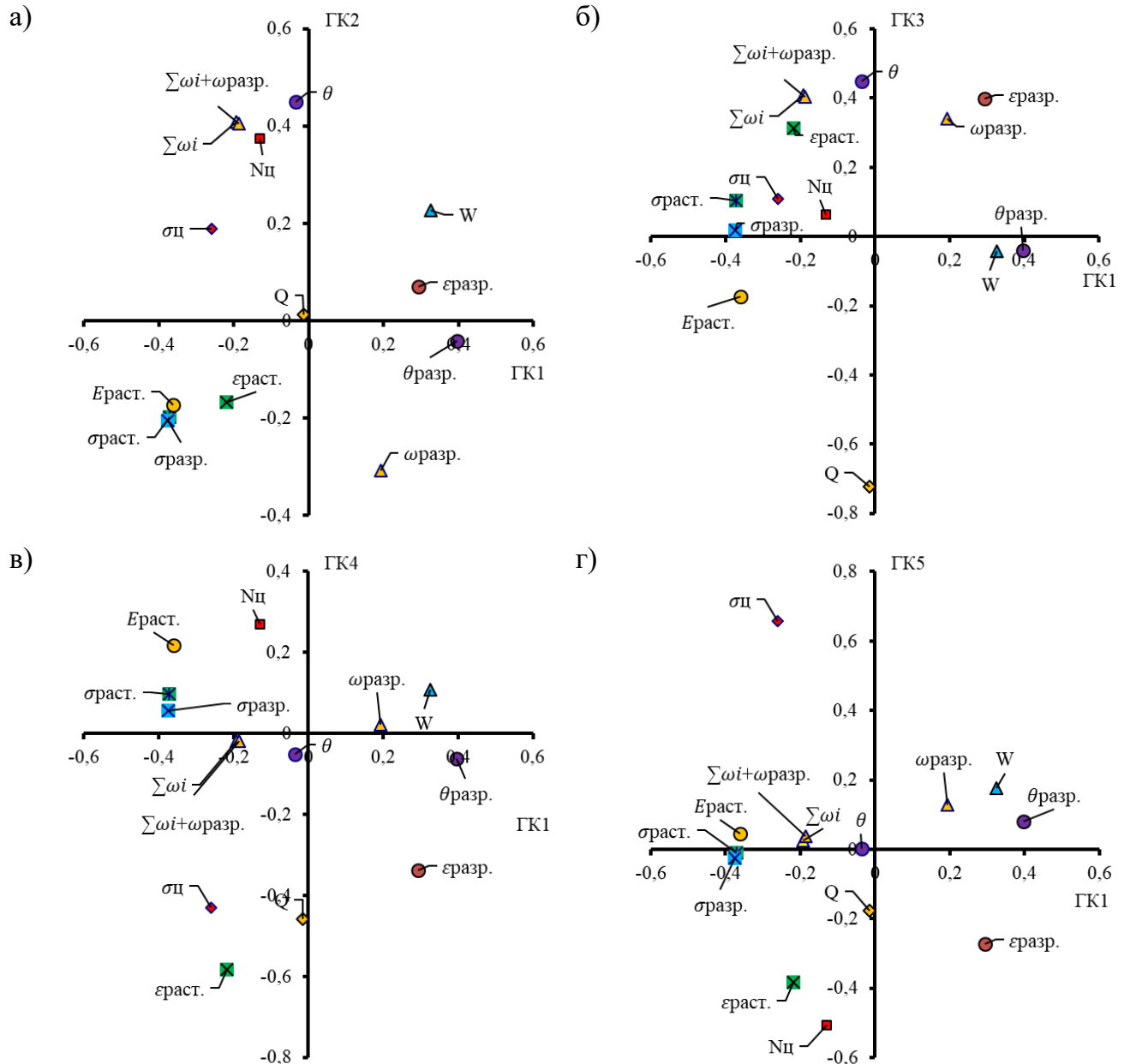


Рисунок 6.3.6 – Графики нагрузок по главным компонентам (а – ГК1-ГК2; б – ГК1-ГК3; в – ГК1-ГК4; г – ГК1-ГК5), рассчитанные для полимера Этал-247/Этал-45М

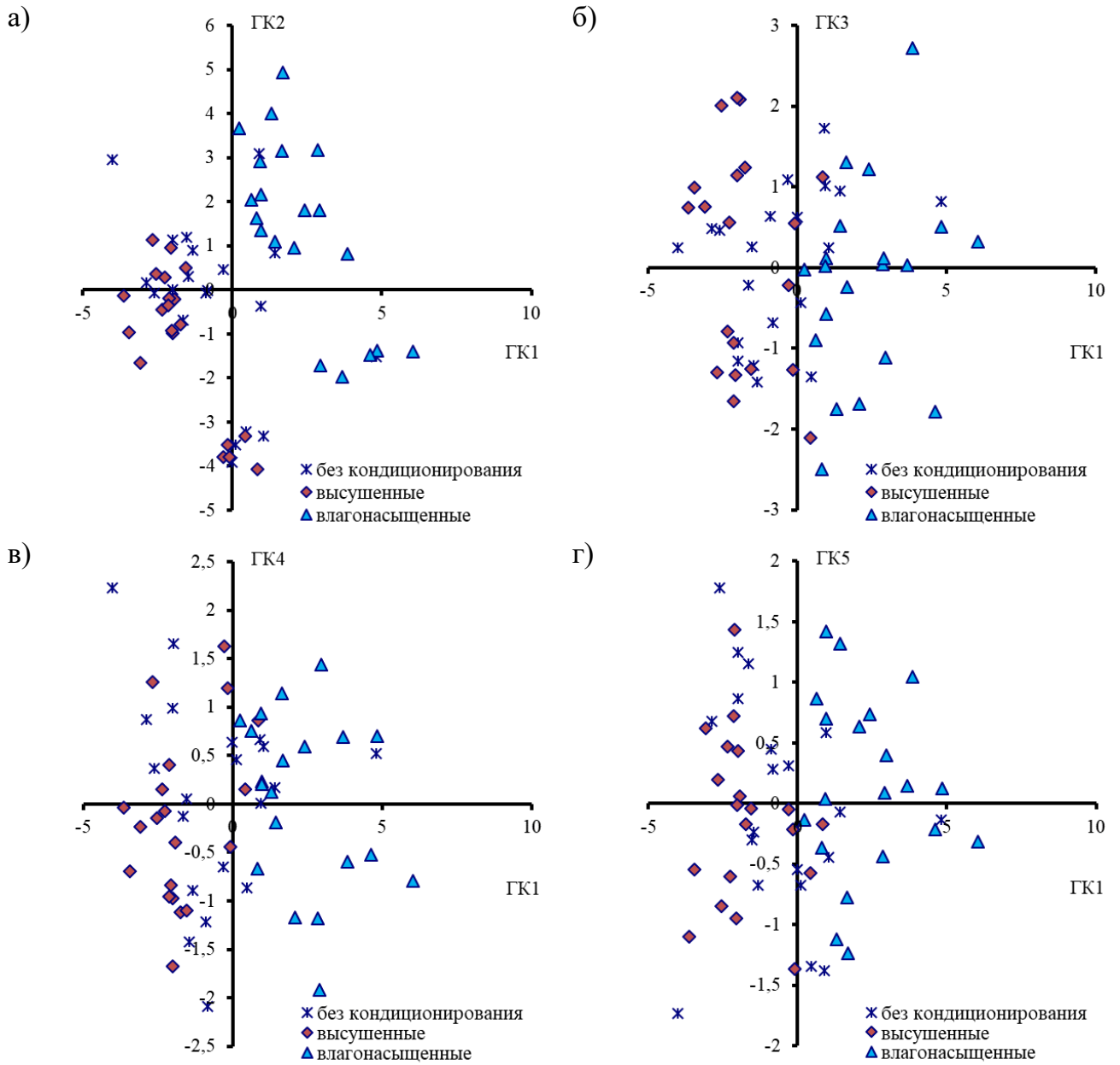


Рисунок 6.3.7 – Графики счетов по главным компонентам (а – GK1-GK3; б – GK1-GK3; в – GK1-GK4; г – GK1-GK5), рассчитанные для полимера Этал-247/Этал-45М с учетом влажностного состояния

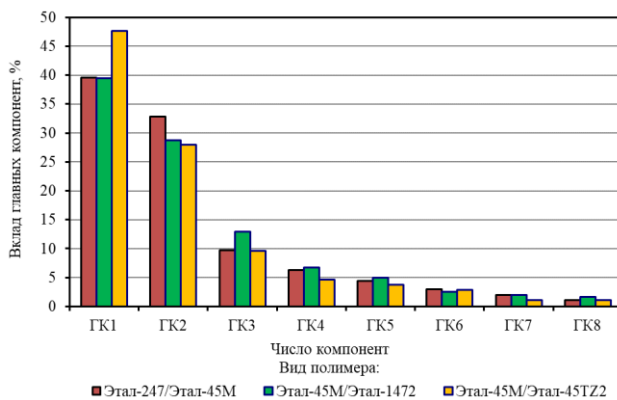


Рисунок 6.3.8 – График вкладов каждой из главных компонент для трех исследуемых составов полимеров

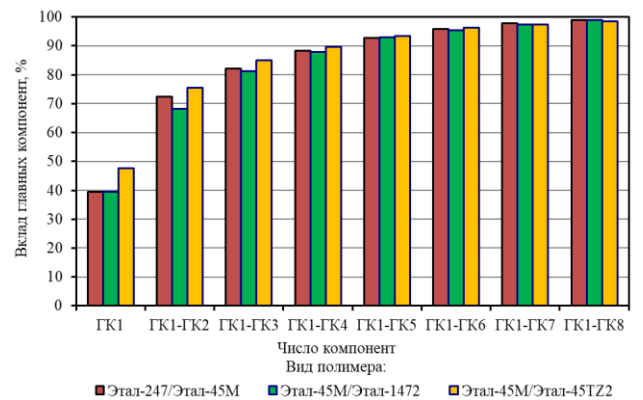


Рисунок 6.3.9 – График суммарных вкладов главных компонент для трех исследуемых составов полимеров

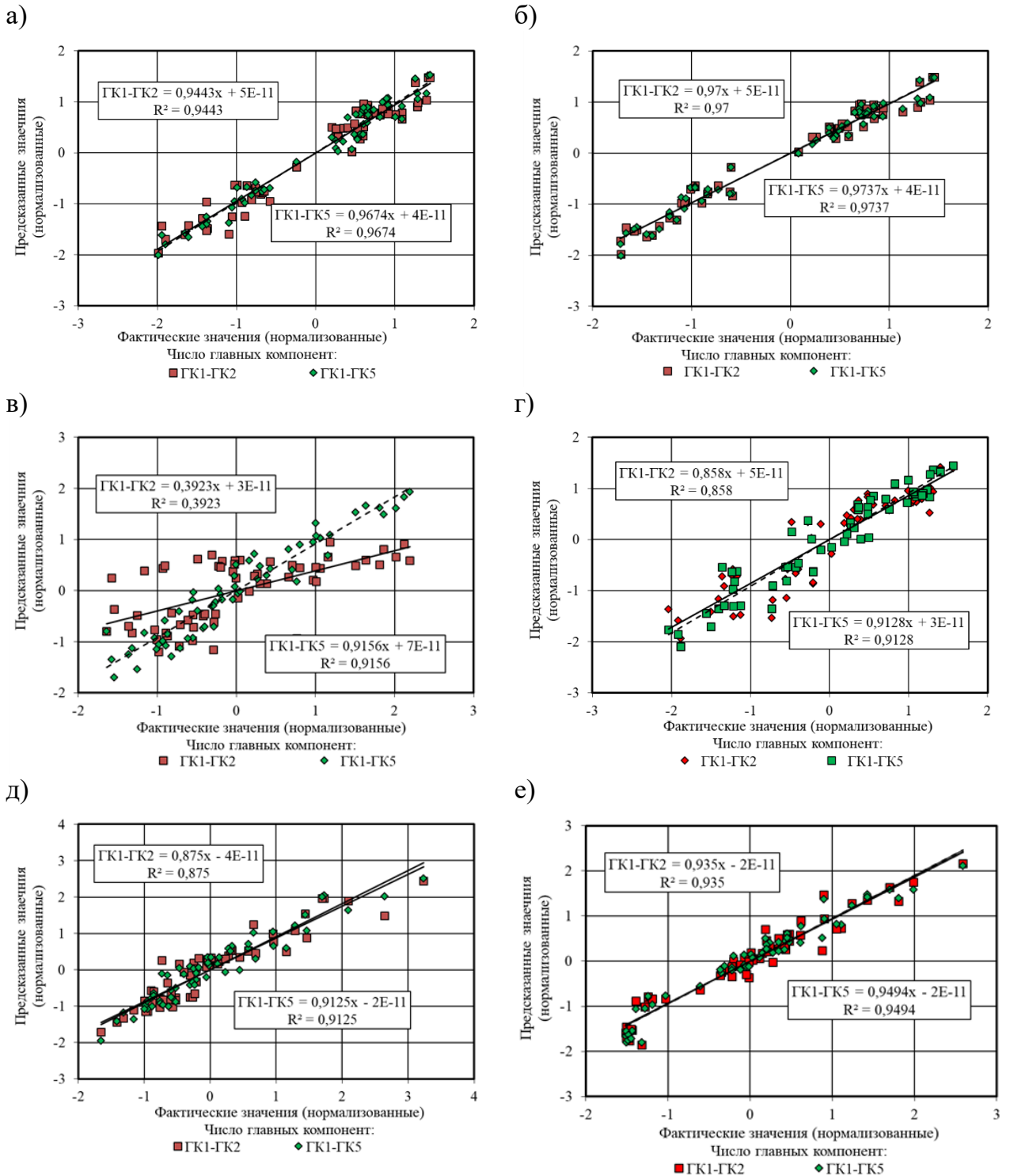


Рисунок 6.3.10 – Корреляционные зависимости между фактическими и предсказанными нормированными значениями исследуемых характеристик полимера Этал-247/Этал-45М (а – предел прочности при растяжении; б – прочность при разрыве; в – относительное удлинение при растяжении; г – модуль упругости при растяжении; д – удельный показатель (этап разрушения); е – удельный показатель (циклы и этап разрушения))

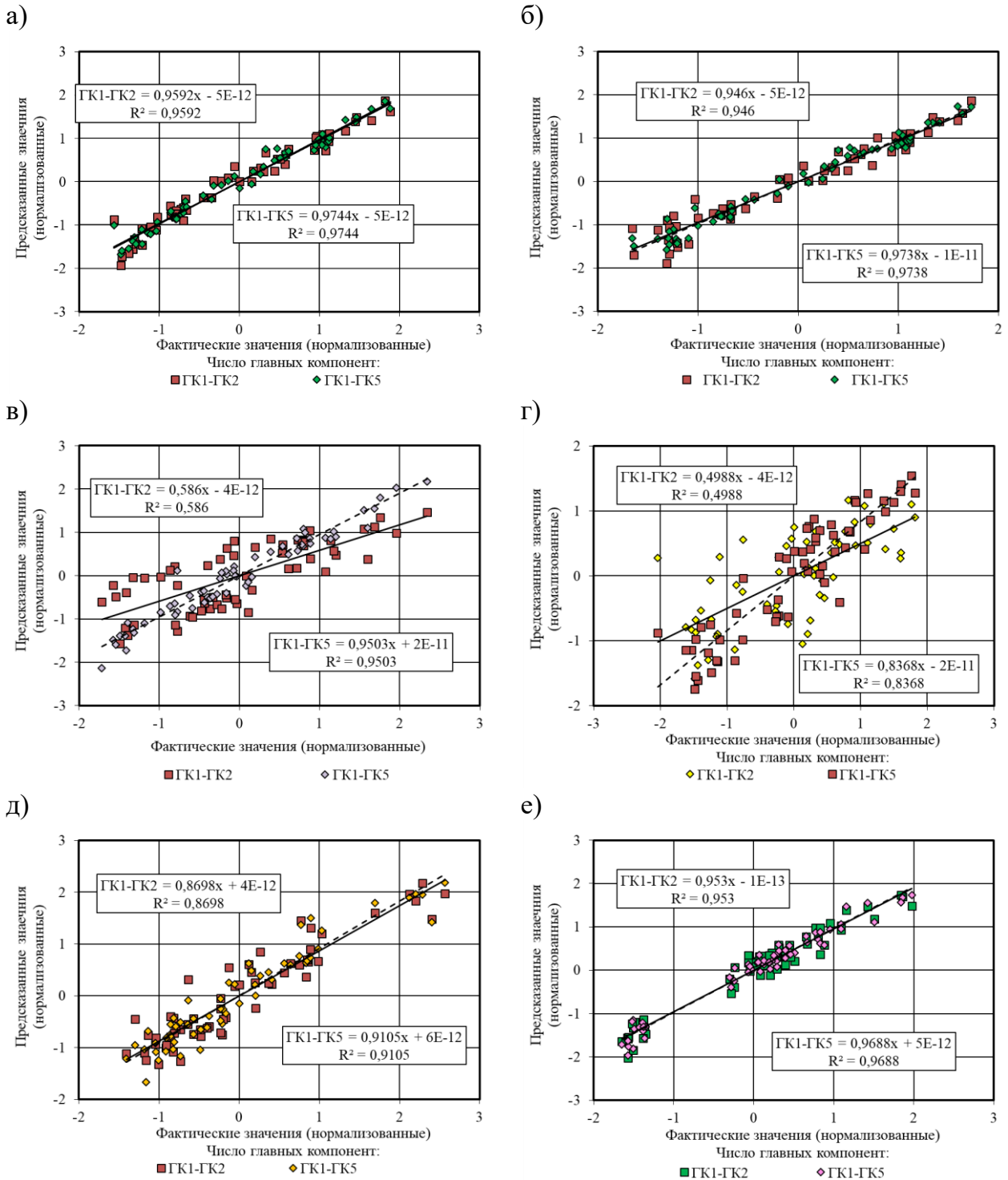


Рисунок 6.3.11 – Корреляционные зависимости между фактическими и предсказанными нормированными значениями исследуемых характеристик полимера Этал-247/Этал-1472 (а – предел прочности при растяжении; б – прочность при разрыве; в – относительное удлинение при растяжении; г – модуль упругости при растяжении; д – удельный показатель (этап разрушения); е – удельный показатель (циклы и этап разрушения))

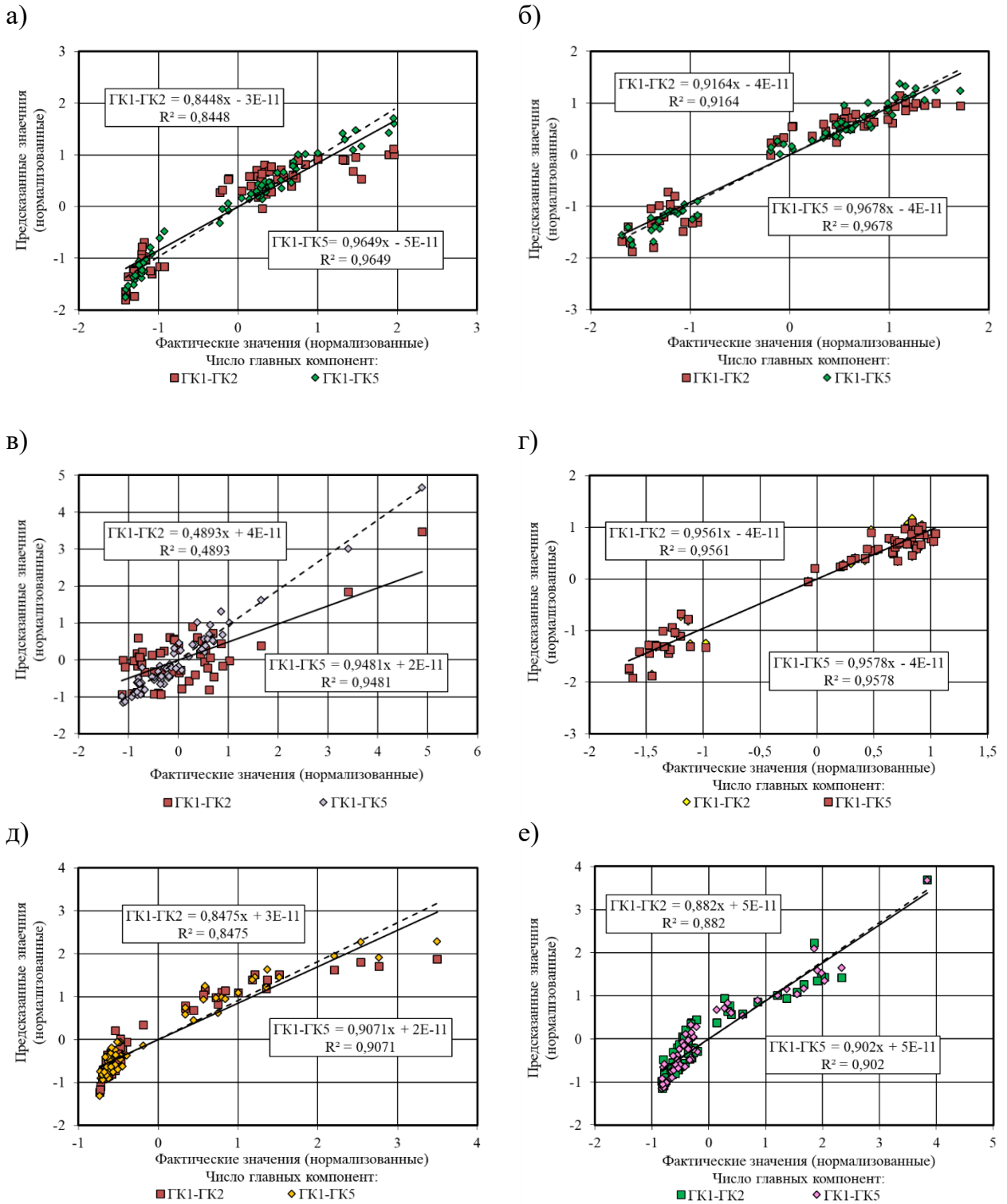


Рисунок 6.3.12 – Корреляционные зависимости между фактическими и предсказанными нормированными значениями исследуемых характеристик полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (а – предел прочности при растяжении; б – прочность при разрыве; в – относительное удлинение при растяжении; г – модуль упругости при растяжении; д – удельный показатель (этап разрушения); е – удельный показатель (циклы и этап разрушения))

Установлено, что для предела прочности при растяжении и разрыве трех исследуемых составов, а также модуля упругости для состава № 1 и № 2 достаточно высокое качество прогноза ($R^2 > 0,845$) обеспечивается уже при использовании двух главных компонент. Наименьшее качество прогноза ($R^2 = 0,392 \div 0,586$) в случае использования компонент ГК1-ГК2 выявлено при прогнозировании относительного удлинения при растяжении (рисунки 6.3.10 – 6.3.12, в). При этом, повышение числа главных компонент до пяти (ГК1-ГК5) позволяет значительно повысить качество прогноза ($R^2 = 0,916 \div 0,950$) при оценке относительного удлинения при растяжении.

Также высокое качество прогноза при ГК1-ГК2 выявлено для удельных показателей $\theta_{\text{разр.}}$ и θ – соответственно, достоверность аппроксимации $0,848 \div 0,875$ и $0,882 \div 0,953$, что подтверждает ранее сделанные выводы о возможности использования предложенных удельных показателей в качестве критерия качества полимерных материалов, в том числе эксплуатирующихся в условиях циклических механических нагрузений и факторов окружающей среды.

6.4. Выводы по главе 6

1. Проанализировано влияние комплексного воздействия циклического механического нагружения, влажностного состояния образцов и уровня накопленной суммарной солнечной радиации на изменение удельных показателей, характеризующих отношение уровня накопленных повреждений (этап разрушения; циклическое воздействие и этап разрушения) на единицу прочности эпоксидных полимеров.

2. Выявлено, что полимеры на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемой отвердителями Этал-1472 и Этал-45М, обладают высокой усталостной прочностью к действию циклического нагружения различного уровня и повышенной стойкостью к действию климатических факторов по сравнению с полимером Этал-247/Этал-45TZ₂.

3. Установлено, что для количественной оценки процесса накопления частоты

отказов в структуре полимерных образцов, подвергаемых воздействию циклических нагрузок различной интенсивности, а также последующего нагружения до разрушения целесообразным является использование комплексного критерия – удельного показателя накопленных повреждений $\theta_{\text{разр.}}$, позволяющего дать количественную оценку состояния образца после всей истории нагружения.

4. На основе метода главных компонент разработаны математические модели, позволяющие с высокой степенью достоверности прогнозировать изменение свойств эпоксидных полимеров в зависимости от уровня циклического нагружения при растяжении, числа циклов, концентрации влаги в структуре полимеров и накопленного уровня солнечной радиации, используемого в качестве основной количественной оценки интенсивности натурального климатического воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Разработана методика оценки накопления повреждений при циклическом нагружении образцов полимерных материалов, основанная на использовании методов фрактального анализа временных рядов. Выявлен комплекс показателей повреждаемости, расчет которых необходимо проводить в процессе исследований: кинетика накопления повреждений в зависимости от уровня растягивающих напряжений и относительного удлинения; суммарное число отказов при циклическом нагружении и на этапе разрушения; удельные показатели на этапе разрушения и всей истории нагружения.

2. На основе анализа распределения частот спектрального максимума, рассчитанных с помощью быстрого преобразования Фурье с применением оконной функции Хэмминга (метод акустической эмиссии) установлено формирование ярко выраженных диапазонов наиболее частого фиксирования значений ЧСМ: 1 – 20÷60; 2 – 260÷300; 3 – 680÷760 кГц. Выдвинута гипотеза, что высокие значения частоты спектрального максимума характеризуют разрыв цепи макромолекулы, низкие значения соответствуют разрушению связей между цепями, а промежуточные связаны с трением и межмолекулярным взаимодействием макромолекул. Проведен анализ вклада вышеуказанных диапазонов в механизм разрушения исследуемых эпоксидных полимеров.

3. На основе экспериментальных исследований выявлено комплексное влияние влагосодержания серий образцов, в том числе в граничных состояниях, и накопленной в процессе натурального климатического старения суммарной солнечной радиации на изменение свойств эпоксидных полимеров исследуемых составов. Разработаны математические зависимости, описывающие изменение относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также удельного показателя $\theta_{\text{разр.}}$, как критерия поврежденности материала, в зависимости от влагосодержания полимеров и уровня накопленной солнечной радиации.

4. Определены коэффициенты полиномиальных уравнений, описывающих изменение равновесного напряжения σ_{∞} ядер релаксации $T_1(t)$ и $T_2(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры эпоксидных полимеров в зависимости от уровня напряжений, влагосодержания серий образцов и уровня накопленной солнечной радиации. Выявлены различия в изменении характера распределения равновесного напряжения σ_{∞} в зависимости от влагосодержания серий образцов и суммарной солнечной радиации при повышении уровня релаксационного напряжения.

5. Установлено, что при использовании ядра $T_1(t)$ уравнения Больцмана-Вольтерры достоверность аппроксимации ($R^2=0,990\div 0,999$) выше, чем при использовании ядра $T_2(t)$ для всех исследуемых составов ($R^2=0,906\div 0,999$). Следовательно, лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения для всех исследованных эпоксидных полимеров является полное взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксирующий материал.

6. Выявлено, что полимеры на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемой отвердителями Этал-1472 и Этал-45М, обладают высокой усталостной прочностью к действию циклического нагружения различного уровня и повышенной стойкостью к действию климатических факторов по сравнению с полимером Этал-247/Этал-45TZ₂.

7. Установлено, что для количественной оценки процесса накопления частоты отказов в структуре полимерных образцов, подвергаемых воздействию циклических нагрузок различной интенсивности, а также последующего нагружения до разрушения целесообразным является использование комплексного критерия – удельного показателя накопленных повреждений $\theta_{\text{разр.}}$, позволяющего дать количественную оценку состояния образца после всей истории нагружения.

8. Разработаны математические модели, позволяющие с высокой степенью достоверности прогнозировать изменение свойств эпоксидных полимеров в зависимости от уровня циклического нагружения при растяжении, числа циклов, концентрации влаги в структуре полимеров и накопленного уровня солнечной радиации, используемого в качестве основной количественной оценки интенсивности натур-

ного климатического воздействия. Выявлена перспективность использования метода главных компонент при исследовании процессов старения полимерных материалов, в том числе в условиях воздействия природных климатических факторов.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие исследования целесообразно продолжить в направлении адаптации разработанного подхода к оценке комплексного влияния циклических нагрузений различного уровня, количественных факторов окружающей среды, в том числе с учетом варьирования влагосодержания исследуемых составов в процессе натурального экспонирования, на других видах полимерных материалов, в том числе наполненных, с целью выявления дополнительных критериев качества и разработки методов количественного прогнозирования их долговечности.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- $\sigma_{\text{раст.}}$, МПа – предел прочности при растяжении
- $\varepsilon_{\text{раст.}}$, % – относительное удлинение при растяжении
- E , МПа – модуль упругости при растяжении
- $A_{\text{раст.}}$, Дж – работа (этап разрушения)
- W , % – влагосодержание образцов
- N – количество сигналов АЭ
- ЧСМ, кГц – частота максимума спектра
- E , Дж – энергетический параметр АЭ
- $E_{\text{кумуля}}$, Дж – кумулятивная энергия
- N_i – работоспособные элементы структуры
- $N_{\text{def.}i}$ – дефектные элементы структуры
- $\omega_{\text{разр.}}$, % – накопленное число повреждений (этап разрушения)
- $\sum_{i=1}^n \omega_i$, % – накопленное число повреждений (циклическое нагружение)
- $\sum_{i=1}^5 \omega_i$, % – накопленное число повреждений (5 циклов)
- $\sum_{i=1}^n \omega_i + \omega_{\text{разр.}}$, % – накопленное число повреждений (циклическое нагружение и этап разрушения)
- $\theta_{\text{разр.}}$, %/МПа – удельный показатель (этап разрушения)
- θ , %/МПа – удельный показатель (циклическое нагружение и этап разрушения)
- Q , МДж/м² – уровень накопленной солнечной радиации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – №1 (34). – С. 3-33.
2. Бондарь, В.С. Математическое моделирование процессов деформирования и накопления повреждений при циклических нагружениях / В.С. Бондарь, В.В. Даншин, Д.А. Макаров // *Вестник ПНИПУ. Механика*. – 2014. – №2. – С. 125-152.
3. Гоц, А.Н. Обзор моделей усталостного разрушения при циклическом нагружении / А.Н. Гоц, С.А. Глинкин // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 9 (3). – С. 478-482.
4. Горохов, В.А. Численное моделирование процессов уруговязкопластического деформирования и разрушения элементов конструкций при квазистатических термосиловых, циклических и терморadiационных воздействиях: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 2018. – 240 с.
5. Казаков, Д.А. Моделирование процессов деформирования и разрушения материалов и конструкций: монография / Д.А. Казаков, С.А. Капустин, Ю.Г. Коротких. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999. – 226 с.
6. Волков, И.А. Уравнения состояния вязкоупругопластических сред с повреждениями / И.А. Волков, Ю.Г. Коротких. – М.: Физматлит, 2008. – 424 с.
7. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1981. – 656 с.
8. Littell, J. Characterization of damage in triaxial braided composites under tensile loading / J. Littell, W. Binienda, G. Roberts, R. Goldberg // *Journal of Aerospace Engineering*. – 2009. – No. 22. – P. 270-279.
9. Littell, J. Effect of microscopic damage events on static and ballistic impact strength of triaxial braid composites / J. Littell, W. Binienda, W. Arnold, G. Roberts, R. Goldberg // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – No. 40. –

P. 1846-1862.

10. Xu, L. Ultimate strength prediction of braided textile composites using a multi-scale approach / L. Xu, C. Jin, S. Ha // *Journal of Composite Materials*. – 2015. – No. 49. – P. 477-494.

