

УДК 541.64:539.3

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ НАГРУЖЕНИИ

Дементьев А. Г., Тараканов О. Г.

На основе предложенной модели рассчитана степень поврежденности образцов перед их разрушением и оценено влияние масштабного фактора на прочность эластичных пенопластов с учетом влияния ячеистой структуры и показателя неоднородности. Предложена методика определения спектров распределения критической нагрузки элементов структуры эластичных пенопластов при сжатии.

Разрушение полимерных материалов является сложным процессом, который включает разрушение структурных элементов различных масштабов [1, 2]. В частности, наличие во вспененном полимерном материале ячеистой структуры приводит к специфическому его разрушению, связанному с разрывом тяжей (стержней) и стенок макроячеек [3, 4]. Представленные в литературе данные по исследованию разрушения пенопластов касаются в основном оценки влияния размеров ячеек и степени замкнутости ячеек на прочность пеноматериалов [5–12]. Поэтому представляло интерес на примере эластичных пенополиуретанов (ППУ-Э) рассмотреть на уровне ячеистой структуры механизм разрушения пенопластов в статистическом аспекте, что и явилось задачей настоящей работы.

В качестве объекта исследования были взяты формуемые (марка ППУ-201-1) и блочные (марки ППУ-75, ППУ-Э-25-3,2, ППУ-Э-35-0,8) эластичные пенополиуретаны. ППУ-Э на основе простого (ППУ-75 и ППУ-201-1) и сложного (ППУ-Э-25-3,2 и ППУ-Э-35-0,8) олигоэфира получали взаимодействием его с диизоцианатом в присутствии катализаторов и эмульгаторов. Получение ППУ-Э и их характеристика подробно описаны в [13, 14].

Образцы для испытаний вырезали из середины блоков размером $\sim 2000 \times 1000 \times 500$ мм, взятых с технологической линии. Механические характеристики ППУ-Э определяли при 20° на машинах типа БРП-5-3 и «Инстрон» при скорости деформации $0,033 \text{ с}^{-1}$. Испытания ППУ-Э-25-3,2 на растяжение проводили на образцах в форме двойной лопаточки с размерами в рабочей части $26 \times h \times 50$ мм, где толщину h изменяли в пределах от 2 до 30 мм. Испытания остальных ППУ-Э проводили на образцах в форме двойной лопаточки с размерами в рабочей части $13 \times 10 \times 50$ мм. В эксперименте для получения одной точки испытывали не менее 50 образцов (обычно 100 образцов), что обеспечивало получение среднего значения с точностью не ниже 3% при надежности 0,95. Испытания ППУ-Э на сжатие проводили на образцах размером $50 \times 50 \times 30$ мм.

ППУ-Э низкой кажущейся плотности характеризуется довольно беспорядочным распределением элементов макроструктуры по различным параметрам. Основная масса полимера-основы сосредоточена в тяжах и лишь небольшая часть ($\sim 5\%$) — в стенках ячеек. Тяжи не искривлены и входят своими концами в узлы. У легкого недеформированного ППУ длина тяжей в ~ 15 раз превышает их толщину, а в предразрывном состоянии это соотношение превышает 50. В случае растяжения образца тяжи располагаются параллельно друг другу в направлении приложенной нагрузки. Разрушение тяжей до разрыва образца происходит по объему равномерно, и это дает возможность ограничиться рассмотрением произвольного сечения образца. Другое важное положение заключается в допущении мгновенного (в сравнении с продолжительностью разрушения образца) перераспределения нагрузки от разорванных тяжей на соседние тяжи. Поэтому модель ячеистой структуры ППУ-Э при больших деформациях, близких к предразрывным, можно представить в виде тяжей, расположен-

ных в слое параллельно друг другу (рис. 1). Каждому тяжу соответствует определенный объем порового пространства, который можно считать одинаковым для различных тяжей, а прочность элемента такой структуры σ определяется отношением разрушающей нагрузки к площади поперечного сечения соответствующего элемента структуры. Тогда начало разрушения материала будет определяться прочностью наиболее слабого элемента.

