

УДК 541.64:539.3

О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ И УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 1997 г. Д. И. Лямин*, К. Г. Мисюк*, В. Ш. Пастернак**,
Ю. М. Альтер**, Т. В. Воробьева***

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

**Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий
107564 Москва, Красногорская ул., 42

***Ракетно-космическая корпорация "Энергия" им. С.П. Королева
141070 Калининград Московской обл., ул. Ленина, 4а

Поступила в редакцию 30.05.96 г.

Принята в печать 18.09.96 г.

Изучена чувствительность структуры полиуретановых эластомеров к воздействию механического напряжения в статическом и динамическом режимах. Показано существование области "условно безопасных" напряжений, при которых величина механического модуля материала практически полностью восстанавливается после механического воздействия. Для оценки уровня "безопасного" напряжения и прогнозирования усталостной выносливости полиуретановых эластомеров предложено использовать показатель термомеханической стабильности пространственной физической сетки.

Интерес к использованию полиуретановых эластомеров в качестве упругих элементов различных амортизирующих конструкций обусловлен прежде всего их уникальными усталостными свойствами [1, 2]. Характерной чертой ПУ является способность к "самозалечиванию" дефектов, возникающих в структуре при деформировании [3], т.е. способность их пространственной сетки, включающей значительную долю физических связей, разрушающейся в месте возникновения перенапряжений и обратимо восстанавливаться после снятия нагрузки. Несмотря на достигнутые успехи в области изучения механизма деформирования ПУ [4–7], вопрос о характере изменения и степени восстановления их структуры после механического воздействия сохраняет актуальность особенно в связи с необходимостью повышения надежности предсказания длительной работоспособности материала. В задачу настоящей работы входило исследование чувствительности структуры ПУ-эластомеров к воздействию механического напряжения с целью нахождения условий их "безопасной" эксплуатации и изучение возможности прогнозирования их длительной работоспособности на основании показателей механических и термомеханических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПУ-эластомеры на основе промышленных форполимеров СКУ-ПФЛ-100 ($M = 1.0 \times 10^3$) и СКУ-ПФЛ-74 ($M = 1.5 \times 10^3$), полученных взаимодействием олиго-

окситетраметиленгликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом при мольном соотношении групп OH : NCO = 1 : 2. В качестве отвердителя использовали 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (Диамет X), предварительно растворенный в диоктилфталате. Содержание последнего в ПУ составляло 6 мас. %. Мольное соотношение групп NCO : NH₂ для образцов на основе СКУ-ПФЛ-100 (образцы 1–4) составляло соответственно 0.92; 1.04; 1.12; 1.2, а для СКУ-ПФЛ-74 (образец 5) – 1.04. Отверждение ПУ проводили при 110°C в течение 6 ч.

Деформационно-прочностные свойства ПУ определяли на разрывной машине Р-5 при скорости растяжения 50 мм/мин в соответствии с ГОСТ-270-75.

Ресурс работоспособности ПУ оценивали по числу циклов N до разрушения образцов-амортизаторов в форме параллелепипедов размером 20 × 10 × 14 мм с закругленными верхними и боковыми гранями в условиях сжатия при действии динамической нагрузки 80 кг с частотой 1 Гц на испытательном стенде Ракетно-космической корпорации "Энергия".

Термомеханические кривые – зависимости начальной (односекундной) деформации от температуры, получали с помощью прибора, описанного в работе [8] в режиме импульсного воздействия растягивающего напряжения (3 МПа) с шагом 5–10°C в диапазоне –50 ... +150°C при скорости нагревания 2 град/мин. Величину начального механического модуля E при 20 и 120°C определяли на основании начального линейного участка зависимостей