11. Долгих, Д.А. Исследование закономерностей накопления повреждений и развития расслоения в полимерных композиционных материалах на основе двухуровневых моделей разрушения / Д.А. Долгих, М.А. Ташкинов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. – 2020. – № 4. – С. 74–85. DOI: 10.15593/perm.mech/2020.4.07

12. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров. Т.2 Л-Полинозные волокна. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 1032 стб.

13. Федусенко, И.В. Классификация и номенклатура полимеров: уч. пос. для студ. и аспирантов. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2018. – 51 с.

14. Говарикер, В.Р. Полимеры: пер. с англ. / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с.

15. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А.И. Ермакова. – изд. 28-е, переработанное и дополненное. – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.

16. Ряузов, А.Н. Технология производства химических волокон: учебник для техникумов. – 3-е изд., перераб. и доп. / А.Н. Ряузов, В.А. Груздев, И.П. Бакшеев. – М.: Химия, 1980. – 448 с.

17. Иржак, В. И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. – Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. – 319 с.

18. Мошинский, Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.

19. Селяев, В.П. Полимерные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций / В.П. Селяев, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова, В.В. Цыганов, Т.А. Низина. – Саранск: Изд-во СВМО, 2010. 224 с.

20. MegaResearch [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.megaresearch.ru/>

21. Маркетинговое исследование рынка эпоксидных смол в России 2016-2020гг., прогноз до 2025г. // ГидМаркет
22. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
23. Беллендир, Э.Н. Пластичность твердых полимеров при динамическом нагружении / Э.Н. Беллендир, А.С. Власов, Н.А. Перцев // Журнал технической физики. – 1988. – Т.58. – № 8. – С. 1499-1506.
24. Борков, П.В. Ускоренный метод прогнозирования циклической долговечности полимерных композиционных материалов / П.В. Борков, П.В. Комаров, А.Б. Бондарев, Б.А. Бондарев // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. – 2013. – №3 (31). – С. 46-51.
25. Бондарев, Б.А. Исследование выносливости эпоксидных композиционных материалов при циклическом сжатии / Б.А. Бондарев, П.В. Комаров, А.А. Коста, О.О. Корнеев, А.Б. Бондарев, А.О. Корнеева // Вестник Евразийской науки. – 2021. – №1. DOI: 10.15862/51SAVN121
26. Бондарев, Б.А. Экспериментальные исследования циклической долговечности полимерных композиционных материалов / Б.А. Бондарев, П.В. Борков, П.В. Комаров, А.Б. Бондарев // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6.
27. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров: уч. пособие для вузов. / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина – М.: Химия, 1989. – 432 с.
28. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров: Учеб. пособие для вузов / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. – М.: Высшая школа, 1983. – 391с.
29. Бартенев, Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
30. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров. Т.3 П-Я. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 стб.
31. Геллер, Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов: 2-е изд., исправл. и доп. / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.

32. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.

33. Гладких, А.В. Анализ данных натуральных климатических испытаний, совмещенных с приложением эксплуатационных факторов, неметаллических материалов (обзор) / А.В. Гладких, И.С. Курс, М.Г. Курс // Труды ВИАМ. – 2018. – №10 (70). – С. 74-82.

34. Startsev, O.V. Effect of climatic and radiation ageing on properties of glass fiber reinforced plastic VPS-7 / O.V. Startsev, A.S. Krotov, P.D. Golub // International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials. – 1998. – 41:3-4. – P. 263-273. DOI: 10.1080/00914039808041050

35. Низина, Т.А. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих / Т.А. Низина, В.П. Селяев, Д.Р. Низин, Д.А. Артамонов // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – №1 (22). – С. 34-42.

36. Селяев, В.П. Натурное климатическое старение эпоксидных полимеров с учетом сезонности воздействия / В.П. Селяев, Д.Р. Низин, Т.А. Низина, А.Н. Чернов, А.И. Горенкова // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора В.П. Селяева. – 2019. – С. 324-331.

37. Каблов, Е.Н. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) / Е.Н. Каблов, В.О. Старцев // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – №2 (51). – С. 47-58.

38. Сулейманов, А.М. Климатическое старение и разрушение материалов мягких оболочек и методы повышения их долговечности // Фундаментальные исследования в области защиты от коррозии, старения, биоповреждений материалов и конструкций в различных климатических условиях и природных средах, с целью обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем. Сборник до-

кладов конференции. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2013. – С. 11.

39. Сулейманов, А.М. Актуальные задачи в прогнозировании долговечности полимерных строительных материалов // Строительные материалы, 2015. – №5. – С. 10-13.

40. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова, 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.

41. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.

42. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 11. – С. 19-27.

43. Ефимов, В.А. Методические вопросы проведения натуральных климатических испытаний полимерных композиционных материалов / В.А. Ефимов, В.Н. Кириллов, О.А. Добрянская, Е.В. Николаев, А.К. Шведкова // Авиационные материалы и технологии. – 2010. – №4 (17). – С. 25-31.

44. Геленджикский центр климатических испытаний имени Г.В. Акимова. История [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gski.viam.ru/history>

45. Старцев, О.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натуральных условиях / О.В. Старцев, И.М. Медведев, А.С. Кротов, С.В. Панин // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – №7. – С. 43-47.

46. Низина, Т.А. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонированных в натуральных условиях / Т.А. Низина, В.П. Селяев, Д.Р. Низин, А.Н. Чернов // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 2. – С. 27-36.

47. Низин, Д.Р. Климатическая стойкость защитно-декоративных покрытий на

основе модифицированных эпоксидных связующих: дисс. канд. техн. наук. – Самарск, 2017. – 216 с.

48. Lettieri, M. Natural and artificial weathering effects on cold-cured epoxy resins / M. Lettieri, M. Frigione // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 119. – Is. 3. – P. 1635-1645.

49. Dehbi, A. Degradation assessment of LDPE multilayer films used as a greenhouse cover: Natural and artificial aging impacts / A. Dehbi, Abdel-Hamid I. Mourad, A. Bouaza // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 124. – Is. 4. – P. 2702-2716.

50. Marouani, S. Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures / S. Marouani, L. Curtil, P. Hamelin // *Composites Part B: Engineering*. – 2012. – Vol. 43. – Is. 4. – P. 2020-2030.

51. Collins, T.A. Moisture management and artificial ageing of fibre reinforced epoxy resins // *Composite Structures 5. Elsevier applied science*. – 1989. – P. 213-239.

52. Yoshino, S. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance / S. Yoshino, C. Winkelmann, V. La Saponara // *Composites science and technology*. – 2010. – V. 70. – №5. – P. 829–839.

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

54. Mikols, M.J. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies / W.J. Mikols, J.C. Seferis, A. Apicella, L. Nicolais // *Polymer composites*. – 1982. – Vol. 3. – №3. – P. 118-124.

55. Николаев, Е.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков / Е.В. Николаев, В.Н. Кириллов, А.А. Скирта, Д.В. Гращенков // *Авиационные материалы и технологии*. – 2013. – №3 (28). – С. 44-48.

56. Кириллов, В.Н. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения / В.Н. Кириллов, О.В. Старцев, В.А. Ефимов // *Авиационные материалы и технологии*. – 2012. – № 5. – С. 412-423.

57. Ефимов, В. А. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях / В.А. Ефимов, А.К. Шведкова, Т.Г. Коренькова, В.Н. Кириллов // *Труды ВИАМ*. – 2013. – №1.

58. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // *Деформация и разрушение материалов*. – 2012. – №6. – С. 17-19.

59. Николаев, Е.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе / Е.В. Николаев, С.Л. Барботько, Н.П. Андреева, М.Р. Павлов // *Труды ВИАМ*. – 2015. – №12. – С. 86-99.

60. Startsev, O.V. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate / O.V. Startsev, G.P. Mashinskaya, V. A. Yartsev // *Mechanics of composite materials*. – 1985. – Vol. 20. – № 4. – P. 406-409.

61. Startsev, O.V. Peculiarities of ageing of aircraft materials in a warm damp climate // *Polymer Yearbook 11*. Glasgow: Harwood Academic Publishers. – 1994. – P. 91-110.

62. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // *Деформация и разрушение материалов*. – 2011. – №1. – С. 34-40.

63. Roylance, D. Weathering of fiber-reinforced epoxy composites / D. Roylance, M. Roylance // *Polymer engineering and science*. – 1978. – Vol. 18. – № 4. – P. 249-254.

64. Sookay, N.K. Environmental testing of advanced epoxy composites / N.K. Sookay, C.J. Klemperer, V.E. Verijenko // *Composite structures*. – 2003. – Vol. 62. – P. 429-433.
65. Vapiro, Y.M. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions / Y.M. Vapiro, V.V. Krivonos, O.V. Startsev // *Mechanics of composite materials*. – 1994. – Vol. 30. – № 2. – P. 190-194.
66. Startsev, O.V. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: water effect / O.V. Startsev, A.S. Krotov, G.P. Mashinskaya // *International journal of polymeric materials*. – 1997. – Vol. 37. – № 3-4. – P. 161-171.
67. Startsev, O.V. Effect of climatic and radiation ageing on properties of glass fibre reinforced epoxy laminates / O.V. Startsev, A.S. Krotov, P.D. Golub // *Polymer composites*. – 1998. – Vol. 6. – № 7. – P. 481-488.
68. Startsev, O.V. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing / O.V. Startsev, A.S. Krotov, L.T. Startseva // *Polymer degradation and stability*. – 1999. – Vol. 63. – P. 183-186.
69. Sasaki, I. Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests / I. Sasaki, I. Nishizaki // *Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012) (Rome, Italy, 13-15 June, 2012)*. – 2012. – P. 11-691.
70. Judd, N.C. Absorption of water into carbon fibre composition // *British polymer journal*. – 1977. – Vol. 9. – №1. – P. 36-40.
71. Johncock, P. Some effects of structure composition and cure on the water absorption and glass transition temperature of anime-cured epoxies / P. Johncock, G. F. Tudgey // *British polymer journal*. – 1986. – Vol. 18. – №5. – P. 292-302.
72. Barry, J.A. Hygrothermal aging effects in cured epoxides / J.A. Barry, H. Rudd, P.S. Sahoo, P. Johncock // *British polymer journal*. – 1986. – Vol. 18. – №5. – P. 303-306.
73. Diamant, Y. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins / Y. Diamant, G. Marom, L.J. Broutman // *Journal of applied polymer science*. – 1981.

– Vol. 26. – iss. 9. – P. 3015-3025.

74. Thomson, K. W. The plasticization of an epoxy resin by dibutylphthalate and water / K. W. Thomson, T. Wong, L. J. Broutman // *Polymer engineering and science*. – 1984. – Vol. 24. – №16. – P.1270-1276.

75. Brandt, J. The significance of the glass-transition temperature for the mechanical behaviour of carbon fibre-reinforced composites under environmental conditions / J. Brandt, J. Warnecke // *Progr. adv. mater. and process: Durability, reliability and qual. control. Proc. 6th int. Eur. chapter conf. Scheveningen, May 28-30, 1985, Amsterdam, e. a., – 1985. – P. 255-264.*

76. Tajima, Y. A. The diffusion of moisture in graphite fiber reinforced epoxy laminates // *SAMPE Quart.* – 1980. – Vol. 11. – №4. – P. 1-9.

77. Apicella, A. Sorption modes of water in glassy epoxies / A. Apicella, R. Tessieri, C.De Cataldis // *Journal of membrane science*. – 1984. – Vol. 18. – P. 211-225.

78. Collings, T.A. Hygrothermal effects in CFRP Laminates: strains induced by temperature and moisture / T.A. Collings, Stone D.E. / *Composites*. – 1995. – Vol. 16. – №4. – P. 307-316.

79. Валева, Е.О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы: дис. канд. техн. наук. – Москва, 2018. – 130 с.

80. Селяев, В.П. Воздействие сезонности на натурное климатическое старение эпоксидных полимеров / В.П. Селяев, Д.Р. Низин, Т.А. Низина, А.Н. Чернов, А.И. Горенкова // *Эксперт: теория и практика*. – 2020. – №1 (4). – С. 43-49.

81. Старцев, О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате: дис. д-ра. техн. наук. – М.: ВИАМ, 1990. – 80 с.

82. Старцев, О.В. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита. 2. Эффекты старения во влажном субтропическом климате / О.В. Старцев, Г.П. Машинская, В.А. Ярцев // *Механика композитных материалов*. – 1984. – №4. – С. 593-597.

83. Hammond, C.L. Environmental effects on composite / C.L. Hammond, J.R. Carroll // *AIAA/ASME 19th Structures. Structural dynamics and materials conference*. –

Befhesa, Md., 1978. – P. 270-274.

84. Каблов, Е.Н. Особенности климатического старения авиационных полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, В.Н. Кириллов // Труды V Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EURASTRENCOLD-2010, секция 3. Полимерные композитные материалы и изделия для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. – Якутск, 2010. – С. 66-76.

85. Kong, E.S. - W. Physical aging in epoxy matrices and composites // Advances in polymer science. – 1980. – Vol. 80. – P. 125-171.

86. Анискевич, К.К. Влияние термического и влажностного старения на деформационные свойства и характер разрушения органопластика / К.К. Анискевич, У.Э. Края, Ю.О. Янсон // Механика композитных материалов. – 1986. – №2. – С. 338-342.

87. Анискевич, К.К. Исследование влияния длительного воздействия температуры и влаги на упругие свойства и структуру органопластика / К.К. Анискевич, А.Х. Курземниекс, Ю.О. Янсон // Механика композитных материалов. – 1985. – №4. – С. 620-623.

88. Панин, С.В. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги / С.В. Панин, О.В. Старцев, А.С. Кротов // Труды ВИАМ. – 2014. – №7.

89. Чернов, А.Н. Влияние интенсивности актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов в процессе натурального экспонирования / А.Н. Чернов, Т.А. Низина, Д.Р. Низин, А.И. Попова, И.О. Антипов // Огарёв-Online. – 2018. – №9 (114).

90. Кириллов, В.Н. Стойкость новых композиционных материалов / В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, В.В. Кривонос и др. // Авиационная промышленность. – 2004. – №4. – С. 44-47.

91. Кириллов, В.Н. Влияние последовательного воздействия климатических и эксплуатационных факторов на свойства стеклопластиков / В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, Т.Е. Матвеевкова, Т.Г. Коренькова // Авиационная промышленность. –

2004. – №1. – С. 45-48.

92. Старцева, Л.Т. Климатическое старение органопластиков // Механика композитных материалов. – 1993. – №6. – С. 840-848.

93. Старцев, О.В. Исследование механизма старения органотекстолита в субтропическом климате / О.В. Старцев, В.П. Мелетов, Б.В. Перов, Г.П. Машинская // Механика композитных материалов. – 1986. – №3. – С. 462-467.

94. Кутьинов, В.Ф. Влияние климатического старения на характеристики упругости и прочности полимерных композитных материалов / В.Ф. Кутьинов, В.А. Киреев, О.В. Старцев, В.Н. Шевалдин // Ученые записки ЦАГИ. – 2006. – №4. – С. 54-64.

95. Гуль, В.Е. Физико-химические основы производства полимерных пленок: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1978. – 279 с.

96. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.

97. Мищенко, А.А. Разработка экологически эффективной полиуретановой дисперсии для водостойких покрытий: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2014. – 145 с.

98. Васильев, В.В. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

99. Казале, А. Реакции полимеров под действием напряжений: пер. с англ. / А. Казале, Р. Портер. – Л.: Химия, 1983. – 440 с.

100. Журков, С.Н. Изучение механизма разрушения полимеров методом ЭПР / С.Н. Журков, А.Я. Савостин, Э.Е. Томашевский // ДАН СССР. – 1964. – Т. 159. – №2. – С. 303-305.

101. Журков, С.Н. Микроскопическое изучение роста трещин при разрыве / С.Н. Журков, Э.Е. Томашевский // Журнал технической физики, – 1957. – Т. 27. – Вып. 6. – С. 1248-1256.

102. Журков, С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел: (термофлуктуационный механизм разрушения) // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. – №10. – С. 1767-1776.

103. Неразрушающий контроль. Материал из Википедии – свободной энциклопедии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Неразрушающий_контроль

104. Зацепин, Н.Н. Магнитная дефектоскопия / Н.Н. Зацепин, Л.В. Коржова. – Минск: Наука и техника, 1981. – 208 с.

105. Алешин, Н.П. Радиационная, ультразвуковая и магнитная дефектоскопия металлоизделий / Н.П. Алешин, В.Г. Щербинский. – М.: Высшая школа, 1991. – 271 с.

106. Большая российская энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://bigenc.ru/technology_and_technique/text/4928635

107. Романов, С.И. Способ вихретокового контроля протяженных электропроводящих объектов и устройство для его реализации / С.И. Романов, М.А. Кранин, Д.М. Кранин, А.Н. Серебренников, А.Р. Будков // Патент G01N 27/9026 (2006.01). Заявка: 2017111123, 03.04.2017. Дата регистрации: 23.04.2018.

108. Радиоволновой контроль. Материал из Википедии – свободной энциклопедии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Радиоволновой_контроль

109. Тепловой метод неразрушающего контроля [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://olimpekspert.ru/articles/teplovoj-metod-nerazrushayushhego-kontrolya>

110. Оптический вид контроля [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://bstudy.net/910514/tehnika/opticheskiy_kontrolya

111. Назипов Р. А. Основы радиационного неразрушающего контроля / Р.А. Назипов, А.С Храмов, Л.Д. Зарипова. – Казань: Из-во Казанского гос. ун-та, 2008. – 66 с.

112. Василевич, В.У. Акустический контроль качества изделий. Ультразвуковой дефектоскоп УД4-Т «Томографик»: методическое пособие по дисциплине «Неразрушающий контроль качества» / Ю.В. Василевич, А.М. Якимович, А.М. Язневич, Е.Ю. Неумержицкая, С.А. Зубко. – Минск: БНТУ, 2011. – 94 с.

113. Контроль проникающими веществами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://strategnk.ru/services/tehnicheskoe-diagnostirovanie-i-nerazrushayuschiy-kontrol/kpv/>
114. Виброакустический метод технической диагностики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://infopedia.su/29x5a08.html>
115. Визуальный и измерительный контроль. Материал из Википедии – свободной энциклопедии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Визуальный_и_измерительный_контроль
116. Козинкина, А.И. Определение концентрации деформационных дефектов / А.И. Козинкина, Е.А. Козинкина // Прикладная механика и техническая физика. – 2010. – Т. 51. – №6. – С. 164-170.
117. AMSY-6 Handbook. Developed and manufactured by Vallen Systeme GmbH. – 2012.
118. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 260 с.
119. Селяев, В.П. Статистические методы планирования и анализа эксперимента в строительстве : учеб. пособие / В.П. Селяев, Т.А. Низина, А.Л. Лазарев. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2004. – 140 с.
120. Валишин, А.А. Комплекс математических моделей механизма разрушения полимеров: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Москва, 2007. – 420 с.
121. Слуцкер, А.И. Формула Журкова // XV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 12-14 апреля 2005 г.: сборник тезисов. СПб. – 2005. – С. 3-4 с.
122. Константинов, Б.П. Серафим Николаевич Журков (К шестидесятилетию со дня рождения) // Успехи физических наук. – 1963. – Т. 87. – В. 2. – С. 367-372.
123. Журков, С.Н. Временная зависимость прочности твердых тел / С.Н. Журков, Б.Н. Нарзуллаев // ЖТФ. – 1953. – 23(10). – 1677.
124. Журков, С.Н. Исследование прочности твердых тел. II. Зависимость долговечности от напряжения / С.Н. Журков, Э.Е. Томашевский // ЖТФ. – 1955. –

25(1). – 66.

125. Степанова, Л.В. Параметр поврежденности Ю.Н. Работнова и описание длительности разрушения: результаты, современное состояние, приложение к механике трещин и перспективы / Л.В. Степанова, С.А. Игонин // Прикладная механика и техническая физика. – 2015. – Т. 56. – №2. – С. 133-145.

126. Работнов, Ю.Н. О механизме длительного разрушения // Вопросы прочности материалов и конструкций. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 5-7.

127. Работнов, Ю.Н. Избранные труды. Проблемы механики деформируемого твердого тела. – М.: Наука, 1991.

128. Локощенко, А.М. Новый метод измерения поврежденности металлов при ползучести // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2005. – № 5. – С. 108-122.

129. Локощенко, А.М. Результаты исследований ползучести и длительной прочности металлов в научно-исследовательском институте механики Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова (к юбилею Ю.Н. Работнова) // Прикладная механика и техническая физика. – 2014. – Т. 55. – №1. — С. 144-165.

130. Новожилов, В.В. О пластическом разрыхлении // Прикладная математика и механика. – 1965. – № 4. – С. 681-689.

131. Арутюнян, Р.А. Охрупчивание и разрушение металлов в условиях высокотемпературной ползучести // Вестник КРСУ. – 2017. – Том 17. – № 1. – С. 8–12.

132. Ратнер, С.Б. Физическая механика пластмасс: как прогнозируют работоспособность / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев. – М.: Химия, 1992. – 320 с.

133. Ратнер, С.Б. Механическое разрушение пластмасс как процесс деструкции полимеров / С.Б. Ратнер. – М.: НИИТЭхим, 1989. – 97 с.

134. Бартенев, Г.М. Релаксационные свойства полимеров / Г.М. Бартенев, А.Г. Бартенева. – М.: Химия, 1992. – 383 с.

135. Шевелев, В.В. К термофлуктуационной теории хрупкого разрушения материалов / В.В. Шевелев, Э.М. Карташев // Физика твердого тела. – 1989. –Т.31. – № 9. – С. 71-75.

136. Шевелев, В.В. Кинетика хрупкого разрушения и долговечность материалов / В.В. Шевелев, Э.М. Карташев // Проблемы прочности. – 1990. – №3. – С. 9-13.
137. Журков, С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел // Физика твердого тела. – 1983. – Т.25. – № 10. – С. 3119-3123.
138. Петров, В.А. Дилатонная модель термофлуктуационного зарождения трещины // Физика твердого тела. – 1983. – Т.25. – № 10. – С. 3124-3127.
139. Мелькер, А.И. О двух типах дилатонов / А.И. Мелькер, А.В. Иванов // Физика твердого тела. – 1986. – Т.28. – №11. – С. 3396-3402.
140. Мелькер, А.И. Атомный механизм разрушения термодинамически равновесного двумерного цепочечного кристалла / А.И. Мелькер, А.В. Иванов // Физика твердого тела. – 1987. – Т.29. – №5. – С. 1556-1559.
141. Мелькер, А.И. Разрывы флуктуаций и уединенные волны / А.И. Мелькер // Физика твердого тела. – 1988. – Т.30. – № 11. – С. 3407-3411.
142. Абловиц, М. Солитоны и метод обратной задачи / М. Абловиц, Х. Сигур // М.: Мир, 1987. – 480 с.
143. Лэм, Дж.Л. Введение в теорию солитонов / Дж.Л. Лэм. – М.: Мир, 1983. – 294 с.
144. Ньюэл, А. Солитоны в математике и физике / А. Ньюэл. – М.: Мир, 1989. – 324 с.
145. Черникова, Т.М. Научные основы метода контроля процесса разрушения композитов с использованием электромагнитного излучения: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Кемерово, 2014. – 319 с.
146. Куксенко, В.С. Концентрационный критерий укрупнения трещин в гетерогенных материалах / В.С. Куксенко, Л.Г. Орлов, Д.И. Фролов // Механика композитных материалов. – 1979. – № 2. – С. 195-201.
147. Куксенко, В.С. Модель перехода от микро- к макроразрушению твердых тел // В сб. "Физика прочности и пластичности". – Л.: Наука. – 1986. – С. 36 – 41.
148. Приезжев, В.В. Анизотропная модель перколяции плакетов – модель разрушения твердых тел / В.В. Приезжев, С.А. Терлецкий // Физика твердого тела. – 1989. – Т.31. – № 4. – С. 125-128.

149. Федер, Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
150. Пьетронеро, Л. Фракталы в физике / Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. – М.: Мир. – 1988. – 372 с.
151. Баланкин, А.С. Фрактальная размерность трещин, образуемых при разрушении модельных решеток и твердых тел / А.С. Баланкин, А.Л. Бугримов // Письма в журн. техн. физики. – 1991. – Т. 17. – №11. – С. 63-67.
152. Бородич, Ф.М. Энергия разрушения фрактальной трещины, распространяющейся в бетоне или горной породе // ДАН СССР. – 1992. – Т. 325. – №6. – С. 1138-1141.
153. Валишин, А.А. Математическое моделирование разрушения полимеров и композитов в переменных температурно-силовых внешних условиях / А.А. Валишин, Т.С. Степанова, Э.М. Карташов // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2011. – №Спецвыпуск. – С. 17-33.
154. Попов, А.А. Системный анализ, моделирование и управление периодическим процессом термоокислительной деструкции полимеров в растворе: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Воронеж, 2015. – 242 с.
155. Неразрушающий контроль: Справочник в 7 томах. / Под ред. В. В. Клюева. – М.: Машиностроение, 2005. – Т. 7. – 828 с.
156. Arumugam, V. Damage characterization of stiffened glass-epoxy laminates under tensile loading with acoustic emission monitoring / V. Arumugam, K. Saravanakumar, C. Santulli // Composites Part B: Engineering. – 2018. – Vol. 147. – p. 22-32.
157. Barile, C. Damage characterization in composite materials using acoustic emission signal-based and parameter-based data / C. Barile, C. Casavola, G. Pappalettera, P.K. Vimalathithan // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 178. – 107469.
158. Beheshtizadeh, N. Three point bending test of glass/epoxy composite health monitoring by acoustic emission / N. Beheshtizadeh, A. Mostafapour, S. Davoodi // Alexandria Engineering Journal. – 2019. – Vol. 58, Is. 2. – p. 567-578.
159. Oskouei, A.R. Unsupervised acoustic emission data clustering for the analysis

of damage mechanisms in glass/polyester composites / A.R. Oskouei, H. Heidary, M. Ahmadi, M. Farajpur // *Materials & Design*. – 2012. – Vol. 37. – p. 416-422.

160. Saravanakumar, K. Effect of milled glass fibers on quasi-static indentation and tensile behavior of tapered laminates under acoustic emission monitoring / K. Saravanakumar, V. Arumugam // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2018. – Vol.201. – pp. 36-46.

161. Tabrizi, I.E. Experimental and numerical investigation on fracture behavior of glass/carbon fiber hybrid composites using acoustic emission method and refined zigzag theory / I.E. Tabrizi, A. Kefal, J.S.M. Zanjani, C. Akalin, M. Yildiz // *Composite Structures*. – 2019. – Vol. 223. – 110971.

162. Nizina, T.A. Application of fractal analysis methods in the study of mechanisms of deformation and fracture of composite building materials / T.A. Nizina, V. P. Selyaev, D. R. Nizin, A. S. Balykov, D. I. Korovkin, N. S. Kanaeva // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 456 (2018) 012058.

163. Nizina, T.A. Applying the fractal analysis methods for the study of the mechanisms of deformation and destruction of polymeric material samples affected by tensile stresses / T.A. Nizina, D.R. Nizin, N.S. Kanaeva, N.M. Kuznetsov, D.A. Artamonov // *Key engineering materials*. – 2019. – Vol. 799. – pp. 217-223.

164. Nizina, T.A. Statistical analysis of the frequency of damage accumulation in the structure of epoxy composites under tensile loads / T.A. Nizina, D.R. Nizin, N.S. Kanaeva // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2020. – Vol. 95. – pp. 1–8.

165. Низина, Т.А. Количественный анализ кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов при растяжении / Т.А. Низина, В.П. Селяев, Д.Р. Низин, Н.С. Канаева // *Строительство и реконструкция*. – 2020. – №2. – С. 77–89.

166. Низина, Т.А. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография / Т.А. Низина, В.П. Селяев, Д.Р. Низин – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – 188 с.

167. Dubovikov, M.M. Variation index and its applications to analysis of fractal structures / M.M. Dubovikov, N.S. Starchenko // *Sci. Almanac Gordon*. – 2003. – Vol. 1.

– P. 1-30.

168. Dubovikov, M.M. Dimension of the minimal cover and fractal analysis of time series / M.M. Dubovikov, N.S. Starchenko, M.S. Dubovikov // *Physica A.* – 2004. – Vol. 339. – № 3. – P. 591-608.

169. Старченко, Н.В. Индекс фрактальности и локальный анализ хаотических временных рядов: дисс. канд. физ.-мат. наук. – Москва, 2005. – 122 с.

170. Селяев, В.П. Фрактальный анализ кривых деформирования дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов при сжатии / В.П. Селяев, Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.Р. Низин, А.В. Балбалин // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.* – 2016. – № 1. – С. 129-146.

171. Selyayev V.P., Nizina T.A., Balykov A.S., Nizin D.R., Balbalin A.V. Fractal analysis of deformation curves of disperse reinforced fine-grained concrete under compression // *PNRPU mechanics bulletin*, 2018, No. 1-2, P. 84-93.

172. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А., Канаева Н.С. Фрактальный анализ кривых деформирования эпоксидных полимеров при растяжении // *Полимеры в строительстве.* 2019. №1(7). С. 48–57.

173. Nizina T.A., Kanaeva N.S., Nizin D.R. The effect of moisture state on kinetics of damage accumulation in the structure of epoxy polymer samples under tensile stresses // *Lecture Notes in Civil Engineering.* 2021. Vol. 151. Pp. 208–214.

