

Моделирование прочности модифицированной синтетическими полимерами древесины

Н. А. Машкин

НИКОЛАЙ АЛЕКСЕЕВИЧ МАШКИН — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных материалов и специальных технологий Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (НГАСУ). Область научных интересов: технология, структура и свойства композиционных строительных материалов.

630008 Новосибирск, ул. Ленинградская, д. 113, НГАСУ, тел. (3832)66-42-94, E-mail mashkin@ngasu.nsk.su

Модифицированная древесина является композиционным материалом с комплексом заданных свойств, обеспечиваемых составом и свойствами полимеров-модификаторов, технологией пропитки и отверждения. Для управления структурой и свойствами модифицированной древесины необходимо иметь представление о принципах ее структурообразования и о кинетике старения в эксплуатационных средах, а также знать технологические возможности повышения ее долговечности.

В связи с этим представляют интерес исследования влияния температуры и нагрузок на долговечность модифицированной древесины в эксплуатационных условиях. Под долговечностью τ подразумевается время эксплуатации материала до момента потери заданной доли какого-либо свойства, например, прочности.

Для полимеров зависимость τ от напряжения σ и температуры T испытаний описывается [1] известным уравнением:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации начала разрушения; γ — коэффициент, характеризующий прочностные свойства твердого тела; k — постоянная Больцмана.

При исследовании временной зависимости прочности полимеров было также установлено, что предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 10^{-13}$ с совпадает с периодом колебаний атомов в макромолекулах полимеров. Тогда начальная энергия активации процесса разрушения U_0 совпадает с энергией распада межатомных связей. При этом параметры τ_0 и U_0 структурно нечувствительные, а параметр γ , наоборот, чувствительный из-за необратимости процесса разрушения, носящего термофлуктуационный характер.

Общие положения, составляющие основу термофлуктуационной кинетической концепции разрушения твердых тел и, в частности, полимерных материалов, заключаются в следующем.

1) Долговечность материала под нагрузкой определяется временем, необходимым для разрушения связей значительной доли атомов в сечении нагруженного материала в результате действия тепловых флуктуаций «разрывной величины»;

2) внешняя нагрузка снижает потенциальный барьер и облегчает распад напряженных связей в материале и, кроме того, затрудняет восстановление разорванных связей;

3) разрыв межатомных связей (рассоединение атомов) осуществляется фактически не внешней силой, а тепловыми флуктуациями.

Особенностью полимерных материалов является четкое разделение межатомных связей на два типа: сильных связей (химических) внутри самой полимерной цепи и слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных) между атомами различных цепей или разными участками одной цепи. Энергия активации распада первых составляет десятки, вторых — единицы кДж/моль. Начальная энергия активации процесса разрушения U_0 близка к энергии активации распада химических связей внутри молекул.

Межатомные связи (чаще всего С—С, а также С—О, С—N и др.) в скелете полимерной молекулы имеют ковалентную природу [2, 3]. При разрыве их на концах обрыва образуются неспаренные электроны, регистрируемые методом ЭПР. Химические связи весьма прочны: энергия связи более 290 кДж/моль. Межмолекулярные связи на 1–2 порядка слабее: 3–10 кДж/моль для ван-дер-ваальсовых (типа —Н…Н—) и 20–40 кДж/моль для водородных (типа —Н…О=).

К древесине, как природному полимеру, применимы положения кинетической концепции прочности твердых тел [4]. Однако в отличие от синтетических полимеров, древесина является гигроскопическим материалом и в обычных условиях пластифицирована некоторым количеством связанной влаги. Поэтому применить к древесине общее уравнение длительной прочности твердых тел

$$\lg \tau = \lg A - \frac{\gamma\sigma}{2,3RT} \quad (2)$$

(где R — газовая постоянная; A — функция температуры; τ — время до разрушения, с; σ — напряжение, МПа; γ — структурно-чувствительный коэффициент, кДж/(моль · МПа)) можно при условии введения в него, кроме напряжения σ , времени τ и температуры T , дополнительного аргумента — содержания связанной влаги ω , %; этот аргумент может входить в коэффициент γ .

