

УДК 541.64:539.3

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ
ПРОЧНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ**

Брандман Г. С., Шамов И. В., Тараканов О. Г.

В статье рассмотрены вопросы долговременной прочности жестких пенополиуретанов на основе существующих термофлуктуационных представлений. Впервые показана возможность применения кинетической теории прочности к пенопластам – материалам, обладающим сложной макроструктурой.

При заданном напряжении в материале (пластмассе) происходят процессы деформирования и разрушения. Изучение этих процессов в гомогенных телах часто проводят с применением феноменологического метода исследования температурно-силовой зависимости долговечности. При этом под механической долговечностью понимается некоторое критическое время τ_{kp} , которое определяет прочностную долговечность, если образец доводится до разрушения. Если же образец доводится лишь до некоторого допустимого значения деформации, то такая долговечность называется деформационной [1].

Оценим работоспособность пенополиуретанов (ППУ) на основе кинетической теории прочности, аналогично тому, как это делается для монолитных полимеров.

В работе [2] показано, что для ряда композиционных материалов в некотором интервале изменения напряжения σ и температуры T справедливо основное уравнение долговечности

$$\tau = \tau_{0,k} \exp \frac{U_{0,k} - \gamma_k \sigma}{kT}, \quad (1)$$

где $\tau_{0,k}$ – период колебания кинетических единиц композиционного материала, $U_{0,k}$ – энергия активации или энергия разрыва связей между этими кинетическими единицами, γ_k – структурно-чувствительный фактор, определяющий эффективность механического поля композиционного материала, k – постоянная Больцмана.

Как известно [2], условием справедливости уравнения (1) для монолитных пластмасс является сохранение структуры испытываемого материала во всем диапазоне изменения напряжения и температуры T . В этом случае появляется возможность построить в координатах $\lg \tau - 1/T$ пучок прямых, сходящихся в полюсе при разных значениях σ .

Исследования, проведенные на жестких ППУ, позволили получить пучок прямых в координатах $\lg \tau - \sigma$ для разных температур, которые сходятся в полюсе (рис. 1).

Данные, приведенные на рисунке, получены для образцов ППУ-ЭС с кажущейся плотностью 100 кг/м³. Процесс ползучести при сжатии изучали на машине «Цвик». Напряжение поддерживалось постоянным в течение всего периода испытания. Значение деформации записывали автоматической системой СИД с помощью датчиков, укрепленных на базе 0,03 м. Образцы вырезали в виде призмы размером 0,03×0,03×0,06 м вдоль направления вспенивания. Перед испытанием образцы калибровали, т. е. отбирали близкие по плотности и модулю.

Для снятия внутренних напряжений образцы перед испытанием тренировали, загружая многократно до $\sigma \leq 0,5\sigma_p$, что соответствовало начальной линейной области на графике $\sigma - \epsilon$.

Условный предел прочности σ_p соответствовал некоторому значению σ_{max} на диаграмме сжатия при данной температуре и определенной скорости деформирования. Испытание на ползучесть проводили при трех температурах: 293, 313 и 333 К.

Нагрузка задавалась в пределах 0,6–0,95 σ_p . При каждой нагрузке значения τ (с) определяли на 5–7 образцах. Большие времена получали методом экстраполяции [3].

Метод экстраполяции позволяет прогнозировать деформативность на сколь угодно длительный срок, при условии правильно выбранной расчетной модели. Наличие линейной зависимости для жестких ППУ в координатах $\lg \varepsilon - \lg \tau$ при ползучести показано в работе [4]. Дальнейшее обоснование применимости метода экстраполяции для нагруженных ППУ приводится в работе [3].

На основании проведенных экспериментов установлено существование линейной зависимости в координатах $\lg \tau - \sigma$ при достижении одной и той же деформации $\varepsilon_p(T)$, соответствующей $\sigma_p(T)$.