174. Низин, Д.Р., Низина, Т.А., Канаева, Н.С. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022612647 «Расчет локальных и интегрального индексов фрактальности кривых деформирования образцов полимерных материалов» от 28.02.2022 (заявка №2022611934 от 15.02.2022 г.)

175. Старцев, В.О. Обратимое воздействие влаги на механические свойства эпоксидных полимеров при климатическом старении / В.О. Старцев, Т.А. Низина // *Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях: материалы конф.* / ФГУП ВИАМ. 14-15 июля 1916 г., г. Геленджик. URL: <https://conf.viam.ru/conf/194/proceedings>.

176. Startsev, V.O. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers / V.O. Startsev, M.P. Lebedev, K.A. Khrulev, M.V. Molokov, A.S. Frolov, T.A. Nizina // *Polymer testing*. – 2018. – Т. 65. – pp. 281-296.

177. Низина, Т.А. Влияние влажностного состояния на кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений / Т.А. Низина, Д.Р. Низин, Н.С. Канаева, Д.А. Климентьева, А.А. Порватова // *Эксперт: теория и практика*. – 2022. – № 1. – С. 37-45.

178. Старцев, В.О. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях / В.О. Старцев, В.И. Плотников, Ю.В. Антипов // *Труды ВИАМ*. – 2018. – №5 (65). – С. 110-118.

179. Низин, Д.Р. Обратимое и необратимое изменение свойств полимерных материалов в процессе натурального климатического старения / Д.Р. Низин, Т.А. Низина, В.П. Селяев, Н.С. Канаева // *Умные композиты в строительстве*. – 2022. – Т. 3. – № 1. – С. 18-29. DOI: 10.52957/27821919_2022_1_18

180. СП 131.13330.2020 «СНиП 23-01-99* Строительная климатология

181. Гидрометцентр России. Среднемесячные климатические данные для г. Саранск [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://meteoinfo.ru/?option=com_content&view=article&id=1728

182. Аскадский, А.А. Влияние химического строения на релаксационные свойства теплостойких ароматических полимеров // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65. – В. 8. – С. 733-764.

183. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров. – М. : Химия, 1978. – 328 с.

184. 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.

185. Аскадский, А.А. Введение в физико-химию полимеров / А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 384 с.

186. Суриков, Вал.И. Исследование структурной микронеоднородности композитов на основе политетрафторэтилена методами релаксационной спектроскопии / Вал.И. Суриков, Вад.И. Суриков, О.В. Кропотин, В.А. Федорук // *Омский научный*

вестник. – 2002. – С. 101-103.

187. Бартенева, Г.М. О механизмах релаксационных процессов в полимерах разных классов / Г.М. Бартенева, Ю.В. Зеленева // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. (А) XIV. – №5. – С. 998-1009.

188. Бартенева, Г.М. Релаксационные переходы в полиметилметакрилате, связанные с подвижностью боковой эфирной группы / Г.М. Бартенева, В.А. Ломовской // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – №2. – С. 168-173.

189. Козлов, Н.А. Физика полимеров / Н.А. Козлов, А.Д. Митрофанов. – Владимир, 2001. – 345 с.

190. Магомедов, Г.М. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов: дис. докт. физ.-мат. наук. – Москва, 2005. – 285 с.

191. Асламазова, Т.Р. Выбор функции релаксации для описания диссипативного процесса α -релаксации в латексных полимерах / Т.Р. Асламазова, В.А. Ломовской, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – №1. – С. 65-71.

192. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

193. Жданова, Т.В. Влияние агрессивных сред на релаксационные свойства древесно-полимерных композитов / Т.В. Жданова, Е.М. Чайка, Т.А. Мацевич, А.А. Аскадский // Пластические массы. – 2021. – №1-2. – С. 22-27.

194. Аскадский, А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия, 1973. – 440 с.

195. Аскадский, А.А. Лекции по физико-химии полимеров. – М.: Физический факультет МГУ. – 2001.

196. Соловьева, Е.В. Расчет параметров релаксации напряжения при линейном механическом поведении / Е.В. Соловьева, А.В. Мацевич, А.М. Славин // Научное обозрение. – 2016. – № 9. – С. 36-42.

197. Мацевич, А.В. Структура и свойства строительных материалов на основе наномодифицированных композитов и смесей полимеров: дис. канд. техн. наук. –

Москва, 2019. – 156 с.

198. Garbuglio, C. Relationships between mechanical properties and relaxation processes in polymers / C. Garbuglio, G. Ajroldi, T. Casiraghi, G. Vittadini // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1971. – V. 15. – Is. 1. – pp. 2487-2512.

199. Tobolsky, A. Mechanical Properties of Polymeric Materials / A. Tobolsky, H. Eyring // *The Journal of Chemical Physics*. – 1943. – V. 11. – Is. 3. – pp. 125-134.

200. Riemann, R.E. Rheological investigation of form relaxation and interface relaxation processes in polymer blends / R.E. Riemann, H.J. Cantow, C. Friedrich // *Polymer Bulletin*. – 1996. – V. 36. – pp. 637-643.

201. Richard, H.B. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review // *Polymer*. – 1985. – V. 26. – Is. 3. – pp. 323-347.

202. Павлов, В.И. Графоаналитический способ расчёта механических характеристик материала по релаксации напряжения при постоянной деформации / В.И. Павлов, А.А. Аскадский, Г.Л. Слонимский // *Механика полимеров*. – 1965. – № 6. – С. 16–19.

203. Жилин, С.Г. Экспериментальное определение параметров регрессионной зависимости Кольрауша для пористых прессовок из воскообразных порошковых композиций / С.Г. Жилин, О.Н. Комаров, Д.А. Потянихин, А.А. Соснин // *Инженерный журнал: наука и инновации*. – 2018. – №2 (74). – С. 1–17.

204. Мацевич, А.В. Релаксационные свойства материалов на основе смесей поливинилхлорида и АБС-пластика / А.В. Мацевич, А.А. Аскадский, Т.А. Мацевич // *Вестник МГСУ*. – 2015. – №8. – С.118–129.

205. Аскадский, А.А. Релаксационные свойства террасных досок, изготовленных из древесно-полимерных композитов (ДПК) / А.А. Аскадский, К.С. Пиминова, А.В. Мацевич // *Строительные материалы*. – 2018. – №6. – С 45–52.

206. Шапошников, Ф.В. Математическое моделирование радиационно-химических реакций в чистом кварцевом стекле: дис. канд. техн. наук. – Москва, 2007. – 139 с.

207. Низин, Д.Р., Низина, Т.А., Канаева, Н.С. Свидетельство о регистрации про-

граммы для ЭВМ № 2022666240 «Расчет параметров уравнений Больцмана-Вольтерры для описания процессов релаксации полимерных материалов» от 26.08.2022 (заявка №2022664918 от 11.08.2022 г.).

208. Померанцев, А. Л. Метод Главных Компонент (РСА) [Электронный ресурс] / А.Л. Померанцев. – Российское хемометрическое общество, 2008. – Режим доступа: <http://rsc.chph.ras.ru/>

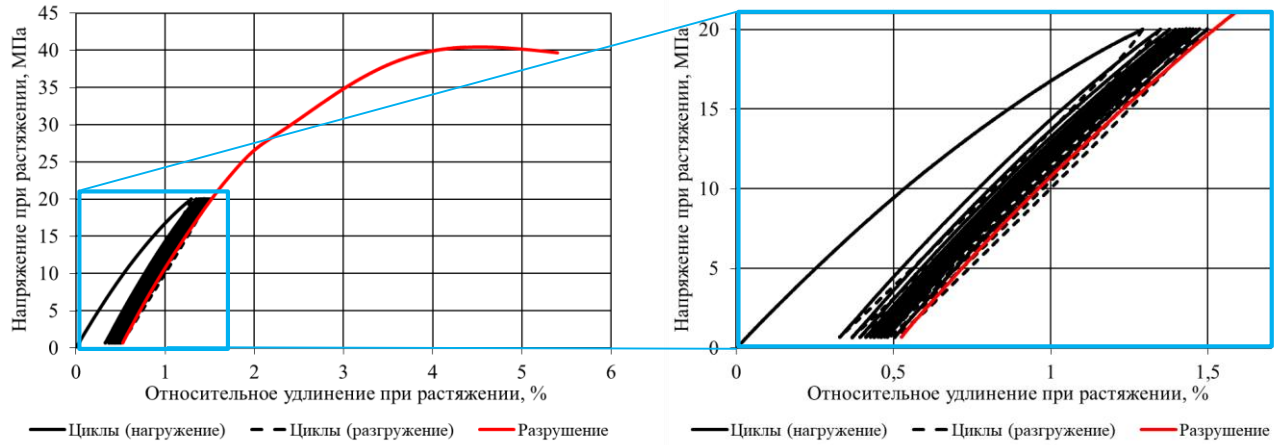
209. Дубовская, Л.И. Компьютерная обработка естественно-научных данных методами многомерной прикладной статистики/ Л.И. Дубовская, Г.Б. Князев. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2011. – 120 с.

210. Сулейманов, А.М. Экспериментально-теоретические основы прогнозирования и повышения долговечности материалов мягких оболочек строительного назначения: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Казань, 2006. – 352 с.

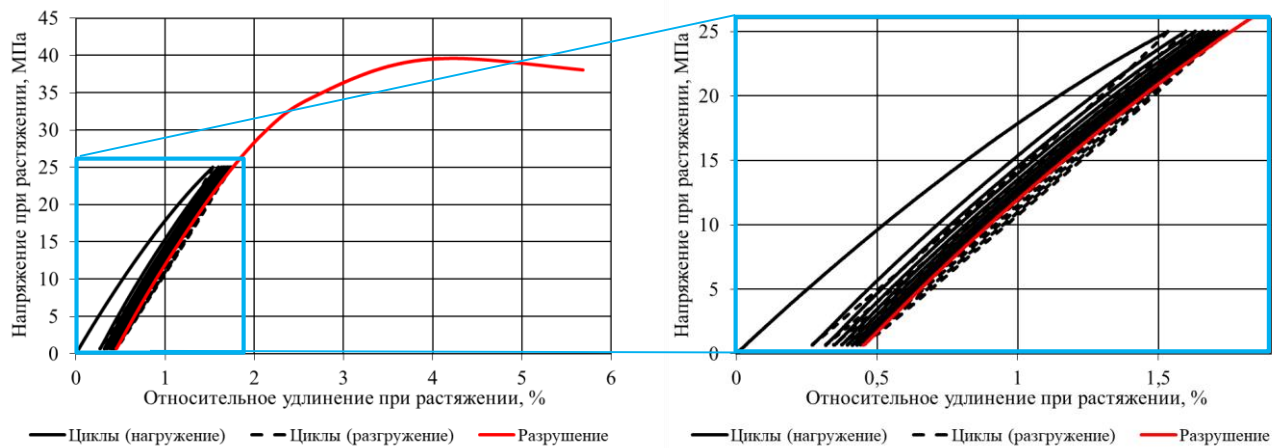
211. Петер, Флах. Машинное обучение. Наука и искусство построения алгоритмов, которые извлекают знания из данных. – М.: ДМК-Пресс, 2015. – 400 с.

Кривые деформирования полимеров в предельных равновесно-влажностных состояниях (без релаксации)

а)



б)



в)

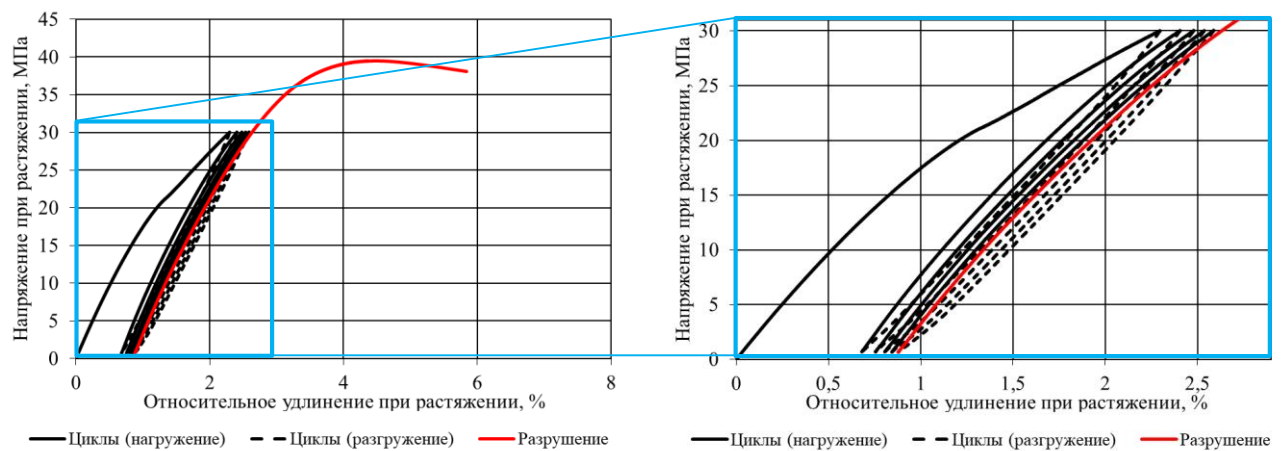
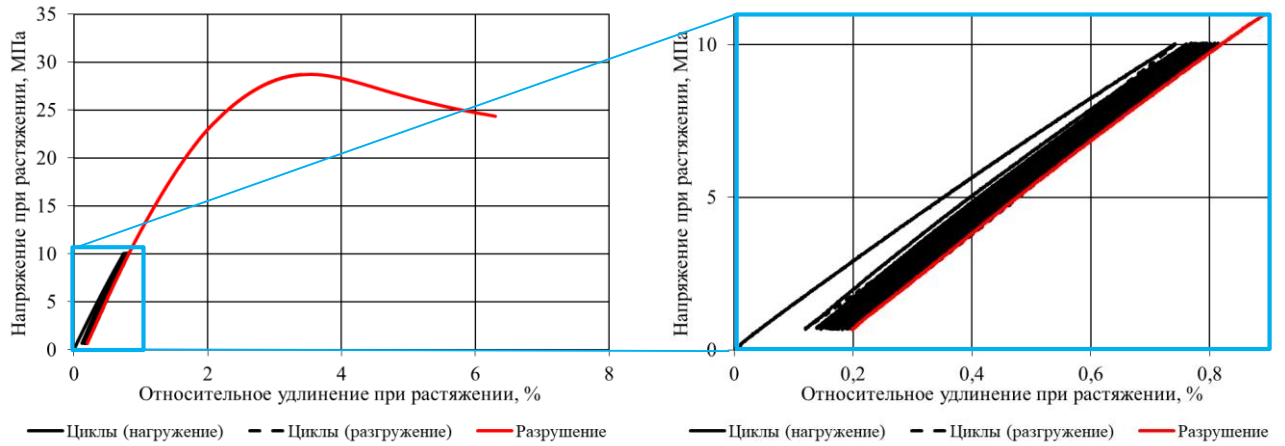
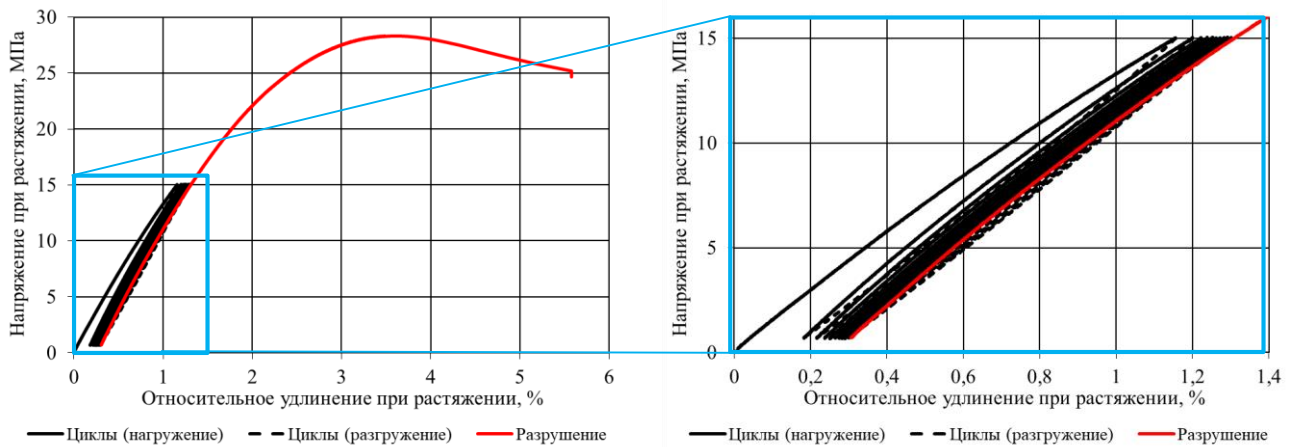


Рисунок А.1 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М
(серия «высушенные», контрольная точка – 0 МДж/м²)
при циклическом нагружении:
а – 20 МПа, 16 циклов; б – 25 МПа, 9 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

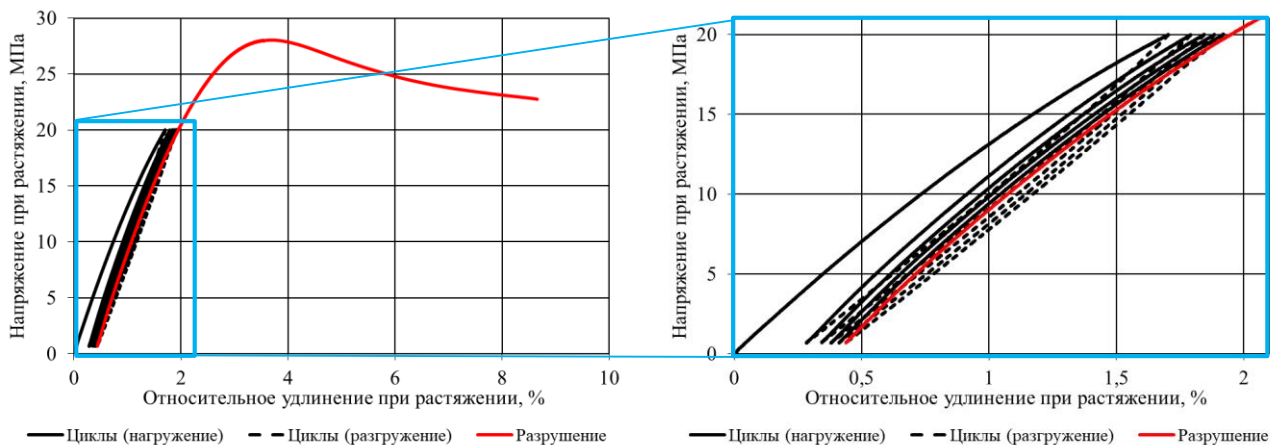
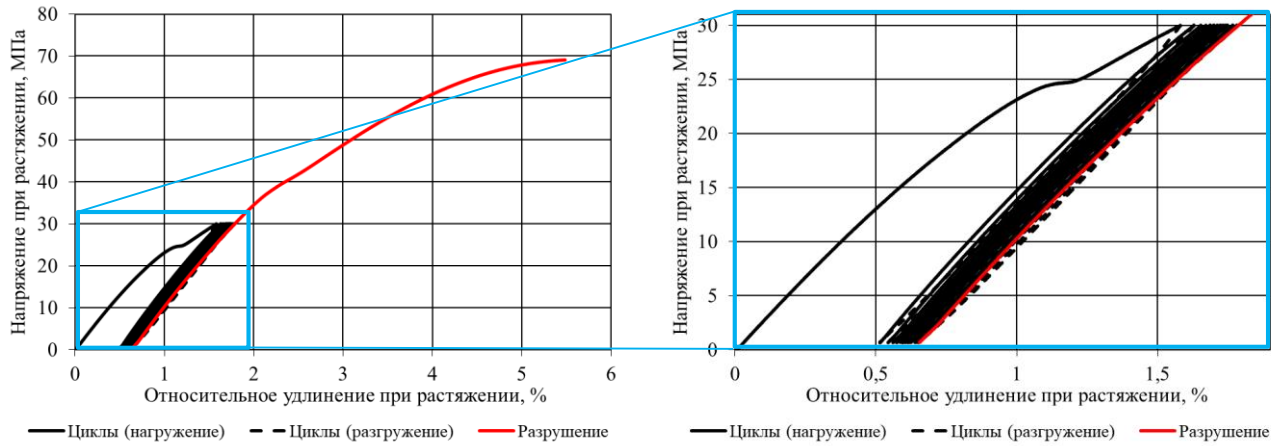


Рисунок А.2 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М
(серия «влагонасыщенные», контрольная точка – 0 МДж/м²)

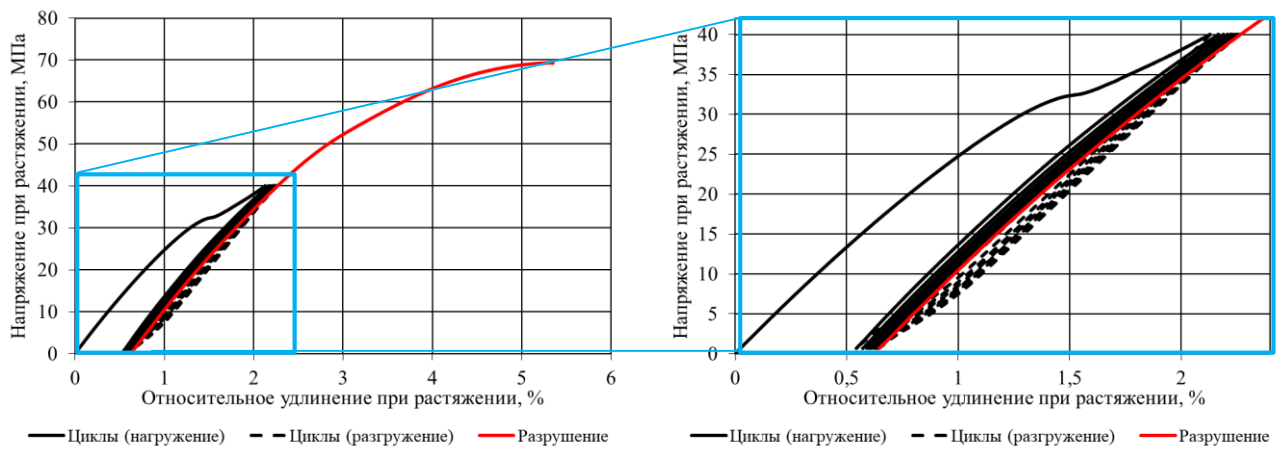
при циклическом нагружении:

а – 10 МПа, 25 циклов; б – 15 МПа, 10 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

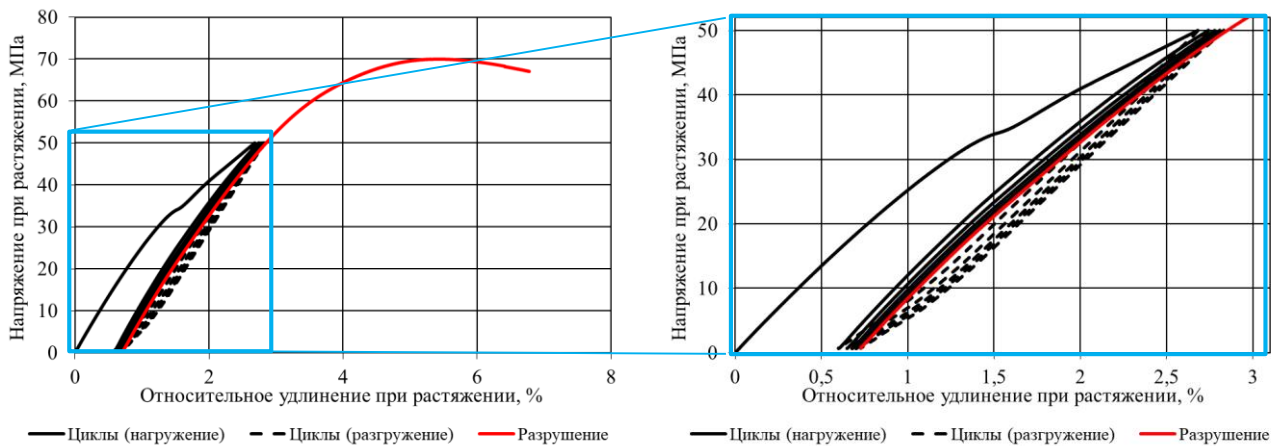
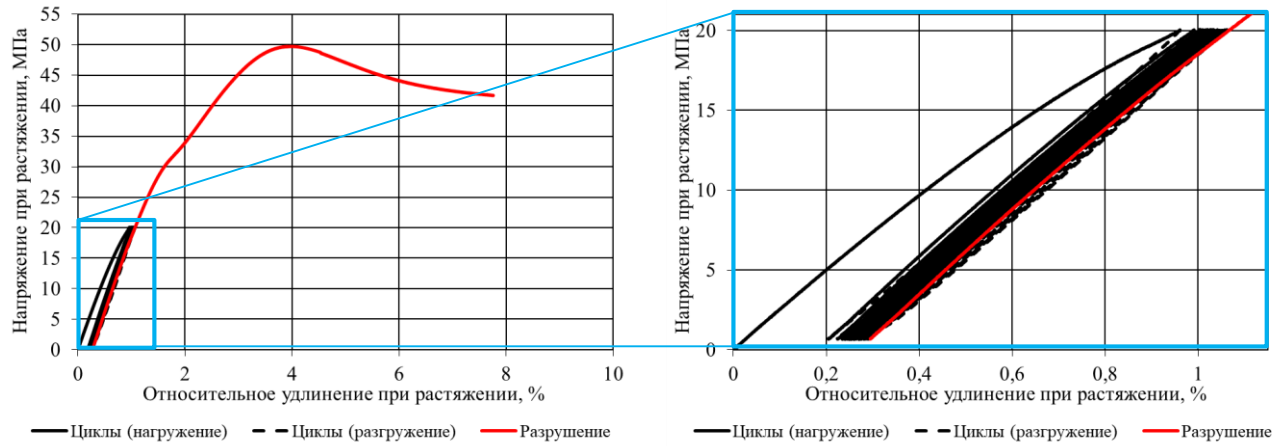


Рисунок А.3 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472
(серия «высушенные», контрольная точка – 0 МДж/м²)

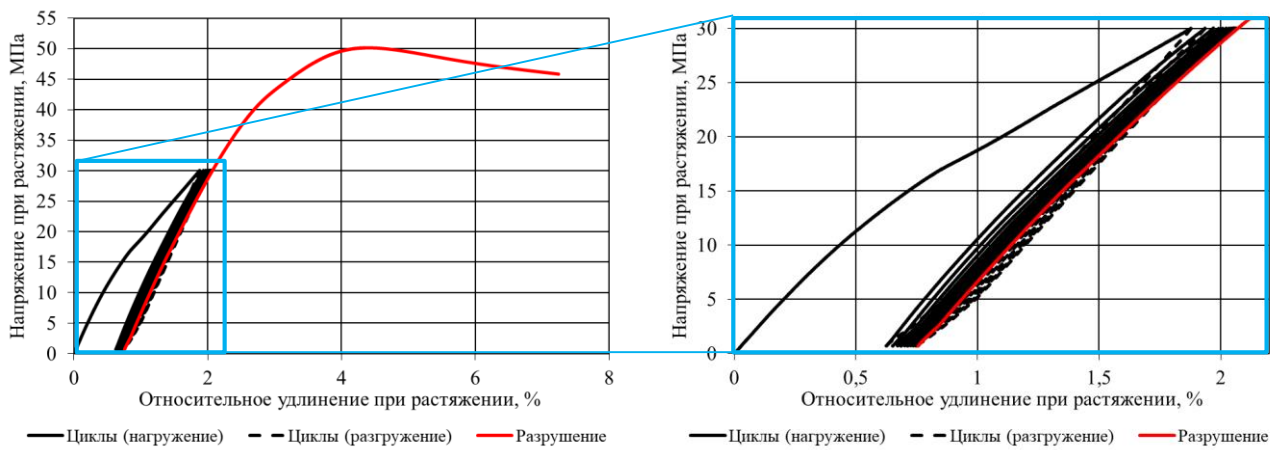
при циклическом нагружении:

а – 30 МПа, 17 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

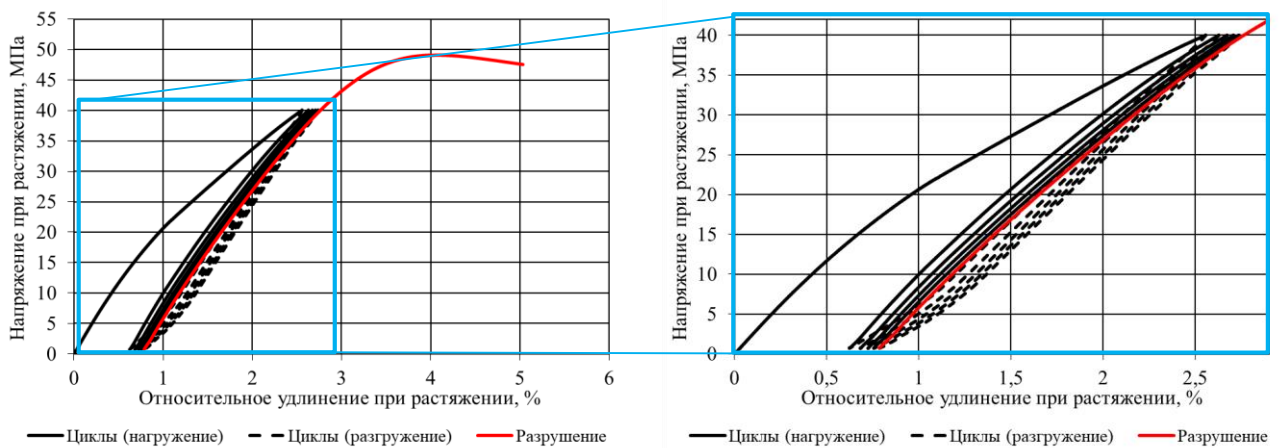
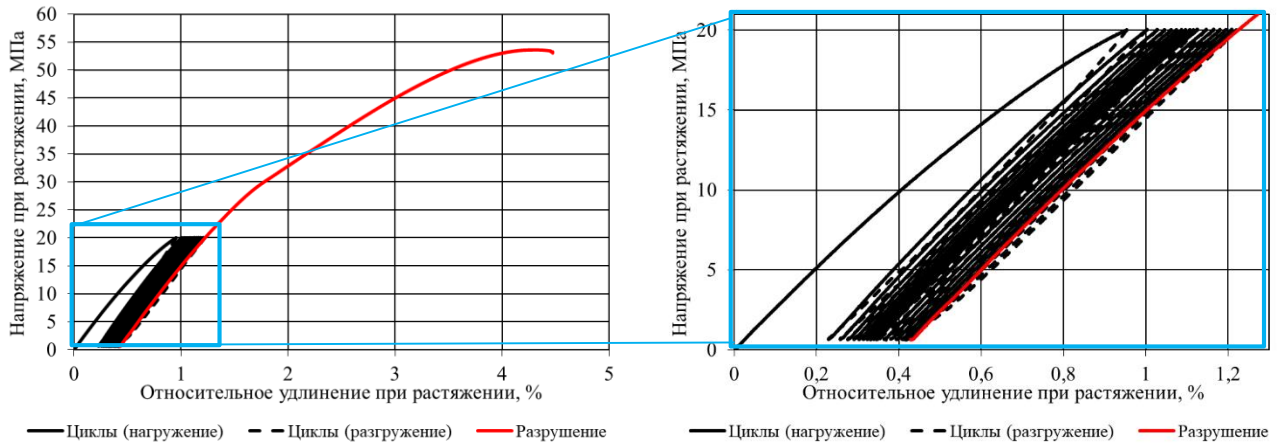


