

Влияние агрессивных сред на релаксационные свойства древесно-полимерных композитов

Influence of aggressive media on the relaxation properties of wood-polymer composites

Т.В. ЖДАНОВА¹, Е.М. ЧАЙКА², Т.А. МАЦЕЕВИЧ¹, А.А. АСКАДСКИЙ^{1,2}

T.V. ZHDANOVA¹, E.M. CHAIKA², T.A. MATSEEVICH³, A.A. ASKADSKII^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU)

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow

andrey@ineos.ac.ru

Проведены измерения релаксации напряжения двух образцов террасных досок после экспозиции в дождевой и хлорированной воде, во льду и в смеси бензина с водой в разных концентрациях от 1 до 7%. Для измерений использовали образцы, состоящие из 60% древесной муки, 30% поливинилхлорида и 10% добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабилизаторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляло 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляло 24%, а содержание древесины – 36%. В результате измерений после экспозиции в течение 200 суток обнаружено, что относительный спад напряжения снижается при добавлении в композицию минерального наполнителя. Нелинейное механическое поведение для исходного образца №1 наблюдается при деформации 2%, а для образца №2 – при деформации 3%. При выдержке в хлорированной воде и во льду нелинейное механическое поведение наблюдается при всех деформациях. Обобщенные релаксационные кривые указывают на то, что террасные доски могут уверенно эксплуатироваться длительное время.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, террасные доски, влияние агрессивных сред, релаксация напряжения

Measurements of stress relaxation of two samples of decking boards after exposure in rain and chlorinated water, in ice, and in a mixture of gasoline and water in different concentrations from 1 to 7% were carried out. Samples consisting of 60% wood flour, 30% polyvinyl chloride and 10% additives were used for measurements. Additives are flame retardants, stabilizers, modifiers and dyes. The mineral filler CaCO₃ was used as modifier. In sample No.1, the CaCO₃ content was 42% and the wood content was 18%. For sample No.2, the CaCO₃ content was 24% and the wood content was 36%. As a result of measurements after exposure for 200 days, it was found that the relative drop in mechanical stress decreases when the mineral filler is added to the composition. The nonlinear mechanical behavior for the initial sample No.1 is observed at 2% strain, and for the sample No.2 – at 3% strain. When aged in chlorinated water and in ice, the nonlinear mechanical behavior is observed for all deformations. The generalized relaxation curves indicate that decking boards can be used with confidence for a long time.

Keywords: wood-polymer composites, decking boards, influence of aggressive media, stress relaxation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-22-27

Древесно-полимерные композиты (ДПК) на основе смесей поливинилхлорида (ПВХ) и древесной муки описаны в статьях [1–11]. Такие композиты обладают хорошими механическими свойствами, устойчивы к климатическим воздействиям и агрессивным жидкостям. Все это важно для строительных материалов, работающих в сложных условиях окружающей среды. Работы, посвященные исследованию ДПК на основе ПВХ, имеются в [1–2, 12]. Следует отметить, что ПВХ является одним из основных матричных полимеров, используемых при производстве изделий ДПК. Актуальная задача при создании и исследовании таких материалов заключается в возможности осуществлять прогноз механических свойств на основе длительных испытаний этих материалов в различных агрессивных средах. В предыдущей работе [13] проведены испытания по воздействию дождевой и хлорированной воды, воздействию снега и ледяных образований, воздействию бензиновой смеси с водой при разном содержании бензина. В цитируемой работе измерены следующие физико-механические свойства: прочность при сжатии и изгибе, удельная ударная вязкость, твердость по Шору Д.

В качестве объектов в данной работе использовали образцы №1 и №2, которые состоят из 60% древесной муки, 30% ПВХ и 10% добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабили-

заторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляет 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляет 24%, а содержание древесины – 36%.

Исследование удельной ударной вязкости проводилось в соответствии с ГОСТ 4647-2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи (с Поправкой)». Настоящий стандарт распространяется на пластмассы и устанавливает метод определения ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом и без надреза. Определение прочности при изгибе проводилось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб (с Поправками)». Измерения проводились на приборе «Динстат» консольным методом. Размеры образцов 10×15×3,5 мм.