Учитывая довольно далекую экстраполяцию в координатах $\lg \tau - \sigma$, затрудняющую возможность отличить параллельные от сходящихся линий,

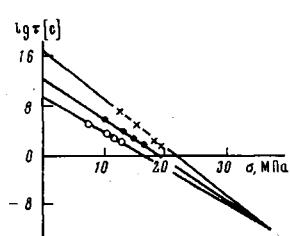


Рис. 1

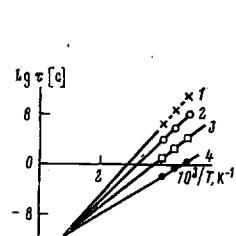


Рис. 2

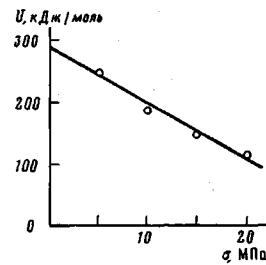


Рис. 3

Рис. 1. Кривые зависимости логарифма долговечности от истинного приложенного напряжения, рассчитанного исходя из кубической ячеистой структуры ППУ, при температуре 293 (1), 313 (2) и 333 К (3). Точки соответствуют средним значениям долговечности

Рис. 2. Зависимость долговечности от обратной температуры для σ , МПа: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4)

Рис. 3. Зависимость энергии активации процесса ползучести от внешней нагрузки

экспериментальные точки обрабатывали по методу наименьших квадратов. В уравнении прямой

$$y = Bx + A, \quad (2)$$

где $y = \lg \tau$ – логарифм долговечности композиционного материала в условиях действующей нагрузки $\sigma = x$, $A = \lg \tau_{0,k}$, B – угловой коэффициент, определяющий направление прямой, были получены угловые коэффициенты и значения A .

| T, K | 293 | 313 | 333 |
|--------|-------|-------|------|
| B | -2 | -1,6 | -1,5 |
| A | 16,76 | 12,19 | 9,8 |

С учетом доверительного интервала изменения B они сходятся в полюсе $\tau = -12 \pm 1$ с.

На рис. 2 показаны кривые, построенные в координатах $\lg \tau - 1/T$. Здесь четко обнаруживается смещение полюса $1/T = 1,4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

Решение основной задачи материаловедения – нахождение связи между строением и свойствами материала приобретает особую сложность для композиционных материалов и, в частности, для газонаполненных полимеров. Она определяется рядом структурных организаций в пенопластах [5]: химическим составом и первичной структурой исходного полимера; надмолекулярной структурой стенок и ребер ячеек; макроструктурой (тип ячейки); микроячеистой структурой на поверхности и внутри стенок и ребер; распределением кажущейся плотности по высоте и ширине.

В этих условиях очень трудно получить однозначный ответ, между какими элементами структуры осуществляются связи, ответственные за деформацию и разрушение, какова природа связей, рвущихся при разрушении полимерного материала. Все сказанное делает весьма важным возможность оценить энергию активации жесткого ППУ на основе кинетической теории прочности.

С учетом смещения полюса $U_{0,k}$ можно оценить из соотношений

$$U = 2,3 \frac{k}{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right)} (\lg \tau - \lg \tau_0), \quad (3)$$

где $U = U_{0,k} - \gamma_k \sigma$ (4), а T_n — температура полюса.

Дополнительные трудности возникают при определении истинного напряжения на несущую стержневую структуру ППУ. Дело в том, что, рассчитывая σ по геометрическому сечению образца пенопласта, мы значительно занижаем напряжение. Видимо, более близкое к истинному значению σ получится, если рассчитать истинное сечение, исходя из кубической формы ячеек пенопласта [6]

$$S/S_0 = \beta^2 / (1 - \beta)^2 \quad (4)$$

Здесь S_0 — площадь ячейки, S — площадь, занимаемая силовыми элементами ячейки. $\beta = D/b$ — отношение ширины тяжа к его длине, которое в свою очередь определяется из выражения $\gamma/\rho = (3\beta^2 - \beta^3)/(1 - \beta)^3$, где γ — кажущаяся плотность пенопласта, ρ — плотность полимера-основы.