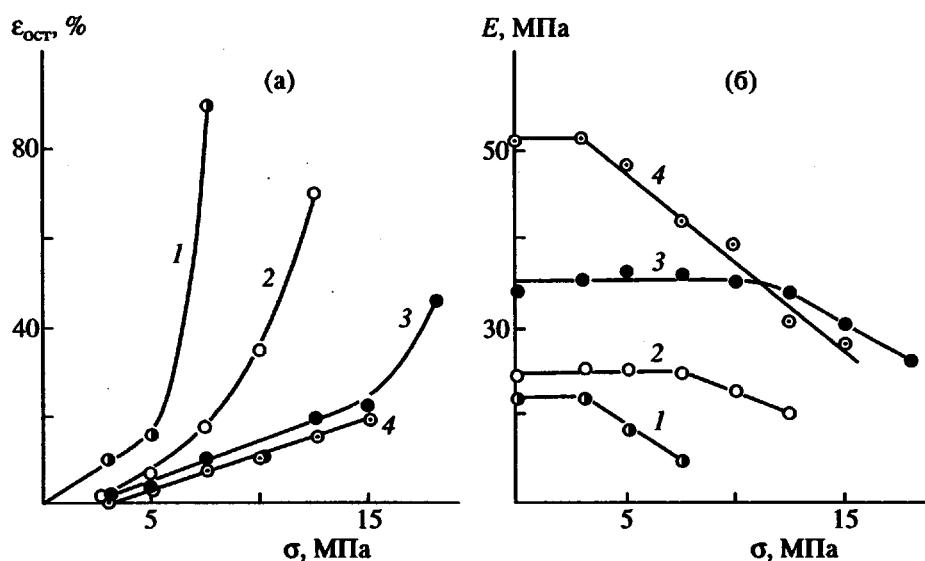


Рис. 1. Зависимости остаточной деформации (а) и механического модуля после ползучести (б) от напряжения для ПУ (образцы 1–4).

напряжение–удлинение, полученных в режиме ступенчатого приращения нагрузки с шагом 0.2 МПа. Для оценки стабильности сетки ПУ при термомеханическом воздействии находили относительное изменение модуля в диапазоне 20–120°C: $\delta E = (\Delta E_{20-120})/E_{20}$.

Для анализа стабильности структуры ПУ предварительное механическое нагружение проводили на приборе [8] в диапазоне условных напряжений (3–18 МПа) как в статическом режиме при непрерывном действии нагрузки в течение 30 мин (в режиме ползучести), так и в циклическом режиме, чередуя нагружение и релаксацию. После релаксации образцов в течение 1 суток оценивали величину остаточной деформации и повторно определяли значение механического модуля. Анализ полученных данных показал, что при одинаковой продолжительности действия нагрузки характер изменения деформации при растяжении, значения остаточной деформации и механического модуля после релаксации при статическом и динамическом режимах нагружения практически совпадают, что свидетельствует об адекватно-

сти их воздействия на структуру ПУ в выбранных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показатели усталостных, механических и термомеханических свойств исследованных ПУ эластомеров (образцы 1–5) приведены в таблице. С увеличением изоцианатного индекса усталостная выносливость изменяется немонотонно и проходит через максимум в области $\text{NCO} : \text{NH}_2 = 1.04$. Это находится в соответствии с известными результатами [1] и объясняется образованием при данном соотношении наиболее совершенной структуры доменов жестких блоков, играющих определяющую роль в формировании пространственной сетки и физических свойств ПУ [4, 7, 9]. Представлялось целесообразным оценить чувствительность структуры ПУ с известной усталостной выносливостью (образцы 1–4) к воздействию механического напряжения с целью изучения возможности прогнозирования их работоспособности.

На рис. 1 представлены зависимости остаточной деформации и механического модуля после

Результаты усталостных, механических и термомеханических испытаний ПУ-эластомеров

Образец, №	$\text{NCO} : \text{NH}_2$	Усталостная выносливость на стенде, млн. циклов	σ_p , MPa	ε_p , %	Данные ТМА			
					T_c , °C	E_{20} , MPa	E_{120} , MPa	δE
1	0.92	0.22	16	700	-28	22	7.8	0.65
2	1.04	1.25	35	680	-38	24	12	0.50
3	1.12	0.41	57	550	-18	34	16.2	0.58
4	1.2	0.17	44	400	-12	52	10	0.80
5	1.04	>3	34	780	-40	20	12.5	0.38

30-минутной ползучести и последующей релаксации от величины напряжения ползучести для ПУ с различным изоцианатным индексом. Видно, что интенсивность накопления остаточной деформации с ростом напряжения закономерно убывает с увеличением соотношения NCO : NH₂ вследствие повышения концентрации поперечных химических биуретовых и аллофанатных связей. Вместе с тем изменение остаточной деформации не коррелирует с данными усталостных испытаний (таблица). Так, наибольшей работоспособностью на стенде обладает образец 2, имеющий довольно высокую склонность к накоплению остаточной деформации, а минимальную остаточную деформацию имеет образец 4 с наименьшей работоспособностью. Это свидетельствует о том, что величина остаточной деформации не в полной мере отражает процесс усталостного разрушения и может иметь только ограниченную применимость для прогнозирования работоспособности ПУ.

