

Научная статья

УДК 539.32, 53.09

doi: 10.17223/19988621/95/10

Влияние нарушения стехиометрии, УФ- и γ -облучения на вязкоупругие свойства эпоксидного связующего

Валерий Михайлович Пестренин¹, Ирина Владимировна Пестренина²,
Лидия Владимировна Ландик³, Андрей Федорович Мерзляков⁴,
Татьяна Николаевна Поморцева⁵, Андрей Рамилевич Фагалов⁶,
Алексей Викторович Кондюрин⁷, Константин Юрьевич Кузнецов⁸

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8} Пермский национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

⁷ Эвингар Сайентифик, Эвингар, Австралия

¹ PestreninVM@mail.ru

² IPestrenina@gmail.com

³ LidiaLandik@gmail.com

⁴ merzlyakov@psu.ru

⁵ tata.lisica@yandex.ru

⁶ slowards@gmail.com

⁷ alexey.kondyurin@gmail.com

⁸ kostya.kuzneczov.2002@mail.ru

Аннотация. Приводятся результаты исследования влияния космических факторов: нарушения стехиометрии, обусловленного испарением реагентов в вакууме, УФ- и гамма-облучения, – во время отверждения эпоксидных связующих на их вязкоупругие характеристики при малых деформациях. Показано, что влияние УФ- и гамма-облучения на эти характеристики материала противоположно влиянию изменения количественного соотношения реагентов, поэтому управление облучением способно компенсировать возникновение нарушения стехиометрического баланса при отверждении элементов конструкции из композитов в космосе.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, нарушение стехиометрии, УФ-облучение, гамма-облучение, вязкоупругие свойства

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/1025.

Для цитирования: Пестренин В.М., Пестренина И.В., Ландик Л.В., Мерзляков А.Ф., Поморцева Т.Н., Фагалов А.Р., Кондюрин А.В., Кузнецов К.Ю. Влияние нарушения стехиометрии, УФ- и γ -облучения на вязкоупругие свойства эпоксидного связующего // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2025. № 95. С. 108–123. doi: 10.17223/19988621/95/10

Original article

Effect of stoichiometry violation and UV- and γ -irradiation on the viscoelastic properties of an epoxy binder

Valeriy M. Pestrenin¹, Irena V. Pestrenina², Lidiya V. Landik³,
Andrey F. Merzlyakov⁴, Tat'yana N. Pomortseva⁵, Andrey R. Fagalov⁶,
Aleksey V. Kondyurin⁷, Konstantin Yu. Kuznetsov⁸

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8} Perm State University, Perm, Russian Federation

⁷ Ewingar Scientific, Ewingar, Australia

¹ PestreninVM@mail.ru

² IPestrenina@gmail.com

³ LidiaLandik@gmail.com

⁴ merzlyakov@psu.ru

⁵ tata.lisica@yandex.ru

⁶ slowards@gmail.com

⁷ alexey.kondyurin@gmail.com

⁸ kostya.kuzneczov.2002@mail.ru

Abstract. In this paper, the effect of quantitative composition violations (stoichiometry) and UV- and gamma irradiation on the viscoelastic mechanical properties of an epoxy material (ED-20 resin and TETA hardener) during curing has been considered. The relevance of this study is justified by the development of technologies for manufacturing composite structures by curing under space conditions. Experimental studies have shown that reducing the hardener ratio to 0.8 of the calculated value does not significantly affect the material properties. With a greater violation of stoichiometry, the dynamic material constants decrease significantly, whereas the viscosity increases. UV-irradiation of the epoxy resin during curing leads to increased material rigidity and a shear relaxation kernel $\Gamma(t)$ near $t=0$. The dynamic shear modulus of the samples exposed to gamma irradiation for curing is higher than that of the fully cured but not irradiated samples. For the samples that are pre-cured before irradiation and those that are cured during irradiation, the dynamic shear moduli are almost the same. The viscosity of samples with violated stoichiometry increases with decreasing hardener ratio. This fact is typical for both gamma-irradiated and non-irradiated samples, although the viscosity of the gamma-irradiated samples is lower than that of the non-irradiated ones.

Keywords: epoxy binder, stoichiometry violation, UV-irradiation, gamma irradiation, viscoelastic properties

Acknowledgments: This work was financially supported by the Government of the Perm Krai (project No. C-26/1025).

For citation: Pestrenin, V.M., Pestrenina, I.V., Landik, L.V., Merzlyakov, A.F., Pomortseva, T.N., Fagalov, A.R., Kondyurin, A.V., Kuznetsov, K.Yu. (2025) Effect of stoichiometry violation and UV- and γ -irradiation on the viscoelastic properties of an epoxy binder. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 95. pp. 108–123. doi: 10.17223/19988621/95/10

Введение

Конструкции из композитов на основе полимерных матриц, изготавливаемые по технологии отверждения в космосе, подвергаются воздействию космической плазмы, в частности УФ- и γ -облучению [1], при этом отверждение полимера происходит в условиях вакуума. При отверждении полимера в вакууме наблюдается изменение его массы, объясняемое испарением его отдельных компонентов, что приводит к нарушению баланса между мономерами и другими реагентами (нарушению стехиометрии). Баланс определяется расчетным путем, и его нарушение оказывает существенное влияние на свойства, в том числе механические, изделий из полимеров [2–5].

Основным источником УФ-излучения на орбите является Солнце [6–18]. Влияние УФ-облучения на отверждение полимеров изучалось в работах [19–22], где показано, что, с одной стороны, оно способствует созданию линейных, или сшитых, полимерных структур с высокой молекулярной массой из мономеров с низкой молекулярной массой. Это обуславливает улучшение механических свойств – прочность, твердость и термическую стабильность. С другой стороны, УФ-облучение может вызывать разрушение полимерных цепей, что приводит к деградации их механических характеристик как в процессе отверждения, так и в готовых изделиях. При этом интенсивность УФ-облучения уменьшается с глубиной проникновения в полимер, что дает градиентный характер зависимости изменения свойств полимера по толщине от облучаемой поверхности.

Гамма-лучи исходят от Солнца и из дальнего космоса. Кроме того, гамма-лучи генерируются столкновениями высокоэнергетических частиц Солнца и дальнего космоса с атомами остаточной атмосферы. Энергии гамма-лучей лежат во всем диапазоне энергий, но неравномерно по интенсивности. Гамма-излучение представляет собой электромагнитные волны с длиной волны менее $2 \cdot 10^{-10}$ м. Такие волны проявляют ярко выраженные корпускулярные свойства и обычно рассматриваются как поток фотонов. Взаимодействие фотонов с эпоксидным связующим приводит к образованию в нем свободных радикалов, которые способствуют, с одной стороны, более эффективному отверждению полимеров, а с другой – их старению и деградации [23, 24].