Твердость материалов определялась в соответствии со стандартом «Твердость по Шору ISO 868 (DIN 53505, ASTM D2240)». Кривые сжатия с последующей оценкой модуля упругости и прочности проводили на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова–Регеля [14–15], модифицированном с целью компьютерного задания скорости деформации, построения кривых сжатия, расчета модуля упругости, задания температуры испытаний [16].

Поверхность образцов исследовали при помощи оптического микроскопа Альтами МЕТ 5С в отражённом свете по методу светлого поля. Использовали штатные пianaхроматические объективы для светлого поля на бесконечности (Infinity Color Corrected System): PL L 5X/0.12 ∞/– (р.р. 26,10 мм); PL L 10X/0.25 ∞/0 (р.р. 20,20 мм); PL L 20X/0.40 ∞/0 (р.р. 8,80 мм); PL L 40X/0,60 ∞/0 (р.р. 3.98 мм); PL L 100X/0,85 ∞/0 (р.р. 0,40 мм). Обработку микрофотографий проводили при помощи стандартного программного обеспечения Altami Studio.

Длительность воздействия агрессивных сред достигала 200 суток. Кривые релаксации напряжения и их аппроксимация в качестве примера показаны на рис. 1 для исходного образца №2.

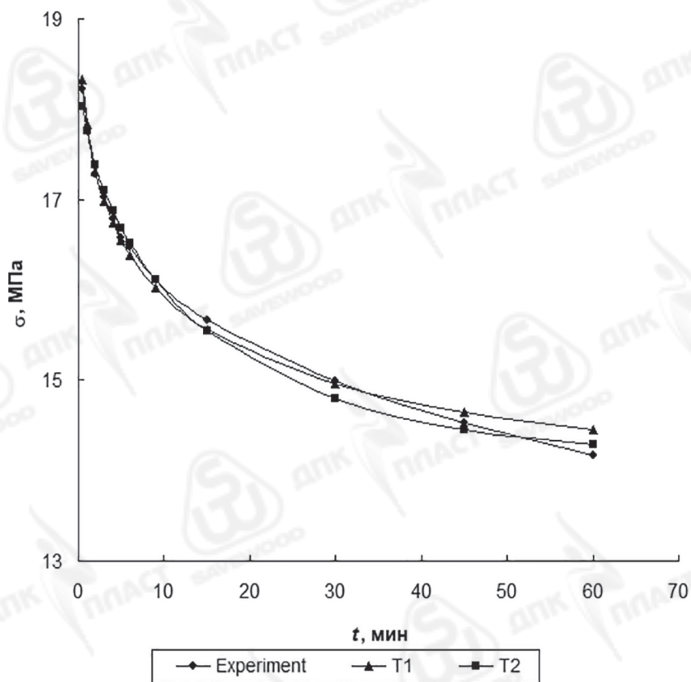


Рис. 1. Аппроксимация кривых релаксации напряжения. Исходный образец №2, деформация 1%.

Аппроксимацию кривых релаксации напряжения проводили с помощью уравнения Больцмана–Вольтерры:

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

где σ – релаксирующее напряжение, σ_0 – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания «мгновенного» задания деформации, $T(\tau)$ – ядро релаксации, τ – текущее время, которое пробегает значения от 0 до t , t – конечное время.

Использовали ядра релаксации, предложенные в работах [17–22]. Физический смысл этих ядер релаксации заключается в следующем. При деформировании образца нарушается исходная структура материала, и после протекания процесса релаксации структура переходит в новое равновесное состояние. Движущей силой процесса является производство энтропии системы. Перестроение структуры происходит в результате взаимодействия и диффузии релаксаторов, которые в данной реакции физического взаимодействия являются кинетическими единицами. К релаксаторам относятся микрополости и другие элементы структуры. Эти микрополости взаимодействуют друг с другом, сливаются, перестраиваются и диффундируют в полимерном материале в процессе релаксации напряжения. Экспериментально преобразование исходной микропористой структуры в новую равновесную структуру в ходе релаксации напряжения детально изучено в работах [23–24] методом аннигиляции позитронов. В этих работах построена рабочая ячейка для измерения релаксации напряжения, помещенная в камеру спектрометра для оценки аннигиляции позитронов. С помощью такой камеры одновременно измеряются оба процесса – релаксация напряжения и аннигиляция позитронов. По кинетике аннигиляции позитронов с помощью теоретических подходов судят о количестве и качестве микропустот, возникающих в процессе релаксации.