Как следует из данных рис. 1б, для каждого образца ПУ имеется область сравнительно "безопасной" эксплуатации, где величина механического модуля после снятия нагрузки восстанавливается практически полностью. Интересно отметить, что в образцах 1–3 полное восстановление механического модуля происходит несмотря на заметную остаточную деформацию (15–20%). Это связано с тем, что параметры $\varepsilon_{\text{ост}}$ и E отражают различные стороны эксплуатационных свойств. Величина $\varepsilon_{\text{ост}}$ определяет "формостойкость" изделия, а E характеризует изменение жесткости сетки ПУ в результате ее перестройки и накопления микроразрушений [10]. Очевидно, что для ПУ с лабильной пространственной сеткой изменение геометрической формы не всегда сопровождается заметным изменением модуля. При напряжениях выше некоторого "критического" значения σ_k величина модуля ПУ начинает заметно уменьшаться в результате изменения структуры материала. Очевидно, что значение σ_k зависит от исходного уровня механических свойств ПУ σ_p и стабильности его структуры при механическом воздействии. При прочих равных условиях чем выше запас прочности материала, тем больше величина его усталостной выносливости [11]. В рассматриваемом случае значения отношения $\sigma_k : \sigma_p$ образцов 1–4, равные соответственно 0.18, 0.26, 0.22 и 0.08, сопоставимы с данными ориентировочной оценки усталостной прочности 0.1–0.2 от σ_p . Различия значений $\sigma_k : \sigma_p$ исследованных ПУ, очевидно, связаны со строением их пространственной сетки.

Как следует из данных термомеханического анализа (рис. 2, таблица) температура механического стеклования полиэфирной части возрастает от -38 (образец 2) до -12°C (образец 4) с увеличением изоцианатного индекса от 1.04 до 1.2. В этом диапазоне концентраций групп NCO эффект уменьшения подвижности полиэфирных сегмен-

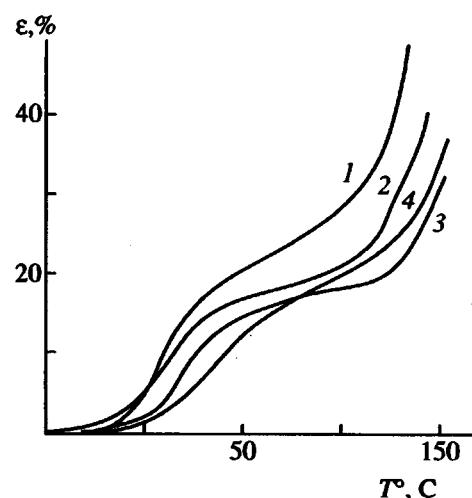


Рис. 2. Термомеханические кривые для ПУ (образцы 1–4).

тов обусловлен структурированием матрицы водородными связями полиэфир – жесткий блок [9] при возрастании стерических затруднений для сегрегации последних в отдельную микрофазу вследствие увеличения числа поперечных химических связей. С уменьшением соотношения NCO : NH₂ от 1.04 (образец 2) до 0.92 (образец 1) увеличение T_c связано с недооформлением и неполной сегрегацией жестких блоков. Величина T_c , являясь мерой подвижности цепей сетки, коррелирует с данными стендовых испытаний (таблица) и может использоваться для сравнительной оценки работоспособности ПУ.

Применение ТМА позволяет оценить также термомеханическую стабильность узлов сетки, например, по величине относительного изменения механического модуля в интервале 20–120°C. При $T > 120^\circ\text{C}$ происходит разрушение узлов пространственной сетки [9], образованных доменами жестких блоков. В диапазоне 20–120°C повышение деформации (уменьшение модуля) эластичных полиуретанов обусловлено разрушением неупорядоченных доменов и слабых физических связей в матрице между полярными группами гибких и жестких блоков [9]. Исходя из применимости к ПУ принципа температурно-временной аналогии [12], можно полагать, что характер разрушения структуры в условиях механического нагружения при повышении температуры и во времени действия нагрузки будет во многом идентичен. Поэтому величина $\delta E = \Delta E_{20-120} / E_{20}$ в первом приближении может быть использована для оценки доли слабых связей и служить показателем нестабильности сетки при механическом воздействии. Как видно из данных рис. 3, с ростом параметра δE наблюдается монотонное снижение усталостной выносливости и уменьшение отношения $\sigma_k : \sigma_p$. Это свидетельствует о том, что ресурс

