

УДК 620.169:542.2

Д.Е. БАРАБАШ<sup>1</sup>, д-р техн. наук (barabash60170@yandex.ru), Ю.Б. ПОТАПОВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук, С.П. ЧЕРНУХИН<sup>1</sup>, инженер; В.В. ВОЛКОВ<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup> Воронежский государственный архитектурно-строительный университет (394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84)

<sup>2</sup> Военно-учебный научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А)

## Прогностическая оценка работоспособности строительных полимерных эластомеров СВЧ-резонансным методом

Представлены основные положения СВЧ-резонансного метода, позволяющего оценить динамику изменения амплитудно-частотных характеристик строительных полимерных композитов класса эластомеров. Приведены конструктивная схема и принцип работы предлагаемой СВЧ-резонансной установки. Обоснованы количественно и качественно сочетания факторов, оказывающих деструктивное влияние на полимерную основу строительных композитов. Получены регрессионные уравнения, отражающие динамику изменения амплитудно-частотных характеристик в зависимости от продолжительности деструктивных воздействий и степени растяжения образцов строительных композитов.

**Ключевые слова:** резонанс, деградация, эластомеры, амплитудно-частотные характеристики, строительные полимерные композиты.

D.E. BARABASH<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (barabash60170@yandex.ru), Yu.B. POTAPOV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), S.P. CHERNUKHIN<sup>1</sup>, Engineer; V.V. VOLKOV<sup>2</sup>, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics)

<sup>1</sup> Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering (84, 20-letiya Otkryabrya Street, 394006, Voronezh, Russian Federation)

<sup>2</sup> Air Force Military Training and Research Center "Air Force Academy" (54A, Starykh Bolshevikov Street, 394064 Voronezh, Russian Federation)

### Predictive Appraisal of Working Capacity of Building Polymeric Elastomers by SHF-Resonance Method

Basic rules of the SHF-resonance method making it possible to appraise the dynamics of changes of amplitude-frequency characteristics of building polymeric composites of elastomer category are presented. The design concept and the principle of operation of the proposed SHF-resonance unit are given. The quantitative and qualitative combinations of factors destructively influencing on the polymer base of building composites are substantiated. Regression equations reflecting the dynamics of changes of amplitude-frequency characteristics depending on the time of destructive impacts and the stretch ratio of building composite samples have been obtained.

**Keywords:** resonance, degradation, elastomers, amplitude-frequency characteristics, building polymeric composites.

Основой большинства современных строительных композитов служат полимеры, обладающие рядом качеств, позволяющих их использовать во многих отраслях промышленности. Наряду с комплексом благоприятных свойств полимеры, в силу термофлуктуационной природы своих связей, неизбежно стареют, что сопровождается изменением значений их физико-механических характеристик и снижением качества. Для описания указанных деградационных процессов наибольшее распространение получили уравнения Журкова – Бисси и их модификации. Имеется ряд достаточно обширных исследований, посвященных изучению долговечности полимеров, и в частности эластомеров. Тем не менее прогнозирование свойств полимерных композитов строительного назначения в условиях совместного воздействия деструктивных факторов до сих пор является весьма сложной и важной материаловедческой задачей.

Номенклатура полимеров включает десятки тысяч наименований, и каждый вид полимера обладает только ему присущими идентификационными признаками. В соответствии с этим и деградационные процессы в различных полимерах будут происходить по-разному.

С точки зрения деградационных теорий скорость изменения качественных характеристик напрямую зависит от вида и интенсивности внешних воздействий и их сочетаний, включая и экстремальные условия.

Как показывает опыт многочисленных исследований, при изменении вида напряженно-деформированного состояния получаемые результаты скорости развития деструкции для одного и того же образца различаются. Многообразие видов деструктурирующих воздействий, синергизм их влияния и случайный характер распределения во времени являются серьезным препятствием для выведения общих закономер-

ностей деградации свойств строительных полимерных композитов.

