

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСАДКИ СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧКАХ ИЗ КОМПОЗИТА

д.ф.-м.н. **Василевич Ю.В.**, к.т.н. **Горелый К.А.**, **Сахоненко С.В.**, **Иванов С.Н.**

Белорусский национальный технический университет, Минск

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 [1-3]. 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 осадочных напряжений в композитах и, в частности, влияние концентрации наполнителя, формы и размеров наполнителя, характера адгезионного взаимодействия наполнителя с матрицей до сих пор остаются не изученными. Кроме того, термоупругие внутренние напряжения в композитах существенно превышают напряжения, вызванные химической усадкой, поэтому роль последних в нарушении технологической монолитности изделий из композитов, как правило, недооценивается [4].

Различают два типа остаточных напряжений. Первый тип это напряжения, характерный масштаб изменения которых имеет порядок диаметра волокна. Эти напряжения условно называют микроскопическими (структурными). Существенно, что микроскопические остаточные напряжения почти полностью сохраняются, если из конструкции вырезается плоский или квазиплоский образец. Поэтому механические испытания дают характеристики прочности, включающие эффект микроскопических остаточных напряжений. Как показано в [5], микроскопические трещины, образующиеся за счет этих напряжений, уменьшают сопротивление композитов межслойному отрыву и сдвигу, снижая тем самым несущую способность конструкций из композитов. Другой тип остаточных напряжений это макроскопические напряжения, масштаб изменения которых имеет порядок характерного размера конструкции. Теория возникновения макроскопических напряжений в телах вращения была предложена в [6, 7].

Роль химической усадки в образовании остаточных напряжений менее изучен. Некоторые данные, полученные при помощи тензодатчиков, вклеенных в намоточные изделия, опубликованы в [8]. 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% (см., например, [8]) 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 [9].

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 (т.е. перед началом охлаждения), то этот коэффициент составляет около 3% [10]. 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. При этом объемный коэффициент химической усадки оказывается равным приблизительно 6% и более [10].

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. Некоторые данные, относящиеся к эпоксидным смолам, даны в книге [11]. Полный анализ кинетики отверждения весьма трудоемок и с точки зрения химической технологии не является необходимым. Между тем, для расчета остаточных напряжений, возникающих в композитных материалах на основе эпоксидных связующих [6], необходимо иметь данные об изменении ряда механических и теплофизических характеристик связующих во времени.

Пусть изготовление изделия в форме тела вращения начинается с того, что наполнитель в виде ленты или ткани, пропитанный жидким связующим, наматывается с натяжением на оправку. Пропитка ткани может быть осуществлена предварительно или в процессе намотки. Если пропитка ткани осуществляется в процессе намотки, то одновременно с намоткой следует рассматривать процесс фильтрации связующего через наполнитель. При условии предварительной пропитки ткани обогрев ее осуществляется только через обогревающий ролик. Это недостаточно, чтобы связующее проявляло массовую миграцию по толщине полуфабриката. Процесс фильтрации следует рассматривать после окончания намотки при разогреве, когда полимерные смолы приобретают свойство текучести.

Полагаем, что материал полуфабриката состоит из двух фаз – нелинейно-упругого цилиндрически анизотропного наполнителя и связующего, способного фильтроваться в жидком состоянии через наполнитель. Кроме того, принимаются следующие допущения:

- 1) наполнитель и оправка предварительно нагреты до одной и той же температуры, неизменной до конца намотки и не влияющей на приобретение связующим свойства текучести;
- 2) рассматривается плоская осесимметричная задача;
- 3) изменение объема среды за счет сжимаемости связующего пренебрежимо мало по сравнению с изменением объема за счет его фильтрации через наполнитель;
- 4) изменение объема среды за счет сжатия материала наполнителя пренебрежимо мало по сравнению с изменением объема за счет более плотной упаковки его каркаса;
- 5) оправка непроницаема для связующего;
- 6) жесткость оправки существенно превышает жесткость полуфабриката.

