

УДК 541.64:539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСАДОЧНОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ КВАЗИЗОХОРИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ¹

© 1997 г. В. Н. Коротков

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 09.04.96 г.
Принята в печать 18.09.96 г.

Предложена модель образования усадочных дефектов в процессе квазизохорического отверждения в высокоэластическом состоянии. Рассмотрен известный механизм разрушения под действием всестороннего растяжения путем раздутия и разрыва сферических пор. В качестве критерия разрушения использовано соотношение, предложенное Джентом, для описания условий образования внутренних разрывов в сетчатых эластомерах. На примере отверждения эпоксидной системы внутри жесткой цилиндрической оболочки проведено исследование влияния свободной поверхности на степень реализации изохорических условий и образование усадочных дефектов типа пор и трещин. Результаты расчетов показали хорошее соответствие теории с имеющимися экспериментальными данными для различных эпоксидных смол при исследовании образцов различной длины. Развивающийся подход может быть применен для оценки возможности дефектообразования в процессе отверждения изделий различной геометрической формы в стесненных условиях.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время стала понятной кардинальная разница в протекании механических явлений при отверждении в трехмерно-стесненных условиях по сравнению с одно- и двумерно-стесненными условиями (мерность стеснения определяется ограничениями на усадку в трех или двух направлениях пространства) [1, 2]. Одним из наиболее ярких проявлений специфических особенностей отверждения в трехмерно-стесненных условиях является усадочное дефектообразование при изотермическом отверждении, не имеющее места в двух других случаях. Дефектообразование можно наблюдать визуально *in situ* в процессе отверждения, используя в качестве жесткой оболочки, препятствующей свободной усадке отверждаемой системы, длинные стеклянные трубы [3, 4]. Различие механических явлений наиболее отчетливо проявляется, когда отверждение протекает в высокоэластическом состоянии. Оно вызывается колоссальной разницей (в четыре десятичных порядка) между объемным и сдвиговым модулями, определяющими, по существу, уровень напряженного состояния при различных условиях отверждения.

Сетчатые полимеры в процессе изотермического отверждения претерпевают в общем случае два релаксационных перехода – гелеобразование и стеклование. Это приводит к тому, что система проходит в процессе отверждения в зависимости от температуры через различные релаксационные состояния: жидкую золь, высокоэластическое состояние, сплошное и несплошное стекло [5]. Естественно, что усадочное дефектообразование и типы образующихся дефектов существенно зависят от релаксационного состояния системы [3, 4]. В настоящей работе проведено моделирование усадочного дефектообразования после гель-точки в высокоэластическом состоянии в ходе изотермического отверждения.

Развитие усадочных напряжений не зависит от формы оболочки, внутри которой происходит отверждение, лишь для идеального случая истинно изохорического (при постоянном объеме) отверждения. В этом случае дефекты возникают уже на начальной стадии отверждения, когда система представляет собой вязкую жидкость (золь). На практике отверждение адгезионных соединений или композиционных материалов происходит квазизохорически, т.е. условия, близкие к изохорическим, возникают лишь на определенной стадии отверждения, после перехода отверждаемой системы в твердое, в частности в высокоэластическое состояние. В данном случае геометрия ог-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09235) и Международного научно-технического центра (грант 358-96).

раничивающей оболочки оказывает существенное влияние на развитие напряженного состояния [6, 7]. При разработке математической модели процесса усадочного дефектообразования будем иметь в виду применяемую при экспериментальных исследованиях модель длинной трубы со свободными торцами, внутри которой находится отверждаемая система. Для этой модели имеются многочисленные экспериментальные данные, а простая форма образца позволяет избежать усложнений при расчете напряженного состояния.

Кратко опишем основные экспериментальные закономерности процесса усадочного дефектообразования в квазизохорических условиях в высокоэластическом состоянии. Во всех исследованных сетчатых эпоксидных системах в процессе отверждения в высокоэластическом состоянии визуально наблюдали образование усадочных дефектов. В длинных трубках первый дефект возникал вскоре после точки гелеобразования вблизи середины трубы, затем дефекты возникали и в других местах образца [2]. Дефекты при появлении близки по форме к сферической поре. Вскоре после того, как удавалось заметить появление дефекта, он быстро увеличивался в размере и превращался в дискообразную трещину, перекрывая все сечение трубы [3]. Практически все дефекты возникали внутри отверждаемого материала, а не на внутренней поверхности трубы. В коротких трубках (с относительной длиной порядка десяти диаметров) происходит резкое увеличение времени появления первого дефекта с уменьшением относительной длины трубы. Для каждой системы существует минимальная относительная длина трубы, в которой еще образуется усадочный дефект, а в трубках меньшей длины дефекты вообще не образуются [2]. Среднее расстояние между внутренними дефектами близко к расстоянию от крайних дефектов до свободной поверхности отверждющейся системы у торцов трубы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности модели