Методика практической оценки характеристик полимерных материалов регламентируется соответствующими нормативными документами, например для аэродромных герметиков это ГОСТ 30740–2000. Следует отметить, что установление значений физико-механических характеристик для полимерных строительных материалов не является главной целью. Намного важнее выявление сроков службы указанных материалов в заданных условиях с гарантированным сохранением исходных свойств. Очевидно, что имеющиеся в настоящее время стандарты определения значений физико-механических характеристик строительных полимерных композитов нуждаются в дополнениях. Причем, на взгляд авторов, ключевыми должны являться испытания, направленные на выявление динамики деградационных процессов в заданных условиях эксплуатации.

В указанном направлении проводятся исследования, имеющие в своей основе известный принцип температурно-силовой деструкции полимерной матрицы. Очевидно, что на деградацию физико-механических характеристик строительных полимерных материалов решающее влияние оказывают температура и деформации, но вместе с тем особенности эксплуатации некоторых композитов требуют глубокого анализа совокупности большего количества влияющих факторов.

Показательной с этой точки зрения является работа полимерных герметизирующих материалов в швах дорожных и аэродромных покрытий. Многообразие климатических и эксплуатационных воздействий обуславливает значительные сложности в прогностической оценке их работоспособности. Например, достаточно

объективной является методика «условного года», моделирующая и учитывающая совокупность значений факторов, в последовательность их воздействия, возникающая при годовой эксплуатации в определенных климатических районах.

Указанная методика обеспечивает весьма жесткие условия испытаний герметика в кратчайшие сроки. Очевидно, что в такой короткий срок в полимерной матрице не завершатся химические реакции окисления-восстановления, характерные для деструкции, что, несомненно, отразится на достоверности полученных результатов.

Также следует отметить, что подавляющее большинство методик ориентировано на оценку какой-либо одной характеристики; как правило, это величина относительного удлинения и соответствующее ей напряжение, что в принципе не отражает реального состояния материала.

Объективно изменение значений физико-механических характеристик полимерных композитов является следствием структурных изменений органической составляющей. В этой связи оправдан подход к прогностической оценке работоспособности строительных полимерных композитов, основанный на выявлении структурных изменений, вызванных определенным сочетанием эксплуатационных и климатических воздействий.

В результате таких воздействий исходные значения характеристик полимерных строительных композитов претерпевают значительные изменения. Причем их динамика носит случайный характер, что крайне затрудняет прогноз сроков службы указанных материалов. Классический деградационный подход оперирует исключительно термофлуктуационными категориями, что в практическом применении весьма сложно. Подобное обстоятельство обусловило потребность в качестве новых подходах к прогностической оценке работоспособности строительных полимерных композитов. Основным направлением исследований в этой области явилась разработка методик прямого определения качественных и количественных изменений их структуры неразрушающими методами и установление связи полученных результатов с динамикой деградационных процессов.

Так, например, развитие методов и аппаратного обеспечения акустической эмиссии позволило «услышать» процессы, происходящие при деформации резин и резиноподобных материалов. Вместе с тем причину акустических эффектов весьма сложно идентифицировать, а тем более адаптировать метод к прогнозу эксплуатационной долговечности [1].

Достаточную апробацию получил метод оценки динамики структурных изменений герметика в условиях переменных значений температуры при помощи экспериментальной установки, принцип действия которой основан на регистрации изменения плотности ферромагнитного порошка (маркера) в образце испытуемого композитного материала при приложении к нему циклических нагрузжений [2].

Метод обеспечивает получение результатов, позволяющих провести сравнительную оценку битумно-полимерных и полностью полимерных герметиков по устойчивости к знакопеременным циклическим деформациям. Вместе с тем указанный метод также не является абсолютно объективным. Причин для подобного утверждения несколько. Во-первых, частицы ферромагнитного порошка являются структурообразующими центрами в полимерной или битумно-полимерной матрице, что, несомненно, сказывается на динамике изменения значений исследуемых параметров. Во-вторых, при указанном способе практически невозможно диф-

ференцировать выявленные неоднородности, поскольку концентрация маркеров может изменяться как вследствие нарушений структуры, так и при релаксационных процессах.

