

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСАДКИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Василевич Ю.В., Неумержицкая Е.Ю., Василевич А.В.

Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

Одним из важнейших направлений современных исследований является моделирование отверждения изделий при заданных технологических высоких температурах, изготавливаемых из композитов. Широко наблюдаемым на практике остаточным эффектом является искажение формы конструкции, обусловленным процессами, сопровождающими отверждение связующего: его химической усадкой во время полимеризации и температурной усадкой при охлаждении до комнатной температуры.

Отверждение связующего начинается с момента его приготовления и заканчивается в готовом изделии. Именно на этой стадии фиксируется форма изделия и создается конечная структура композиционного материала. Процесс отверждения связующего с образованием сетчатого полимера сопровождается переходом связующего из вязкой жидкости в твердое тело. В процессе отверждения при постоянной температуре вязкость связующего на начальной стадии или жесткость его на конечной стадии могут резко возрасти не только в результате гелеобразования, но и при застекловывании связующего вследствие увеличения молекулярного веса, образования новых химических и физических связей или увеличения плотности сетки. Физическое состояние полимера на любой стадии его образования и, следовательно, гибкость его цепей определяются соотношением между температурой стеклования полимера и температурой отверждения. Если температура отверждения становится ниже температуры стеклования связующего, достигшего определенной стадии отверждения, то дальнейший процесс отверждения при этой температуре практически прекращается.

К числу важнейших характеристик процесса отверждения относятся также объемная усадка и количество выделяющихся низкомолекулярных веществ (летучих). Объемная усадка при отверждении обусловлена увеличением плотности связующего в процессе отверждения в результате возникновения большого числа новых химических связей, и ее следует отличать от температурной усадки, связанной с охлаждением. Объемная усадка снижается с увеличением молекулярного веса олигомеров и уменьшением числа функциональных групп в них.

В то время как армирующие волокна сохраняют свои свойства в процессе отверждения, изначально жидкое связующее в результате проходящей полимеризации последовательно сменяет несколько состояний. Его первая значительная трансформация — это гелирование: полимер превращается из жидкого в высокоэластичный твердый материал, проявляющий вязкоупругие свойства и

способный нести малые нагрузки. Второе изменение свойств полимера, связанное с переходом в стеклообразное состояние.

Усадка связующего является следствием образования трехмерной структуры полимера в процессе его отверждения, когда при химическом взаимодействии изменяются расстояния между молекулами мономера и других компонентов связующего. Усадка оценивается относительным изменением размеров изделия после намотки и после его отверждения на технологической оправке. Наличие армирующего наполнителя в композиции препятствует свободной усадке связующего, приводит к образованию внутренних напряжений, наиболее существенных на границе раздела фаз. Введение в состав связующего пластификаторов и мелкодисперсных наполнителей снижает отрицательное воздействие усадки, но не устраняет её полностью. Следует отметить, что ориентация волокнистого наполнителя может оказать существенное влияние на характер усадки в готовых изделиях.

Максимальные внутренние напряжения возникают в стеклопластиках в направлении, перпендикулярном направлению волокон; вдоль волокон они весьма малы или даже не обнаруживаются вовсе. Однако, усадка в свободном виде будет одинакова во всех направлениях. Наличие препятствий позволяет уменьшить усадку в одних направлениях и увеличить её размер в других. Такое обстоятельство позволяет управлять остаточными напряжениями, уменьшая или увеличивая их. Кроме того, снижение уровня остаточных напряжений в намотанных стеклопластиках можно достигнуть путем рационального выбора связующего (с хорошими деформационными и адгезионно-когезионными свойствами), а также уменьшения интенсивности теплового воздействия и повышения однородности, температурных полей при нагреве и (особенно) при охлаждении в процессе термообработки.

Существенно различен характер внутренних напряжений в полимерной матрице и волокнистом наполнителе. В связующем внутренние напряжения обычно растягивающие. В стекловолокне они на порядок больше по величине, а по знаку зависят от расположения слоя стенки и жесткости оправки. При этом существенную роль играет соотношение коэффициентов термического расширения материала технологической оправки и стеклопластика. Выбор оптимального режима отверждения является основным способом снижения остаточных напряжений в композиционном материале.

Наряду с технологической различают эксплуатационную усадку, характеризующуюся относительным изменением размеров изделия в процессе эксплуатации по сравнению с первоначальным. Эксплуатационная усадка может быть связана с процессами водопоглощения, старения и т. д.

Внутренние напряжения в наполненных армированных полимерных материалах, возникающие вследствие химической усадки связующего в ходе отверждения и разности коэффициентов термического расширения компонентов композита, являются важной характеристикой материалов, определяющей их технологические и эксплуатационные свойства. Однако прямые экспериментальные исследования внутренних напряжений в композитах, обусловленных

усадкой полимерной матрицы при отверждении, практически отсутствуют. Это связано как с трудностями определения вклада этих напряжений в общий уровень регистрируемых в эксперименте технологических напряжений, так и с ограничениями, присущими используемым в настоящее время методам их оценки. Отсюда многие важные закономерности формирования усадочных напряжений в композитах и, в частности, влияние концентрации наполнителя, формы и размеров наполнителя, характера адгезионного взаимодействия наполнителя с матрицей до сих пор остаются мало изученными.

