

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНА¹

Арутюнян А.Р., ст. научн. сотр. кафедры теории упругости СПбГУ,
a.arutyunyan@spbu.ru

Евдокименко В.А., студент кафедры теории упругости СПбГУ,
st037622@student.spbu.ru

Аннотация

Статья посвящена исследованию старения образцов из полиуретана. Программа исследований включает эксперименты по чередованию усталости, ползучести, длительного климатического и деформационного старения. Опыты указывают на значительное упрочнение и охрупчивание материала в результате старения.

Введение

В настоящее время разрабатываются все больше новых полимерных материалов, которые внедряются практически во все сферы промышленности, строительства, в том числе авиастроении, ракетостроении, а также медицине. Преимущества этих материалов: легкость, высокая коррозионная стойкость, а также водо- и теплостойкости, гидрофобность, дешевизна и другие. Физико-химические характеристики полимерных материалов после длительной эксплуатации изменяются, что обусловлено процессом старения [1, 2].

Ранее [3] были исследованы образцы из полиуретана квадратного поперечного сечения размерами 20х20х30 мм. Опыты на глубокое сжатие проводились при комнатной температуре и со скоростью нагружения, равной 3,5 мм/мин. Согласно полученным экспериментальным результатам в процессе длительного старения в течение двенадцати лет материал упрочняется немонотонно. Максимальная величина упрочнения составляет более 30 раз по сравнению с образцом без старения.

Влияние деформационного и климатического старения на усталостную прочность образцов из полиуретана

Образцы для экспериментальных исследований были вырезаны из

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-01-00146)..

круглого армированного полиуретанового приводного ремня Continental Contitech диаметром 4 мм. Циклические испытания проводились на настольной усталостной сервогидравлической испытательной машине Si-Plan SH-B.

Были проведены циклические испытания круглых образцов при повторном растяжении при амплитуде изменения перемещения $\Delta l=4$ мм и частоте нагружения 10 Гц. Было определено среднее число циклов N до разрушения, которое составило около 180 000 циклов.

	Без старения	Старение		
		Программа 1	Программа 2	Программа 3
Среднее число циклов до разрушения N	108 000	745 000	1 855 000	2 365 000
$N/N_{\text{без старения}}$	1	>4	>10	>13

Таблица 1: Влияние климатического и деформационного старения по различным программам на циклическую прочность образцов из полиуретана.

Для исследования влияния деформационного и климатического старения на усталостную прочность использовались следующие программы испытаний.

Программа 1. Образцы испытывались до $N/2$ циклов при данных параметрах нагружения, далее проводилось старение в лабораторных условиях в течение 1 года, затем образцы испытывались до разрушения.

Программа 2. Старение образцов проходило в кипящей воде в течение 1 часа, затем они испытывались до $N/2$ циклов при данных параметрах нагружения. Затем образцы старились в лабораторных условиях в течение 1 года и испытывались при данных параметрах нагружения до разрушения.

Программа 3. Старение образцов проводилось при $T = -18^{\circ}\text{C}$ в течение 2 дней, затем они испытывались до $N/2$ циклов при данных параметрах нагружения. Затем образцы старились в лабораторных условиях в течение 1 года и испытывались при данных параметрах нагружения до разрушения.

Часть образцов после предварительной выдержки в кипящей воде и при $T = -18^{\circ}\text{C}$ были испытаны при данных параметрах нагружения до разрушения. В этих условиях влияния предварительной выдержки при

повышенных и пониженных температурах на усталостную прочность не было выявлено.

Полученные результаты влияния климатического и деформационного старения по различным программам на циклическую прочность образцов из полиуретана представлены в Таблице 1.

Экспериментальные исследования старения образцов из полиуретана в опытах на ползучесть

Опыты на ползучесть были выполнены на разрывной машине марки Shimadzu AGX-50 plus при комнатной температуре. Старение образцов проводилось по следующей программе: циклические испытания при амплитуде изменения перемещения $\Delta l=4$ мм и частоте нагружения 10 Гц до $N=105\,000$ циклов; старение в течение одного года; циклические испытания при тех же параметрах нагружения; старение в течение двух лет. Затем образцы испытывались на ползучесть при различных постоянных нагрузках.