Сравнительно новым направлением в этой области является исследование сдвиговых волн конечной амплитуды в резиноподобных резонаторах с кубической нелинейностью. В результате этих исследований получили развитие методики, позволяющие определять вязкоупругие и нелинейные параметры резиноподобных сред по измеренным резонансным кривым. Базовой предпосылкой исследований являлся подход, основанный на модели одномерного резонатора. Изучали поведение как однородных по структуре резонаторов, так и резонаторов с локальными включениями, отличными по своим упругим свойствам от материала остального резонатора. В рамках проведенных исследований был создан численный алгоритм, позволяющий моделировать сдвиговые волны в резонаторах с учетом кубической нелинейности и релаксации среды [3]. Кроме того, был разработан метод расчета стоячих волн в резонаторе с неоднородностями произвольной формы и размера. При этом сдвиговая упругость неоднородностей могла значительно превышать упругость материала резонатора (твердые включения), быть ниже (мягкие включения) или равняться нулю (жидкие включения и полости). В ходе исследования был разработан качественный метод локализации неоднородностей в резонаторе по виду резонансных кривых и решена обратная задача определения сдвигового модуля одного из слоев двухслойного резонатора [3]. Ключевым недостатком метода являлось то, что образцы испытывали только в сжатом состоянии, растяжения не производили.

Как уже указывалось, серьезным препятствием на пути глубокого анализа структурных изменений является нелинейность изменения свойств исследуемых резиноподобных материалов в процессе испытаний. Кроме того, значительную сложность представляет решение вопросов сохранения стабильности размеров испытуемых образцов и оперативной оценки изменения их однородности.

Весьма перспективна оценка динамики изменения структуры полимерных строительных композитов по диэлектрической проницаемости, обусловленной поляризацией.

В зависимости от условий эксплуатации различают деформационную и тепловую поляризацию.

Деформационная поляризация возникает вследствие квазиупругого смещения под действием электрического поля положительных и отрицательных зарядов молекулы. Это характерно как для полярных, так и для неполярных диэлектриков, не зависит от интенсивности теплового движения и характеризуется наименьшим временем установления ( $10^{-14}$ – $10^{-12}$  с). Помимо этого деформационная поляризация не зависит от частоты внешнего электрического поля, но несколько меняется с температурой вследствие зависимости от плотности.

Влияние строения полимера на деформационную поляризацию в основном определяется значением дипольного момента отдельного звена макромолекулы и числом полярных групп в единице объема.

Изменения деформационной поляризации, происходящие вследствие процессов старения и окисления полимеров, обусловлены влиянием именно этих факторов на указанные величины.

Тепловая поляризация (ионная или дипольная) происходит вследствие движения слабосвязанных ионов внутри диэлектрика или ориентации постоянных диполей в электрическом поле. Этот вид поляри-

зации имеет релаксационный характер. Скорость установления дипольной поляризации в полимерах определяется временем релаксации  $\tau$ , которое в среднем требуется диполу для поворота под действием внешнего поля. Значения  $\tau$  зависят от строения полимера и температуры.

Диэлектрические свойства напрямую связаны со строением полимеров, поэтому их изучение является методом исследования молекулярной структуры и теплового движения в полимерах.

В конечном счете комплекс диэлектрических свойств зависит от химического состава и структуры мономерного звена, строения макроцепей и способа их укладки. От молекулярного взаимодействия в полимерах зависят подвижность свободных ионов, время релаксации и его температурная зависимость, эффективные дипольные моменты мономерного звена.

Таким образом, имеющиеся данные о структуре и молекулярно-массовом распределении исследуемых полимеров позволяют установить качественные и количественные зависимости изменения указанных характеристик от величины и продолжительности воздействующих факторов.