Рисунок А.4 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472
(серия «влагонасыщенные», контрольная точка – 0 МДж/м²)

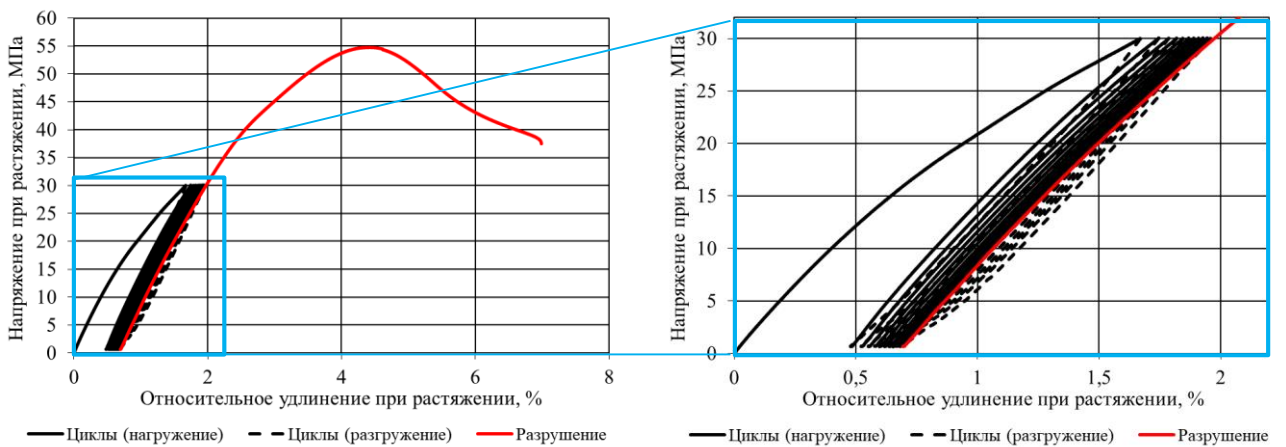
при циклическом нагружении:

а – 20 МПа, 28 циклов; б – 30 МПа, 10 циклов; в – 40 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

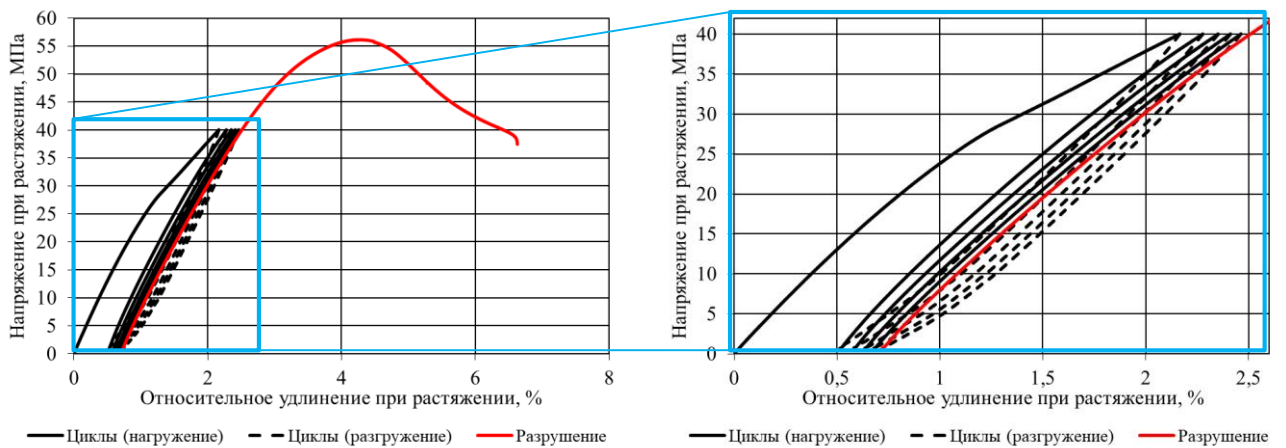
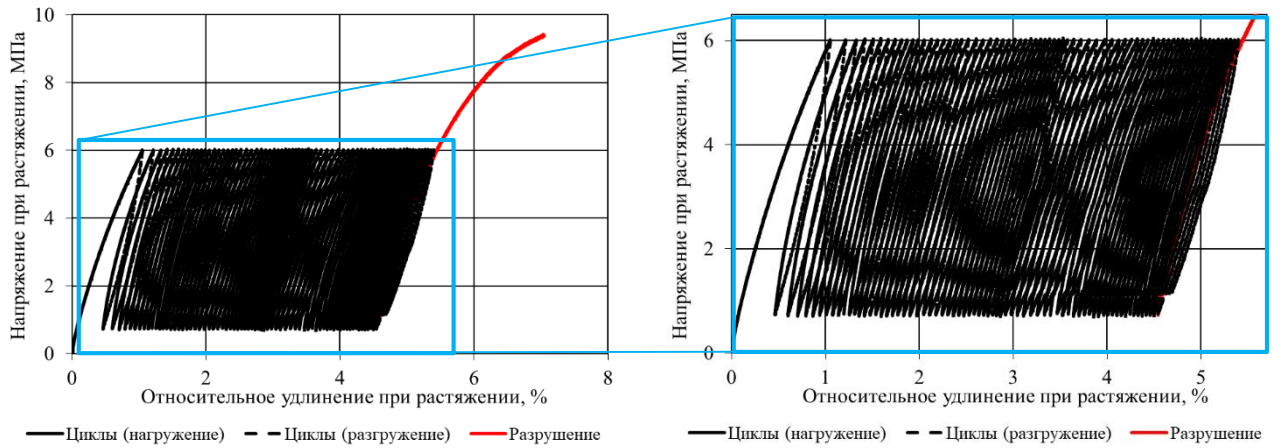


Рисунок А.5 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂
(серия «высушенные», контрольная точка – 0 МДж/м²)

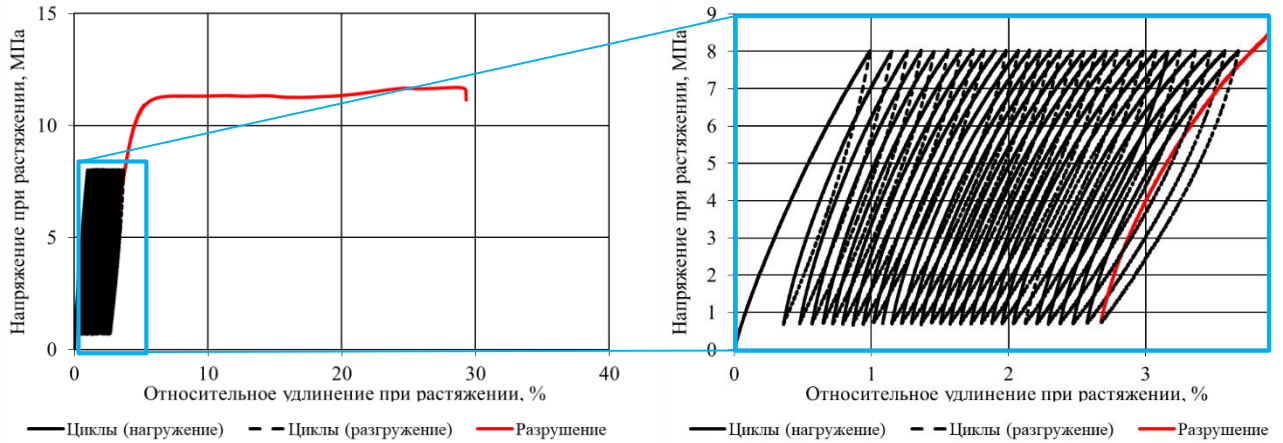
при циклическом нагружении:

а – 20 МПа, 29 циклов; б – 30 МПа, 11 циклов; в – 40 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

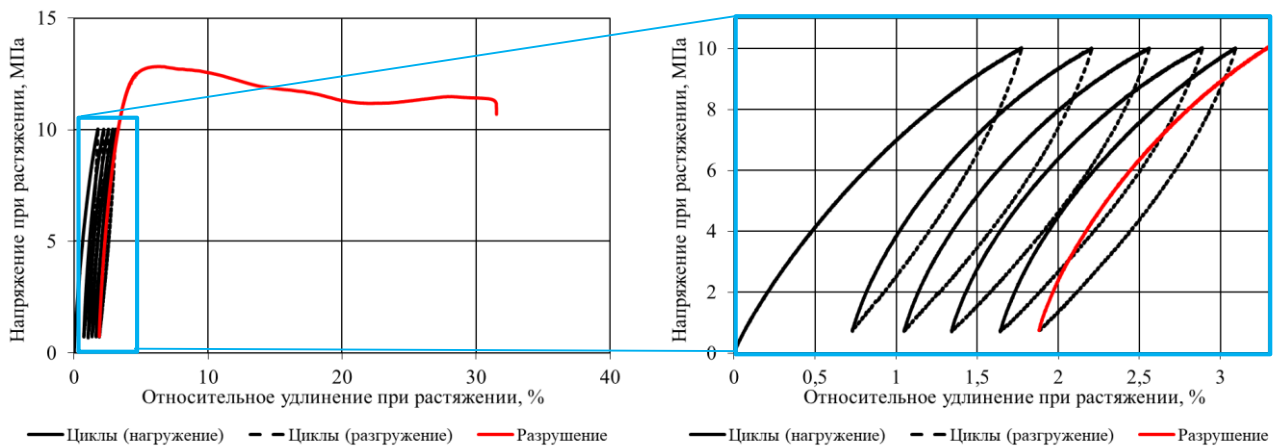
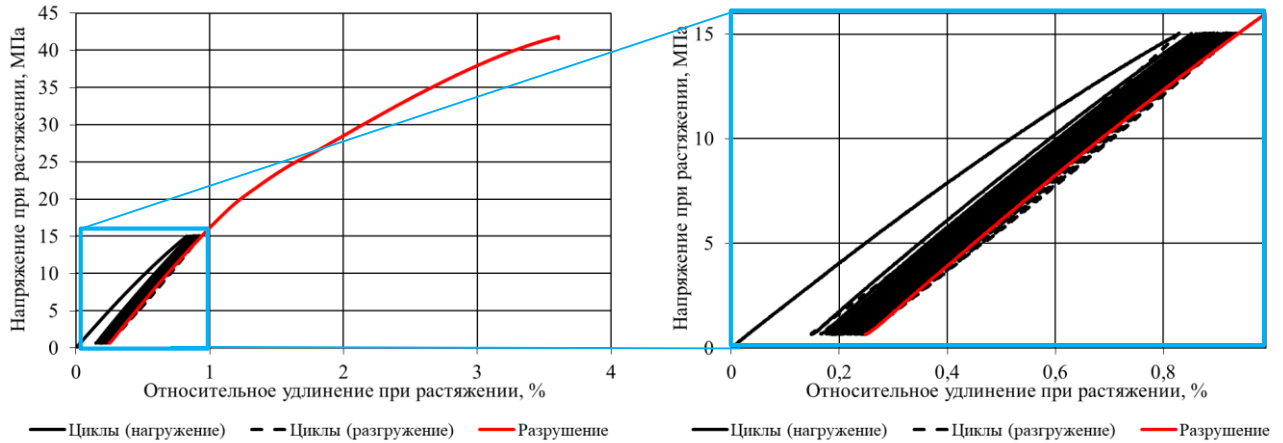


Рисунок А.6 – Кривые деформирования полимера Этал-247/ Этал-45TZ₂
(серия «влагонасыщенные», контрольная точка – 0 МДж/м²)
при циклическом нагружении:

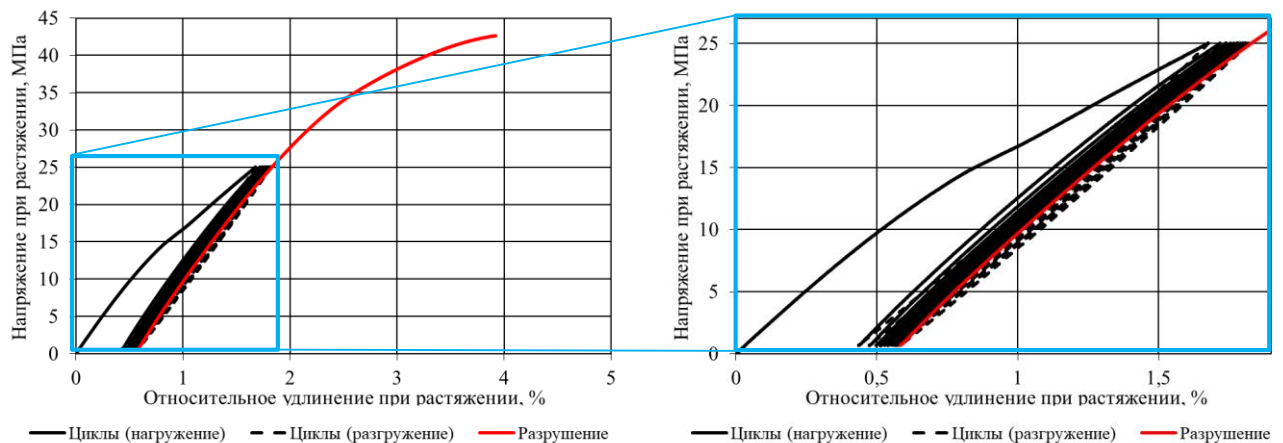
а – 6 МПа, 70 циклов; б – 8 МПа, 30 циклов; в – 10 МПа, 5 циклов

Кривые деформирования полимеров серии «без кондиционирования» (без релаксации)

а)



б)



в)

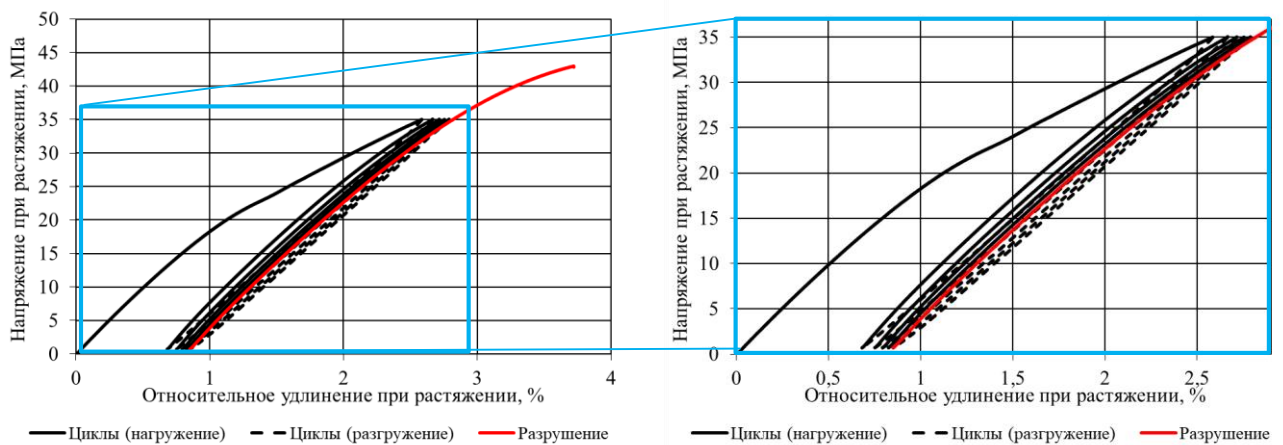
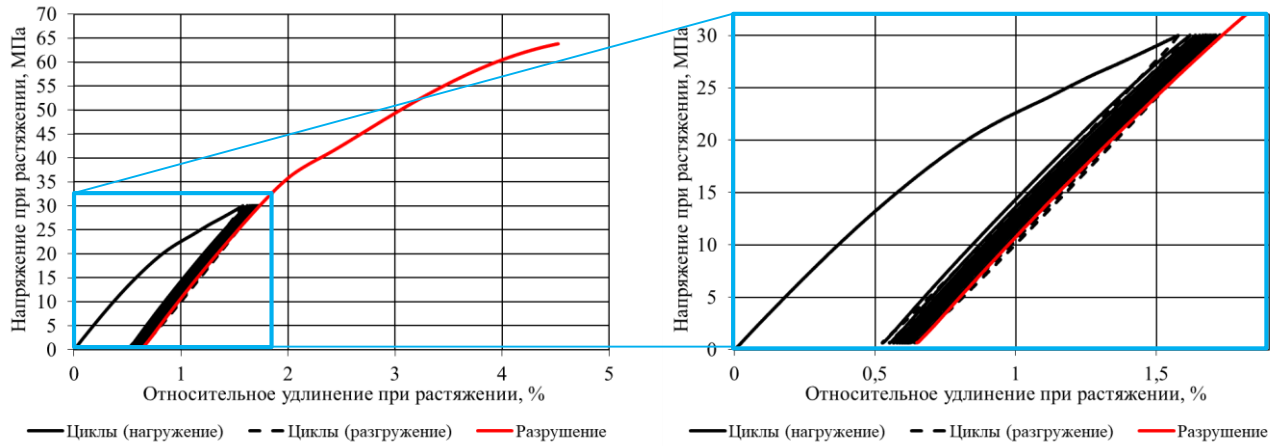
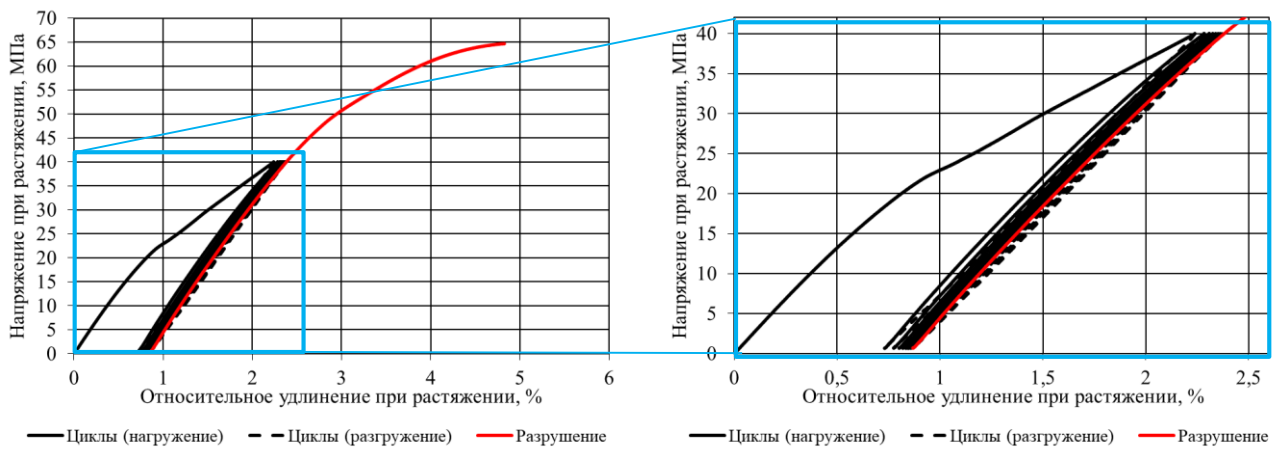


Рисунок Б.1 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М
(серия «без кондиционирования», контрольная точка – 400 МДж/м²)
при циклическом нагружении:
а – 15 МПа, 39 циклов; б – 25 МПа, 11 циклов; в – 35 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

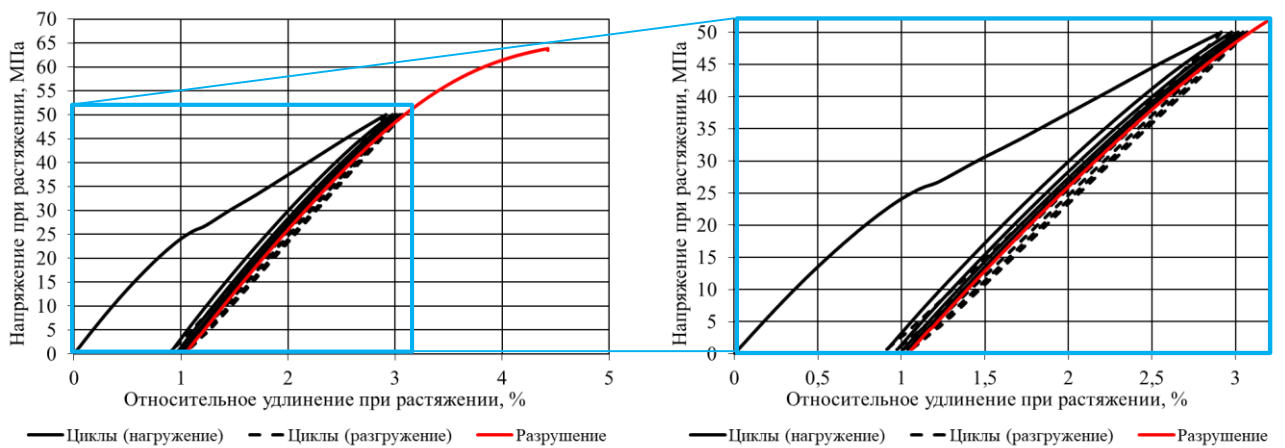
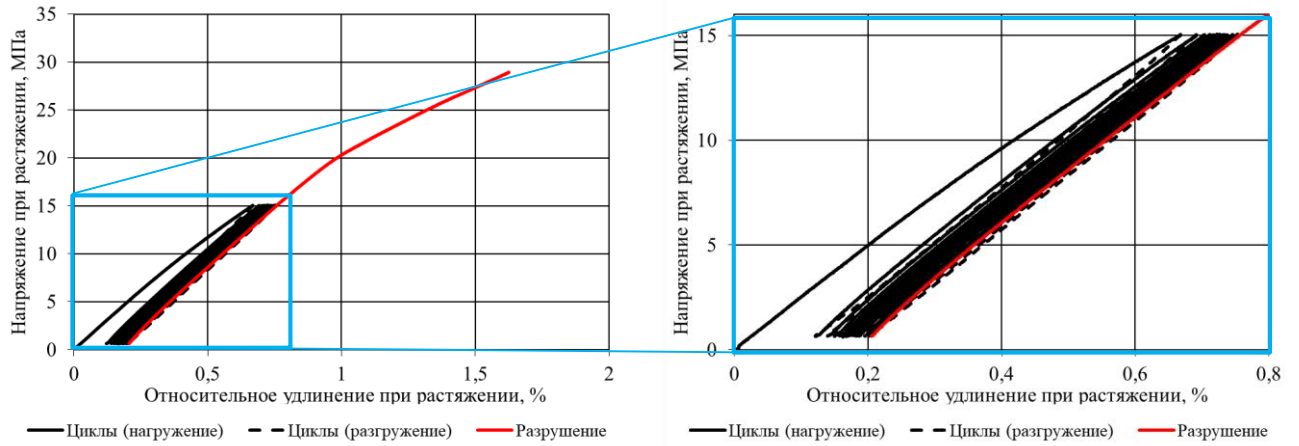


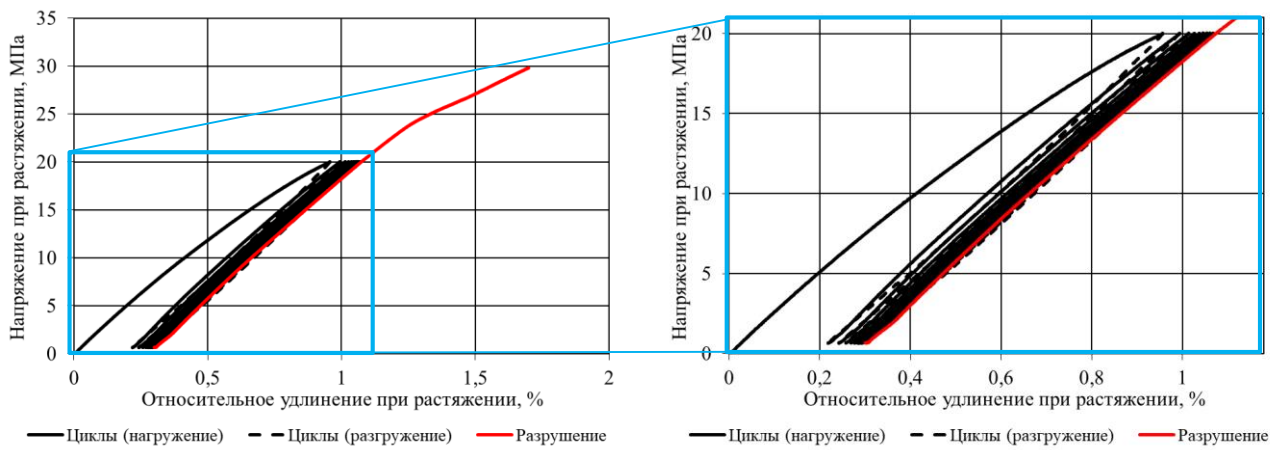
Рисунок Б.2 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 400 МДж/м²) при циклическом нагружении:

а – 30 МПа, 15 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

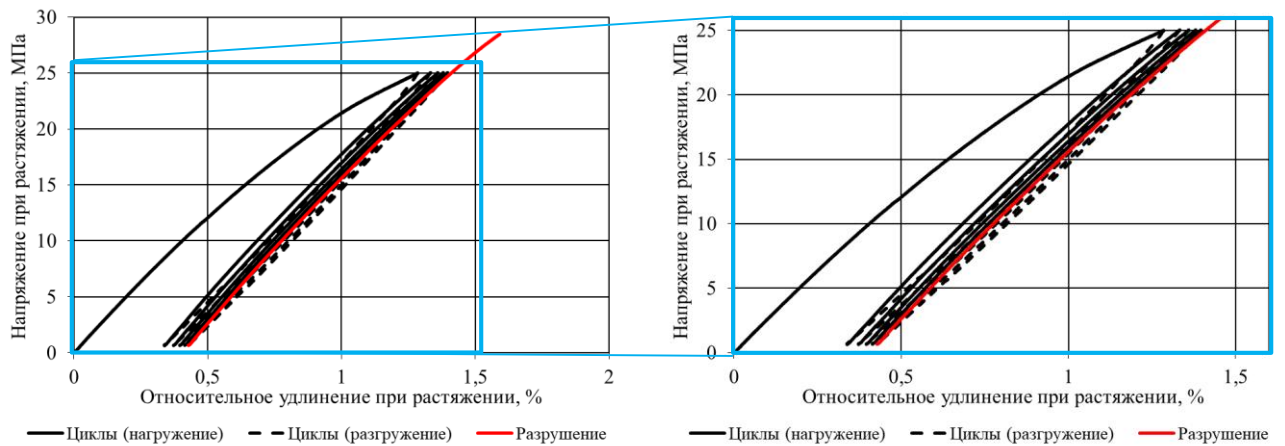
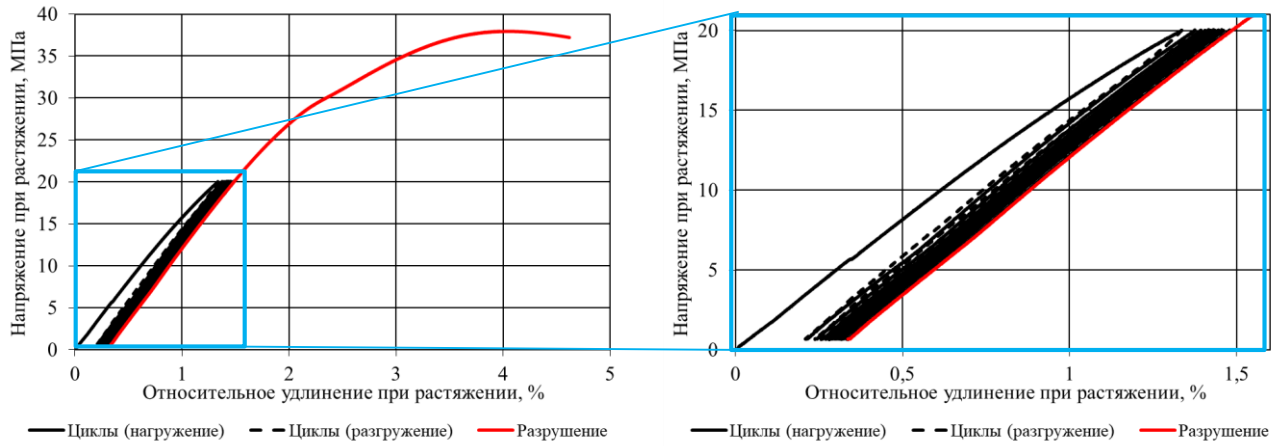
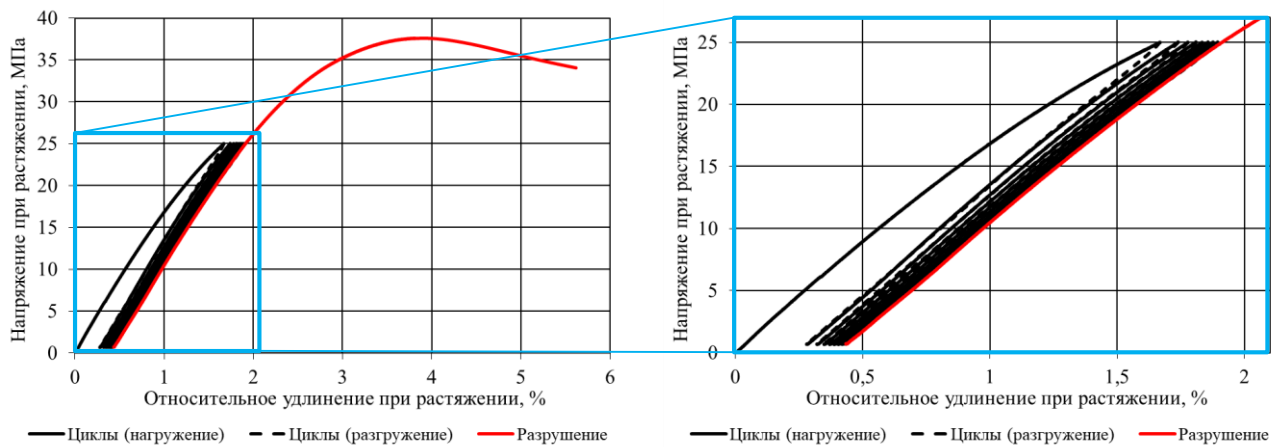