Исследования [4, 5] показывают, что повышение в древесине испытуемых образцов содержания связанной влаги, сокращает среднее время до разрушения. Отсюда следует вывод о практической возможности моделирования длительной прочности натуральной древесины, особенно в некоторых сложных случаях ее работы (сложные напряженные состояния и др.). Для формулировки условий моделирования в аналитическом виде предлагается в дополнение к обычному уравнению (2) с постоянным коэффициентом γ , принять во внимание пластификацию древесины связанной влагой ω с учетом температуры T [6]:

$$\gamma(\omega; T) = \gamma(\omega)_{\omega=0} \left[1 + \frac{\omega}{f(T)} \right] \quad (3)$$

где $f(T)$ — функция температуры вида ae^{bT} .

При постоянном напряжении $\sigma = \text{const}$ на основании уравнения (2) для длительной прочности древесины имеем:

$$\lg \tau_2 = \lg A_2 - \frac{\gamma_2 T_1}{\gamma_1 T_2} (\lg A_1 - \lg \tau_1) \quad (4)$$

где τ_1 и τ_2 — время до разрушения, при T_1 и $\gamma_1(\omega_1; T_1)$ и T_2 и $\gamma_2(\omega_2; T_2)$ соответственно; $\lg A_1$ и $\lg A_2$ при T_1 и T_2 соответственно; γ_1 и γ_2 согласно (3).

При прогнозах моделирование следует осуществлять для той температуры, при которой изделие будет эксплуатироваться в течение длительных сроков, поэтому температуру можно считать постоянной, а менять только содержание связанной влаги. Тогда условие моделирования (4) упрощается:

$$\lg \tau_2 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \lg \tau_1 - \lg A \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} - 1 \right) \quad (5)$$

Появление вынужденных высокоэластических (ВВЭЛ) деформаций, началу которых соответствует предельное значение напряжения $\sigma_{вз}$, при длительном нагружении древесины [5] — процесс, сопряженный с накоплением повреждений и определяющий время до разрушения. Что касается скорости ВВЭЛ деформаций, то с повышением содержания связанной влаги в древесине скорость деформирования за пределом $\sigma_{вз}$ несколько выше, чем в воздушно-сухой древесине; эта разница определяется соотношением между ω_1 и ω_2 и при небольшом значении этого соотношения не будет сказываться заметно на точности моделирования.

Прогнозирование прочностных показателей древесины на длительные периоды времени осуществляется с помощью прямой $\lg \tau(\sigma)$, выражаемой уравнением (2). Основной параметр прямой — отрезок $\lg A$, отсекаемый ею на оси $\lg t$, величина которого при постоянной температуре не зависит от абсолютных значений показателей прочности древесины, ее влажности, вида напряженного состояния и режима нагружения при испытании [4, 6]. Древесину в большинстве случаев используют при температуре 18—20 °С (температура внутри помещения), для нее и определяют $\lg A$.

По величине $\lg A$ можно определить [1] для древесины значение начальной энергии активации процесса разрушения U_0 из выражения

$$U_0 = 2,3RT(\lg A - \lg \tau_0) \quad (6)$$

где $\lg \tau_0$ — логарифм периода тепловых колебаний атомов, равный 13, как у многих полимеров. Так, по

данным длительных испытаний натуральной древесины ели построена усредненная прямая по уравнению (2) для изгиба и скалывания вдоль волокон, которая отсекает на оси $\lg t$ отрезок $\lg A = 17,1$ [4, 6]. Для температуры испытаний ~18 °С имеем:

$$T = 291 \text{ К}$$

и

$$U_0 = 2,3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 291(17,1 + 13) = 168,5 \text{ кДж/моль.}$$

Из сравнения U_0 с ее значением для целлюлозных волокон, равным [1] 168 кДж/моль, следует, что U_0 определяется разрывами химических связей полимерных цепей целлюлозы.