Именно диэлектрические свойства полимерных строительных композитов позволяют оценить скорость развития деградиационных процессов резонансным методом.

Как указывалось ранее, резонансный метод основан на использовании явления резонанса в колебательной системе и заключается в сравнении измеряемой частоты с частотой собственных колебаний контура или резонатора, заранее проградуированного. Этот метод применяется в радиочастотном диапазоне, преимущественно в области СВЧ [4].

Указанный метод весьма чувствителен не только к изменению геометрических размеров исследуемых образцов, но и к изменению их диэлектрических характеристик. Подобное обстоятельство послужило предпосылкой разработки системы мониторинга качественных изменений полимерных строительных композитов при различных сочетаниях приложенной нагрузки и температуры.

Основным прибором системы является измеритель амплитудно-частотных характеристик (АЧХ), принцип действия которого основан на регистрации частоты резонанса образца, помещенного в замкнутый цилиндрический СВЧ-резонатор, частотно зависимым узлом которого является колебательная система.

Характерной особенностью разработанного СВЧ-резонансного измерителя диэлектрических свойств герметизирующих материалов является перестраиваемый объемный резонатор, который можно рассматривать как отрезок круглого волновода, короткозамкнутый с двух сторон. На одном конце отрезка неподвижная торцевая стенка, на другом — перемещающийся короткозамыкающий поршень. При перемещении поршня изменяется длина  $L$  резонатора, вследствие чего изменяется частота его собственных колебаний. Резонанс наступает при определенных соотношениях собственных длин волн образцов и длины резонатора.

В состав установки входят: нагрузочный узел, измерительный комплекс и камера резонатора.

Нагрузочный узел включает электродвигатель со сменным редуктором, позволяющим регулировать скорость приложения нагрузки в широком диапазоне, и приводным рычагом регулируемой длины. Камера резонатора представляет собой полый цилиндр, изготовленный из меди с внутренним серебряным напылением и имеющий строго установленные размеры, характерные для начальной частоты его резонанса. Внутрь цилиндра помещают исследуемый образец, один торец которого

закреплен на подвижном поршне, а другой — на неподвижной крышке резонатора. Растягивающие деформации в образце создаются поршнем, который приводит в движение посредством кинематической связи от электродвигателя с регулируемой частотой вращения. В кинематическую цепь включены редуктор и силоизмеритель. Дополнительный видеоконтроль (с помощью видеокамеры высокого разрешения) геометрии образца позволяет дифференцировать изменения резонансной частоты, вызванные структурными неоднородностями от изменений, вызванных удлинением (укорочением) образца.

Измерительный комплекс состоит из частотомера и устройства обработки информации.

Частотомер фиксирует частоту резонатора с помещенным в нее образцом, амплитуду и фазовый сдвиг. При структурных изменениях в материале соответственно изменяются и амплитудные характеристики, связанные с дисперсией СВЧ в диэлектрике, что позволяет судить о развитии деградиационных процессов.

Многоканальный аналогово-цифровой преобразователь обрабатывает данные о величине прикладываемой нагрузки, частоте вращения вала электродвигателя, величине перемещения поршня и АЧХ образца. Отдельным каналом синхронно поступает потоковое видео, фиксирующее в реальном времени изменение геометрии образца. Устройство обработки информации создает базу данных измерений в табличном виде. Используемое программное обеспечение позволяет настраивать периодичность получения данных, от единиц в секунду до разовых в сутки.