Если прочность элемента является величиной случайной с функцией распределения $p(\sigma)$, то закон распределения прочности материала из n тяжей выражается [15] равенством

$$p_n(\sigma) = 1 - [1 - p(\sigma)]^n \quad (1)$$

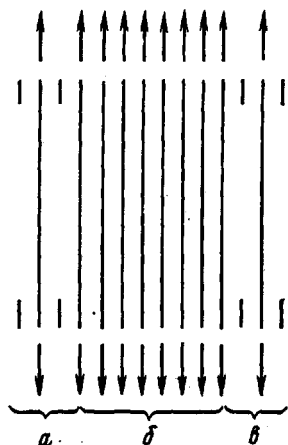


Рис. 1. Продольное сечение образца ППУ при растяжении: а, в — краевые зоны; б — центральная зона

Полагаем, что в некотором сечении к тяжам приложены равные усилия, а прочность σ в сечении распределена по нормальному закону. Закон распределения прочности у исследованных эластичных ППУ можно оценить из диаграмм сжатия образцов, так как влияние давления газа в ячейках здесь исключено, а деформация образцов при сжатии в закритической области определяется распределением жесткости (и прочности) тяжей [16]. Действительно, закритическая область определяется резким изменением жесткости образца в месте перегиба на диаграмме сжатия вследствие достижения критической нагрузки тяжей. В качестве примера на рис. 2 представлены диаграммы сжатия ряда ППУ-Э, а на рис. 3 — полученные из них графическим дифференцированием плотности распределения критических нагрузок элементов макроструктуры. Построение указанного на рис. 3 спектра распределения критических нагрузок тяжей в виде гистограмм аналогично построению спектра распределения прочности стенок ячеек жестких пенопластов в условиях гидростатического сжатия, подробно описанному в работе [17].

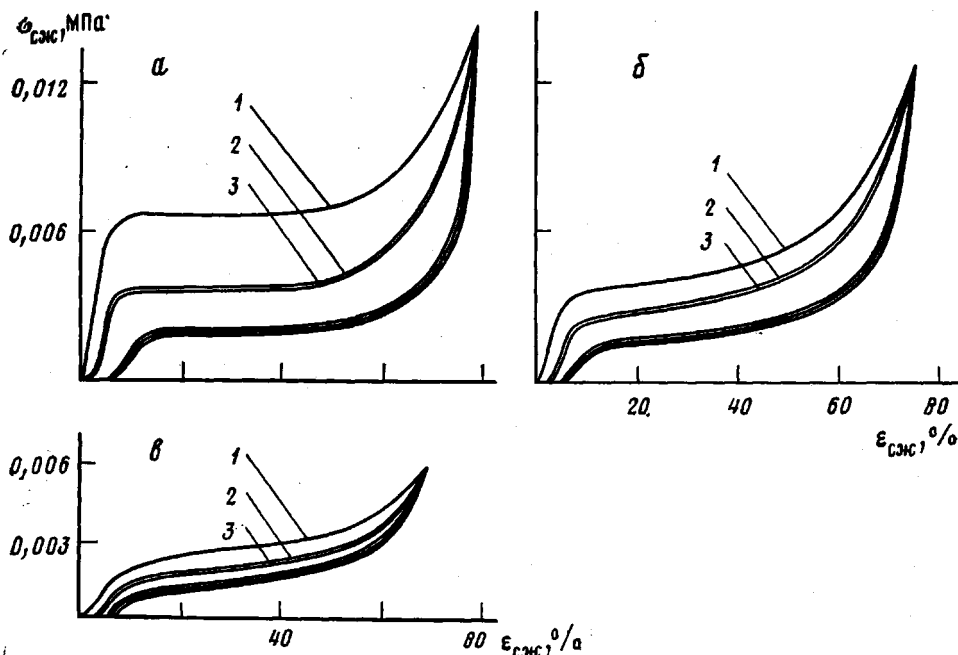


Рис. 2. Диаграммы циклического сжатия — разгрузки ППУ-Э-35-0,8 (а), ППУ-75 (б), ППУ-201-1 (в); номера кривых соответствуют порядковым номерам цикла нагружения