Немаловажное значение при прогнозировании долговечности имеет и то, что результаты испытаний древесины длительной нагрузкой описываются прямой (5) как при равномерном распределении напряжений (растяжение и сжатие вдоль волокон, сдвиг при кручении трубчатых образцов), так и неоднородном напряженном состоянии (изгиб) и, следовательно, подчиняются общему уравнению длительной прочности [1]. Вместе с тем неоднородное напряженное состояние обнаруживает отклонение точки временного сопротивления $\sigma_{вр}$ скоростных машинных испытаний вниз от прямой (2), построенной по результатам длительных испытаний. Это отклонение называют парадоксом изгиба древесины, поскольку отмечаемое при росте скорости нагружения образца снижение сопротивления древесины обратно обычному при этом увеличению сопротивления материала [6].

На этом основании при использовании для прогнозирования длительной прочности результатов кратковременных испытаний древесины при неоднородном напряженном состоянии испытываемых образцов необходимо учитывать заниженное значение временных сопротивлений при скоростях испытания, превышающих определенное значение, при котором начинается отклонение точек $\sigma_{вр}$ вниз от прямой (2) длительной прочности.

Изложенные принципы моделирования прочности натуральной древесины применимы и к испытаниям, например, на водостойкость адгезионных соединений древесины (клееной древесины). Машинное испытание образцов адгезионных соединений древесины после выдерживания в воде является по существу моделированием прочностного поведения древесины в условиях работы ее под нагрузкой в слоях, непосредственно прилегающих к полимерной клеевой прослойке и фактически определяющих прочность соединения.

Если в машинном испытании образца с $\omega_2 = 30\%$ при действии напряжения $\sigma_{вр}$ время до разрушения $\tau_2 = 0,78$ с, $\lg \tau_2 = -0,108$, то среднее время до разрушения того же образца в воздушно-сухом состоянии, например при $\omega_1 = 12\%$, составляет $\tau_1 = 4$ ч непрерывного действия напряжения $\sigma_{вр}$, причем по абсолютной величине $\sigma_{вр}$ для сухих образцов больше, чем для влажных. Если же $\tau_2 = 3$ ч среднее время до разрушения $\tau_1 = 1/2$ года [6]. Испытание образцов в насыщенном водой состоянии имеет важный физический смысл: оно моделирует поведение образцов в течение более длительного периода работы под нагрузкой, что имеет существенное значение для прогнозирования длительной прочности адгезионных соединений древесины.

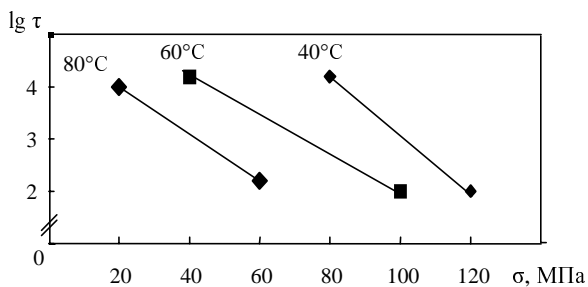


Рис. 1. Зависимость долговечности τ модифицированной древесины от уровней длительного нагружения σ при разных температурах

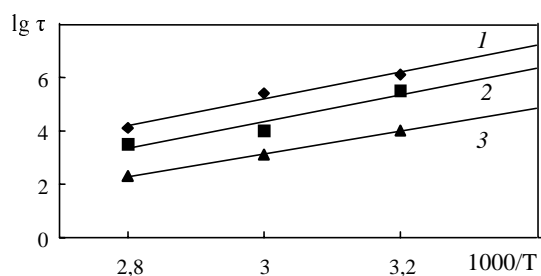


Рис. 2. Зависимость долговечности модифицированной древесины от температуры испытаний под нагрузкой: 1 — 40 МПа; 2 — 60 МПа; 3 — 80 МПа