Рисунок Б.3 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂
 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 400 МДж/м²)
 при циклическом нагружении:
 а – 15 МПа, 25 циклов; б – 20 МПа, 10 циклов; в – 25 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

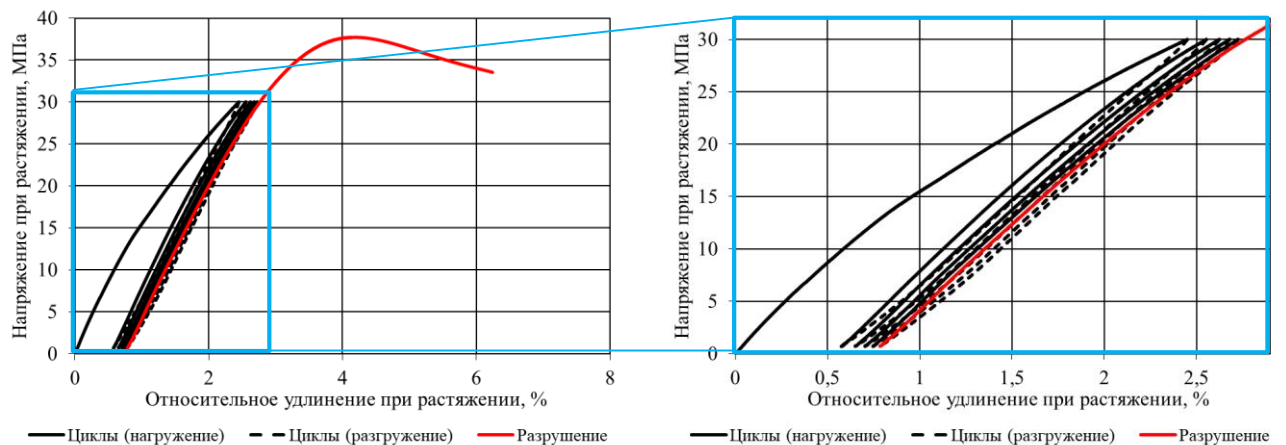
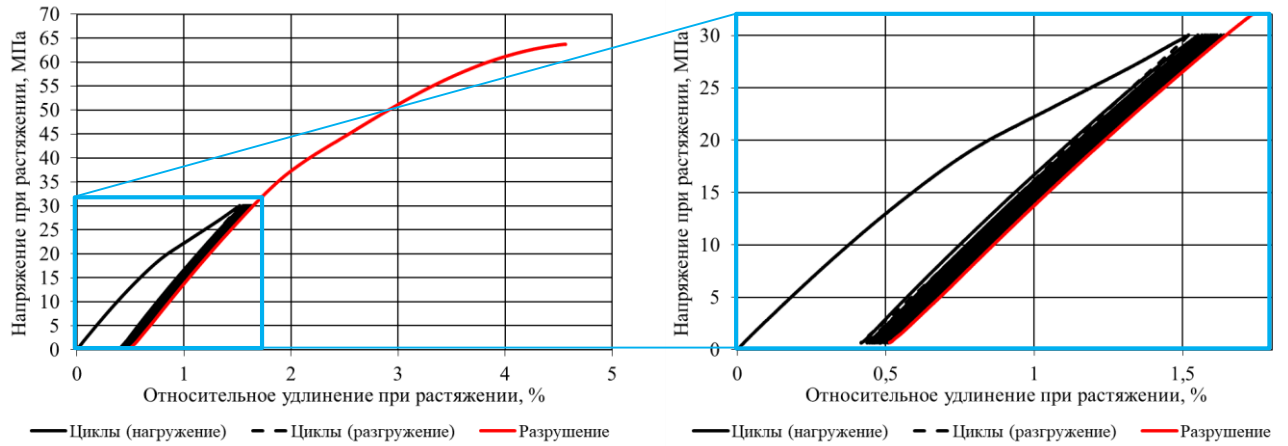


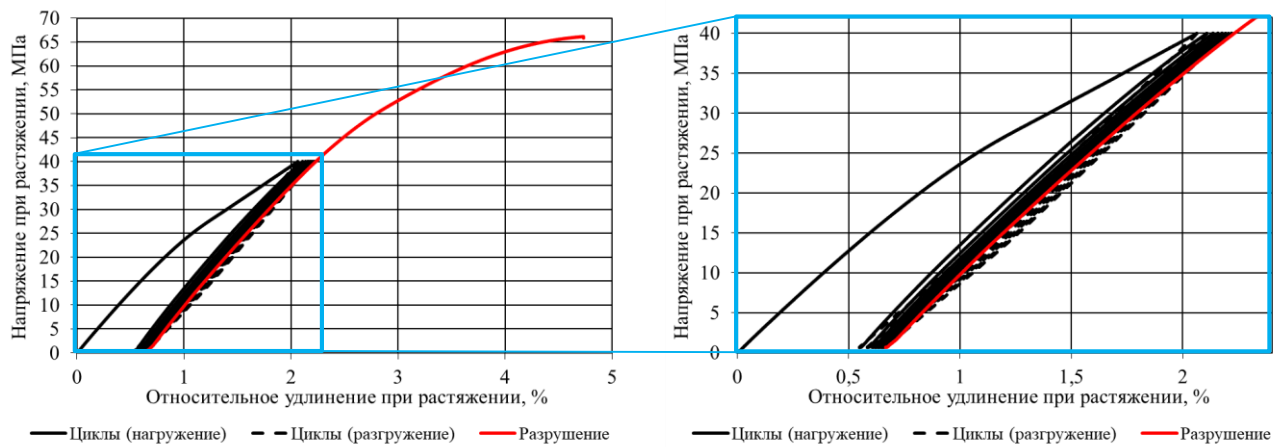
Рисунок Б.4 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 800 МДж/м²) при циклическом нагружении:

а – 20 МПа, 14 циклов; б – 25 МПа, 8 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

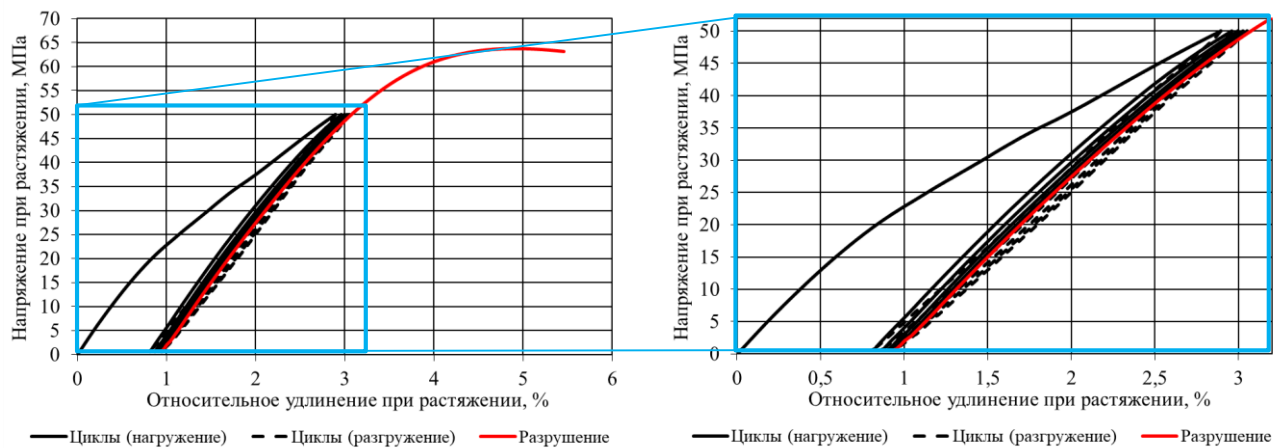
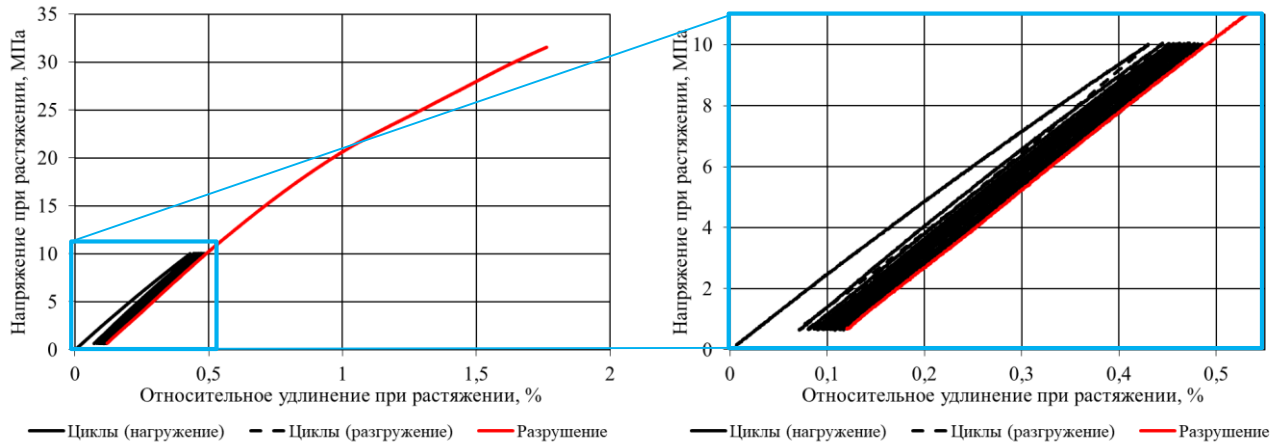


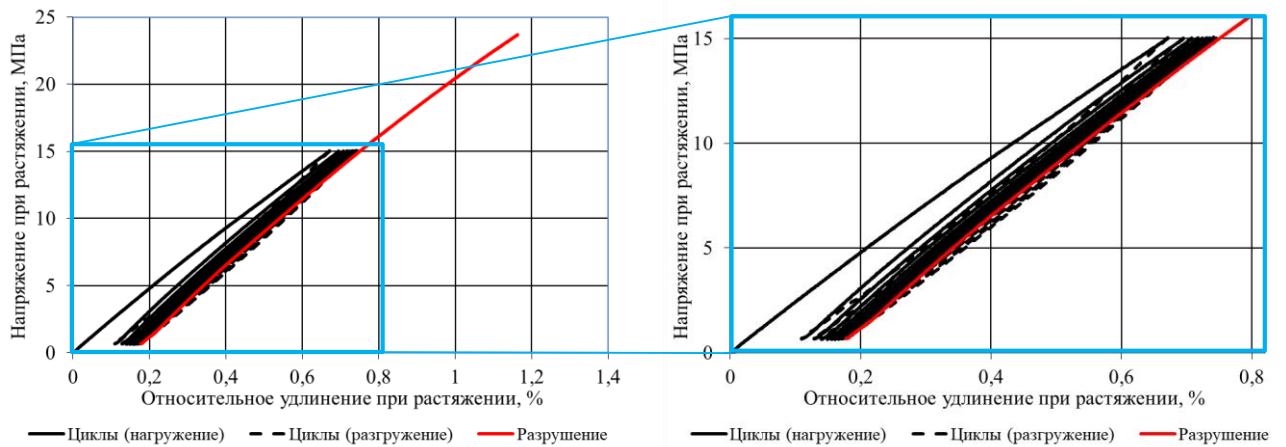
Рисунок Б.5 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 800 МДж/м²) при циклическом нагружении:

а – 30 МПа, 18 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

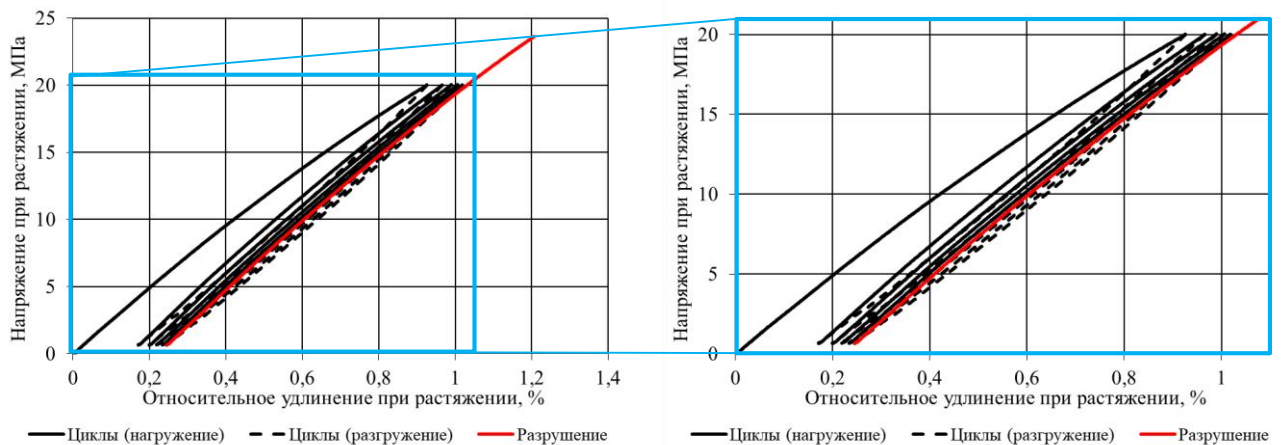
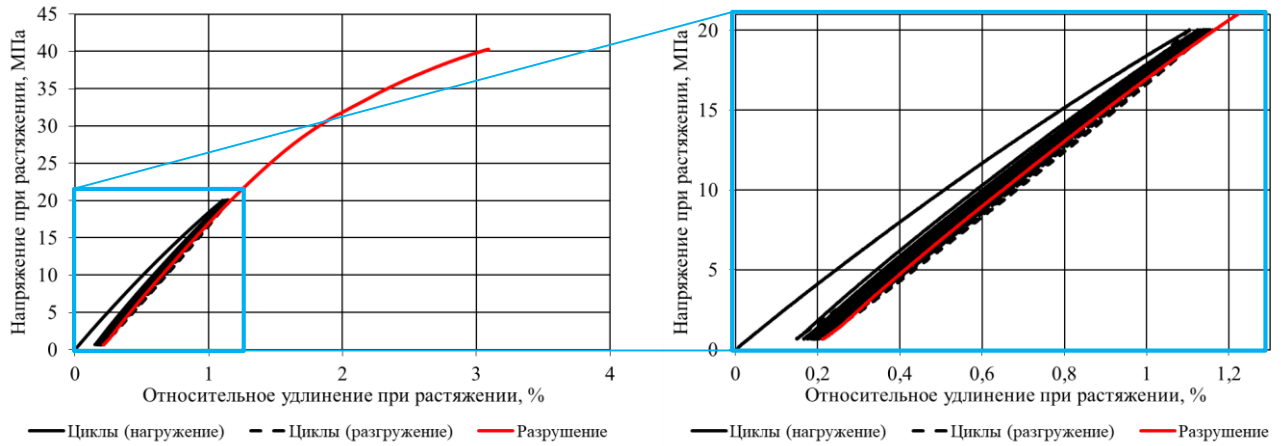


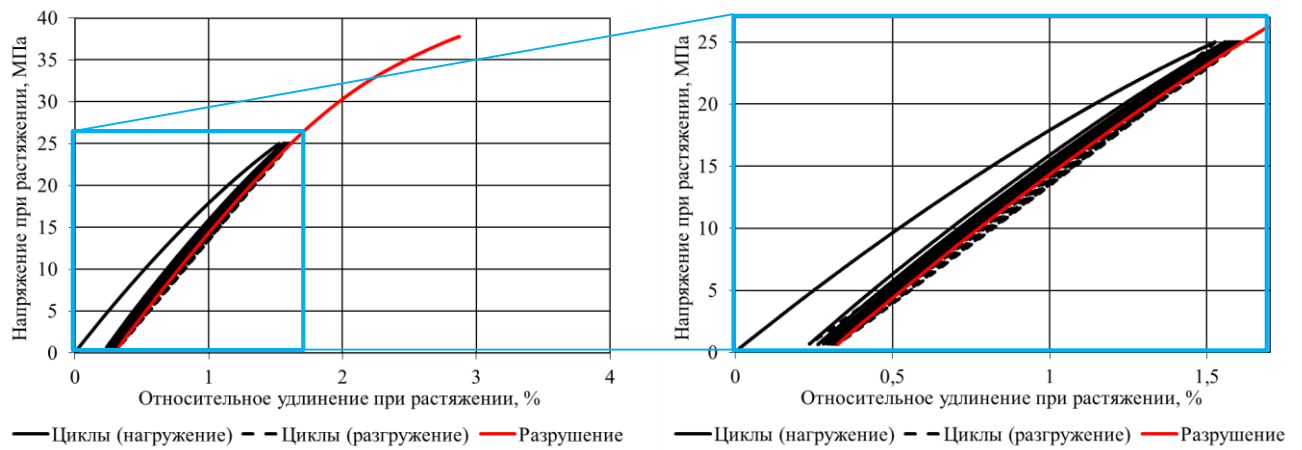
Рисунок Б.6 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂
(серия «без кондиционирования», контрольная точка – 800 МДж/м²)
при циклическом нагружении:

а – 10 МПа, 22 циклов; б – 15 МПа, 9 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

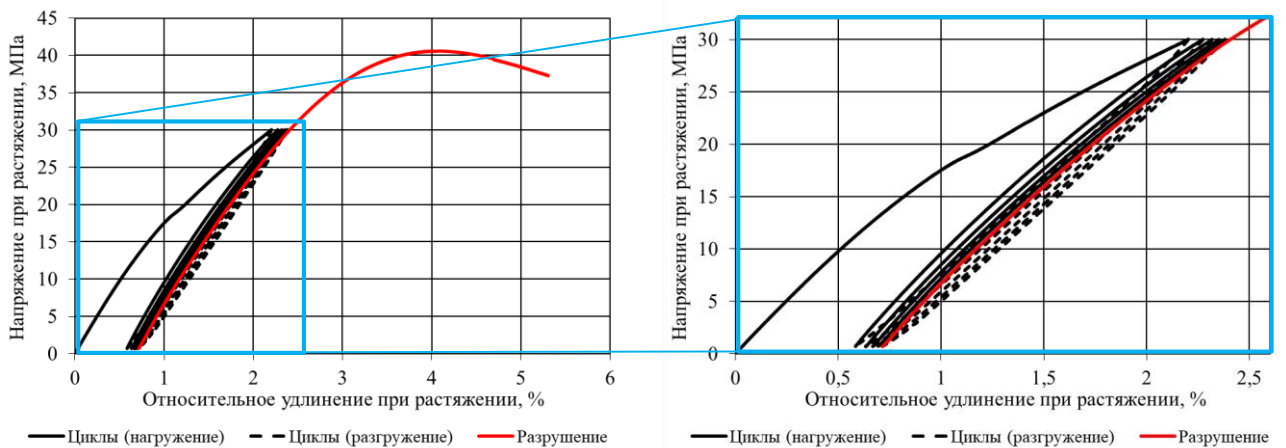
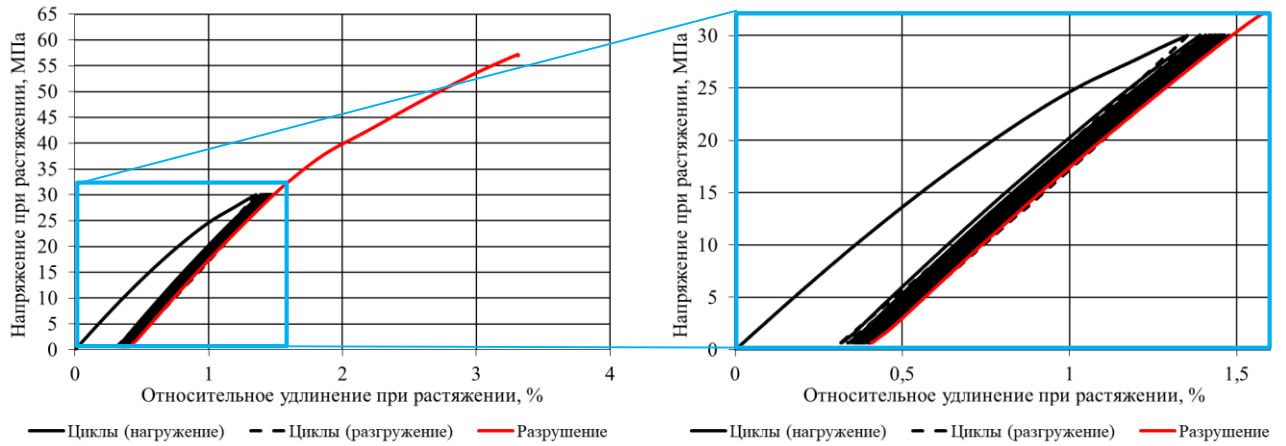


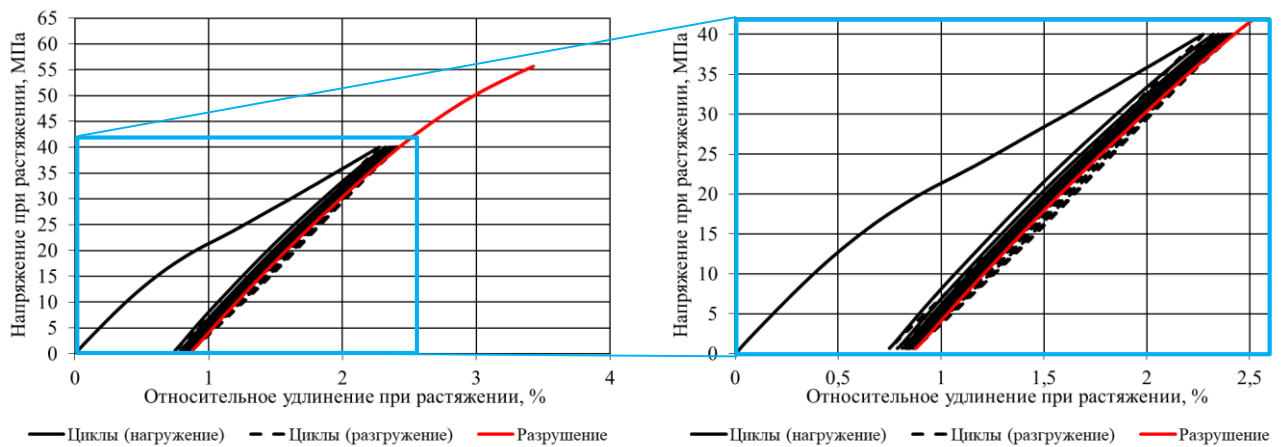
Рисунок Б.7 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 1600 МДж/м²) при циклическом нагружении:

а – 20 МПа, 14 циклов; б – 25 МПа, 8 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

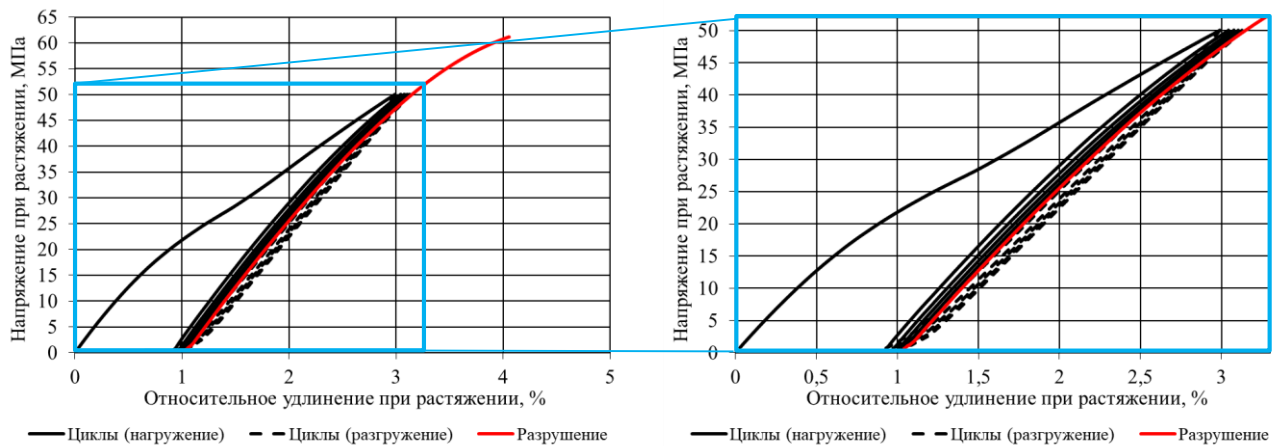
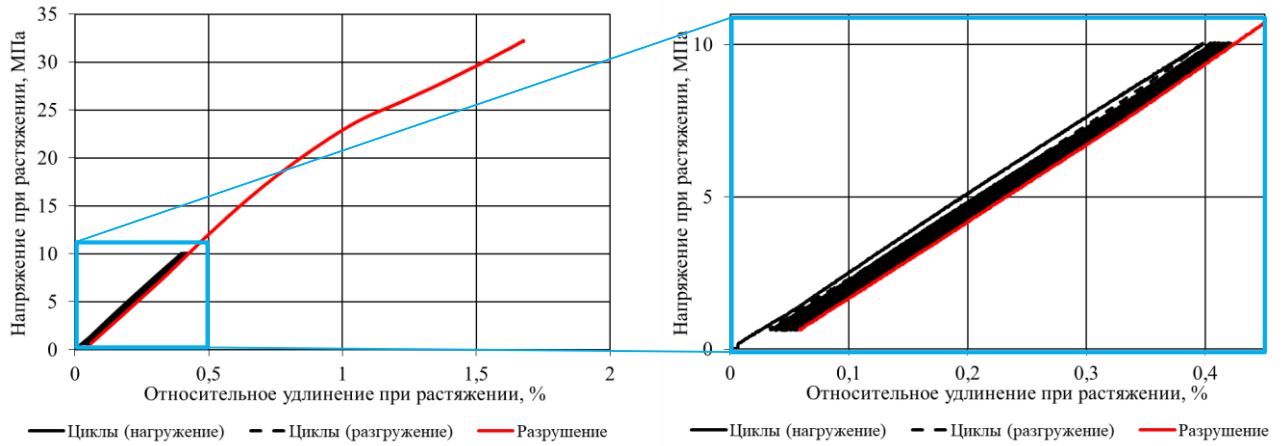


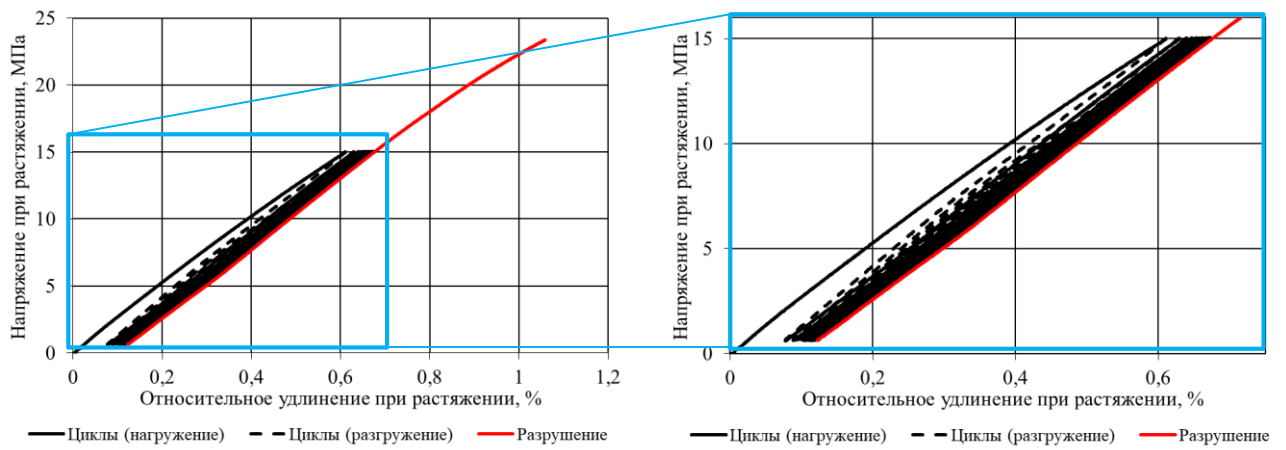
Рисунок Б.8 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 1600 МДж/м²) при циклическом нагружении:

а – 30 МПа, 15 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

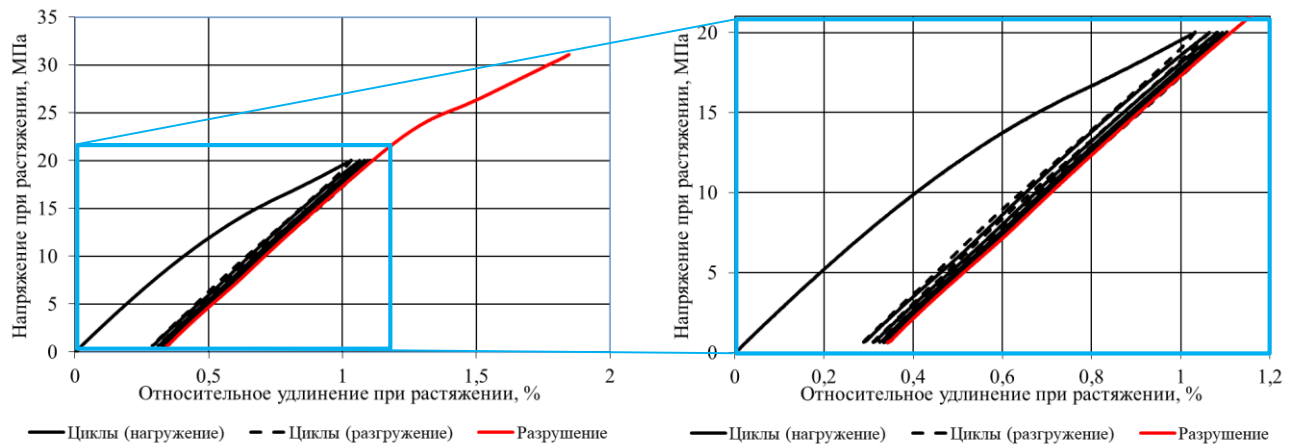
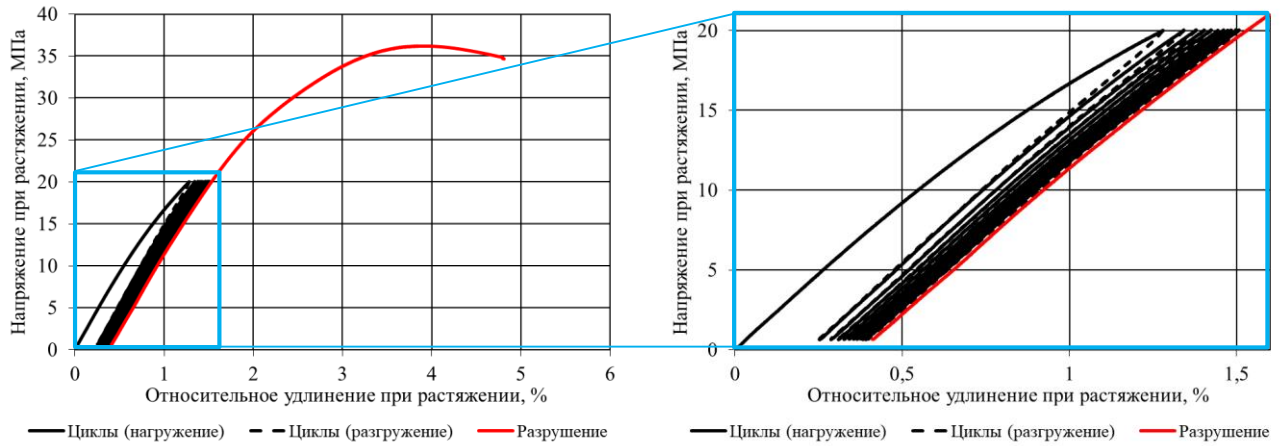