Из рис. 3 видно, что спектры распределения критической нагрузки тяжелей при сжатии, описываемые в данном случае в виде гистограмм, могут быть различными. Так, структура ППУ-201-1 и ППУ-75 неоднородна: закон распределения критической нагрузки тяжелей при степени сжатия до 60% близок к нормальному с коэффициентом вариации 29,3 и 18,5% соответственно (рис. 3, а, в), т. е. макроструктура ППУ-201-1 значительно более неоднородна. В то же время структура ППУ-Э-35-0,8 оказалась более однородной и коэффициент вариации для этого распределения составил лишь 3,9% (рис. 3, б), причем в спектре ППУ-Э-35-0,8 имеются две компоненты: узкая равномерная с высокой плотностью вероятности и более широкая с нормальным законом распределения. Узкая компонента, характеризующая однородную структуру ППУ-Э-35-0,8, обуславливает появление на диаграмме сжатия плато.

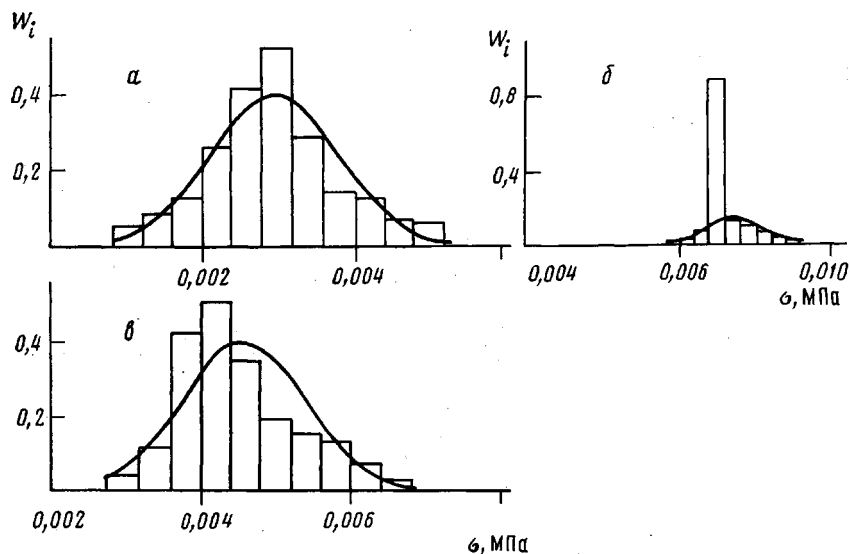


Рис. 3. Гистограмма распределения критической нагрузки элементов структуры при первом цикле сжатия, совмещенная с графиком нормальной плотности вероятности у ППУ-201-1 (а), ППУ-Э-35-0,8 (б), ППУ-75 (в)

Что касается учета развития релаксационных процессов в ППУ-Э, то во всех рассмотренных случаях они не меняют вид распределения, поскольку при повторных циклах нагружения характер диаграмм сжатия не меняется (рис. 2).

Предложенная методика получения спектра и оценка из него параметров распределения (среднее значение критического напряжения элементов структуры, коэффициент вариации, показатель эксцесса и асимметрии) представляется весьма удобной и информативной. Эта характеристика позволяет количественно оценить нелинейный характер диаграмм сжатия ППУ-Э. В этом ее преимущество по сравнению с предложенной Рашем [18] некоторой функцией $\psi(\epsilon)$ для оценки деформативности, определяемой из уравнения

$$\sigma_{сж} = E_n \epsilon \psi(\epsilon), \quad (2)$$

где $\sigma_{сж}$ — напряжение сжатия, E_n — модуль упругости пенопласта, ϵ — деформация, $\psi(\epsilon)$ — функция, отражающая нелинейность диаграммы.

Возвратимся к рассмотрению предложенной модели. При разрушении части тяжелей в образце в случае растяжения доля разрушенной части сечения составит F_x , а среднее действительное напряжение будет

$$\sigma_x = \sigma_n / (1 - F_x), \quad (3)$$

где σ_n — отношение внешней нагрузки к первоначальной площади сечения. С учетом данных по оценке распределения критической нагрузки тяжелей

при сжатии, представленных на рис. 3, можно утверждать, что прочность отдельных ячеек при растяжении описывается нормальным законом

$$p(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{S}} e^{-(\sigma-a)^2/2\bar{S}^2}, \quad (4)$$

где $p(\sigma)$ — плотность распределения прочности ячеек, \bar{S} — среднеквадратическое отклонение, a — среднее значение прочности ячеек.