При теоретическом описании механического поведения отверждаящихся систем, находящихся в высокоэластическом состоянии, приходится в той или иной мере пренебрегать целым набором существенных явлений. Это, например, вязкоупругая релаксация, зависимость механических свойств от степени отверждения, нелинейность при больших деформациях.

В дальнейшем будем считать, что отвержение имеет место при достаточно высокой температуре, и характерные времена релаксации существенно меньше характерного времени реакции. Кроме того, как будет видно из дальнейшего, де-

фектообразование преимущественно имеет место в области, где реализуется состояние всестороннего растяжения, а величина объемной релаксации в полимерах невелика [8, 9]. Поэтому релаксацию можно в первом приближении не учитывать и использовать равновесные значения модулей.

Изменение механических характеристик материала в процессе отверждения вследствие увеличения густоты сшивки может быть очень большим. Такова, например, ситуация с равновесным модулем сдвига, который меняется от нулевого значения в гель-точке до величины в несколько мегапаскалей при полном отверждении. В этом случае необходимо использовать соотношения инкрементальной упругости (гипоупругости) [10, 11], связывающие не сами величины деформаций и напряжений, а их приращения. С модулем всестороннего растяжения ситуация гораздо проще. Объемный модуль, в отличие от сдвигового, является удивительно консервативной величиной и даже при стекловании меняется не более чем в 3 раза [12]. В пределах высокоэластического состояния он может считаться постоянным по ходу отверждения.

В силу того, что при всестороннем растяжении, даже предельные деформации малы [13], в рассматриваемой задаче при расчете напряженного состояния можно ограничиться линейными определяющими соотношениями.

Таким образом, в дальнейшем будут использованы определяющие соотношения для линейного гипоупругого тела с постоянным объемным модулем.

Дефектообразование в длинной трубке

Рассмотрим сначала изменение в процессе отверждения после гель-точки соотношения между усадочными напряжениями и величиной разрывного напряжения. В данном разделе речь будет идти об образцах такой геометрии, когда напряжениями в жидкости (т.е. до точки геля) можно пренебречь, а также не учитывать влияние свободных концов на напряженное состояние в средней части трубы, когда материал находится в высокоэластическом состоянии. В этом случае напряженное состояние на достаточном удалении от концов трубы является гидростатическим. Таким образом, в начальном состоянии (в момент гелеобразования) напряжения в материале отсутствуют

$$s(t_{gel}) = 0, \quad (1)$$

где $s = (\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z)/3$ – гидростатическое (шаровое) напряжение; $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ – главные напряжения в цилиндрической системе координат; t – время.

Пренебрегая вкладом неупругой объемной деформации, запишем полную объемную деформацию в виде суммы упругой ϵ_e и усадочной ϵ_c составляющих

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_c \quad (2)$$

Объемная усадка зависит линейно от степени отверждения [14, 15]. Поскольку в качестве начального состояния выбрана точка гелеобразования, справедливо соотношение

$$\epsilon_c = \tilde{\epsilon}_c (\alpha - \alpha_{gel}) \quad (3)$$

Здесь α – степень отверждения, $\tilde{\epsilon}_c$ – величина объемной усадки при полном отверждении.

Для связи шаровой составляющей тензора напряжений s с объемной упругой деформацией используем соотношение линейной упругости

$$s = K\epsilon_e \quad (4)$$

(K – модуль всестороннего растяжения).