Эффект влияния гамма-излучения на твердые полимеры проявляется в изменении их механических свойств [24–29], при этом в зависимости от дозы облучения жесткостные характеристики могут улучшаться или ухудшаться. Исследования в этой области направлены на понимание и оптимизацию влияния гамма-излучения на полимеры для создания материалов с желаемыми свойствами [23, 25–29].

Гамма-излучение является одним из факторов космической плазмы и будет воздействовать на неотвержденный препрег и отвержденный композиционный материал в орбитальном полете. При этом гамма-излучение обладает высокой проникающей способностью в композиционный материал, в отличие от других факторов космической плазмы, таких как налетающий поток атомарного кислорода, поток ионов и электронов и УФ-излучение. Поэтому действие гамма-излучения на материал будет однородным по всей толщине материала, что позволяет адекватно осуществить эксперименты с облучением объемного связующего композиционного материала в виде лопаток и провести соответствующие исследования связующего после облучения.

Большинство исследователей, изучая влияние нарушения стехиометрии, УФ- и γ -облучения, ограничиваются исследованием лишь жесткостных параметров полимера (как правило, модуля Юнга). Настоящая работа посвящена определению вязкоупругих материальных характеристик эпоксидного связующего на основе смолы ЭД-20 (ООО НПК «Астат», ГОСТ 10587–84) и отвердителя ТЭТА (Huntsman Holland B.V., customer product number 211350/2023) в случае, когда нарушается его стехиометрия, а также когда он подвергается УФ- или γ -облучению в процессе отверждения. В каждом случае испытаниям подвергались три образца.

1. Влияние нарушения стехиометрии на механические свойства эпоксидного связующего

Расчетное весовое соотношение эпоксидной смолы и отвердителя для полного расхода реакционных эпоксидных и аминных групп составляет 10:1. В процессе отверждения в вакууме вследствие испарения более летучего компонента (отвердителя) происходит нарушение стехиометрии связующего. В данных экспериментах нарушение стехиометрии связующего моделировалось заданием изначально более низкой концентрации отвердителя. В испытаниях рассматривались варианты со следующим весовым соотношением эпоксидной смолы и отвердителя: 10:1; 10:0.9; 10:0.8; 10:0.7. Исходные компоненты тщательно перемешивались вручную шпателем, и смесь заливалась в форму для последующего отверждения. Для отверждения образцов использовалась климатическая камера MVH-408 CNSA, которая предварительно разогревалась до температуры 80°C. Подготовленные образцы помещались в климатическую камеру и выдерживались при температуре 80°C в течение 3 ч. После истечения заданного времени образцы доставались из камеры, охлаждались при комнатной температуре не более 5 мин, затем извлекались из формы. Для механических испытаний выбирались ровные, без каких-либо видимых пузырьков и дефектов образцы.

Механические испытания полученных образцов проводились на испытательной машине Zwick – Z-250. При изготовлении образцов и проведении испытаний руководствовались следующими ГОСТами: ГОСТ 34370–2017 Пластмассы. Определение механических свойств при растяжении; ГОСТ 11262–80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. При проведении испытания усилия (Н) регистрировались с помощью датчика силы Xforce HP 2.5 кН. Программа испытаний позволяет посчитать напряжение в образце по формуле $\sigma = F/S$, где F – усилие, S – площадь сечения образца. Удлинение (мм) регистрировалось с использованием макродатчика продольной деформации makroXtens II фирмы ZwickRoell (Германия), щупы датчика фиксировались непосредственно на образце, точность измерения 1 мкм. Устанавливается база (расстояние между щупами) 10 мм. По измеренному расстоянию между щупами в процессе испытания считается деформация по известной формуле $\delta = (\Delta l/l_0) \cdot 100\%$. Для управления испытательной машиной использовалось универсальное программное обеспечение TestXpert фирмы Zwick. Для измерения статических и динамических усилий использовался датчик силы Xforce HP с номинальным усилием 2.5 кН. Погрешность измерения не превосходит 1% прилагаемой нагрузки. Деформация образцов измерялась с помощью контактного экстензометра датчика продольной деформации BTC-EXMACRO с начальной расчетной длиной 10–100 мм. Длина щупа 300 мм, диапазон измерения 80 мм,

разрешение 0.6 мкм. Использование данного датчика позволило проводить измерения деформации в течение всего времени испытания. Образец во время испытания закреплялся с помощью винтовых захватов, обеспечивающих стабильность крепления образцов. Испытуемый образец нагружался растяжением до деформации 0.7% со скоростью 0.5 мм/мин, после чего подвижная траверса останавливалась, а измерение усилия продолжалось. Такое испытание на релаксацию проходило в течение 3 ч.

Образцы подвергались испытанию при малых деформациях. Поэтому принималось, что их физическое состояние описывается линейной теорией вязкоупругости. При этом объемная деформация считалась упругой. Уравнения Вольтерра, описывающие вязкоупругое состояние изотропной объемно не релаксирующей среды, записываются в виде:

$$s_{ij} = 2G\epsilon_{ij} - \int_0^t \Gamma(t - \tau) \epsilon_{ij}(\tau) d\tau, \quad (1.1)$$

$$\sigma = K\theta, \quad (1.2)$$

где $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma$ – девиатор напряжений, $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$, ϵ_{ij} – девиатор деформаций, $K = \text{const}$ – объемный модуль упругости, $\Gamma(t)$ – ядро релаксации, G – динамический модуль сдвига. В рассматриваемых материалах (облученном УФ и не облученном) ядро релаксации $\Gamma(t)$ разыскивается в виде суммы экспонентного ряда:

$$\Gamma(t) = \sum_{i=1}^n C_i e^{-\alpha_i t}. \quad (1.3)$$

При обработке результатов константы G , K , α_1 , α_2 , C_1 , C_2 определялись путем минимизации среднеквадратического отклонения найденных в эксперименте $\tilde{\sigma}_{ij}$ (в m точках по времени) и теоретических данных σ_{ij} (1.1):

$$J = \sqrt{\frac{1}{m} \left(\sum_{j=1}^m \left(1 - \frac{\sigma_{ij}(t_m)}{\tilde{\sigma}_{ij}(t_m)} \right)^2 \right)}. \quad (1.4)$$

Данная задача имеет следующие особенности: она линейна относительно параметров G , C_1 , C_2 и нелинейна относительно K , α_1 , α_2 , последнее обстоятельство обуславливает неединственность решения рассматриваемой задачи. Параметры G , C_1 , C_2 находятся из системы линейных алгебраических условий минимума функционала (1.4). Остальные параметры определяются методом Нелдера–Мида (деформируемых многогранников) [2].