Так как прочность ячеек не может быть отрицательной или бесконечно большой величиной, можно ввести ограничения

$$a - v\bar{S} \leq \sigma \leq a + v\bar{S}, \quad (5)$$

где v — параметр граничных условий, или

$$v \leq \frac{a}{\bar{S}} = \frac{1}{w}, \quad (6)$$

где w — коэффициент вариации.

Проведем расчет прочности предложенной модели при растяжении по методике, аналогичной изложенной в работе [19], с учетом повреждений, возникающих в образце перед окончательным разрушением.

Для ограниченного в указанных пределах (5) распределения имеем

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{S}} \int_{a-v\bar{S}}^{a+v\bar{S}} e^{-(\sigma-a)^2/2\bar{S}^2} d\sigma \cong 1, \quad (7)$$

а доля площади, в пределах которой прочность выше σ_x , выразится

$$1 - F_x(\sigma_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{S}} \int_{\sigma_x}^{a+v\bar{S}} e^{-(\sigma-a)^2/2\bar{S}^2} d\sigma \quad (8)$$

При приложении нагрузки часть тяжей, относительная доля площади которых в сечении составляет F_x , разрушается. Когда номинальное напряжение σ_n достигнет критического уровня, фиксируется номинальное напряжение, равное разрушающему σ_b . Ему соответствует среднее действительное напряжение в сечении σ_k , а относительная неразрушенная площадь перед разрушением Φ_k составляет

$$\Phi_k = 1 - F_k, \quad (9)$$

где F_k — относительная критическая площадь, занимаемая ячейками с разрушенными тяжами.

Тогда из равенства (3) для момента начала окончательного разрушения получаем

$$\sigma_b = \sigma_k \Phi_k \quad (10)$$

Напряжение σ_k вычисляется из кривой плотности распределения прочности тяжей по сечению. Наибольшему значению нагрузки перед разрушением будет соответствовать максимальная величина произведения $\sigma_k \Phi_k$, которую можно выразить

$$\sigma_b = \sigma_k \frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{S}} \int_{\sigma_k}^{a+v\bar{S}} e^{-(\sigma-a)^2/2\bar{S}^2} d\sigma \quad (11)$$

Разбивая интеграл в правой части выражения (11) на два интеграла, вычисляемые как функции Лапласа Φ , уравнение (11) можно представить в виде

$$\sigma_b = \sigma_k \left[\Phi \left(\frac{\sigma_k - a}{\bar{S}} \right) + \Phi(v) \right], \quad (12)$$

где справедливо

$$\Phi(v) \cong 0,5$$

Для оценки влияния масштабного фактора часто используют зависимость, данную Вейбуллом [20, 21]

$$p_v(\sigma) = 1 - \exp \left[-v \left(\frac{\sigma - \sigma_{\text{мин}}}{\sigma_0} \right)^b \right], \quad (13)$$

где $p_v(\sigma)$ — вероятность разрушения элемента при данном напряжении σ в объеме v ; σ_0 , $\sigma_{\text{мин}}$, b — параметры, характеризующие материал.

Из зависимости (13) можно выразить прочность σ_b (в случае независимости σ_b от длины образца) через площадь поперечного сечения образца F [20, 21]

$$\sigma_b = \sigma_{\text{мин}} + \frac{C}{F^{1/b}} \quad (14)$$

и отсюда найти постоянную C

$$C = (\sigma_b - \sigma_{\text{мин}}) F^{1/b} \quad (15)$$

Здесь величину показателя однородности b можно определить независимым способом спрямления из экспериментальных данных, выражая распределение прочности (13) в виде [21]

$$\lg \ln \left[\frac{1}{1-p(\sigma)} \right] = q + b \lg(\sigma - \sigma_{\text{мин}}), \quad (16)$$

где q — постоянная.