Рисунок Б.9 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂
(серия «без кондиционирования», контрольная точка – 1600 МДж/м²)

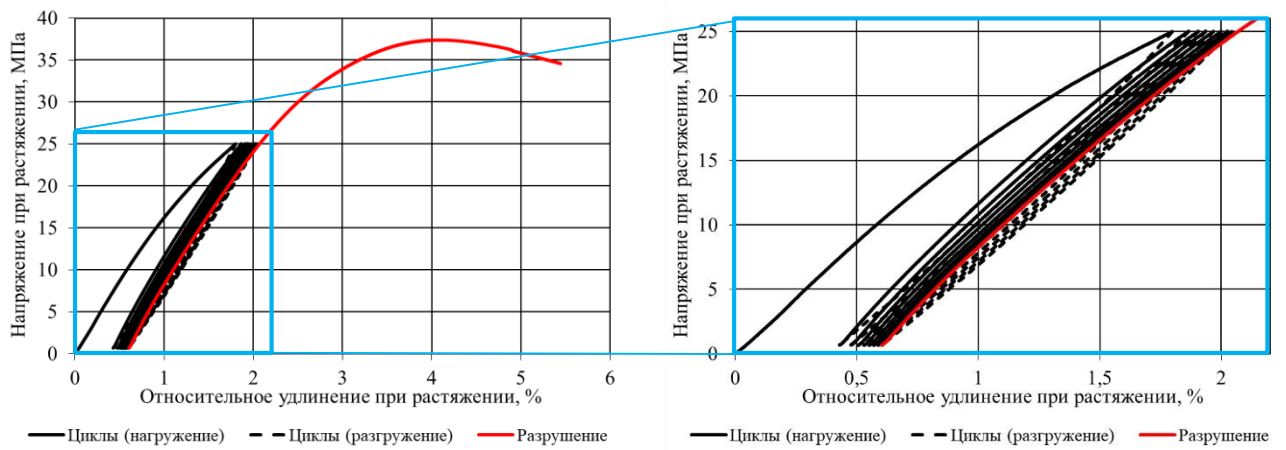
при циклическом нагружении:

а – 10 МПа, 28 циклов; б – 15 МПа, 11 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

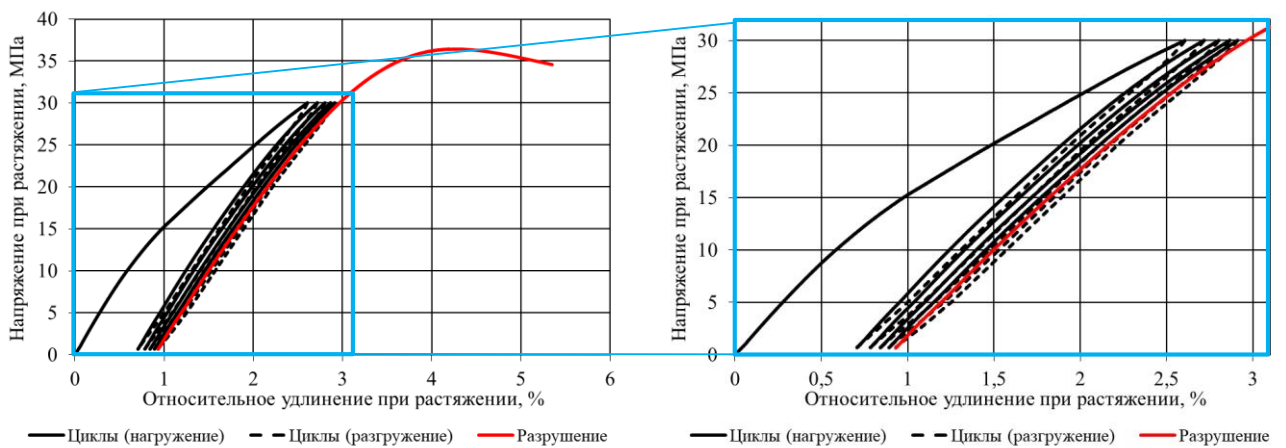
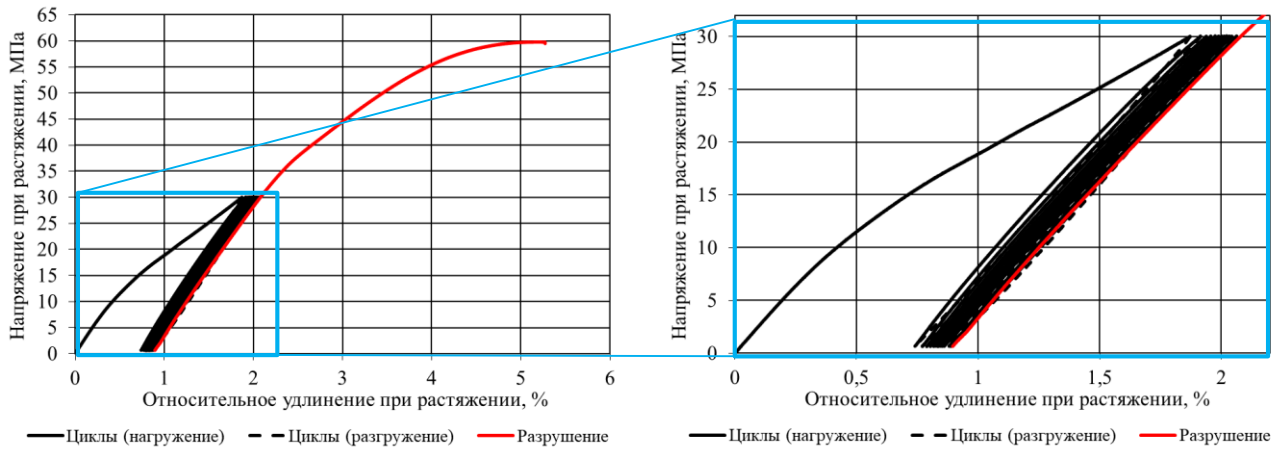


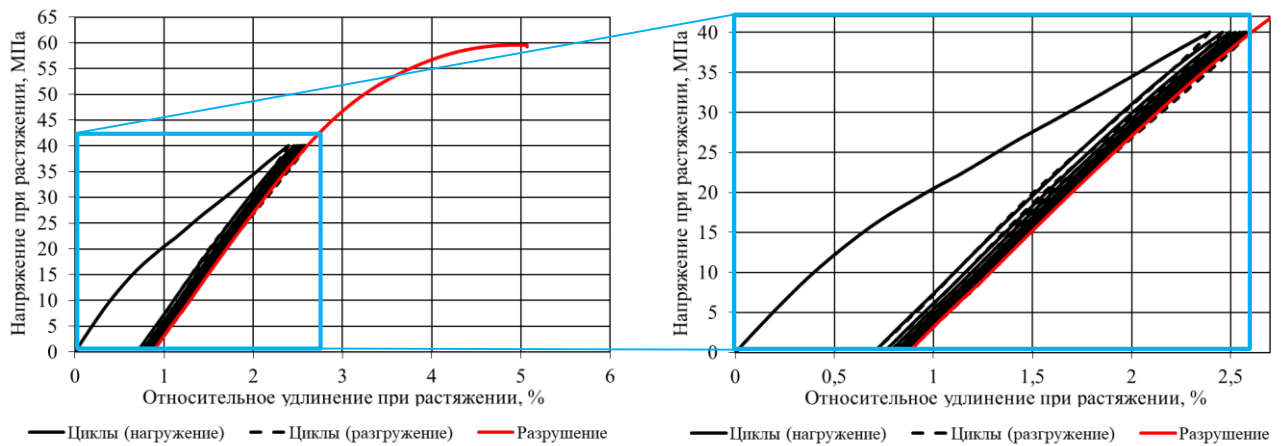
Рисунок Б.10 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 3200 МДж/м²) при циклическом нагружении:

а – 20 МПа, 13 циклов; б – 25 МПа, 8 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

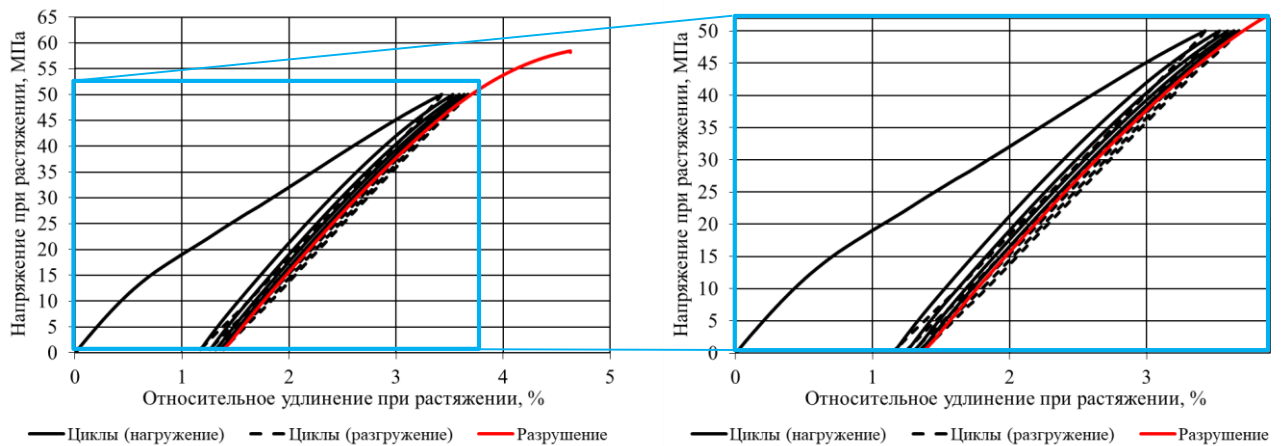
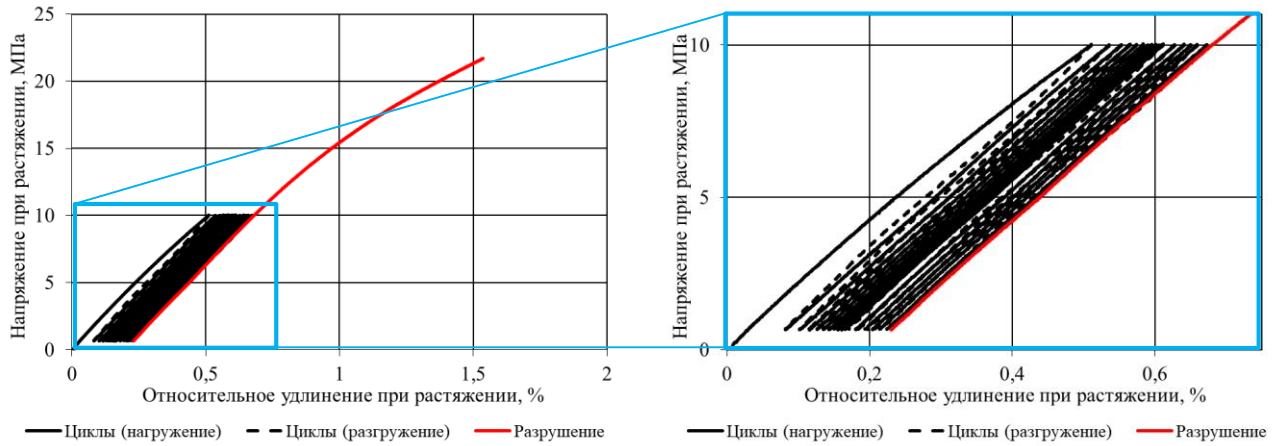
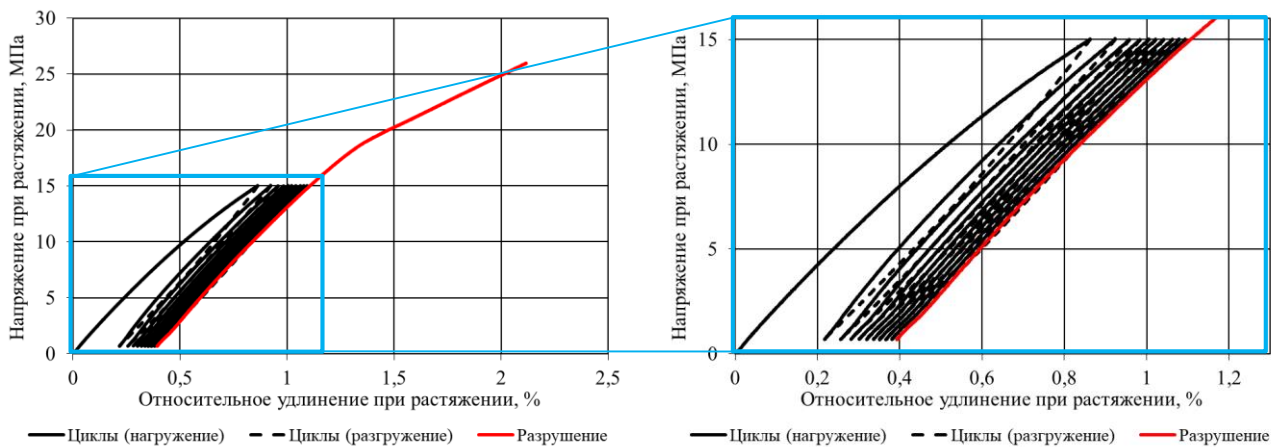


Рисунок Б.11 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 3200 МДж/м²) при циклическом нагружении:
а – 30 МПа, 15 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

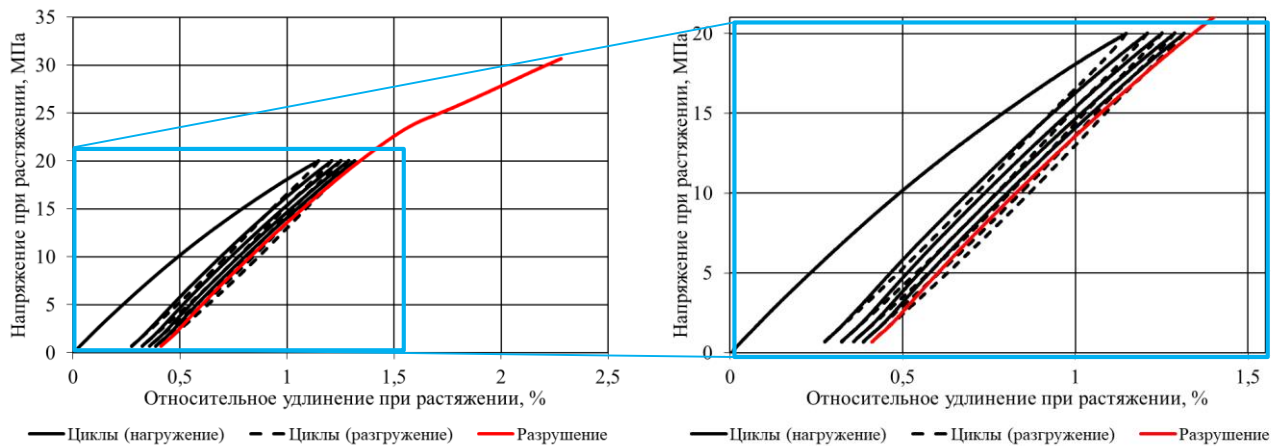


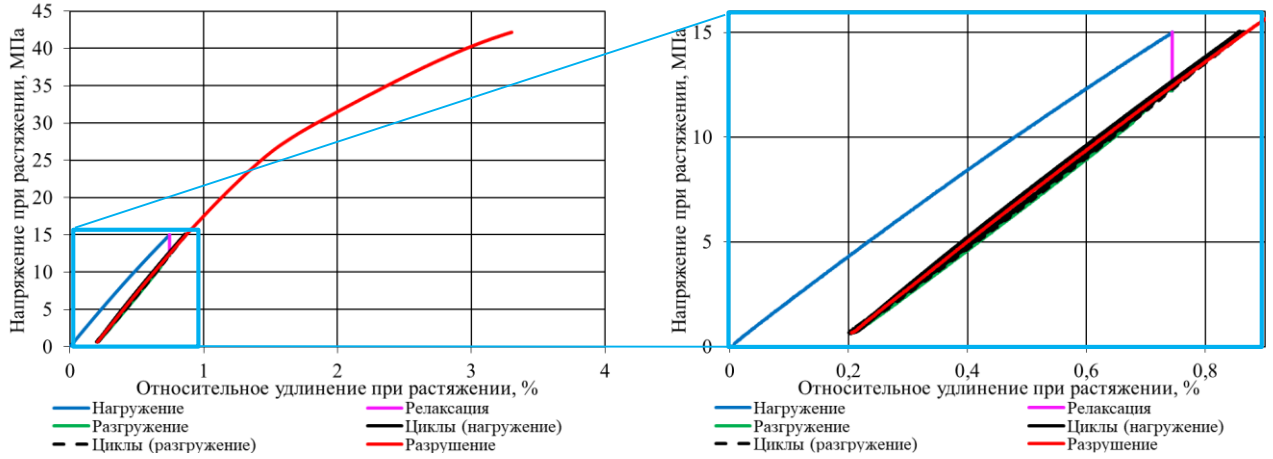
Рисунок Б.12 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 3200 МДж/м²)

при циклическом нагружении:

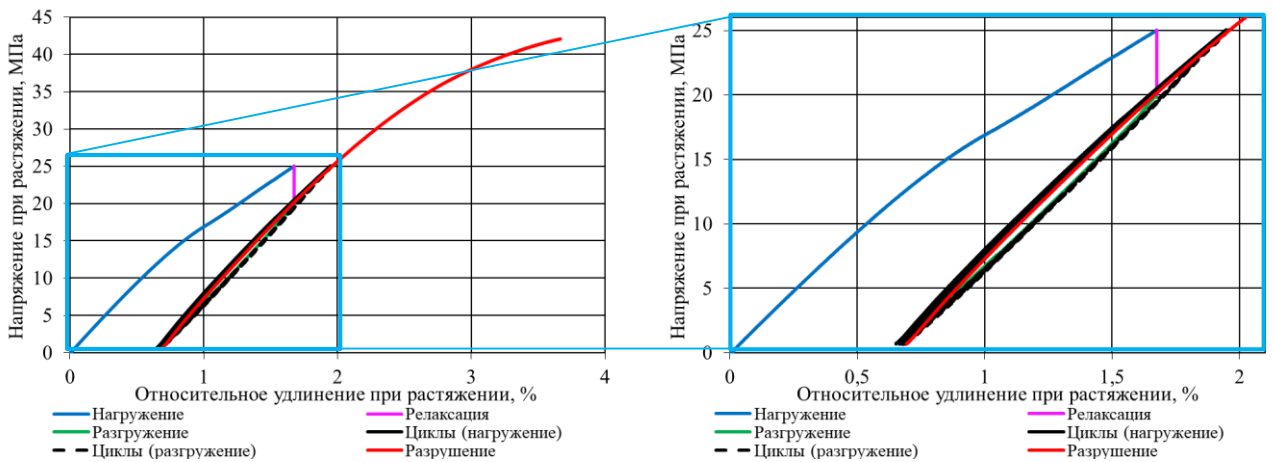
а – 10 МПа, 27 циклов; б – 15 МПа, 10 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

Кривые деформирования полимеров серии «без кондиционирования» (с релаксацией)

а)



б)



в)

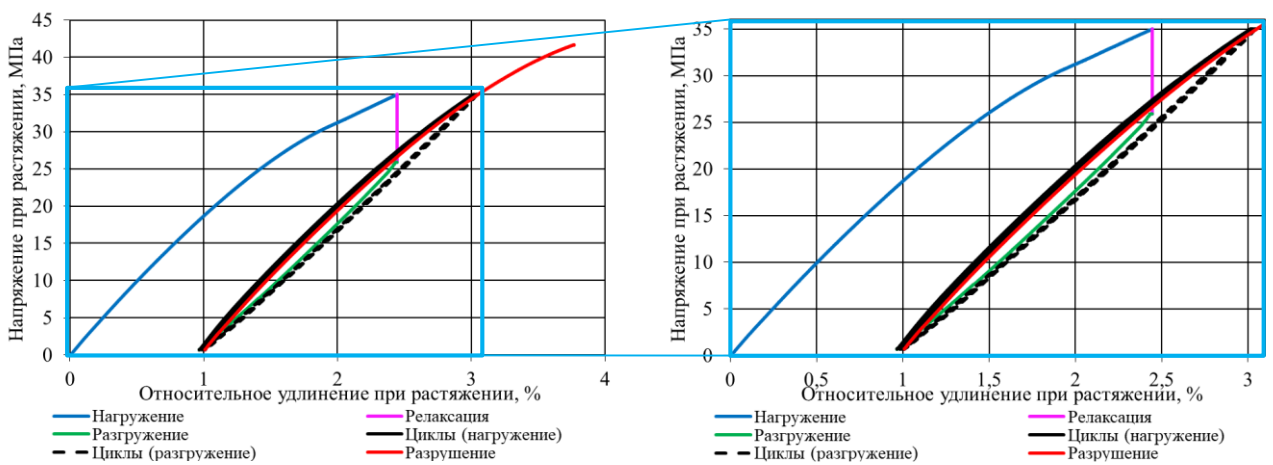
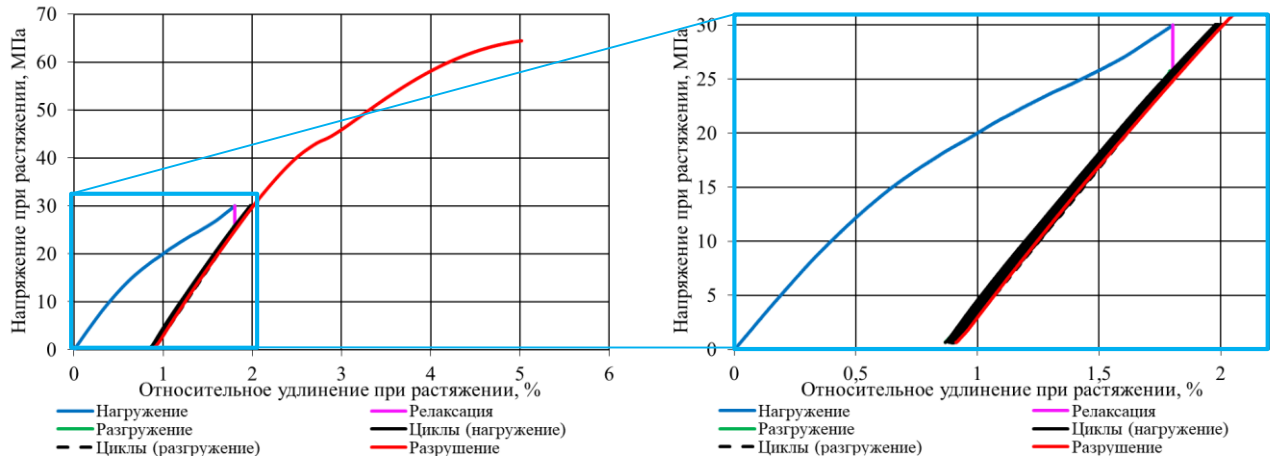
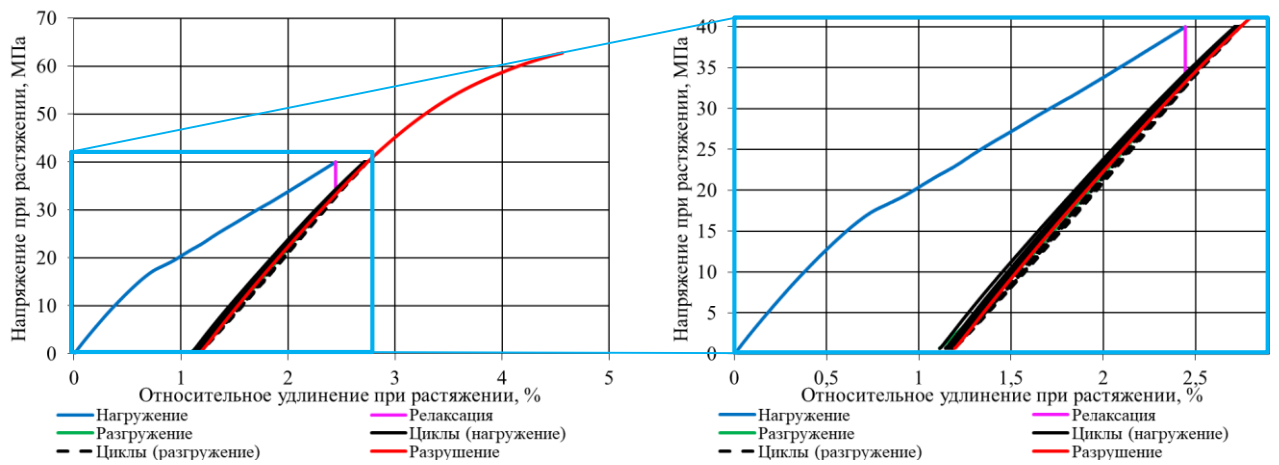


Рисунок В.1 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 400 МДж/м^2 , релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 15 МПа, 39 циклов; б – 25 МПа, 11 циклов; в – 35 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

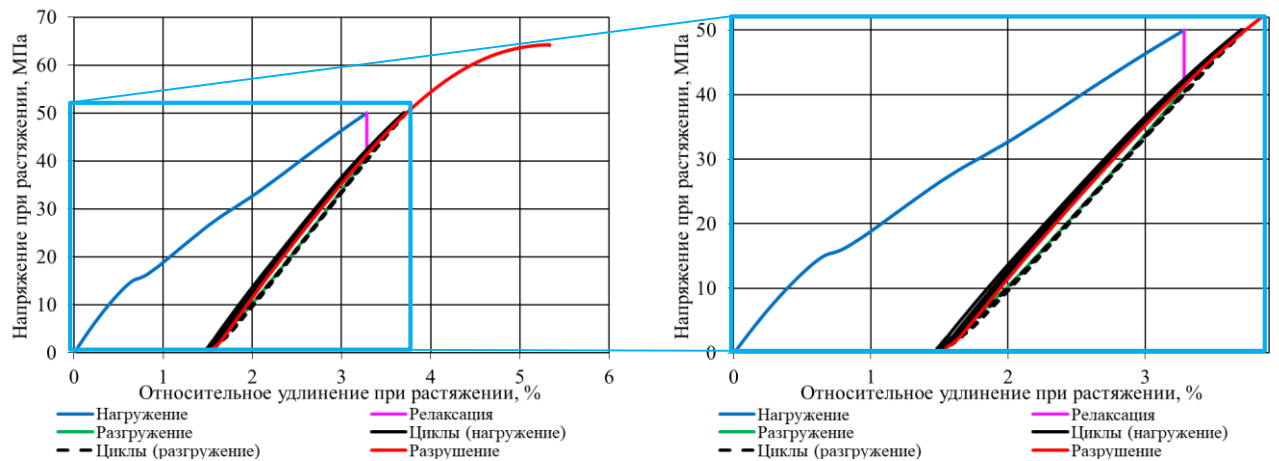
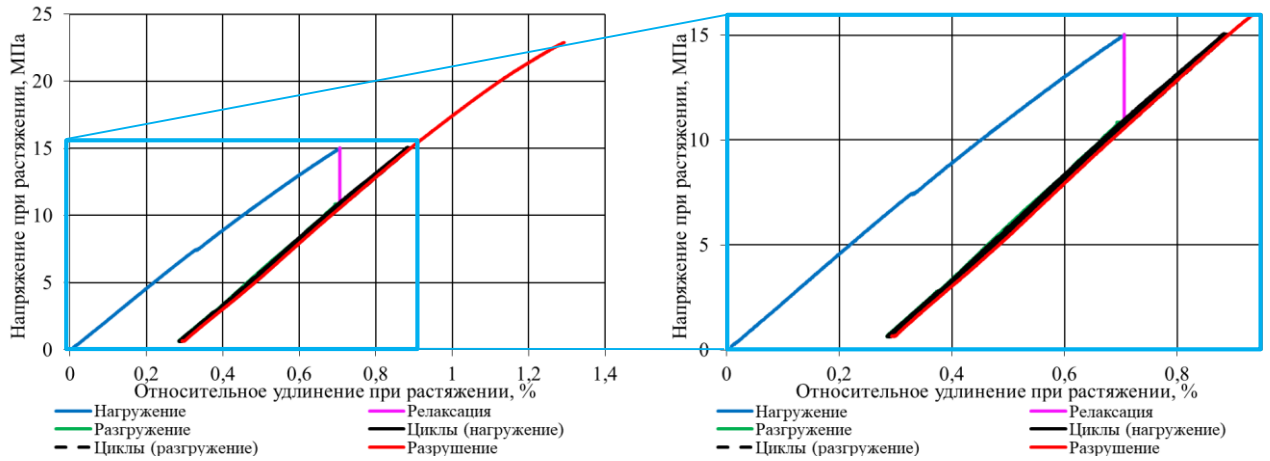
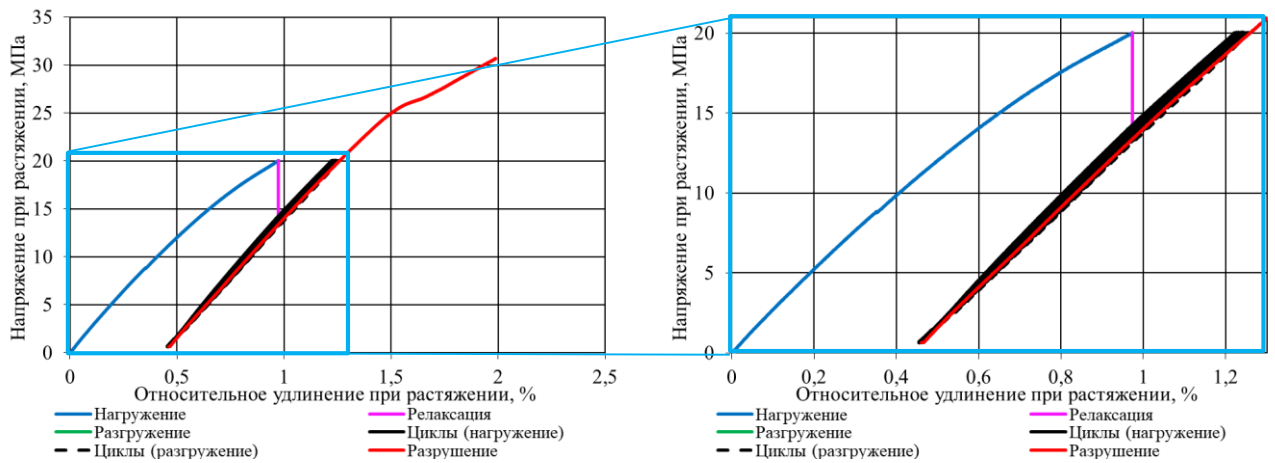