Намотка - основной метод создания ответственных элементов конструкций в виде тел вращения из волокнистых композитов с полимерной матрицей. Полуфабрикат - это

используемые для намотки послойно, с заданным усилием натяжения N_0 пропитанные нити, жгуты, ленты, полотнища ткани. Изменяя угол укладки нити или ленты φ_0 , можно управлять схемой армирования как внутри слоя, так и по толщине пакета. Натяжение волокон создает необходимое межвитковое давление q , во многом определяющее монолитность изделия, и способствует более полному использованию прочности и жесткости армирующих волокон. Если контактное давление оказывается недостаточным для уплотнения материала, необходимо проводить дополнительное уплотнение путем обжатия наружных слоев полуфабриката, например, путем введения дополнительных технологических слоев.

На протяжении всей технологической истории процесса происходит существенное изменение физико-механических свойств композита. И если свойства в направлении армирования волокон остаются линейными и практически неизменными, то податливость в поперечном направлении существенно нелинейна на стадиях намотки, разогрева, отверждения, готового изделия и может меняться на три порядка. Применение к такому материалу единой реологической модели практически исключено. Инженерный метод решения заключался в том, что для каждого этапа механическое поведение описывается своим законом.

Рассмотрим влияние процесса отверждения эпоксидного связующего на остаточные напряжения в намоточных изделиях. Примем следующие гипотезы.

1. Химическая усадка завершается на стадии пластического состояния связующего [6].
2. Для эпоксидных связующих химическая и термическая усадки связующего заканчиваются одновременно при температуре 160°C .
3. Во время полимеризации происходит незначительная фильтрация связующего, которая практически не влияет на изменение напряженного состояния в препреге.

Поставленную задачу будем решать с помощью уравнений, которые получены из условий равновесия и совместности деформаций наполнителя и связующего [12, 13].

В результате с учетом принятых гипотез имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= m\varepsilon_{rc} + (1 - m)\varepsilon_{rH}, \\ \sigma_{rH} &= \sigma_r, \quad \sigma_\theta = (1 - m)\sigma_{\theta H}, \\ \varepsilon_{rc} &= \varepsilon_c, \quad \varepsilon_{\theta c} = \varepsilon_c. \end{aligned} \quad (1)$$

В этих формулах ε_r – усредненная деформация препрега в радиальном направлении; σ_r и σ_θ – усредненные напряжения в радиальном и кольцевом направлениях соответственно; ε_{rc} и ε_{rH} – деформации связующего и наполнителя в радиальном направлении; $\varepsilon_{\theta c}$ – деформация связующего в осевом направлении; ε_c – суммарная химическая и термическая деформация связующего; σ_{rH} и $\sigma_{\theta H}$ – напряжения в наполнителе в радиальном и кольцевом направлениях; m – относительное содержание связующего в препреге.

Предполагается, что материал наполнителя (нити) является изотропным и подчиняется закону Гука

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rH} &= \frac{1}{E_H}(\sigma_{rH} - \nu\sigma_{\theta H}) + \varepsilon_{tH}, \\ \varepsilon_{\theta H} &= \frac{1}{E_H}(\sigma_{\theta H} - \nu\sigma_{rH}) + \varepsilon_{tH}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь E_H и ν – модуль упругости и коэффициент Пуассона наполнителя; ε_{tH} – термическое расширение наполнителя.

Связь между усредненными напряжениями и деформациями имеет вид, характерный для ортотропного тела [13, 14].

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\theta} &= \frac{\sigma_{\theta}}{E_{\theta}} - \nu \frac{\sigma_r}{E_r}, \\ \varepsilon_r &= \frac{\sigma_r}{E_r} - \nu \frac{\sigma_{\theta}}{E_{\theta}}.\end{aligned}\quad (3)$$

К уравнениям (1) – (3) следует добавить уравнение равновесия [12]

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{1}{r}(\sigma_r - \sigma_{\theta}) = 0. \quad (4)$$

Совместное решение системы уравнений (1) – (4) приводит к следующим зависимостям

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + k_1 \frac{\sigma_r}{r} &= \frac{k_2}{r}, \\ \sigma_{\theta} &= \frac{A}{B} \sigma_r + k_2,\end{aligned}\quad (5)$$