Обработка результатов испытаний проводилась в предположении, что материал с нарушенной стехиометрией при малых деформациях описывается уравнениями линейной вязкоупругости, причем объемная деформация является упругой. Ниже приводятся результаты обработки для указанных выше групп испытаний.

Приведенные для средних значений материальных параметров рис. 1, 2 отражают следующие особенности поведения рассматриваемого полимера при нарушении стехиометрии:

- при уменьшении доли отвердителя в пределах 1.0–0.8 динамический модуль сдвига практически не меняется, а при содержании отвердителя 0.7 значительно снижается; объемный модуль меняется незначительно на этом промежутке;
- при уменьшении доли отвердителя в пределах 1.0–0.7 вязкость полимера значительно возрастает, т.е. увеличивается значение интеграла от функции $\Gamma(t)$.

Таблица 1.1

**Средние значения параметров в зависимости от стехиометрии,
в скобках интервал в процентах для доверительной вероятности 95%**

ЭД-20 / ТЭТА	G, МПа	K, МПа	α_1	α_2	C ₁ , МПа/мин	C ₂ , МПа/мин
10:1	1 071.8 (15%)	267 360 (24%)	0.09 (0.01%)	0.0009 (20%)	30.9 (24%)	1.26 (25%)
10:0.9	959.2 (10.2%)	271 850 (17.6%)	0.203 (4%)	0.010 (29%)	63.45 (16.7%)	1.86 (17.1%)
10:0.8	1 060.9 (7%)	294 611 (11%)	0.237 (18%)	0.009 (28%)	108.34 (4.7%)	2.59 (29%)
10:0.7	548.7 (13.5%)	269 629 (13.5%)	0.17 (14.6%)	0.0007 (19%)	127.63 (5.3%)	1.24 (15.9%)

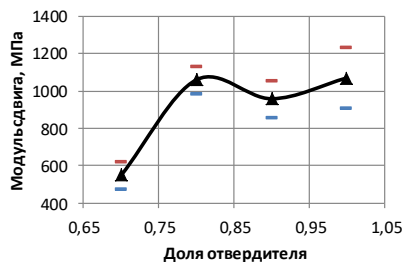


Рис. 1. Зависимость модуля сдвига от доли отвердителя. Указан 95%-ный доверительный интервал

Fig. 1. Shear modulus as a function of hardener ratio. The 95% confidence interval is indicated

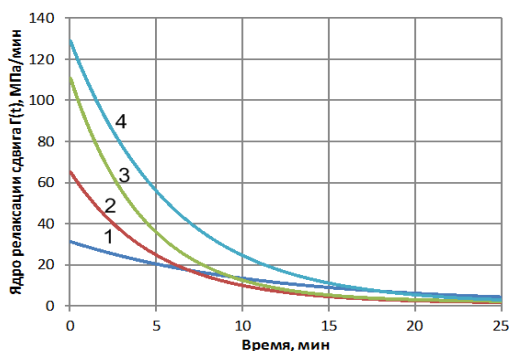


Рис. 2. Материальные функции $\Gamma(t)$ в зависимости от стехиометрии: 1 – 10:1.0; 2 – 10:0.9; 3 – 10:0.8; 4 – 10:0.7

Fig. 2. Dependence of material functions $\Gamma(t)$ on stoichiometry: (1) 10:1.0; (2) 10:0.9; (3) 10:0.8; and (4) 10:0.7

Отмеченные особенности возможно объяснить тем, что при уменьшении отвердителя в полимеризационной смеси в отвержденном полимере остаются непрореагировавшими эпоксидные группы и часть молекул эпоксидной смолы остается в свободном состоянии.

2. Влияние УФ-облучения на механические свойства эпоксидной смолы при ее отверждении

Отверждение проводилось в течение суток (24 ч) в закрытом шкафу. Размер образцов-лопаток $20 \times 2 \times 4$ мм. Состав образцов: ЭД-20 и ТЭТА в соотношении 10:1. В состав образцов не входили фотоускорители полимеризации или другие фотосенсибилизаторы. Над исследуемым образцом на расстоянии 5 см размещалась УФ-лампа ДКБУ-9 с длиной волны излучения 253,7 нм, потоком излучения 2,4 Вт. Над контрольным образцом установлена LED лампа; благодаря гибкой ножке она была размещена на таком расстоянии до образца, чтобы температура на его

поверхности была такой же, как и на образце под УФ-лампой (рис. 3). В процессе отверждения температура измерялась термогигрометром RITMIX CAT-030 (диапазон показателей температуры от -50 до $+70^{\circ}\text{C}$, погрешность измерения температуры $\pm 1^{\circ}\text{C}$). Ее значения в первом эксперименте в пределах $27\text{--}35^{\circ}\text{C}$; во втором и третьем – $26\text{--}27^{\circ}\text{C}$.



Рис. 3. Экспериментальная камера
Fig. 3. Experimental chamber

Испытания полученных образцов проводились на испытательной машине Zwick – Z-250. Испытуемый образец нагружался как в разд. 1. Обработка результатов испытаний проводилась в предположении, что материал при малых деформациях описывается уравнениями линейной вязкоупругости, причем объемная деформация является упругой. Здесь сохраняются обозначения для материальных параметров, принятые в разд. 1.

Ниже приводятся результаты обработки для указанных испытаний. На рис. 4 сравниваются теоретические и экспериментальные зависимости $\sigma(t)$ и $\sigma(\epsilon)$. Средние по трем экспериментам упругие константы G и K приведены в табл. 2.1.