Если величина a описывается уравнением Вейбулла, то коэффициент вариации w не зависит от объема образца

$$w = \frac{\bar{S}}{a} = \text{const} \quad (17)$$

Выражение, стоящее в уравнении (12) в квадратных скобках, можно преобразовать к виду

$$\Phi \left(\frac{\sigma_k}{\bar{S}} - \frac{a}{\bar{S}} \right) + \Phi(v) = K = \text{const}, \quad (18)$$

и по известному выражению $K - \Phi(v)$ легко найти аргумент функции Лапласа

$$\left| \frac{\sigma_k}{\bar{S}} - \frac{a}{\bar{S}} \right| = z \quad (19)$$

Отсюда, используя уравнение (12), получаем

$$\sigma_a = a(1-wz) [\Phi(z) + 0,5], \quad (20)$$

где $\Phi(z)$ — функция Лапласа; причем максимум выражения в правой части можно найти методом проб.

Проведем оценку результатов испытаний ППУ-Э, используя полученные расчетные зависимости. Обработка экспериментальных данных показала, что прочность ППУ-Э иногда довольно точно описывается нормальным законом распределения. В качестве примера на рис. 4 приведены гистограмма и кривая нормального распределения прочности ППУ-Э-35-0,8, полученная согласно методике работы [15] по результатам испытаний 100 образцов. Более точно экспериментальные данные для ППУ-Э описываются, как правило, распределением Вейбулла. В качестве примера на рис. 5 представлено интегральное распределение прочности того же пенополиуретана ППУ-Э-35-0,8 в координатах Вейбулла. Это позволило, используя формулу (16), методом последовательных приближений определить показатель однородности b и параметр $\sigma_{\text{мин}}$. Далее по формуле (15)

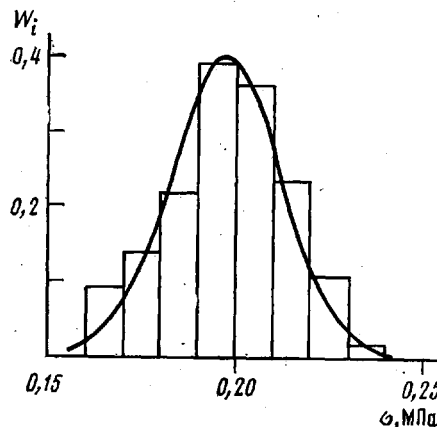


Рис. 4. Гистограмма и кривая нормального распределения прочности при растяжении ППУ-Э-35-08

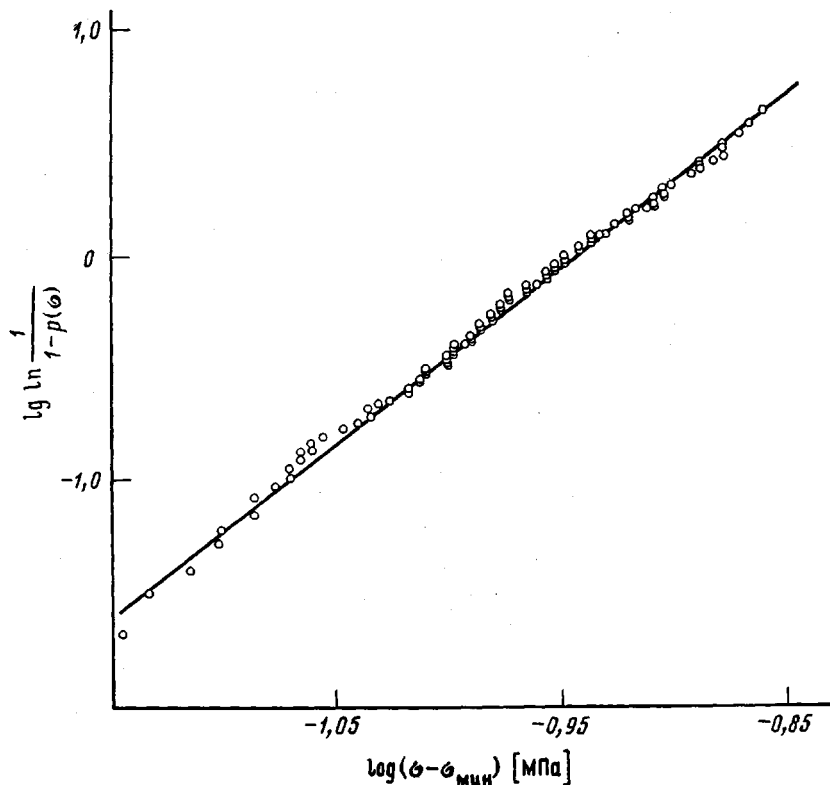


Рис. 5. Зависимость вероятности разрушения ППУ-Э-35-0,8 от разрушающего напряжения при растяжении в координатах Вейбулла