Экспериментальные кривые ползучести образцов из полиуретана при постоянной нагрузке с силой $F=60\text{N}$ без старения (кривая 1) и после старения (кривая 2) показаны на Рисунке 1.

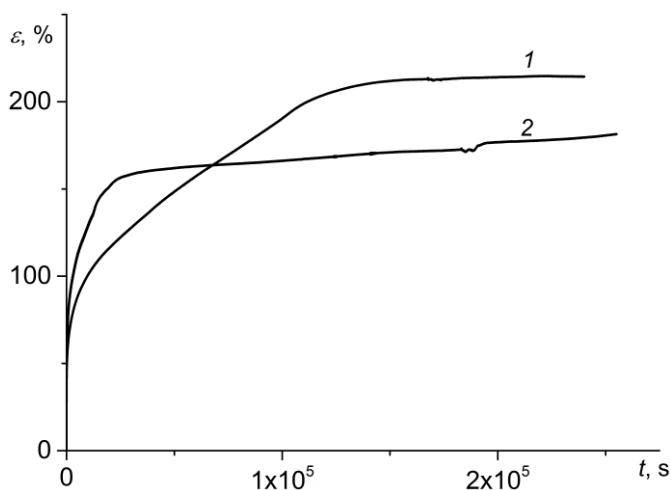


Рисунок 1: Экспериментальные кривые ползучести образцов из полиуретана при постоянной нагрузке с силой $F=60\text{N}$ без старения (кривая 1) и после старения (кривая 2).

Эксперименты показывают на упрочнение материала в результате старения. Для образцов после старения наблюдается увеличение времени ползучести для заданной деформации в 3 раза по сравнению с образцами без старения.

Уравнение Максвелла в шкале обобщённого времени

Для описания процессов деформационного старения используется параметр α [2]:

$$d\alpha = f_1(\alpha, \varepsilon, T, t)dt + f_2(\alpha, \varepsilon, T, t)d\varepsilon. \quad (1)$$

Параметр α рассматривается как обобщенное время, с помощью которого возможно описание эффектов деформационного старения, а также физико-химического старения. Согласно соотношению (1) при «мгновенных» нагружениях этот параметр соответствует «деформационному» времени ε , а в состоянии разгрузки и стабилизации параметр α описывает кинетику химических процессов старения и сводится к обычному времени t . При такой постановке можно ввести понятие «химического» времени. Следовательно, параметр эффективного времени в общем случае описывает взаимосвязанные деформационные и физико-химические процессы и учитывает их развитие в шкалах «деформационного» и «химического» времен. Это и отличает данного параметра α от других известных температурно-временных параметров, используемых в механике полимеров.

При деформации полимеров, в зависимости от времени приложения нагрузки, появляются упругие и вязкие свойства, поэтому при математическом описании их поведения следует привлекать различные вязкоупругие реологические модели. В качестве одной из них выберем модель, предложенная Максвеллом. Упругие свойства в модели представлены в виде пружины с постоянным модулем упругости, а вязкие свойства – демпфером с постоянным коэффициентом вязкости. Рассмотрим модификацию этой модели, записанную через обобщенного время:

$$\frac{d\varepsilon}{d\alpha} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{d\alpha} + \frac{\sigma}{\eta}, \quad (2)$$

$$d\alpha = k(\alpha_\infty - \alpha)t^m dt, \quad (3)$$

где k , α_∞ , m – постоянные, α – параметр, характеризующий степень

деструкции ($\alpha = N/N_0$, N_0 – начальное число структурных связей, например, начальное число молекулярных связей, N – текущее число разрушенных молекулярных связей). Таким образом, уравнение (3) может описывать процесс химической деструкции полимеров.

Решая систему уравнений (2) и (3) при $\sigma = \text{const}$, начальном условии $t=0$, $\alpha = \alpha_0$, $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_0}$, получаем:

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{1}{E_0} \left[1 + \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\tau} \left(1 - \exp \left(-\frac{k}{m+1} t^{m+1} \right) \right) \right] \quad (4)$$

На Рисунках 2 и 3 показаны кривые ползучести согласно уравнению (4) при следующих значениях коэффициентов:

- Для образца без старения $\alpha_0=0$; $\alpha_\infty=1$, $m=0$, $k=0,000023 \text{ c}^{-1}$, $\tau=0,0021 \text{ c}$, $E_0 = 35 \text{ МПа}$;
- Для образца после старения $\alpha_0=0,2$; $\alpha_\infty=1$, $m=0$, $k=0,0001 \text{ c}^{-1}$, $\tau = 0,027 \text{ c}$, $E_0 = 28,7 \text{ МПа}$.