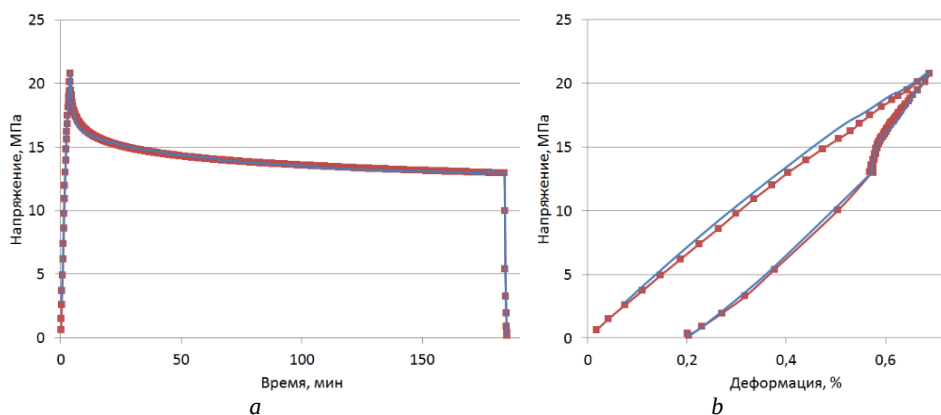


Рис. 4. Экспериментальные (с маркерами) и теоретические кривые в третьем испытании для УФ-облученного образца: $a - \sigma(t)$; $b - \sigma(\epsilon)$

Fig. 4. Experimental (with markers) and theoretical curves in the third test for a UV-irradiated sample: $(a) \sigma(t)$ and $(b) \sigma(\epsilon)$

Таблица 2.1

Средние значения параметров необлученного и УФ-облученного образцов, в скобках интервал в процентах для доверительной вероятности 95%

Варианты	G , МПа	K , МПа	α_1	α_2	C_1 , МПа/мин	C_2 , МПа/мин
Необлученный	1 111.7 (15.5%)	279 494 (13.7%)	0.297 (7.3%)	0.0130 (29.1%)	260.7 (38%)	7.5 (38%)
УФ-облученный	1 311.8 (2.1%)	318 415 (7.5%)	0.660 (20.7%)	0.0138 (2.9%)	5.72 (15.3%)	0.065 (31.1%)

Анализируя изменение констант G и K , заключаем, что УФ-облучение образца в процессе его отверждения приводит к увеличению значений и динамического модуля G , и объемного модуля K . Этот факт проявился во всех трех испытаниях: модуль G увеличился на 31.5% в первом испытании, на 14.1% – во втором, на 8.2% – в третьем; объемный модуль K увеличился на 17.4% в первом испытании, на 14.1% – во втором и на 8.2% – в третьем. На рис. 5 приводятся графики материальных функций $\Gamma(t)$ для необлученного (сплошная линия) и облученного образцов (штриховая линия).

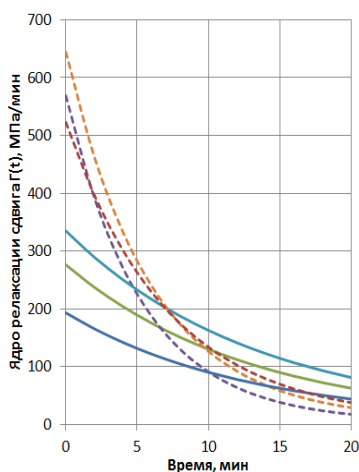


Рис. 5. Изменение $\Gamma(t)$ по трем экспериментам. Сплошные линии – необлученные образцы, штриховые линии – УФ-облученные образцы

Fig. 5. Variation of $\Gamma(t)$ in three experiments with non-irradiated samples (solid lines) and UV-irradiated samples (dashed lines)

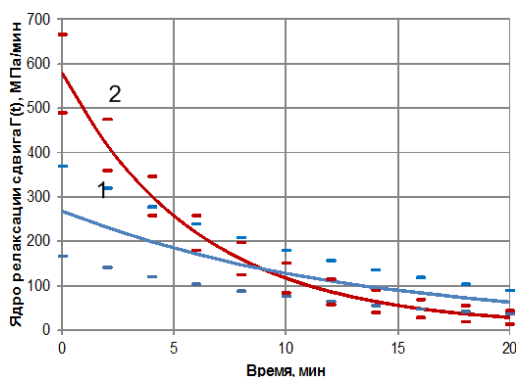


Рис. 6. Ядро релаксации $\Gamma(t)$ с 95%-ным доверительным интервалом: 1 – необлученного образца; 2 – УФ-облученного образца

Fig. 6. Relaxation kernel $\Gamma(t)$ with a 95% confidence interval: (1) non-irradiated and (2) UV-irradiated samples

Представленные данные показывают, что при малых деформациях отвержденные образцы без УФ-облучения и с УФ-облучением описываются моделью линейно вязкоупругого тела, причем его объемная деформация является упругой. При этом УФ-облучение эпоксидной смолы на этапе ее отверждения существенно изменяет как ее динамические, так и вязкие свойства. Динамические константы G и K для УФ-облученных образцов выше, чем для необлученных.

Ядро релаксации сдвига материала на промежутке времени от $t = 0$ до $t = 10$ мин для УФ-облученных образцов выше. Этот факт проявляется во всех трех испытаниях и означает, что для облученного материала эффект его вязкого поведения проявляется ярче в момент начала нагружения образца или скачкообразного изменения его состояния.

3. Влияние гамма-облучения на механические свойства эпоксидного связующего

В настоящем разделе изучается влияние гамма-излучения на отверждение смеси эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя ТЭТА с нарушением стехиометрического соотношения компонентов, чтобы показать возможность использования гамма-облучения для восстановления механических свойств связующего, измененных из-за нарушения стехиометрического соотношения компонентов.

Источником облучения являлся УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН, мощность излучения 0.64 Мрад/час. Испытанию подвергались образцы с композицией: смола ЭД-20, отвердитель ТЭТА. Соотношение компонентов 10:1, 10:0.9, 10:0.8, 10:0.7. Испытывались образцы из трех групп:

- первая группа – образцы изготавливались непосредственно перед гамма-облучением и в процессе отверждения облучались 24 ч, в результате чего получали дозу $0.64 \cdot 24 = 15.34$ Мрад = 153.4 кГрей;
- вторая группа – такому же облучению подвергались заранее отвержденные образцы;
- третья группа – образцы с той же стехиометрией отверждались без облучения (результаты экспериментов с этими образцами описаны в разд. 1).



