

В.П. ЯРЦЕВ, О.А. КИСЕЛЁВА

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

УДК 630.381.2(075)
ББК Н30я73
Я924

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Строительные материалы»
Липецкого государственного технического университета
А.Д. Корнеев

Академик РААСН, доктор технических наук,
профессор кафедры «Строительное материаловедение»
Воронежского архитектурно-строительного университета
Е.М. Чернышов

Ярцев, В.П.

Я924 Прогнозирование поведения строительных материалов при неблагоприятных условиях эксплуатации : учебное пособие / В.П. Ярцев, О.А. Киселёва. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 124 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0777-3.

Содержит методы прогноза работоспособности органических материалов в различных условиях эксплуатации.
Предназначено для студентов и магистров, обучающихся по направлению 270100 «Строительство».

УДК 630.381.2(075)

ББК Н30я73

ISBN 978-5-8265-0777-3

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2009

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

В.П. ЯРЦЕВ, О.А. КИСЕЛЁВА

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ УСЛОВИЯХ
ЭКСПЛУАТАЦИИ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов РФ
по образованию в области строительства в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство»*



Тамбов

◆ Издательство ТГТУ ◆

2009

Учебное издание

ЯРЦЕВ Виктор Петрович,
КИСЕЛЁВА Олеся Анатольевна

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ УСЛОВИЯХ
ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Учебное пособие

Редактор Ю.В. Ш и м а н о в а
Инженер по компьютерному макетированию М.А. Филатова

Подписано в печать 17.03.2009.
Формат 60 × 84/16. 7,21 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 64.

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при проектировании строительных изделий и конструкций используется эмпирический метод предельных состояний. Однако для большинства строительных материалов и особенно на органической основе резко проявляется температурно-временная зависимость прочности, предела текучести, деформативности. В связи с этим прогнозирование основных параметров работоспособности строительных материалов – долговечности, длительной прочности (длительного предела текучести) и термостойкости (теплостойкости) целесообразно проводить с позиции кинетической (термофлуктуационной) концепции разрушения и деформирования твёрдого тела.

Эта концепция рассматривает тепловое движение атомов как решающий фактор процесса механического разрушения и деформирования, а роль нагрузки заключается в уменьшении энергии химических и межмолекулярных связей, определяющих целостность и сохранность формы тела. Кинетическая концепция позволяет также учитывать кроме температуры и нагрузки внешние воздействия (термо- и фотостарение, климатические факторы, жидкие и газообразные агрессивные среды, радиацию), которые воздействуют на объекты в процессе эксплуатации.

Работоспособность деревянных конструкций зависит от надёжности проектирования, корректного учёта внешних воздействий и правильной защиты от них. Литературы по данному вопросу недостаточно, поэтому авторами предпринята попытка обобщения и систематизации длительных испытаний органических строительных материалов и изделий в условиях внешних агрессивных воздействий. Данный материал будет полезен при проектировании строительных изделий и конструкций, а также в процессе их эксплуатации.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЗДЕЙСТВИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К ИЗМЕНЕНИЯМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Для большинства строительных материалов характерна неоднородность распределения компонентов по объёму, что осложняет изучение их механических характеристик.

В настоящее время при проектировании строительных конструкций используется эмпирический метод предельных состояний. Однако в процессе эксплуатации они работают во времени под действием длительных нагрузок и температур, влияние которых можно учесть с помощью термофлуктуационной концепции разрушения и деформирования твёрдых тел. Развитие этой концепции обязано в первую очередь фундаментальным работам школы С.Н. Журкова. Она рассматривает тепловое движение атомов как решающий фактор процесса механического разрушения, а роль нагрузки заключается в уменьшении энергии связей.

Рассмотрим основные виды воздействий на твёрдое тело.

1. *Нагрузка.* Она придаёт направленность процессу разрушения или деформирования и мешает рекомбинации связей.

2. *Наличие технологических дефектов и концентраторов напряжений.* Их присутствие приводит к резкому увеличению локальных напряжений и перегрузке связей.

3. *Повышенная температура.* Ускоряет процесс разрушения или деформирования за счёт увеличения количества тепловых флуктуаций и других кинетических единиц.

Кроме того, механическое поведение твёрдых тел осложняется физико-химическим воздействием окружающей среды. Окружающая среда, в условиях которой эксплуатируются строительные изделия и конструкции, может иметь различную природу и состав. Это может быть атмосфера (газ, вода), почва; кислоты, щёлочи, соли и их растворы; минеральные и органические вещества в жидком и твёрдом состояниях; а также различные комбинации указанных сред и их сочетания с электрическим током, световыми и радиоактивными излучениями.

Приведём классификацию воздействий окружающей среды.

1. *Жидкие активные среды.* Они могут быть неагрессивными (модификаторы способствуют улучшению физико-механических свойств материала), малоагрессивными, при которых тот или иной материал сохраняется столетиями или даже тысячелетиями, или столь агрессивным, что конструкции разрушаются через несколько лет и даже месяцев. Бурное развитие промышленности привело в текущем веке к значительному изменению общей экологической обстановки вследствие загрязнения земной коры, воздушного и водного бассейнов агрессивными продуктами и отходами, вызывающими коррозию строительных конструкций. Так, по сообщению общества охраны окружающей среды Греции, за последние 25 лет мрамор Парфенона пострадал больше, чем за все 2500 лет своего существования. Обстановка усугубляется и прогрессирующей в последние десятилетия химизацией технологических процессов. Установлено, что разрушающему воздействию атмосферных и производственных агрессивных сред подвергаются от 15 до 75 % строительных конструкций зданий и сооружений. В развитых странах мира коррозия отнимает около 10 % их национально-го дохода. Только стали от коррозии в мире ежегодно теряется более 100 млн. т [1]. Подробнее данный вопрос изложен в главе 3.

2. *Старение*. Различают следующие виды старения: фото- (под действием УФ-облучения и солнечного света), тепло- (под действием повышенных температур) и механохимическое старение. Данные факторы являются наиболее распространёнными, под их воздействием происходит изменение структуры материалов, приводящее чаще всего к ухудшению их физико-механических характеристик. Исключение составляет древесина. Более подробно данный вопрос изложен в 4 главе.

3. *Атмосферные воздействия*: колебание температуры и влажности, многократное замораживание-оттаивание. Данные воздействия могут приводить к возникновению концентраторов напряжений (переход воды в твёрдое состояние) и нарушению связей, при этом сами материалы работают в более жёстком режиме. Подробнее данный вопрос рассмотрен в 5 главе.

4. *Природные катаклизмы*: цунами, ураганы, землетрясения, оползни, селевые потоки и т.д. Данные факторы чаще всего приводят к разрушению конструкций.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЛИ ИХ ДЕСТРУКЦИЯ

Реакциями деструкции называются такие, которые протекают с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции полимеров: радикальный, ионный и ионно-радикальный.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую и химическую деструкцию. *Физическая деструкция* подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкцию под влиянием ионизирующего излучения. *Химическая деструкция* протекает под действием различных химических агентов. Её наиболее важными видами являются: окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолит. Деструкция, в результате которой происходит отщепление мономера, называется *деполимеризацией* [2].

При нагревании полимеры подвергаются разнообразным химическим и физическим превращениям, сопровождающимся образованием газообразных и жидких продуктов, изменением окраски и т.д. Устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах определяет его термостойкость (термостабильность, термоустойчивость). Химические реакции полимеров при повышенных температурах можно разделить на две основные группы: реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы (собственно реакции деструкции), и реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекулы.

В первом случае при нагревании полимера вследствие флуктуации тепловой энергии в некоторых местах системы энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, и связь разрывается. Одной из наиболее устойчивых к термическим воздействиям является углерод-углеродная связь. Эта связь особенно устойчива в алмазе. Наличие атомов водорода в молекуле полимера сильно понижает энергию связи C–C, поэтому, например, высокомолекулярные углеводороды и некоторые их производные обладают сравнительно невысокой термостойкостью.

Разрыв химических связей между атомами углерода может происходить по двум механизмам [2]:

1. С внутримолекулярной миграцией атомов водорода, в результате которой образуются два осколка цепи; один с насыщенным концевым звеном, а другой с ненасыщенным. Эти так называемые случайные разрывы химических связей характерны, например, для полиэтилена.

2. С разрывом цепи не в случайных местах, а у концов макромолекулы, в результате которого образуются мономеры или продукты, близкие к ним по молекулярному весу. Такая деструкция характерна для полиеновых соединений, полистирола, полиметилметакрилата и др.

У разветвлённых полимеров связи C–C между боковыми цепями и главной цепью менее прочны, чем связи C–C в главной цепи. Поэтому разветвлённые полимеры всегда менее термостойки, чем неразветвлённые. Приведём показатели термостойкости, °C: полипропиленоксид атактический – 295, полипропиленоксид изотактический – 312, полиэтиленоксид – 345, полипропилен – 387, полиэтилен – 404 [2].

Во втором случае многие полимеры при повышенной температуре претерпевают значительные химические и физические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в цепи. При нагревании таких полимеров происходит отщепление боковых заместителей, приводящее к образованию более термостойких продуктов. В некоторых случаях продукты термической обработки теряют растворимость. Так, например, при нагревании полимерных хлорпроизводных углеводородов (поливинилхлорид, перхлорвиниловая смола, поливинилиденхлорид) до температур, не превышающих 130 °C, происходит отщепление хлористого водорода. При этом полимер постепенно теряет растворимость. При нагревании этих продуктов в течение нескольких часов при 170 °C получают почти полностью нерастворимые продукты вследствие образования сетчатой структуры.

При нагревании нитрильных производных протекают реакции совершенно иного типа. Так, при нагревании полиакрилонитрила на воздухе до температуры не выше 200 °C заметных изменений не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры происходит постепенное изменение окраски полимера (от жёлтой, красной, коричневой до чёрной), выделение небольших количеств NH₃ (до 210 °C) и HCN (при более высоких температурах) и уменьшение растворимости материала в диметилформамиде. Кроме того, при повышенных температурах, нитрильные группы полиакрилонитрила могут реагировать между собой внутримолекулярно с образованием циклов или межмолекулярно с образованием сетчатых структур.

Механическая деструкция – это реакция разрыва цепи, протекающая под влиянием различных механических воздействий, которым подвергается полимер при его переработке (измельчение, вальцевание, смешение, продавливание вязких растворов или расплавов полимеров через капиллярные отверстия и др.) и при эксплуатации изделий [2].

Фотохимической деструкцией называется процесс деструкции, происходящий под действием световой энергии. Степень фотохимической деструкции зависит от длины волны ультрафиолетового света (энергии квантов), интенсивности облучения, условий опыта и строения исследуемого полимера. При облучении некоторых полимеров

ультрафиолетовым светом (при повышенных температурах) происходит деполимеризация с выделением мономера. Этот процесс получил название фотоллиза. В зависимости от поведения полимеров при облучении их можно разделить на две группы [2]:

1. Полимеры, разрушающиеся под действием γ -излучения и рентгеновских лучей в твёрдом состоянии и в растворах любых концентраций (например, полиметакриловая кислота, винилиденхлорид).

2. Полимеры, разрушающиеся только в разбавленных растворах (концентрации порядка десятых долей процента); при действии ионизирующих излучений на эти же полимеры в твёрдом состоянии и в концентрированных растворах протекают реакции сшивания (полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, полиакриламид, поливинилпирролидон).

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов, таких как вода, кислоты, амины, спирты или кислород. *Окислительная деструкция* полимеров – это деструкция под действием кислорода воздуха и других окислителей. Из карбоцепных высокомолекулярных соединений окисляются ненасыщенные углеводороды, например натуральный и бутадиеновый каучуки. Окислительная деструкция протекает более интенсивно на свету и при нагревании. Поэтому окислительной деструкции подвержены главным образом полиены линейного строения. Разветвлённые полиены, полученные в результате присоединения диенов в положении 1, 2, при окислении не разрушаются, а образуют пространственную структуру. Энергичным окисляющим агентом является озон. При действии на натуральный каучук озона (на свету) происходит его сильная деструкция, что следует учитывать при эксплуатации изделий из натурального каучука [2].

Карбоцепные насыщенные полимерные соединения (полиэтилен, полиизобутилен, полистирол) более устойчивы к окислению. Так, при комнатной температуре эти полимеры практически не окисляются кислородом воздуха; они могут разрушаться только при нагревании. При введении в полимер хлора и фтора в качестве заместителей стойкость соединения к окислению повышается. Наиболее устойчив к действию окислителей политетрафторэтилен.

Гетероцепные соединения под влиянием окислителей также разрушаются. В наибольшей степени подвержены окислительной деструкции соединения, имеющие ацетальные связи, например целлюлоза, которая разрушается даже под действием кислорода воздуха.

Гидролиз – это деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связи. Из гетероцепных полимеров наиболее чувствительны к гидролизу соединения, которые содержат ацетальные, амидные и эфирные связи. Следовательно, легче всего гидролизуются целлюлоза и её производные (ацетальная связь) и белки (амидная связь). Целлюлоза (в отсутствие кислорода) практически не гидролизует щёлочью, тогда как разбавленные кислоты довольно агрессивны по отношению к ацетальной связи. Наиболее сильными гидролизующими агентами являются серная, хлористоводородная, фтористоводородная кислоты, которые омыляют целлюлозу до глюкозы [2].

Ацидолиз – это деструкция под действием карбоновых кислот, протекающая с образованием более низкомолекулярных продуктов. В результате ацидолиза получают продукты, близкие по молекулярным весам. *Аминолиз* – это деструкция, протекающая под действием аминов [2].

Реакциями сшивания (структурирования) называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого строения. Реакции могут протекать в процессе синтеза полимеров, а также при переработке уже полученных линейных полимеров. При синтезе полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом получают нерастворимые и неплавкие продукты, которые трудно извлечь из реактора. Поэтому при полимеризации и поликонденсации обычно получают полимеры линейного или разветвлённого строения. При изготовлении из таких полимеров изделий часто специально проводят реакции сшивания. В резиновой промышленности эти реакции называются вулканизацией, в промышленности пластических масс – отверждением. Такие реакции могут протекать при нагревании или при действии ионизирующих излучений.

Радиационное сшивание полиэтилена и других полимеров позволяет получать материалы с повышенной термостойкостью, нерастворимые в органических растворителях и обладающие рядом других ценных свойств. С повышением температуры скорость большинства известных реакций сшивания резко увеличивается [2].

Отверждение пластических масс. В промышленности пластических масс для получения твёрдых изделий (т.е. с частой пространственной сеткой) отверждают главным образом продукты поликонденсации линейного строения невысокого молекулярного веса. Такие продукты при повышенных температурах представляют собой жидкости, переходящие при охлаждении в хрупкий твёрдый материал. Полученный материал измельчается в так называемый прессовочный порошок и загружается в форму. При нагревании этого порошка протекают реакции сшивания, в результате которых образуется твёрдый неплавкий и нерастворимый продукт. Так, феноло-формальдегидные полимеры при нагревании легко переходят из резольной формы в резитолы – эластичные продукты с редкой пространственной сеткой, которые при дальнейшем нагревании превращаются в резиты – твёрдые продукты с частой сеткой.

В последнее время для отверждения широко используются реакции полимеризации. Например, можно проводить полимеризацию мономера в присутствии низкомолекулярных ненасыщенных полиэфиров. При этом растущие макрорадикалы взаимодействуют с двойными связями полиэфира, в результате образуются полимеры сетчатого строения [2].

Большинство полимеров перерабатываются с добавкой стабилизаторов, которые в условиях переработки материалов и эксплуатации полимерных изделий из них предотвращают старение, т.е. изменение физико-химических свойств. Стабилизация в широком смысле слова заключается в сохранении исходных свойств полимеров при самых различных воздействиях. Вследствие многообразия химических процессов, протекающих при разрушении полимеров, стабилизация всех полимеров не может быть осуществлена единым приёмом. Для каждого полимера должны применяться свои специфические стабилизаторы. Но, поскольку все реакции распада являются цепными реакциями, для их замедления могут быть использованы три метода [2]:

1. Подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термо- и термоокислительного распада.

2. Создание условий, при которых образующиеся при распаде вещества препятствуют более глубокому разложению полимера.

3. Создание условий, при которых распад протекает обратимо.

На практике в большинстве случаев используется первый метод [2].

2. ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ РАБОТОСПОСОБНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В ранних работах [3, 4, 5] проблема долговечности (основного параметра работоспособности твёрдых тел) рассматривалась на основе представлений классической механики о пластических деформациях. При этом разрушение твёрдого тела считалось критическим событием, наступающим, когда действующие в материале напряжения достигают некоторой предельной величины.

Впоследствии долговечность стали рассматривать как часть общей теории надёжности, и расчёты её проводились с использованием математического аппарата теории вероятностей, а также теории множеств. Сложность этого подхода заключается в ограниченных возможностях получения достаточного статистического материала [5].

Дальнейший путь к построению теории долговечности связан с изучением физико-химических свойств и параметров объектов, процессов, происходящих в них, физической природы и механизма разрушения. При этом используются уравнения, отражающие физические закономерности. Согласно кинетической концепции прочности разрушение твёрдого тела рассматривается не как критическое событие, а как постепенный кинетический, термоактивационный процесс, развивающийся в механически напряжённом теле во времени с момента приложения к нему нагрузки, в том числе меньше критической [6, 7, 8].

2.1. ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Развитие кинетической концепции обязано в первую очередь фундаментальным работам школы С.Н. Журкова. В отличие от механических представлений, учитывающих лишь конкуренцию между приложенной силой и силами межатомных связей, она рассматривает тепловое движение атомов как решающий фактор процесса механического разрушения [9]. Вначале был установлен универсальный характер временной зависимости прочности (рис. 2.1).

$$\sigma = \beta \lg\left(\frac{a}{\tau}\right); \tau = a \exp(-\beta\sigma), \quad (2.1)$$

где a и β – постоянные коэффициенты, определяющие зависимость долговечности от напряжения при постоянной температуре испытания.

Его суть состоит в том, что для разрушения материала необходимо время, в течение которого в нагруженном теле протекают процессы, приводящие к его разделению на части.

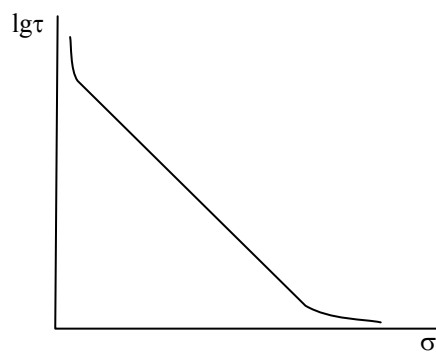


Рис. 2.1. Схематический вид силовой зависимости долговечности в широком диапазоне изменения напряжения (температура постоянная)

Зависимость $\lg\tau$ – σ не может оставаться линейной в области малых значений напряжений (при $\sigma \rightarrow 0$), так как это означало бы, что распад тела на части происходит самопроизвольно в отсутствие внешнего напряжения. Вследствие ограниченности скорости распространения упругих волн в твёрдых телах отклонение от закономерности можно ожидать и в области больших напряжений (очевидно, на графике в области высоких напряжений должен появиться излом). Кроме того, зависимости $\lg\tau$ – σ , полученные при испытаниях в воздухе и в вакууме с достаточной точностью, совпадают. Это свидетельствует о том, что временная зависимость прочности отражает сущность процесса разрушения «в чистом виде», а не побочные явления, связанные с действием окружающей среды [7].

Экспериментально изучив и роль температуры, т.е. её влияние на константы a и β , С.Н. Журков пришёл к носящей его имя формуле для долговечности τ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (2.2)$$

где τ – долговечность, с; τ_0 – период колебания атомов в твёрдом теле, с; U_0 – эффективная энергия активации разрушения, кДж/моль; γ – структурно-чувствительная константа, кДж/(моль·МПа); R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); σ – напряжение, МПа; T – температура, К [9, 10].

Такая формула ранее была получена и другими авторами, но не был вскрыт физический смысл её констант и не дана трактовка механизма разрушения.

Структура формулы говорит о том, что вклад нагрузки в разрушение связей отражается величиной $\gamma\sigma$ (работа механического поля), а остальную часть работы производит тепловое движение, доля которого равна $U = U_0 - \gamma\sigma$. Фундаментальную трактовку получили две константы τ_0 и U_0 . Оказалось, что для различных тел $\tau_0 = 10^{-12} \dots 10^{-13}$ с, что близко к периоду колебания атомов. U_0 совпадает с энергией их испарения (или сублимации) металлов, т.е. энергией разрыва связей атома со всеми соседями. Однако для полимерных тел такие простые соотношения не пригодны, так как их механическое разрушение есть термохимическая деструкция, лишь ускоренная механическим полем. Следовательно, величина U_0 равна энергии активации термодеструкции E_a и различается для разных карбоцепных полимеров из-за различия кинетики их деструкции.

Таким образом, при любых температурах механическое разрушение является происходящим во времени механотермическим процессом, реализуемым через элементарные акты разрыва межатомных (химических) связей. Время само по себе роли не играет, оно лишь увеличивает количество тепловых флуктуаций, необходимых для реализации тех процессов разрыва связей, которые препятствуют критическому событию. Время ожидания критического события $\tau_{кр} = \tau_\infty \exp \frac{U}{RT}$. Однако это событие может не наступить, так как благодаря тепловому движению разорванные связи рекомбинируются.

В механическом поле процесс разрыва связей ускоряется, поэтому роль нагрузки заключается в уменьшении энергии связей (и соответственно энергии активации, которая ей пропорциональна), изменении расстояния между кинетическими единицами, а также в фиксации их перемещений, в частности, в затруднении рекомбинации радикалов. Во всём диапазоне приложенных нагрузок произведение $\gamma\sigma$ оказалась значительно меньше U_0 . Следовательно, главный разрушающий фактор – это тепловые флуктуации, т.е. энергия разрушения тела в большей мере черпается из запаса тепловой энергии, чем из работы внешних сил [10, 11]. А направленность приложенной силы обеспечивает необратимость процесса вследствие накопления этих разрывов.

Из формулы (2.2) вытекает неизменность состояния вещества и постоянство констант во всём диапазоне температур и нагрузок. Однако для каждого вещества существует предельная температура, достигнув которой происходит распад его на фрагменты. Этой предельной температуре отвечает положение полюса. Френкелем С.Я. в предисловии к монографии Бартенева Г.М. «Прочность и механизм разрушения полимеров» дано обоснование того, что $1/T_m \neq 0$ и $\tau_m \neq 10^{-13}$ с. Так как U не является истинной энергией активации, а γ чувствительна к структуре, то из разложения в ряд функции $U(T, \sigma)$ следует зависимость обеих констант от температуры. По мнению Френкеля С.Я., τ_m соответствует колебаниям химически несвязанных атомов или молекул в реальных решётках. Однако структура полимера дискретна, т.е. в реальный процесс разрушения оказываются «завязаны» разные релаксационные процессы, определяемые перемещением или распадом элементов структуры разной величины, время колебания которых значительно превышает время колебания атомов, поэтому τ_m значительно превышает величину 10^{-13} с [10].

В формуле (2.2) Ратнером С.Б. и Ярцевым В.П. была физически обоснована четвёртая константа T_m , введение которой не отражается ни на трактовке роли и вклада теплового движения и работы внешних сил, ни на физическом смысле U_0, γ [10]:

$$\tau = \tau_m \exp \left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{R} (T^{-1} - T_m^{-1}) \right], \quad (2.3)$$

где τ_m, U_0, γ и T_m – физические константы материала: τ_m – минимальная долговечность (период колебания кинетических единиц – атомов, групп атомов, сегментов), с; U_0 – максимальная энергия активации разрушения, кДж/моль; γ – структурно-механическая константа, кДж/(моль·МПа); T_m – предельная температура существования твёрдого тела (температура разложения), К; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); τ – время до разрушения (долговечность), с; σ – напряжение, МПа; T – температура, К.

Структура формулы (2.3) говорит о том, что отсчёт обратной температуры идёт не от $1/T = 0$, а от $1/T_m$, т.е. существует некоторая предельная температура, выше которой материал не работает, причём его долговечность τ_m минимальна.

Физический смысл констант, входящих в уравнение (2.3):

– T_m – предельная температура существования полимера, при которой все химические связи рвутся за одно тепловое колебание и твёрдое тело полностью распадается;

– τ_m – минимальное время разрушения твёрдого тела (при $T = T_m$), часто гораздо больше, чем $\tau_0 = 10^{-13}$ с;

– U_0 – максимальная энергия активации процесса разрушения. Она определяется энергией связей, которые препятствуют потере целостности тела, и близка к величине энергии активации распада межатомных связей в твёрдых телах: в металлах – к энергии сублимации, а в полимерах – к энергии активации процесса термодеструкции.

– γ – структурно-механическая константа, характеризующая эффективность механического поля при действии нагрузки. Она пропорциональна прочности и имеет размерность объёма $\gamma = \chi\omega$ (ω – флуктуационный объём, в котором происходит всплеск тепловой энергии, достаточной для разрыва лимитирующей связи; отвечает размерности химической связи $\approx 10^{-23}$ см; χ – характеризует концентрацию перенапряжений на разрываемой связи). Следует отметить, что данная константа состоит из двух аддитивных компонент: гидростатической и девиаторной [9, 10, 12]. Причём первая составляет лишь несколько процентов от второй. При трактовке γ как коэффициента перенапряжений (чем тело прочнее, тем уровень локальных перенапряжений в нём ниже, следовательно, γ меньше) следует иметь в виду, что он не сохраняется постоянным в течение всего времени испытания данного образца на долговечность, что вызвано уменьшением количества связей и ростом трещины. Состояние с минимальным значением γ достигается вскоре после приложения

нагрузки и довольно долго остаётся постоянным, в стадии установившейся ползучести. К концу процесса, соответствующему так называемой третьей стадии ползучести, константа снова начинает увеличиваться. Таким образом, определяемое по данным о долговечности значение γ представляет собой некоторую интегральную, усреднённую величину.

Следует также отметить, что константы T_m , τ_m , U_0 являются нечувствительными к изменениям физической структуры, приводящим к изменению прочностных свойств.

Часто формула (2.3) не оправдывается. Это наблюдается при хрупком разрушении наполненных полиамидов и полиалкилтерефталатов, т.е. полимеров, в которых наряду с химическими и межмолекулярными силами существуют и силы промежуточной величины, отвечающие водородным связям или воздействию между π -электронами. В результате получается семейство прямых, которые в координатах $\lg\tau-\sigma$ и $\lg\tau-1/T$ не сходятся в полюс (рис. 2.2). В этом случае зависимости, показанные на рис. 2.2, б, описываются формулой

$$\tau = \tau_* \exp \frac{U}{RT} \exp(-\beta\sigma), \quad (2.4)$$

где τ_* , U – эмпирические константы; β – структурно-механический коэффициент, $1/\text{МПа}$, а на рис. 2.2, в – формулой

$$\tau = B\sigma^{-m} \exp \frac{U}{RT}, \quad (2.5)$$

где B и m – эмпирические коэффициенты.

Формула (2.4) по роли нагрузки является промежуточной между формулой (2.3), в которой напряжение влияет экспоненциально (но совместно с температурой через отношение σ/T), и формулой (2.5), в которой напряжение действует независимо от температуры, как и в формуле (2.4), но менее сильно.

Константы последней формулы зависят от вида предельного состояния, которое реализуется по-разному. Когда полимер слабо кристалличен, он деформируется вынужденно эластически, а когда он сильно кристалличен или наполнен твёрдыми частицами, материал работает хрупко. При этом U равно энергии деструкции полимера E_a [9, 10, 11, 13].

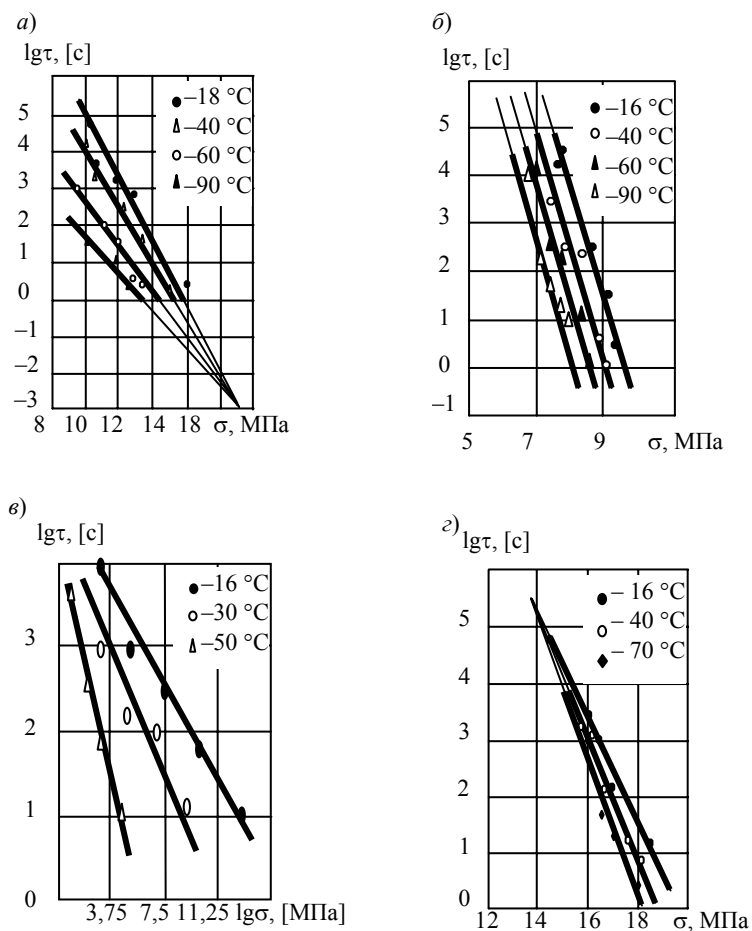


Рис. 2.2. Зависимость долговечности от напряжения при поперечном изгибе для древесных плит плотностью:
 a – 700 (ДСП); $б$ – 800 (ДСП с мелкой стружкой); $в$ – 850 (ДВП) $\text{кг}/\text{м}^3$ – и времени до разрушения от напряжения битума БН 90/10 с 50 мас. % АФО при растяжении ($г$)

Наблюдаются также и случаи обращения пучка прямых (2.6). Они сходятся в полюс не при предельно высокой, а при предельно низкой температуре. Это встречается при растяжении плёнок, а также при усталостном истирании [10, 11]:

$$\tau = \tau_m^* \exp \frac{U_0^* - \gamma^* \sigma}{RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1 \right), \quad (2.6)$$

где τ_m^* , U_0^* , γ^* , T_m^* – эмпирические константы.

Кинетическая концепция работает как при хрупком, так и при хрупко-эластичном и эластичном поведении полимеров.

2.2. РАЗРУШЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С ПОЗИЦИЙ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ

Рассмотрим основные понятия процесса разрушения. *Дилатон* – область с растянутыми связями и линейными размерами, близкими к длине свободного пробега фононов. Положительные флуктуации плотности называются *компрессонами*. *Фононы* – квазичастицы, связанные с тепловым движением в твёрдом теле и возникающих вследствие ангармонизма. *Явление ангармонизма* проявляется в нелинейной упругости и асимметричности тепловых колебаний [10].

При заданной температуре тела каждый атом находится в «потенциальной яме», образованной его взаимодействием с соседними. Причём большую часть времени он проводит вблизи «дна ямы» и совершает сравнительно малые колебания. Средняя энергия (E_{cp}) этих колебаний на одну степень свободы атома равна kT , а период таких колебаний (τ_0) близок по величине к 10^{-13} с и постоянен (с точностью до одного порядка) в широком диапазоне температур для всех твёрдых тел (и жидкостей).

Грубо эти колебания можно представить как кратковременные «толчки» данного атома в разные стороны от положения равновесия. Вследствие хаотичности теплового движения такие колебания атомов время от времени нарушаются. В результате последовательных толчков со стороны «соседей» в данном направлении или же случайно совпавшего группового толчка «соседей», данный атом может превысить среднюю амплитуду обычных колебаний, и его энергия окажется значительно больше средней энергии. Это событие называют *флуктуацией*. Длительность самой флуктуации $\Delta t_{фл}$ можно грубо оценить, выразив её через число следующих один за другим элементарных толчков, которые «накачивают» флуктуационную энергию $E_{фл}$.

Приход каждой флуктуации на атом – событие случайное. Под действием энергетической флуктуации атом возбуждается и поднимается над дном потенциальной ямы. Чтобы изменить его положение, необходима флуктуация с энергией не меньшей, чем высота потенциального барьера, т.е. $E_{фл} \geq U$. Очевидно, что если потенциальный рельеф вокруг атома имеет разную высоту относительно дна ямы в разных направлениях, то данная флуктуация может оказаться достаточной для изменения его положения только в одном направлении (рис. 2.3).

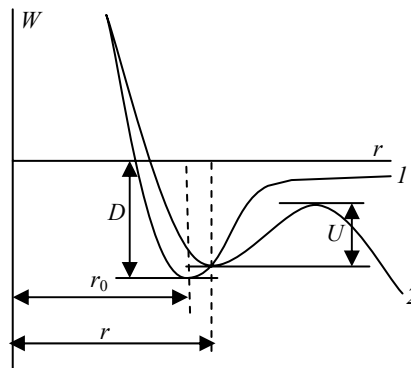


Рис. 2.3. Зависимость потенциальной энергии W межатомного взаимодействия для ненапряжённой 1 и напряжённой 2 двухатомной молекулы от расстояния между атомами; U – энергия диссоциации напряжённой связи

В твёрдом теле флуктуации будут приводить к разрывам межатомных связей и перегруппировкам атомов. Это ведёт к сублимации (удалению атомов с поверхности твёрдых тел), к появлению в кристаллах междоузельных атомов и образованию вакансий, к термической деструкции цепных молекул в полимерах и т.д. Эти флуктуационные процессы могут происходить как в нагруженном теле, так и в ненагруженном. Действие же механических напряжений существенно изменяет скорости этих процессов и обуславливает их направленность, препятствуя актам рекомбинации [7].

Разрыв тела на части происходит в результате последовательного распада межатомных связей и постепенного образования при этом разрывов сплошности. В течение времени порядка $\tau_{фл}$ практически все атомы тела будут «посещены» энергетическими флуктуациями величиной в $E_{фл}$. Следовательно, практически каждый из атомов в теле будет иметь возможность преодолеть барьер $U = E_{фл}$ и изменить своё положение относительно соседей, если оно удерживалось барьером данной величины.

При низких температурах (при которых ведутся механические испытания) флуктуации величиной $E_{фл} = U_0$ сравнительно редки (т.е. $\tau_{фл}$ здесь велико). Кроме того, в ненагруженном теле велика вероятность рекомбинационных процессов, поэтому возникающие время от времени разрывы связей будут (как правило) довольно быстро залечиваться, т.е. не будут накапливаться.

В нагруженном теле положение существенно изменится. Во-первых, растягивающее напряжение приведёт к ослаблению межатомных связей вдоль направления действия растягивающей силы, т.е. потенциальный барьер, определяющий прочность связи, понизится от U_0 до $U(\sigma)$ на величину $\Delta U(\sigma)$: $U(\sigma) = U_0 - \Delta U(\sigma)$. Влияние силы на энергию активации разрыва межатомной связи показано схематически на рис. 2.4 для простейшего случая двухатомной молекулы, растягиваемой вдоль её оси. В момент термофлуктуационного распада напряжённой связи атомы под действием растягивающей силы удаляются друг от друга, поэтому восстановление разорванной связи становится менее вероятным.

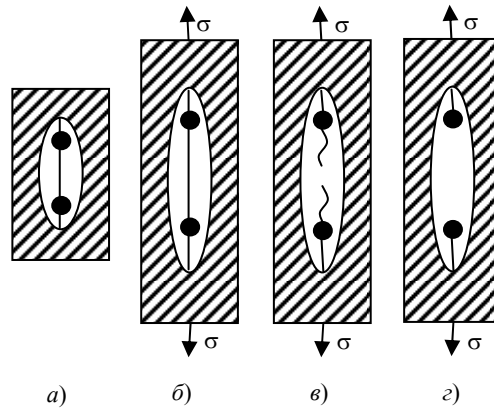


Рис. 2.4. Схема термофлуктуационного распада межатомных связей в напряжённом теле:

а – исходное состояние связи; *б* – напряжённая связь «ждёт» прихода флуктуации (энергия активации её распада снижена до $U(\sigma)$); *в* – флуктуация (совместно с приложенной силой) осуществляет распад связи $E_{\text{фл}} = U(\sigma)$; *г* – внешняя сила раздвигает рассоединённые атомы, резко затрудняя рекомбинацию разорванной связи

Сила распределена на всех межатомных связях в теле равномерно, т.е. на всех связях энергия активации распада снижена одинаково – до $U(\sigma)$. Тогда тепловые флуктуации величиной $E_{\text{фл}} = U(\sigma)$, которые до нагружения тела были практически «безопасными» (так как $U(\sigma) < U_0$), начнут разрывать межатомные связи. Разрывные флуктуации возникают на различных связях не одновременно. Некоторые связи будут разорваны сразу же или вскоре после нагружения тела, другие – позже. Число разорванных связей будет нарастать со временем, и за время порядка $\tau_{\text{фл}} \approx \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{фл}}}{kT}\right) \times [E_{\text{фл}} = U(\sigma)]$ практически все атомы будут «посещены» разрывными флуктуациями. Если допустить, что разорванные связи не восстанавливаются, то практически все связи будут разорваны и, следовательно, тело разрушится за время $\tau = \tau_{\text{фл}}$. Из данного условия вытекает, что долговечность тела примерно равна «периоду следования» разрывных флуктуаций [7, 10].