Рисунок В.2 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 400 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении: а – 30 МПа, 15 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

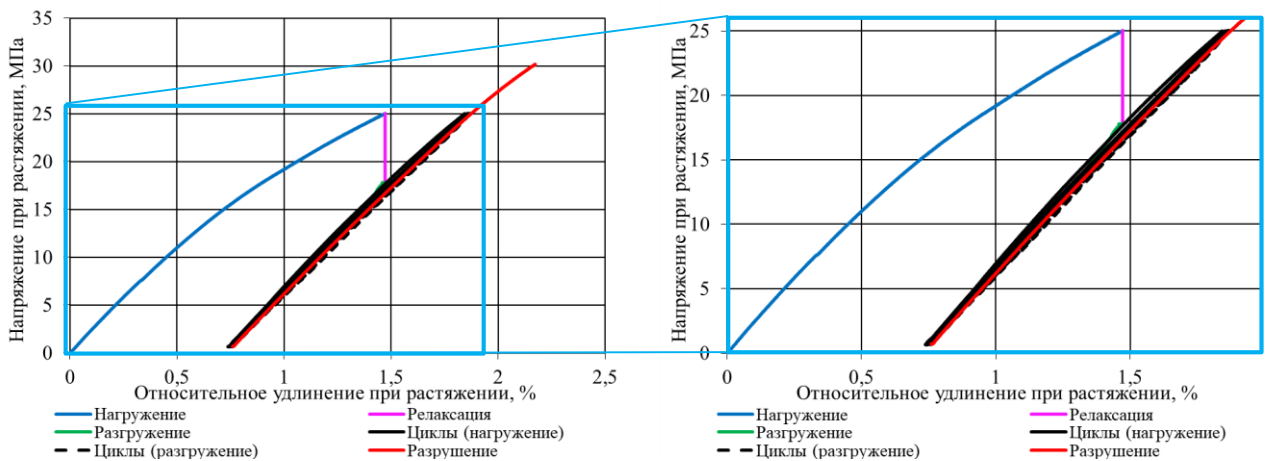
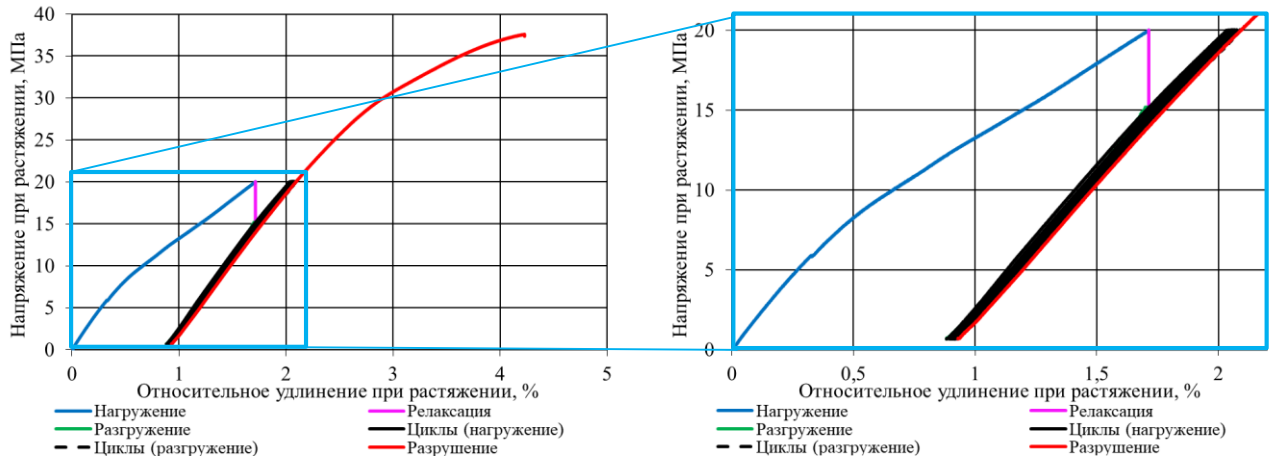
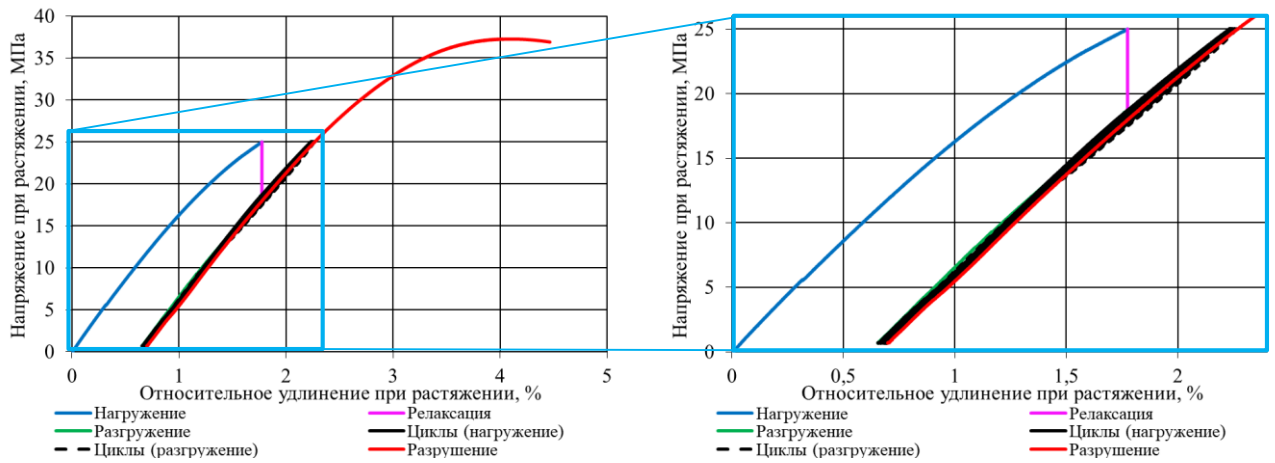


Рисунок В.3 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 400 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении: а – 15 МПа, 25 циклов; б – 20 МПа, 10 циклов; в – 25 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

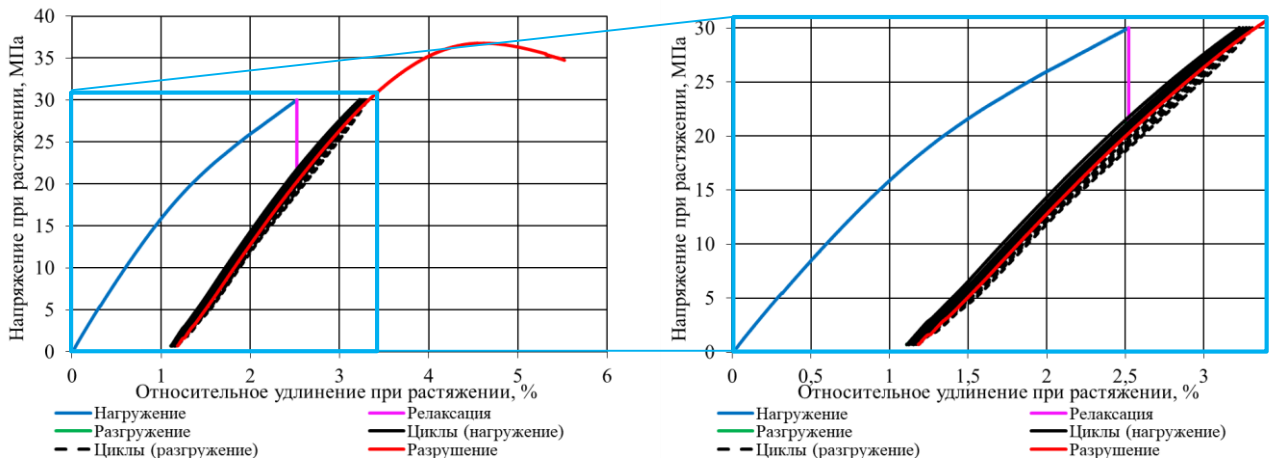
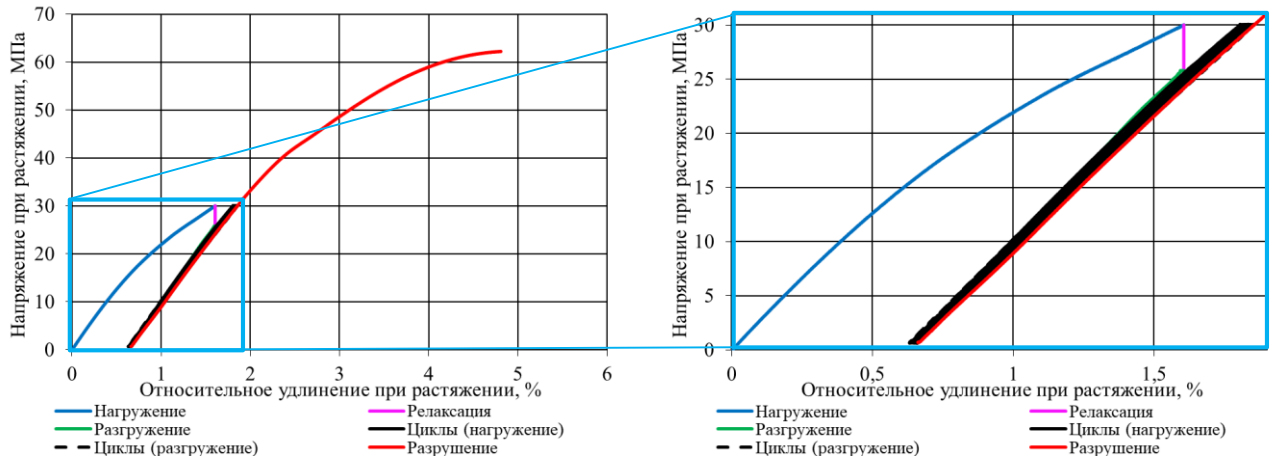
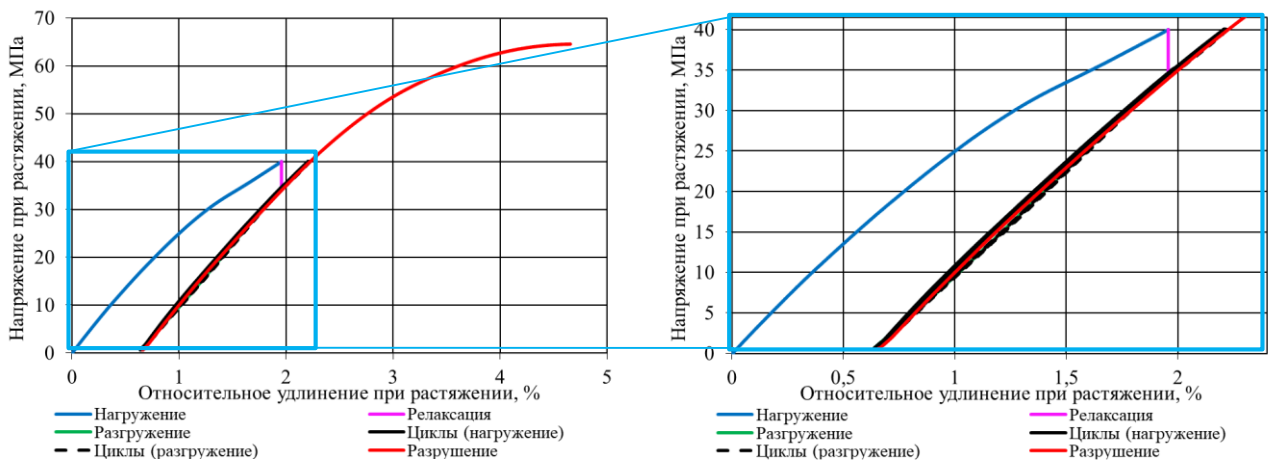


Рисунок В.4 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 800 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
 а – 20 МПа, 14 циклов; б – 25 МПа, 8 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

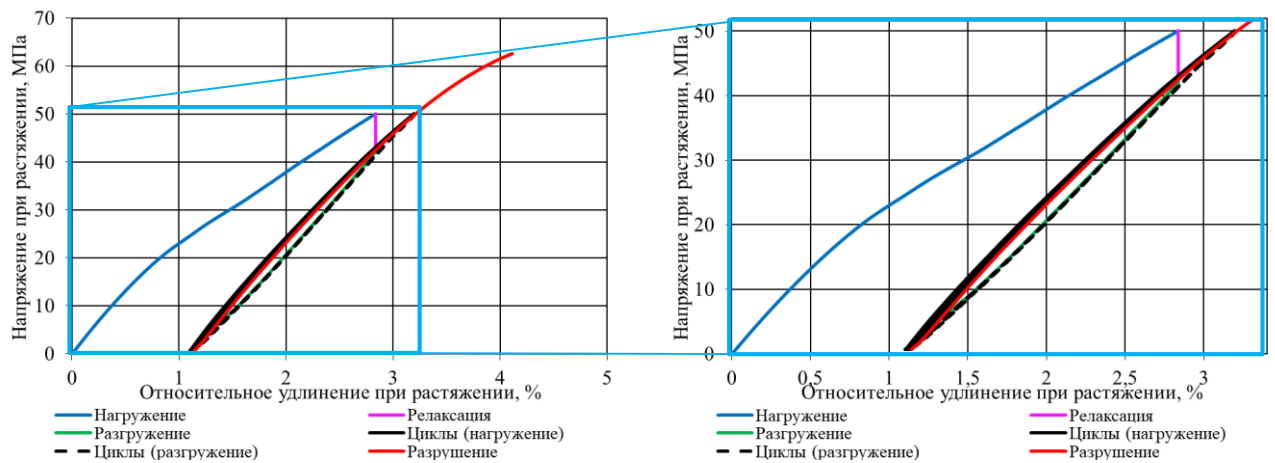
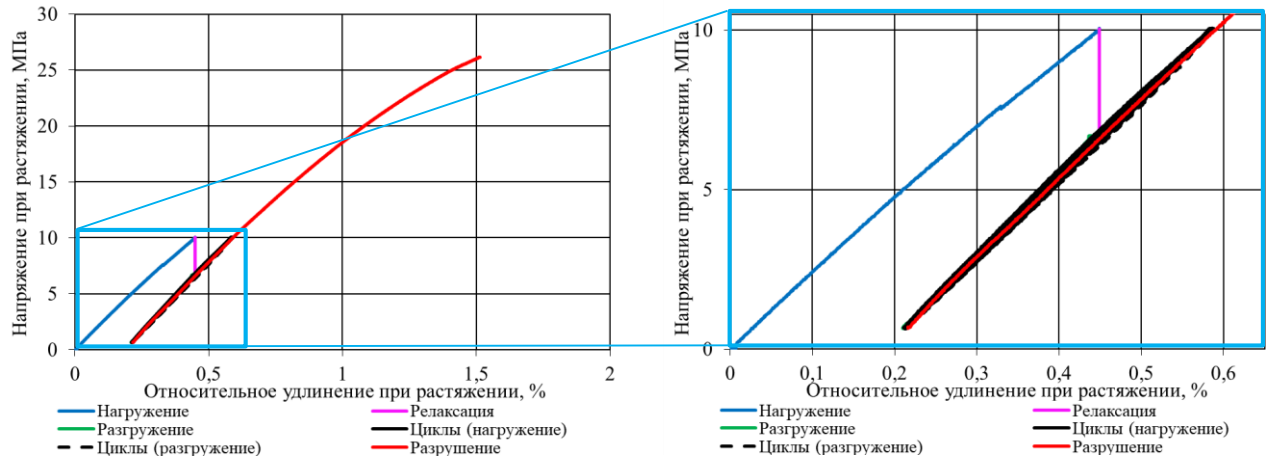
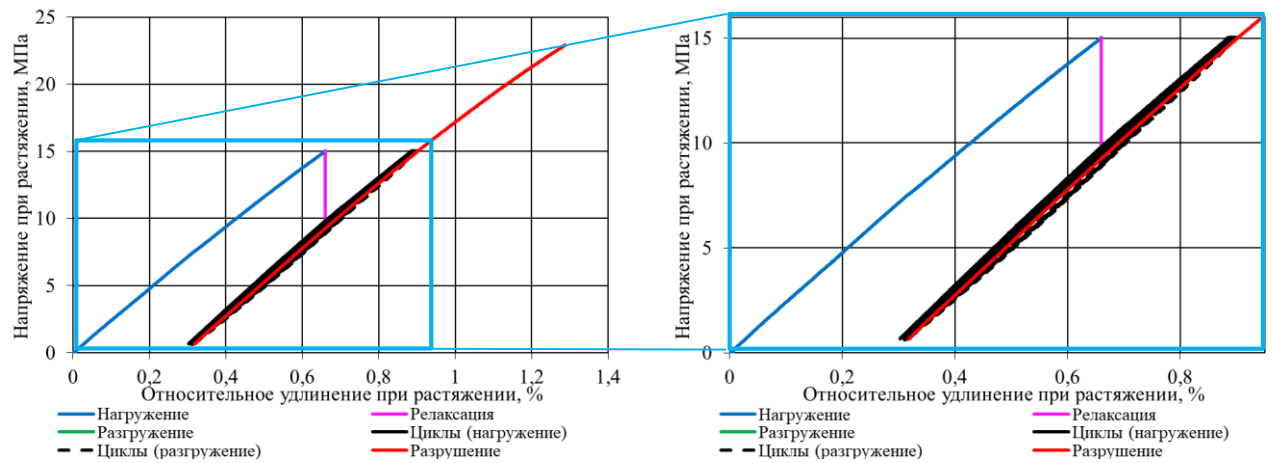


Рисунок В.5 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 800 МДж/м^2 , релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 30 МПа, 18 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

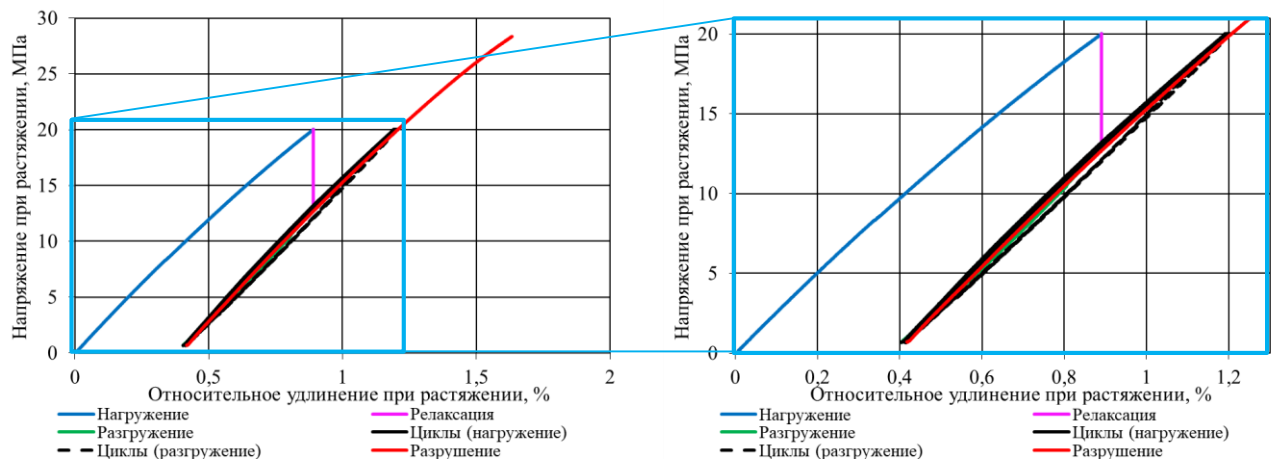
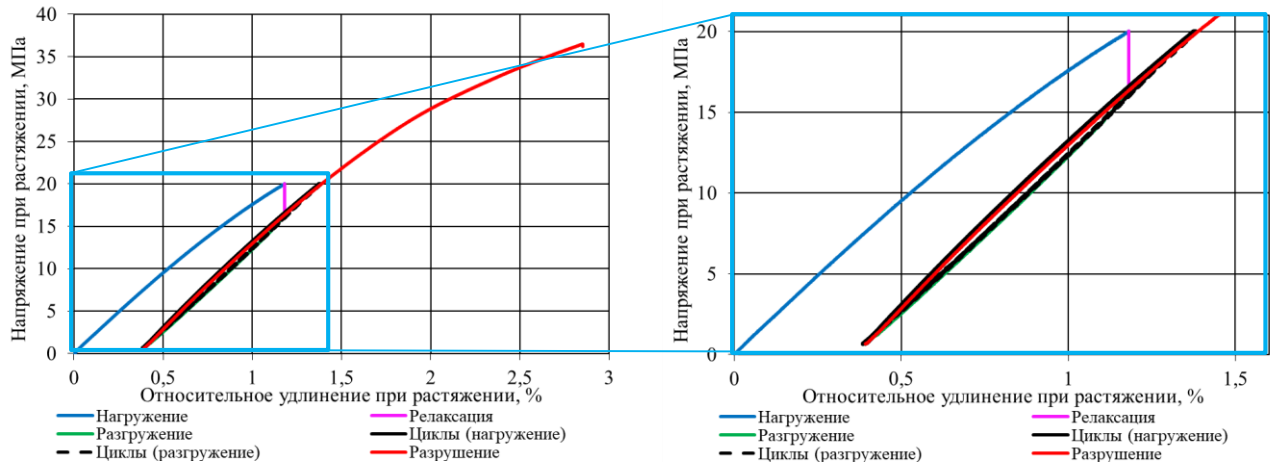
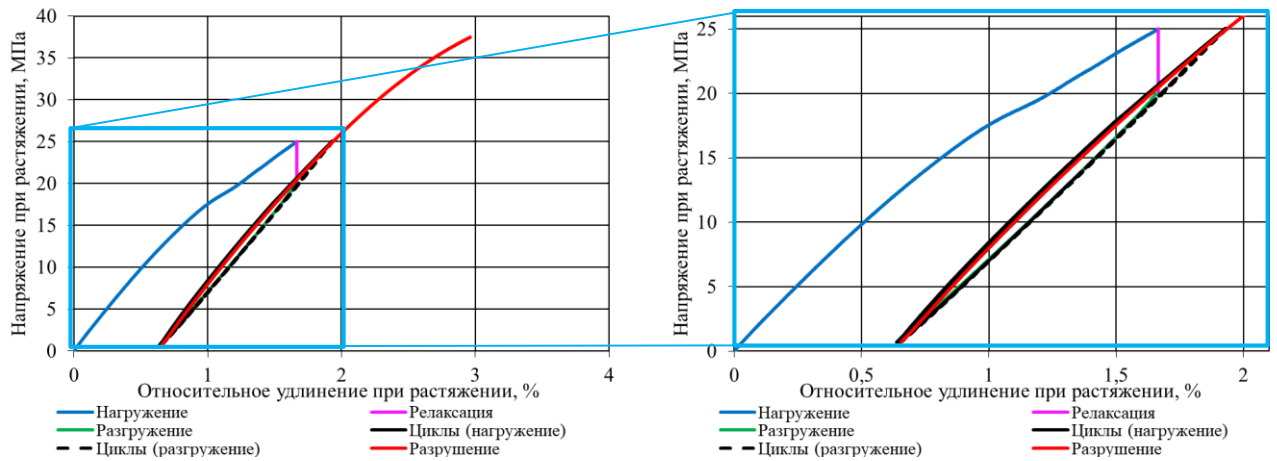


Рисунок В.6 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 800 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 10 МПа, 22 циклов; б – 15 МПа, 9 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

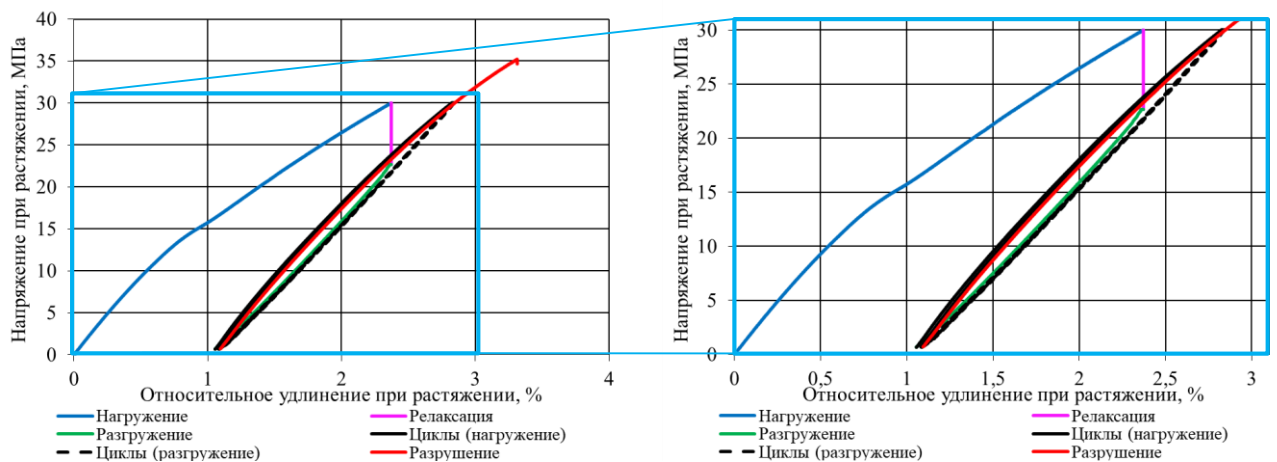
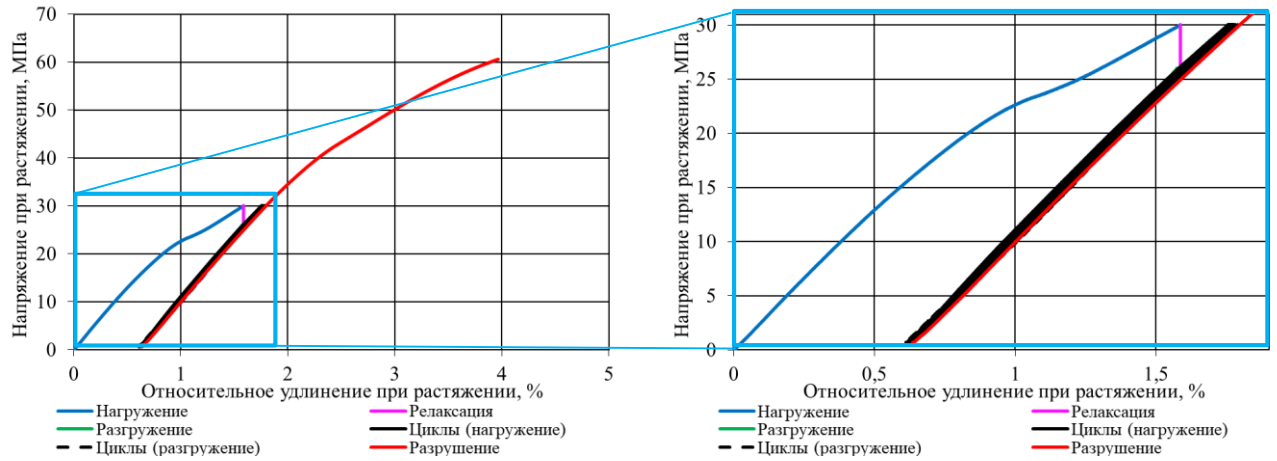
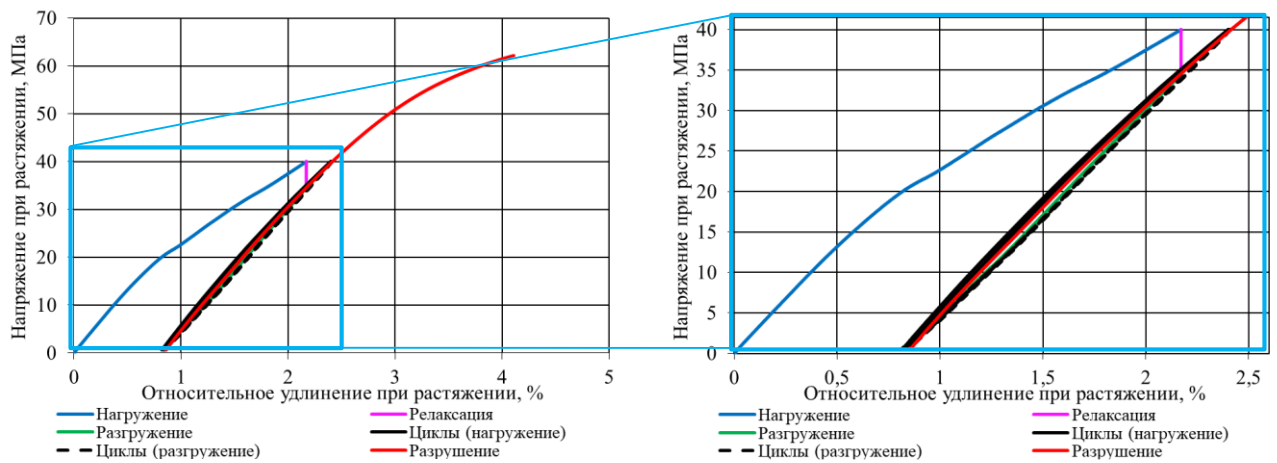