На достаточном удалении от свободных концов трубы после гель-точки имеют место изохорические условия

$$\epsilon = 0 \quad (5)$$

Из уравнений (1)–(5) следует соотношение, описывающее напряженное состояние, возникающее в результате химической усадки

$$s = -K\tilde{\epsilon}_c (\alpha - \alpha_{gel}) \quad (6)$$

Разрушение материала, находящегося в высокоэластическом состоянии, при всестороннем растяжении происходит путем раздутия и разрыва сферических пор, причем всегда внутри материала. Последнее является редким исключением для различных типов испытаний [13]. Как было экспериментально установлено для резин еще в работе [16] и неоднократно подтверждено впоследствии [17], для материала в высокоэластическом состоянии, с приемлемой точностью выполняется следующий простой критерий роста пор при всестороннем растяжении

$$s^* = 2.5G, \quad (7)$$

где s^* – критическое напряжение, при приближении к которому происходит неограниченное раздутие и последующий разрыв поры внутри материала, G – равновесный модуль сдвига. Критерий (7) следует также из нелинейной теории упругости для материала с упругим потенциалом W классической теории высокомодульности [16]

$$W = C_1(I_1 - 3)$$

(C_1 – константа, I_1 – первый инвариант тензора конечных деформаций).

Заметим, что вблизи поры, находящейся в поле всестороннего растяжения, напряженное состояние далеко от гидростатического, а на поверхности поры существует равномерное биаксиальное растяжение. В связи с этим при выводе уравнения (7) использовали соотношения нелинейной теории упругости. Считая пору малой до момента разрыва и перехода ее в трещину, можно не учитывать влияния нелинейного поведения материала вокруг поры на среднее напряженное состояние в образце.

Для отверждаемого материала вблизи гель-точки равновесный модуль сдвига стремится к нулю, что приводит к необходимости рассмотрения наряду с упругой энергией еще и поверхностной энергии поры. В этом случае критерий роста поры может быть записан в следующем виде [18]:

$$s^* = 2.5G + \frac{2\gamma}{Gr^*}, \quad (8)$$

где γ – поверхностное натяжение, r^* – радиус поры в момент разрыва ее поверхностного слоя и перехода в трещину. Последняя величина, однако, зависит не только от механических свойств полимера, но и от начального распределения зародышей дефектов (пузырьков газа, неоднородностей структуры и т.д.), и потому не поддается определению. Тем не менее, как будет видно из дальнейшего, эта величина оказывает влияние на результаты расчетов лишь непосредственно около гель-точки, когда упругая энергия деформирования мала.

Модуль сдвига претерпевает колоссальные изменения в процессе отверждения. В работах [19, 20] была предложена теория, описывающая изменение вязкоупругих свойств материала вблизи гель-точки на основании модели переколяции. Согласно полученным результатам, изменение модуля сдвига при отверждении можно описать уравнением

$$G \sim \left(\left(\frac{\alpha}{\alpha_{gel}} \right)^2 - 1 \right)^\lambda \quad (9)$$

($\lambda \approx 8/3$). Экспериментальные исследования [21], проведенные на эпоксидной системе с использованием трех различных методик, показали, что этот результат хорошо описывает весь диапазон изменения равновесного модуля сдвига от гель-точки до полного отверждения.

Будем использовать уравнение (9) в виде

$$G = G^\infty \left(\frac{\alpha_{gel}^2}{1 - \alpha_{gel}^2} \right)^\lambda \left(\left(\frac{\alpha}{\alpha_{gel}} \right)^2 - 1 \right)^\lambda \quad (10)$$

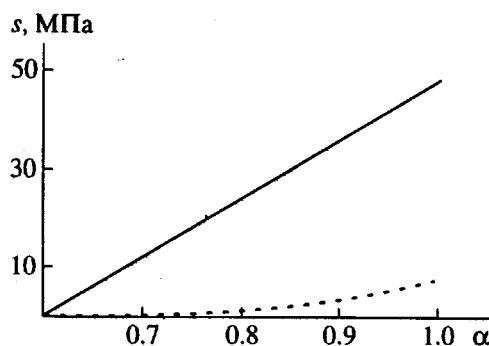


Рис. 1. Изменение усадочных напряжений (сплошная линия) и прочности (штриховая) по ходу отверждения в длинной трубке.

Здесь G^∞ – равновесный модуль сдвига при полном отверждении.