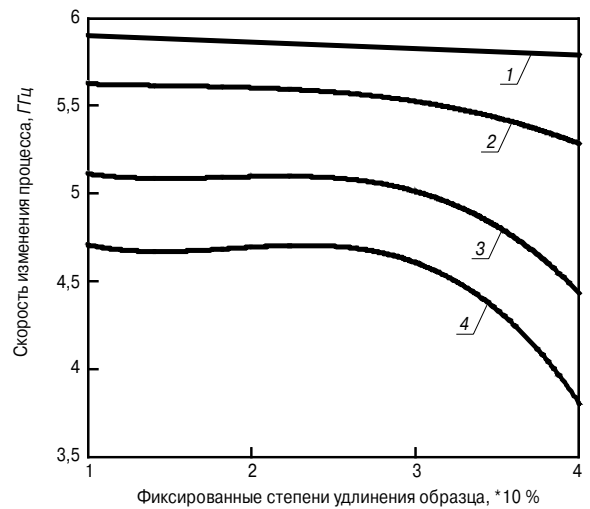
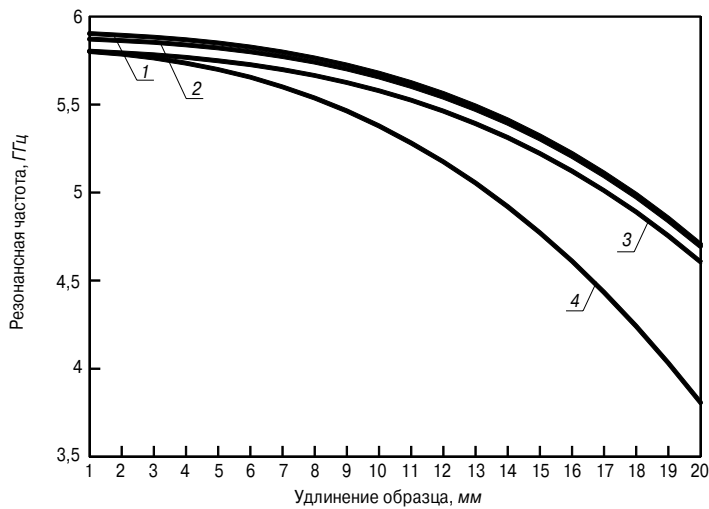
Таким образом, по частотно зависимому изменению АЧХ образцов возможна оценка качественных изменений собственно диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) материала.

Методика проведения исследований включала в себя следующее.

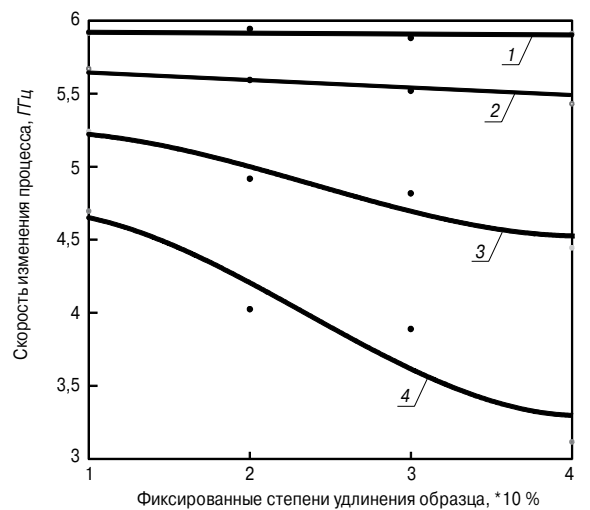
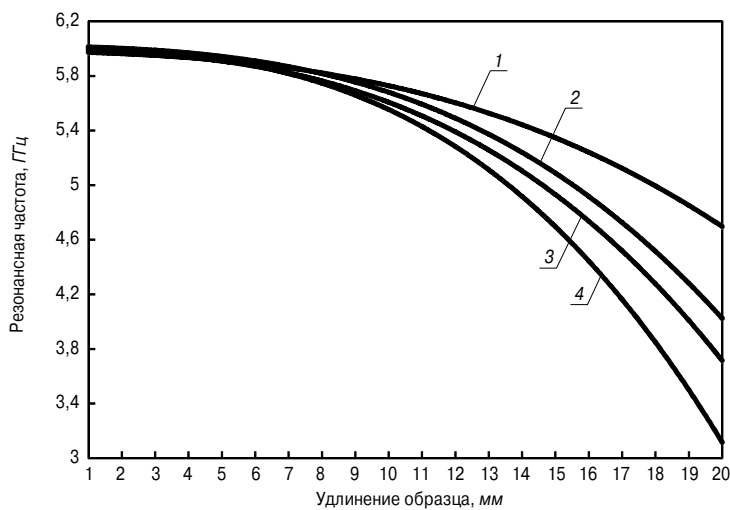
Образцы герметиков изготавливали из одной партии материала и разделяли на три группы. Первоначально устанавливали АЧХ пустого резонатора при положении поршня, соответствующего базовой длине образца герметизирующего материала — 50 мм. Затем поршень плавно перемещали в крайнее положение, соответствующее растяжению образца на заданную величину. В процессе перемещения поршня изменялся объем резонатора, что вызывало изменение АЧХ. Для калибровки пустого резонатора указанные действия производили 3–5 раз для получения средней величины АЧХ. Далее в резонатор помещали образец испытуемого материала и проделывали указанные операции уже с образцом. В результате получали АЧХ резонатора с образцом, т. е. базовую характеристику образца с физико-механическими характеристиками, заявленными производителем.