Рис. 7. Образцы первой группы после отверждения под действием гамма-облучения

Fig. 7. Samples of the first group after curing when exposed to gamma irradiation



Рис. 8. Образцы второй группы, отвержденные заранее, перед гамма-облучением

Fig. 8. Pre-cured samples of the second group before exposed to gamma irradiation

Испытуемый образец нагружался до деформации 0.7 или 0.5% со скоростью 0.5мм/мин, после чего подвижная траверса останавливалась, а измерение усилия продолжалось. Такое испытание на релаксацию проходило в течение 30 мин, после чего образец разгружался с той же скоростью (0.5 мм/мин). Результаты испытаний в виде таблицы (время–деформация–напряжение) выводились в файлы с шагом по

времени 1 и 5 с. Так как не все образцы получились пригодными для дальнейшего механического испытания, для каждого варианта стехиометрии удалось испытать по одному-два образца из первой и второй групп, поэтому статистическая обработка испытаний не проводилась. На рис. 7,8 приведены фотографии образцов после испытаний.

Типичные картины испытаний образцов первой и второй групп приводятся на рис. 9–10.

Обработка результатов испытаний проводилась в предположении, что облученный материал с нарушенной стехиометрией при малых деформациях описывается уравнениями линейной вязкоупругости, причем объемная деформация является упругой. Здесь сохраняются обозначения для материальных параметров, принятые в разд. 1. В табл. 3.1 приводятся результаты обработки для указанных выше групп испытаний.

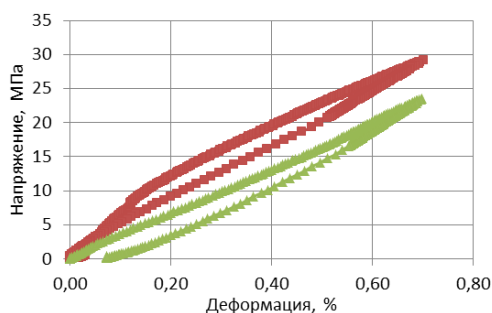


Рис. 9. σ – ϵ для образцов с соотношением смола / отвердитель 10/1.0: верхняя линия – отвержденный во время гамма-облучения образец, нижняя линия – облученный предварительно отвержденный

Fig. 9. σ – ϵ diagram for samples with a resin/hardener ratio of 10/1.0: cured when exposed to gamma irradiation (upper line) and irradiated being pre-cured (lower line)

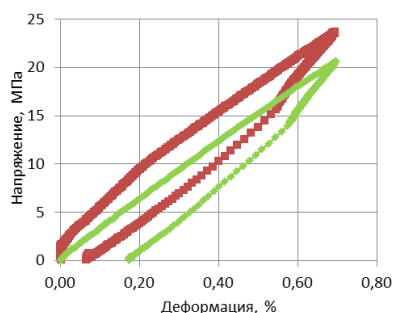


Рис. 10. σ – ϵ для образцов с соотношением смола / отвердитель 10/0.7: верхняя линия – отвержденный во время гамма-облучения образец, нижняя линия – облученный предварительно отвержденный

Fig. 10. σ – ϵ diagram for samples with a resin/hardener ratio of 10/0.7: cured when exposed to gamma irradiation (upper line) and irradiated being pre-cured (lower line)

Таблица 3.1

**Средние значения параметров для образцов первой и второй групп
в зависимости от стехиометрии**

	ЭД-20 / ТЭТА	G, МПа	K, МПа	α_1	α_2	C ₁ , МПа/мин	C ₂ , МПа/мин
Группа 1	10:1	1 331.4	343 100	0.10	0.00055	4,80	0,45
	10:0.9	1 318.0	337 300	0.14	0.0045	22,1	0,22
	10:0.8	1 273.1	308 200	0.21	–	71,4	0
	10:0.7	1 107.4	267 800	0.29	–	88,6	0
Группа 2	10:1	1 340.0	349 100	0.053	–	17.9	0
	10:0.9	1 397.0	294 500	0.070	–	35.1	0
	10:0.8	1 209.0	304 400	0.20	–	87.0	0
	10:0.7	1 007.0	289 100	0.19	–	108.9	0

На рис. 11 сравниваются динамические модули сдвига для облученных образцов (группа 1 и группа 2) и образцов, отвержденных, но не подвергавшихся облучению (результаты заимствованы из главы 1).

На рис. 12 сравниваются материальные функции $\Gamma(t)$ для гамма-облученных образцов (группа 1) с заданной стехиометрией и образцов с такой же стехиометрией, полностью отвержденных при температуре 80°C в течение 3 ч (данные взяты из разд. 1).

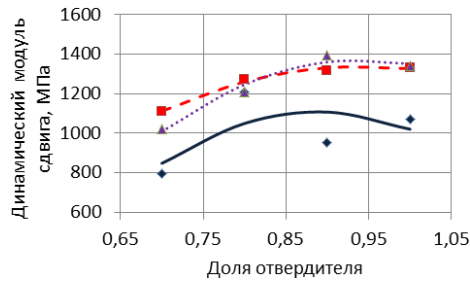


Рис. 11. Динамические модули сдвига в зависимости от доли отвердителя: сплошная линия – необлученный образец (группа 3); штриховая – облученный одновременно с отверждением (группа 1); пунктирная – облученный в отвержденном состоянии (группа 2)

Fig. 11. Dynamic shear moduli as the functions of hardener ratio for: a non-irradiated sample of group 3 (solid line), a group 1 sample irradiated when being cured (dashed line), and a group 2 sample irradiated in the cured state (dotted line)

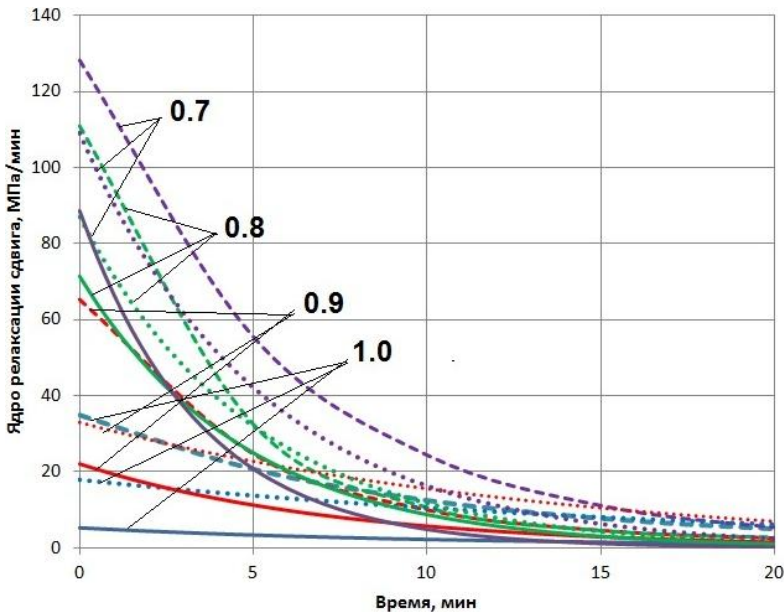


Рис. 12. Ядро сдвига $\Gamma(t)$ образцов группы 3 – штриховая линия; группы 1 – сплошная линия; группы 2 – пунктирная линия. Доля отвердителя указана около линий