В ядро релаксации входит величина α , которая связана с кинетикой процесса межмолекулярного взаимодействия релаксаторов. Изменение α со временем τ может быть обусловлено двумя причинами: взаимодействием релаксаторов и их диффузией в материале. Если процесс релаксации напряжения лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов, действует ядро $T_1(\tau)$ [17–22]:

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \cdot \frac{1}{[\alpha - \alpha_0] \ln[\alpha - \alpha_0] + [1 - \alpha + \alpha_0] \ln[1 - \alpha + \alpha_0]} - \frac{1}{\ln 0.5} \quad (2)$$

где $\alpha_0 = 10^{-10}$.

Величина α определяется соотношением

$$\alpha = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} \quad (3)$$

где $k^* = k c_0^{n-1}$, $\beta = 1/(n - 1)$, n – порядок реакции взаимодействия релаксаторов, c_0 – начальная концентрация релаксаторов любого типа, c – текущая концентрация, k – константа скорости реакции, S_0 – начальная энтропия системы (образца), k_B – константа Больцмана, m_1 – количество релаксаторов в образце.

Если процесс релаксации лимитируется скоростью диффузии релаксаторов, действует ядро $T_2(\tau)$:

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \left[\frac{1}{a \tau^\gamma \ln a \tau^\gamma + (1 - a \tau^\gamma) \ln(1 - a \tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (4)$$

где $\gamma = a/2$, $0 < b < 1$, a – константа.

Это ядро получено при анализе случайного блуждания кинетических единиц на решетке, проанализированного в работе [25]. Ядро (4) представляет собой функцию со слабой особенностью при $\tau = 0$.

Ядра (2) и (4) хорошо описывают релаксационные процессы в линейной области механического поведения. Напомним, что в линейной области механического поведения параметры материала не зависят от напряжения и являются постоянными при всех напряжениях и деформациях. Во многих случаях для полимерных материалов характерно нелинейное механическое поведение, и тогда параметры ядер релаксации зависят от напряжения или деформации.

Для описания процедуры аппроксимации кривых релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения будем пользоваться ядром $T_1(\tau)$, поскольку оно описывает процесс релаксации напряжения с большим коэффициентом корреляции. Как известно, температурная зависимость константы скорости реакции наиболее часто подчиняется уравнению Аррениуса

$$k^* = k^*_0 \exp(-\Delta U/RT) \quad (5)$$

где k^*_0 – предэкспоненциальный сомножитель; ΔU – энергия активации процесса взаимодействия релаксаторов, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Известно, что при деформации полимеров и материалов на их основе свободный (пустой) объем увеличивается. В общем случае на молекулярном уровне свободный объем определяется разностью между истинным объемом полимерного тела и ван-дер-ваальсовым объемом атомов. При значительном нагружении и деформировании жестких полимерных материалов свободный объем возрастает. Это значительно облегчает перескок кинетических единиц из одного равновесного положения в другое. Тогда энергия активации взаимодействия релаксаторов зависит не только от температуры, но и от самого напряжения. Эта энергия снижается с ростом механического напряжения по линейной зависимости, и возникает избыточный свободный объем, что записывается следующим образом:

$$k^* = k^*_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta \sigma_r}{RT}\right) = k^*_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta E_r \varepsilon_0}{RT}\right) \quad (6)$$

где E_r – релаксирующий модуль; ΔU_0 – начальная энергия взаимодействия релаксаторов; σ – релаксирующее напряжение; ε_0 – постоянная деформация, δ – флуктуационный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

В линейной области механического поведения при малых напряжениях и деформациях избыточный свободный объем еще не образуется, величина $\delta = 0$, а константа скорости взаимодействия релаксаторов описывается соотношением $k^* = k^*_0 \exp(-\Delta U_0/RT)$. В него не входит величина механического напряжения. При увеличении по-