Каждую из групп образцов подвергали своему комплексу воздействий, а именно статическому выдерживанию в растянутом состоянии при отрицательной температуре с последующей релаксацией при положительной температуре; циклическому растяжению-сжатию при положительной температуре; статическому выдерживанию в растянутом состоянии при положительной температуре и ультрафиолетовом облучении. Указанные воздействия количественно в целом соответствовали методике «условного года» рассматриваемого дорожно-климатического района.

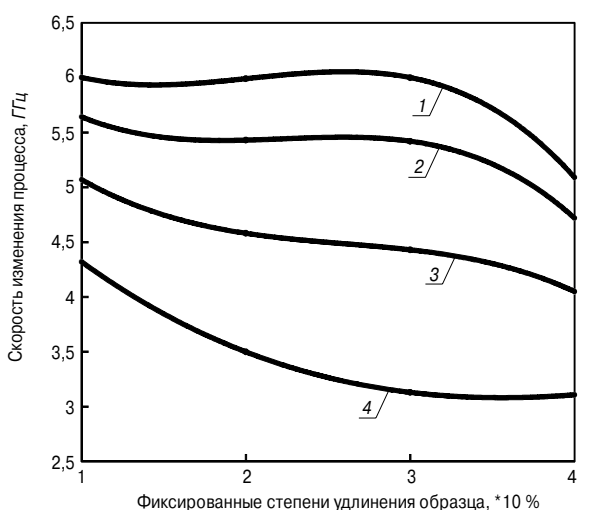
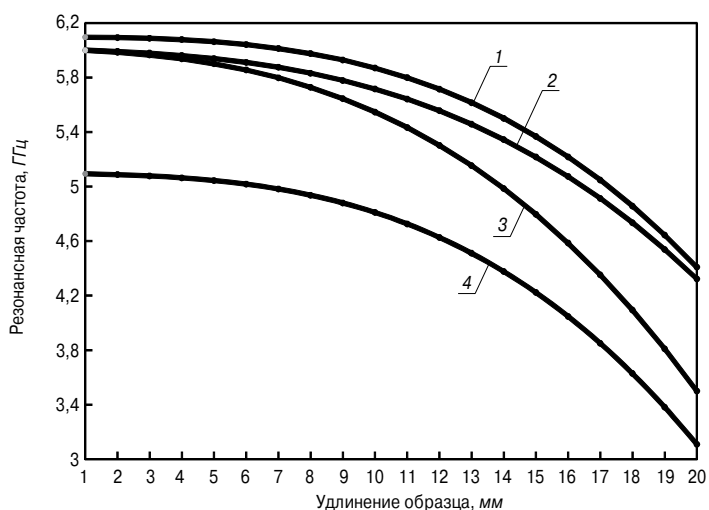
Контроль изменения структуры образцов путем регистрации АЧХ при последовательном удлинении образца на 40% производили после  $1/4$ ,  $1/2$  «условного года», затем каждые условные полгода. При появлении внешних признаков потери работоспособности образцами — расслоений, разрывов, местных выкрашиваний