Полученные кривые ползучести (податливости $D = \varepsilon/\sigma_0$) с учетом разброса хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными кривыми.

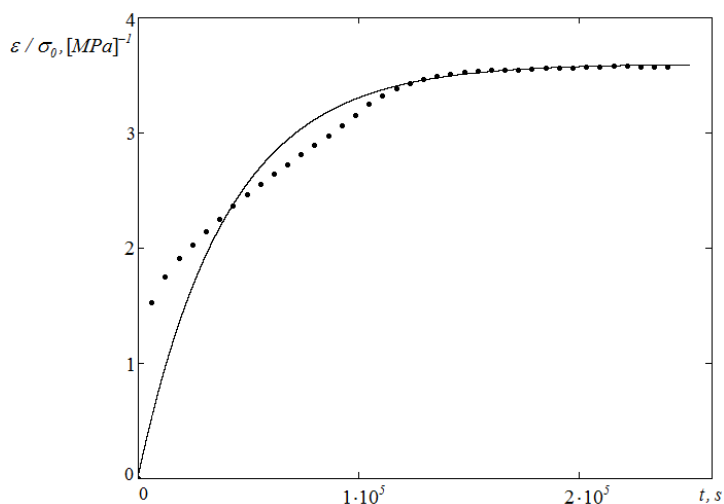


Рисунок 2: Теоретические кривые податливости согласно уравнению (4) и экспериментальные точки ползучести с силой 60N для образца из полиуретана без старения.

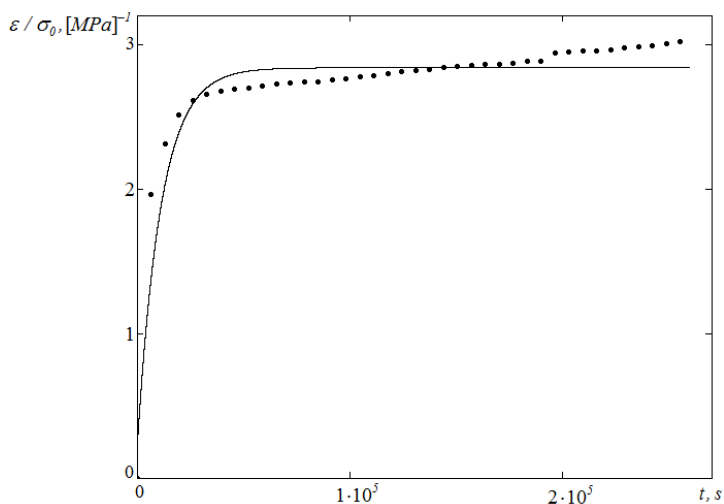


Рисунок 3: Теоретические кривые податливости согласно уравнению (4) и экспериментальные точки ползучести с силой 60N для образца из полиуретана после старения.

Заключение

Проведены экспериментальные исследования по чередованию циклических нагрузок и климатического старения в течение одного года для образцов из полиуретана. Полученные результаты указывают на эффект значительного упрочнения и охрупчивания материала в процессе старения. Количество циклов до разрушения для состаренных образцов увеличилось в 4-13 раз в зависимости от программы старения. Некоторые образцы, протестированные по данным программам, дополнительно старились в течение двух лет. Затем эти образцы были испытаны на ползучесть при комнатной температуре. Получены экспериментальные кривые ползучести для образцов после старения и без старения. Для образцов после старения наблюдается увеличение времени ползучести для заданной деформации в 3 раза по сравнению с образцами без старения.

Литература

1. Struik L.C.E. Physical aging in amorphous polymers and other materials. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sci. Publ.Comp. 1978. 229p.

2. Арутюнян Р.А. Проблема деформационного старения и длительного разрушения в механике материалов. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2004. 252с.
3. Арутюнян А. Р., Арутюнян Р. А. Повреждаемость и длительная прочность сжимаемых упруго-вязких стареющих сред // Морские интеллектуальные технологии. 2017. № 2 (36). Т. 2. С. 76-83.