определяли параметр C . Затем методом последовательного приближения был найден аргумент функции Лапласа z в формуле (20), соответствующий максимальному значению правой части формулы (20). При этом, как было показано выше, критическая разрушенная площадь образца по отношению к первоначальной составит $1 - [\Phi(z) + 0,5]$, а эффективный коэффициент использования площади равен $K_{эф} = (1 - wz) [\Phi(z) + 0,5]$. Результаты выполненных расчетов представлены в таблице.

Результаты статистической оценки прочности ППУ-Э

Образец	Диаметр пор, мм	Уравнения (14), где F в см^2	σ_B , МПа	z	w , %	$K_{эф}$ %	F_x , %
ППУ-Э-35-08	0,8	$\sigma_B = 0,90 + \frac{1,108}{F^{1/7,8}}$	0,197	1,7	8,0	82,7	4,5
ППУ-75	1,2	$\sigma_B = 0,82 + \frac{0,181}{F^{1/4,2}}$	0,099	1,9	5,8	86,1	2,9
ППУ-201-1	1,5	$\sigma_B = 0,38 + \frac{0,225}{F^{1/3,8}}$	0,059	1,5	11,6	76,5	6,7
ППУ-Э-25-3,2	3,8	$\sigma_B = 0,72 + \frac{0,479}{F^{1/4,4}}$	0,105	1,6	10,8	78,0	5,5

Из таблицы видно, что гетерогенность ППУ-Э, оцениваемая величиной параметра b в формуле (15), довольно большая. Коэффициент использования площади ППУ-Э напряженных элементов при разрыве находится в пределах 78–86%, а разрушенная площадь образцов перед разрывом составляет 3–7%.

Для оценки влияния масштабного фактора была рассчитана по формуле Вейбулла (таблица) для ППУ-Э-25-3,2 зависимость σ_n от толщины образца (при ширине его в рабочей части 26 мм). Кривая 1 (рис. 6) получена при обработке результатов испытаний 100 образцов с размерами лопаточек в рабочей части 26×20×50 мм. Из рис. 6 видно, что расчеты по формуле Вейбулла (кривая 1) и прямой эксперимента (кривая 3) дают противоположные результаты: при уменьшении толщины образца прочность в прямом эксперименте не только не увеличивается, но, наоборот, довольно резко снижается.