**Рис. 1.** Изменение АЧХ при статическом выдерживании образцов в растянутом состоянии при отрицательной температуре: 1–4 соответствуют продолжительности проведения испытаний 1<sup>1/2</sup>, 2, 2<sup>1/2</sup>, 3 «условных года» соответственно



**Рис. 2.** Изменение АЧХ при циклическом растяжении-сжатии образцов при положительной температуре: 1–4 соответствуют продолжительности проведения испытаний 1<sup>1/2</sup>, 2, 2<sup>1/2</sup>, 3 «условных года» соответственно



**Рис. 3.** Изменение АЧХ при статическом выдерживании в растянутом состоянии при положительной температуре и ультрафиолетовом облучении: 1–4 соответствуют продолжительности проведения испытаний 1<sup>1/2</sup>, 2, 2<sup>1/2</sup>, 3 «условных года» соответственно

испытания прекращали и фиксировали значения АЧХ, соответствующих указанному состоянию.

Следует отметить, что описанный эксперимент носил качественный характер. Цель проведения эксперимента – установление динамики изменения АЧХ испытываемых образцов от структурных изменений, вызванных определенными заданными воздействиями. Установлено, что указанные совокупности воздействий при продолжительности испытаний до одного «условного года» включительно, не оказывают значимого влияния на АЧХ образцов. А спустя указанный срок проведения испытаний начинают регистрироваться существенные изменения АЧХ.

При анализе и математической обработке экспериментальных данных были получены графики, иллюстрирующие изменения АЧХ различных групп образцов при указанных условиях испытаний и выявлены особенности в динамике их изменения, характерные для определенной совокупности воздействий. Графики представлены на рис. 1, 2, 3. Кривые 1–4 на всех рисунках соответствуют продолжительности проведения испытаний 1<sup>1/2</sup>, 2, 2<sup>1/2</sup>, 3 «условных года» соответственно. Динамику изменения АЧХ эффективнее всего оценивать по так называемым срезам, соответствующим различным степеням удлинения – 10, 20, 30, 40%.

Авторами по результатам регрессионного анализа АЧХ для каждой совокупности воздействий были установлены аналитические зависимости, адекватно описывающие исследуемый процесс. Отмечено, что воздействие различных деструктивных факторов вызывает различные эффекты в динамике изменения АЧХ образцов. Измерения, проведенные после «условного года» эксплуатации, показали, что наиболее заметные изменения АЧХ произошли у образцов, подвергавшихся длительному воздействию ультрафиолетового облучения (УФО) в растянутом состоянии (рис. 3). Наименее значимые изменения произошли у образцов, длительно выдерживавшихся в растянутом состоянии при отрицательной температуре (рис. 1).

Указанную динамику изменения АЧХ оценивали по уравнениям регрессии (1–12), отражающим зависимость указанной характеристики как от степени удлинения образцов, так и от продолжительности деструктивных воздействий:

– статическое выдерживание в растянутом состоянии при отрицательной температуре с последующей релаксацией при положительной температуре после:

$$1^{1/2} \text{ «условных лет»} \\ y = -0,0375x + 5,9388; \quad (1)$$

$$2 \text{ «условных лет»} \\ y = -0,0177x^3 + 0,078x^2 - 0,1313x + 5,6955; \quad (2)$$

$$2^{1/2} \text{ «условных лет»} \\ y = -0,0707x^3 + 0,39x^2 - 0,6902x + 5,4825; \quad (3)$$

$$3 \text{ «условных лет»} \\ y = -0,1062x^3 + 0,6x^2 - 1,0687x + 5,2815; \quad (4)$$