Fig. 12. Shear core $\Gamma(t)$ of the samples of group 3 (dashed line), group 1 (solid line), and group 2 (dotted line). The hardener ratios are indicated above the lines

Представленные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы о влиянии гамма-излучения на полимер смола ЭД-20 / отвердитель ТЭТА с соотношением компонентов 10:1, 10:0.9, 10:0.8, 10:0.7:

– из сравнения цвета облученных образцов (см. рис. 7, 8) можно заключить, что влияние гамма-излучения на полимер, подвергающийся отверждению, сказывается в большей степени, чем на предварительно отвержденный;

– из рис. 11 следует, что динамический модуль сдвига у образцов, подвергаемых облучению, выше, чем у полностью отвержденных, но не облученных; это означает, что гамма-облучение приводит к возрастанию жесткостных свойств полимеров; при этом динамический модуль сдвига образцов, предварительно отвержденных перед облучением, и тех, которые отверждаются при облучении, практически совпадают (данные по необлученным образцам заимствованы из разд. 1);

– рис. 12 свидетельствует, что вязкость образцов с нарушенной стехиометрией увеличивается при уменьшении доли отвердителя, этот факт проявляется как для гамма-облученных образцов (группы 1 и 2), так и для необлученных (данные заимствованы из разд. 1); при этом вязкость соответствующих гамма-облученных образцов оказывается меньшей, чем необлученных.

Заключение

Проведены экспериментально-теоретические исследования влияния на вязкоупругие механические характеристики эпоксидного связующего ЭД-20 / ТЭТА в случае малых деформаций факторов космического воздействия: нарушения стехиометрии вследствие испарения отвердителя, УФ- и гамма-излучения.

Полученные результаты о влиянии гамма-излучения на механические свойства смолы ЭД-20 и отвердителя ТЭТА показывают, что управление таким облучением способно компенсировать нарушение стехиометрического соотношения компонентов в этом полимере, вызванное испарением отвердителя в условиях космоса.

Приведенные результаты найдут применение в исследовании поведения конструкций, использующих в качестве конструкционных данные материалы.

Список источников

1. Walter H.U. Fluid sciences and materials science in space. A European Perspective. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
2. Пестренин В.М., Пестренина И.В., Ландик Л.В., Поморцева Т.Н., Мерзляков А.Ф. Уравнения вязкоупругости не полностью отвержденного эпоксидного связующего при малых деформациях // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2024. № 89. С. 119–134. doi: 10.17223/19988621/89/9
3. Jing F., Zhao R., Li C., Xi Z., Wang Q., Xie H. Molecules Influence of the Epoxy/Acid Stoichiometry on the Cure Behavior and Mechanical Properties of Epoxy Vitrimers // Molecules. 2022. V. 27 (19). Art. 6335. doi: 10.3390/molecules27196335
4. Czolkos I., Erkan Y., Dommersnes P., Jesorka A., Orwar O. Controlled Formation and Mixing of Two-Dimensional Fluids // Nano Letter. 2007. V. 7 (7). P. 1980–1984. doi: 10.1021/nl070726u
5. Navarro R.S., Huang M.S., Roth J.G., Hubka K.M., Long C.M., Enejder A., Heilshorn S.C. Tuning Polymer Hydrophilicity to Regulate Gel Mechanics and Encapsulated Cell Morphology // Advanced Healthcare Materials. 2022. V. 11 (13). Art. e2200011. doi: 10.1002/adhm.202200011
6. de Groh K.K., Banks B.A., Hammerstrom A.M., Youngstrom E.E., Kaminski C., Marx L.M., Fine E.S., Gummow J.D., Wright D. MISSE PEACE Polymers: An International Space Station