Для расчетов примем следующие значения параметров отверждаемой системы, характерные для эпоксидных смол: $K = 1.5$ ГПа [1], $\lambda = 8/3$, $G^\infty = 3$ МПа [21], $\varepsilon_c^\infty = -8\%$ [15], $\gamma = 0.05$ Н/м. Использованные нами в экспериментах системы имели функциональности реагентов 2 и 4 [4], что дает следующую теоретическую оценку точки гелья: $\alpha_{gel} = 1/\sqrt{3} \approx 0.6$. По нашим наблюдениям, размер пор в момент перехода в трещину составляет сотни микрон. Примем для расчетов $r^* = 10^{-4}$ м.

На рис. 1 изображено изменение усадочных напряжений и критического напряжения по ходу отверждения, рассчитанные с помощью уравнений (6), (8), (10). Усадочные напряжения все время значительно превосходят критическое напряжение, за исключением малой области вблизи гель-точки. Поэтому для модели длинной трубы, где влиянием свободных концов можно пренебречь, разрушение происходит практически сразу после гель-точки.

Величина объемного модуля для различных систем меняется весьма слабо, разница в усадке густосшитых систем также не очень велика [22]. Поэтому, чтобы достичь значительного уменьшения уровня усадочных напряжений, необходимо, чтобы гель-точка была расположена при существенно большей конверсии, чем в рассматриваемом случае. Тогда усадка в высокозластическом состоянии уменьшается. Однако обычно высоко расположенная гель-точка характерна для слабо сшитых систем с низким значением равновесного модуля сдвига. Этому, согласно уравнению (8), соответствует понижение уровня критических напряжений. Отсюда следует, что все реальные термореактивные полимеры практически обречены на усадочное дефектообразование при отверждении в квазизохорических условиях.

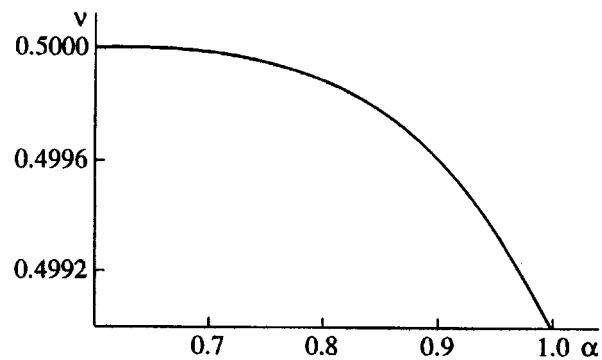


Рис. 2. Изменение коэффициента Пуассона по ходу отверждения.

Учет влияния свободной поверхности

Учтем теперь влияние свободных торцов на напряженное состояние. Степень дальнодействия определяется значением безразмерного коэффициента Пуассона v . При приближении v к значению 0.5, характерному для жидкости, дальнодействие возрастает, как и в жидкости, до бесконечности. Измерения v в отверждаемых системах, по-видимому, не проводили. Поэтому вычислим изменение коэффициента Пуассона по ходу отверждения на основе используемой в настоящей работе зависимости модуля сдвига от степени отверждения и постоянного значения объемного модуля. Как известно [23], коэффициент Пуассона через объемный и сдвиговой модули выражается следующим образом:

$$v(\alpha) = \frac{3K - 2G(\alpha)}{6K + 2G(\alpha)} \quad (11)$$

На рис. 2 приведена полученная зависимость. Как видно, около гель-точки v близок к 0.5, что должно приводить к уменьшению уровня напряжений в трубках конечных размеров благодаря влиянию свободной поверхности.

Введем в рассмотрение цилиндрическую систему координат, направив ось z вдоль оси трубы и совместив начало системы координат с центральной точкой срединного сечения трубы. Пусть радиус трубы R и длина L . Нас интересует прежде всего напряженное состояние в средней части достаточно длинной трубы. Поэтому виду небольшой величины отношения R/L , можно воспользоваться методом усреднения по сечению [24], который неоднократно использовали для расчета влияния краевого эффекта в высокозластическом состоянии на уровень гидростатического расстояния [25].

В отличие от предыдущего раздела, где напряженное состояние определялось объемным модулем и можно было использовать соотношения ли-

нейной упругости, в данном случае необходимо перейти к использованию соотношений инкрементальной упругости [26]. Тогда можно учесть изменение коэффициента Пуассона $\nu(\alpha)$ согласно уравнению (11)

$$\begin{aligned} d\sigma_r &= \frac{3K}{1+\nu}[(1-\nu)de_r + \nu(de_\phi + de_z)] - Kd\epsilon_c \\ d\sigma_\phi &= \frac{3K}{1+\nu}[(1-\nu)de_\phi + \nu(de_r + de_z)] - Kd\epsilon_c \\ d\sigma_z &= \frac{3K}{1+\nu}[(1-\nu)de_z + \nu(de_\phi + de_r)] - Kd\epsilon_c \end{aligned} \quad (12)$$

$$d\tau_{rz} = Gd\gamma_{rz},$$

где $e_r, e_\phi, e_z, \gamma_{rz}$ – компоненты тензора малых деформаций, τ_{rz} – сдвиговое напряжение.