Таким образом, механизм зарождения трещины связан с накачкой энергии из окружающей среды в отрицательную флуктуацию плотности – дилатон.

2.3. ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТВЁРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

При нагружении в теле одновременно возникают два процесса: деформирование и разрушение. Они протекают с разной скоростью, и обнаруживается тот процесс, для реализации которого требуется меньше времени. Деформирование происходит через перегруппировку, т.е. разрыв и последующее возникновение межмолекулярных связей. Разрушение же тела (разделение на части) требует разрыва химических связей в основной цепи. Однако оба процесса имеют термофлуктуационную природу, они описываются одним и тем же уравнением [10, 11]:

$$- \text{ для прямого пучка } \quad \theta = \theta_m \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)\right]; \quad (2.7)$$

$$- \text{ для обратного пучка } \quad \theta = \theta_m^* \exp\left[\frac{U_0^* - \gamma^*\sigma}{RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1\right)\right], \quad (2.8)$$

где θ_m – минимальная долговечность (период колебания кинетических единиц: атомов, молекул, сегментов), с; U_0 – максимальная энергия активации перемещения сегмента из одного положения в другое, кДж/моль; γ – структурно-механическая константа, отражающая неравномерность распределения нагрузки по цепям полимера, кДж/(моль·МПа); T_m – предельная температура размягчения, К; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); θ – время достижения заданной деформации (деформационная долговечность), с; σ – напряжение, МПа; T – температура, К; θ_m^* , U_0^* , γ^* , T_m^* – эмпирические константы.

Физические и эмпирические константы, входящие в данные уравнения, как при разрушении, определяются графоаналитическим способом.

Физический смысл констант при деформировании:

– T_m – предельная температура размягчения, выше которой полимер не может вести себя как твёрдое тело; при деформировании величина T_m меньше;

– τ_m – период колебания кинетических единиц – сегментов; при деформировании минимальное значение τ_m больше, чем при разрушении;

– U_0 – максимальная энергия активации процесса размягчения. Она определяется энергией связей, которые препятствуют потере формы тела. При размягчении U_0 больше, так как при хрупком разрушении последовательно разрываются единичные межатомные связи, а при размягчении за одну флуктуацию требуется «параллельное» перемещение одновременно многих звеньев одного сегмента, т.е. разрыв многих межмолекулярных связей этого сегмента как кинетической единицы;

– γ – структурно-механическая константа, характеризующая эффективность механического поля при действии нагрузки. Силовой фактор также меньше при разрушении.

U_0 , T_m , τ_m различаются при разных предельных состояниях (разрушении и деформировании) и являются атомно-молекулярными характеристиками материала, не зависящими от вида нагрузки и напряжённого состояния. От вида нагрузки зависит только γ , которая показывает, насколько U_0 снижает основной потенциал работоспособности материала при разрушении или деформировании.

Наблюдаются случаи, когда в материале протекает одновременно два процесса – разрушение и деформация. Примером данного явления может служить пенетрация (т.е. вдавливание в материал стального шарика). При этом работа материала осложняется действием концентраторов напряжений в вершине индентора, а также изменением напряжения, оно убывает по мере увеличения глубины вдавливания [14]. На примере древесных плит в табл. 2.1 показано влияние напряжённого состояния на величины констант, входящих в уравнения (2.3) – (2.6).

2.1. Величины физических и эмпирических констант древесностружечных плит при деформировании и разрушении [15]

| Вид нагрузки | Плотность, кг/м ³ | Величины констант | | | |
|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------|--|
| | | $\theta_m (\theta_m^*)$, с | $T_m (T_m^*)$, К | $U_0 (U_0^*)$, кДж/ моль | $\gamma (\gamma^*)$, кДж/ (моль·МПа) |
| Поперечный изгиб | 700 | $10^{-2,9}$ | 540 | 213 | 11,3 |
| | 800 | 10^8 | -152 | -33 | 235 |
| Деформация сжатием (7 %) | 700 | $10^{-1,5}$ | 417 | 276 | 36,3 |
| Деформация сжатием (10 %) | 800 | $10^{7,1}$ | 208 | -1 | -9,5 |
| Деформация сжатием (19 %) | 800 | $10^{6,25}$ | 189 | -7 | -5,17 |
| Пенетрация | 700 | $10^{-1,2}$ | 435 | 223 | 6,96 |
| | 800 | $10^{6,2}$ | 206 | -54 | -5,9 |

П р и м е ч а н и е. Для ДСП плотностью 800 кг/м³ испытания при поперечном изгибе проводились на образцах с концентратором напряжений.

Из таблицы видно, что для ДСП плотностью 700 кг/м³ значения трёх констант (θ_m , T_m , U_0) при пенетрации близки аналогичным константам при семипроцентной деформации сжатием. При этом величина энергии активации близка U_0 разрушения химических связей целлюлозы. Значение четвёртой структурно-механической константы ближе к γ_p (в 1,6 раза меньше), а не γ_d (в 6,1 раза меньше).

Для ДСП плотностью 800 кг/м³ картина несколько меняется. Для него вид зависимости деформационной долговечности от напряжения аналогичен виду зависимости при сжатии, однако наблюдается значительное изменение константы U_0^* (увеличивается в 10 раз) и незначительное γ^* (уменьшается в 1,3 раза). При этом их значения приближаются к константам, полученным при разрушении поперечным изгибом образцов с концентратором напряжений. Величины остальных двух констант (θ_m^* , T_m^*) близки значениям, полученным при деформации сжатием. Предэкспонента соответствует 19 %-ной деформации, а температура полюса – 10 %-ной.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что при пенетрации древесных композитов наблюдается сложное переплетение двух процессов разрушения и деформирования. Для ДСП плотностью 700 кг/м³ их роль приблизительно одинакова, а для ДСП плотностью 800 кг/м³ на них ещё накладывается влияние концентраторов напряжений в вершине индентора [16]. Следует также отметить, что процесс разрушения иногда можно наблюдать визуально: вокруг лунки образующейся от вдавливания шарика появляются трещины.

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ФИЗИЧЕСКИХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННЫХ КОНСТАНТ МАТЕРИАЛОВ

Расчёт констант, входящих в обобщённое уравнение Журкова (2.3), выполняется графоаналитическим способом. Для этого экспериментальные данные (рис. 2.5) перестраиваются в координаты $\lg\tau-10^3/T$ (рис. 2.5, б). Константы τ_m и T_m находятся из положения полюса. Для определения остальных двух констант U_0 и γ для каждой прямой по равенству $U(\sigma) = 2,3R \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta(10^3/T)}$ рассчитываются значения энергии активации U . Затем по полученным данным строится график в координатах $U-\sigma$ (рис. 2.5, в). При экстраполяции на $\sigma = 0$ определяется максимальная энергия активации U_0 , а по тангенсу угла наклона прямой $U-\sigma$ величина γ [10, 17].

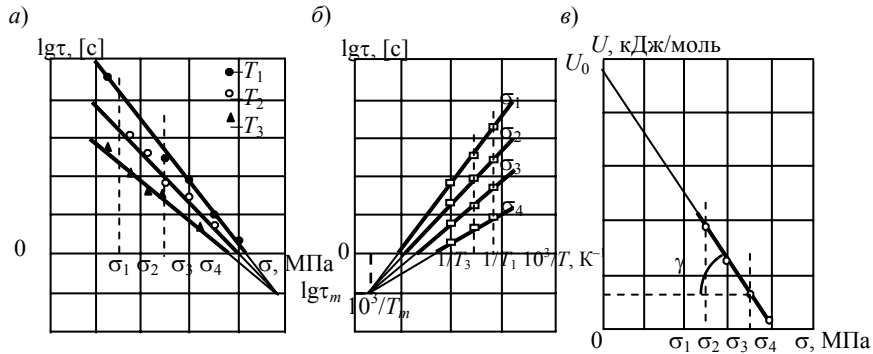


Рис. 2.5. Схема определения физических констант при разрушении для «прямого пучка»

Для параллельных прямых, описываемых уравнением (2.4), значение константы U также определяется по тангенсу угла наклона в координатах $\lg\tau-10^3/T$. Константа β из соотношения $\beta = \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta \sigma}$ в координатах $\lg\tau-\sigma$. Третья константа τ_* определяется по формуле $\tau_* = \tau_0 \exp(\beta\sigma_0)$ в координатах $\lg\tau-10^3/T$ (рис. 2.6, б). Для этого задаются σ_0 и экстраполяцией на $\lg\tau$ при данном напряжении находят τ_0 [17].

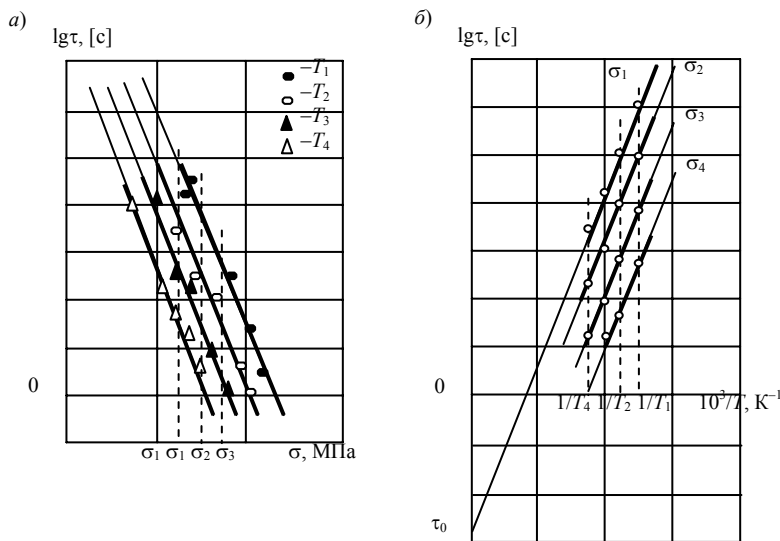


Рис. 2.6. Схема определения физических констант при разрушении для зависимости с параллельными прямыми

Для параллельных прямых, описываемых уравнением (2.5), значение константы U также определяется из семейства прямых в координатах $\lg\tau-10^3/T$. Поскольку зависимость $\lg\tau-\sigma$ нелинейна, то константу m определяют как угол наклона семейства прямых в координатах $\lg\tau-\lg\sigma$ $\left(m = \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta \lg \sigma}\right)$ (рис. 2.7). Третья константа B определяется по формуле $B = \tau_0 \sigma_0^m$ в координатах $\lg\tau-10^3/T$ [10].

Эмпирические константы для «обратного пучка» (2.6) (рис. 2.8) определяются аналогично константам для «прямого пучка».

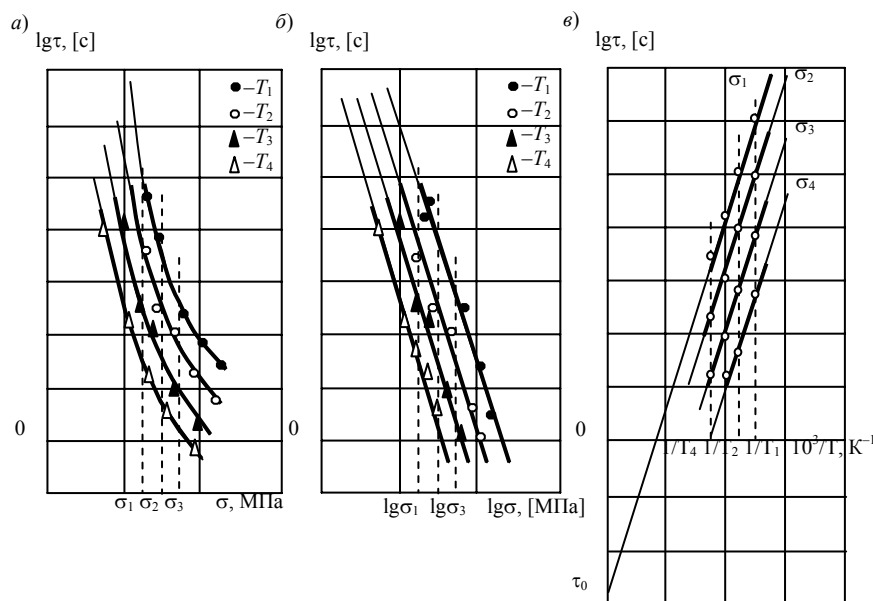


Рис. 2.7. Схема определения физических констант при разрушении для зависимости с параллельными прямыми

2.5. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЕЁ ГРАНИЦ

Концепция Журкова о механизме разрушения полимеров и формулы (2.3) – (2.6) дают основу для регулирования физических констант, определяющих работоспособность полимерных материалов в соответствии с принципом температурно-временной силовой эквивалентности. При этом для каждого материала существуют три границы прочностной работоспособности: силовая (прочность), временная (долговечность) и температурная (термостойкость), действие которых качественно одинаково. Они определяются небольшой группой одних и тех же физических констант, связанных с составом, строением и структурой полимера, поэтому повышение или понижение любого из параметров работоспособности можно компенсировать изменением любого из двух других. Однако для одновременного повышения всех этих трёх параметров необходимо направленно регулировать указанные выше константы: повышать T_m , τ_m , U_0 и понижать γ [18, 19]. При деформировании материала характерной границей является возникновение недопустимо большой деформации, т.е. потеря конструкционной определённости (размягчение материала, потеря формы или образование шейки). При этом границами деформационной работоспособности являются «предел текучести», теплостойкость и деформационная долговечность. Так же как и аналогичные прочностные границы, они взаимосвязаны правилом температурно-временной силовой эквивалентности [9, 10].

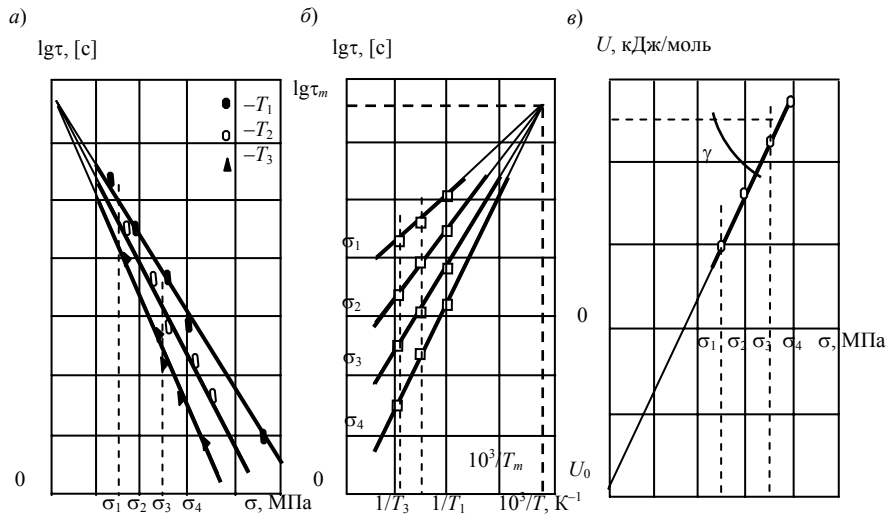


Рис. 2.8. Схема определения физических констант при разрушении для «обратного пучка»

Для оценки работоспособности из уравнений (2.3) – (2.6) можно выразить два оставшихся параметра: прочность и термостойкость.

1. «Прямой пучок»:

– прочность
$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - \frac{2,3RT}{1 - T/T_m} \lg \frac{\tau}{\tau_m} \right); \quad (2.9)$$

– термостойкость
$$T = \left(\frac{1}{T_m} + \frac{2,3R}{U_0 - \gamma\sigma} \lg \frac{\tau}{\tau_m} \right)^{-1}. \quad (2.10)$$

2. «Обратный пучок»:

– прочность
$$\sigma = \frac{1}{\gamma^*} \left[U_0^* - 2,3 \frac{RT}{T_m^*/T - 1} \lg \frac{\tau}{\tau_m^*} \right]; \quad (2.11)$$

– термостойкость
$$T = \left(-A + \sqrt{A^2 + 2T_m^*} \right) \cdot 10^3 \text{ и } A = \frac{U_0^* - \gamma^* \sigma}{2 \cdot 2,3R \lg \frac{\tau}{\tau_m^*}}. \quad (2.12)$$

3. Параллельные прямые:

– прочность
$$\sigma = \frac{1}{\beta} \left(\frac{U}{2,3RT} - \lg \frac{\tau}{\tau_*} \right); \quad (2.13)$$

– термостойкость
$$T = \frac{U}{2,3R} \left(\lg \frac{\tau}{\tau_*} + \beta\sigma \right)^{-1}. \quad (2.14)$$

Предельные значения границ работоспособности для прямого пучка, параллельных прямых и обратного пучка можно представить графически (рис. 2.9) [20].

$$\frac{U_0}{\gamma}$$

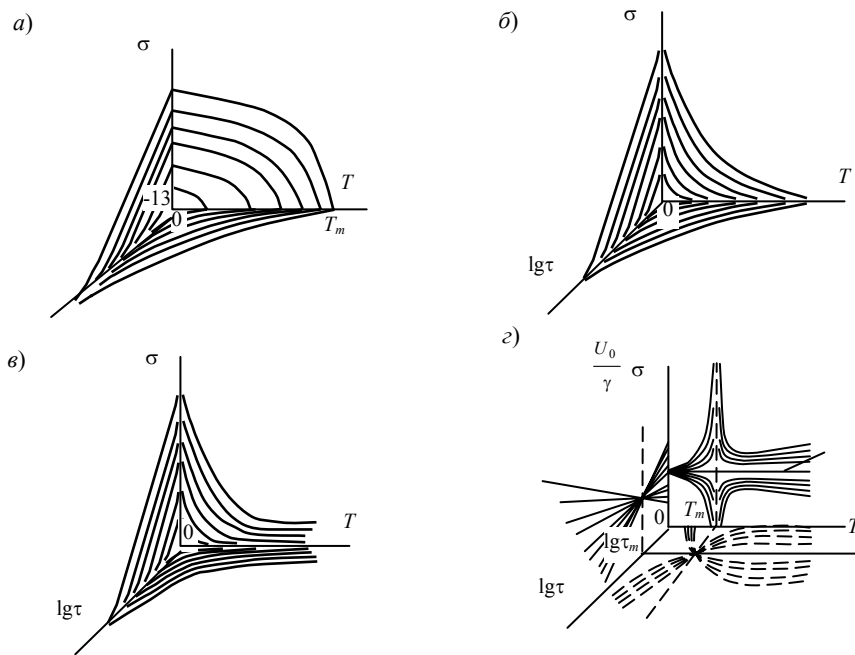


Рис. 2.9. Схема границ работоспособности композитных материалов для:
a – прямого пучка; *б* – параллельных прямых; *в* – параллельных кривых;
г – обратного пучка

Из рисунка видно, что формально максимальная долговечность может быть бесконечной при абсолютном нуле, что нереально. При конечных температурах максимальная долговечность будет в отсутствии нагрузки; это отвечает времени, необходимому для термодеструкции [9, 10].

На физические и эмпирические константы композитов оказывают влияние различные факторы: структура материала, размеры наполнителя, его дисперсность и качество, вид нагрузки, а также направление её действия, наличие концентратора напряжений, агрессивных и климатических факторов [18]. Полученные результаты обобщены в табл. 2.2.

2.2. Зависимость физических и эмпирических констант от различных факторов при хрупком разрушении (Р) и деформировании (Д) [20]

| Фактор | Вид зависимости | Физические и эмпирические константы | | | | | | | | Параметры работоспособности | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|----|-------|----|-------|----|----------|----|-----------------------------|----|----------|----|-----|----|
| | | τ_m | | T_m | | U_0 | | γ | | τ | | σ | | T | |
| | | Р | Д | Р | Д | Р | Д | Р | Д | Р | Д | Р | Д | Р | Д |
| Наполнение | Пост. | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | =↑ | ≈↑ | ↓↑ | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | | |
| Дисперсность и качество наполнителя | Пост. | ↑↓ | - | ↓↑ | - | ↑↓ | - | ↑↓ | - | ↓↑ | - | ↓↑ | - | ↓↑ | - |
| Размеры наполнителя | Измен. | ↑↓ | ↑↓ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ |
| Пластификация | Пост. | = | ↑ | ↓ | ↓ | = | ↓ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | - | - |
| Химическая стабилизация | Пост. | = | ≈ | ↑↓ | ≈ | ↑ | = | ≈ | ≈ | ↑ | ≈ | ↑ | ≈ | - | - |
| Полярность | Пост. | = | ↓ | ↑ | ↑ | = | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | - | - |
| Кристалличность | Пост. | = | - | ↑ | ↑ | = | ↑ | - | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | - | - |
| Структурирование | Пост. | = | = | - | = | = | ↑ | - | ↑ | - | ↑ | - | ↑ | - | - |
| Предварительная вытяжка | Пост. | = | = | ↑ | ≈ | = | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | - | - |
| Введение концентратора напряжений: | | | | | | | | | | | | | | | |
| а) без ориентации материала | Пост. | = | = | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | | ↓ | | - | - |
| б) с ориентацией материала | Измен. | ↑ | - | ≈↓ | - | ↓↑ | - | ↓↑ | - | >>↑ | - | >>↑ | - | >>↓ | - |
| Вид нагрузки | Пост. | = | = | = | = | = | = | ↓↑ | ↓↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | | |
| Направление силового воздействия | Пост. | = | - | ≈ | - | ↑↓ | - | ↑↓ | - | ↓↑ | - | ↓↑ | - | ↓↑ | - |
| Агрессивная среда | Пост. | ↓ | - | - | - | ↓ | - | ↑ | - | ↓ | - | ↓ | - | ↓ | - |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Климатические факторы: а) суточные колебания температуры и влажности б) годовые циклы замораживания-оттаивания | Пост. | = | - | = | - | = | - | = | - | ↓ | - | ↓ | - | - | - |
| | Пост. | = | - | = | - | = | - | = | - | ↓ | - | ↓ | - | - | - |

Примечания: ↑ – повышается; ↓ – снижается; >> или << – незначительно повышается или понижается; ≈ – почти неизменно; = – неизменно.

Из табл. 2.2 видно, что вид нагрузки и направление силового воздействия, а также кристалличность, структурирование и предварительная вытяжка существенно влияют только на структурно-механическую константу γ . Размеры, дисперсность и качество наполнителя, а также наличие в древесных композитах концентратора напряжений оказывают влияние на все константы. При этом уменьшение размеров древесных частиц и их ориентация (технологическая или вокруг отверстия при его сверлении) приводят к изменению характера зависимостей при разрушении и деформировании [10, 18]. Следует также отметить, что при деформировании полимерных материалов введение в них пластификаторов приводит к изменению всех констант.

Масштабный фактор оказывает влияние только на величину одной константы γ , причём незначительное. А увеличение прочности образцов меньших размеров вызвано снижением их дефектности [10].

К увеличению параметров работоспособности приводит также наличие облицовки, полярность, кристалличность, структурирование и предварительная вытяжка. Концентратор напряжений по-разному действует на работоспособность древесных композитов. Для ДСП она незначительно повышается, а для ДВП существенно снижается. Это, по-видимому, связано с изменением плотности и ориентации древесных частиц при сверлении отверстий в древесностружечных плитах. Для пенополистирола при введении концентратора напряжений также наблюдается увеличение работоспособности [21]. Изменение плотности по-разному действует на работоспособность. Например, с увеличением плотности ДВП работоспособность значительно повышается, а ДСП практически не изменяется. Остальные факторы (уменьшение размеров стружки в древесностружечных плитах, снижение дисперсности наполнителя и его качество, введение пластификаторов, а также воздействие агрессивных сред и климатических факторов) приводят к снижению работоспособности композитных материалов.

Основываясь на результатах, подытоженных в табл. 2.2, можно направлено регулировать физические и эмпирические константы, а также работоспособность конструкционных (композитных) материалов в строительных изделиях и конструкциях.

2.6. ОЦЕНКА СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННЫХ ПОЗИЦИЙ

Скорость деформирования древесных композитов можно оценить по тангенсу угла наклона отдельных участков кинетической кривой (рис. 2.10, а) [9]. Однако эта величина меняется во времени и зависит от температуры. Так, для большинства видов древесностружечных плит с повышением температуры скорость деформирования растёт, а для её оценки необходимо использовать величину, постоянную в течение всего процесса и не зависящую от температуры. Это возможно с термоактивационных позиций [22].

Исходя из закона Аррениуса, скорость деформирования ДСП можно описать уравнением

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (2.15)$$

где v – скорость деформирования, %/с; v_0 – начальная скорость, %/с; U – температурно-силовой фактор, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – температура, К.

Тогда деформируемость материала будет характеризоваться величинами U_0 (энергия активации процесса) и v_0 (предэкспоненциальный множитель).

В работе [15] уравнение (2.15) было преобразовано по аналогии с уравнением с обобщенной формулой Журкова и приняло следующий вид:

$$\text{– для прямого пучка } v = v_{m(d)} \exp\left[-\frac{U_{0(d)} - \gamma_{(d)}\sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m(d)}}\right)\right] \quad ; \quad (2.16)$$

$$\text{– для обратного пучка } v = v_{m(d)}^* \exp\left[-\frac{U_{0(d)}^* - \gamma_{(d)}^*\sigma}{RT} \left(\frac{T_{m(d)}^*}{T} - 1\right)\right], \quad (2.17)$$

где v – скорость деформирования материала, %/с; $v_{m(d)}$ – начальная кажущаяся скорость деформирования материала, %/с; $U_{0(d)}$ – максимальная энергия активации деформирования, кДж/моль; $\gamma_{(d)}$ – структурно-механический фактор, кДж/(моль·МПа); $T_{m(d)}$ – предельная температура существования материалов, К; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); σ – напряжение, МПа; T – температура, К; $v_{m(d)}^*$, $T_{m(d)}^*$, $U_{0(d)}^*$ и $\gamma_{(d)}^*$ – эмпирические константы.

С термофлуктуационных позиций можно также рассмотреть процессы водопоглощения и набухания. Тогда скорость набухания (водопоглощения) будет описываться с помощью закона Аррениуса [9].

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.18)$$

где w – скорость набухания, %/с; w_0 – предэкспоненциальный множитель, %/с; E – энергия активации (набухания или разбухания) кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – температура, К.

2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКИМ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННЫХ КОНСТАНТ МАТЕРИАЛОВ

Кинетические кривые (рис. 2.10, а) в координатах деформация (глубина погружения индентора) от времени (ε – τ) описываются уравнениями (2.16), (2.17). Для определения констант, входящих в данные уравнения, зависимость ε – τ дифференцируется и затем строится график в координатах v – τ . Для этого кинетические кривые (рис. 2.10, а) разбивают на прямолинейные отрезки и к точкам их пересечения проводят касательные. Затем на горизонтальной оси на расстоянии 20 мм отмечают полюс H_v (рис. 2.10, б), через который до пересечения с осью v (скорость деформации) проводят прямые, параллельные касательным. В результате получаем зависимость скорости деформирования от времени (v – τ) (рис. 2.10, в), масштаб которой определяется по формуле

$$M_v = \frac{M_\varepsilon}{M_\tau H_v},$$

где M_ε – масштаб деформации от времени, мм/мин; M_τ – масштаб времени, с/мм; H_v – полюсное расстояние, мм. По полученным зависимостям строится график в координатах v – ε и экстраполяцией линейных участков кривых на ось ординат (v) определяют кажущиеся начальные скорости (v_0). После этого строится зависимость $\lg v_0 - 10^3/T$ (рис. 2.10, з), по которой определяют константы T_m и v_m (соответствуют положению полюса), а также значения энергии активации $U = 2,3R \frac{\Delta(\lg v_0)}{\Delta(10^3/T)}$ для каждой прямой.

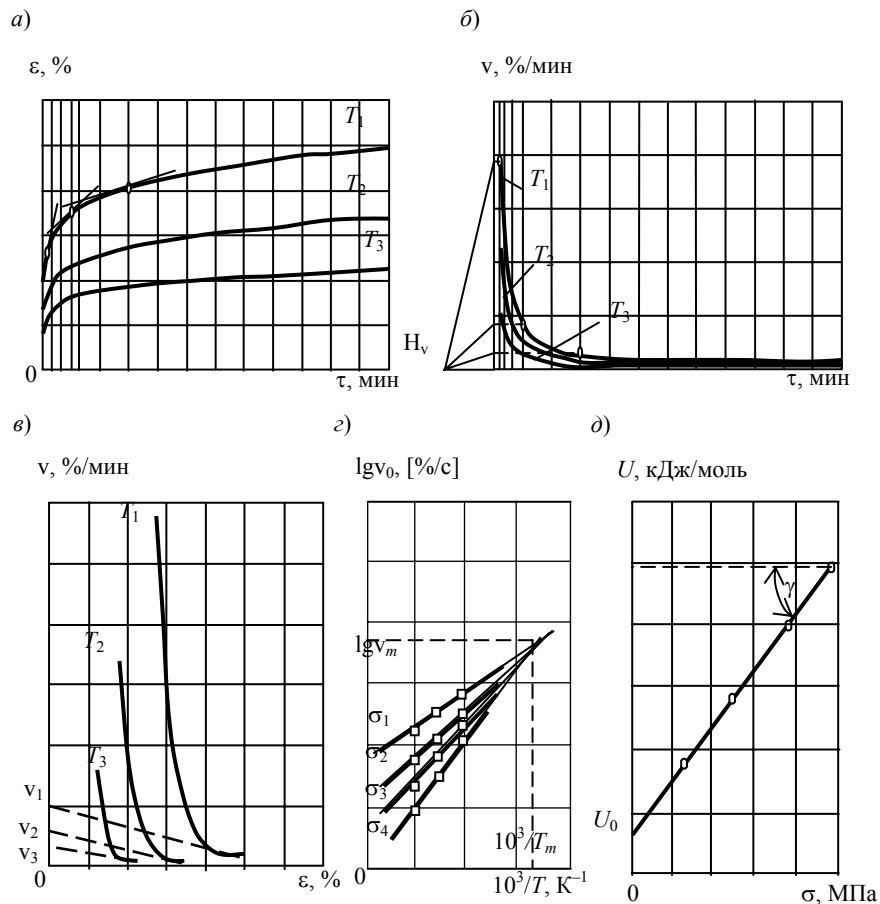


Рис. 2.10. Схема определения констант для метода графоаналитического дифференцирования

По полученным значениям строится график в координатах $U-\sigma$ рис. 2.10, д), экстраполяцией которого на ось U определяют U_0 , а по тангенсу угла наклона величину γ .

2.8. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ РАЗРУШЕНИЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Термофлуктуационную концепцию разрушения и деформирования можно использовать при прогнозировании работоспособности композитных материалов в широком диапазоне эксплуатационных параметров.

Прогнозирование долговечности строительных композитов [15]:

1. Определяется характер зависимостей разрушения (или деформирования) и описывающие их уравнения, а также константы, входящие в эти уравнения.
2. Для материала в конкретном изделии или конструкции определяется характер силового воздействия, т.е. вид действующего статического нагружения.
3. Определяются напряжения (σ), возникающие в материале, устанавливается температура эксплуатации (T), а также внутренние и внешние факторы, влияющие на работоспособность (концентраторы напряжения, агрессивные среды, климатические факторы и т.д.).
4. При установленных параметрах σ и T по уравнениям (2.3) – (2.6) рассчитывается теоретическая долговечность материала (время его работы до потери формы или разрушения). Для исследованных древесных композитов долговечность также можно определить по диаграммам. Пример показан на рис. 2.11.

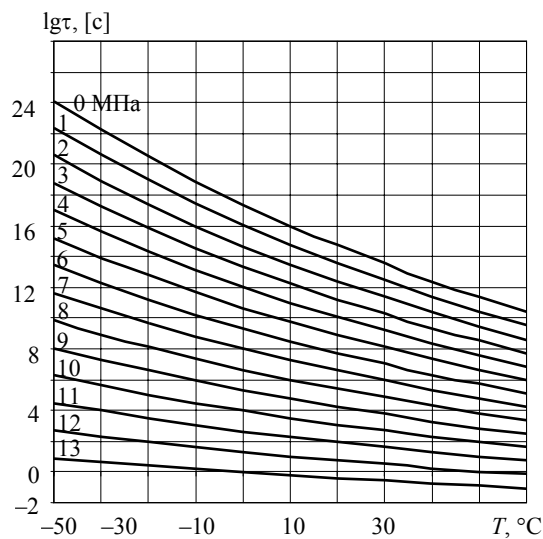


Рис. 2.11. Пример диаграммы для определения при поперечном изгибе работоспособности ДСП плотностью 650 кг/м³

5. С помощью поправок определяется реальная долговечность материала с учётом изменения вида нагружения, влияния концентраторов напряжений, климатических факторов, агрессивной среды. Поправки определяются по изменению констант, входящих в уравнения (2.3) – (2.6). Климатические воздействия учитываются введением поправок от суточных колебаний температуры и влажности, а также годовых переходов через 0 °C.

Кроме долговечности можно прогнозировать и оставшиеся два параметра работоспособности композитов (прочность и термостойкость). Для этого используются диаграммы (рис. 2.11) или уравнения: для прочности и термостойкости (2.9) – (2.14).

Прогнозирование длительной прочности строительных композитов [15]. Прогнозировать прочность целесообразно в тех случаях, когда необходимо подобрать сечение изделия или элемента конструкции. При этом расчёт ведётся в следующей последовательности:

1. Определяется вид нагрузки, действующий на материал.
2. Задаются долговечностью и температурой эксплуатации.
3. По диаграммам или уравнениям (2.9), (2.11), (2.13) определяется длительная прочность материала.
4. По полученным значениям напряжения подбирается сечение изделия или элемента конструкции.

3. ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ АКТИВНЫХ СРЕД НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе эксплуатации строительные материалы часто подвергаются воздействию жидких активных сред. При этом происходит существенное изменение их механических свойств. Эти изменения могут быть связаны с появлением эффекта Ребиндера вследствие снижения энергии образования свободных поверхностей или вызваны химическими реакциями, протекающими в материале [23, 24].

Кроме того, некоторые полимеры склонны к распаду при действии агрессивных сред. При этом сам распад идёт под влиянием теплового движения, а внешние факторы подобно нагрузке только облегчают его течение [10], например наличие на границах раздела поверхностно-активных сред приводит к изменению энергии образования новых поверхностей. Кроме того, при проникновении в устье трещины жидкой среды наблюдается присутствие расклинивающих эффектов, влияние которых на кинетику процесса разрушения определяется скоростью миграции среды вдоль поверхности трещин (скоростью поверхностной диффузии) и скоростью проникновения среды вглубь материала (скоростью объёмной диффузии) [7].

3.1. ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Воздействие среды может быть неагрессивным и малоагрессивным, при которых тот или иной материал сохраняется столетиями или даже тысячелетиями, или столь агрессивным, что конструкции разрушаются через несколько лет и даже месяцев. Следует также отметить, что окружающая среда, в условиях которой эксплуатируются строительные конструкции, может иметь весьма разнообразный состав. В одних случаях это могут быть атмосфера, газ, вода, почва; кислоты, щёлочи, соли и их растворы; различные металлы; минеральные и органические вещества в жидком и твёрдом состояниях. В других – это различные комбинации указанных сред, и также их сочетания с электрическим током, световыми и радиоактивными излучениями [1].

Коррозионные процессы в строительных материалах происходят преимущественно при воздействии на них жидких сред. Сухие газы и твёрдые среды при нормальных условиях в большинстве своём являются неагрессивными. Растворение газов и твёрдых сред в парах влаги воздуха приводит к образованию растворов солей, кислот и оснований, конденсация которых в капельно-жидком состоянии на строительные материалы приводит к развитию коррозионных процессов [1].

К химически стойким строительным материалам относятся: стекло, сера, каменные и полимерные материалы и др. Рассмотрим данный вопрос более подробно.

Химическая стойкость *стекла* зависит от его состава. Силикатное стекло обладает высокой химической стойкостью к большинству агрессивных сред за исключением плавиковой и фосфорной кислот. Органическое стекло (полиметилметакрилат) не стойко в растворах кислот и щелочей, а также легко растворяется в органических растворителях (например, ацетоне).

Изделия из *изверженных* и *метаморфических* кислых горных пород стойки к действию кислот любых концентраций, кроме плавиковой и фтористоводородной; из плотных *осадочных карбонатных* пород – действию щелочей.

Большинство *полимерных материалов* и *пластмасс* обладает высокой химической стойкостью и устойчивостью к коррозионным воздействиям. Наиболее эффективными являются перхлорвиниловые, хлоркаучуковые, эпоксидные, полиуретановые, полиэфирные материалы, а также материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена, тиоколов и наирита.