- Environmental Exposure Experiment // Proceedings of the Conference on ISS Utilization. 2001. Cape Canaveral, FL, AIAA 2001-4923; NASA TM-2001-211311.
7. *Pippin H.G.* Final report on analysis of Boeing specimens flown on the effects of space environment on materials experiment // Boeing Phantom Works. 1999.
8. *Connell J.W.* The effects of low-Earth orbit atomic oxygen exposure on Phenylphosphine oxide-containing polymers // Final report, Evaluation of Space Environment and Effects on Materials (ESEM), Appendix D. 1985.
9. *Kiefer R.L., Orwold R.A., Harrison J.E., Ronesi V.M., Thibeault S.A.* The effects of the space environment on Polyetherimide films. Evaluation of Space Environment and Effects on Materials (ESEM) // Final report, Appendix C, NASDA. 1985.
10. *Czaubon B., Paillos A., Siffre J., Thomas R.* Mass spectrometric analysis of reaction products of fast oxygen atoms-material interactions // J. of Spacecraft and Rockets. 1998. V. 35 (6). P. 797–804.
11. *Dever J., de Groh K.K., Townsend J.A., Wang L.L.* Mechanical Properties Degradation of teflon FEP Returned from the Hubble Space telescope // NASA report 1998-206618. AIAA-98-0895.
12. *Koontz S., Albyn K., Leger L.* Atomic oxygen testing with thermal atom systems: a critical evaluation // J. of Spacecraft. 1991. V. 28 (3). P. 315–323.
13. *Koontz S., Leger L., Albyn K., Cross J.* Vacuum ultraviolet radiation / atomic oxygen synergism in materials reactivity // J. of Spacecraft. 1989. V. 27 (3). P. 346–348.
14. *Lura F., Hagelschuler D., Abramov V.V.* The complex simulation of essential space environment factors for the investigation of materials and surfaces for space applications. Berlin: DLR, 2003.
15. *Novikov L.S., Panasyuk M.I.* Model of space. Moscow: KDU, 2007. V. 2.
16. ECSS Space Environment Standard // ECSS E-10-04 (Guide for LEO mission), ECSS-Q-70-04 (outgassing), ESA. 2000.
17. *Dever J.A., Pietromica A.J., Stueber T., Sechkar E., Messer R.* Simulated space vacuum ultraviolet (VUV) exposure testing for polymer films // NASA TM-2002-211337. AIAA-2001-1054. 2001.
18. *de Groh K.K., Martin M.* The Effect of Heating on the Degradation of Ground Laboratory and Space Irradiated Teflon FEP // NASA TM-2002-211704. 2002. URL: https://www.mdpi.com/journal/polymers/special_issues/UV_polymerization
19. *Worzakowska M.* UV Polymerization of Methacrylates—Preparation and Properties of Novel Copolymers // Polymers. 2021. V. 13 (10). Art. 1659. doi: 10.3390/polym13101659
20. *Malik M.S., Schlögl S., Wolfahrt M., Sangermano M.* Review on UV-Induced Cationic Frontal Polymerization of Epoxy Monomers // Polymers. 2020. V. 12 (9). Art. 2146. doi: 10.3390/polym12092146
21. *Wypych G.* Handbook of UV Degradation and Stabilization. Elsevier Science, 2020. URL: <https://chemtec.org/products/978-1-895198-86-7#:~:text=>
22. *Kondyurin A.* Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space. Elsevier, 2022. doi: 10.1016/B978-0-12-816803-5.00001-X
23. *Klein T.F., Lesieutre G.A.* Space Environment effects on damping of polymer matrix carbon fiber composites // Journal of Spacecraft and Rockets. 2000. V. 37 (4). P. 519–525.
24. *González Niño C., Vidal J., Del Cerro M., Royo-Pascual L., Murillo-Ciordia G., Castell P.* Effect of Gamma Radiation on the Processability of New and Recycled PA-6 Polymers // Polymers (Basel). 2023. V. 15 (3). Art. 613. doi: 10.3390/polym15030613. PMID: 36771914; PMCID: PMC9920695.
25. *Vinicius da Silva Paula M., Araújo de Azevedo L., Diego de Lima Silva I., Brito da Silva C.A. Jr., Vinhas G.M., Alves S. Jr.* Gamma radiation effect on the chemical, mechanical and thermal properties of PCL/MCM-48-PVA nanocomposite films // Heliyon. 2023. V. 9 (7). Art. e18091. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e18091; PMID: 37483791; PMCID: PMC10362146.
26. *Lucchesi L., Beghini M., Bernardo M.D., Raffaelli F., Cemmi A., Sarcina I.D., Ferrante C.* γ -irradiation effect on the mechanical properties of in situ specimens made of structural epoxy

- adhesive and comparison with adhesive bulk behavior // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2023. V. 124. Art. 103387. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103387
27. Hossain Md.T., Hossain Md.S., Kabir M.S., Ahmed S., Khan R.A., Chowdhury A.M.S. Improvement of mechanical properties of jute-nano cellulose-reinforced unsaturated polyester resin-based composite: Effects of gamma radiation // *Hybrid Advances*. 2023. V. 3. Art. 100068. doi: 10.1016/j.hybadv.2023.100068
28. Chayoukhi S., Gassoumi B., Dhiflaoui H., Mejri A., Boukhachem A., Amlouk M. Effects of ^{60}Co γ -radiation on the structural, morphological, optical, tribological and mechanical properties of SnO_2 sprayed thin films // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. V. 155. Art. 111037. doi: 10.1016/j.inoche.2023.111037
29. Chayoukhi S., Abid M., Gassoumi B., Mejri A., Boukhachem A., Amlouk M. Experimental and numerical studies of the mechanical properties of nitrile-butadiene rubber exposed to gamma radiation // *Radiation Physics and Chemistry*. 2023. V. 208. Art. 110925. doi: 10.1016/j.radphyschem.2023.110925

References

1. Walter H.U. (1987) *Fluid sciences and materials science in space. A European Perspective*. Berlin: Springer-Verlag.
2. Pestrenin V.M., Landik L.V., Pomortseva T. N., Merzlyakov A.F., Pestrenina I.V. (2024) Uravneniya vyazkoprugosti ne polnost'yu otverzhdennogo epoksidnogo svyazuyushchego pri малыkh deformatsiyakh [Equations of viscoelasticity for an incompletely cured epoxy binder under small strains]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 89. pp. 119–134. doi: 10.17223/19988621/89/9
3. Jing F., Zhao R., Li C., Xi Z., Wang Q., Xie H. (2022) Molecules influence of the epoxy/acid stoichiometry on the cure behavior and mechanical properties of epoxy vitrimers. *Molecules*. 27(19). Article 6335. doi: 10.3390/molecules27196335
4. Czolkos I., Erkan Y., Dommersnes P., Jesorka A., Orwar O. (2007) Controlled formation and mixing of two-dimensional fluids. *Nano Letter*. 7(7). pp. 1980–1984. doi: 10.1021/nl070726u
5. Navarro R.S., Huang M.S., Roth J.G., Hubka K.M., Long C.M., Enejder A., Heilshorn S.C. (2022) Tuning polymer hydrophilicity to regulate gel mechanics and encapsulated cell morphology. *Advanced Healthcare Materials*. 11(13). Article e2200011. doi: 10.1002/adhm.202200011
6. de Groh K.K., Banks B.A., Hammerstrom A.M., Youngstrom E.E., Kaminski C., Marx L.M., Fine E.S., Gummow J.D., Wright D. (2001) MISSE PEACE Polymers: An International Space Station Environmental Exposure Experiment. *Proceedings of the Conference on ISS Utilization*. Cape Canaveral, FL, AIAA 2001-4923; NASA TM-2001-211311.
7. Pippin H.G. (1999) Final report on analysis of Boeing specimens flown on the effects of space environment on materials experiment. *Boeing Phantom Works*.
8. Connell J.W. (1985) The effects of low-Earth orbit atomic oxygen exposure on Phenylphosphine oxide-containing polymers. *Final Report, Evaluation of Space Environment and Effects on Materials (ESEM), Appendix D*.
9. Kiefer R.L., Orwold R.A., Harrison J.E., Ronesi V.M., Thibeault S.A. (1985) The effects of the space environment on Polyetherimide films. *Final Report, Evaluation of Space Environment and Effects on Materials (ESEM), Appendix C, NASDA*.
10. Czaubon B., Paillos A., Siffre J., Thomas R. (1998) Mass spectrometric analysis of reaction products of fast oxygen atoms-material interactions. *Journal of Spacecraft and Rockets*. 35(6). pp. 797–804. doi: 10.2514/2.3402
11. Dever J., de Groh K.K., Townsend J.A., Wang L.L. (1998) Mechanical properties degradation of teflon FEP returned from the Hubble space telescope. *NASA report 206618*. AIAA-98-0895.