где

$$\begin{aligned}k_1 &= 1 - \frac{A}{B}, \quad k_2 = -\frac{\varepsilon_1}{B}, \quad \varepsilon_1 = m\varepsilon_c + (1-m)\varepsilon_{tH}, \\ A &= \frac{1}{E_r} - \frac{(1-m)}{E_H}, \quad B = \nu \left(\frac{1}{E_{\theta}} - \frac{1}{E_H} \right).\end{aligned}$$

Решение дифференциального уравнения (5) имеет вид

$$\sigma_r = c r^{-k_1} + \frac{k_2}{k_1}.$$

Постоянную c определим из условия

$$\sigma_r|_{r=b} = \sigma_0,$$

где b – наружный радиус цилиндрической оболочки; σ_0 – давление оснастки на наружную поверхность оболочки.

В результате найдем

$$\begin{aligned}c &= \left[\frac{k_2}{k_1} - \sigma_0 \right] b^{k_1}, \\ \sigma_r &= \left[\frac{k_2}{k_1} - \sigma_0 \right] \left(\frac{b}{r} \right)^{k_1} + \frac{k_2}{k_1}, \\ \sigma_{\theta} &= \frac{A}{B} \left[\frac{k_2}{k_1} - \sigma_0 \right] \left(\frac{b}{r} \right)^{k_1} + \frac{A k_2}{B k_1} + k_2.\end{aligned}\quad (6)$$

Полученные уравнения (6) решают поставленную задачу о влиянии полимеризации на изменение напряженного состояния в цилиндрической оболочке.

Необходимо обратить внимание на то, что в формулах (6) в качестве параметров присутствуют модули упругости E_{θ} , E_H и E_r .

Усредненный модуль упругости E_{θ} можно определить через модуль упругости наполнителя E_H по формуле [13]

$$E_{\theta} = (1-m)E_H.$$

В отношении модуля упругости E_r необходимо проводить специальные экспериментальные исследования. Методика проведения таких исследований может быть представлена следующим образом. Воспользуемся зависимостью для радиальных перемещений, существенно анизотропной оболочки ($E_{\theta} \gg E_r$), предложенной в [14]

$$\Delta u_r = - \frac{T_0 \left(\frac{b}{a}\right)^\beta (r^{2\beta} - a^{2\beta})}{E_r \beta \left[\left(\frac{b}{a}\right)^{2\beta} + 1 \right] r^\beta a^\beta}, \quad (7)$$

где a и b – внутренний и наружный радиусы оболочки;

$$\beta = \sqrt{\frac{E_\theta}{E_r}}.$$

T_0 – натяжение обрамляющей ленты, рассчитанное на единицу ширины.

Полагая в (7) $r = b$, заменим это соотношение в виде

$$\beta = E_\theta \Delta u_r \frac{\left(\frac{b}{a}\right)^{2\beta} + 1}{\left(\frac{b}{a}\right)^{2\beta} - 1}. \quad (8)$$

Уравнение (8) следует использовать для нахождения параметра β , если путем экспериментальных исследований будут определены величины E_θ , T_0 и Δu_r .

Решение удобно проводить итерационным методом Зейделя. Для этого (8) представим в виде

$$\beta_{i+1} = - \frac{E_\theta \Delta u_r}{T_0} \cdot \frac{\left(\frac{b}{a}\right)^{2\beta} + 1}{\left(\frac{b}{a}\right)^{2\beta} - 1}.$$

Начальная точка такого процесса вычисляется по формуле

$$\beta_0 = - \frac{E_\theta \Delta u_r}{T_0}.$$

При достаточно высоких значениях степени наполнителя (порядка 70 %) усадка связующего, находящегося в пространстве между частицами наполнителя, приводит к частичной потере контакта наполнителя с полимерной матрицей. Это подтверждается прямыми наблюдениями пустот как на границе полимерная матрица-наполнитель, так и в полимере между частицами наполнителя [15]. Наличие пустот свидетельствует о том, что усадочные напряжения, развивающиеся в композите при отверждении, хотя и относительно малы, но сравнимы с низкой адгезионной, а, возможно, и когезионной прочностью формирующегося материала. Однако, когда развиваются сжимающие усилия в наполнителе, то усадочные напряжения в полимере по этой причине тоже уменьшаются. Таким образом, усадочные напряжения в наполнителе способствуют повышению качества изготавливаемых изделий. С другой стороны, сжимающие усилия в наполнителе могут существенно увеличить остаточные напряжения в готовом изделии. Расчет напряжений, возникших в результате полимеризации, может быть проведен с учетом зависимостей (6) и это позволяет оценить их с адгезионной прочностью, и учесть влияние на остаточные напряжения.