Рисунок В.7 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 1600 МДж/м^2 , релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 20 МПа, 14 циклов; б – 25 МПа, 8 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

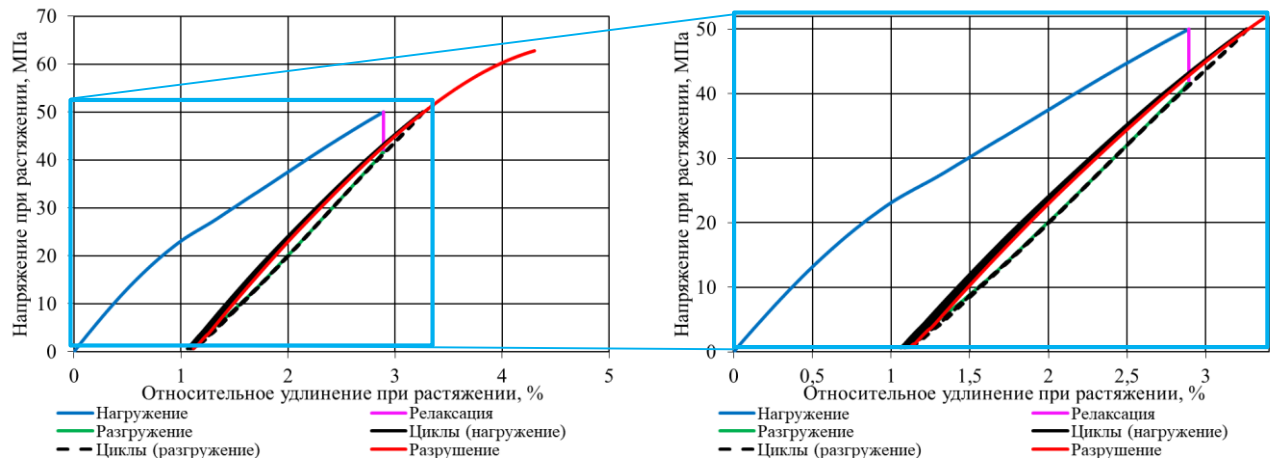
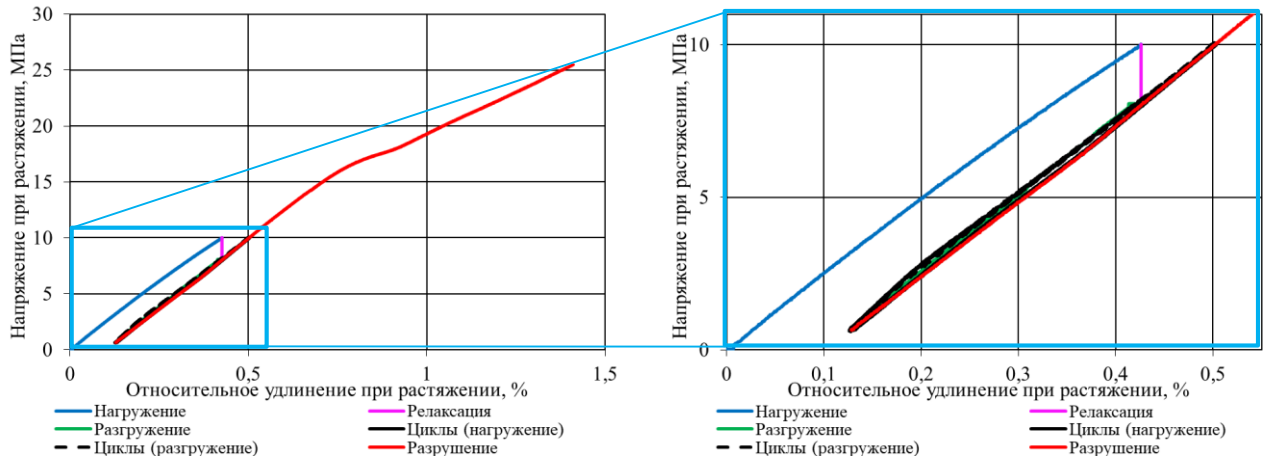
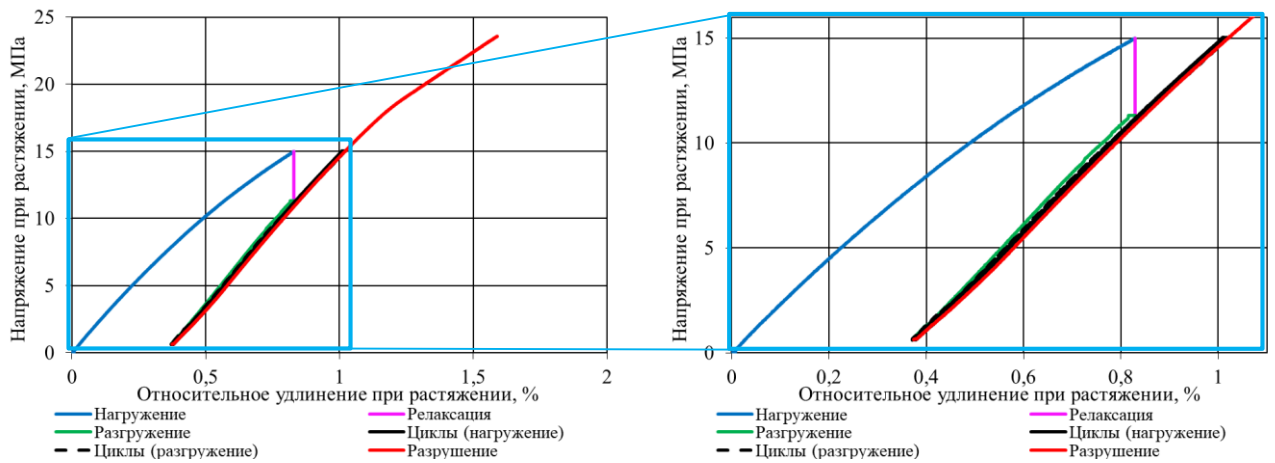


Рисунок В.8 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 1600 МДж/м^2 , релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 30 МПа, 15 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

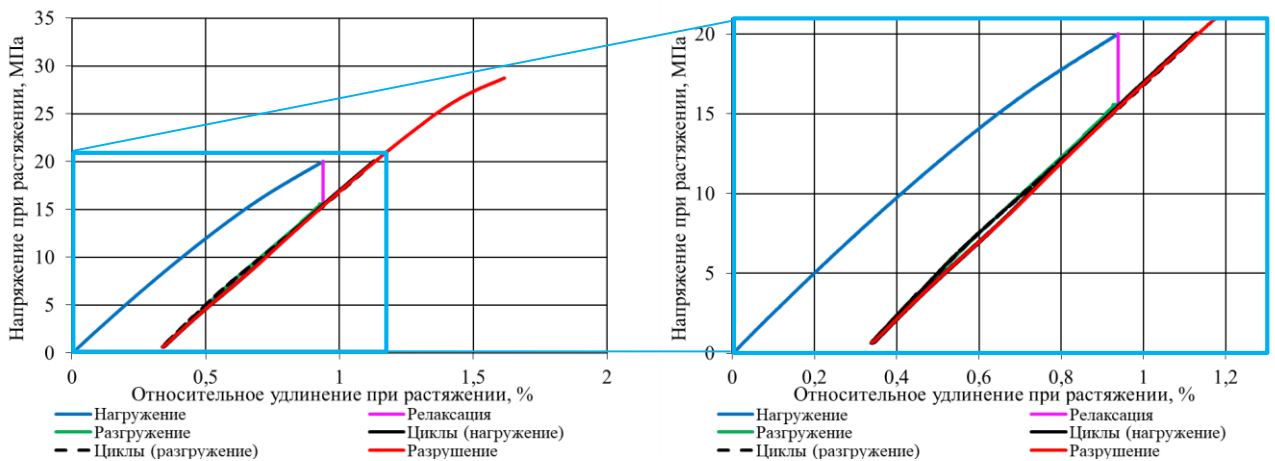
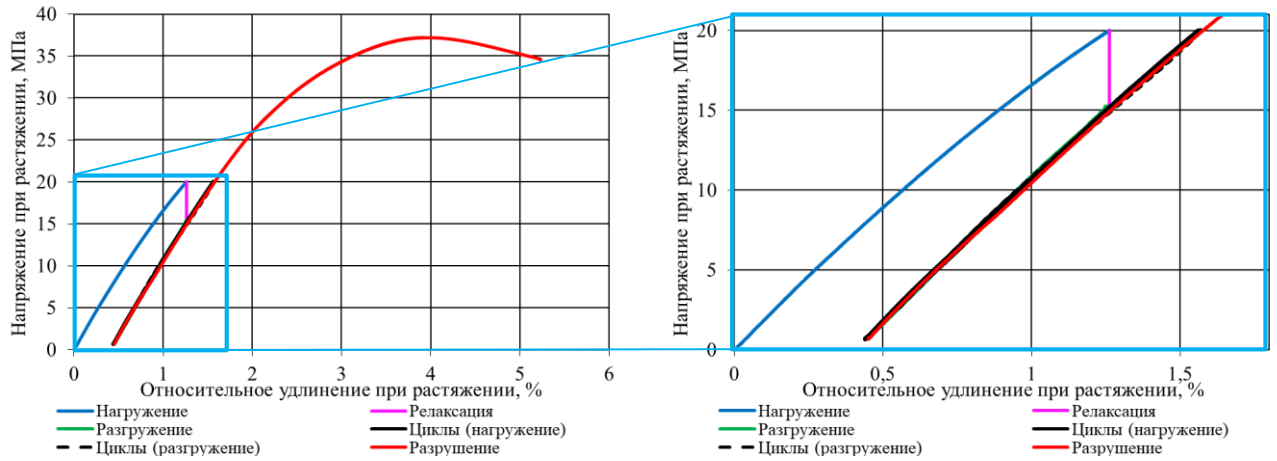
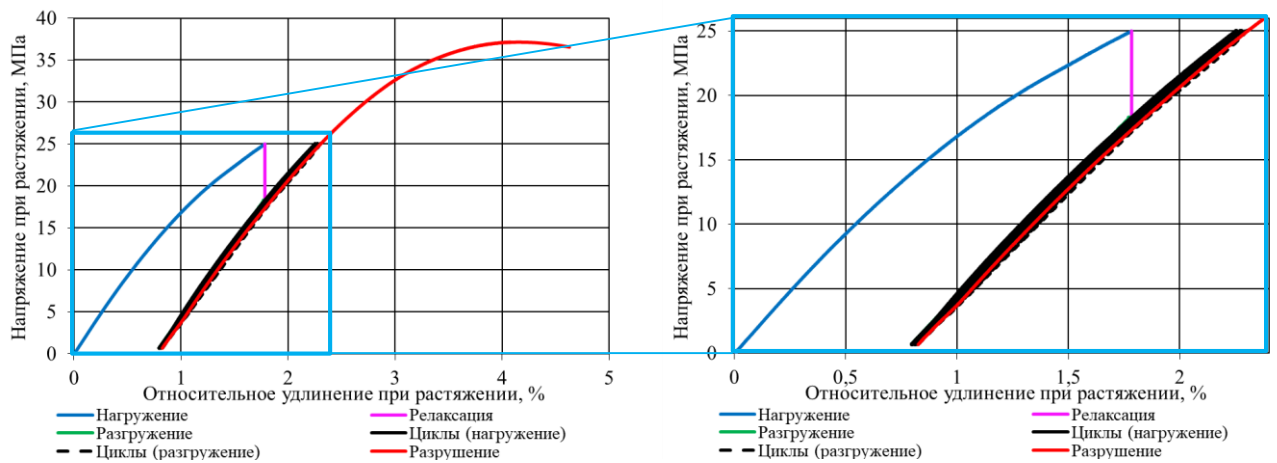


Рисунок В.9 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 1600 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 10 МПа, 28 циклов; б – 15 МПа, 11 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

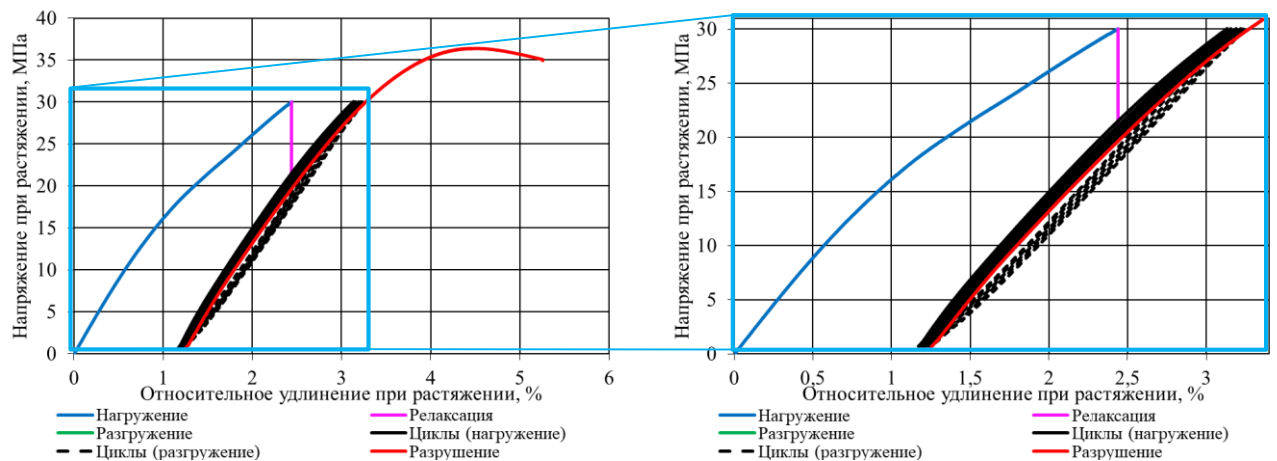
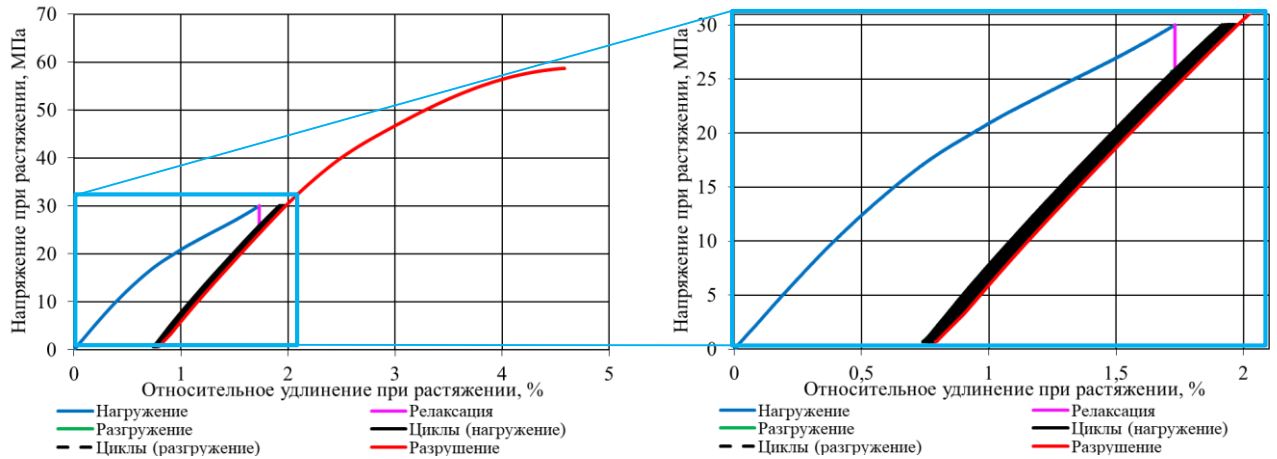
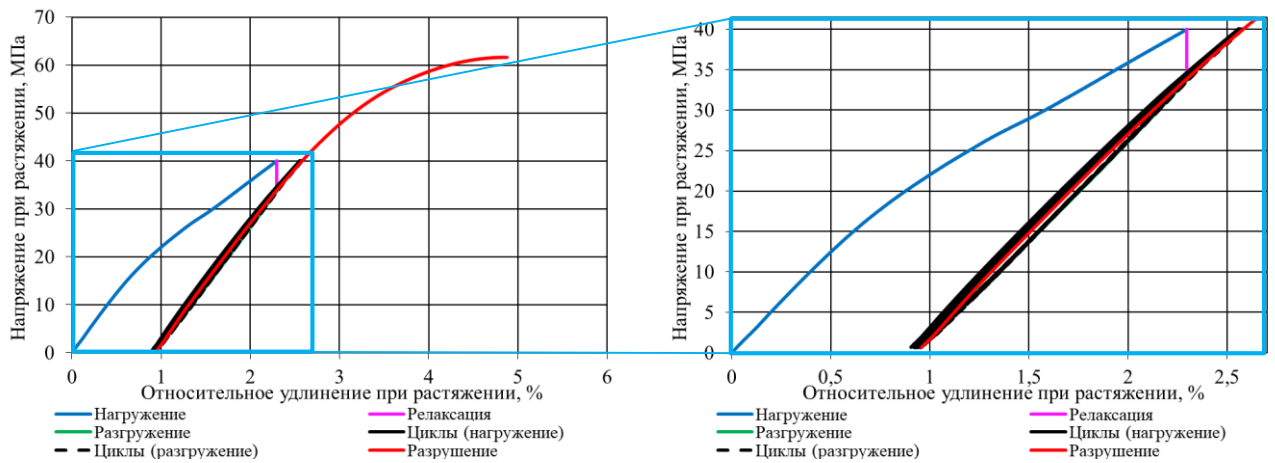


Рисунок В.10 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45М (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 3200 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
 а – 20 МПа, 13 циклов; б – 25 МПа, 8 циклов; в – 30 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

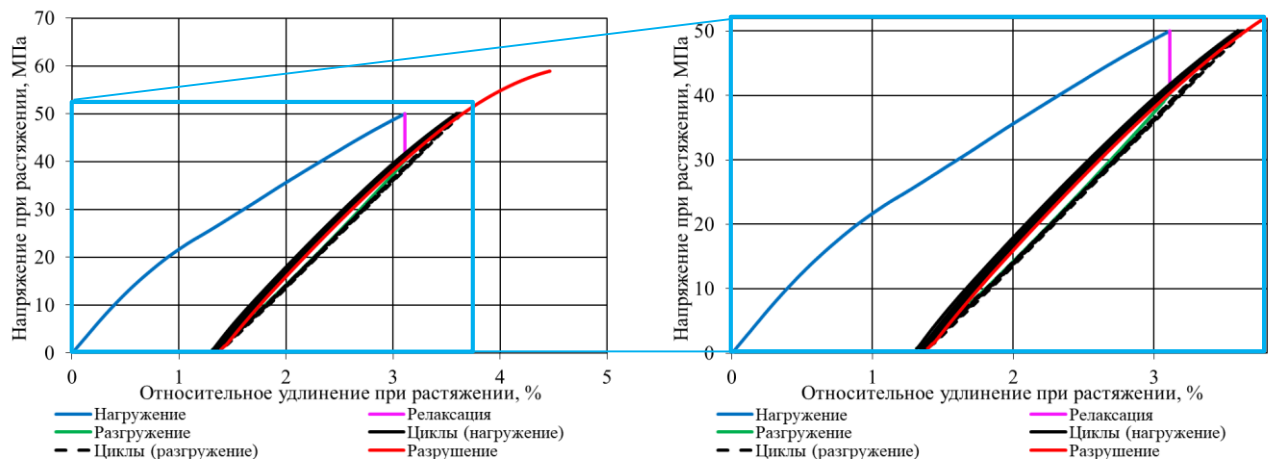
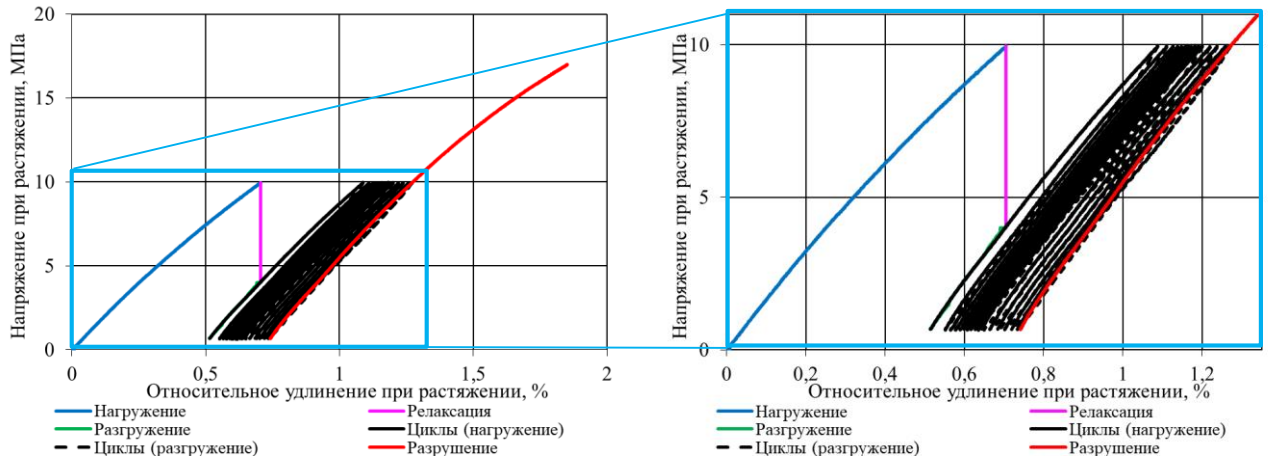
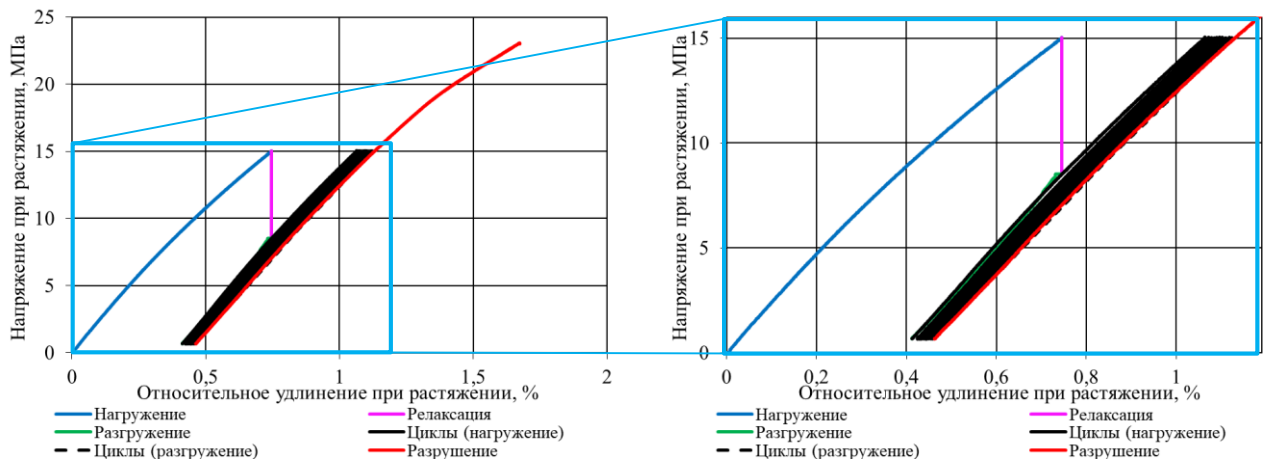


Рисунок В.11 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-1472 (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 3200 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 30 МПа, 15 циклов; б – 40 МПа, 8 циклов; в – 50 МПа, 5 циклов

а)



б)



в)

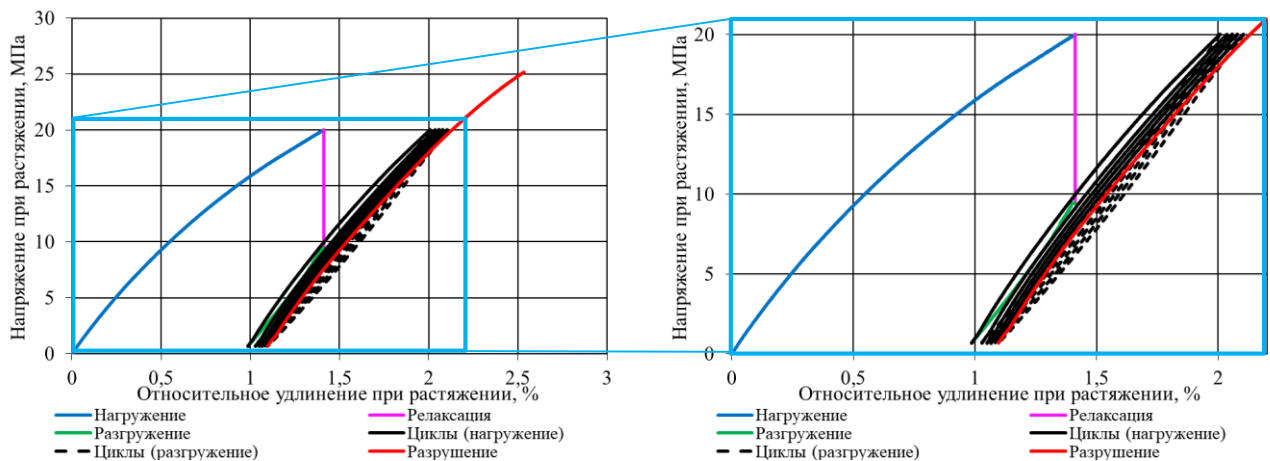


Рисунок В.12 – Кривые деформирования полимера Этал-247/Этал-45TZ₂ (серия «без кондиционирования», контрольная точка – 3200 МДж/м², релаксация в течение 30 минут) при циклическом нагружении:
а – 10 МПа, 27 циклов; б – 15 МПа, 10 циклов; в – 20 МПа, 5 циклов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022612647

**Расчет локальных и интегрального индексов
фрактальности кривых деформирования образцов
полимерных материалов**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П. Огарёва» (RU)*

Авторы: *Низин Дмитрий Рудольфович (RU), Низина Татьяна
Анатольевна (RU), Канаева Надежда Сергеевна (RU)*

Заявка № 2022611934

Дата поступления 15 февраля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 28 февраля 2022 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b80077e14e40f0a94e8bd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.01.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022666240

**Расчет параметров уравнений Больцмана-Вольтерры
для описания процессов релаксации полимерных
материалов**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П. Огарёва» (RU)*

Авторы: *Низин Дмитрий Рудольфович (RU), Низина Татьяна
Анатольевна (RU), Канаева Надежда Сергеевна (RU)*

Заявка № 2022664918

Дата поступления 11 августа 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 26 августа 2022 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



**ЦЕНТР
ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ**

8-800-511-14-13
431451, Республика
Мордовия, Рузаевский м. р-н,
г.п. Рузаевка, г. Рузаевка, ул.
Промышленная, д.5, офис 3
info@scomposites.ru
www.scomposites.ru

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

Управляющей организации

ООО «Центр Полимерных
Композитов»

Р. И. Васькин

20.06.2023 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научных исследований в производственный процесс

Результаты научных исследований, проведенных Канаевой Надеждой Сергеевной (ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», инженер научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз) при выполнении диссертационного исследования на соискание ученой степени кандидата технических наук, приняты к использованию ООО «Центр Полимерных Композитов».

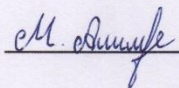
Разработанная методика оценки кинетики накопления повреждений при циклическом деформировании образцов полимерных материалов, основанная на фрактальном анализе временных рядов, может быть использована при прогнозировании поведения и оценке остаточного ресурса изделий и защитных покрытий на основе полимерных связующих, эксплуатируемых в условиях совместного действия механических нагрузок и природных климатических факторов, приводящих к деструкции используемых материалов. Возможность получения дополнительной информации о характере накопления повреждений в структуре полимерных материалов по результатам физико-механических испытаний, фиксируемых с высокой частотой снятия показания, позволяет значительно расширить представления о процессах деформирования полимеров в процессе нагружения. Предложенные в диссертационном исследовании критерии (накопленное число отказов и удельный показатель) позволяют количественно оценить уровень повреждений, соответствующий достижению образцами предельных состояний. Разработанная методика и подходы могут найти применение в вопросах моделирования поведения проектируемых объектов, эксплуатируемых в условиях циклического воздействия механических нагрузок и различных агрессивных факторов.

Применение предложенного в работе подхода позволит оценивать поведение различных видов полимерных материалов при воздействии разнообразных агрессивных факторов, в том числе природных. Использование разработанных в работе математических моделей и методики оценки накопления повреждений при циклическом деформировании

позволит прогнозировать поведение полимерных материалов в соответствующих условиях работы и, тем самым, избежать наступления аварийных ситуаций.

Представитель ООО «ЦПК»:

Главный инженер проекта, к. т. н.



М. Ф. Алимов

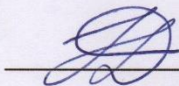
Представители ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»:

Профессор кафедры строительных конструкций, д.т.н.



Т.А. Низина

Старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, к.т.н.



Д.Р. Низин

Инженер научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз



Н.С. Канаева

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

Доктор филологических наук, доцент

А.Ю. Маслова

2023 г.

**СПРАВКА****о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс**

Результаты диссертационной работы Канаевой Надежды Сергеевны на тему «Прогнозирование динамической усталости эпоксидных полимеров с учетом климатического воздействия» используются в учебном процессе института архитектуры и строительства Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» (профиль «Промышленное и гражданское строительство»), магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» (профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений») и специалистов по направлению 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений» (профиль «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений»).

В программах преподавания лекционных, практических и лабораторных занятий по отдельным дисциплинам используются следующие результаты, полученные в диссертационном исследовании:

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований эпоксидных полимерных материалов включены в программы бакалавриата и специалитета – для дисциплины «Конструкции из дерева и пластмасс»;

2. Результаты циклических и релаксационных испытаний эпоксидных полимеров включены в программу магистратуры (профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений») для дисциплины «Фундаментальные основы сопротивления материалов химическим и физическим воздействиям», «Методы оценки и прогнозирования долговечности строительных конструкций, зданий и

сооружений», «Расчет железобетонных конструкций на климатические воздействия»;

3. Методика оценки накопления повреждений при циклическом деформировании образцов полимерных материалов, основанная на использовании методов фрактального анализа временных рядов включена в программы бакалавриата, специалитета и магистратуры для дисциплины «Теория эксперимента».

Заведующий кафедрой
«Строительные конструкции»
академик РААСН, д.т.н., профессор



В.П. Селяев

Председатель учебно-методической
Комиссии института архитектуры и строительства,
к.т.н., доцент



А.В. Дергунова