Решение осесимметричной задачи линейной упругости следующее:

$$u = u(r), \quad w = w_0(z)(1 - r^2/R^2) \quad (13)$$

(u, w – перемещения в радиальном и осевом направлениях, r – радиальная координата).

Границные условия имеют вид:

$$u(z, R) = 0, \quad w(0, r) = 0, \quad \sigma_z(L/2, r) = 0 \quad (14)$$

Для нахождения решения используется лишь одно уравнение равновесия

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\tau_{rz}}{r} = 0 \quad (15)$$

Усреднение уравнения (15) по сечению приводит к соотношению

$$\int_0^R \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} r dr + R\tau_{rz}(R) = 0 \quad (16)$$

Подставим выражения (12) в формулу (16) с учетом уравнений (13) и соотношений Коши между перемещениями и деформациями в цилиндрической системе координат [23]. Тогда после несложных преобразований получим основное уравнение

$$\frac{\partial^2 dw_0}{\partial z^2} - a^2 dw_0 = 0, \quad (17)$$

где величина a имеет следующее значение:

$$a = \frac{2}{R} \sqrt{\frac{1-2\nu}{1-\nu}}$$

Решая уравнение (17) с учетом граничных условий (14), найдем w_0 . При этом последнее граничное условие удовлетворяется в среднем.

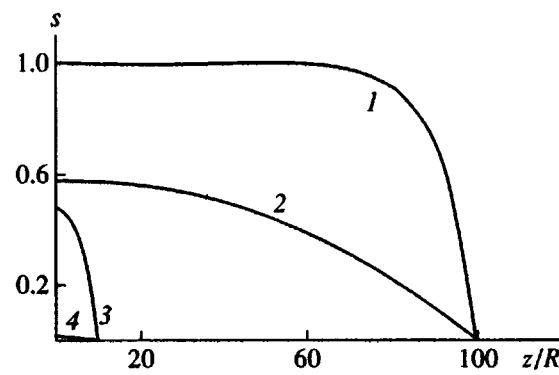


Рис. 3. Изменение безразмерных гидростатических усадочных напряжений по длине трубы. Значения $L/2R$: 100 (1, 2) или 10 (3, 4). Значения α : 1 (1, 3) и 0.7 (2, 4).

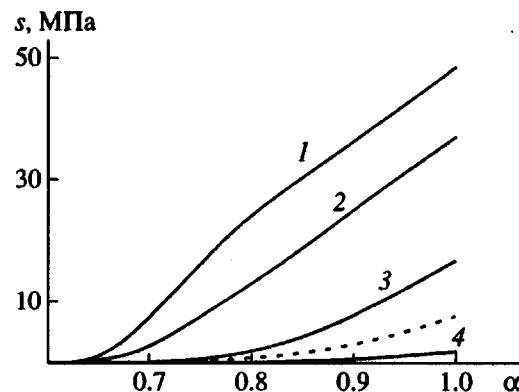


Рис. 4. Изменение усадочных напряжений в сечении трубок по ходу реакции. $L/2R = 100$ (1, 2), 20 (3) и 4 (4). Кривая 1 – результаты расчета без учета гипоупругости. Штриховая линия – изменение прочности.

Для гидростатической составляющей тензора напряжений получим после интегрирования по конверсии выражение

$$s(\alpha) = -K\epsilon_c \int_{\alpha_{rel}}^{\alpha} d\alpha \left(1 - \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \frac{\operatorname{ch}(az)}{\operatorname{ch}(aL/2)} \right) \quad (18)$$

Приведенное решение носит приближенный характер и описывает напряженное состояние на некотором удалении от свободных торцов. Как ни странно, при уменьшении длины трубы до нуля, т.е. для кольца, приведенное выражение дает точный результат и, по-видимому, хуже всего описывает напряженное состояние при $L \sim 2R$.