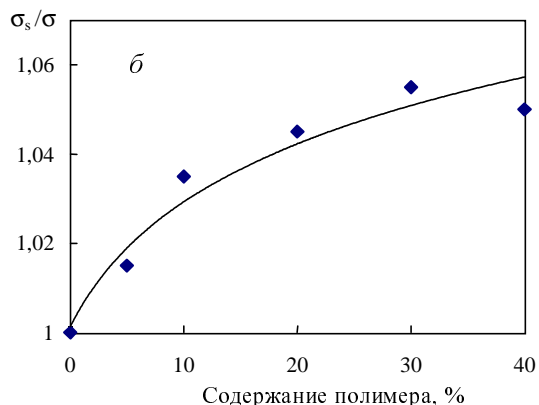
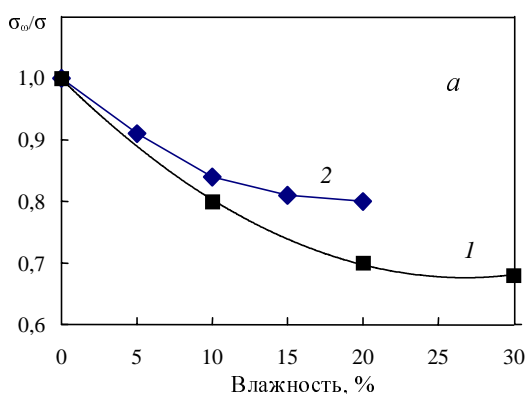


Рис. 3. Зависимость уровней напряжения в натуральной (1) и модифицированной (2) древесине от влажности (а) и содержания полимера в модифицированной древесине при статическом изгибе (б)

Наши исследования показывают (см. рис. 1 и 2), что для модифицированной древесины, как и для других полимерных материалов, применимо уравнение длительной прочности твердых тел (2) [7]. Испытания проводились при длительном нагружении образцов в воздушно-сухом состоянии ($\omega = 4\div 5\%$) статической изгибающей нагрузкой. Образцы изготавливали методом выкалывания вдоль волокон деревянных заготовок, которые предварительно модифицировали синтетическими полимерами.

Увеличение влажности модифицированной древесины приводит к снижению показателей длительной прочности и долговечности композита, как и в случае пластификации натуральной древесины связанной влагой [5, 6]. Однако у модифицированной древесины такое снижение происходит менее интенсивно, чем у непропитанной древесины (рис. 3,а). Данная закономерность объясняется наличием в структуре древесины полимера-модификатора, который, с одной стороны, связан с полимерами древесины (целлюлозой) химическими и физическими связями, а с другой, способен связать некоторое число молекул воды при увлажнении. В результате введения полимера-модификатора снижается пластифицирующее действие влаги, ее влияние на долговечность нагруженной модифицированной древесины уменьшается. Этот процесс зависит от содержания полимера-модификатора в модифицированной древесине (рис. 3,б).

В отличие от ранее установленных закономерностей долговечности натуральной древесины, подчи-

няющихся единой температурно-временной зависимостью прочности [5, 6], у модифицированной древесины на долговечность дополнительно влияет степень модифицирования полимером-модификатором, определяемая зависимостью коэффициента γ от T , содержания связанной влаги ω и содержания полимера-модификатора S , %:

$$\gamma(S; \omega; T) = \gamma_0 \left(1 + \frac{n\omega - mS}{f(T)} \right) \quad (7)$$

где $f(T)$ — функция температуры вида ae^{bT} ; n , m — эмпирические коэффициенты.

Установленные принципиальные положения требуют дальнейшего уточнения для конкретных полимеров-модификаторов и условий старения композита под нагрузкой в реальных эксплуатационных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, 560 с.
2. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1971, 364 с.
3. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984, 279 с.
4. Иванов Ю.М. Изв. вузов. Лесной журнал, 1972, № 4, с. 76—82.
5. Иванов Ю.М. Там же, 1982, № 5, с. 73—77.
6. Иванов Ю.М. Там же, 1984, № 4, с. 62—66.
7. Павлюк М.В., Машкин Н.А., Крутасов Б.В. Технология строительства сельскохозяйственных зданий и сооружений из местных материалов. Новосибирск: изд. НГАУ, 1997, с. 12—15.