Расчет остаточных напряжений требует знания всего процесса изменения плотности связующего во времени, так как напряжения, возникшие на ранних стадиях отверждения, успевают отрелаксировать. Между тем, опубликованные данные относятся лишь к конечным значениям усадки и зачастую противоречивы. Наряду со значениями 1,5-2,5% имеются указания, что усадка эпоксидных связующих может достигать 10% и даже более. Поскольку эти данные обычно приводятся без сведений о режиме отверждения и о состоянии, относительно которого вычисляется изменение объема, то их использование в расчетах не представляется возможным. Структурные напряжения от термической усадки определяются в основном различием коэффициентов теплового расширения наполнителя и связующего и обычно рассчитываются для постоянных значений тепловых и упругих характеристик компонентов в интервале изменения температуры.

Поскольку коэффициент теплового расширения связующего меняется в процессе отверждения, а измерение этого коэффициента неизбежно сопровождается отверждением, то разделение на химическую и термическую составляющие носит условный характер. Если под коэффициентом химической усадки понимать относительное уменьшение объема в конце процесса отверждения, то этот коэффициент составляет около 3. Так как минимальная плотность для эпоксидных связующих достигается при $T \approx 80^\circ\text{C}$, то этот коэффициент включает в себя также чисто термическое расширение при переходе от одного режима к другому. Чтобы исключить влияние термического расширения, необходимо сравнивать плотность до отверждения и после отверждения при одинаковой температуре.

Изучение кинетики полимеризации проводится при разработке каждого нового полимерного материала. При этом используются как физико-химические методы (инфракрасная спектроскопия, химический анализ, анализ растворимости), так и механические методы (вискозиметрия и пластометрия). Цель этих исследований – выбрать оптимальный режим полимеризации и оценить время, необходимое для окончания процесса. Как на стадии изготовления композита, так и на стадии его эксплуатации, в силу термоупругой несовместимости исходных компонентов, а также особенностей технологии возникают трещины, раковины, расслоения и другие дефекты, инициирующие процессы зарождения и распространения трещин, что приводит к разрушению материала. Поэтому при создании композита требования к упругопрочностным свойствам его исходных компонентов должны быть сформулированы с учетом трещиностойко-

сти материала в зависимости от технологии его производства и действия эксплуатационных факторов.

В большинстве случаев при создании и расчете армированных композиционных материалов преобладают или полуэмпирические методы, или классические методы теории упругости, абстрагирующиеся от неизбежного наличия в композите различных дефектов типа трещин, расслоений, пузырей, что, естественно, не позволяет в полной мере реализовать упруго-прочностные свойства исходных компонентов. Таким образом, проблема расчета и создания, монолитных трещиностойких армированных композитов, безусловно, актуальна и далека до полного завершения.

УДК 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕЛ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В УСЛОВИЯХ РАДИАЦИОННОГО РАСПУХАНИЯ И ПОЛЗУЧЕСТИ

Веремейчик А.И., Хвисевич В.М.

Брестский государственный технический университет
Брест, Республика Беларусь

Рассмотрим бесконечно длинный однородный круговой цилиндр с равномерным тепловыделением по сечению, который подвергается воздействию равномерного давления P со стороны внешней поверхности и находится в условиях радиационного набухания суммарным флюенсом быстрых нейтронов $\Phi = \varphi t$ ($\bar{E} > 0,1 \text{ МэВ}$) с учетом тепловой и радиационной ползучести. Температура T_s на внешней поверхности считается известной на основании решения задачи теплообмена с окружающей средой. Исследуем напряженно-деформированное состояние (НДС) цилиндра при комплексном нагружении. Дифференциальное уравнение равновесия имеет вид [1]:

$$\sigma_r - \sigma_\theta + r \frac{d\sigma_r}{dr} = 0, \quad (1)$$

где σ_r , σ_θ – радиальные и тангенциальные напряжения; r – текущий радиус.

Граничные условия принимаются в виде:

при $r=0$: $u_r = 0$; при $r=R$: $\sigma_r = -P$; где R – наружный радиус.

В соответствии с принципом Сен-Венана, на торцах длинного цилиндра граничные условия не рассматриваются, т.к. производится анализ сечений, достаточно удаленных от торцов. Считаем, что поток быстрых нейтронов происходит по нормали к поверхности цилиндра.

Эмпирическая функция радиационного набухания принимается согласно [1]:

$$S(T(r), \varphi t) = 4,9 \cdot 10^{-51} \cdot (\varphi t)^{1,71} \cdot 10^{\frac{15490}{T} - \frac{5,98 \cdot 10^6}{T^2}}, \quad (2)$$

где t – время, T – стационарное неоднородное температурное поле, являю-