Безразмерный интеграл в уравнении (18) равен отношению уровня напряжений с учетом вли-

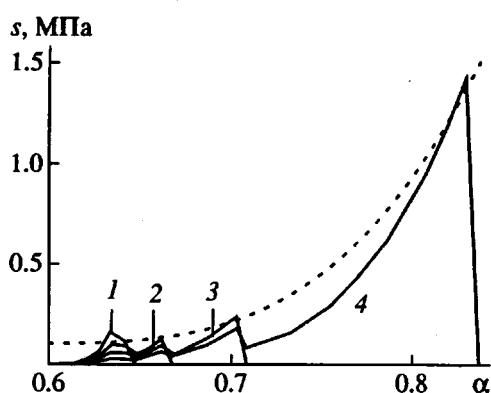


Рис. 5. Изменение усадочных напряжений в различных точках с учетом возникновения дефектов по ходу отверждения. $L/2R = 100$. Расстояние от точки до свободного торца $L/2 - z = L/2$ (1), $L/4$ (2), $L/8$ (3), $L/16$ (4). Штриховая линия – изменение прочности.

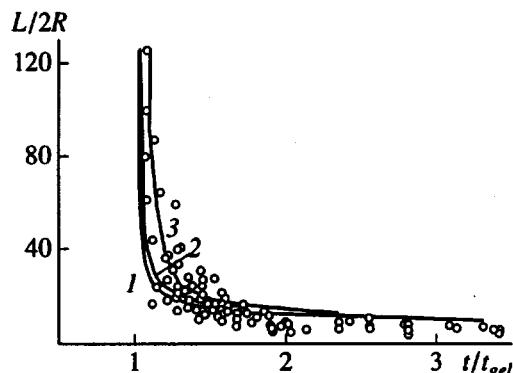


Рис. 6. Теоретические зависимости безразмерного момента дефектообразования от безразмерной длины образца. Радиус поры в момент разрыва $r^* = 10^{-5}$ (1, 2), 10^{-3} м (3). Результаты расчета приведены для кинетических уравнений первого (1) и второго (2, 3) порядка. Точки – экспериментальные данные [27].

яния свободной поверхности к уровню напряжений в модели длинной трубы, когда это влияние не учтено. Таким образом, он может рассматриваться, как выражение степени реализации изохорических условий. На рис. 3 изображено изменение безразмерной гидростатической составляющей $\bar{s} = -s/K\epsilon_c$ по длине трубы для разных значений степени отверждения, определяющей значение коэффициента Пуассона. Видно, что вблизи гель-точки степень реализации изохорических условий значительно уменьшается, даже для довольно длинных трубок.

На рис. 4 показано изменение напряженного состояния в середине трубок различной длины по ходу отверждения. В относительно длинных трубках (кривые 1–3) дефектообразование происходит вскоре после точки гелеобразования. В достаточно коротких трубках (кривая 4) дефекты не возникают. Дефекты перестают возникать при $L/2R \approx 10.5$. Согласно экспериментальным данным, при высокотемпературном отверждении, когда процесс происходит в высокоэластическом состоянии, дефекты прекращали образовываться для разных эпоксидных систем при значениях $L/2R$ от 5 до 10 [27]. Эти данные согласуются с результатом расчета.

Учет взаимодействия дефектов

Исходя из экспериментальных наблюдений, будем считать, что достижение условия раздутья поры в каком-либо сечении мгновенно приводит к разрыву поверхностного слоя (где растяжение максимально) и быстрому распространению трещины на все поперечное сечение трубы. Это приводит к такому же влиянию на напряженное состояние, как и наличие свободных торцов образца. В абсолютно однородном материале первичное разрушение происходит вблизи сечения $z = 0$. Затем в середине двух, разделенных дефектом образцов, образуются дефекты второго поколения и так далее. Понятно, что в силу естественной неоднородности отверждаемой системы наблюдается разброс в местоположении дефектов. Однако, для простоты рассмотрим идеальную ситуацию.

На рис. 5 показано изменение напряженного состояния в разных точках по ходу отверждения. В связи с резким уменьшением напряжений из-за образования дефектов, кривые имеют пилообразный характер. При расчете этих кривых в иллюстративных целях было принято $r^* = 10^{-6}$ м. Это привело к заметному повышению прочности вблизи гель-точки. При $r^* = 10^{-4}$ м многочисленные "зубцы" располагаются вблизи гель-точки (что было бы незаметно в выбранном масштабе), а момент образования дефектов определяется в основном величиной поверхностной энергии.