Предложенный метод расчета напряжений применительно к препрегам дает возможность правильно оценить порядок радиальных и кольцевых напряжений в стеклопластике, которые возникают при усадке связующего в результате полимеризации. Полученные расчетные формулы позволяют учитывать влияние на напряженное состояние таких факторов как химической усадки связующего, так и термического расширения компонентов композита.

РЕЗЮМЕ

Рассматривается технологический процесс изготовления цилиндрических оболочек из композиционных материалов. Этот процесс разбит на этапы: намотка, разогрев, полимеризация, охлаждение, и снятие с оправки. Исследовано влияние процесса отверждения эпоксидного связующего на остаточные напряжения в намоточных изделиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг, Б. А. Проблемы технологической монолитности изделий из композиционных материалов / Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 3. С. 298-304.
2. Благоннадежин, В. Л. Технологические задачи механики конструкций из композитных материалов / В.Л. Благоннадежин, А.Н. Воронцов // Механика материалов. 1987. № 5. С. 859-877.
3. Томашевский, В. Т. О задачах механики в технологии композитных материалов / В.Т. Томашевский // Механика композит. материалов. 1982. № 3. С. 486-503.
4. Болотин, В. В. Влияние технологических факторов на механическую надежность конструкций из композитов / В.В. Болотин // Механика полимеров. 1972. № 3. С. 529-540.
5. Браутман, Л. Армированные волокнами пластики. В кн.: Современные композиционные материалы. / Л. Браутман. – М. 1970. С. 414-505.
6. Болотин, В.В. Расчет остаточных напряжений и деформаций в намоточных изделиях из армированных пластиков / В.В. Болотин, К.С. Болотина // Механика полимеров. 1969. № 1. С.137-139.
7. Болотин, В. В. Термоупругая задача для кругового цилиндра из армированного слоистого материала / В.В. Болотин, К.С. Болотина // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 136 -41.
8. Варушкин, Е.М. Исследование температурных остаточных напряжений и деформаций в толстостенных намоточных изделиях из армированных пластиков / Е.М. Варушкин // Механика полимеров. 1971. № 6. С.1040-1046.
9. Молодцов, Г.А. Структурные остаточные напряжения в ориентированных стеклопластиках / Г.А. Молодцов // Механика полимеров. 1968. № 6. С. 1051-1058.
10. Болотин, В.В. Об усадке эпоксидных связующих в процессе отверждения / В.В. Болотин, К.С. Болотина // Механика полимеров. 1972. № 1. С. 178-181.
11. Благонравов, А.А. Лаковые эпоксидные смолы / А.А. Благонравов, А.И. Непомнящий. Изд-во «Химия». 1970.
12. Лехницкий, С.Г. Теория упругости анизотропного тела / С.Г. Лехницкий. М. 1950. С.483.
13. Прочность, устойчивость, колебания. Справочник в трех томах. Том 2. Под ред. И.А.Биргера. Изд. «Машиностроение». М. 1968. С.215-225.
14. Лехницкий, С.Г. Обобщение задачи о плоской деформации на случай упругого тела с произвольной анизотропией / С.Г. Лехницкий. // Уч.зап.Саратовск.гос.ун-та. Сер.физ.-мат.наук. Т.1. Вып.2. 1938. С.154-157.
15. Сиратовский, С.Л. Усадочные напряжения в полимерных дисперсионно-армированных материалах / С.Л. Сиратовский, Э.А. Джавадян, Б.А. Розенберг // Механика композиционных материалов. 1980. №5. С.799-803.

SUMMARY

We consider the process of manufacturing the cylindrical shells made of composite materials. This process is divided into stages: winding, heating, curing, cooling and removal from the mandrel. The influence of the curing process of the epoxy binder for residual voltage winding products has been obtained.

E-mail: vasilevich@bsu.by

Поступила в редакцию 10.10.2015