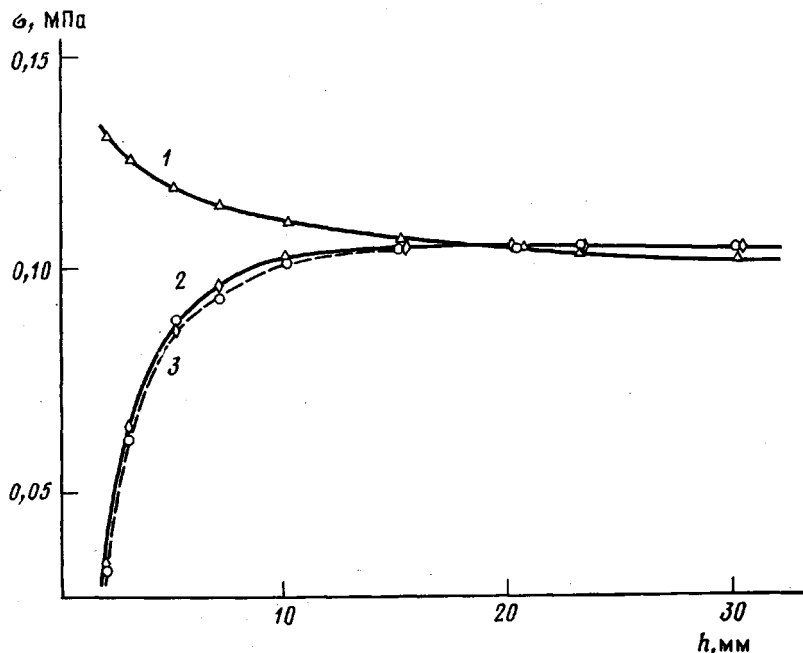


Рис. 6. Зависимость разрушающего напряжения ППУ-Э-25-3,2 при растяжении от толщины образца, рассчитанная по формуле Вейбулла (14) (1) и по предложенной формуле (25) (2), прямой эксперимент (3)

Естественно предположить, что эта аномалия обусловлена разрушением тяжей с поверхности образцов при их изготовлении (рис. 1, зоны а, в). Очевидно, что на расстоянии, превышающем длину тяжа d от поверхности среза, тяжи не могут быть разрушены при вырезке образцов. В то же время все тяжи, прилегающие к поверхности среза, окажутся разрушенными. Тогда с учетом поправки на разрушенные с поверхности образца тяжи прочность ППУ-Э можно выразить в виде

$$\sigma^* = K_n \sigma_n^* \left(1 - \alpha \frac{F_{\text{разр}}}{F} \right), \quad (21)$$

где σ^* — фактическое номинальное значение разрушающего напряжения, σ_n^* — значение прочности по Вейбуллу, рассчитанное из результатов испытаний базовых образцов сечением F^* , $K_n = 1 / \left(1 - \alpha \frac{F_{\text{разр}}}{F^*} \right)$ — коэффициент поправки к формуле Вейбулла для базового образца, α — доля разрушенных тяжей в поверхностном слое образца на глубине $< d$, $F_{\text{разр}}$ — площадь образца в сечении, занимаемая тяжами, частично разрушенными при вырезке, F — общая площадь поперечного сечения образца. Диаметр пор D приближенно связан с длиной тяжей пенопластов зависимостью [22]

$$d \cong \frac{D}{2\sqrt{2}} \quad (22)$$

Из физических соображений ясно, что $0 < \alpha < 1$. Допуская линейную зависимость степени разрушения тяжей по толщине на глубину $< d$, можно принять

$$\alpha = 0,5 \quad (23)$$

Очевидно, при толщине образца $h < 2d$ получим $\alpha > 0,5$, при $h \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 1$.

Величина $F_{\text{разр}}$ может быть выражена в виде

$$F_{\text{разр}} = Ld, \quad (24)$$

где L — длина периметра образца в сечении, причем $h \geq 2d$. Тогда, подставляя выражения (22) — (24) в формулу (21), получим выражение для фактического номинального значения прочности образцов разного сечения. В частности, для ППУ-Э-25-3,2, у которого диаметр пор оказался равным 3,8 мм, формула (21) может быть записана в виде

$$\sigma^* = \frac{1}{0,873} \left(1 - 0,5 \frac{F_{\text{разр}}}{F} \right) a(1-wz) [\Phi(z) + 0,5] \quad (25)$$

Как видно из рис. 6, результаты расчета по формуле (25) и полученные опытным путем имеют хорошее совпадение: расхождение не превышает 6%. Следовательно, данные таблицы, полученные по формуле Вейбулла, должны быть дополнены поправкой (21) на специфическое влияние ячеистой структуры.

Справедливость допущения (23) легко проверить сопоставлением рассчитанных для разных α при фиксированном h по формуле (21) и измеренных опытным путем значений прочности, например, для ППУ-Э-25-3,2 (рис. 7). Из рис. 7 видно, что расчетное значение прочности сильно зависит от величины параметра α . При этом опытное значение прочности совпадает с расчетным при

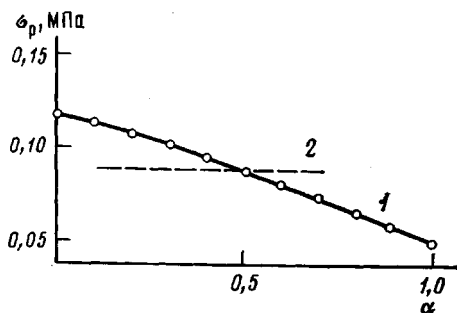


Рис. 7. Зависимость прочности ППУ-Э-25-3,2 от величины параметра α для образцов толщиной 5 мм: 1 — расчет, 2 — прямой эксперимент

$\alpha = 0,5$ и, следовательно, подтверждается выполнение равенства (23).