Поливинилхлорид стоек к действию кислот, щелочей, спиртов, бензина и смазочных масел. Полистирол водостоек, а также сопротивляется действию концентрированных кислот (кроме азотной и ледяной уксусной) и растворам щелочей (до 40 % концентрации). Полиизобутилен стоек к воде, кислотам и щелочам. Эпоксидные полимеры обладают высокой химической стойкостью за исключением сильных окислителей и влажного хлора. Полиэфиры наоборот стойки к влажному хлору и концентрированным растворам окисляющих кислот, но теряют до 40 % прочности от длительного воздействия воды. Стеклопластики обладают высокой химической стойкостью и малым водопоглощением (менее 1,5 %). Водопоглощение полиэтилена ещё ниже 0,03...0,04 %, а пенополиуретана чуть выше – 2...5 %. Кроме того, оба материала являются химически стойкими. Следует также отметить, что высокой химической стойкостью обладают и материалы на основе фурановых смол [1].

Органические вяжущие (битумы, дёгти и т.д.) и *материалы на их основе* обладают гидрофобностью и хорошо сопротивляются действию щелочей с концентрацией до 45 % и растворам кислот: фосфорной – до 85 %, серной – до 50 %, соляной – до 25 %, уксусной – до 10 %. Они менее стойки в атмосфере, содержащей окислы азота. Однако их нельзя использовать в условиях действия сильных окислителей, органических растворителей (кроме низкомолекулярных спиртов), масел и концентрированных щелочей.

Растворители по отношению к асфальто-смолистым веществам можно разделить на три группы. К первой группе относятся растворители с высокой растворяющей способностью (83...90 %) и практически с нулевой избирательностью к асфальтенам (ароматические растворители, четырёххлористый углерод и сероуглерод). Вторая группа характеризуется высокой растворяющей способностью, как и первая, но отличается от них выраженной избирательностью (хлороформ и трихлорэтилен). Третья большая группа растворителей характеризуется умеренной растворяющей способностью (27...40 %) и резко выраженной отрицательной избирательностью. К ним относятся алифатические углеводороды C₅–C₈, низшие

алифатические спирты C₁–C₅ и ацетон. Растворимость битумов в таких органических растворителях, как хлороформ, бензол, сероуглерод и четырёххлористый углерод, характеризует наличие примесей – минеральных и других твёрдых веществ (например, карбенов и карбонидов). В этих растворителях битумы растворяются более чем на 99 % [25].

Керамические материалы, за исключением кислотостойких, обладают невысокой стойкостью к действию воды и активных жидкостей. Их водопоглощение может колебаться в интервале 0...70 %. Так, для керамического кирпича оно составляет не менее 6...8 %, фасадной плитки – не более 10 %, кислотоупорной плитки – 0,4...8 %, а керамзита и аглопорита может доходить до 70 %. К кислотостойким материалам относятся клинкерный и кислотоупорный кирпич, плитка. Эти изделия стойки к воздействию сильноагрессивных сред: кислот, слабых растворов щелочей и органических растворителей. Их химическая стойкость находится в пределах 96...99 % [1].

Древесина по-разному реагирует на действие химических веществ. Она обладает высокой стойкостью к действию калийных и натриевых солей, минеральным удобрениям. При обычной температуре плавиковая, фосфорная и соляная (низкой концентрации) кислоты не разрушают древесину. Серная кислота при концентрации более 5 % и особенно азотная кислота разрушают древесину при низких температурах. Большинство органических кислот при обычной температуре не ослабляют древесину; она устойчива к действию уксусной, муравьиной, лимонной и других кислот. Горячие растворы органических кислот разрушают древесину, особенно при увеличении концентрации и повышении температуры. Газовые среды, например серный или сернистый ангидрид, вредно действуют на древесину при наличии увлажнения и повышенной температуры [26, 27]. Следует отметить, что древесина является химически более стойким материалом, чем металл и железобетон.

Твёрдые древесные плиты (ДСП и ДВП) обладают высокой стойкостью по отношению к слабым кислотам и щелочам, концентрированным органическим кислотам, спиртам, растительному и минеральному маслам, углеводородам, но не стойки к концентрированным неорганическим кислотам и концентрированным щелочам. При воздействии последних происходит набухание плит. Сверхтвёрдые плиты более стойки к воздействию химикатов [28].

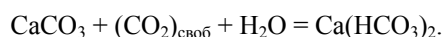
Малой химической стойкостью отличаются такие материалы, как *неорганические вяжущие и бетоны*. Приведём некоторые сведения. Гипсовые вяжущие обладают низкой водостойкостью. Водопоглощение силикатного кирпича может достигать 14...16 %, а изделия на основе известково-шлаковых вяжущих наоборот стойки к пресной воде. Повышенной химической стойкостью обладают такие вяжущие, как жидкое стекло, сульфатостойкий портландцемент (стойк к действию сульфатной коррозии), пуццолановый (стойк к выщелачиванию Ca(OH)₂), расширяющийся (обладает высокой водонепроницаемостью цементного камня), глиноземистый цемент (стойк в растворах кальция (магнезия), выщелачиванию Ca(OH)₂, однако разрушается в растворах кислот и щелочей) [1].

К химически стойким бетонам относятся кислотоупорный бетон и полимербетоны. Первый выдерживает действие концентрированных кислот (кроме горячей фосфорной, плавиковой и кремнефтористоводородной), растворов солей и газов, однако разрушается под действием воды уже за 5 – 10 лет. Его также нельзя использовать при воздействии щелочей. В отличие от предыдущего, гидротехнический бетон обладает хорошей водостойкостью и водонепроницаемостью. Его водопоглощение не превышает 5...7 %. Полимербетоны отличаются высокой стойкостью к воде и химическим реагентам.

Следует отметить, что действие жидкой среды и воды приводит к коррозии цементного камня и бетонов [1]. Основные причины коррозии можно разделить на три вида: 1 – разложение составляющих цементного камня, растворение и вымывание гидроксида кальция; 2 – образование легкорастворимых солей в результате взаимодействия гидроксида кальция и других составных частей цементного камня с агрессивными веществами и вымывание этих солей (кислотная, магниевая коррозия); 3 – образование в порах новых соединений, занимающих больший объём, чем исходные продукты реакции; это вызывает появление внутренних напряжений в бетоне и его растрескивание (сульфоалюминатная коррозия).

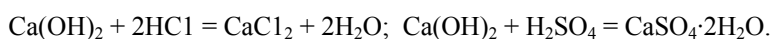
Коррозия первого вида. *Выщелачивание гидроксида кальция* происходит интенсивно при действии мягких вод, содержащих мало растворённых веществ. К ним относятся воды обратного водоснабжения, конденсат, дождевые воды, воды горных и равнинных рек в половодье, болотная вода. Содержание гидроксида кальция в цементном камне через 3 мес твердения составляет 10...15 % (считая на CaO). После его вымывания и в результате уменьшения концентрации CaO (менее 1,1 г/л) начинается разложение гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Выщелачивание Ca(OH)₂ в количестве 15...30 % от общего содержания в цементном камне вызывает понижение его прочности на 40...50 % и более. Выщелачивание можно заметить по появлению белых подтёков на поверхности бетона.

Коррозия второго вида. *Углекислотная коррозия* развивается при действии на цементный камень воды, содержащей свободный двуоксид углерода в виде слабой угольной кислоты. Избыточный (сверх равновесного количества) двуоксид углерода разрушает карбонатную плёнку бетона вследствие образования хорошо растворимого бикарбоната кальция по реакции



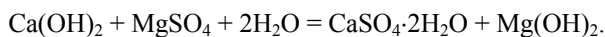
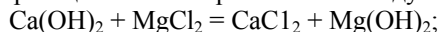
Общекислотная коррозия происходит при действии растворов любых кислот, имеющих значения водородного показателя pH < 7. Исключение составляют поликремневая и кремнефтористоводородная кислоты. Свободные кислоты встречаются в сточных промышленных водах предприятий. Они образуются также из сернистого газа SO₂, выходящего из топок. В атмосфере промышленных предприятий могут содержаться ангидриды других кислот, а также хлор и хлористый водород. При растворении его во влаге, адсорбированной на поверхности железобетонных конструкций, образуется соляная кислота.

Кислота вступает в химическое взаимодействие с гидроксидом кальция, при этом образуются растворимые соли (например, CaCl₂) и соли, увеличивающиеся в объёме (CaSO₄·2H₂O):



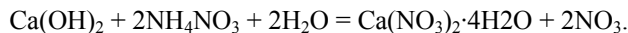
Магнезиальная коррозия наступает при взаимодействии на гидроксид кальция магниевых солей, которые

встречаются в растворённом виде в грунтовых водах и всегда содержатся в большом количестве в морской воде. Разрушение цементного камня вследствие реакции обмена протекает по следующим формулам:



В результате этих химических реакций образуется растворимая соль (хлористый кальций или двухводный сульфат кальция), вымываемая из бетона. Гидроксид магния представляет бесвязную массу, не растворимую в воде, поэтому реакция идёт до полного израсходования гидроксида кальция.

Коррозия под действием минеральных удобрений. Особенно вредны для бетона аммиачные удобрения – аммиачная селитра и сульфат аммония. Аммиачная селитра, состоящая в основном из нитрата аммония NH_4NO_3 , подвергается гидролизу и поэтому даёт в воде кислую реакцию. Нитрат аммония действует на гидроксид кальция:



Образующийся нитрат кальция хорошо растворяется в воде и вымывается из бетона. Хлористый калий KCl повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ускоряет коррозию. Из числа фосфорных удобрений агрессивен суперфосфат, состоящий в основном из монокальциевого фосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и гипса, но содержащий ещё и некоторое количество свободной фосфорной кислоты.

Коррозия под влиянием органических веществ. Органические кислоты, как и неорганические, быстро разрушают цементный камень. Большой агрессивностью отличаются уксусная, молочная и винная кислоты. Жирные насыщенные и ненасыщенные кислоты (олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и др.) разрушают цементный камень, так как при действии гидроксида кальция омыляются. Поэтому вредны и масла, содержащие кислоты жирного ряда: льняное, хлопковое, а также рыбий жир. Нефть, нефтяные продукты (керосин, бензин, мазут, нефтяные масла) представляют опасности для бетона, если они не содержат нефтяных кислот или соединений серы. Однако надо учитывать, что нефтепродукты легко проникают через бетон. Продукты разгонки каменноугольного дёгтя, содержащие фенол, также могут агрессивно влиять на бетон.

Коррозия третьего вида. Сульфатоалюминатная коррозия возникает при действии на гидроалюминат цементного камня воды, содержащей сульфатные ионы:



Образование в порах цементного камня малорастворимого трёхсульфатного гидросульфатоалюмината кальция (этtringита) сопровождается увеличением объёма примерно в 2 раза. Развивающееся в порах кристаллизационное давление приводит к растрескиванию защитного слоя бетона. Вслед за этим происходит коррозия стальной арматуры, усиление растрескивания бетона и разрушение конструкции.

Щелочная коррозия может происходить в двух формах: под действием концентрированных растворов щелочей на затвердевший цементный камень и под влиянием щелочей, имеющихся в самом цементе. Если бетон насыщается раствором щёлочи (едкого натрия или калия), а затем высыхает, то под влиянием углекислого газа в порах бетона образуется сода и поташ, которые, кристаллизуясь, расширяются в объёме и разрушают цементный камень. Сильнее разрушается от действия сильных щелочей цемент с высоким содержанием алюминатов кальция.

Коррозия, вызываемая щелочами цемента, происходит вследствие процессов, протекающих внутри бетона между его компонентами. В составе цементного клинкера всегда содержится разное количество щелочных соединений. В составе заполнителей бетона, в особенности в песке, встречаются реакционно способные модификации кремнезема: опал, халцедон, вулканическое стекло. Они вступают при обычной температуре в разрушительные для бетона реакции со щелочами цемента. В результате образуются набухающие студенистые отложения белого цвета на поверхности зёрен реакционно-способного заполнителя, появляется сеть трещин, поверхность бетона местами вспучивается и шелушится. Разрушение бетона может происходить через 10 – 15 лет после окончания строительства.

Данный вопрос достаточно подробно изучен. Однако немаловажное значение имеет изучение влияния жидких сред на долговечность и длительную прочность древесных композитов.

3.1.1. Влияние жидких агрессивных сред на несущую способность и долговечность древесных композитов

Как известно [26, 27], древесина является химически стойким конструкционным материалом, тогда как на древесные композиты активные среды оказывают существенное влияние, что связано с физико-химическими реакциями в материале, приводящими к нарушениям связей.

Водопоглощение древесноволокнистых плит наиболее интенсивно протекает в первые 6 – 10 сут, по истечению 14 сут процесс замедляется, а к 40 сут полностью прекращается. После 2 ч воздействия воды его величина составляет для мягких плит 12...30 %, а твёрдых – 7...12 % [29]. Для древесностружечных плит марки П-3 водопоглощение не должно превышать 15 %. Набухание ДСП происходит для плит плоского прессования по толщине (за 24 ч до 30 %), а экструзионного прессования – вдоль плиты [30].

Хрулевым В.М. были получены данные по влиянию вида связующего и температуры на процессы набухания. При увлажнении в холодной воде в течение 24 ч ДСП на фенолоформальдегидном связующем и фенолоспиртах набухает на 11,6 и 8,6 %. В последующих циклах набухание и остаточные деформации возрастают медленно, что говорит о высокой степени водостойкости связующего. Интересно, что при циклической обработке этих образцов в горячей воде и при кипячении наблюдается уменьшение остаточных деформаций с ростом числа циклов (рис. 3.1). Эти результаты свидетельствуют о доотверждении и усадке связующего, что препятствует развитию деформаций распрессовки стружек. В табл. 3.1 дана характеристика водостойкости на основе полученных показателей [31].

3.1. Водостойкость древесностружечных плит

| Вид связующего | Циклы испытаний | Набухание по толщине | | Давление набухания | | Характеристика водостойкости | Область применения |
|----------------|-----------------|----------------------|------|---------------------|------|------------------------------|--|
| | | % | мм | кгс/см ² | МПа | | |
| Смола М60 | 1 | 17,6 | 2,28 | 8 | 80 | Неводостойкие | Не следует долго держать на открытом воздухе или применять в условиях переменного увлажнения и высушивания |
| | 2 | 27,1 | 3,5 | 3,7 | 37 | | |
| | 3 | 31,8 | 4,05 | 2,68 | 26,8 | | |
| | 4 | 33,2 | 4,28 | 2,25 | 22,5 | | |
| Смола 248 | 1 | 11,6 | 1,59 | 8,7 | 87 | Средней водостойкости | Можно хранить непродолжительное время на открытом воздухе или перевозить в открытых транспортных средствах |
| | 2 | 17 | 2,31 | 5,5 | 55 | | |
| | 3 | 19 | 2,59 | 3,8 | 38 | | |
| | 4 | 21,4 | 2,91 | 3,3 | 33 | | |
| Фенолоспирты | 1 | 8,6 | 1,08 | 9,1 | 91 | Повышенной водостойкости | Пригодными для изготовления конструкций, работающих в условиях повышенной влажности воздуха |
| | 2 | 12 | 1,5 | 7,3 | 73 | | |
| | 3 | 13,2 | 1,65 | 6,4 | 64 | | |
| | 4 | 13,8 | 1,73 | 5,6 | 56 | | |

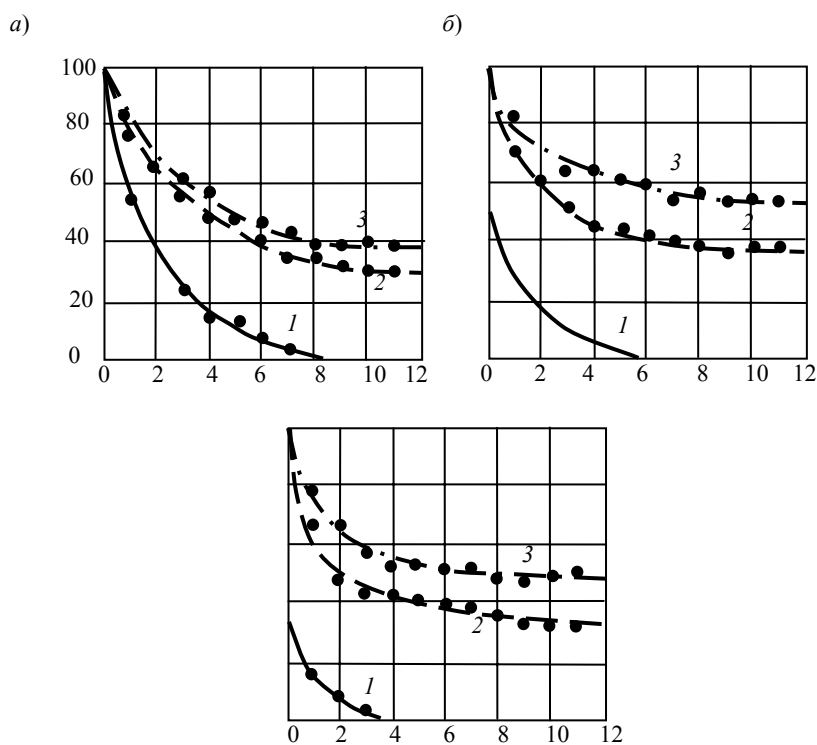


Рис. 3.1. Изменение сопротивления образцов древесностружечных плит статическому изгибу при циклической термообработке:

a – вымачивание в воде при 20 °С в течение 24 ч и высушивание при 70 °С до абсолютно сухого состояния; *б* – вымачивание в воде при 70 °С в течение 5 ч и высушивание; *в* – кипячение в воде в течение 2 ч и высушивание.

Продолжительность испытаний, циклы:

1 – карбомидоформальдегидная смола (М-60); 2 – фенолоформальдегидная смола (248); 3 – фенолоспирты

Важной характеристикой водостойкости является деформация набухания плит. Она складывается из набухания древесных стружек, прослоек связующего и частичной распрессовки (восстановления формы) уплотнённых стружек. Вследствие различия кинетики указанных процессов в древесностружечных плитах при увлажнении возникают внутренние напряжения, являющиеся одним из существенных факторов разрушения [31].

Изменение давления набухания непосредственно отражает потерю (или образование) внутримолекулярных связей в модифицированном материале. Под действием на материал температуры, влаги, коррозионных агентов давление набухания изменяется по экспоненциальной зависимости от времени действия указанных факторов [32]. Для образцов

ДСП на карбамидном связующем давление быстро понижается. Это ещё раз подтверждает вывод о разрушении в плитах адгезионных связей. Результаты испытания образцов ДСП на фенолоформальдегидном связующем отличаются тем, что кривые изменения давления набухания имеют тенденцию к выравниванию, что говорит о большей стабильности полимера-связующего.

Следует также отметить, что наиболее сильно древесные композиты подвержены процессам набухания при воздействии кислот и щелочей. Наибольшее влияние на древесностружечные плиты и фанеру оказывает серная кислота, в которой уже через 2 ч набухание ДСП превышает 100 %. На древесноволокнистые плиты большое влияние оказывает щёлочь, а действие азотной, слабой серной кислот и воды одинаковое. Органические растворители практически не влияют на физические свойства древесных композитов.

Наряду с изменением размеров происходят и другие явления. После двух часов замачивания образцов фанеры в NaOH наблюдается изменение цвета образцов на коричневый, а также их размягчение. После 24 ч замачивания также происходит коробление образцов. При замачивании образцов в кислотах наблюдается расслоение образцов с полным разрушением клеевого слоя. Причём при замачивании в ортофосфорной кислоте данное явление проявляется на 5 день, а в соляной и серной кислотах уже через 24 ч, что приводит к резкому снижению несущей способности материала.

Для выявления влияния активных сред на механизм разрушения древесины и древесных композитов изучено их поведение под нагрузкой в режиме заданной скорости деформации и заданного постоянного напряжения [33]. В результате испытаний фиксировали кратковременную и длительную прочность. Перед испытаниями образцы разное время выдерживали в жидких средах, получивших наибольшее распространение: вода, растворитель (Р-4), щёлочь (каустическая сода), серная, азотная и ортофосфорная кислоты. Образцы из древесины, фанеры, ДСП и ДВП испытывали при поперечном изгибе, а ЦСП – при сжатии. Результаты кратковременных испытаний представлены в табл. 3.2 и 3.3.

Снижение прочности в первую очередь связано с набуханием материала в поверхностно-активных веществах, т.е. чем больше жидкости поглотил образец, тем сильнее снижается прочность. Данный эффект объясняется ослаблением межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое образца [23, 34].

Из табл. 3.2 и 3.3 видно, что из исследуемых материалов наибольшей химической стойкостью обладает древесина, а наименьшей древесностружечные и древесноволокнистые плиты. Так, древесина во всех средах на 14 сут сохраняет более 50 % своей первоначальной прочности. Исключение составляет только 10 %-ная серная кислота, в которой происходит полная потеря прочности материала.

3.2. Влияние активной среды на кратковременную прочность фанеры и древесины

| Жидкая среда | Остаточная прочность образцов после действия среды, % | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|-------|-----|------|-------|-------|-------------------|--------|--------|-----|------|-------|--------|
| | Древесина (сосна 2-го сорта) | | | | | | Фанера (ФК-IV-IV) | | | | | | |
| | Длительность замачивания | | | | | | | | | | | | |
| | 30 мин | 2,5 ч | 5 ч | 24 ч | 2 сут | 7 сут | 14 сут | 15 мин | 30 мин | 2 ч | 24 ч | 7 сут | 31 сут |
| Растворитель | 98 | 89 | 84 | 83 | 82 | 57 | 56 | 73 | 71 | 62 | 55 | 59 | 55 |
| Отработка машинного масла | 93 | 94 | 92 | 92 | 81 | 80 | 80 | 96 | 104 | 94 | 95 | 113 | 95 |
| Водопроводная вода | 78 | 75 | 65 | 62 | 62 | 57 | 51 | 69 | 61 | 51 | 47 | 40 | 39 |
| Солёная вода (концентрация 30 %) | 89 | 88 | 86 | 82 | 79 | 77 | 77 | 99 | 93 | 88 | 70 | 52 | 52 |
| Каустическая сода (концентрация 10 %) | 94 | 83 | 71 | 68 | 61 | 57 | 52 | 54 | 48 | 30 | 16 | – | – |
| Ортофосфорная кислота | 89 | 86 | 78 | 76 | 76 | 68 | 51 | 77 | 76 | 74 | 50 | 10 | – |
| Азотная кислота (концентрация 10 %) | 96 | 91 | 86 | 79 | 78 | 56 | 51 | 57 | 57 | 53 | 17 | – | – |
| Серная кислота (концентрация 10 %) | 72 | 57 | 52 | 73 | 41 | 22 | 0 | 56 | 54 | 45 | 12 | 10 | – |

Аналогичное воздействие кислоты и щёлочь оказывают на ДСП и ДВП. При этом в 10 %-ном растворе серной кислоты в течение 4 ч ДСП распадается на стружку, а ДВП за это же время распадается на волокна в щёлочи. Резкое снижение прочности всех материалов (особенно древесных композитов) происходит после действия воды. Наличие соли в воде повышает прочность древесных материалов на 15 – 30 %.

Наименьшее влияние оказывают отработка машинного масла: за 14 сут прочность древесины снижается на 20 %; а фанеры за 30 сут практически не меняется. К растворителю (РУ-4) наиболее стойкими являются древесностружечные плиты.

После выдержки в воде в течение 7–8 сут прочность ЦСП падает вдвое. Дальнейшее снижение прочности идёт с меньшей скоростью и за 45 сут она снижается в четыре раза. При выдержке в этилацетате прочность практически не меняется, а в бензине в начальный период даже возрастает.

3.3. Влияние активной среды на кратковременную прочность древесных плит

| Жидкая среда | Остаточная прочность образцов после действия среды, % | | | | | | | | | | | |
|--|---|-----|-----|------|-------|--------|--------------------------------------|-----|-----|------|-------|--------|
| | ДСП плотностью 650 кг/м ³ | | | | | | ДВП плотностью 900 кг/м ³ | | | | | |
| | Длительность замачивания | | | | | | | | | | | |
| | 15 мин | 2 ч | 4 ч | 21 ч | 7 сут | 30 сут | 15 мин | 2 ч | 4 ч | 21 ч | 7 сут | 30 сут |
| Растворитель | 90 | 95 | 91 | 83 | 66 | 66 | 84 | 68 | 84 | 73 | 54 | 50 |
| Водопроводная вода | 60 | 45 | 45 | 38 | 33 | 28 | 66 | 39 | 34 | 22 | 21 | 13 |
| Солёная вода (концентрация 35 %) | 84 | 60 | 60 | 56 | 48 | 44 | 96 | 78 | 84 | 48 | 35 | 43 |
| Щёлочь (концентрация 5 %) | – | – | – | – | – | – | 21 | 4 | 3 | – | – | – |
| Каустическая сода (концентрация 10 %) | 73 | 17 | 17 | – | – | – | 12 | 3 | 1 | – | – | – |
| Азотная кислота (концентрация 10 %) | 22 | 19 | 19 | – | – | – | 69 | 40 | 31 | 16 | – | – |
| Серная кислота (концентрация 5 %) | 39 | 16 | 15 | – | – | – | 67 | 40 | 39 | – | – | – |
| Серная кислота (концентрация 10 %) | 44 | 2 | 2 | – | – | – | 67 | 29 | 27 | 24 | – | – |

Упрочнение в бензине, по-видимому, связано с его взаимодействием с некоторыми компонентами ЦСП [9]. В этом параграфе представлены данные, показывающие влияние циклического замачивания на прочность древесностружечных плит. Для этого образцы из ДСП плотностью 800 кг/м³ замачивали в течение 1 ч, а затем высушивали и т.д. Из него видно, что наиболее сильно прочность ДСП снижается за первых 3 цикла. После 30 циклов замачивания она падает на 69 %, а при непрерывном замачивании в течение 30 ч терется только 33 % прочности. Итак, наиболее опасным для ДСП является циклическое замачивание, а не непрерывное [15].

Из полученных результатов можно сделать следующий вывод: вода, кислоты и щёлочь наибольшее влияние оказывают на связующее, а растворитель (РУ-4) и отработка машинного масла – на древесину и древесный наполнитель [35].

На прочность древесины значительное влияние оказывает не только вид агрессивной среды, но и её концентрация (табл. 3.4). Так, незначительное влияние на прочность древесины оказывают растворы кислот концентрацией от 0 до 5 % (серная) и 20 % (соляная). При этом прочность дуба и берёзы за трое суток падает на 2...4 %. Повышение концентрации приводит к значительным потерям прочности на 60 (в растворе 20 % серной кислоты) и 40 % (в растворе 50 % соляной кислоты). При дальнейшем повышении концентрации кислоты в растворе процесс стабилизируется [36].

Падение прочности древесины в соляной кислоте связано с воздействием HCl на основные органические вещества древесины: целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозу. При воздействии раствора серной кислоты происходит разрушение у целлюлозы ацетальной связи (процесс омыления целлюлозы до глюкозы), а также изменение характеристик лигнина, который превращается по реакциям гидролиза в вещество с меньшей прочностью [26, 37].

3.4. Влияние концентрации агрессивных сред на прочность сосны

| Вид нагрузки | Прочность в (МПа) в зависимости от вида и концентрации кислот (%) | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|------|----|----|--------------------------------|------|----|----|-----|------|------|
| | HCl | | | | | | H ₂ SO ₄ | | | | | | |
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | |
| Поперечный изгиб | 40 | 30 | 17 | 12 | 10 | 8 | 5 | 39,5 | 38 | 32 | 28 | 23,5 | 19,5 |
| Сжатие вдоль волокон | 34,5 | 26 | 16 | 10,5 | 7 | 6 | 5 | 33,5 | 31 | 25 | 22 | 20 | 17 |
| Сжатие поперёк волокон | – | – | – | – | – | – | – | 5 | 5 | 4 | 3,5 | 3 | 2,5 |

После действия серной, соляной и ортофосфорной кислот также наблюдается изменение цвета чистой и модифицированной древесины. Она становится серой (рис. 3.2) [36].

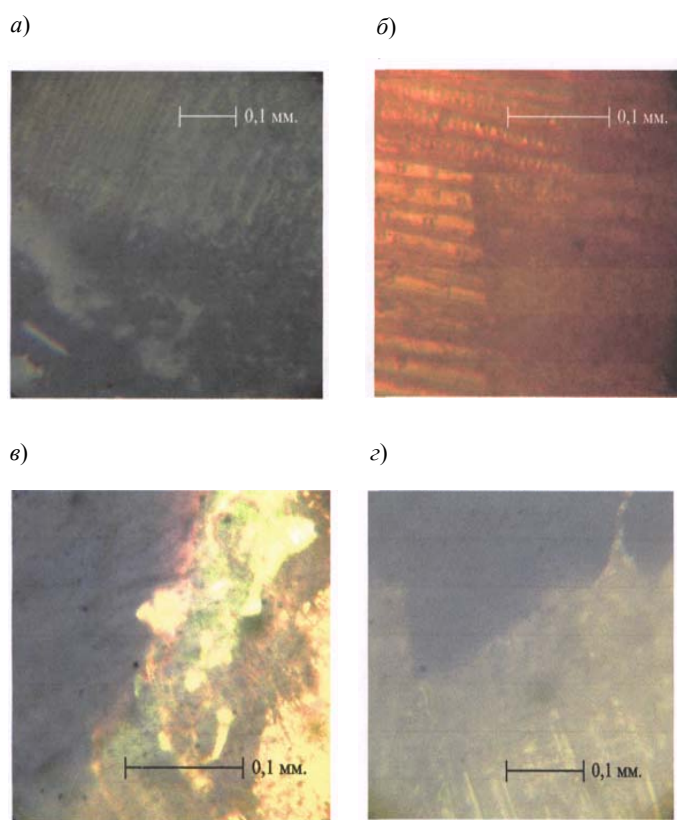


Рис. 3.2. Оптические микрофотографии структуры древесины после воздействия жидких агрессивных сред:

a – древесины модифицированной эмульсией С после воздействия раствора серной кислоты в течение 2 ч; *b* – древесины модифицированной эмульсией 252 после воздействия раствора ортофосфорной кислоты в течение 14 сут; *v* – древесины модифицированной парафином после воздействия раствора ортофосфорной кислоты в течение 7 сут; *z* – древесины модифицированной эмульсией 252 после воздействия раствора серной кислоты в течение 14 сут

Влияние активных сред на длительную прочность и долговечность древесных материалов изучали в режиме заданных напряжений и температур, фиксируя время до разрушения. Примеры полученных результатов представлены на рис. 3.3 – 3.5.

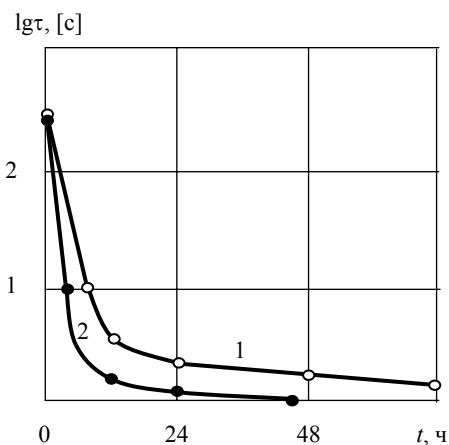


Рис. 3.3. Влияние жидких сред на долговечность ДВП:
1 – мягкое при $\sigma = 22,5$ МПа; 2 – твёрдое при $\sigma = 25,75$ МПа

Ранее Э.М. Гусейновой были проведены испытания на долговечность древесностружечных плит (на основе мочевиноформальдегидной смолы) и плит из древесины бука. Образцы испытывали на долговечность по следующему режиму: в течение трёх минут производилось орошение водой через каждые 57 мин, температура в камере поддерживалась на уровне $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, а относительная влажность воздуха – 85% . Одновременное действие тепла и облучения, повышенной влажности с попеременным увлажнением и подсушиванием приводит к изменению физических свойств. Предел прочности при статическом изгибе и плотность снижаются, а водопоглощение, разбухание по толщине и ширине увеличиваются. Так, уже в первые сутки прочность при изгибе снизилась на $2,3\%$, а после десяти суток – на $56,6\%$. Тепловое старение при повышенной влажности приводит к росту водопоглощения образцов: после 10 циклов испытаний оно увеличивается на $48,3\%$. Однако разбухание по толщине и ширине сильно не изменяется [38].

Долговечность древесноволокнистых плит также сильно зависит от влажности и плотности материала (рис. 3.3). Она падает практически до нуля уже в течение 2–3 сут [39].

Из рис. 3.4 и 3.5 видно, что характер зависимостей до и после воздействия среды сохраняется, а семейство веерообразных прямых описывается уравнением (2.4) для ДСП и (2.3) для фанеры [15, 40].

Значения физических и эмпирических констант, входящих в уравнения, определяли графоаналитическим способом [10, 15, 33] из экспериментальных зависимостей $\lg t - 10^3/T$. Они представлены в табл. 3.5.

3.5. Влияние агрессивных сред на величины констант

| Вид материала | Агрессивная среда | Длительность воздействия | Интервал напряжений, МПа | Интервал температур, °С | Величины констант | | | |
|--|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------|---|
| | | | | | $\tau_m, (\tau^*), \text{с}$ | $T_m, \text{К}$ | $U_0 (U), \text{кДж/моль}$ | $\gamma, \text{кДж/(МПа}\cdot\text{моль)}$ ($\beta, 1/\text{МПа}$) |
| ДСП с мелкой стружкой плотностью 800 кг/м ³ | Вода | – | – | – | 9,4 | – | 70 | 2,25 |
| | | 20 циклов замачивания | – | – | 5,5 | – | 42,5 | 3,51 |
| Фанера марки ФСФ | Ортофосфорная кислота | – | 60...80 | 14...40 | –1,1 | 400 | 790 | 8 |
| | | | | 40...80 | –0,4 | 431 | 486 | 5,6 |
| | | | 80...100 | 14...40 | –1 | 303 | 3518 | 45 |
| | | | | 40...80 | –0,88 | 369 | 633 | 7 |
| | | 3 дня | – | 17...40 | –0,63 | 323 | 1752 | 45 |
| | | | | 40...80 | –0,57 | 610 | 138 | 3,88 |

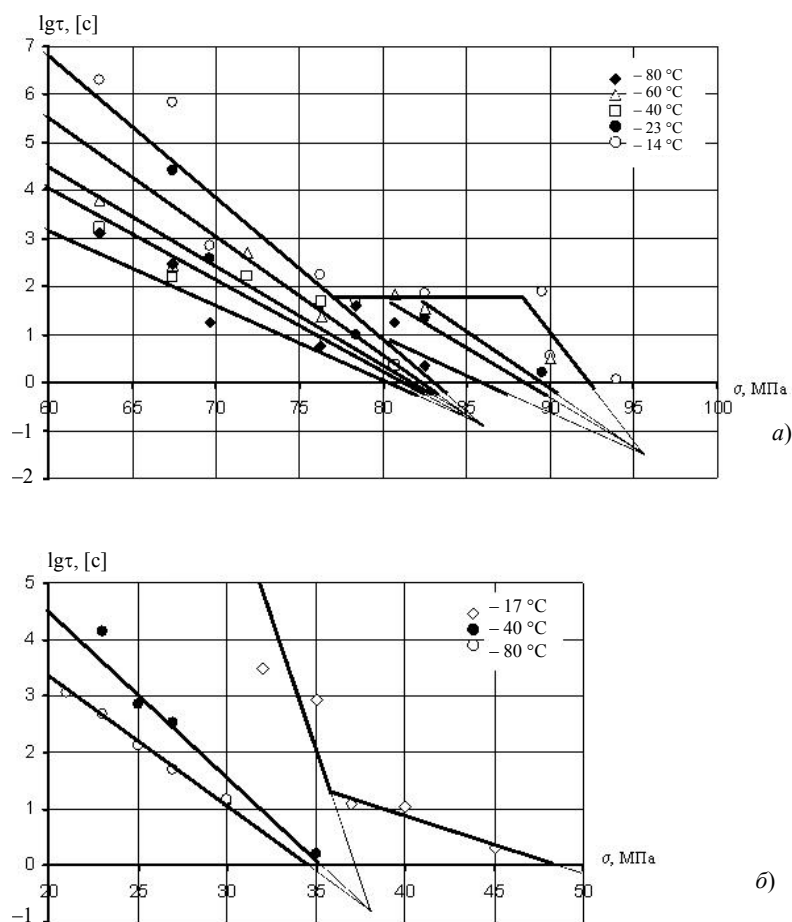


Рис. 3.4. Зависимость долговечности от напряжения для фанеры марки ФСФ при поперечном изгибе:

a – без агрессивных воздействий; *б* – после воздействия ортофосфорной кислоты в течение 3 сут

Следует отметить, что фанера марки ФСФ по-разному работает в интервалах температур до и после 40 °С, что, по-видимому, связано с изменением состояния смолы, которая при повышенных температурах доотверждается. Кроме того, для фанеры характерны большие величины энергии активации, что вызвано явлением кратности [41, 42] – одновременно происходит разрушение не одной, а нескольких связей.