Таблица 1. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

Параметры ядра	для исходного образца №1 при деформации			для исходного образца №2 при деформации		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
β	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,4
r	0,983	0,995	0,998	0,994	0,998	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$2,918 \times 10^{24}$	$1,724 \times 10^{24}$	$1,028 \times 10^{24}$	$2,856 \times 10^{24}$	$1,260 \times 10^{24}$	$1,090 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	24,49	42,75	62,08	24,16	51,32	59,34
σ_{∞} , МПа	15,23	27,70	33,92	14,01	26,56	28,43
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,079	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,996	0,993	0,984	0,995	0,989	0,991
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$5,163 \times 10^{23}$	$4,766 \times 10^{23}$	$2,967 \times 10^{23}$	$7,498 \times 10^{23}$	$3,402 \times 10^{23}$	$2,849 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	19,29	34,53	45,20	18,62	36,93	41,40
σ_{∞} , МПа	15,37	27,98	33,79	14,20	26,61	28,49
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	19,42	35,23	47,90	19,32	38,64	43,77
σ_{\min} , МПа	15,35	27,99	33,97	13,37	26,75	28,64
E_0 , МПа	1940	1760	1600	1930	1930	1460
E_{\min} , МПа	1535	1400	1130	1340	1337	955

стоянной деформации ϵ_0 появляется заметный избыточный свободный объем. Тогда константа скорости взаимодействия релаксаторов начинает зависеть от напряжения, что с рассматриваемых позиций характеризует переход к нелинейному механическому поведению. Величина k^* становится зависимой от напряжения, а также от релаксирующего модуля согласно выражению (6). Аппроксимация кривых релаксации напряжения в нелинейной области происходит с большей точностью, одновременно определяется избыточный флуктуационный объем δ , в котором происходит элементарный акт межмолекулярного взаимодействия релаксаторов.

В результате аппроксимации получены физические параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, которые для исходных образцов №1 и №2 сведены в таблицу 1.

Из таблицы 1 видно, что коэффициенты корреляции при использовании ядра $T_1(\tau)$ в подавляющем числе случаев несколько выше, чем при использовании ядра $T_2(\tau)$. Это означает, что скорость реакции межмолекулярного взаимодействия релаксаторов является лимитирующей стадией релаксационного процесса. Константа скорости взаимодействия релаксаторов при всех деформациях для образцов №1 и №2 одинакова – 0,01. Величина β , связанная с порядком реакции по уравнению (3), для образца №1 лежит в интервале от 0,3 до 0,5, а для образца №2 эта величина постоянная и составляет 0,4.

Для исходного образца №1 начальный и минимальный модули упругости снижаются с ростом деформации более чем на 10%. Это свидетельствует о нелинейном механическом поведении, которое проанализировано с помощью уравнений (5) и (6). В результате было найдено, что избыточный флуктуационный объем δ , в котором происходит элементарный акт межмолекулярного взаимодействия релаксаторов, при деформации 2% составляет 5710 \AA^3 , а при деформации 3% составляет 310 \AA^3 . Для образца №2 при деформации 2% наблюдается линейное механическое поведение, а при деформации 3% избыточный флуктуационный объем δ составляет $9,0 \text{ \AA}^3$. В таблице 2 представлены результаты анализа нелинейного поведения в разных условиях выдержки образцов в агрессивных средах при проведении экспериментов по релаксации напряжения.

Для образцов №1 и №2, выдержанных 200 суток в воде, получены значения всех параметров ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, представленные в таблице 3.

Для образцов №1 и №2, выдержанных 200 суток в хлорированной воде, получены значения всех параметров ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, представленные в таблице 4.

Для образцов №1 и №2, выдержанных 200 суток в бензиновой смеси, получены значения всех параметров ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, представленные в таблице 5.

Таблица 2. Результаты анализа нелинейного поведения в разных условиях выдержки образцов в агрессивных средах при проведении экспериментов по релаксации напряжения.