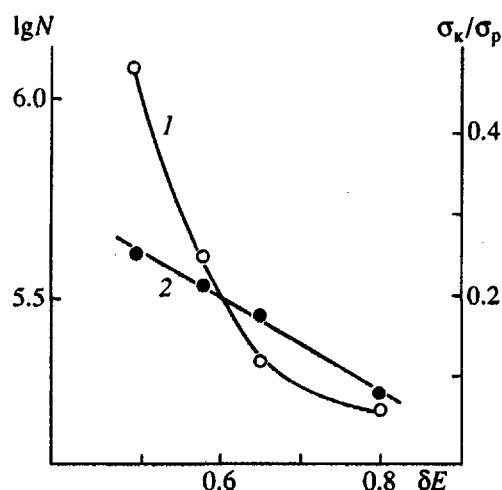


Рис. 3. Зависимости усталостной выносливости (1) и отношения $\sigma_k : \sigma_p$ (2) от показателя термо-механической нестабильности сетки ПУ.

работоспособности и уровень "безопасного" напряжения закономерно понижаются с увеличением доли слабых связей сетки. Чем хуже стабильность сетки, тем больший запас прочности должен иметь ПУ для эксплуатации в данных условиях. С чисто практической точки зрения такой подход может использоваться для ориентировочной оценки напряжения "условно безопасной" эксплуатации ($\sigma_s < \sigma_k$) на основании данных σ_p и δE или для расчета необходимого запаса прочности ПУ при известном напряжении эксплуатации.

Очевидно, что область применимости законаомерности, приведенной на рис. 3 (кривая 2), ограничивается эластичными слабосшитыми ПУ с достаточно большой долей физических связей. Для жестких ПУ вследствие термоэластического эффекта величина E может принимать отрицатель-

ные значения. Верхний предел нестабильности сетки $\delta E = 0.92$ соответствует $\sigma_k = 0$.

Подтверждением важной роли стабильности сетки в формировании усталостных свойств ПУ могут служить результаты испытания образца 5 (таблица) на основе СКУ-ПФЛ-74. Рост ММ полиэфира приводит к увеличению стабильности сетки (снижению δE до 0.38) и закономерному повышению ресурса работоспособности до 3×10^6 циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973.
- Бюист Дж. Композиционные материалы на основе полиуретанов. М.: Химия, 1982.
- Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
- Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина И.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
- Летуновский М.П., Крючков Ф.А., Зеленев Ю.В., Сафонов О.А., Кувшинова Т.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2397.
- Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1529.
- Летуновский М.П., Милашенко С.В., Крыгин Е.Н. // Пласт. массы. 1990. № 8. С. 55.
- Железнов В.И., Фальковский М.Г., Мальчевский В.А. // Завод. лаб. 1973. № 4. С. 476.
- Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
- Gianatasio P.A., Ferrari R.T. // Rubber Age. 1966. V. 98. № 6. P. 83.
- Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980.
- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

A Correlation between Thermomechanical and Fatigue Properties of Polyurethane Elastomers

D. I. Lyamkin*, K. G. Misuk*, V. Sh. Pasternak**,
Yu. M. Al'ter**, and T. V. Vorob'eva***

*Mendeleev University of Chemical Engineering, Muisskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Research Institute of Elastomer and Latex Articles, ul. Krasnobogatyrskaya 42, Moscow, 107564 Russia

***ENERGIYA Spacecraft Corporation, ul. Lenina 4a, Kaliningrad, Moskow oblast, 141070 Russia

Abstract—The effect of mechanical stress applied under the static and dynamic regimes on the structure of polyurethane elastomers was studied. The existence of the region of "apparently safe" stresses was established. In this region, an almost complete recovery of the mechanical modulus of the material was observed on unloading. A parameter of thermomechanical stability of three-dimensional physical network is suggested that allows one to estimate the "safe" stress level and to predict the fatigue properties of polyurethane elastomers.