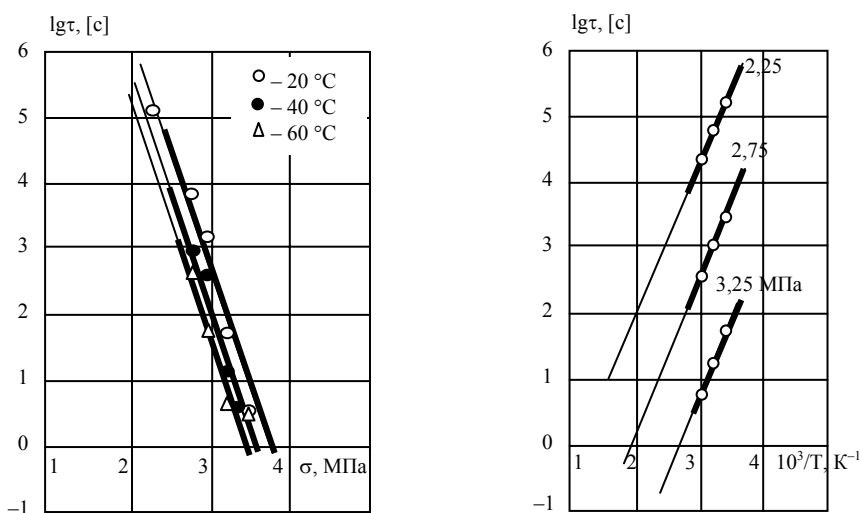


Рис. 3.5. Зависимость долговечности от напряжения (обратной температуры) для ДСП плотностью 800 кг/м³ при поперечном изгибе после циклического (20 циклов) воздействия воды

Из табл. 3.5 видно, что воздействие агрессивной среды приводит к изменению величин большинства констант. При этом две константы (энергия активации и предэкспонента) уменьшаются, а поведение остальных констант зависит от агрессивной среды и вида материала. При воздействии воды на древесностружечные плиты наблюдается увеличение структурно-силового фактора, что, по-видимому, связано с пластифицирующим (размягчающим смолу) действием воды. При этом количество дополнительных связей в материале уменьшается [43], что приводит к падению τ_* .

Для фанеры после воздействия ортофосфорной кислоты происходит падение энергии активации, а также структурно-механической константы в интервале температур 40...80 °С. Уменьшение явления кратности для фанеры, по-видимому, связано с частичным разрушением связей под воздействием самой кислоты. Такое поведение констант приводит к значительному снижению работоспособности данного композита. Для того, чтобы учесть действие воды по полученным зависимостям была определена поправка, величина которой составила $10^{8,437}$ с [35].

Полученные значения констант позволяют прогнозировать длительную прочность древесных композитов в широком диапазоне температур и времени эксплуатации. Влияние агрессивных сред можно также учитывать с помощью функциональных зависимостей (табл. 3.6) [35]:

3.6. Влияние длительности действия агрессивных сред на прочность древесины и древесных композитов

| Жидкая среда | Функциональные зависимости напряжения от длительности действия активных сред для: | | | |
|---------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | древесины | фанеры | ДСП | ДВП |
| Растворитель | $87,785 \cdot 0,99998^t$ | $274,31/t + 57,13$ | $117,6731t^{-0,0551}$ | $109,303t^{-0,07106}$ |
| Отработка машинного масла | $-2,492 \ln t + 104,69$ | $99,7 \exp(-4,61 \cdot 10^{-7} t)$ | – | – |
| Водопроводная вода | $-4,175 \ln t + 91,83$ | $75,12t^{-0,065}$ | $76,642t^{-0,0949}$ | $108,833t^{-0,198}$ |
| Солёная вода (концентрация 30 %) | $-2,143 \ln t + 96,708$ | $125,07t^{-0,086}$ | $96,135t^{-0,076}$ | $151,06t^{-0,1368}$ |
| Каустическая сода (концентрация 10 %) | $-6,1994 \ln t + 122,37$ | $107,18t^{-0,267}$ | $845,6768t^{-0,7508}$ | $-4,9207 \ln t + 28,4865$ |
| Ортофосфорная кислота | $83,114 \cdot 0,99998^t$ | $73,96 \cdot 0,9998^t$ | – | – |
| Азотная кислота (концентрация 10 %) | $87,18 \cdot 0,99997^t$ | $144,48t^{-0,29}$ | $-1,5457 \ln t + 27,0431$ | $260,597t^{-0,3903}$ |
| Серная кислота (концентрация 10 %) | $(1,045 \cdot 10^{-7} t)^2 - 0,00528t + 63,96$ | $137,82t^{-0,3}$ | $-21,6404 \ln t + 114,6034$ | $130,576t^{-0,2615}$ |

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - \frac{2,3RT}{1 - T/T_m} \lg \frac{\tau}{\tau_m} \right) \frac{f(t)}{100} \quad \text{или} \quad \sigma = \frac{1}{\beta} \left(\frac{U}{2,3RT} - \lg \frac{\tau}{\tau_*} \right) \frac{f(t)}{100}.$$

3.7. Влияние циклического действия воды на работоспособность древесностружечных плит плотностью 800 кг/м³

| Количество циклов замачивания | Параметры работоспособности | | |
|-------------------------------|-----------------------------|----------------|---------|
| | τ , с | σ , МПа | T , К |
| 0 | $10^{13,88}$ | 7,4 | 979 |
| 20 | $10^{0,5}$ | 2,3 | 181 |

Примечания: 1) расчёт прочности и долговечности вели при температуре 288 К; 2) прочность рассчитали при $\tau = 10^5$ с, а долговечность – при $\sigma = 3,6$ МПа; 3) термостойкость рассчитали при $\tau = 10^5$ с и $\sigma = 3,6$ МПа.

Рассчитанные величины основных параметров эксплуатации представлены в табл. 3.7. Из неё видно, что после 20 циклов попеременного замачивания-высушивания работоспособность ДСП плотностью 800 кг/м^3 снижается приблизительно на 82 % [15].

3.1.2. Термоактивационные закономерности водопоглощения и набухания древесины и материалов на её основе

Для изучения процессов поглощения и набухания материалов немаловажное значение имеет скорость набухания (или поглощения). Знание её значения позволит прогнозировать поведение материала в различных жидких средах.

Испытания для древесины, ДВП и фанеры проводили в пресной воде при постоянных температурах (7, 32 и 63 °С), а ДСП – в воде (пресной и солёной) при постоянных температурах (19, 40 и 60 °С). Температуру поддерживали с точностью ± 2 °С. По полученным результатам построены кинетические кривые в координатах набухание от времени выдержки в воде (рис. 3.6) [15, 36, 44].

Из рисунка видно, на начальном участке древесные композиты набухают быстрее, а после 30 – 40 мин процесс стабилизируется. Кроме того, на начальном участке для ДСП процесс происходит быстрее в пресной воде. Но со временем разница между величиной набухания в солёной и пресной воде сокращается. Особенно сильно это проявляется при повышенных температурах. Для определения констант, входящих в уравнение (2.18), были построены зависимости скорости набухания от обратной температуры (рис. 3.6 и 3.7). В результате были получены прямые линии [15].

Величины констант представлены в табл. 3.8.

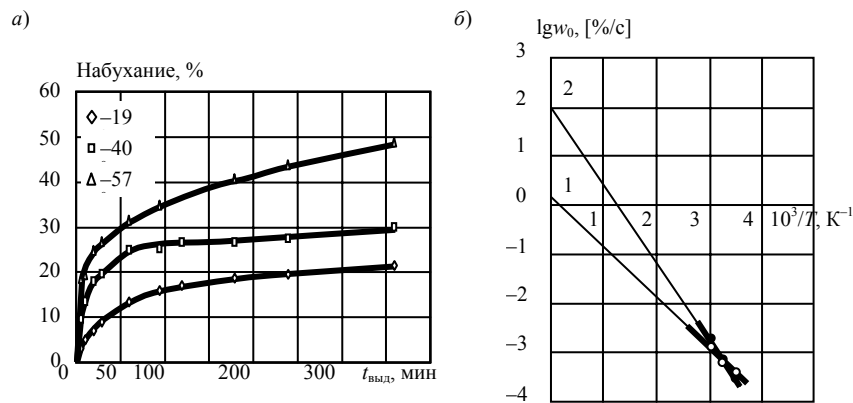


Рис. 3.6. Закономерности набухания:

a – зависимость набухания древесностружечных плит плотностью 700 кг/м^3 от времени выдерживания в пресной воде; *б* – зависимость скорости набухания в пресной (1) и солёной (2) воде от обратной температуры

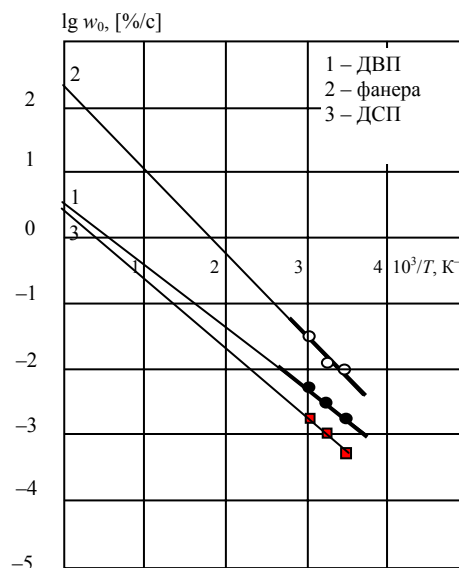


Рис. 3.7. Зависимость скорости набухания в воде от обратной температуры

3.8. Значения физических констант древесины и материалов на её основе

| Материал | Жидкая среда | Вид воздействия | E , кДж/моль | $\lg w_0$ | $E/\lg w_0$ | $\lg w$ | |
|-----------|--------------|--------------------------------------|----------------|-----------|-------------|---------|-------|
| Древесина | Пресная вода | Набухание | 46,4 | 6,6 | 7,02 | -0,86 | |
| | | Водопоглощение | 1,932 | 0,91 | 2,123 | -1,25 | |
| Набухание | | Фанера | | 17,19 | 0,5 | 34,38 | - |
| | | | ДВП | 22,89 | 2,27 | 10,08 | - |
| | | ДСП плотностью 700 кг/м ³ | | 20,34 | 0,2 | 101,7 | -3,4 |
| | | | Солёная вода | 31,18 | 2 | 15,59 | -3,53 |
| | | ДСП плотностью 800 кг/м ³ | Пресная вода | 26,72 | 1,25 | 21,37 | -3,49 |
| | | | Солёная вода | 35,06 | 2,1 | 16,69 | -4,11 |

Примечание. Скорость водопоглощения определена при 292 К, а набухания – при 322 К.

Из таблицы видно, что характеристики набухания зависят от вида материала (его плотности, структуры) и от состава воды. Для ДВП и фанеры энергия активации набухания имеет близкие значения. Это говорит о том, что определяющее влияние на данный процесс оказывает древесный наполнитель, а не смола. Вторая константа (w_0) для древесноволокнистых плит больше, что свидетельствует о большей скорости их набухания. Для древесностружечных плит величины всех констант уменьшаются. При воздействии солёной воды наблюдается увеличение обеих констант. При набухании в солёной воде константы (E , $\lg w_0$) древесностружечных плит имеют близкие значения. Однако ДСП плотностью 800 кг/м³ сильнее подвержено действию пресной воды [15, 44].

Полученные данные позволяют по уравнению (2.18) прогнозировать скорость набухания в широком диапазоне температур при воздействии солёной и пресной воды. В табл. 3.8 приведены значения скоростей набухания для древесины и древесностружечных плит.

3.1.3. Влияние жидких агрессивных сред на механические характеристики полимеров

Воздействие агрессивных сред вызывает хемодеструкцию полимерных материалов. Наиболее типичными агрессивными средами являются вода, водные растворы кислот, солей и щелочей. Эпоксидные смолы по химической стойкости превосходят многие полимеры. Они устойчивы к действию слабых растворов кислот, щёлочи, масел, органическим растворителям (табл. 3.9).

Наименьшей стойкостью к воде и кислотам отличаются полимеры аминного отверждения, что связано с высоким содержанием гидроксильных групп. В то же время эти полимеры обладают высокой щёлочестойкостью. Полимеры, полученные в присутствии трёхфтористого бора, имеют меньшую гидрофильность и более высокую водо- и кислотостойкость, а также щёлочестойкость. Полимеры ангидридного отверждения обладают ещё большей стойкостью к действию кислот и воды, что связано с наличием сложноэфирных связей и уменьшением содержания ОН-групп.

3.9. Химическая стойкость некоторых полимеров при комнатной температуре [3]

| Полимер | Кислоты | | | Щёлочи | |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|--------|---------|
| | слабые | сильные | окисляющие | слабые | сильные |
| Полиэтилен | + | + | - | + | + |
| Полистирол | + | 0 | - | + | + |
| Полиэфирные смолы | 0 | - | - | + | + |
| Эпоксидные смолы | + | - | - | + | 0 |
| Полимер | Углеводороды | | | Кетоны | Масла |
| | алифатические | хлорированные | ароматические | | |
| Полиэтилен | + | - | 0 | 0 | + |
| Полистирол | 0 | - | - | - | 0 |
| Полиэфирные смолы | + | 0 | - | 0 | + |
| Эпоксидные смолы | + | 0 | + | 0 | + |

Примечания: + – стойкий; 0 – условно стойкий; -- нестойкий.

Стойкость эпоксидных полимеров к действию органических растворителей зависит от природы растворителей: сорбция высокополярного ацетона протекает гораздо активнее сорбции толуола. Одной из наиболее агрессивных жидкостей является вода, самая распространённая из всех традиционных сред, имеющая наименьший размер молекул. Это обуславливает возможность её проникания в большее количество дефектов структуры и способность к образованию водородных связей с гидроксильными группами отверждённых эпоксидных полимеров, что приводит к существенному снижению их физико-механических свойств [45, 46]. При этом она может оказывать пластифицирующий эффект на матрицу, изменяя её свойства, или атаковать поверхность раздела субстрат-матрица, вызывая её разрушение [47]. Кроме общей тенденции ухудшения физических свойств при воздействии воды могут наблюдаться более сложные специфические эффекты: увеличение податливости и ударной вязкости эпоксидных композитов, смещение температуры релаксационных переходов и т.д. [48].

3.1.4. Влияние жидких агрессивных сред на механические характеристики пенопластов

Химическая стойкость пенопластов зависит от природы полимера и характера макроструктуры [49, 50]. При оценке химической стойкости необходимо учитывать развитую удельную поверхность пенопластов, которая способствует более интенсивному воздействию на них агрессивных сред. Наличие же на поверхности плит и блоков уплотнённой плёнки (корки) снижает поглощение агрессивных сред, повышая устойчивость пенопластов.

Химическая стойкость ППУ выше стойкости других пенопластов. Они стойкие к следующим реагентам: бензину, бензолу (до 100 °С), растворам солей и кислот, галогенуглеводороду, маслам (до 100 °С), углеводородам и спиртам. ППУ ограничено стойки в кетонах, 30 %-ной соляной кислоте, эфирах, концентрированных кислотах, но разрушаются под действием ацетона, этилацетона, 10 %-ной серной кислоты и 15...20 %-ного едкого натра [49].

Полистирольные пенопласты характеризуются высокой стойкостью к действию минеральных агрессивных сред [51]. Они устойчивы к действию сильных и слабых минеральных кислот, кроме концентрированных азотной и соляной, а также к сильным и слабым щелочам, спиртам [49, 50]. Однако пенополистирол разрушается под действием эфиров, кетонов, хлорированных и ароматических углеводородов, уксусной кислоты, набухает в бензине и маслах [50, 51]. Гипс, известь, цемент, силиконовые масла и не содержащий растворители битум также не нарушает структуру пенополистирола [51, 52].

Пенополистирол является достаточно водостойким материалом. Наибольшая потеря прочности наблюдается у жёстких полистирольных пенопластов марки ПС-1, а наименьшая для ПСБ. Водопоглощение беспреессового пенополистирола за 24 ч в зависимости от плотности составляет 0,8...1,2 %. Вода в него может проникать за счёт капиллярного эффекта через микроскопические щели в местах сплавления гранул [53, 54]. При продолжительном увлажнении водопоглощение интенсивно изменяется в первые 5 – 18 сут, а затем постепенно стабилизируется.

Увлажнение образцов способствует снижению разрушающих напряжений и возрастанию сдвигообразных. Заполнение водной фазой внутренних полостей ячеек в ряде случаев повышает сопротивляемость материалов механическим воздействиям, что приводит к увеличению их прочности при сжатии. Согласно [55] это связано с тем, что водная среда оказывает растворяющее или пластифицирующее воздействие, что приводит к ликвидации ослабленных элементов, возникающих в процессе контактирования стержневых и плёночных элементов ячеек.

Поведение пенополиуретана Изолан 210-1 и пенополистирола ПСБС М35 при одновременном действии нагрузки и агрессивной среды в режиме длительного и кратковременного (с заданной скоростью) нагружения исследовано в [21, 56]. Результаты исследования представлены в табл. 3.10.

Из таблицы видно, что более всего пенополистирол набухает в машинном масле, менее всего в воде. В неорганических кислотах с увеличением концентрации величина набухания падает, в органической кислоте – растёт, что, по-видимому, вызвано возникновением коррозионных процессов (вымыванием материала образцов) при увеличении концентрации неорганических кислот. Пенополиуретан ведёт себя иначе. Наиболее сильно он подвержен действию концентрированной серной кислоты, менее всего керосину.

При выдержки ППУ в воде в течение 200 ч они имеют довольно высокую скорость водопоглощения, которая обусловлена заполнением водой ячеек на поверхности образцов, открытых пор ППУ и слабо повреждённых пор в поверхностном слое материала [45].

Результаты кратковременных испытаний при центральном поперечном изгибе (табл. 3.10) показали, что величина разрушающего напряжения не зависит от действия исследованных активных сред, за исключением машинного масла. Выдержка в нём в течение 30 сут привела к снижению прочности пенополистирола более, чем на 20 %. Для пенополиуретана самыми неблагоприятными оказались: концентрированная серная кислота и метилметакрилат. Выдержка в них в течение четырёх суток привела к снижению прочности пенополиуретана более, чем на 75 %.

При сжатии [21, 56] фиксировали величину деформации при постоянном напряжении после истечения заданного времени, см. табл. 3.11. Как видно из таблицы наибольших значений относительная деформация сжатия пенополистирола достигает после выдержки в азотной и серной кислотах 20 %-ной концентрации, а пенополиуретана – в концентрированной серной кислоте и метилметакрилате [21, 56].

3.10. Влияние жидких сред на набухание и механические характеристики пенопластов

| Среда | Время выдержки, сут | Увеличение массы, % | | Механические характеристики | | | |
|--------|---------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | | | | пенополиуретана Изолан 210-1 | | пенополистирола ПСБС М35 | |
| | | пенополиуретана | пенополистирола | $\sigma_{н}$, МПа * | E_C , %** | $\sigma_{н}$, МПа * | E_C , %** |
| Воздух | – | – | – | 0,85 | 4,59 | 0,29 | 14,9 |

| | | | | | | | | |
|---|------|----|-------|------|------|------|------|------|
| Вода | | 4 | 169,1 | 1,03 | 0,84 | 4,60 | 0,28 | 20,5 |
| | | 7 | 179,2 | – | 0,82 | 4,69 | – | – |
| | | 21 | 184,0 | – | 0,82 | 4,80 | – | – |
| Азотная кислота | 10 % | – | – | 2,43 | – | – | 0,29 | 16,4 |
| | 20 % | – | – | 1,75 | – | – | 0,27 | 24,1 |
| Серная кислота | 10 % | – | – | 2,03 | – | – | 0,29 | 15,9 |
| | 20 % | – | – | 1,79 | – | – | 0,29 | 19,9 |
| Хлорная кислота | 10 % | – | – | 2,03 | – | – | 0,29 | 15,6 |
| | 20 % | – | – | 1,69 | – | – | 0,28 | 14,0 |
| Уксусная кислота | 10 % | – | – | 2,48 | – | – | 0,27 | 14,0 |
| | 20 % | – | – | 2,84 | – | – | 0,27 | 18,9 |
| Концентрированная ортофосфорная кислота | | 2 | 126,2 | – | 0,57 | 6,23 | – | – |
| | | 4 | 126,9 | – | 0,53 | 6,72 | – | – |
| | | 7 | 125,4 | – | 0,51 | 6,74 | – | – |
| | | 21 | 125,2 | – | 0,50 | 6,92 | – | – |

Продолжение табл. 3.10

| Среда | Время выдержки, сут | Увеличение массы, % | | Механические характеристики | | | |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | | | | пенополиуретана Изолан 210-1 | | пенополистирола ПСБС М35 | |
| | | пенополиуретана | пенополистирола | $\sigma_{из}$, МПа* | E_C , %** | $\sigma_{из}$, МПа* | E_C , %** |
| Концентрированная соляная кислота | 2 | 240,1 | – | 0,37 | 18,91 | – | – |
| | 4 | 291,8 | – | 0,19 | 27,02 | – | – |
| | 7 | 287,6 | – | 0,13 | 32,44 | – | – |
| Машинное масло | 4 | 163,9 | 3,78 | 0,84 | 4,82 | 0,24 | 18,0 |
| | 7 | 163,6 | – | 0,82 | 4,85 | – | – |
| | 21 | 163,9 | – | 0,80 | 4,83 | – | – |
| Глицерин | 4 | 175,2 | – | 0,83 | 4,64 | – | – |
| | 7 | 175,2 | – | 0,83 | 4,63 | – | – |
| | 21 | 172,5 | – | 0,82 | 4,68 | – | – |
| Едкий натр | 4 | 163,9 | – | 0,84 | 4,33 | – | – |
| | 7 | 163,9 | – | 0,85 | 4,35 | – | – |
| | 21 | 163,9 | – | 0,84 | 4,32 | – | – |
| Метилметакрилат | 2 | 280,0 | – | 0,23 | 14,56 | – | – |
| | 4 | 278,6 | – | 0,20 | 15,69 | – | – |
| | 7 | 275,4 | – | 0,18 | 16,02 | – | – |
| Керосин | 7 | 123,1 | – | 0,84 | 4,58 | – | – |

Примечания: *разрушающее напряжение при изгибе; **относительная деформация при сжатии ($\sigma = 0,1328$ МПа и $\tau = 600$ с).

Поведение пенополиуретана при воздействии жидких агрессивных сред в режиме длительного нагружения (при постоянном напряжении) исследовано с позиций кинетической концепции разрушения и деформирования. Полученные зависимости показаны на рис. 3.8 [56]. Они представляют собой прямые линии и описываются уравнением (2.1). Величины констант представлены в табл. 3.11.

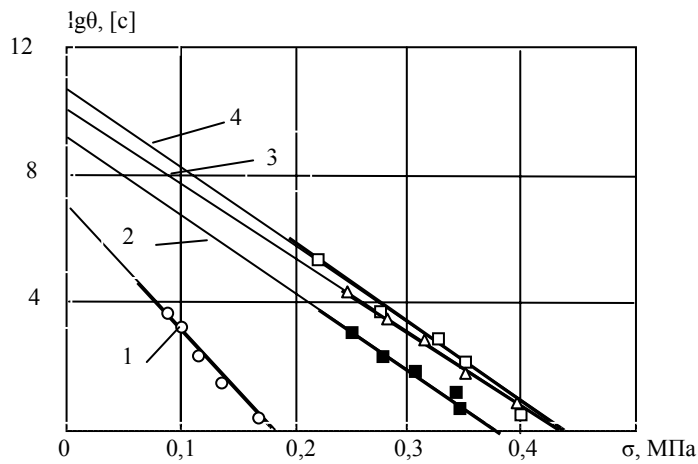


Рис. 3.8. Зависимость деформационной долговечности от напряжения для пенополиуретана при температуре 20 °С и воздействии:
 1 – концентрированной соляной кислоты (4 сут); 2 – концентрированной ортофосфорной кислоты (21 сут); 3 – машинного масла (21 сут)

3.11. Влияние агрессивной среды на величины констант для пенополиуретана

| Среда | Время выдержки, сут | α , с | β |
|---|---------------------|--------------|---------|
| Воздух | – | $10^{10,8}$ | 24,82 |
| Машинное масло | 21 | $10^{10,2}$ | 23,72 |
| Концентрированная ортофосфорная кислота | 21 | 10^9 | 21,05 |
| Концентрированная соляная кислота | 4 | 10^7 | 43,75 |

3.1.5. Влияние жидких агрессивных сред на механическую прочность битумных композиций и битумных кровель

Образцы материалов на основе битума выдерживали в воде, бензине, машинном масле, в кислотах неорганических (серной H_2SO_4 и азотной HNO_3), органической (уксусной) и щёлочи (едком натре). Испытывали их на прочность при срезе. Полученные результаты представлены на рис. 3.9 и 3.10 [57, 58].

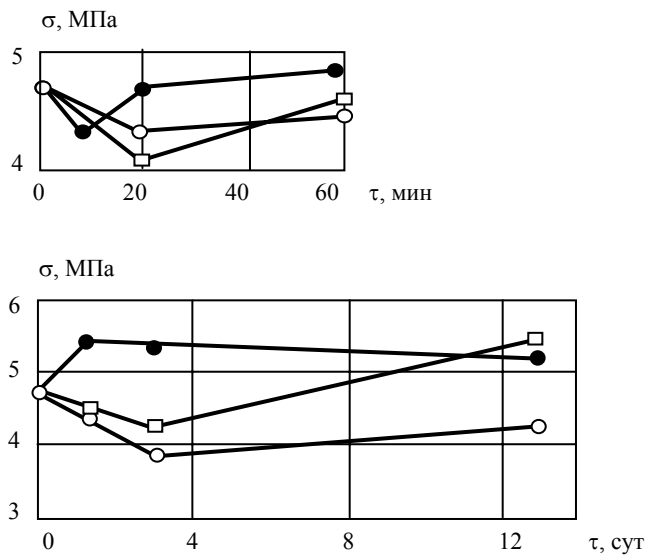


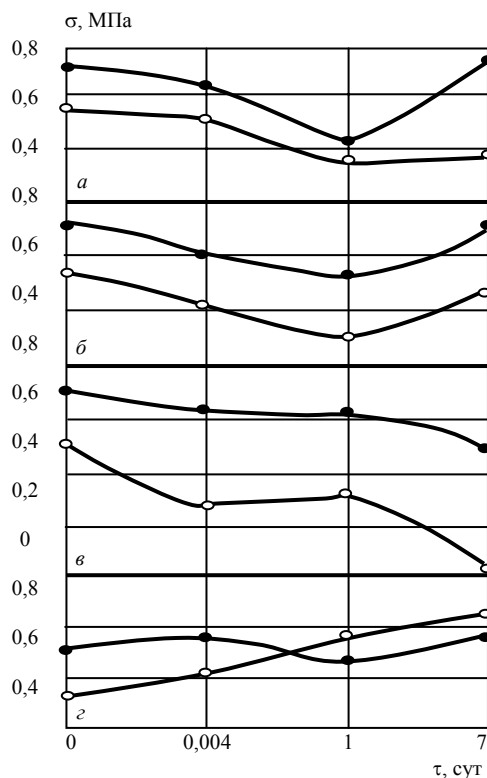
Рис. 3.9. Влияние времени выдержки в жидких средах на прочность рубероида:

□ – в воде; ● – бензине; ○ – машинном масле

Из рис. 3.10 видно, что в первые сутки прочность для всех композиций, подверженных воздействию серной кислоты, незначительно снижается, за исключением чистого битума. При увеличении времени воздействия до 7 сут прочность для наполненных композиций заметно возрастает, а для чистого битума – снижается. Аналогичный характер изменения прочности наблюдается и при воздействии уксусной кислоты.

При воздействии на битумные композиции азотной кислотой характер зависимостей в основном меняется. Для большинства композиций наблюдается снижение прочности при увеличении времени воздействия кислоты. Исключение составляет композиция с 50 мас. % АФО, её прочность на 7 сут возрастает при всех концентрациях кислоты [59].

Прочность битумных композиций, подверженных воздействию растворов едкого натра в течение одного часа, возрастает. Особенно это заметно для композиций с 50 % АФО при воздействии на них 25 и 50 %-ными растворами едкого натра. Увеличение времени воздействия растворов едкого натра приводит к противоречивым результатам: чистый битум и битум с 30 % АФО показывают повышение прочности в 25 и 50 %-ных растворах и её падение в 75%-ном; прочность битума с 10 % АФО падает при всех концентрациях едкого натра; с 50 % АФО повышается в 25 и 75 %-ных растворах и падает в 50 %-ном. Такой разброс данных в случае с едким натром можно объяснить тем, что с течением времени он



кристаллизуется, в связи с чем меняется и характер его воздействия на битумные композиции [58].

Рис. 3.10. Влияние времени выдержки в жидких средах на прочность битума БН 90/10 (○) и битумополимерные композиты (●):
a – 25 % H₂SO₄; *b* – 5 % уксусной кислоты; *в* – 5 % HNO₃; *г* – 25 %-ный едкий натр

Анализируя полученные результаты исследований можно сказать, что использование асбоффрикционных отходов в качестве наполнителя битума повышает его химическую стойкость. Также можно утверждать, что битумные композиции, выдержанные в серной и уксусной кислотах способны увеличить свою прочность. Азотная кислота и едкий натр снижают прочность битумных композиций [57, 58].

Зависимости прочности рубероида от времени выдержки в жидкой среде представлены на рис. 3.9. Из рисунка видно, что в воде и масле прочность вначале падает, но после 70 ч выдержки начинает расти, что, по-видимому, связано с повышением однородности структуры рубероида. Несколько неожиданно ведёт себя рубероид в бензине. При контакте с ним битум растворяется, рубероид становится пластичным, что в первые минуты приводит к резкому снижению прочности, а затем – к увеличению. В течение суток прочность рубероида в бензине достигает максимального значения, а затем линейно падает во времени. Падение, по-видимому, связано с вымыванием битума из картонной основы рубероида.

Таким образом, наличие основы и наполнителя в битумных кровлях не снижает, а в некоторых средах (серной и азотной кислотах) даже повышает их химическую стойкость.

Оценку влияния агрессивной жидкой среды на долговечность битумной кровли проводили для бикроста в режиме заданных постоянных напряжений и температуре 18 ± 2 °С при одноосном растяжении. Образцы выдерживали в течении 1, 3 и 18 ч в машинном масле. В результате испытаний фиксировали время до разрушения. Полученные результаты представлены на рис. 3.11. Из рисунка видно, что после контакта с машинным маслом характер зависимости не меняется, но долговечность резко падает и далее практически не зависит от времени выдержки [58].

3.1.6. Влияние жидких агрессивных сред на механические характеристики асбестоцементных труб

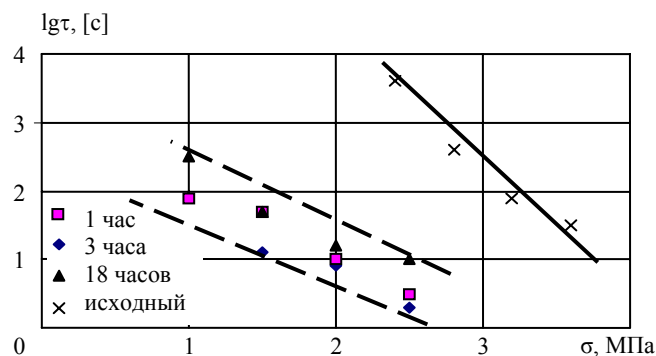


Рис. 3.11. Зависимости долговечности от напряжения при температуре 18 ± 2 °С для бикроста до и после воздействия машинного масла

Наиболее интенсивные повреждения асбестоцемента отмечаются при действии на него внешней среды, содержащие кислоты в виде водных растворов или кислые газы, образующие кислоты при растворении в воде. При этом причиной разрушения являются аэробные тионовые бактерии, которые взаимодействуют с выделяющимся из сточных вод сероводородом. Образующаяся при этом серная кислота способна вызвать коррозию бетона [59].

Длительные испытания при поперечном изгибе образцов асбестоцемента проводили после выдержки в течение заданного времени в серной 10 %-ной кислоте. В результате были получены зависимости, описываемые уравнением (2.3). Константы, входящие в уравнение, представлены в табл. 3.12 [60].

3.12. Значение физических констант при поперечном изгибе после воздействия 10 %-ной серной кислоты

| Время выдержки в кислоте | Величины констант | | | |
|--------------------------|-------------------|-----------|------------------|---------------------------|
| | τ_m , с | T_m , К | U_0 , кДж/моль | γ , кДж/(МПа·моль) |
| 0 | $10^{-0,5}$ | 432 | 780 | 21,9 |
| 3 сут | $10^{-1,4}$ | 467 | 386 | 10,51 |
| 7 сут | $10^{-2,3}$ | 493 | 367 | 10,2 |

Из табл. 3.12 видно, что длительное воздействие агрессивной среды приводит к изменению констант. При разрушении U_0 и γ снижаются, а температура полюса увеличивается. Наблюдается значительное падение величины τ_m с увеличением длительности воздействия серной кислоты. Такое поведение констант приводит также к снижению работоспособности асбестоцементных труб [60].

3.2. ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.2.1. Влияние жидких органических модификаторов на работоспособность древесины

Одним из существенных недостатков древесины, является её восприимчивость к воде, действие которой приводит к набуханию материала и снижению прочности. Эффективным методом борьбы с данным недостатком является модификация древесины полимерами и химическими веществами [61]. Для модификации древесины применяются полимеры (феноло-альдегидные, резорцино-формальдегидные, мочевино-формальдегидные, меламино-формальдегидные, кремнийорганические, фурановые, ненасыщенные полиэфир) и мономеры (стирол, метилметакрилат) и т.д. Полимер, заполняющий полости клеток древесины, способствует повышению ее биохимической стойкости, снижению возгорания. Модифицированная древесина обладает повышенной стойкостью к действию агрессивных сред, что объясняется замедленной диффузией агрессивных жидкостей внутрь древесины, а также повышенной химической стойкостью пропитывающих полимеров [61].

Древесина мягких лиственных пород, модифицированная полимерами, приобретает улучшенные свойства. По своим физико-механическим показателям она не уступает твёрдым лиственным породам, а иногда и превосходит их. Модификация таких пород, как берёза, ольха, осина и тополь позволяет значительно увеличить ресурсы древесины за счёт продления срока её службы и улучшения её физико-механических свойств. Паркет, изготовленный из модифицированной низкосортной древесины, не уступает по свойствам паркету из дуба и ясеня [1].

В данном параграфе более подробно рассмотрена модификация древесины следующими веществами: керосин, эмукрил С и М и эмульсия 252. При пропитке образцов древесины наблюдается резкое увеличение их массы: для эмукрила С и эмульсии – через 72 ч, эмукрила М – через 168 ч, керосина – 720 ч. После чего для эмукрила и эмульсии наблюдается насыщение (рис. 3.12).

Для подбора оптимального режима пропитки древесины различными составами также было изучено влияние длительности пропитки на прочностные свойства древесины (рис. 3.13). Из рисунка видно, что пропитка древесины керосином способствует повышению её механических характеристик. При этом древесина набирает максимальную прочность, превышающую прочность натуральной древесины на 15 % на 7 сут. При пропитке эмукрилами М и С картина полностью меняется. В первые сутки происходит резкое падение прочности древесины. При дальнейшей пропитке в течение 3 сут прочность повышается, после чего в эмукриле М она стабилизируется, а в эмукриле С снова падает. Следует отметить, что после 3 сут пропитки прочность при сжатии древесины модифицированной эмукрилом М составляет 100 % от прочности натуральной древесины, а эмукрилом С – 72 % [62, 63, 64].