Условия эксперимента	Величины постоянных деформаций ϵ_0 при релаксации напряжения	Размер избыточного флуктуационного объема l , в котором разыгрывается элементарный акт процесса релаксации напряжения
Выдержка в хлорированной воде, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 29,3 \text{ \AA}$ $l = 25,8 \text{ \AA}$
Выдержка в хлорированной воде, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 30,2 \text{ \AA}$ $l = 23,3 \text{ \AA}$
Выдержка в бензиновой смеси, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 0,0 \text{ \AA}$
Выдержка в бензиновой смеси, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 5,0 \text{ \AA}$
Выдержка в воде, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 2,6 \text{ \AA}$ $l = 24,8 \text{ \AA}$
Выдержка в воде, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 26,1 \text{ \AA}$
Выдержка во льду, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 24,6 \text{ \AA}$ $l = 21,9 \text{ \AA}$
Выдержка во льду, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 0,0 \text{ \AA}$ $l = 20,5 \text{ \AA}$
Образец №1 исходный	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 22,2 \text{ \AA}$ $l = 8,4 \text{ \AA}$
Образец №2 исходный	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 9,0 \text{ \AA}$

Для построения обобщенных кривых были проведены эксперименты по получению кривых релаксации напряжения при разных температурах в интервале от 20 до 70°C. Для построения обобщенных кривых использовался следующий прием: кривые релаксации напряжения аппроксимировались с помощью уравнения Больцмана с применением ядра $T_1(\tau)$; затем с помощью специально написанной компьютерной программы проводился сдвиг кривых вдоль оси $\ln t$ до их наложения. Обобщенные кривые для образцов №2, выдержанных в разных агрессивных средах, показаны на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что обобщенные кривые в результате выдержки образцов в агрессивных средах располагаются в области сниженных значений релаксирующего модуля упругости. Наименьшее влияние оказывает длительная выдержка в воде (кривая 3),

Таблица 3. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для образцов №1 и №2 после выдержки в воде в течение 200 суток.

Параметры ядра	для образца 1 при деформациях			для образца 2 при деформациях		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	4,333	4,333	3,500	3,500	3,000	3,500
r	0,995	0,993	0,998	0,995	0,998	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$7,57 \times 10^{24}$	$2,73 \times 10^{24}$	$1,58 \times 10^{24}$	$7,24 \times 10^{24}$	$3,33 \times 10^{24}$	$1,91 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	9,39	24,81	41,20	8,92	19,31	35,14
σ_∞ , МПа	5,79	11,32	18,51	4,41	8,43	14,05
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,991	0,994	0,985	0,986	0,983	0,992
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$2,05 \times 10^{24}$	$6,49 \times 10^{23}$	$4,04 \times 10^{23}$	$1,92 \times 10^{24}$	$8,76 \times 10^{23}$	$4,67 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	7,42	14,45	28,01	6,30	12,78	22,89
σ_∞ , МПа	5,86	11,56	18,56	4,42	8,38	14,10
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	7,33	16,88	27,77	6,23	12,70	22,57
σ_{\min} , МПа	5,86	11,50	18,69	4,42	8,44	14,18
E_0 , МПа	733	844	926	623	635	752
E_{\min} , МПа	586	575	623	442	422	473

Таблица 4. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для образцов №1 и №2 после выдержки в хлорированной воде в течение 200 суток.

Параметры ядра	для образца 1 при деформациях			для образца 2 при деформациях		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	3,500	4,333	4,333	3,500	3,500	3,500
r	0,996	0,995	0,995	0,998	0,996	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$6,94 \times 10^{24}$	$2,80 \times 10^{24}$	$1,86 \times 10^{24}$	$1,21 \times 10^{25}$	$4,46 \times 10^{24}$	$2,03 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	9,41	24,24	37,19	5,33	14,88	33,49
σ_∞ , МПа	5,20	11,02	15,48	2,69	6,23	13,05
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,988	0,993	0,994	0,984	0,992	0,986
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$1,92 \times 10^{24}$	$6,64 \times 10^{23}$	$4,27 \times 10^{23}$	$3,24 \times 10^{24}$	$1,10 \times 10^{24}$	$4,90 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	6,97	17,02	25,34	3,79	9,86	12,61
σ_∞ , МПа	5,21	11,26	15,88	2,69	6,24	13,09
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	6,91	16,55	24,61	3,76	9,65	21,34
σ_{\min} , МПа	5,21	11,22	15,85	2,71	6,25	13,16
E_0 , МПа	691	827	820	376	482	711
E_{\min} , МПа	521	561	528	271	422	438

Таблица 5. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для образцов 1 и 2 после выдержки в бензиновой смеси (7 %) в течение 200 суток.