Из расчета $\beta = 0,25$ и $\sigma_{\text{ист}} = \sigma_0 S_0 / S$ находим истинное значение напряжения для принятой нами формы ячейки пенопласта.

На рис. 3 для разных значений U и σ , вычисленных по соотношениям (3) и (4), построена зависимость в координатах $U - \sigma$. Экстраполяция ее на $\sigma = 0$ дает $U_{0,k} = 293$ кДж/моль, что близко к энергии активации разрушения химических связей полиуретанов.

Значение структурно-чувствительного параметра γ_k в уравнении (1) находим из уравнения (4), $\gamma_k = 9,24$ кДж/МПа.

Полученные значения энергии активации заставляют предположить, что в процессе ползучести при сжатии ППУ-ЗС происходит разрыв химических связей.

В работе [7] на многочисленных примерах показывается, что для процессов деформации характерны большие значения U_0 . Это связывается с перемещением при ползучести больших кинетических единиц и большим числом рвущихся одновременно физических связей.

Однако рассматриваемые нами жесткие ППУ представляют собой разветвленные, сильно защитные пространственные структуры, в которых за счет пространственной сетки увеличено число химических связей, несущих нагрузку [8].

Разрушение химических связей при сжатии подтверждается и тем, что при деформации, несколько превышающей напряжение вынужденной эластичности (область спада напряжения), происходит разрушение стержневой структуры ППУ-ЗС. При этом длительный отдых и даже термообработка при 373 К не восстанавливают разрушенные связи.

Детальное исследование зависимости прочности полимеров от времени показывает, что потеря эксплуатационных свойств происходит не только при хрупком разрушении их, но и вследствие ползучести. Это относится и к пенопластам. Дело в том, что в ППУ тяжи, принимающие основную нагрузку, при сжатии деформируются вплоть до потери устойчивости, а разрушение может идти постепенно, при этом эксплуатационные свойства утрачиваются [4]. Судя по полученным нами значениям смещения полюса [7] и энергии активации у ППУ-ЗС этот процесс сопровождается разрушением химических связей. Несколько завышенное по сравнению с приведенным в работе [7] значение структурно-чувствительного фактора может быть, по-видимому, объяснено тем, что γ_k зависит от приложенного напряжения, которое в нашем случае было рассчитано условно. В действительности, для рассмотренной нами плотности ППУ ячеистая структура ближе к 14-гранной модели ячейки, тяжи которой работают в режиме продольно-поперечного изгиба [6].

Таким образом, в работе впервые показана возможность применения термофлуктуационной теории прочности к пенопластам. Для ППУ — многофазных систем с резко различающимися по физико-механическим свой-

ствам фазами (газ и полимер) — представляет большие трудности связать свойства со структурой. В этих условиях возможность описания долговечности в рамках моделей, принятых для пластмасс, представляется весьма ценной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ратнер С. Б., Брохин Ю. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 4, с. 807.
2. Регель В. Р. Механика композитных материалов, 1979, № 6, с. 1001.
3. Шамов И. В., Брандман Г. С. Пласт. массы, 1980, № 10, с. 18.
4. Шамов И. В., Дементьев А. Г. Пласт. массы, 1969, № 2, с. 52.
5. Берлин А. А., Цунфман А. Н., Шугов Ф. А. Пласт. массы, 1979, № 10, с. 20.
6. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г., Селиверстов П. И. Механика полимеров, 1972, № 6, с. 976.
7. Ратнер С. Б. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 31.
8. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1978, с. 235.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
9.IX.1980

APPLICATION OF THERMOFLUCTUATION STRENGTH CONCEPT TO EVALUATION OF SERVICEABILITY OF POLYURETHANE FOAMS

Brandman G. S., Shamov I. V., Tarakanov O. G.

Summary

The long-term strength of rigid polyurethane foams is discussed from the viewpoint of existing thermofluctuation concepts. The possibility to apply the kinetic theory of the strength to plastic foams — materials with the complicated macrostructure — is shown.