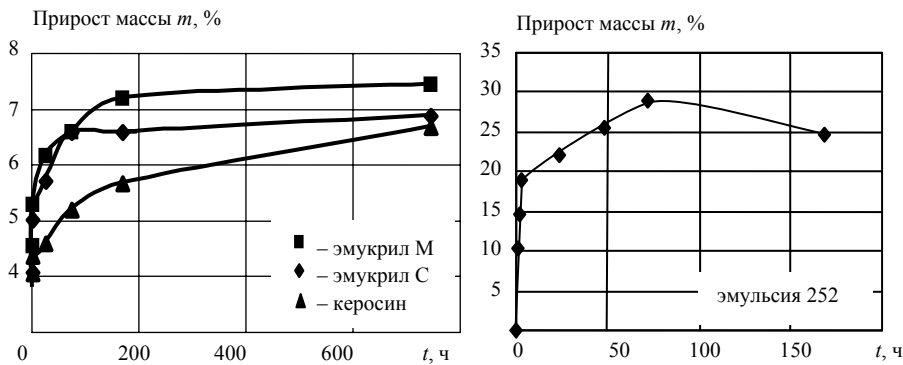


Рис. 3.12. Изменение массы (%) в зависимости от времени пропитки жидкими веществами

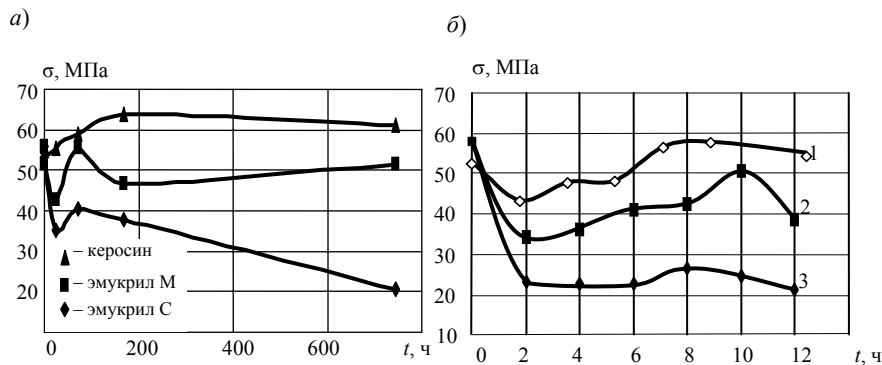


Рис. 3.13. Влияние модификаторов на прочность древесины:

а – зависимость прочности древесины при сжатии от времени пропитки жидкими модификаторами; б – зависимость прочности сосны пропитанной (1 – эмукрилом С; 2 – эмукрилом М; 3 – эмульсией 252) от длительности термообработки при температуре 80 °С

Для повышения прочностных свойств древесины, пропитанной эмукрилом и эмульсией, образцы подвергали термической обработке при температуре 80 °С. Следует отметить, что в первые 2 ч термообработки наблюдается существенное снижение прочности. Дальнейший прогрев приводит к её резкому росту, вызванному, по-видимому, полимеризацией мономера в клетках древесины и образованием разветвлённого полимерного каркаса (рис. 3.14). Максимального значения (110 % от прочности натуральной древесины) прочность достигает через 10 ч термообработки [36].

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы. Оптимальная длительность пропитки древесины составляет для керосина 7 сут, эмукрила М и С – 3 сут. Образцы, пропитанные эмукрилом С и М, необходимо термообработать при температуре 80 °С в течение 10 ч.

В таблице 3.13 приведены механические характеристики модифицированной древесины [65].

На водопоглощение строительных материалов значительное влияние оказывает температура воды, повышение которой способствует ускорению данного процесса. Однако для древесины модифицированной эмукрилом С было установлено, что при температуре 45 °С в течение первых 5 мин происходит резкое увеличение водопоглощения, а затем процесс стабилизируется. Дальнейшее повышение температуры не сказывается на приросте массы. Максимальное водопоглощение древесины, модифицированной эмукрилом, составляет всего лишь 5 %.

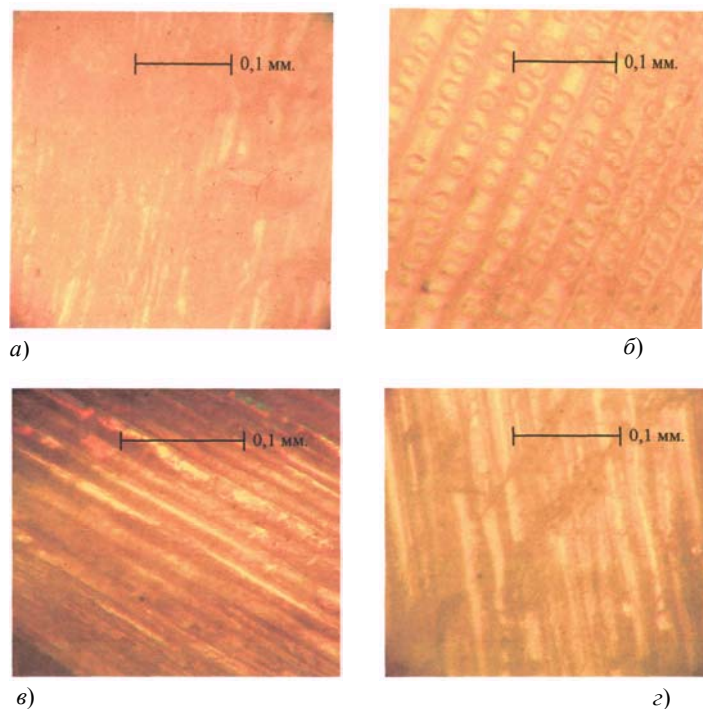


Рис. 3.14. Оптические микрофотографии структуры древесины до и после модификации:
a – исходной; *б* – древесины модифицированной эмукрилом С; *в* – древесины модифицированной эмульсией 252; *г* – древесины модифицированной керосином

3.13. Влияние модификаторов на механические свойства древесины

| Вид модификатора | Прочность, МПа | | | Модуль деформации при сжатии, МПа | |
|------------------|----------------|-------|------------|-----------------------------------|-----------------|
| | Сжатие | Изгиб | Скалывание | Вдоль волокон | Поперек волокон |
| Эмукрил М | 50,53 | 101,1 | 2,65 | 13065 | 5305 |
| Парафин | 48,72 | 91,62 | 5,69 | 23780 | 5324 |
| Эмульсия 252 | 26,61 | 104,8 | 2,84 | 15154 | 5491 |

При пропитке древесины метилметакрилатом предел прочности древесины при сжатии вдоль волокон возрастает в 3 раза. Поперёк волокон – в 4 – 6 раз, а её истираемость снижается вдвое. При пропитке древесины фенолоспиртами (до 50...55 %) предел прочности возрастает в 3 раза, достигая 180 МПа [61].

В результате модификации древесины фурановыми соединениями прочность древесины при сжатии повышается в 1,5–2 раза, твёрдость возрастает вдвое, прочность при статическом изгибе и скалывании вдоль волокон увеличивается незначительно, истираемость снижается в 1,5 раза, а водопоглощение уменьшается более чем вдвое [61].

Влияние жидких модификаторов на долговечность и длительную прочность древесины изучали при поперечном изгибе и пенетрации в режиме заданных постоянных напряжений и температур. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 3.15 [36].

Из рисунка видно, что после модификации керосином при комнатной температуре и эмукрилом С (с дополнительной термообработкой в течение 10 ч) долговечность древесины повышается, а для древесины, пропитанной эмукрилом С (с термообработкой 6 ч), падает. Долговечность древесины, пропитанной керосином, при 75 МПа совпадает с долговечностью натуральной древесины, что, по-видимому, связано с испарением керосина. При увеличении длительности термообработки древесины, пропитанной эмукрилом С, наблюдается изменение наклона прямых $\lg t - \sigma$, что также указывает на структурные изменения в древесине.

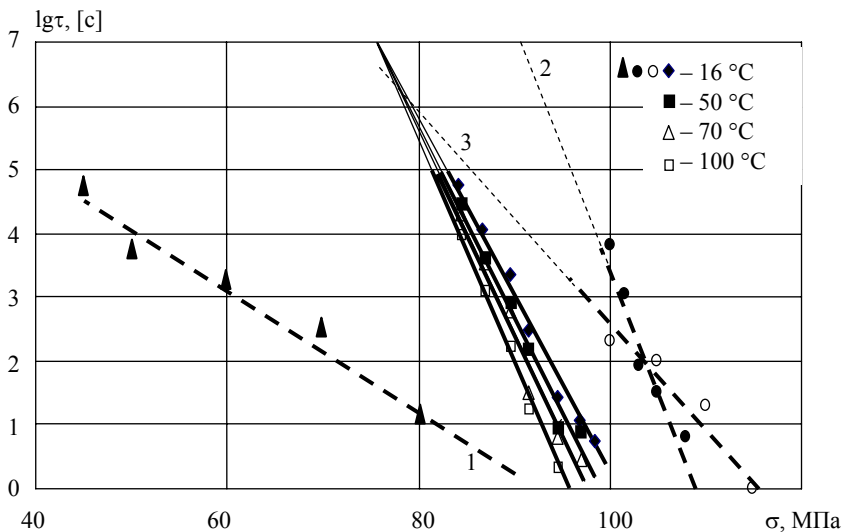


Рис. 3.15. Зависимости долговечности от напряжения при поперечном изгибе
 для — чистой и - - - - - модифицированной сосны (1 – эмукрилом С при
 термообработке в течение 6 ч, 2 – то же в течение 10 ч, 3 – керосином)

При пенетрации древесины модифицированной эмукрилом С и керосином деформационная долговечность повышается, при этом наклон прямых не меняется (рис. 3.16). Для прогнозирования работоспособности модифицированной древесины по полученным зависимостям определены поправки (табл. 3.14) [36].

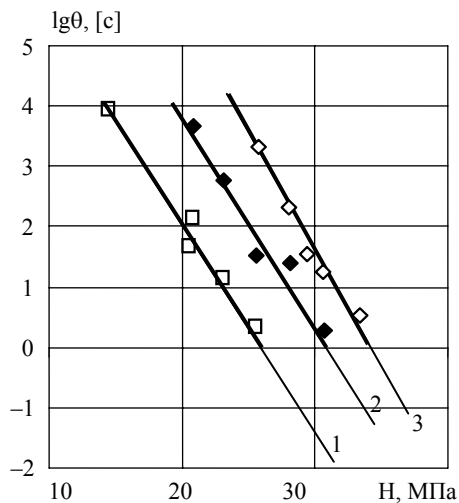


Рис. 3.16. Зависимости деформационной долговечности от твёрдости для
 чистой (1) и модифицированной древесины (2 – керосином, 3 – эмукрилом С)

Для древесины пропитанной керосином при поперечном изгибе получены зависимости долговечности от напряжения при разных температурах. Результаты представлены на рис. 3.17.

3.14. Поправки для прогнозирования прочностной и деформационной работоспособности модифицированной древесины

| Вид модификатора | Режим модификации | Вид нагрузки | Величина поправки |
|------------------|---------------------|------------------|------------------------------|
| Эмукрил С | 6 ч термообработки | Поперечный изгиб | $10^{-0,0406\sigma + 8,647}$ |
| | 10 ч термообработки | Поперечный изгиб | $10^{0,232\sigma - 22,64}$ |
| | | Пенетрация | $10^{0,0487H - 4,6145}$ |
| Керосин | – | Пенетрация | $10^{-1,76}$ |

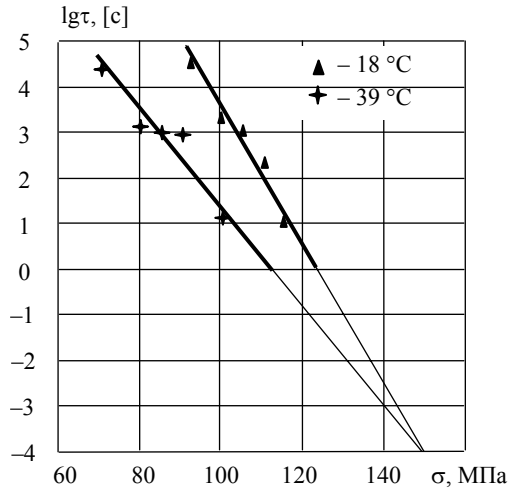


Рис. 3.17. Зависимости долговечности от напряжения при поперечном изгибе для модифицированной керосином древесины

Из рисунка видно, что зависимости имеют линейный характер и представляют собой прямые, сходящиеся в точку (полюс). Они описываются уравнением (2.3). Следовательно, после пропитки керосином происходит изменение характера зависимости от обратного пучка (полученного для чистой древесины) к прямому. Что, по-видимому, связано с организацией более однородной структуры в модифицированной древесине. Это подтверждается микрооптическими исследованиями, результаты которых представлены на рис. 3.14 [36].

Значения физических констант представлены в табл. 3.15.

3.15. Значения констант для древесины модифицированной керосином при поперечном изгибе

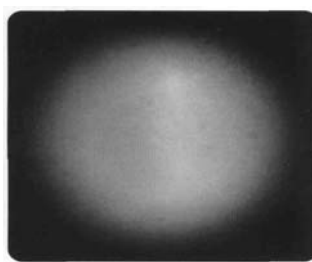
| Величины констант | $\tau_m (\tau_m^*), \text{с}$ | $T_m (T_m^*), \text{К}$ | $U_0 (U_0^*), \text{кДж/моль}$ | $\gamma (\gamma^*), \text{кДж/ (МПа}\cdot\text{моль)}$ |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|
| до модификации | 10^7 | 160 | -131 | -1,7 |
| после модификации | 10^{-4} | 408 | 448 | 3,05 |

Полученные экспериментальные результаты позволяют прогнозировать основные параметры работоспособности (долговечность и прочность) модифицированной древесины в широком диапазоне нагрузок, температур и времени.

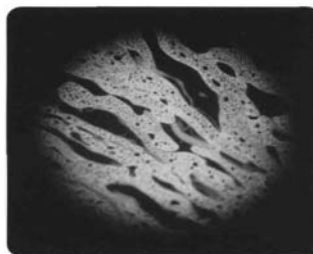
С течением времени при хранении и в эксплуатационных условиях под действием солнечного света и кислорода воздуха состав и свойства битумов изменяются: в них увеличивается относительное содержание твёрдых и хрупких составляющих и соответственно уменьшается количество маслянистых и смолистых фракций, в связи с чем повышается хрупкость и твёрдость вяжущего. Избавиться от этих недостатков можно путём совмещения битумов с полимерными добавками. При этом битум не только остаётся в стабильном природном состоянии, но и приобретает свойства, схожие со свойствами полимера-модификатора.

Полимербитумные материалы можно рассматривать как композиты, в которых роль матрицы играет битум, а дисперсной фазой является полимер. При небольших концентрациях полимера композиции можно рассматривать как дисперсно упрочнённые. При этом упрочнение происходит за счёт того, что тонкие дисперсные частицы препятствуют распространению трещин в матрице. Такой эффект наблюдается при содержании дисперсной фазы в размере 2...4 % по объёму. При большей концентрации полимера в битуме композиции можно рассматривать как волокнистые или смолистые. Матрица превращается в среду, передающую нагрузку на волокна, а в случае их разрушения перераспределяет напряжения. Такие композиции характеризуются повышенной прочностью, эластичностью и сопротивлением усталостному разрушению, что особенно необходимо для обеспечения эксплуатационной надёжности материала, например, полимербитумной композиции полиэтиленом. В асфальтополимербетоне в использовать различные каучуки [66].

В настоящее время освоено гидроизоляционных полимербитумных модификаторов битума наиболее искусственный каучук СБС (стирол-атактический полипропилен). битумы более эластичны и могут иметь модифицированные битумы более жёсткие и размягчения до +155 °С. АПП-подходят для жаркого климата. При СБС образуется однородная смесь, в битум и полимер (рис. 3.18) [66].



отличное смешивание
битума с СБС



посредственное смешивание
битума с СБС

Рис. 3.18. Структура полимербитумного материала

3.2.3. Модификация бетона

Модификация бетона осуществляется двумя способами: путём пропитки затвердевшего бетона полимером (бетонополимеры) или путём введения полимера на стадии производства бетона (полимерцементные бетоны) [1].

В качестве модификаторов для получения бетонополимеров используют жидкие мономеры (метилметакрилат или стирол), полимеры (эпоксидные и полиэфирные смолы) и различные композиции на их основе. При пропитке полимер заполняет большинство микротрещин, каверн и пустот, которые снижают водостойкость и прочность материала.

Прочность бетонополимера повышается по сравнению с исходным: при сжатии в 2 – 10 раз, растяжении в 3 – 10 раз. Соответственно возрастает его прочность на изгиб. Кроме того, увеличивается водонепроницаемость и стойкость такого бетона к действию агрессивных сред. Морозостойкость может превышать 5000 циклов [1].

Полимерцементный бетон – это цементный бетон с полимерной добавкой (поливинилацетат (ПВА), латексы, водорастворимые эпоксидные смолы и т.д.), составляющей 10...20 % от вяжущего. При твердении полимер как бы армирует цементный камень, улучшая тем самым свойства бетона.

Влияние полимерной добавки на прочность полимерцемента связано с условиями твердения и вида полимера. Например, присутствие ПВА придаёт полимерцементному бетону высокую прочность при растяжении и изгибе, что проявляется только при твердении в воздушно-сухих условиях (влажность воздуха 40...50 %). Прочность при сжатии для сухого полимерцементного бетона меньше, чем для обычного бетона, твердеющего во влажных условиях (влажность 90...100 %). Такие же закономерности характерны и для полимерцементных бетонов с другими полимерными добавками.

Усадка полимерцементных бетонов с добавкой ПВА и латексов в несколько раз выше, чем у обычного бетона. Такое увеличение усадки связано с процессом плёнообразования полимера. Плёнка, обладая высокой адгезией к составляющим, стягивает скелет цементного камня и увеличивает тем самым общую усадку. Для составов с водорастворимыми полимерами характерно снижение усадки по сравнению с обычными бетонами. Также уменьшаются деформации ползучести, что объясняется повышенной плотностью бетона и уменьшением дефектов в его структуре. Кроме того, такие бетоны способны выдержать 150...300 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Полимерцементные бетоны имеют повышенную стойкость к действию морской воды и щелочей. Полимерцементные бетоны с ПВА удовлетворительно сохраняют свойства в маслах, керосине и других неполярных средах, но снижают прочность в жирах. По износостойкости полимерцементные бетоны превосходят цементный бетон в

4. СТАРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

В процессе эксплуатации строительные материалы подвергаются воздействию УФ-облучения, повышенных температур, влаги и агрессивных сред. При длительном воздействии этих факторов происходит изменение структуры материала и большинства его физико-механических характеристик, т.е. старение материала. Различают следующие виды старения: фотостарение (под действием УФ-облучения), теплостарение (под действием повышенных температур), физическое старение (от воздействия жидких агрессивных сред).

Старение пластмасс. Большинство полимеров, как уже отмечалось, обладают достаточно высокой стойкостью к жидким агрессивным средам (водным, кислотным, щелочным). Однако при длительном воздействии различных атмосферных факторов полимеры разрушаются. Этот процесс называется старением и сопровождается нарушением структуры полимера, появлением трещин (поверхностных и в толще материала), помутнением поверхности и т.д. В стеклопластиках наблюдается оголение наполнителя, нарушение его связи со связующим, вымывание. Старение вызывает снижение механических характеристик материалов, что учитывается при расчёте строительных конструкций соответствующими коэффициентами условий работ [68].

В эпоксидных полимерах при старении обычно протекают процессы двух типов: деструкция и сшивание макромолекул. Процессы деструкции при старении классифицируют по характеру его воздействия на макромолекулу: термическую, термоокислительную, механохимическую, радиационную, фотодеструкцию, хемодеструкцию и др. [69].

Старение битума – процесс медленного изменения состава и свойств материала, сопровождающийся повышением его хрупкости и снижением гидрофобности.

Известно, что в процессе службы дорожных покрытий происходит старение битума вследствие сложных структурных и химических превращений под влиянием воздействия на материал различных факторов. На тонкий слой битума оказывают влияние кислород и температура воздуха, вода, состояние поверхности минерального материала. Старение ускоряется под действием солнечного света.

По данным В.В. Михайлова и А.С. Колбановской, к изменению состава и свойств битума приводят следующие процессы [70]:

1. Испарение масел, происходящее в поверхностном слое битума незначительной толщины и зависящее от содержания в нём легколетучих компонентов, вязкости и температуры. При этом количество асфальтенов увеличивается.

2. Оксиполимеризация и частичная полимеризация компонентов битума главным образом на внешней поверхности вяжущего, подвергающегося непосредственному воздействию света и ультрафиолетовых лучей. Полимеризация битума связана с повышением его вязкости и прочности асфальтобетона. Однако увеличение вязкости битума делает покрытие более хрупким, в результате увеличивается износ и уменьшается деформативная способность, что приводит к появлению трещин в асфальтобетонных покрытиях.

3. Поликонденсация, происходящая под влиянием кислорода. Кислород воздуха вызывает нарушение структуры битума и приводит к увеличению его молекулярной массы. Причём адсорбция битума возрастает, т.е. степень прилипания битума к каменному материалу по мере старения асфальтобетона увеличивается. Битум от соприкосновения с воздухом окисляется, а под лучами солнца эти окислительные процессы протекают более энергично в результате нагревания покрытия и фотохимических реакций.

4. Под действием солнечной радиации в битуме образуется чрезмерно большое количество асфальтенов (придают битуму твёрдость и теплоустойчивость), что вызывает разрушение битума.

Дёгти стареют быстрее, чем нефтяные битумы, что вызвано содержанием большого количества непредельных углеводородов, которые подвергаются окислительной полимеризации при контакте с кислородом и водой, а также при воздействии ультрафиолетовых лучей. Испарение масел и частичное вымывание водой фенолов ускоряет старение – дёгтевые материалы становятся хрупкими и теряют водоотталкивающие свойства. Ускоренному старению способствует также содержание в дёгтях нафталина [70].

Старение асфальтобетона. Б.И. Ладыгин установил, что в старом асфальтобетонном покрытии происходит уменьшение пластичности и деформативности, особенно при отрицательных температурах [71]. Потеря необходимой пластичности создаёт изменения в асфальтобетоне, приводит к значительным растягивающим напряжениям и трещинообразованию. Такие свойства, как сдвигустойчивость, вязкость, прочность, увеличиваются, так как в асфальтобетоне с течением времени происходят изменения, связанные с влиянием атмосферных и транспортных факторов, которые приводят к увеличению показателей прочности при температуре 20 и 50 °С, уменьшению водонасыщенности, снижению эластичности и повышению хрупкости.

Водонасыщенность уменьшается из-за повышения плотности асфальтобетонных покрытий в первые годы эксплуатации. Это связано с перераспределением частиц и продуктов износа в результате проезда транспортных средств. Коэффициент водостойчивости остаётся почти неизменным.

Основными причинами изменения свойств асфальтобетона во времени являются [71]:

1. Изменение свойств битума в составе асфальтобетона в процессе термоокислительной деструкции от воздействия погодных-климатических факторов. Этот процесс интенсифицируется на границе контакта битума с каменным материалом.

2. Наряду с изменениями свойств битума под действием транспортных нагрузок происходит дезинтеграция минеральной части асфальтобетона, степень которой зависит от гранулометрического состава минеральной части и может иметь затухающий во времени характер в связи с увеличением числа контактов между частицами и уменьшением величины контактных напряжений.

3. Поскольку изменение структуры асфальтобетона в основном зависит от изменения свойств битума, установлено,

что процесс старения асфальтобетона, так же как и битума, происходит в три этапа: процесс повышения всех прочностных показателей асфальтобетона за счёт образования коагуляционной структуры асфальтобетона; продолжение вышеуказанного процесса до образования в битуме жёсткой пространственной структуры – составляющей максимальной прочности; уменьшение количества масел в битуме и увеличение содержания асфальтенов.

4.1. О ВЛИЯНИИ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1.1. Тепловое старение древесины и материалов на её основе

Изменение структуры материала и фазовые переходы в нём можно выявить с помощью dilatометрических кривых, пример которых представлен на рис. 4.1. По кривым рассчитан коэффициент линейного термического расширения (табл. 4.1).

Из рисунка видно, что после длительного теплового воздействия (термостарения) у древесных пластиков не происходит изменения вида dilatометрических кривых, т.е. их структура остаётся стабильной. Однако после термостарения в течение 200 ч у древесностружечных плит наблюдается существенное падение коэффициента линейного термического расширения (в 4 раза), что указывает на заметное увеличение его жёсткости,

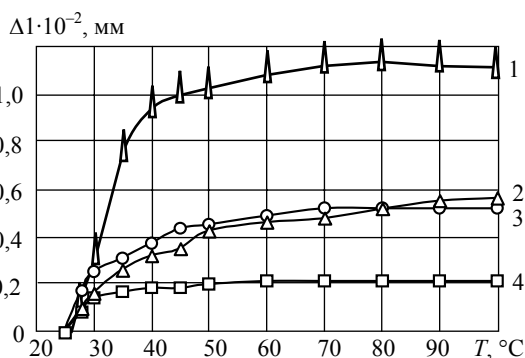


Рис. 4.1. Dilатометрические кривые древесностружечных плит после термостарения в течение: 1 – 0 ч; 2 – 50 ч; 3 – 150 ч; 4 – 200 ч (скорость нагрева 1,65 °C/мин)

связанное с доотверждением и деструкцией фенолоформальдегидной смолы. Для фанеры после старения наблюдается увеличение α , как и у чистой древесины [72], что очевидно связано с её слоистой структурой и экранирующим эффектом рубашечных шпонов.

4.1. Влияние термостарения на коэффициент линейного термического расширения древесных композитов

| Материал | Коэффициент линейного термического расширения $\alpha \times 10^{-6}, 1/^\circ\text{C}$ после термостарения при 80 °C в течение | | | |
|----------|---|------|-------|-------|
| | 0 ч | 40 ч | 120 ч | 200 ч |
| ДСП | 3,47 | 2,45 | 2,25 | 0,972 |
| ДВП | 3,14 | 2,2 | 3,38 | 2,65 |
| Фанера | 1,483 | 3,49 | 3,66 | 2,26 |

Нарушение связей в композитных материалах можно также обнаружить по изменению закономерностей набухания. С этой целью после термостарения для древесных плит получены кинетические кривые в координатах относительное набухание от времени выдержки в воде, которые представлены на рис. 4.2. Из рисунка видно, что после старения в течение 40 ч характер зависимостей сохраняется, однако относительная величина набухания уменьшается. Графоаналитическим дифференцированием зависимости перестроены в координаты логарифм скорости набухания от обратной температуры (рис. 4.2 б). Для их описания используется уравнение вида Аррениуса (2.18). Величины физических констант, входящие в уравнение, представлены в табл. 4.2.

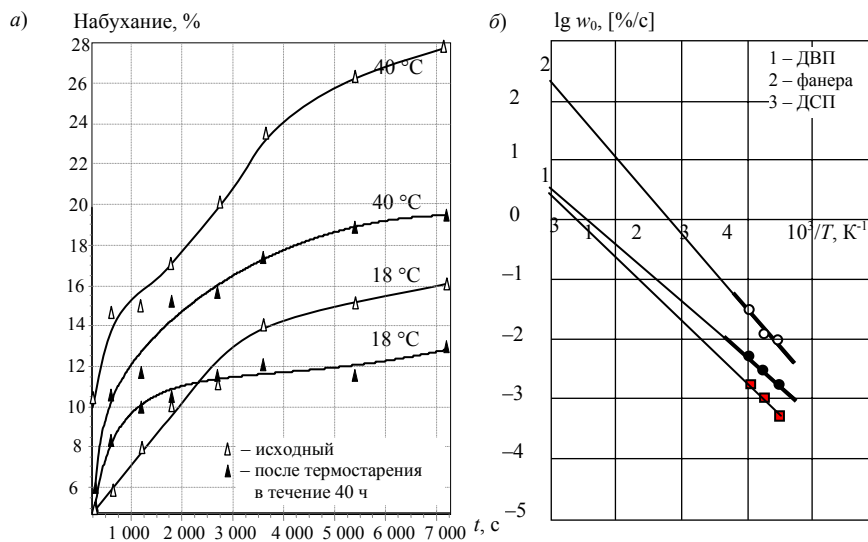


Рис. 4.2. Закономерности набухания:

a – зависимость набухания от времени выдерживания в воде для ДВП;
б – зависимость скорости набухания в воде после термостарения в течении 40 ч от обратной температуры

4.2. Значение физических констант набухания для древесных плит

| Материал | Длительность термостарения, ч | E , кДж/моль | $\lg w_0$ | $E/\lg w_0$ |
|----------|-------------------------------|----------------|-----------|-------------|
| ДВП | 0 | 22,89 | 2,27 | 10,08 |
| | 40 | 67,62 | 10,9 | 6,2 |
| | 200 | 83,07 | 11,2 | 7,41 |
| ДСП | 0 | 10,62 | 0 | – |
| | 40 | 168,08 | 9,7 | 17,32 |

Как видно из таблицы, для древесных композитов до и после теплового старения энергия активации набухания отличается незначительно. Это указывает на определяющую роль в процессе набухания связующего, а не древесного наполнителя. Вторая константа (начальная скорость набухания – w_0) для древесноволокнистых плит значительно больше, что очевидно связано с минимальной плотностью волокнистого древесного наполнителя [44].

С увеличением времени теплового старения наблюдается резкий рост энергии активации и начальной скорости набухания. Такое поведение констант древесных пластиков можно объяснить деструкцией химических связей фенолоформальдегидной смолы.

Важное значение при эксплуатации деревянных строительных изделий имеет влияние теплового старения на прочность древесины. Тепловое старение древесины в лабораторных условиях проводили в термокамере при температуре 100 °C в течение 288 ч (рис. 4.3). Из рисунка видно, что в первые часы прогрева наблюдается резкое снижение прочности. Затем процесс замедляется, а через 288 ч прочность древесины составляет 75 % от первоначальной, что совпадает со значениями $\sigma = f(\tau, T)$, рассчитанными по формуле (2.11) (80 %). Следовательно, при тепловом старении расчёт долговечности древесины можно выполнять по уравнению (2.6) без введения дополнительных коэффициентов и поправок [36].

Тепловое старение древесных композитов осуществлялось при температуре +80 °C. После заданного количества времени образцы испытывали на кратковременную прочность при поперечном изгибе и твёрдость, а также при длительном нагружении на долговечность (время до разрушения при заданном постоянном напряжении). При кратковременных испытаниях фиксировали разрушающую нагрузку и глубину погружения индентора (металлического шарика диаметром 5 мм) в течение 5 мин под нагрузкой 360 Н; при длительных – время от начала нагружения до разрушения образца. Результаты кратковременных испытаний представлены в табл. 4.3.

Из таблицы видно, что влияние длительного теплового воздействия по-разному проявляется на прочности древесных композитов. У древесностружечных и древесноволокнистых плит прочность падает, а у фанеры – растёт. Наибольшее падение прочности наблюдается у древесноволокнистых плит. Так после 10 ч теплового воздействия прочность падает на

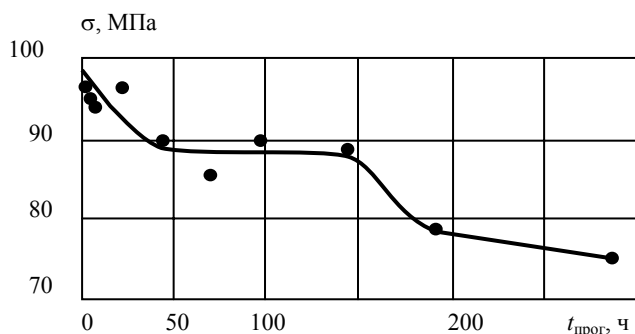


Рис. 4.3. Влияние времени теплового старения при 100 °C на прочность образцов сосны

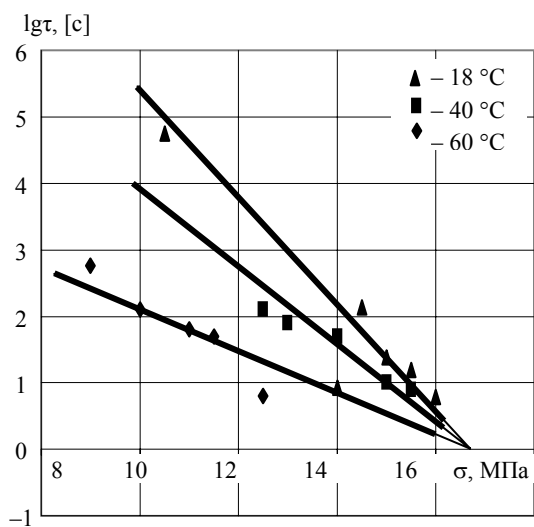
4.3. Влияние времени теплового старения при +80 °C на механические характеристики древесных пластиков

| Вид материала | Остаточная прочность (твёрдость) образцов (%) после теплового старения в течение | | | | | |
|---------------------------------|--|------|------|------|-------|-------|
| | 10 ч | 20 ч | 40 ч | 80 ч | 120 ч | 200 ч |
| Прочность при поперечном изгибе | | | | | | |
| Фанера | 144 | 124 | 118 | 114 | 112 | 103 |
| ДСП | 98 | 95 | 93 | 90 | 89 | 87 |
| ДВП | 80 | 74 | 86 | 83 | 80 | 43 |
| Твёрдость при пенетрации | | | | | | |
| Фанера | 96 | 171 | 178 | 168 | 164 | 164 |
| ДСП | 100 | 155 | 165 | 152 | 148 | 145 |
| ДВП | 108 | 110 | 110 | 116 | 126 | 153 |

20 %, а после 200 ч составляет всего лишь 42 % от первоначальной. Прочность древесностружечных плит падает незначительно и после 200 ч термостарения составляет 87 % от первоначальной.

Для фанеры после 10 ч теплового воздействия прочность резко повышается (на 44 %), что, по-видимому, связано с доотверждением связующего [15, 32]. После 20 ч воздействия прочность падает на 20 % и практически стабилизируется, достигая 103 % от первоначальной после 200 ч термостарения.

Рис. 4.4. Зависимость долговечности от напряжения при поперечном изгибе



для ДСП после 50 ч термостарения при 80 °C

В отличие от прочности для всех исследованных древесных композитов под воздействием термостарения наблюдается повышение твёрдости. Так, после 200 ч она составляет: для фанеры – 164 % , ДСП – 198 % , ДВП – 154 %.

Для оценки влияния термостарения на долговечность древесных пластиков изучены закономерности длительного разрушения ДСП. Пример полученных экспериментальных результатов представлен на рис. 4.4. Из рисунка видно, что зависимость в координатах время до разрушения (долговечность) от напряжения и температуры представляет собой семейство веерообразных прямых, сходящихся в точку, и описывается уравнением (2.3). Значения констант, входящих в уравнение, представлены в табл. 4.4.

4.4. Влияние теплостарения на величины констант ДСП при разрушении поперечным изгибом

| Длительность теплостарения, ч | Величины констант | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---|
| | $\tau_m (\tau_m^*), \text{с}$ | $T_m (T_m^*), \text{К}$ | $U_0 (U_0^*), \text{кДж/моль}$ | $\gamma (\gamma^*), \text{кДж/(моль}\cdot\text{МПа)}$ |
| 0 | $10^{-2,6}$ | 513 | 245 | 10,83 |
| 150 | 10 | 363,63 | 200 | 9,48 |

Из таблицы видно, что после теплового старения для древесностружечных плит происходит изменение всех констант: три константы (T_m , U_0 и γ) уменьшаются и одна (τ_m) увеличивается. При этом наиболее существенно падает предельная температура существования T_m и растёт минимальная долговечность τ_m , что связано с деструктивными изменениями фенолоформальдегидной смолы. Величина U_0 соответствует энергии активации разрушения целлюлозы. Несущественные изменения U_0 и γ свидетельствуют о стабильности структуры древесного наполнителя.

Сохранение вида зависимости после старения ДСП позволяет использовать упрощённую методику прогнозирования долговечности древесных композитов с учётом влияния внешних факторов. Суть её состоит в следующем: для композитов после теплостарения получены зависимости долговечности от напряжения при комнатной температуре (18 °С), представляющие собой прямые линии, описываемые для ДСП и фанеры уравнением

$$\lg \tau = \lg \tau_m + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{2,3RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) + \Delta, \quad (4.1)$$

а для ДВП уравнением

$$\lg \tau = \lg \tau_m^* + \frac{U_0^* - \gamma^* \sigma}{2,3RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1 \right) + \Delta, \quad (4.2)$$

где Δ – поправка, учитывающая действие внешних факторов (табл. 4.5); τ_m^* , T_m^* , U_0^* , γ^* – эмпирические константы (табл. 4.6).

4.5. Поправки, учитывающие влияние повышенной температуры (80 °С) и УФ-облучения на долговечность древесных пластиков [73]

| Внешний фактор | Величина поправки, Δ | | | |
|--|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| | ДСП | ДВП | Фанера при напряжении, σ | |
| | | | Более X , МПа | Менее X , МПа |
| Термостарение при 80 °С в течение 40 ч | $-0,077\sigma - 1,87$ | $-0,196\sigma + 4,47$ | $0,156\sigma - 24,41$ | $0,038\sigma - 5,15$ |
| УФ-облучение в течение 50 ч | $-0,212\sigma - 1,15$ | $0,3425\sigma - 7,79$ | $0,134\sigma - 9,99$ | $0,202\sigma - 15,39$ |

Примечание. При УФ-облучении $X = 80$ МПа, а при термостарении 130 МПа.

4.6. Величины физических и эмпирических констант при разрушении поперечным изгибом древесных композитов

| Материал | Длительность термостарения, ч | Интервал температур, °С | Интервал напряжений, МПа | Величины констант | | | |
|------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|-------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | | τ_m^* (с) | T_m^* (К) | $U_0(U_0^*)$, кДж/моль | γ^* (моль/МПа) |
| ДВП | 0 | – | – | $10^{5,85}$ | 182 | –115 | –9,16 |
| Фанера ФСФ | 0 | 14...40 | 60...80 | $10^{-0,88}$ | 369 | 633 | 7 |
| | | | 80...100 | 10^{-1} | 303 | 3518 | 45 |
| | | 40...80 | 60...80 | $10^{-0,4}$ | 431 | 486 | 5,6 |
| | | | 80...100 | $10^{-1,1}$ | 400 | 790 | 8 |
| Фанера ФК | 0 | 20...80 | 110...130 | $10^{-2,75}$ | 1010 | 209 | 1,4 |
| | | | 140...150 | $10^{-1,81}$ | 435 | 480 | 2,86 |

Полученные поправки позволяют по уравнениям (4.1) или (4.2) с высокой точностью прогнозировать долговечность древесных композитов до и после старения в эксплуатационном диапазоне температур и нагрузок.