Полученные результаты говорят о сильном влиянии масштабного фактора образца и разрушения тяжей в поверхностном слое на результаты испытаний. Поэтому широко используемые в литературе [5, 6, 10–12] данные о сильном влиянии размера ячеек на прочность ППУ, полученные на стандартных образцах, недостаточно корректны, так как при этом не учитывается упомянутый выше эффект. По этой же причине заслуживает внимания и противоположный вывод, что размер ячеек практически не влияет на прочность пенорезины [23].

Таким образом, выполненное статистическое исследование разрушения эластичных пенополиуретанов позволило определить степень поврежденности образцов перед их разрушением, выявить законы распределения прочности ППУ, оценить влияние масштабного фактора образцов на прочность пеноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978, с. 294.
2. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978, с. 328.
3. Дементьева А. Г., Селиверстов П. И., Тараканов О. Г., Чернова Е. А. Механика полимеров, 1978, № 4, с. 658.
4. Petrow E. A., Dementjew A. G., Pokrowski L. I. Intern. Conf. Cellular and Non-Cellular Polyurethanes. Strasbourg, France, 1980. München — Wien: Karl Hauser Verlag, 1980, p. 99.
5. Hobbs S. Y. Polymer Engng Sci., 1975, v. 15, № 12, p. 854.
6. Blair E. A. ASTM, STP, 1967, № 414, p. 84.

7. Деметьев А. Г., Селиверстов П. И., Тараканов О. Г., Чернова Е. А. Тез. докл. Всес. научно-техн. конф. «Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах». Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1977, с. 150.
8. Anderson G. E. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 12, p. 3355.
9. Whittaker R. E. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 8, p. 2339.
10. Benning C. I. Plastic Foams: The Physics and Chemistry of Product Performance and Process Technology. V. 12. Structure, Properties and Application. N. Y. — L. — Sydney — Toronto: John Wiley and Sons, 1969, p. 364.
11. Meinecke E. A., Clark R. C. Mechanical Properties of Polymeric Foams. Westport: Institute of Polymer Science, University Akron: Technomic Publishing Co., Inc., 1973, p. 106.
12. Blair E. A. In: Cellular Plastics, Washington: Nat. Acad. Sci., 1967, p. 143.
13. Крючков Ф. А., Юркин Ю. И., Петров Е. А. Пласт. массы, 1978, № 8, с. 34.
14. Крючков Ф. А., Юркин Ю. И., Петров Е. А. Пласт. массы, 1978, № 9, с. 49.
15. Смирнов Н. В., Дукин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М.: Наука, 1965, с. 512.
16. Деметьев А. Г., Тараканов О. Г. Механика полимеров, 1973, № 3, с. 443.
17. Деметьев А. Г. Механика композитных материалов, 1980, № 6, с. 1103.
18. Rusch K. C. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 11, p. 2297.
19. Серенсен С. В., Зайцев Г. П. Механика полимеров, 1965, № 2, с. 93.
20. Weibull W. A Statistical Theory of the Strength of Material. Stockholm, 1959, p. 45.
21. Бокшицкий М. Н. Длительная прочность полимеров. М.: Химия, 1978, с. 310.
22. Деметьев А. Г., Тараканов О. Г. Механика полимеров, 1970, № 4, с. 594.
23. Силонова М. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1972, с. 24.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4.1.1981

STATISTICAL STUDY OF THE FRACTURE OF ELASTIC POLYURETHANE FOAMS UNDER SHORT-TERM LOADING

Dement'ev A. G., Tarakanov O. G.

Summary

On the basis of proposed model the degree of damage of samples before their fracture has been calculated and the effect of the scale factor on the strength of elastic plastic foams has been evaluated taking into account the influence of cell structure and heterogeneity index. The technique of the determination of distribution spectra of critical load of structural elements of elastic plastic foams under compression is suggested.