Параметры ядра	для образца 1 при деформациях			для образца 2 при деформациях		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	4,333	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500
r	0,995	0,996	0,996	0,996	0,996	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$7,57 \times 10^{24}$	$2,69 \times 10^{24}$	$2,09 \times 10^{24}$	$1,24 \times 10^{25}$	$5,63 \times 10^{24}$	$3,07 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	9,39	24,28	31,50	5,20	11,79	21,39
σ_∞ , МПа	5,79	10,87	13,46	2,62	4,91	8,62
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,991	0,991	0,992	0,993	0,992	0,982
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$2,05 \times 10^{24}$	$6,84 \times 10^{23}$	$5,23 \times 10^{23}$	$3,31 \times 10^{24}$	$1,39 \times 10^{24}$	$7,85 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	7,42	16,50	21,03	3,70	7,80	13,73
σ_∞ , МПа	5,86	10,89	13,49	2,62	4,92	13,73
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	7,33	16,19	20,59	3,63	7,62	13,65
σ_{\min} , МПа	5,85	10,91	13,52	2,63	4,93	8,65
E_0 , МПа	733	809	686	363	381	455
E_{\min} , МПа	585	545	450	263	247	288

а наибольшее влияние – выдержка в бензиновой смеси (кривая 5). Однако релаксирующий модуль снижается в самом неблагоприятном случае примерно в 3,5–4 раза, т.е. материал остается твердым и может эксплуатироваться в течение 30 лет. При эксплуатации в менее агрессивных средах модуль упругости снижается в 1,9–1,2 раза, и материал может эксплуатироваться более 30 лет.

Для сравнения свойств образцов №1 и №2 на рис. 3–6 попарно показаны обобщенные кривые, полученные для образцов №1 и №2, выдержанных в различных агрессивных средах. Напомним, что образец №1 содержит 42% CaCO₃, а древесины – 18%. Образец №2 содержит 24% CaCO₃, а древесины – 36%.

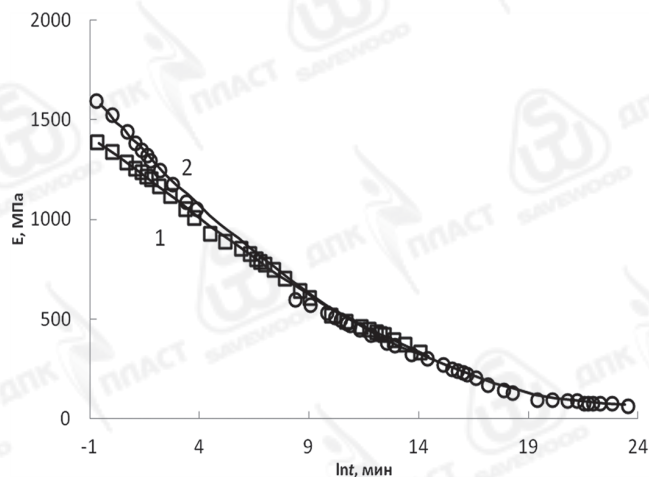


Рис. 2. Обобщенные кривые образца №2: 1 – исходный, 2 – выдержанный во льду, 3 – выдержанный в воде, 4 – выдержанный в хлорированной воде, 5 – выдержанный в бензиновой смеси.