4.1.2. Влияние теплостарения на механические свойства полимерных материалов (эпоксидных смол и пенополистирола)

Воздействие кислорода и повышенных температур приводит к термоокислительной деструкции полимера. В результате происходит изменение механических и электрических свойств, окраски, появляется запах и др. Причиной термостарения полимеров является радикально-цепная реакция окисления. Скорость процесса деструкции зависит от типа эпоксидного олигомера и отвердителя, температуры окружающей среды и продолжительности воздействия.

Доотверждение эпоксидных полимеров при повышенных температурах положительно сказывается на их свойствах: повышается механическая прочность и жёсткость, увеличивается теплостойкость и т.д. Согласно экспериментальным данным [74], термический распад молекул эпоксидной смолы в заметной степени начинается при температурах выше 240 °С. Продуктами деструкции являются окись углерода, метан, формальдегид, акролеин, ацетальдегид, а также незначительные количества этана, этилена, пропана, пропилена и др. [75].

Большое влияние на стойкость теплового старению (длительное воздействие повышенных температур) оказывает природа полимера-основы. В процессе длительного старения степень замкнутости ячеек и кажущаяся плотность у образцов снижаются. Разрушение стенок ячеек обусловлено как действием механического напряжения за счёт перепада давления газа внутри и снаружи ячеек, так и деструкцией полимеров. Коэффициент теплопроводности пенопластов, интенсивно увеличивается на начальном этапе старения, но в дальнейшем изменяется довольно мало [55].

Тепловое старение пенополистирола проводилось при температуре 80 °С. При этом наблюдалось уменьшение размеров образцов, что вызвано нарушением тяжей и их короблением (рис. 4.5).

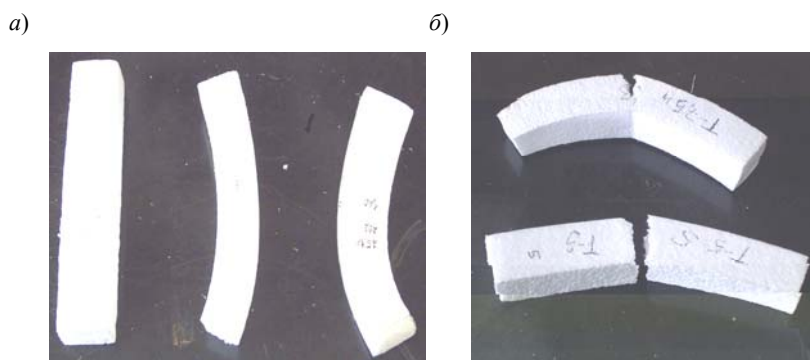


Рис. 4.5. Влияние повышенных температур на форму и размеры (а) и механизм разрушения (б) пенополистирола

Действие теплостарения оказывает влияние на механизм разрушения пенополистирола. Так, при разрушении поперечным изгибом деформируемость композита уменьшается. Он начинает работать как хрупкий материал, а после 104 ч прогрева появляется пластическая составляющая, которая приводит к его частичному разрушению (рис. 4.5, б).

Изменение механических свойств пенополистирола под воздействием теплостарения представлено на рис. 4.6. В процессе испытаний фиксировали максимальную нагрузку и глубину погружения индентора в течение 10 мин при постоянной нагрузке (1,1 кг).

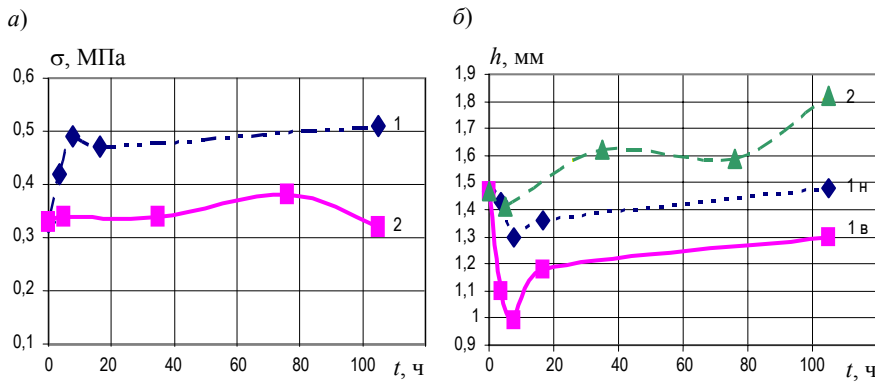


Рис. 4.6. Зависимость прочности при поперечном изгибе (а) и глубины погружения индентора (б) пенополистирола от длительности воздействия:
 1 – теплостарения; 2 – УФ-облучения (в – верхний слой, н – нижний слой)

Из рисунка видно, что при тепловом воздействии (80 °С) наблюдается увеличение механических характеристик пенополистирола. Резкое повышение прочности (на 48 %) происходит в первые 7,5 ч прогрева. При дальнейшем прогреве (до 105 ч) прочность пенополистирола остаётся постоянной. При этом твёрдость меняется экстремально. В первые 7,5 ч прогрева происходит её рост на 47 %, а затем снижение твёрдости, которая к 105 ч составляет 117 % от первоначальной. Такое поведение материала вызвано образованием плёнки на поверхности образцов. А известно, что прочность полимера в плёночном состоянии выше [76].

4.1.3. Определение предельного времени теплового старения битумной кровли

Согласно кинетической концепции [5, 77] для органических конструкционных материалов механическое разрушение есть термохимическая деструкция, лишь ускоренная механическим полем. При вариации температуры и нагрузки этот процесс описывается уравнением (2.3).

Некоторые строительные изделия в процессе эксплуатации практически не подвергаются длительным силовым воздействиям. К таким изделиям относятся и битумные кровли ряда зданий. Поэтому основным параметром, определяющим их долговечность, является температура, приводящая к тепловому старению материала.

Процесс разрушения в отсутствии нагрузки (тепловое старение) можно описать уравнением

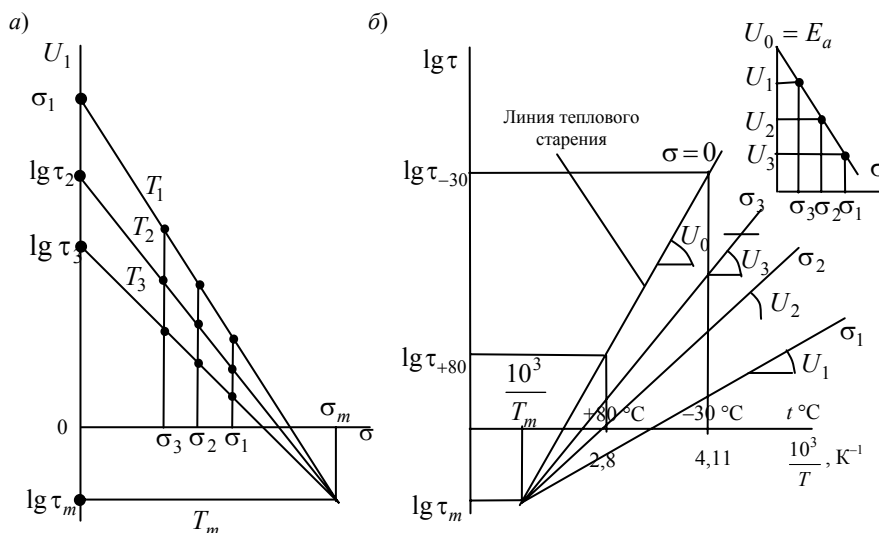
$$\tau = \tau_m \exp \left[\frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right], \quad (4.3)$$

где $E_a = U_0$ – максимальная энергия активации термохимической деструкции.

Физико-химические константы (τ_m , U_0 и T_m), входящие в уравнение (2.3), аналогичны константам уравнения (4.3). Из уравнения (4.3) видно, что тепловое старение определяется в основном химической природой материала. Влияние физической структуры проявляется в изменении констант τ_m и T_m .

Время теплового старения можно определить из схемы, представленной на рис. 4.7. Для её построения необходимо минимум при трёх постоянных температурах (T_1 , T_2 и T_3) и трёх напряжениях (σ_1 , σ_2 , σ_3) определить время до разрушения исследуемого материала при любом простом виде нагружения (растяжении или срезе битумной кровли). Как было показано в [78, 79], время теплового старения не зависит от вида нагружения материала, что и подтвердилось для битумных кровель [80].

Полученные при температурах T_1 , T_2 и T_3 линейные зависимости экстраполируем на ось ординат (при $\sigma = 0$). Точки пересечения с осью дают нам время теплового старения при заданных температурах испытания.



Для прогноза времени теплового старения битумных кровель в широком интервале температур зависимости в координатах $\lg \tau - \sigma$ необходимо перестроить в координаты $\lg \tau - 10^3/T$ (рис. 4.7, б). Графоаналитическим способом из схемы, представленной на рис. 4.7, б, находим константы τ_m , U_0 и T_m . Зная величину U_0 , строим линию теплового старения, по которой при любой заданной температуре можно определить предельное время эксплуатации битумной кровли.

Однако для ряда битумных кровельных материалов с нестабильной структурой [81] процесс разрушения не описывается формулой (2.3); зависимости

Рис. 4.7. Схема построения линии теплового старения битумной кровли, процесс разрушения которой описывается уравнением (2.3)

$\lg \tau - \sigma$ и $\lg \tau - 10^3/T$ для них представляют семейства параллельных прямых (рис. 4.8) или сходящихся в виде «обратного» пучка (рис. 4.8).

Параллельные прямые описываются уравнением (2.4), а семейство прямых в виде «обратного» пучка – уравнением (2.6).

Экстраполяцией параллельных прямых $\lg \tau - \sigma$ на ось ординат можно определить предельное время теплового старения при заданных температурах испытания (рис. 4.8, а). В координатах $\lg \tau - 10^3/T$ линия теплового старения соответствует $\sigma = 0$ (рис. 4.8, б).

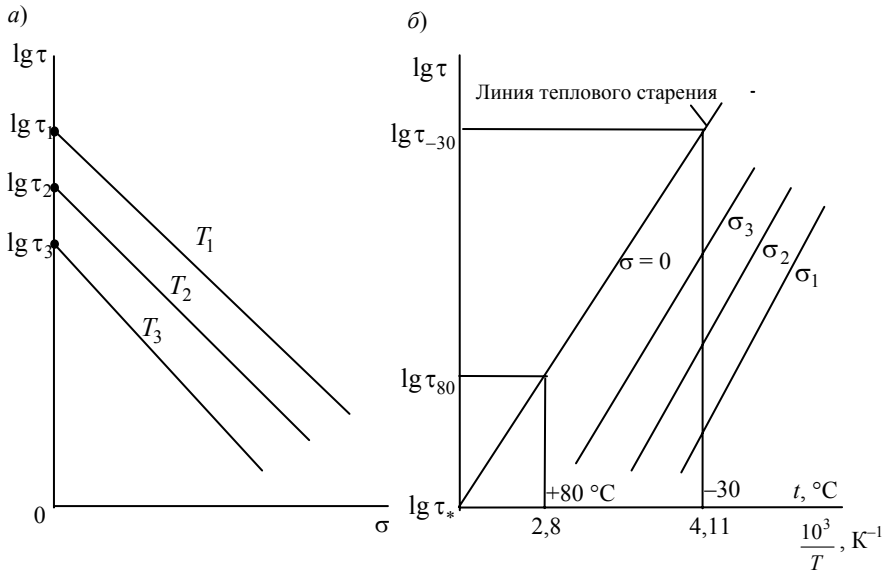


Рис. 4.8. Схема построения линии теплового старения битумной кровли, процесс разрушения которой описывается уравнением (3.6)

Если зависимости $\lg \tau - \sigma$ и $\lg \tau - 10^3/T$ образуют «обратный» пучок (рис. 4.9), то для этого материала предельное время теплового старения не зависит или слабо зависит от температуры испытания, что определяется положением полюса (при $\sigma = 0$; $\sigma \geq 0$). Линия теплового старения как и в предыдущих зависимостях определяется при $\sigma = 0$ (рис. 4.9, б).

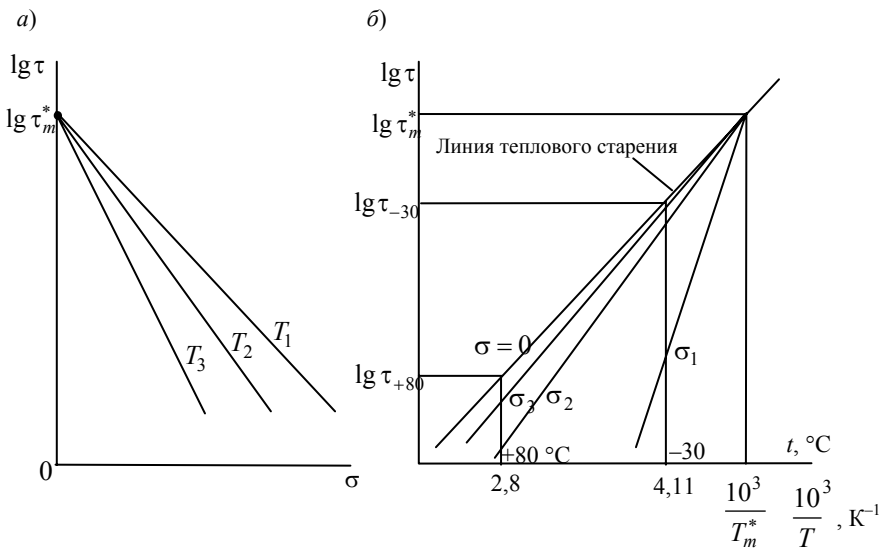


Рис. 4.9. Схема построения линии теплового старения битумной кровли, процесс разрушения которой описывается уравнением (2.10)

Процессы теплового старения для кровельных материалов с нестабильной структурой описываются уравнениями:

$$\tau = \tau_* \exp\left(\frac{U}{RT}\right); \quad (4.4)$$

$$\tau = \tau_m^* \exp\left[\frac{U_0^*}{RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1\right)\right]. \quad (4.5)$$

Таким образом, для любого битумного кровельного материала по линии теплового старения можно определить предельное время эксплуатации или, задаваясь сроком службы, предельную температуру эксплуатации.

4.2. СТАРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

4.2.1. О сопротивлении древесины и древесных материалов УФ-облучению

Было выявлено влияние УФ-облучения на структуру древесных композитов. Полученные результаты представлены на рис. 4.10.

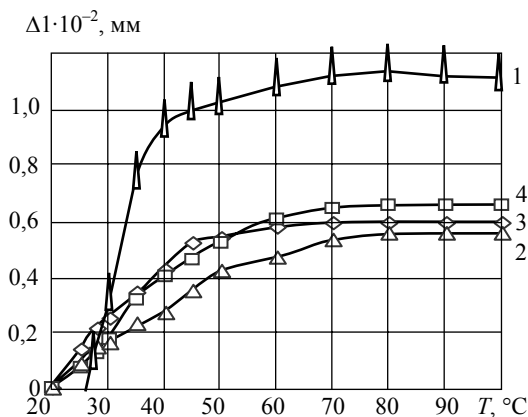


Рис. 4.10. Дилатометрические кривые древесностружечных плит после УФ-облучения в течение:
1 — 0 ч; 2 — 50 ч; 3 — 150 ч; 4 — 200 ч (скорость нагрева 1,65 °C/мин)

Из рисунка видно, что как и при теплостарении после УФ-облучения вид дилатометрических кривых для ДСП не меняется. Это указывает на отсутствие заметных структурных изменений в материале. Аналогичные результаты получены для древесноволокнистых плит и фанеры. Коэффициент линейного термического расширения древесных пластиков после облучения меняется не существенно (табл. 4.7), что указывает на их высокую стойкость к фотостарению.

Таким образом, после термо- и фотостарения макроструктура древесных композитов, определяемая наполнителем, сохраняется, однако происходит разрушение химических связей фенолоформальдегидной смолы.

Влияние УФ-облучения на прочность древесины до и после модификации изучали при скалывании после заданного времени воздействия. Результаты испытаний представлены на рис. 4.11.

Из рисунка видно, что облучение оказывает положительное влияние на прочность натуральной древесины. Так, уже после 5 ч воздействия она повышается на 11 %, затем прочность стабилизируется и после 150 ч

4.7. Влияние фотостарения на коэффициент линейного термического расширения древесных композитов

| Материал | Коэффициент линейного термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}, 1/^\circ\text{C}$ после УФ-облучения в течение | | |
|----------|--|-------|-------|
| | 50 ч | 150 ч | 200 ч |
| ДСП | 2,76 | 2,89 | 3,05 |
| ДВП | 2,76 | 2,99 | 2,66 |
| Фанера | 1,66 | 1,58 | 1,95 |

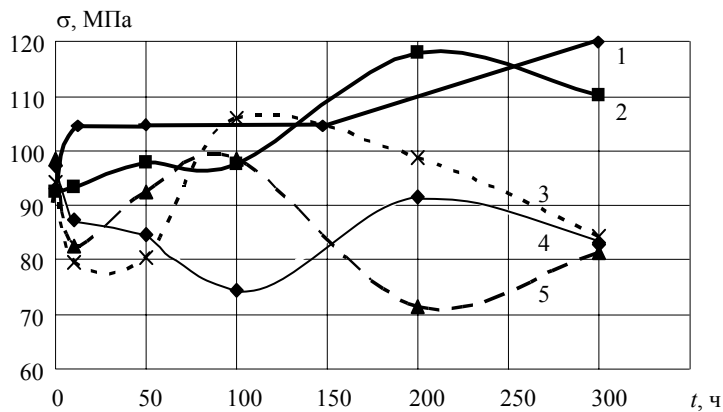


Рис. 4.11. Влияние длительности воздействия УФ-облучения на прочность древесины до (1) и после модификации:
2 – парафином; 3 – эмульсией 252; 4 – керосином; 5 – эмукрилом М

УФ-облучения снова повышается (после 200 ч прочность древесины составляет 130 % от первоначальной). На модифицированную древесину УФ-облучение действует несколько иначе. После 10 ч облучения сосна модифицированная жидкостями теряет прочность до 20 %, а древесина, пропитанная расплавленным парафином, её сохраняет. Дальнейшее облучение (до 50 – 100 ч) приводит к повышению прочности древесины, модифицированной парафином и эмульсией 252 на 10...15 %, восстановлению прочности древесины модифицированной эмукрилом М и падению на 25 % пропитанной керосином. После длительного воздействия УФ-облучения в течение 200...300 ч прочность парафинированной древесины ещё больше возрастает, а модифицированной жидкостями падает на 10...20 % [82].

Влияние УФ-облучения на прочность древесных композитов показано на рис. 4.12.

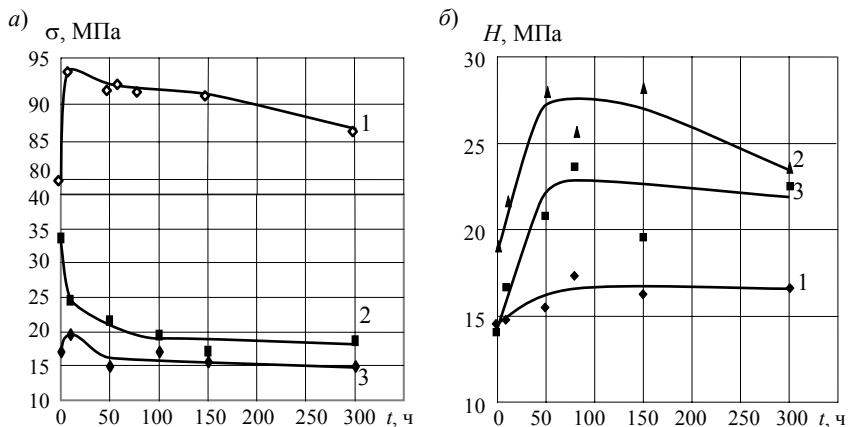


Рис. 4.12. Влияние УФ-облучения на прочность при поперечном изгибе (а) и твердость (б) древесных композитов:
1 – фанера; 2 – ДВП; 3 – ДСП

УФ-облучение по-разному проявляется на прочности композитов. Прочность фанеры повышается: после 10 ч воздействия она достигает 117 %, затем незначительно падает и после 300 ч составляет 108 % от первоначальной. В свою очередь для древесных плит прочность значительно падает, и после 300 ч составляет для ДВП 52 %, а для ДСП – 87 %. Причём для древесноволокнистых плит резкое падение прочности наблюдается в первые 50 ч, затем происходит стабилизация процесса, а для древесностружечных плит равномерное падение за всё время воздействия. Следует также отметить, что после УФ-облучения как и теплового старения для всех материалов наблюдается повышение твёрдости: после 300 ч для фанеры она составила 115 %, для ДСП – 160 %, а для ДВП – 124 % [73].

Такое поведение древесных пластиков (снижение прочности, но повышение твёрдости), по-видимому, связано со старением связующего и состоянием древесного наполнителя. У фанеры слой полимера защищён от действия УФ-лучей монолитным древесным шпоном, поэтому падения прочности не происходит, как и для цельной древесины [36].

В древесностружечных плитах наполнитель, сохраняя свойства цельной древесины, экранирует УФ-облучение, а небольшое снижение прочности связано с фотостарением термореактивной полимерной смолы. В древесноволокнистых плитах в наполнителе после механической обработки (распушения) появляются деструктивные связи, которые активизируют процесс фотостарения.

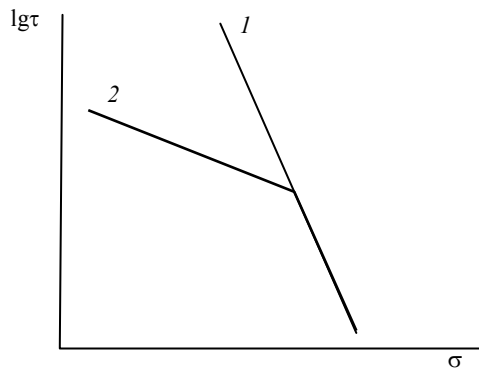
Для прогнозирования долговечности древесных композитов после воздействия данного фактора были определены поправки, представленные в табл. 4.5.

4.2.2. Влияние УФ-облучения на механические свойства полимеров

При воздействии солнечного света в полимерах протекают окислительные процессы, приводящие к их старению. При этом происходит снижение механических и электрических свойств, наблюдается растрескивание поверхности, изменяется окраска полимера [83]. Наиболее вредное воздействие оказывает УФ-излучение в диапазоне 290...400 нм. Энергия УФ-радиации обычно превышает уровень, необходимый для разрушения химических связей в полимерных цепях. В результате поглощения полимером УФ-излучения, как и в случае термической деструкции, происходит возбуждение макромолекулы. Поглощённая энергия вызывает разрушение наиболее слабых химических связей в цепях, но мало влияет на скорость межмолекулярных перегруппировок. При этом образуются активные свободные радикалы, инициирующие деструкцию полимера. Свободные радикалы также могут вызывать сшивание полимера. Присутствие атмосферного кислорода и воды ускоряет процесс деструкции. Повышение температуры приводит к возрастанию скорости окисления полимера.

Рис. 4.13. Влияние УФ-облучения на силовые зависимости долговечности:
1 – без облучения; 2 – при облучении

При одновременном действии УФ-облучения и нагрузки для полимеров наблюдается изменение вида зависимости $\lg t - \sigma$, которая распадается на два линейных участка: первый ($\sigma > \sigma_{гр}$) совпадает с зависимостью



$\lg t - \sigma$ при испытаниях без облучения, а для второго ($\sigma < \sigma_{гр}$) наблюдается снижение долговечности. Следовательно, действие данного фактора приводит к увеличению скорости роста трещин. Таким образом, суммарная долговечность полимеров складывается из двух составляющих и описывается следующим выражением: $\frac{1}{\tau_{\text{сум}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_c}$ (где τ – долговечность полимера под нагрузкой без облучения, τ_c – радиационная долговечность) [7].

$$\tau_c = A_j \exp(-\alpha_j \sigma), \quad (4.6)$$

где A_j и α_j – эмпирические коэффициенты (табл. 4.8); α_j – не зависит от j (интенсивность облучения) и T , но существенно изменяется с изменением исходной структуры полимера, т.е. является структурно-чувствительным коэффициентом. Коэффициент A_j наоборот структурно не чувствителен, но сильно зависит от j и T . Причём оба коэффициента имеют одинаковые величины при испытаниях на воздухе и в вакууме, т.е. не зависят от кислорода и паров воды.

4.8. Значения эмпирических коэффициентов при интенсивности УФ-облучения $2,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м²·с [7]

| Полимер | Полиэтилен | Полиметилметакрилат | Полистирол | Поливиниловый спирт | Капрон | Полиакрилонитрил | Полиэтилентерефталат | Ацетилцеллолоза | Вискоза | Хлорин | Натуральный шёлк | Хлопок |
|---|------------|---------------------|------------|---------------------|--------|------------------|----------------------|-----------------|---------|--------|------------------|--------|
| $\lg A_j, \text{с}$ | 6 | 4,9 | 8 | 5,5 | 5,7 | 6,6 | 8,2 | 4,6 | 6,5 | 6 | 5,8 | 5,3 |
| $\alpha_j \cdot 10^{-2}, \text{мм}^2/\text{кГ}$ | 13 | 83 | 160 | 8,6 | 8,5 | 12 | 19 | 11 | 14 | 37 | 16 | 25 |
| $\tau_j, \text{с}$ | – | 30 | – | – | 80 | – | 100 | – | – | – | – | – |

Приведённые результаты свидетельствуют о том, что влияние УФ-облучения на полимеры можно объяснить с позиции кинетической концепции прочности. Это было сделано в работе [9] на примере плёнок полистирола и полиметилметакрилата. Значения констант, позволяющих прогнозировать работоспособность материалов, приведены в табл. 4.9.

Из таблицы видно, что облучение существенно понижает величину U_0 для ПС, что очевидно, связано с изменением химической структуры полимера, оказывающей влияние на кинетику его термохимической деструкции. Для полиметилметакрилата U_0 почти не меняется. Величина структурно-механической константы γ для обоих исследованных материалов возрастает, особенно существенно для ПММА – материала, менее стойкого к УФ-облучению. По-видимому, рост γ связан с увеличением дефектных мест в полимере, т.е. его разрыхлением при воздействии УФ-лучей. Увеличение времени облучения также приводит к одновременному возрастанию τ_m и $1/T_m$, т.е. увеличение τ_m компенсирует падение температуры полюса T_m [9].

4.9. Влияние УФ-облучения интенсивностью $2,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м²·с на физико-химические константы и работоспособность полимеров [9]

| Полимер | Время воздействия, ч | Константы | | | | Параметры работоспособности | | |
|----------------------------|----------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | $U_0, \text{кДж/моль}$ | $\gamma, \text{кДж/моль} \cdot \text{МПа}$ | $\lg \tau_m, \text{с}$ | $10^3/T_m, \text{К}^{-1}$ | $\sigma^*, \text{МПа}$ | $\tau^{**}, \text{с}$ | $T^{***}, \text{К}$ |
| Полистирол (ПС) | – | 230 | 4,2 | –12 | 1,3 | 22 | 10^4 | 306 |
| | 25 | 176 | 4,6 | –3 | 1,7 | 23 | $1,6 \cdot 10^4$ | 325 |
| | 50 | 176 | 6,3 | 0 | 2,2 | 20 | 10^3 | 298 |
| Полиметилметакрилат (ПММА) | – | 218 | 2,3 | –12 | 1,5 | 30 | 10^5 | 315 |
| | 5 | 218 | 5,9 | –1,5 | 2,4 | 22 | $5,2 \cdot 10^3$ | 306 |
| | 10 | 210 | 15,1 | 0 | 2,6 | 9 | – | – |

*При $T = 293 \text{ К}$ и $\tau = 10^3 \text{ с}$.

**При $T = 293 \text{ К}$ и $\sigma = 20 \text{ МПа}$.

***При $\sigma = 20 \text{ МПа}$ и $\tau = 10^3 \text{ с}$.

Что касается параметров прочностной работоспособности ПММА, рассчитанных из уравнения (2.3), то они снижаются при действии УФ-облучения в течение 5 и 10 ч (см. табл. 4.9). При облучении полистирола прочность σ_p , долговечность τ_p и термостойкость T_d меняются экстремально. После 25 ч облучения они повышаются за счёт резкого увеличения τ_m , полностью компенсирующего увеличение γ и уменьшение U_0 и T_m , а при дальнейшем облучении падают. По-видимому, предварительное облучение в течение 25 ч может быть использовано для усиления изделий из полистирола, эксплуатирующихся без действия на них УФ-лучей [9].

4.2.3. Влияние УФ-облучения на физико-механические свойства пенопластов

Климатические испытания пенопластов показали, что их атмосферостойкость близка к атмосферостойкости исходных пластмасс. При действии погодных факторов (солнечная радиация, дождь, ветер и др.) на незащищённый пеноматериал наблюдаются изменение окраски и поверхностная эрозия. В случае защиты от непосредственного воздействия погодных факторов пенополистирол устойчив к климатическим воздействиям [46]. Изменение физико-механических характеристик пенопластов в процессе атмосферного старения происходит быстрее в первые 3 – 5 лет и достигает 10...30 %, но затем резко замедляется [47, 84, 85].

Изучение влияния УФ-облучения на механические свойства пенополистирола осуществлялось аналогично, как и после теплостарения (п. 4.1.2). Полученные результаты представлены на рис. 4.6. Из него видно, что ультрафиолетовое облучение практически не сказывается на прочности пенополистирола, а после 105 ч она повышается на 15 %. Однако действие данного фактора отрицательно сказывается на твёрдости материала. При этом падение твёрдости начинает проявляться уже после 5 ч, а к 105 ч она составляет 90 %. Воздействие ультрафиолетового облучения приводит к изменению цвета образца; с белого на желтоватый [76].

УФ-облучение негативно сказывается не только на пенополистироле, но и на других пенопластах. В табл. 4.10 представлены данные по влиянию данного фактора на величины констант, входящих в уравнения для скорости деформирования пенетрацией (2.16).

4.10. Величины констант после воздействия УФ-облучения на пенополиуретан Изолан 210-1 [38]

| Длительность воздействия УФ-облучения, ч | Величины констант | | | |
|--|-------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|
| | $v_{m(d)}$, мм/с | $T_{m(d)}$, К | $U_{0(d)}$, кДж/моль | $\gamma_{(d)}$, кДж/(моль·Н) |
| 0 | $10^{-2,4}$ | 361 | 72 | 2 |
| 75 | $10^{-2,3}$ | 363 | 88 | 2,6 |
| 150 | $10^{-2,4}$ | 357 | 52 | 1,5 |
| 300 | $10^{-2,2}$ | 363 | 44 | 1,1 |

Из таблицы видно, что при воздействии УФ-облучения на пенополиуретан остаётся неизменной только одна константа $T_{m(d)}$. Поведение остальных констант зависит от длительности воздействия данного фактора. Так, после 75 ч облучения значения констант ($v_{m(d)}$, $U_{0(d)}$, $\gamma_{(d)}$) существенно увеличиваются, что, по-видимому, связано с дополнительной полимеризацией материала (образованием новых связей). При дальнейшем облучении величины констант падают, что указывает на процесс фотостарения пенополиуретана [87].

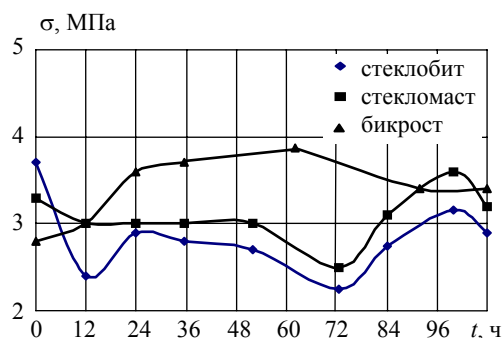
4.2.4. Влияние УФ-облучения на прочность и долговечность битумных кровель

Для оценки влияния УФ-облучения на сопротивление разрушению битумных кровель образцы бикроста, стекломаста, стеклобита в виде двусторонних лопаток подвергали облучению в специальной камере лампами ПРК в течение различного времени (12...108 ч). Испытания проводили при одноосном растяжении при постоянной скорости нагружения (кратковременные) и заданных постоянных напряжениях и температурах (длительные). В результате кратковременных испытаний фиксировали величины разрушающих напряжений.

Зависимости прочности исследованных битумных кровель от времени УФ-облучения представлены на рис. 4.14. Из него видно, что для всех кровельных материалов после 12 ч облучения прочность падает на 20...25 %. С увеличением времени облучения от 12 до 52 ч прочность стекломаста и стеклобита практически не меняется, а бикроста увеличивается на 12...15 %. После 52...60 ч облучения прочность стекломаста и стеклобита падает ещё на 8...10 %, а бикроста – на 12 %. К 100 ч облучения прочность стекломаста и стеклобита достигает исходной величины. Таким образом, УФ-облучение экстремально влияет на прочность кровельных материалов, что, по-видимому, связано с физико-химическими процессами, протекающими при фотодеструкции битумной кровли.

Для выявления механизма разрушения и оценки вклада фотодеструкции в процесс механодеструкции битумной кровли после 108 ч облучения проводили длительные механические испытания исследуемых материалов при одноосном растяжении и срезе при температуре +18 °С. Экспериментальные результаты в координатах $\lg t - \sigma$ при комнатной температуре показаны на рис. 4.15. Из рисунка видно, что 108 ч облучения не влияет на дол-

Рис. 4.14. Влияние времени УФ-облучения на прочность при одноосном растяжении бикроста и срезе стекломаста и стеклобита



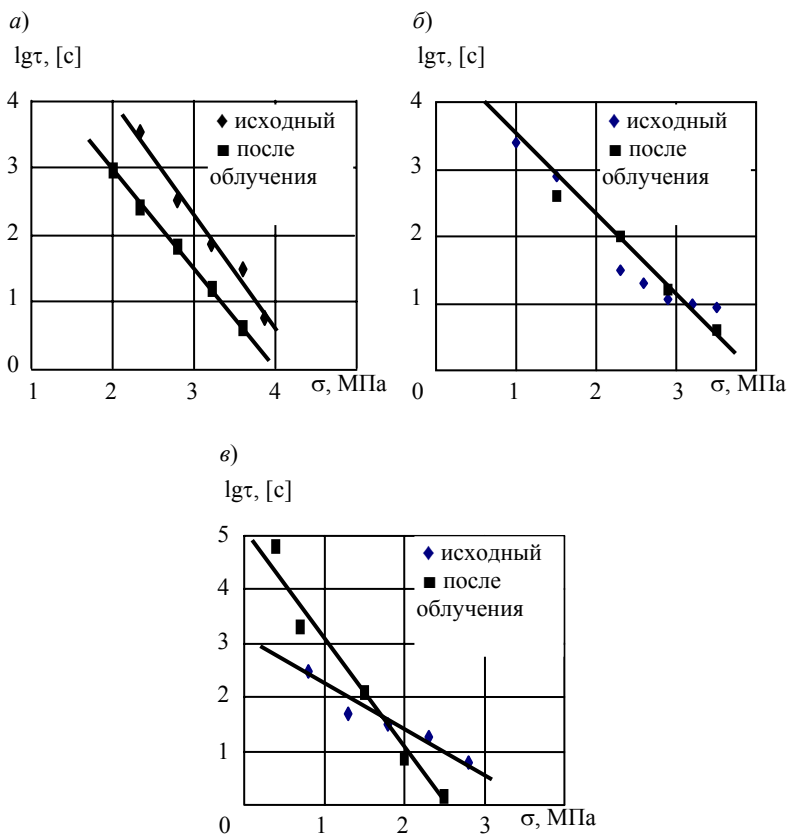


Рис. 4.15. Зависимости долговечности при одноосном растяжении бикроста (а) и среза стеклобита (б) и стекломаста (в) от напряжения при температуре 18 ± 2 °С до и после 108 ч УФ-облучения

говечность стеклобита, снижает её у бикроста и по-разному проявляется у стекломаста – ниже напряжения 1,75 МПа долговечность падает, а выше – растёт. Последнее, по-видимому, связано с комбинацией процессов фото- и механодеструкции в данном кровельном материале.