12. Koontz S., Albyn K., Leger L. (1991) Atomic oxygen testing with thermal atom systems: a critical evaluation. *Journal of Spacecraft*. 28(3). pp. 315–323. doi: 10.2514/3.26246
13. Koontz S., Leger L., Albyn K., Cross J. (1989) Vacuum ultraviolet radiation / atomic oxygen synergism in materials reactivity. *Journal of Spacecraft*. 27(3). pp. 346–348. doi: 10.2514/3.26146
14. Lura F., Hagelschuler D., Abraimov V.V. (2003) *The Complex Simulation of Essential Space Environment Factors for the Investigation of Materials and Surfaces for Space Applications*. DLR, Berlin, Germany.
15. Novikov L.S., Panasyuk M.I. (2007) *Model of Space*. Volume 2. Moscow: KDU.
16. ECSS Space Environment Standard (2000) *ECSS E-10-04 (Guide for LEO mission)*, ECSS-Q-70-04 (outgassing), ESA.
17. Dever J.A., Pietromica A.J., Stueber T., Sechkar E., Messer R. (2001) Simulated space vacuum ultraviolet (VUV) exposure testing for polymer films. *NASA TM-2002-211337*. AIAA-2001-1054.
18. de Groh K.K., Martin M. (2002) The Effect of Heating on the Degradation of Ground Laboratory and Space Irradiated Teflon FEP. *NASA TM-2002-211704*. URL: https://www.mdpi.com/journal/polymers/special_issues/UV_polymerization
19. Worzakowska M. (2021) UV polymerization of methacrylates—preparation and properties of novel copolymers. *Polymers*. 13(10). Article 1659. doi: 10.3390/polym13101659
20. Malik M.S., Schlögl S., Wolfahrt M., Sangermano M. (2020) Review on UV-induced cationic frontal polymerization of epoxy monomers. *Polymers*. 12(9). Article 2146. doi: 10.3390/polym12092146.
21. Wypych G. (2020) *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. Elsevier Science. URL: <https://chemtec.org/products/978-1-895198-86-7#:~:text=>
22. Kondyurin A. (2022) *Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space*. Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-816803-5.00001-X
23. Klein T.F., Lesieutre, G.A. (2000) Space environment effects on damping of polymer matrix carbon fiber composites *Journal of Spacecraft and Rockets*. 37(4). pp. 519–525. doi: 10.2514/2.3594
24. González Niño C., Vidal J., Del Cerro M., Royo-Pascual L., Murillo-Ciordia G., Castell P. (2023) Effect of gamma radiation on the processability of new and recycled PA-6 polymers. *Polymers*. 15(3). Article 613. doi: 10.3390/polym15030613
25. Vinícius da Silva Paula M., Araújo de Azevedo L., Diego de Lima Silva I., Brito da Silva C.A.Jr., Vinhas G.M., Alves S.Jr. (2023) Gamma radiation effect on the chemical, mechanical and thermal properties of PCL/MCM-48-PVA nanocomposite films. *Heliyon*. 9(7). Article e18091. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e18091
26. Lucchesi L., Beghini M., Bernardo M.D., Raffaelli F., Cemmi A., Sarcina I.D., Ferrante C. (2023) γ -irradiation effect on the mechanical properties of in situ specimens made of structural epoxy adhesive and comparison with adhesive bulk behavior. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 124. Article 103387. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103387
27. Hossain Md.T., Hossain Md.S., Kabir M.S., Ahmed S., Khan R.A., Chowdhury A.M.S. (2023) Improvement of mechanical properties of jute-nano cellulose-reinforced unsaturated polyester resin-based composite: Effects of gamma radiation. *Hybrid Advances*. 3. Article 100068. doi: 10.1016/j.hybadv.2023.100068
28. Chayoukhi S., Gassoumi B., Dhiflaoui H., Mejri A., Boukhachem A., Amlouk M. (2023) Effects of ^{60}Co γ -radiation on the structural, morphological, optical, tribological and mechanical properties of SnO_2 sprayed thin films. *Inorganic Chemistry Communications*. 155. Article 111037. doi: 10.1016/j.inoche.2023.111037
29. Chayoukhi S., Abid M., Gassoumi B., Mejri A., Boukhachem A., Amlouk M. (2023) Experimental and numerical studies of the mechanical properties of nitrile-butadiene rubber exposed to gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 208. Article 110925. doi: 10.1016/j.radphyschem.2023.110925

Сведения об авторах:

Пестренин Валерий Михайлович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: PestreninVM@mail.ru

Пестренина Ирина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: IPestrenina@gmail.com

Ландик Лидия Владимировна – инженер кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: LidiaLandik@gmail.com

Мерзляков Андрей Федорович – заведующий учебно-научной лабораторией термомеханических методов испытаний кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: merzlyakov@psu.ru

Поморцева Татьяна Николаевна – заведующий учебно-методическим кабинетом кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: tata.lisica@yandex.ru

Фагалов Андрей Рамилевич – магистр кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: slowards@gmail.com

Кондюрин Алексей Викторович – кандидат технических наук, директор Эвингар Сайентифик (Эвингар, Австралия). Email: alexey.kondyurin@gmail.com

Кузнецов Константин Юрьевич – бакалавр кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского национального исследовательского университета (Пермь, Россия). E-mail: kostya.kuznecov.2002@mail.ru

Information about the authors:

Pestrenin Valeriy M. (Candidate of Physics and Mathematics, Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: pestreninvm@mail.ru

Pestrenina Irena V. (Candidate of Technical Sciences, Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: ipestrenina@gmail.com

Landik Lidiya V. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: LidiaLandik@gmail.com

Merzlyakov Andrey F. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: merzlyakov@psu.ru

Pomortseva Tat'yana N. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: tata.lisica@yandex.ru

Fagalov Andrey R. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: slowards@gmail.com

Kondyurin Aleksey V. (Candidate of Technical Sciences, Ewingar Scientific, Ewingar, Australia). E-mail: alexey.kondyurin@gmail.com

Kuznetsov Konstantin Yu. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: kostya.kuznecov.2002@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19.05.2024; принята к публикации 09.06.2025

The article was submitted 19.05.2024; accepted for publication 09.06.2025