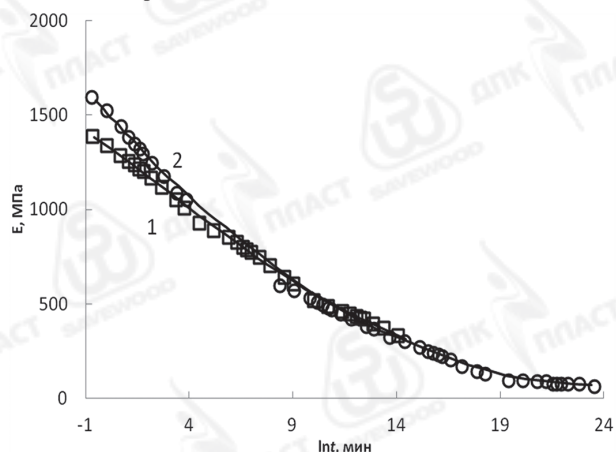


Рис. 3. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки в среде воды.

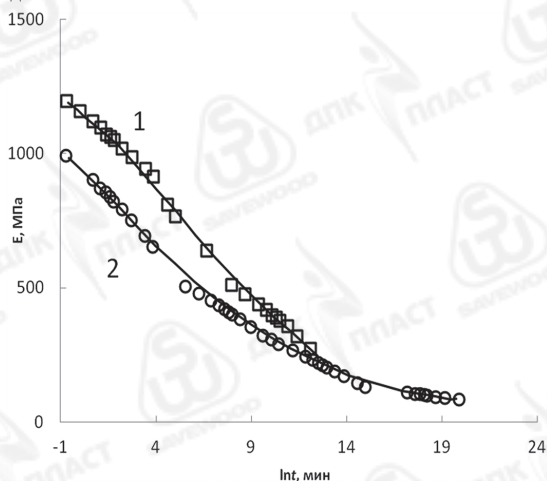


Рис. 4. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки в среде хлорированной воды.

После выдержки в среде воды обобщенные кривые для образцов №1 и №2 практически одинаковы (рис. 3). Следовательно, вода является наименее агрессивной жидкостью для исследованных материалов. При выдержке в среде хлорированной воды образец

№1 более устойчив, чем образец №2 (рис. 4). То же самое можно сказать и об обобщенных кривых для образцов, выдержанных в бензиновой смеси (рис. 5) и во льду (рис. 6). Это объясняется тем, что образец №1 содержит большее количество минерального наполнителя, чем образец №2.

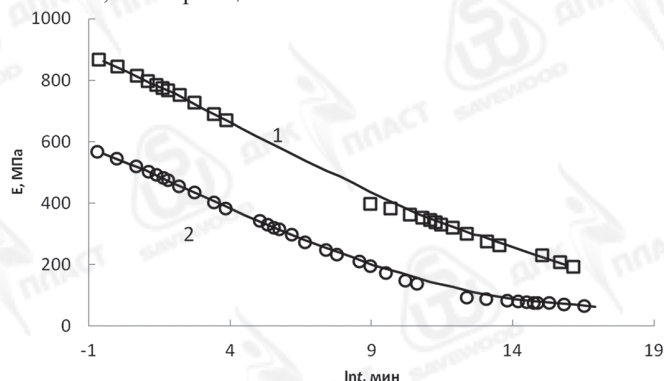


Рис. 5. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки в среде бензиновой смеси.

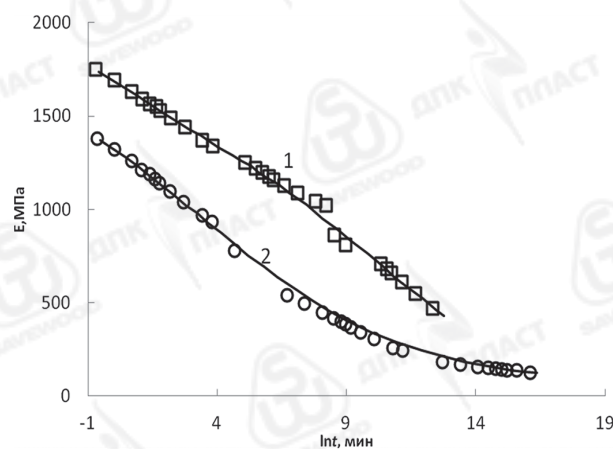


Рис. 6. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки во льду.