Для бикроста при одноосном растяжении получены зависимости $\lg \tau$ – σ при вариации заданных постоянных температур (рис. 4.16). Эти зависимости представляют собой семейство веерообразных прямых, описываемых

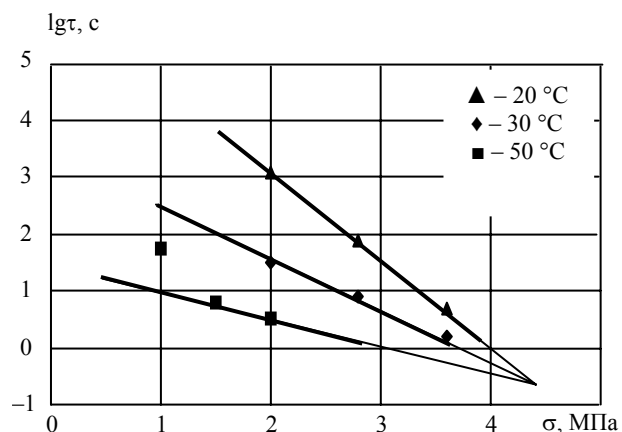


Рис. 4.16. Зависимости долговечности при одноосном растяжении от напряжения для бикроста после 108 часов УФ-облучения

уравнением (2.3). Величины констант представлены в табл. 4.11.

4.11. Значения физических констант бикроста до и после облучения

| Время облучения, ч | U_0 , кДж/моль | γ , кДж/(моль·МПа) | T_m , К | τ_m , с | $\sigma_m = U_0/\gamma$, МПа |
|--------------------|------------------|---------------------------|-----------|--------------|-------------------------------|
| 0 | 195 | 35 | 368 | $10^{-1,2}$ | 5,57 |
| 108 | 270 | 57 | 339 | $10^{-0,7}$ | 4,74 |

Из таблицы видно, что после облучения величины U_0 и γ существенно возрастают. Это указывает на изменение кинетики механохимической деструкции, приводящей к разрушению физической структуры. В результате на 30 °С снижается предельная температура размягчения (T_m) и увеличивается период колебаний кинетических единиц за счёт укрупнения последних (образования ассоциатов), что ранее наблюдалось для термопластов [87, 88]. Величина предельной прочности σ_m после облучения бикроста падает на 15 %.

5. ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композитные материалы нашли широкое применение в несущих и ограждающих конструкциях. При этом в процессе эксплуатации они подвержены воздействию климатических факторов (многократного замораживания-оттаивания, постоянного колебания влажности и температуры (в течение суток она может изменяться на 7...10 °С, а в течение года находится в пределах –30...+35 °С). В результате возникает необходимость в изучении влияния климатических воздействий на долговечность данных материалов.

Морозостойкость керамических материалов находится в пределах 15...100 циклов, силикатного кирпича –15...50, строительных растворов – 10...300, ячеистых бетонов – 15...100, тяжёлых бетонов – 50...500, полимербетонов 300...5000 циклов. К морозостойким материалам относятся гидротехнический бетон, древесина и полимеры (например полиэтилен, полиизобутилен). А низкую морозостойкость имеют изделия на основе известково-шлаковых вяжущих и пуццоланового портландцемента [1].

5.1. ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В [47] проводились испытания пенопластов в районах с умеренно холодным климатом в течение десяти лет в условиях неотапливаемого помещения. Оказалось, что внешний вид образцов заметно не изменяется. Изменение линейных размеров и массы не превышают 1–2 %. Физико-механические характеристики, водопоглощение и коэффициент теплопроводности изменяются сравнительно мало. Отмечается, что определяющее влияние на стабильность пеноматериалов повышенной кажущейся плотности оказывают свойства полимера-основы, у лёгких же закрытопористых пенопластов ($\rho < 40 \text{ кг/м}^3$) – ячеистая структура. Результаты испытаний пенопластов в районах с очень холодным (г. Якутск), тёплым влажным (г. Батуми) и сухим жарким (г. Ташкент) климатом близки к значениям физико-механических свойств в умеренно холодном климатическом районе. При выдержке этого пенопласта в условиях тропического климата наоборот его прочностные показатели ухудшаются [45, 47].

Однако в конструкциях пенополистирол ведёт себя иначе. В работе [89] говорится, что при эксплуатации сэндвич панелей в районах с суровыми природно-климатическими условиями они подвергаются воздействию больших естественных перепадов температур. В связи с различием коэффициентов линейного расширения материалов (металлических обшивок и пенопласта), в панелях возникают значительные температурные напряжения, происходит разрушение пенопласта вблизи зоны склейки слоёв, что является одной из причин отслоения обшивок от заполнителя. В [90] отмечается, что скорость температурных деформаций при разработке режимов испытаний определяется не годовыми, а суточными колебаниями температур (в осенне-весенний период), так как при годовом перепаде сдвигающие напряжения успевают релаксировать.

Результаты обследований в [91] показали, что проникновение влаги во внутреннюю полость конструкции с последующим воздействием знакопеременных температур оказывают разрушающее влияние на полистирольные пенопласты, вызывая снижение долговечности конструкции в целом. Однако пенополистиролы являются достаточно стойкими к воздействию атмосферных факторов. Прочностные характеристики после 5 лет экспонирования несколько понизились: предел прочности при сжатии на 5...11 %, при растяжении – на 17...25 %, изменения структуры, потери веса, эрозии не обнаружено. Отмечается некоторое повышение предела прочности при сжатии пенопласта ПСБ-С, связанное с процессами структурирования, которые наблюдаются в первые три года экспонирования, а в последующие два года преобладающими являются процессы деструкции. Для пенопластов в незащищённом виде наблюдается изменение цвета поверхностного слоя и внутригранульная эрозия. Установлено, что они нестойки к непосредственному

атмосферному воздействию, но защищённые от дождя, ветра и ультрафиолета (условия близкие к эксплуатации) – сохраняют стабильность.

5.2. ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе эксплуатации в реальных условиях материалы, как правило, подвергаются воздействию знакопеременных температур. При этом, адсорбированная в порах вода замерзает, вызывая внутренние напряжения в материале. Многократное попеременное замораживание-оттаивание приводит к снижению эксплуатационных характеристик полимеров, а также может являться причиной их разрушения [93]. В данном параграфе изучается влияние данного фактора на прочность и долговечность различных композитных материалов.

Древесина. Испытания проводили на образцах древесины из сосны 2-го сорта до и после её модификации. Перед замораживанием образцы замачивали в воде в течение 1–2 ч, затем высушивали или выдерживали на морозе до полного их промерзания (оттаявшие образцы также высушивали), и после заданного числа циклов замачивания-высушивания или замораживания-оттаивания испытывали при поперечном изгибе. Полученная зависимость представлена на рис. 5.1 [80].

Из рисунка видно, что после первых 10 циклов замораживания-оттаивания наблюдается снижение прочности (на 30 %). Затем она незначительно возрастает, а после 30 циклов стабилизируется. При этом прочность образцов после 50 циклов составляет 80 % от первоначальной.

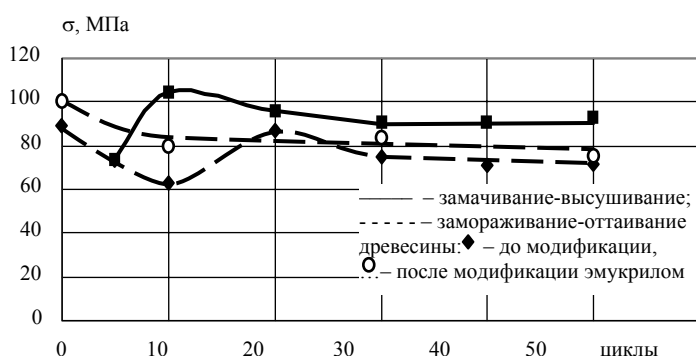


Рис. 5.1. Зависимость прочности сосны 2-го сорта от количества циклов замачивания-высушивания и замораживания-оттаивания

При действии многократного замачивания-высушивания картина несколько иная. После первых 5 циклов прочность древесины падает (до 80 %), затем резко возрастает (до 120 %) и после 10 циклов замачивания-высушивания стабилизируется. Следует отметить, что после 30 циклов прочность равна первоначальной.

Из полученных результатов можно сделать выводы, что многократное замачивание-высушивание не снижает прочности древесины, а причиной разрушения древесины при многократном замораживании-оттаивании является расширение замёрзшей воды, содержащейся в порах.

Модифицированная древесина ведёт себя аналогично натуральной. После первых 10 циклов замораживания-оттаивания происходит резкое снижение прочности на 20 %. Затем наступает стабилизация процесса и после 50 циклов прочность образцов практически не меняется так же как и для исходной древесины [80].

Древесные композиты. Исследования проводили на древесностружечных плитах разной плотности (800, 700 и 850 кг/м³). Перед замораживанием образцы замачивали в воде в течение 1 ч, а затем выдерживали на морозе до полного их промерзания. Оттаявшие образцы высушивали и после заданного числа циклов замораживания-оттаивания испытывали на кратковременную прочность при поперечном изгибе. Полученная зависимость прочности от циклов замораживания-оттаивания представлена на рис. 5.2 и 5.3.

Из рисунка видно, что уже после 3 циклов наблюдается значительное снижение прочности (на 42 %). Затем процесс замедляется и при 20 циклах наступает его стабилизация. При этом прочность образцов составляет 22 % от первоначальной. В отличие от ДСП, для цементностружечных плит зависимость имеет линейный характер.

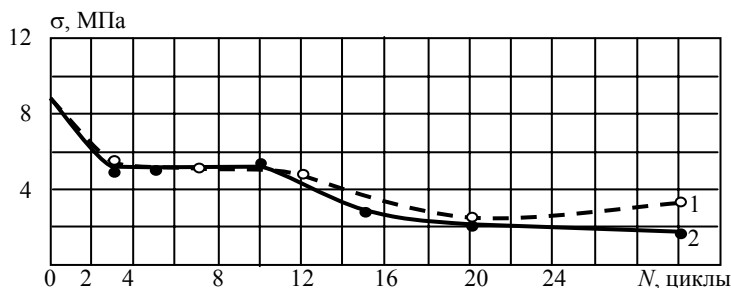
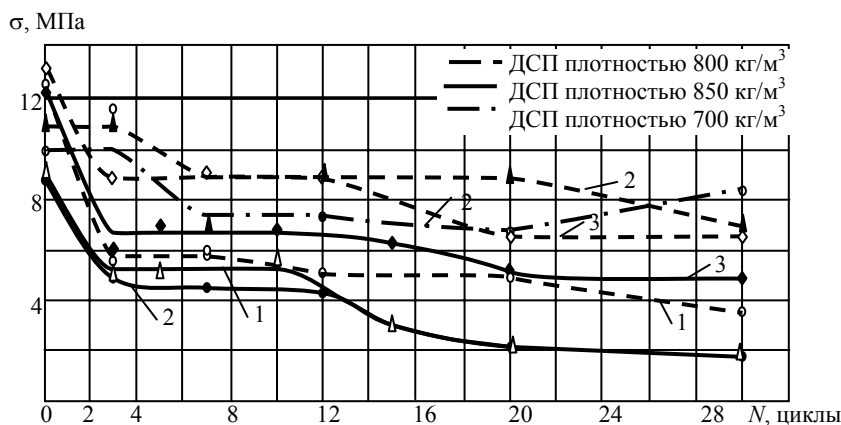


Рис. 5.2. Влияние на прочность ДСП плотностью 800 кг/м³ различных факторов:
1 – циклов замачивания; 2 – циклов переменного замораживания-оттаивания

Для древесностружечных плит зависимость при циклическом замачивании-высушивания совпадает с зависимостью при многократном замораживании-оттаивании. Следовательно, потеря прочности, прежде всего, вызвана влиянием воды при положительной температуре, а действие самого замораживания начинает проявляться только после 12 циклов [15].

Для двух материалов (ДСП плотностью 700 и 850 кг/м³) зависимости практически одинаковы, т.е. плотность материала сильно не влияет на потерю прочности при замораживании (рис. 5.3). Однако для ДСП с мелкой стружкой плотностью 800 кг/м³ наблюдается более значительное падение прочности. По-видимому, это объясняется меньшим количеством связей, соединяющих древесную стружку с полимером [15].

Рис. 5.3. Влияние количества циклов замораживания-оттаивания на прочность ДСП при:
1 – поперечном изгибе; 2 – сжатии; 3 – пенетрации



Наибольшее падение прочности после воздействия многократного замораживания-оттаивания наблюдается при поперечном изгибе, а наименьшее – при сжатии (рис. 5.3). Кроме того, при сжатии уже после 20 циклов вместо хрупкого разрушения наблюдается сильное сплющивание образцов или потеря ими устойчивости. Исключение составляет ДСП плотностью 800 кг/м³ (с мелкой стружкой), для которого влияние поперечного изгиба и сжатия одинаково.

На основе полученных данных был определён срок службы древесностружечных плит в режиме многократного замораживания-оттаивания. По данным ЦСУ Гидрометцентра в Ц.Ч.Э.Р. в течение года количество циклов замораживания-оттаивания колеблется в пределах 20...25 (для Тамбова). Экстраполяцией на ось абсцисс конечного линейного участка получаем критическую величину циклов, соответствующую полной потере прочности ДСП. Итак, при поперечном изгибе для ДСП плотностью 800 кг/м³ данная величина равна 65 циклам, а для ДСП плотностью 850 кг/м³ – 80 циклам. При сжатии соответственно получаем 65 и 70...120 циклов. Это указывает на то, что срок службы составляет для первого материала 3–3,5 г., а для второго – 3,5–4 г. [15]. Следует также отметить, что для ЦСП срок службы составляет 3–4 г. [9].

Пенопласты. Заполняющая поры пенопластов вода при замерзании увеличивается в объёме и оказывает давление на стенки пор. Способность последних, не разрушаясь противостоять давлению, характеризует морозостойкость. Морозостойкость пенопластов в [47] определяли при циклических испытаниях (25 циклов): образцы замораживали при –17...–20 °С и оттаивали при +15...+18 °С. Показателем морозостойкости являлось отношение прочности при 10 %-ном сжатии после испытания к исходной – коэффициент морозостойкости. Исследования показали, что прочность пенополистирола ПСБ после испытания почти не уменьшается, а прочность ПС-4 и ПС-1 снижается примерно на 13...15 %. С увеличением числа циклов замораживания и оттаивания водопоглощение всех пенопластов увеличивалось (табл. 5.1).

В данном разделе также приводятся данные по влиянию многократного замораживания-оттаивания на прочность пенополиуретана Изолан 210-1 и пенополистирола ПСБ-С М35. Полученные результаты представлены в табл. 5.2 [21, 94].

Из таблицы видно, что при циклических температурно-влажностных воздействиях уже после 10 циклов испытаний происходит резкое снижение прочности, как при изгибе, так и при деформации. Это видимо связано с частичным разрушением некоторых закрытых ячеек и выравниванием их внутреннего давления с атмосферным. После 40 циклов

испытаний наблюдается увеличение прочностных характеристик материала. Причём после 140 циклов прочность приближается к первоначальной, что, по-видимому, вызвано уплотнением материала и появлением дополнительных связей в связи с продолжением процессов полимеризации [94].

5.1. Морозостойкость пенополистирола

| Тип пенополистирола | Кажущаяся плотность, кг/м ³ | Водопоглощение после замораживания и оттаивания, % | | | | | | | Прочность при 10 %-ном сжатии, МПа | | Коэффициент морозостойкости |
|---------------------|--|--|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | | Через 84 ч пребывания в воде | Количество циклов | | | | | | До испытания | После испытания | |
| | | | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | | | |
| ПСБ | 25,6 | 191 | 190,4 | 171 | 230 | 207 | 275 | 302 | 0,04 | 0,04 | 1,02 |
| | 32,5 | 30,5 | 27 | 26,7 | 37,4 | 88 | 195 | 132 | 0,061 | 0,065 | 0,97 |
| ПС-4 | 42,1 | 51,53 | 40,49 | 49,27 | 51,13 | 52,69 | 53,16 | 56,85 | 0,51 | 0,44 | 0,87 |
| ПС-1 | 81 | 23,26 | 22,24 | 23,58 | 24,87 | 30,43 | 31,37 | 32,51 | 1,56 | 1,36 | 0,87 |
| | 159 | 4,58 | 3,76 | 4,42 | 6,7 | 8,75 | 9,08 | 9,48 | 2,19 | 1,88 | 0,86 |

Для пенополистирола картина несколько меняется. При сжатии относительная деформация увеличивается уже после 30 циклов воздействия, а затем снижается за счёт ожестчивания материала, что, по-видимому, связано с его деструкцией. Это подтверждается изменением окраски материала (потемнение поверхности) после 30 циклов воздействия [21].

5.2. Изменение кратковременных прочностных характеристик пенопластов в зависимости от числа циклов замораживания-оттаивания

| Вид пенопласта | Количество циклов для: | пенополиуретана | 0 | 10 | 40 | 70 | 90 | 110 | 140 |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | пенополистирола | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 | 70 |
| Пенополиуретан Изолан 210-1 | Поперечный изгиб (σ , МПа)* | | 0,87 | 0,74 | 0,76 | 0,78 | 0,8 | 0,82 | 0,84 |
| | Сжатие (ϵ , %)** | | 0,42 | 0,36 | 0,37 | 0,39 | 0,41 | 0,42 | 0,43 |
| Пенополистирола М35 | Поперечный изгиб (σ , МПа)* | ПСБ-С | 0,31 | 0,28 | 0,30 | 0,28 | 0,30 | 0,3 | 0,29 |
| | Сжатие (ϵ , %)** | | 19,3 | 19,2 | 22,9 | 23,1 | 27,3 | 25,1 | 19,3 |

* Разрушающее напряжение при изгибе.

** Относительная деформация при сжатии ($\sigma = 0,36$ МПа; $\tau = 600$ с).

*** Относительная деформация при сжатии ($\sigma = 0,1392$ МПа; $\tau = 600$ с).

Эпоксидный раствор. Циклы замораживания-оттаивания проводили в следующей последовательности: исследуемые образцы выдерживали в воде в течение 12 ч, после чего помещали в морозильную камеру и выдерживали до полного их промерзания, оттаивание проводили в воде при комнатной температуре. После заданного числа циклов замораживания-оттаивания проводили кратковременные испытания на прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ и срезе $\sigma_{ср}$ (табл. 5.3 и 5.4).

Из таблицы 5.3 видно, что с увеличением количества циклов замораживания-оттаивания прочность эпоксидных композиций снижается. Наибольшее сопротивление действию знакопеременных температур оказывает «чистая» ЭД-20. С введением наполнителя скорость деструкции несколько увеличивается. По-видимому, это связано с более рыхлой упаковкой молекул полимера на границе раздела «полимер-наполнитель», а также с тем, что при совмещении полимера с наполнителем происходит вовлечение пузырьков воздуха, удерживающегося на поверхности наполнителя, что приводит к образованию дополнительных пор в теле полимерной матрицы [96].

В композициях, пластифицированных МСЭ, прочность после 25 циклов замораживания-оттаивания снижается меньше, чем у «чистой» и наполненной ЭД-20, и значительно снижается при 50 циклах. Пластификатор в своём составе содержит летучие растворители, которые при отверждении композиции испаряются, образуя открытые микропоры в теле полимера.

5.3. Влияние циклов замораживания-оттаивания на прочность эпоксидных композитов [95]

| Состав композиции, мас. % | | 0 циклов, МПа | | 25 циклов, МПа | | 50 циклов, МПа | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | | $\sigma_{сж}$ | $\sigma_{ср}$ | $\sigma_{сж}$ | $\sigma_{ср}$ | $\sigma_{сж}$ | $\sigma_{ср}$ |
| ЭД-20 | | 89,4 | 6,6 | 83,4/6,6 | 6,4/3,4 | 79,4/11 | 5,9/11 |
| ЭД-20 | АФО – 28 | 69,5 | 8,6 | 65,8/5,3 | 8,2/3,7 | 61,2/12 | 7,4/13 |
| | Керамзит – 48 | 50,4 | 7,8 | 46,3/8,2 | 7,3/6,0 | 42,3/16 | 6,6/14 |
| | МСЭ | 30 | 19,2 | 14,6 | 18,2/4,8 | 14,1/3,2 | 16,1/16 |
| 48 | | 7,4 | 15,8 | 7,1/4,1 | 14,7/6,5 | 5,8/21 | 13,2/16 |
| Полимерраствор №1* | | 21,2 | 15,6 | 19,4/8,3 | 13,8/11 | 16,8/21 | 12,6/19 |
| Полимерраствор №2** | | 16,6 | 7,1 | 15,0/9,2 | 6,5/12,4 | 12,8/23 | 5,6/21 |

Примечание. В знаменателе – снижение прочности по сравнению с исходной (0 циклов), %.

*Состав раствора: эпоксидная смола ЭД-20, МСЭ, керамзитовая крошка, ПЭПА.

**Состав раствора: эпоксидная смола ЭД-20, МСЭ, АФО, ПЭПА.

5.4. Влияние циклов замораживания-оттаивания на прочность эпоксидного полимерраствора* [96]

| Число циклов | 0 | 50 | 100 |
|--------------------------|------|------|------|
| Прочность на сжатие, МПа | 90 | 76,5 | 72,9 |
| Прочность на изгиб, МПа | 32,6 | 29,5 | 28,8 |

Примечание. ЭД-20 – 100, фенольная смесь – 100, портландцемент – 400, ПЭПА – 20.

*Состав полимерраствора, мас. ч.

В то же время, с введением МСЭ полимер приобретает эластические свойства, что повышает сопротивляемость полимера действию внутренних напряжений, вызванных замёрзшей в порах водой. При 50 циклах повреждения в макромолекулах полимера накапливаются, что приводит к значительному снижению прочности [96].

Материалы на основе битума. Образцы битума марки БН 90/10 и композиции на его основе испытывали на срез после циклов замораживания и оттаивания. Перед замораживанием их замачивали в течение трёх часов в воде. В морозильной камере при $t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$ выдерживали до полного промерзания (в течение 2 ч), затем оттаивали и высушивали. Без замораживания после замачивания образцы в течение 2 ч нагревали в термостате при $t = +50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты представлены на рис. 5.4 – 5.6.

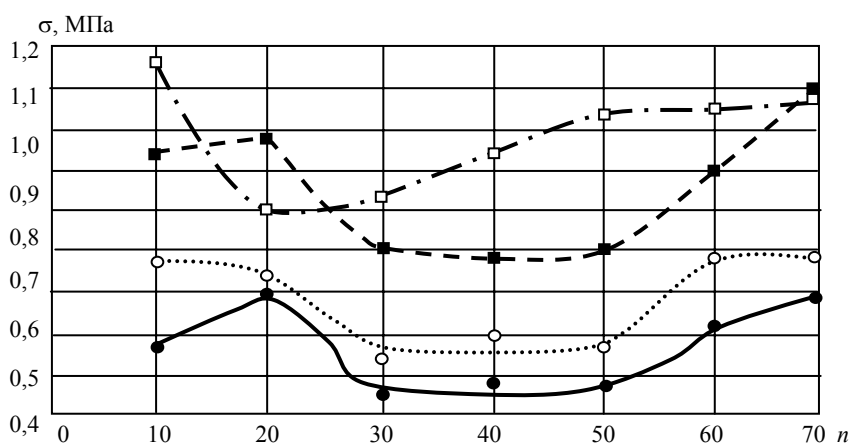


Рис. 5.4. Зависимости напряжений разрушения от количества циклов замораживания для:

- – чистого битума; ○ – наполненного 10 мас. % АФО; ■ – 30 мас. % АФО;
- – 50 мас. % АФО; n – количество циклов замораживания и оттаивания

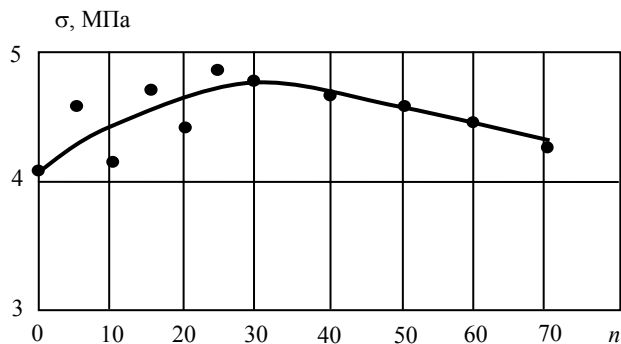


Рис. 5.5. Зависимости прочности рубероида при срезе от количества циклов замораживания-оттаивания

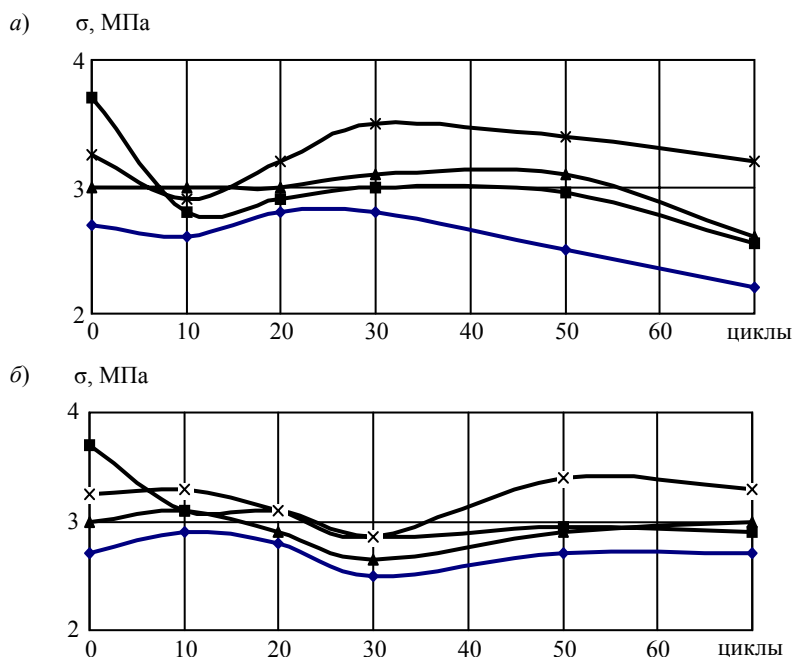


Рис. 5.6. Влияние количества циклов замачивания-высушивания (а) и замораживания-оттаивания (б) на прочность при срезе кровельных материалов:

● – бикрост; ○ – стеклобит; ⊗ – стеклобит с посыпкой; × – стекломаст

Понижение прочности битума и композиций на его основе наблюдается уже после 10 – 30 циклов, затем происходит стабилизация процессов и заметное повышение прочности при 70 циклах (за исключением битума с 50 мас. %; АФО) [97, 98].

Для кровельных материалов прочность резко меняется уже после 10 циклов замораживания-оттаивания. Вначале прочность рубероида существенно возрастает, при дальнейшем увеличении числа циклов она стабилизируется, а после 50 циклов падает.

Повышение прочности рубероида, по-видимому, связано с процессами релаксации напряжений на границе связующего и основы после температурно-влажностных воздействий, приводящих к стабилизации и упрочнению его структуры. Для битума падение прочности можно объяснить образованием трещин из-за активизации механической деструкции в хрупком битуме (при отрицательных температурах). Полученные результаты указывают на положительную роль сплошной основы (картона) для увеличения срока эксплуатации битумной кровли [58].

Из рисунков видно, что замораживание-оттаивание оказывает существенно меньшее влияние, чем замачивание-высушивание. Наибольшее падение прочности в результате циклических температурно-влажностных воздействий наблюдается для стеклобита без посыпки. Это необходимо учитывать при выборе кровли в районах с большим количеством циклов перехода через 0 °С и чередованием дождей и ясной погоды.

5.3. ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Древесные композиты. Изучение влияния замораживания-оттаивания на долговечность ДСП проводилось после 20 циклов, а для ДВП и фанеры – после 30 циклов. Испытания проводили при поперечном изгибе в режиме постоянных напряжений и температур, фиксируя время до разрушения образца (долговечность). Полученная прямолинейная зависимость нанесена на график зависимости долговечности от напряжения для постоянных температур (рис. 5.7), который описывается уравнением (2.4).

Влияние многократного замораживания-оттаивания приводит к значительному снижению прочности и долговечности материала. Однако характер зависимости сохраняется, следовательно, для прогнозирования долговечности древесных композитов после многократного замораживания можно пользоваться формулами (2.3) – (2.6). С этой целью были определены поправки, позволяющие учитывать влияние данного фактора (табл. 5.5).

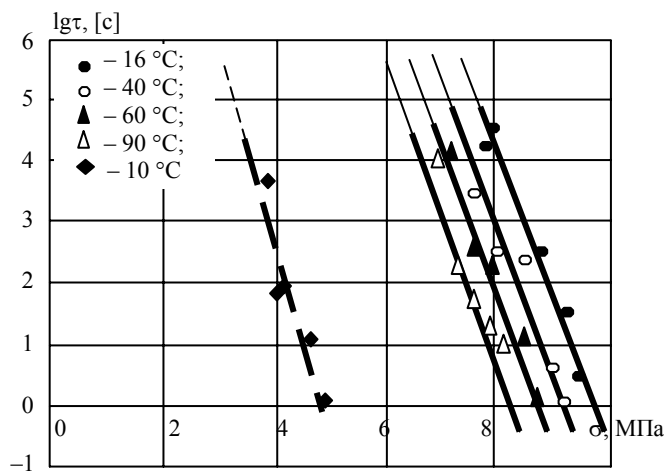


Рис. 5.7. Зависимость долговечности от напряжения при поперечном изгибе для древесностружечных плит плотностью 800 кг/м³ после воздействия 20 циклов замораживания-оттаивания (----)

5.5. Величины поправок, учитывающих действие климатических факторов [15]

| Вид материала | Циклы замораживания-оттаивания | Поправка $\Delta\tau_{cp}$, с |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ДСП | 20 | $10^{10,64}$ |
| ДВП | 30 | $10^{-5,26\sigma + 14,985}$ |
| Фанера | 30 | $10^{0,103\sigma - 15,85}$ |

Поправки также можно определить с помощью зависимостей прочность–циклы замораживания-оттаивания [15]:

$$\Delta \ln \tau_i = \ln \tau_0 - \ln \tau_i = \left(\ln \tau_* + \frac{U}{RT} - \beta \sigma_0 \right) - \left(\ln \tau_* + \frac{U}{RT} - \beta \sigma_i \right) = -\beta(\sigma_0 - \sigma_i), \quad (5.1)$$

где i – количество циклов замораживания-оттаивания; σ_0 , σ_i – прочность материала (соответственно исходная и после i -го цикла).

Значения поправок, рассчитанных по формуле (5.1) представлены в табл. 5.6. Исходные данные взяты с рис. 5.3.

Через некоторое время после влияния переменного замораживания-оттаивания наблюдается частичное восстановление прочности древесностружечных плит. Поэтому поправку находили по равенству

$$\Delta \lg \tau_i \approx \beta \Delta(\sigma_i) - 4,72.$$

5.6. Поправки, учитывающие влияние многократного замораживания-оттаивания

| Материал | Количество циклов, i | σ_0 , МПа | σ_i , МПа | $\beta^* \Delta(\sigma_i)$ | Величина поправки, $\Delta \lg t_i$ |
|----------|------------------------|------------------|------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| ДСП | 3 | 9,1 | 5,2 | 8,78 | 4,06 |
| | 5 | | 5,2 | 8,78 | 4,06 |
| | 10 | | 5,2 | 8,78 | 4,06 |
| | 15 | | 3 | 13,72 | 9 |
| | 20 | | 2,2 | 15,52 | 10,8 |
| | 30 | | 1,8 | 16,42 | 11,7 |

При проведении длительных испытаний на деформацию пенетрацией через определённые промежутки времени фиксировали изменение глубины погружения индентора. В результате были построены кинетические кривые в координатах глубина погружения индентора от времени ($h-t$). Для определения деформационных характеристик древесностружечных плит полученные зависимости были перестроены в координаты скорость деформирования от обратной температуры (рис. 5.8). Из рисунка видно,

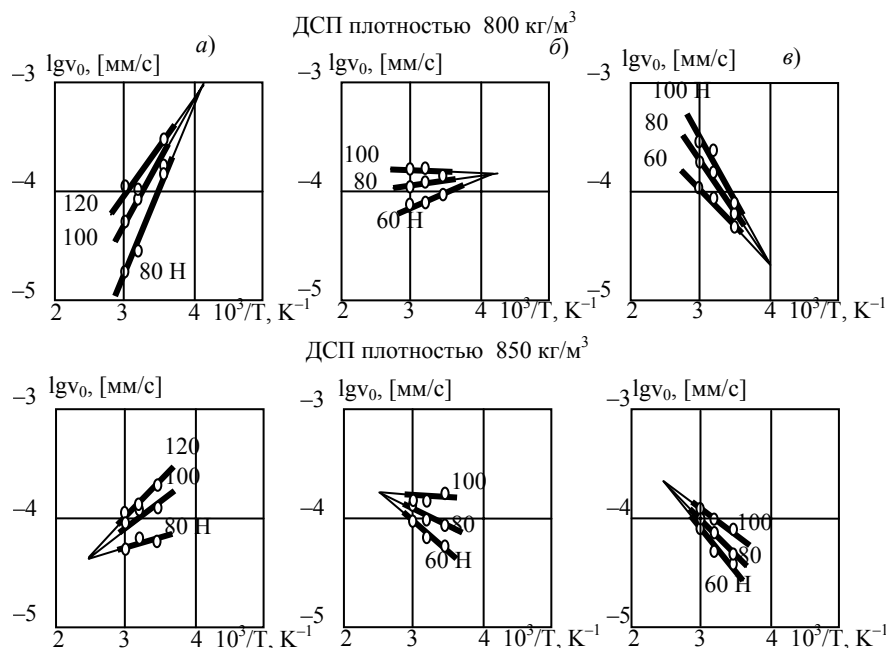


Рис. 5.8. Зависимость логарифма скорости деформирования от обратной температуры при:

$a - 0$; $b - 5$ (12 – для ДСП плотностью 850 кг/м³);
 $e - 20$ циклов замораживания-оттаивания

что полученные семейства веерообразных прямых сходятся в точку и описываются уравнениями (2.16) и (2.17). Значения констант, входящих в данные уравнения, определены методом графоаналитического дифференцирования и представлены в табл. 5.7.

5.7. Влияние многократного замораживания-оттаивания на величины констант древесностружечных плит при деформировании пенетрацией [15]

| Плотность материала, кг/м ³ | Количество циклов | $\lg v_{m(d)}$ ($\lg v_{m(d)}^*$), мм/с | $T_{m(d)}$ ($T_{m(d)}^*$), К | $U_{0(d)}$ ($U_{m(d)}^*$), кДж/моль | $\gamma_{(d)}$ ($\gamma_{m(d)}^*$), кДж/(моль·Н) | $\lg v$, [мм/с] |
|--|-------------------|---|--------------------------------|---------------------------------------|--|------------------|
| 850 | 0 | 4,38 | 400 | 17,5 | 0,26 | -4,73 |
| | 12 | -3,8 | 400 | 26 | 0,26 | -4,56 |
| | 20 | -3,68 | 400 | 27,5 | 0,189 | -4,65 |
| 800 | 0 | -3 | 242 | -53 | -0,302 | -4,21 |
| | 5 | -3,8 | 238 | -15,2 | -0,144 | -4,1 |
| | 20 | -4,62 | 250 | 1 | -0,21 | -4,39 |

Примечание. Скорость деформирования рассчитана при температуре 290 К и нагрузке 40 Н.

При воздействии многократного замораживания-оттаивания для древесностружечных плит наблюдается изменение характера зависимостей, что в свою очередь сказывается на константах. Неизменной остаётся только одна константа $T_{m(d)}$, а поведение остальных ($U_{0(d)}$, $\gamma_{(d)}$ и $\lg v_{m(d)}$) зависит от вида материала. Так, для ДСП плотностью 800 кг/м³ с увеличением количества циклов значения $\lg v_{m(d)}$ падают, а $U_{0(d)}$ и $\gamma_{(d)}$ растут. Для ДСП плотностью 850 кг/м³ картина несколько

меняется: значения $\gamma_{(д)}$ падают, а $\lg v_{m(д)}$ и $U_{0(д)}$ увеличиваются. Кроме того, для второго материала после 12 и 20 циклов замораживания-оттаивания константы $U_{0(д)}$ и $\lg v_{m(д)}$ имеют близкие значения. По-видимому, после 12 циклов начинается стабилизация, происходящих в материале процессов [101].

Пенопласты. Длительные испытания при поперечном изгибе и сжатии после воздействия многократного замораживания-оттаивания проводились для пенополиуретана после 140 циклов, а пенополистирола – 70 циклов (рис. 5.10) [21, 94].

Из рис. 5.9 видно, что прямая, соответствующая 70 циклам испытаний, эквивалентна температуре 303 К – при поперечном изгибе, и 313 К – при сжатии. Таким образом, при циклических температурно-влажностных воздействиях происходит некоторое снижение прочности и увеличение деформативности.