– циклическое растяжение-сжатие при положительной температуре после:

$$1^{1/2} \text{ «условных лет»} \\ y = -0,0045x + 5,9245; \quad (5)$$

$$2 \text{ «условных лет»} \\ y = -0,0489x + 5,6902; \quad (6)$$

$$2^{1/2} \text{ «условных лет»} \\ y = 0,0368x^3 - 0,2629x^2 + 0,3099x + 5,1365; \quad (7)$$

$$3 \text{ «условных лет»} \\ y = 0,0696x^3 - 0,4901x^2 + 0,5383x + 4,5328; \quad (8)$$

– статическое выдерживание в растянутом состоянии при положительной температуре и ультрафиолетовом облучении после:

$$1^{1/2} \text{ «условных лет»} \\ y = -0,1568x^3 + 0,9515x^2 - 1,7677x + 6,974; \quad (9)$$

$$2 \text{ «условных лет»} \\ y = -0,1487x^3 + 0,993x^2 - 2,1503x + 6,948; \quad (10)$$

$$2^{1/2} \text{ «условных лет»} \\ y = -0,095x^3 + 0,74x^2 - 2,045x + 6,47; \quad (11)$$

$$3 \text{ «условных лет»} \\ y = -0,0175x^3 + 0,331x^2 - 1,6915x + 5,698. \quad (12)$$

В приведенных уравнениях  $x$  соответствует величине удлинения в процентах.

Как указывалось ранее, наиболее значимое влияние на изменение АЧХ оказывает длительное выдерживание образцов при одновременном ультрафиолетовом облучении. Уже после «условного года» испытаний изменение АЧХ имело кубическую нелинейность, наиболее ярко проявляющуюся при растяжении образцов свыше 20%. Подобное обстоятельство непосредственно указывает на серьезные изменения именно в органической составляющей испытываемых материалов, поскольку влияние физических дефектов (неоднородностей) при такой степени удлинения практически не проявляется.

Таким образом, анализ полученных АЧХ для различных по типу полимерных основ используемых герметиков позволяет установить наиболее неблагоприятные сочетания воздействующих на них факторов и рекомендовать климатические зоны для их эффективной эксплуатации, т. е. обеспечить требуемую заказчиком долговечность.

В настоящее время описываемая методика проходит апробацию в промышленных условиях при проведении экспертизы полимерных композитов строительного назначения класса эластомеров, эксплуатирующихся в сложных условиях.

#### Список литературы

1. Барабаш Д.Е., Волков В.В. Звукоизлучение армированных полимерных композиций // *Научное обозрение*. 2006. № 1. С. 22–25.
2. Барабаш Д.Е., Сидоркин О.А., Волков В.В. Прогнозирование изменения свойств герметиков в условиях многоцикловых нагружений // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2006. № 6 (570). С. 32–36.
3. Крит Т.Б. Сдвиговые волны в резонаторе с кубической нелинейностью // *Акустика неоднородных сред. Ежегодник РАО*. 2011. Вып. 12. С. 58–69.
4. Барабаш Д.Е., Чернухин С.П., Волков В.В. Оценка деградационных процессов герметизирующих материалов частотно-резонансным методом // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2013. № 6. С. 24–28.

#### References

1. Barabash D.E., Volkov V.V. Acoustic effects of the reinforced polymeric compositions. *Nauchnoe obozrenie*. 2006. No. 1, pp. 22–25. (In Russian).
2. Barabash D.E., Sidorkin O. A., Volkov V.V. Forecasting of change of properties of hermetics in the conditions of multicyclic loadings *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2006. No. 6 (570), pp. 32–36. (In Russian).
3. Crete T.B. Shift of a wave in the resonator with cubic nonlinearity. *Acoustics of non-uniform environments. Akustika neodnorodnykh sred. Yearbook RAE*. 2011. Vol. 12, pp. 58–69. (In Russian).
4. Barabash D.E., Chernuhin S.P., Volkov V.V. The Estimation of degradation of hermetics a frequency-resonant method. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 6, pp. 24–28. (In Russian).