Заключение

В результате проведенных экспериментов по релаксации напряжения показано, что релаксационные кривые хорошо аппроксимируются с помощью уравнения Больцмана с применением ядра релаксации $T_1(\tau)$. Коэффициент корреляции при этом близок к 1. Следовательно, лимитирующей стадией релаксационного процесса является скорость взаимодействия релаксаторов, а не скорость диффузии продуктов взаимодействия. Нелинейное механическое поведение исследованных образцов часто появляется уже при деформации 2%.

Результаты исследования влияния длительной выдержки материалов в агрессивных средах (в обычной и хлорированной воде, в бензиновой смеси и во льду) показали, что хотя релаксационный модуль несколько снижается при таком воздействии, материал остается твердым и вполне может эксплуатироваться в течение 30 лет. Чем больше содержание минерального наполнителя, тем меньше влияние агрессивных сред на релаксационные свойства. Области эксплуатации материала в виде террасных досок – устройство полов террасных помещений, бассейнов, автозаправочных станций, а также применение в виде сайдинга.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект "Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз" №FSWG-2020-0007 и тема Госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

Литература

1. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // Пластические массы. 2017. № 9–10. С. 56–61.

2. Мацевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // *Строительство: наука и образование*. 2017. Т. 7. Выпуск 3(24). С. 48–59.
3. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // *Деловой журнал по деревообработке*. 2008. № 4. С. 88–94.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древеснополимерных композитов от химического состава матрицы // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. С. 26. Режим доступа: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363>.
5. Клесов А.А. *Древесно-полимерные композиты* / пер. с англ. А. Чмеля. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
6. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
7. *Руководство по разработке композиций на основе ПВХ* / под ред. Р.Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 608 с.
8. KICKELBICK G. Introduction to hybrid materials // *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications* / G. KICKELBICK (ed.). Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 498 p.
9. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями : дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2007. 369 с.
10. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles // *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2007. Vol. 12. No.2. Pp. 527–536.
11. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе нано-модифицированной древесной муки : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 159 с.
12. Askadskii A., Matseevich T., Askadskii A.I., Moroz P., Romanova E. *Structure and Properties of Wood-Polymer Composites (WPC)*. Cambridge Scholars Publishing, Cambridge, 2019, 223 p.
13. Жданова Т.В., Чайка Е.М., Мацевич Т.А., Афанасьев Е.С., Аскадский А.А. Влияние агрессивных сред на механические свойства древесно-полимерных композитов // *Пластические массы*. 2020. №7–8. с.16–20.
14. Регель В.Р., Бережкова Г.В., Дубов Г.А., Заводская лаборатория, 1959. Т.25, №1, с. 101–103.
15. Дубов Г.А., Регель В.Р. *Журнал технической физики*, 1955. Т. 25, №12, с. 2542–2546.
16. Аскадский А.А., Мацевич Т.А., Попова М.Н. Вторичные полимерные материалы. Механические и барьерные свойства, пластификация, смеси и нанокompозиты. М.: Изд-во АСВ, 2017, 490 с.
17. Askadskii A.A. *Computational Materials Science of Polymers*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003. 695 p.
18. Askadskii A.A. *Lecture on the Physico-Chemistry of Polymers*. New York, Nova Science Publishers, Inc. 2003. 218 p.
19. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. *Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: Учебное издание* / под общ. ред. А. А. Аскадского. М.: Издательство АСВ, 2015. 408 с.
20. Аскадский А.А. *Лекции по физико-химии полимеров*. М.: Физический факультет МГУ. 2001. 220 с.
21. Аскадский А.А. Новые возможные типы ядер релаксации // *Механ. композит. материалов*. 1987. №3. С. 403–409.
22. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. *Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень*. М.: Научный Мир, 1999. 544 с.
23. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. О механизме деформации теплостойких ароматических полимеров на примере полиимида // *Высокомолек. соедин.* 1990. Сер. А. Т. 32. № 12. с. 2437–2445.
24. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. // *Высокомолекулярные соединения*, 1990, А32, № 12, С. 2437–2445.
25. Gaylord R.J., Joss B., Bendler J.T., Di Marzio E.A. The Continuous Time Random Walk Description of the Non-equilibrium Mechanical Response of Cross-linked Elastomers. *Brit. Polymer J.* 1985. V.17. №2. P. 126–128.