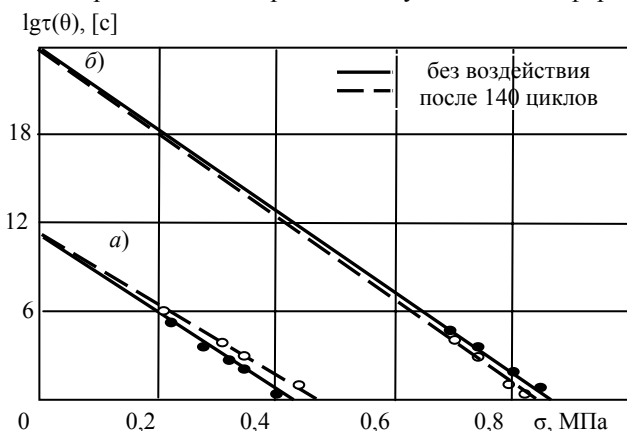


Рис. 5.9. Зависимость времени до разрушения τ при поперечном изгибе (а) и достижения деформации 10 % θ – при сжатии (б) от напряжения для пенополиуретана Изолан 210-1

Полученные зависимости описываются уравнением (2.1). Константы входящие в уравнение приведены в табл. 5.8 [21].

5.8. Константы к уравнению (2.1)

| Вид воздействия | Разрушение | | Деформирование | |
|-----------------|------------|---------|----------------|-----------|
| | α | β | α^* | β^* |
| До испытаний | 11,02 | 26,24 | 23,8 | 27,67 |
| После испытаний | 11,02 | 23,45 | 23,8 | 28,33 |

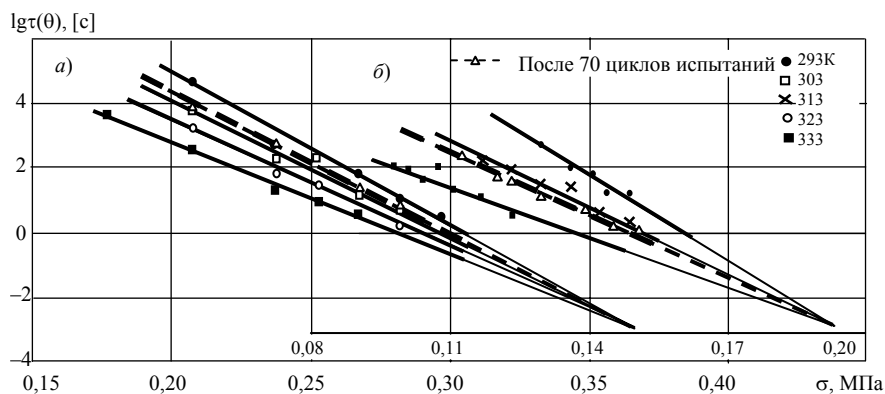


Рис. 5.10. Зависимость времени до разрушения τ – при поперечном изгибе (а) и достижения деформации 10 % θ – при сжатии (б) от напряжения для пенополистирола ПСБ-С марки М35

Битумные кровельные материалы. На рис. 5.11 показаны зависимости долговечности кровельных материалов от напряжения. Из них видно, что для бикроста, стеклобита с посыпкой и без посыпки долговечность

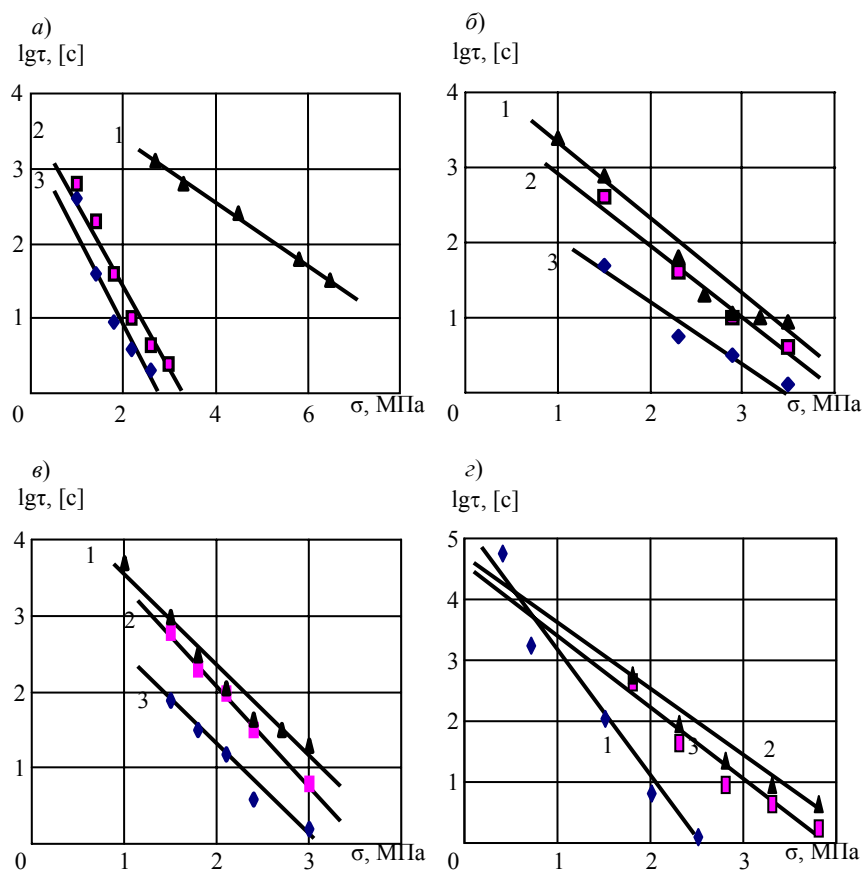


Рис. 5.11. Зависимость долговечности при срезе от напряжения при $t = 18 \pm 2$ °С для:
a – бикроста; *б* – стеклобита; *в* – стеклобита с посыпкой; *з* – стекломаста
 (1 – исходный; 2 – после 70 циклов замораживания-оттаивания;
 3 – после 70 циклов замачивания-высушивания)

падает; наиболее существенно у бикроста. У стекломаста после температурно-влажностных воздействий долговечность даже повышается [58]. Следует также отметить, что для всех материалов наиболее опасно действие замораживания-оттаивания, а не замачивания-высушивания.

5.4. ВЛИЯНИЕ АНГОРМАНИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

В процессе эксплуатации строительные материалы работают в режиме постоянного изменения температур. Поэтому возникла необходимость в изучении влияния колебания температуры на долговечность материала.

Испытания проводились в натуральных условиях при поперечном изгибе в режиме заданных постоянных напряжений. Образцы древесных композитов были изолированы от непосредственного воздействия влаги.

Пример экспериментальных результатов в координатах $\lg\tau$ – σ представлен на рис. 5.12 и 5.13 [99, 100]. Из них видно, что при испытаниях в

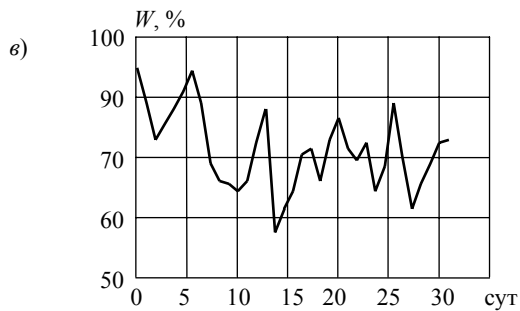
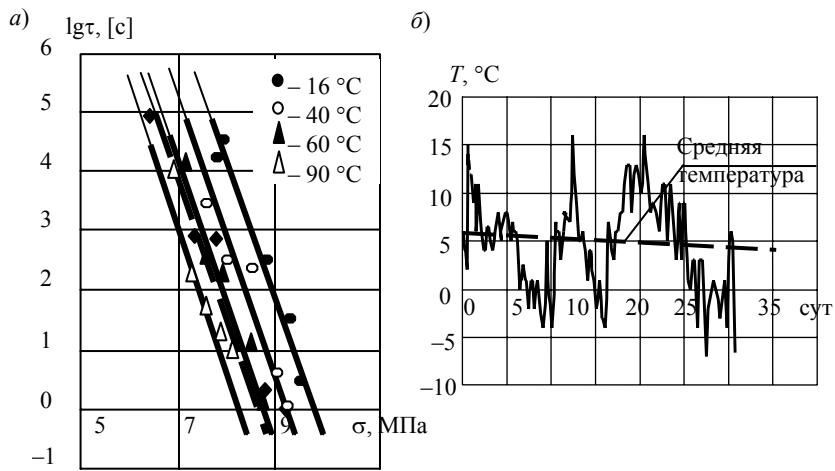


Рис. 5.12. Зависимость долговечности от напряжения при поперечном изгибе для древесностружечных плит плотностью 800 кг/м^3 в интервале температур: $+13 \dots -7^\circ\text{C}$ (— при постоянной температуре; - - - при колебании температуры) (а); графики суточных колебаний температуры (б) и влажности (в)

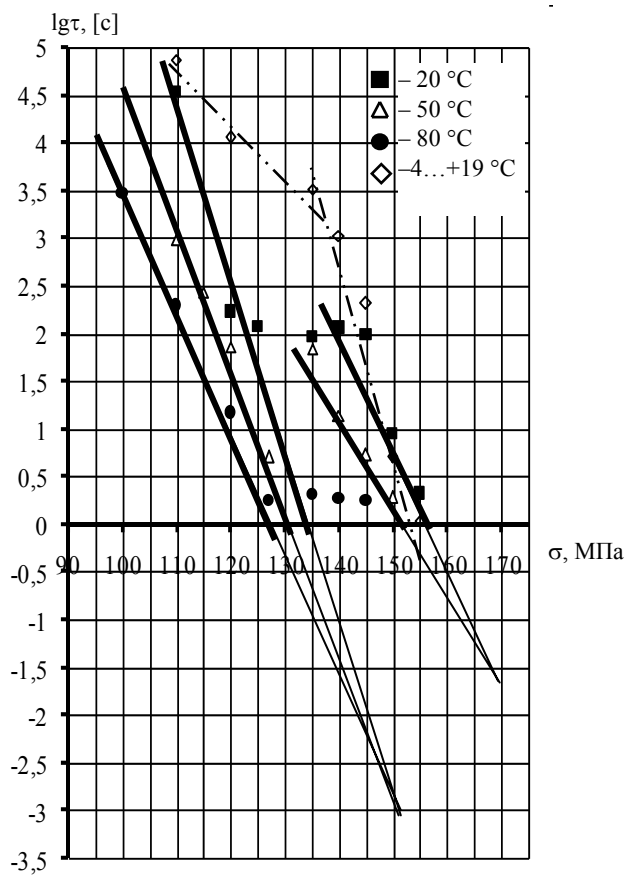


Рис. 5.13. Зависимость долговечности фанеры от напряжения при поперечном изгибе: — — при постоянной температуре; - - - - при колебании температуры

натурных условиях для древесных плит зависимость прочности от логарифма долговечности носит прямолинейный характер. Аналогично ведёт себя и пенополистирол. Полученная прямая была нанесена на график зависимости долговечности от напряжения для постоянных температур, который описывается уравнениями (2.3) – (2.6).

Влияние изменения температуры чаще всего приводит к значительному снижению долговечности материала. Для определения долговечности в режиме переменных температур были определены величины поправок, представленные в табл. 5.9.

5.9. Величины поправок, учитывающих действие колебаний температуры [21, 93]

| Вид материала | Интервал температур, °С | Интервал напряжений, МПа | Поправка $\Delta\tau_{cp}$ |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Древесина | +12...-27 | – | $10^{0,107\sigma - 7,41}$ |
| Фанера ФК | +16...-4 | более 135 | $10^{0,6}$ |
| | | менее 135 | $10^{0,1145\sigma - 12,64}$ |
| ДСП плотностью 800 кг/м ³ | +13...-7 | – | $10^{2,56}$ |
| | +5...-25 | – | $10^{2,58}$ |
| Пенополистирол ПСБ-С М15 | +21...-6 | – | $10^{2,06}$ |
| Пенополистирол ПСБ-С М35 | | – | $10^{1,06}$ |

Следует отметить, что для фанеры характерен сложный механизм работы (рис. 5.12). При больших напряжениях при разрушении фанеры определяющими являются свойства смолы (связующего), а второстепенными – свойства древесного шпона, следовательно, целлюлозы [101]. Полученную в натуральных условиях для данного композита зависимость прочности от логарифма долговечности можно разбить на два прямолинейных участка.

Из таблицы видно, что фанера менее подвержена влиянию колебания температуры и влажности, чем древесные пластики и пенополистирол. Для пенополистирола величина поправки зависит от плотности материала: с её увеличением она снижается, т.е. пенопласт ПСБ-С М35 более долговечен [21]. Следует также отметить, что колебания температур (положительных и отрицательных) одинаково влияют на снижение долговечности.

Полученные данные позволяют по уравнениям (4.1), (4.2) и т.д. прогнозировать прочность и долговечность строительных материалов не только в широком интервале постоянных температур, но и при колебаниях температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее корректный метод прогнозирования основных параметров работоспособности строительных материалов, изделий и конструкций базируется на термофлуктуационной концепции разрушения и деформирования твёрдого тела. Он позволяет, кроме нагрузки, действующей на конструкции и изделия, учитывать влияние температуры и времени их действия, а также особенности структуры, состава и наличие дополнительных факторов (старения, климатических воздействий и агрессивных сред).

Установлено, что жидкие агрессивные среды оказывают негативное влияние на большинство физико-механических характеристик строительных материалов. Показано, что наибольшей химической стойкостью из органических строительных материалов обладают полимеры, а наименьшей – древесные композиты.

В процессе эксплуатации под действием УФ-облучения и повышенных температур происходит старение строительных материалов, приводящее к изменению их структуры и физико-механических характеристик. Наибольшей стойкостью к данным воздействиям обладает древесина и каменные материалы. Что касается древесных композитов, то незначительное снижение прочности вызвано разрушением химических связей смолы. Битумные композиции напротив очень чувствительны к старению. Для них наблюдается изменение прочности, структуры и состава.

Изучено влияние климатических факторов на прочностные и деформационные характеристики строительных материалов. Для прогноза работоспособности определены поправки, позволяющие учитывать воздействие различных внешних факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строительные материалы : учебник / под ред. В.Г. Микульского. – М. : Изд-во АСВ, 1996. – 448 с.
2. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М. : Химия, 1968. – 540 с.
3. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В.И. Соломатов, А.И. Бобрышев, К.Г. Химмлер ; под ред. В.И. Соломатова. – М. : Стройиздат, 1988. – 308 с.
4. Власов, О.Е. Строительная теплофизика. Состояние и перспективы развития / О.Е. Власов. – М. : Гостроиздат, 1961. – 290 с.
5. Ильинский, В.М. Строительная теплофизика / В.М. Ильинский. – М. : Высш. шк., 1974. – 319 с.
6. Богословский, В.Н. О возможности прогноза долговечности строительных материалов и конструкций на основе кинетического подхода / В.Н. Богословский, В.М. Райтман, Н.А. Парфентьева // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1982. – № 9. – С. 62 – 68.
7. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твёрдых тел / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М., 1979. – 560 с.
8. Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. – М. : Химия, 1967. – 232 с.
9. Ярцев, В.П. Физико-технические основы работоспособности органических материалов в деталях и конструкциях : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / В.П. Ярцев. – Воронеж, 1998. – 350 с.
10. Ратнер, С.Б. Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев. – М. : Химия, 1992. – 320 с.
11. Ратнер, С.Б. Прочность, долговечность и надёжность конструкционных пластмасс / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев // Обзорная информация. Сер. «Общепромышленные вопросы». – М. : НИИТЭХИМ, 1983. – 74 с.
12. Ратнер, С.Б. Работоспособность конструкционных пластмасс и прогноз надёжности изделий / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев // Деформативность и долговечность конструкционных пластмасс : тез. докл. – Рига, 1981. – С. 2 – 4.
13. Ратнер, С.Б. Связь прочности, долговечности, теплостойкости и ползучести пластмасс / С.Б. Ратнер, В.А. Калущкая // Деформативность и долговечность конструкционных пластмасс : тез. докл. – Рига, 1981. – С. 9 – 11.
14. Кинетическая природа микротвёрдости полимеров / М.С. Кац, В.Р. Регель, Т.П. Санфиорова, А.И. Слуцкер // Механика полимеров. – Рига, 1973. – № 1. – С. 22 – 28.
15. Киселёва, О.А. Прогнозирование работоспособности древесностружечных и древесноволокнистых композитов в строительных изделиях : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / О.А. Киселёва. – Воронеж, 2003. – 205 с.
16. Киселёва, О.А. Прогнозирование долговечности древесных плит в строительных изделиях и конструкциях / О.А. Киселёва, В.П. Ярцев // Надёжность и долговечность строительных материалов и конструкций : материалы III междунар. науч.-техн. конф. – Волгоград, 2003. – Ч. II. – С. 12 – 15.
17. Ярцев, В.П. Физико-механические испытания строительных композитных материалов : методические указания к лабораторным работам / В.П. Ярцев, О.А. Киселёва. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2003. – 24 с.
18. Ратнер, С.Б. Пути перехода от испытаний образца к прогнозу работоспособности деталей из пластмасс / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев // Обзорная информация. Сер. «Пластические массы и синтетические смолы». – М. : НИИТЭХИМ, 1982. – 40 с.
19. Ратнер, С.Б. Физико-химические основы сопротивления пластмасс механическому воздействию / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев // Обзорная информация. Сер. «Производство и переработка пластических масс и синтетических смол». – М. : НИИТЭХИМ, 1985. – 40 с.
20. Ярцев, В.П. Границы работоспособности композитных строительных материалов / В.П. Ярцев, О.А. Киселёва // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – Т. 10. – № 2. – С. 543 – 547.
21. Андрианов, К.А. Прогнозирование долговечности (работоспособности) пенополистирола в ограждающих конструкциях зданий : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / К.А. Андрианов. – Пенза, 2002. – 212 с.
22. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М. : Мир, 1967. – 328 с.
23. Ситамов, С. Влияние жидких сред и вида напряжённого состояния полимеров на их прочность и долговечность / С. Ситамов, А.И. Хукма-тов // Пластические массы. – 1986. – № 9. – С. 25 – 27.
24. Сидорин, Я.С. О принципах назначения норм прочности для конструкций из композитных материалов / Я.С. Сидорин, М.К. Смирнова, В.Е. Спиро // Механика композитных материалов. – Рига, 1984. – № 5. – С. 882 – 887.
25. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 343 с.
26. ГОСТ 21126–75. Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохраняемость в агрессивных средах (общие положения). – М. : Госстандарт СССР, 1982. – 74 с.
27. Химия древесины / пер. с финского под ред. Иванова М.А. – М. : Лесная пром-ть, 1982. – 400 с.
28. Ребрин, С.Л. Технология древесно-волоконных плит / С.Л. Ребрин. – М. : Лесная пром-ть, 1982. – 272 с.
29. Мерсов, Е.Д. Производство древесноволокнистых плит / Е.Д. Мерсов. – М. : Высш. шк., 1989. – 232 с.
30. Шварцман, Г.М. Производство древесностружечных плит / Г.М. Шварцман, Д.А. Щедро. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Лесн. пром-ть, 1987. – 320 с.
31. Хрулев, В.М. О контроле водостойкости древесностружечных плит / В.М. Хрулев, К.Я. Мартынов // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1973. – № 8. – С. 71 – 76.
32. Хрулев, В.М. Новые концепции в теории и технологии композиционных древесно-полимерных материалов / В.М. Хрулев, Н.А. Машкин // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1999. – № 7. – С. 61 – 64.
33. Ярцев, В.П. Прогнозирование работоспособности полимерных материалов в деталях и конструкциях зданий и сооружений : учеб. пособие / В.П. Ярцев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. – 149 с.

34. Павлова, С.И. Композиционные материалы с повышенной химической стойкостью на основе древесины / С.И. Павлова, Н.А. Екименко // Пластические массы. – 1990. – № 3. – С. 35 – 37.
35. Влияние жидких агрессивных сред на несущую способность древесных композитов / О.А. Киселёва, В.П. Ярцев, М.А. Сашин, А.В. Сузюмов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 6. – С. 84 – 86.
36. Сашин, М.А. Прогнозирование и повышение долговечности и длительной прочности древесины в строительных изделиях и конструкциях : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / М.А. Сашин. – Воронеж, 2006. – 173 с.
37. Химия древесины : сб. ст. / ред. кол. : Сергеева В.Н. и др. – Рига : Зинатне, 1973. – Вып. 14. – 154 с.
38. Гусейнова, Э.М. Оценка долговечности отделочных плит из отходов переработки древесины бука / Э.М. Гусейнова // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1984. – № 12. – С. 78 – 82.
39. Лазутин, Д.В. Определение работоспособности древесноволокнистых плит / Д.В. Лазутин, В.П. Ярцев // тез. докл. V науч. конф. ТГТУ. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2000. – С. 220.
40. Киселёва, О.А. Влияние агрессивных сред на механические свойства древесных пластиков / О.А. Киселёва, В.П. Ярцев, А.А. Миронов // Пластические массы. Синтез. Свойства. Переработка. Применение. – 2003. – № 6. – С. 35–36.
41. Ратнер, С.Б. Влияние наполнения на физикохимические константы полимерных материалов, определяющие их сопротивление разрушению / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев // Доклады АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 3. – С. 39 – 41.
42. Ратнер, С.Б. Кратность энергии активации разрушения стеклопластиков энергии деструкции стекла / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев, В.К. Андреева // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т. (Б) XXIV, № 8. – С. 563–564.
43. Ярцев, В.П. Влияние химически активных сред на физические константы термопластов, определяющие их сопротивление механическому разрушению / В.П. Ярцев, С.Б. Ратнер // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 6. – С. 1394 – 1397.
44. Рындин, В.О. Набухание древесных композитов / В.О. Рындин, О.А. Киселёва // Современные проблемы науки глазами будущих учёных : сб. ст. магистрантов. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2005. – Вып. III. – С. 88 – 90.
45. Мэй, П. Взаимодействие воды с эпоксидными смолами: Вода в полимерах : пер. с англ. / П. Мэй, Ф. Караш ; под ред. С. Роуланда. – М. : Мир, 1984. – С. 462 – 478.
46. Peiser, P. The anomalous lowering of the glass transition of epoxy resin by plasticization with water / P. Peiser, W.D. Bascom // J. Mater Sci. – 1981. – 16, № 1. – P. 75 – 83.
47. Липская, В.А. Взаимодействие эпоксиполимеров с водой / В.А. Липская, А.М. Устинова, О.В. Гончарова // Пластические массы. – 1987. – № 8. – С. 9–10.
48. Манин, В.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В.Н. Манин, А.Н. Громов. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
49. Романенков, И.Г. Физико-механические свойства пенистых пластмасс / И.Г. Романенков. – М. : Госстандарт, 1970. – 170 с.
50. Тараканов, О.Г. Пенопласты / О.Г. Тараканов, Ю.С. Мурашов. – М. : Знание, 1975. – 64 с.
51. Павлов, В.А. Пенополистирол / В.А. Павлов. – М. : Химия, 1973. – 240 с.
52. Палиев, А.И. Пенополистирол «ТИГИ KNAUF» / А.И. Палиев // Жилищное строительство. – 1998. – № 8. – С. 28 – 31.
53. Палиев, А.И. Пенополистирол «ТИГИ KNAUF» – современному российскому строительству / А.И. Палиев // Строительные материалы. – 1998. – № 8. – С. 28 – 31.
54. Романенков, И.Г. Исследование прочности и деформативности строительных пенистых и сотовых пластмасс применительно к работе лёгких конструкций : дис. ... д-ра техн. наук / И.Г. Романенков. – М., 1974. – 355 с.
55. Дементьев, А.Г. Структура и свойства пенопластов / А.Г. Дементьев, О.Г. Тараканов. – М. : Химия, 1983. – 176 с.
56. Ярцев, В.П. Влияние агрессивных воздействий на прочность и долговечность пенополиуретана в теплоизоляции зданий / В.П. Ярцев, Н.В. Лысенко // Строительные материалы. – 2005. – № 7. – С. 68–69.
57. Гурова, Е.В. Повышение долговечности и теплостойкости строительных битумных мастик введением асбофрикционных отходов : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Е.В. Гурова. – Воронеж, 2004. – 206 с.
58. Долженкова, М.В. Прогнозирование долговечности кровельных битумно-полимерных композитов : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / М.В. Долженкова. – Воронеж, 2005. – 166 с.
59. Ярцев, В.П. Композиционный материал на основе битума и отходов завода резинотехнических изделий / В.П. Ярцев, Е.В. Гурова // Проблемы и пути создания композиционных материалов и технологий из вторичных ресурсов / под. общ. ред. д-ра техн. наук, проф. С.И. Павленко; СибГИУ. – Новокузнецк, 2003. – С. 251 – 259.
60. Ярцев, В.П. О влиянии агрессивных сред на закономерности разрушения асбестоцементных труб / В.П. Ярцев, О.Н. Кожухина // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения : материалы десятых академических чтений РААСН. – Казань, 2006. – С. 486 – 488.
61. Хрулев, В.М. Модифицированная древесина в строительстве / В.М. Хрулев. – М. : Стройиздат, 1986. – 112 с.
62. Влияние вида модификатора на физико-механические свойства древесины / Е.Ю. Тареева, Е.В. Васильева, М.А. Сашин, В.П. Ярцев, О.А. Киселёва // Сб. материалов VI Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии». – Тула, 2005. – С. 55–56.
63. Киселёва, О.А. О технологических режимах модификации древесины пропиткой / О.А. Киселёва, М.А. Сашин, В.П. Ярцев // XI научная конференция ТГТУ : сб. трудов. – Тамбов, 2006.
64. Ярцев, В.П. Повышение климатической стойкости древесины физической модификации / В.П. Ярцев, О.А. Киселёва, Е.Е. Плотникова // Водные и лесные ресурсы России: проблемы и перспективы использования, социальная значимость : сб. ст. Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза, 2006. – С. 143 – 146

65. Плотникова, Е.Е. Влияние технологического режима пропитки на механические свойства древесины / Е.Е. Плотникова, М.А. Сашин, О.А. Киселёва, В.П. Ярцев // Композиционные строительные материалы. Теория и практика : сб. ст. Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2005. – С. 185 – 188.
66. Юрченко, В.А. Особенности коррозии бетона в самотечных трубопроводах водоотведения / В.А. Юрченко, А.Г. Ольгинский // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 2002. – № 1–2. – С. 23 – 26.
67. Хрулев, В.М. Производство конструкций из дерева и пластмасс / В.М. Хрулев. – М., 1989.
68. Старение и стабилизация полимеров / под ред. М.Б. Неймана. – М. : Наука, 1964. – 129 с.
69. Дорожно-строительные материалы : учебник для автомобильно-дорожных институтов / И.М. Глушко, И.В. Королёв, И.М. Борщ и др. – М., 1983.
70. Сюньи, Г.К. Регенерированный дорожный асфальтобетон / Г.К. Сюньи, К.Х. Усманов, Э.С. Файнберг ; под ред. Г.К. Сюньи. – М. : Транспорт, 1984. – 118 с.
71. Киселёва, О.А. Влияние плотности на термическое расширение древесных плит / О.А. Киселёва, В.П. Ярцев // Актуальные проблемы современного строительства : сб. трудов. – Пенза : ПГАСА, 2003. – Ч. 2. – С. 63 – 66.
72. Киселёва, О.А. Влияние термо- и фотостарения на срок службы древесных плит и фанеры в конструкциях одноэтажных жилых зданий / О.А. Киселёва, В.П. Ярцев // Труды XIII Междунар. семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века». – Новосибирск : НГАСУ (Сибстрин), 2006. – Т. 2. – С. 185 – 187.
73. Тризно, М.С. Отверждение эпоксидных компаундов при ультразвуковой обработке / М.С. Тризно, Л.П. Вишневецкая, Е.В. Москалев // Пластические массы. – 1982. – № 5. – С. 60–61.
75. Зархин, Л.С. Исследование термо- и механодеструкции густосшитых полимеров на основе эпоксидных соединений : дис. ... канд. хим. наук / Л.С. Зархин. – М., 1978. – 138 с.
76. Соломатин, М.А. Влияние термостарения, УФ-облучения и покрытия на прочность и долговечность пенополистирола / М.А. Соломатин, О.А. Киселёва, В.П. Ярцев // Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии : сб. материалов VII Междунар. науч.-техн. конф. – Тула, 2006. – С. 16–17.
77. Ратнер, С.Б. Сопоставление констант кинетики термо- и механодеструкции полимеров / С.Б. Ратнер // Доклады АН СССР. – М., 1976. – Т. 230, № 3. – С. 652 – 655.
78. Ярцев, В.П. Оценка долговечности пластических масс при сложных видах статического нагружения / В.П. Ярцев, В.А. Федченко // Пластические массы. – 1982. – № 8. – С. 57.
79. Ярцев, В.П. Проявление компенсационного эффекта при термоокислительном разложении полимерных материалов / В.П. Ярцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – Иваново, 1986. – Вып. 9. – Т. 29. – С. 121–122.
80. Ярцев, В.П. Определение предельного времени теплового старения битумной кровли / В.П. Ярцев, М.В. Долженкова // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика : материалы 62-й Всерос. науч.-техн. конф. – Самара : СГАСУ, 2005. – Ч. 1. – С. 287 – 289.
81. Ярцев, В.П. Влияние эксплуатационных факторов на долговечность кровельных битумных материалов / В.П. Ярцев, М.В. Долженкова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – Тамбов, 2004. – Т. 10. – № 4Б. – С. 1088 – 1093.
82. Киселёва, О.А. Влияние климатических воздействий на прочность строительных изделий из модифицированной древесины / О.А. Киселёва, Е.Е. Плотникова, В.П. Ярцев // Эффективные строительные конструкции: теория и практика : сб. ст. V Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2006. – С. 147 – 150.
83. Луковников, А.Ф. Фотохимические превращения полимеров / А.Ф. Луковников // Стабильность полимерных материалов и изделий из них. – М. : МДНТП, 1971. – С. 13 – 19.
84. Водопоглощение жёстких ППУ при повышенных температуре и гидростатическом давлении / А.Г. Дементьев, О.Г. Тараканов, Е.А. Гуров, Б.А. Калинин // Пластические массы. – 1985. – № 7. – С. 23.
85. Дементьев, А.Г. Старение и долговечность пенопластов строительного назначения (обзор) / А.Г. Дементьев // Пластические массы. – 1991. – № 12. – С. 45 – 49.
86. Ярцев, В.П. Влияние ультрафиолетового облучения на закономерности деформирования пенополиуретана при пенетрации в ограждающих конструкциях зданий / В.П. Ярцев, Н.В. Лысенко // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения : материалы десятых академических чтений РААСН. – Казань, 2006. – С. 489–490.
87. Ярцев, В.П. Влияние химически активных сред на физические константы термопластов, определяющие их сопротивление механическому разрушению / В.П. Ярцев, С.Б. Ратнер // Доклады АН СССР. – М., 1978. – Т. 240, № 6. – С. 1394 – 1397.
88. Ярцев, В.П. Влияние УФ-облучения на прочностные свойства термопластов / В.П. Ярцев // Пластические массы. – 1986. – № 12. – С. 16–17.
90. Албаут, Г.Н. Исследование напряжений в трёхслойной стеновой панели при различных температурных перепадах по её толщине / Г.Н. Албаут, В.Н. Барышников, Кон Ен Хва // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1970. – № 7. – С. 118 – 122.
91. Васильева, Л.Г. Экспериментальные свойства пенопластов в трёхслойных панелях современных зданий : дис. ... канд. техн. наук / Л.Г. Васильева. – М., 1982. – 163 с.
92. Полонская, М.И. Исследование долговечности, прочности и деформативности пенопластовых заполнителей ограждающих конструкций : дис. ... канд. техн. наук / М.И. Полонская. – М., 1978. – 337 с.
93. Казанский, В.М. Морозостойкость строительных материалов при разных температурах замораживания / В.М. Казанский, В.А. Новоминский // Строительные материалы. – 1988. – № 9. – С. 22 – 24.

94. Лысенко, Н.В. Влияние циклов замораживания-оттаивания на прочностные и деформационные характеристики пенополиуретана / Н.В. Лысенко, В.П. Ярцев // IX научная конференция ТГТУ : пленарные докл. и краткие тез. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – С. 226–227.
95. Воронков, А.Г. Эпоксидные растворы с повышенными эксплуатационными свойствами для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / А.Г. Воронков. – Воронеж, 2004. – 201 с.
96. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М. : Стройиздат, 1990. – 176 с.
97. Ярцев, В.П. Композиционный материал на основе битума и отходов завода резинотехнических изделий / В.П. Ярцев, Е.В. Гурова // Проблемы и пути создания композиционных материалов и технологий из вторичных ресурсов / под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. С.И. Павленко ; СибГИУ. – Новокузнецк, 2003 – С. 251 – 259.
98. Ярцев, В.П. Композиты на основе битума с использованием утилизируемых асбофрикционных отходов / В.П. Ярцев, Е.В. Гурова // VI научная конференция ТГТУ : сб. материалов конференции – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001 – С. 208–209.
99. Киселёва, О.А. Влияние климатических воздействий на прочностную и деформационную работоспособность древесных пластиков / О.А. Киселёва, В.П. Ярцев, А.В. Сузюмов // Пластические массы. – 2006. – № 2. – С. 35 – 37.
100. Kiseleva, O.A. Influence of fluctuations in temperature on longevity of chip boards / O.A. Kiseleva, A.A. Mironov, V.P. Yartsev // Transactions of the TSTU: Four-Language Scientific-Theoretical and Applied Multidisciplinary Journal. – Tambov, 2003. – Т. 9, № 1. – Р. 91 – 94.
101. Сузюмов, А.В. Прогнозирование долговечности фанеры в ограждающих и несущих строительных конструкциях / А.В. Сузюмов, О.А. Киселёва, В.П. Ярцев // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения : материалы десятых академических чтений РААСН. – Казань, 2006. – С. 222 – 224.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЗДЕЙСТВИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К ИЗМЕНЕНИЯМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 4 |
| 1.1. Классификация внешних и внутренних воздействий | 4 |
| 1.2. Химические превращения полимеров или их деструкция | 5 |
| 2. ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ РАБОТОСПОСОБНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 10 |
| 2.1. Термофлуктуационная концепция механического поведения твёрдых тел | 10 |
| 2.2. Разрушение композитов с позиций термофлуктуационной концепции | 16 |
| 2.3. Термофлуктуационный механизм деформирования твёрдых органических материалов | 19 |
| 2.4. Определение графоаналитическим способом физических и эмпирических термофлуктуационных констант материалов | 21 |
| 2.5. Прогнозирование работоспособности композитных материалов. Методы регулирования её границ | 23 |
| 2.6. Оценка скорости деформирования композиционных материалов с термофлуктуационных позиций | 28 |
| 2.7. Определение графоаналитическим дифференцированием физических и эмпирических термофлуктуационных констант материалов | 29 |
| 2.8. Проектирование строительных конструкций и изделий на основе термофлуктуационной концепции разрушения и деформирования | 31 |
| 3. ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ АКТИВНЫХ СРЕД НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 32 |
| 3.1. Влияние жидких агрессивных сред на механические свойства строительных материалов | 33 |
| 3.1.1. Влияние жидких агрессивных сред на несущую способность и долговечность древесных композитов | 38 |
| 3.1.2. Термоактивационные закономерности водопоглощения и набухания древесины и материалов на её основе | 50 |
| 3.1.3. Влияние жидких агрессивных сред на механические характеристики полимеров | 52 |
| 3.1.4. Влияние жидких агрессивных сред на механические характеристики пенопластов | 54 |
| 3.1.5. Влияние жидких агрессивных сред на механическую прочность битумных композиций и битумных кровель | 58 |
| 3.1.6. Влияние жидких агрессивных сред на механические характеристики асбестоцементных труб | 61 |

| | |
|---|-----|
| 3.2. Влияние жидких модификаторов на механические свойства строительных материалов | 62 |
| 3.2.1. Влияние жидких органических модификаторов на работоспособность древесины | 62 |
| 3.2.2. Модификация битумов | 69 |
| 3.2.3. Модификация бетона | 70 |
| 4. СТАРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ | 71 |
| 4.1. О влиянии теплового старения на эксплуатационные характеристики строительных материалов | 73 |
| 4.1.1. Тепловое старение древесины и материалов на её основе | 73 |
| 4.1.2. Влияние теплостарения на механические свойства полимерных материалов (эпоксидных смол и пенополистирола) | 79 |
| 4.1.3. Определение предельного времени теплового старения битумной кровли | 81 |
| 4.2. Старение строительных материалов под воздействием УФ-облучения | 85 |
| 4.2.1. О сопротивлении древесины и древесных материалов УФ-облучению | 85 |
| 4.2.2. Влияние УФ-облучения на механические свойства полимеров | 88 |
| 4.2.3. Влияние УФ-облучения на физико-механические свойства пенопластов | 90 |
| 4.2.4. Влияние УФ-облучения на прочность и долговечность битумных кровель | 92 |
| 5. ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 94 |
| 5.1. Влияние атмосферных воздействий на физико-механические свойства строительных материалов | 95 |
| 5.2. Влияние анормальных температурно-влажностных воздействий на механические свойства строительных композитов | 96 |
| 5.3. Влияние циклических температурно-влажностных воздействий на долговечность строительных материалов | 104 |
| 5.4. Влияние анормальных температурно-влажностных воздействий на долговечность строительных композитов | 110 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 113 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 114 |