На рис. 6 точками изображены экспериментальные результаты, полученные при исследовании нескольких близких по химической структуре эпоксидных систем [27]. Абсцисса каждой точки соответствует безразмерному моменту времени возникновения усадочного дефекта t/t_{gel} , где t_{gel} – момент гелеобразования. Для первого дефекта в образце ордината соответствует относительной длине трубы – $L/2R$. Если появлялось несколько дефектов, то для вторичных дефектов в качестве длины образца бралась длина неповрежденной

части, т.е. расстояние между соседними, ранее возникшими, дефектами.

Теоретический расчет производили следующим образом. Предложенная выше модель позволяет рассчитать конверсию, соответствующую моменту появления дефекта в зависимости от длины трубки или от расстояния между уже возникшими дефектами. Затем необходимо преобразовать конверсию в безразмерное время. Поскольку речь идет о некоторой обобщенной зависимости, было рассмотрено кинетическое уравнение первого порядка

$$\frac{d\alpha}{dt} = C_1(1 - \alpha), \quad (19)$$

где C_1 – константа скорости реакции отверждения. Решение уравнения (19) имеет вид

$$t = -\frac{1}{C_1} \ln(1 - \alpha) \quad (20)$$

Возьмем, как и ранее, $\alpha_{gel} = 0.6$. Момент гелеобразования t_{gel} выражается так:

$$t_{gel} = -\frac{1}{C_1} \ln(1 - \alpha_{gel}) \quad (21)$$

Из уравнений (20) и (21) следует искомое соотношение

$$t/t_{gel} = \ln(1 - \alpha)/\ln(1 - \alpha_{gel}) \quad (22)$$

Полученная в результате расчетов теоретическая зависимость изображена на рис. 6 кривой 1.

Поскольку кинетика отверждения была произвольно описана уравнением первого порядка, важно показать, что в данном случае вид кинетической функции не критичен. Поэтому аналогичные преобразования были проделаны и для уравнения второго порядка

$$\frac{d\alpha}{dt} = C_2(1 - \alpha)^2,$$

где C_2 – константа скорости реакции отверждения. Полученная теоретическая зависимость между безразмерной длиной и безразмерным временем появления дефекта для уравнения второго порядка изображена на рис. 6 кривой 2. Как видно, влияние кинетической функции действительно невелико.

По существу единственным неизвестным (подгоночным) параметром является радиус поры в момент ее разрыва и перехода в трещину r^* . Кривые 2 и 3 рассчитаны для значений параметра r^* , различающихся на 2 порядка, что охватывает предполагаемый диапазон изменения этой величины. На качестве описания экспериментальных данных изменение этого параметра оказывается незначительно. С учетом того, что остальные па-

раметры модели взяты из литературы и специально не подбирались, соответствие теоретических расчетов с экспериментальными данными оказывается вполне удовлетворительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель, описывающая образование усадочных дефектов в процессе квазизохорического отверждения материала, находящегося в высокоэластическом состоянии. На примере оболочки в виде длинного цилиндра проведено исследование влияния свободной поверхности на степень реализации изохорических условий и образование усадочных дефектов. Результаты расчетов показали хорошее соответствие с экспериментальными данными для трубок различной длины и разных диаметров. Развиваемый подход может быть применен для оценки возможности дефектообразования в процессе отверждения в стесненных условиях для образцов различной геометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plepys A.R., Farris R.J. // Polymer. 1990. V. 31. № 10. P. 1932.
2. Korotkov V.N., Chekanov Yu.A., Rozenberg B.A. // J. Mater. Sci. Lett. 1991. V. 10. № 15. P. 896.
3. Chekanov Yu.A., Korotkov V.N., Rozenberg B.A., Djavadjan Dj.A., Bogdanova L.M., Chernov Yu.P., Kulichikhin S.G. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 3869.
4. Chekanov Yu.A., Korotkov V.N., Djavadjan Dj.A., Bogdanova L.M., Rozenberg B.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2013.
5. Gillham J.K., Enns J.B. // Trends Polym. Sci. 1994. V. 2. № 12. P. 406.
6. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Смирнов Ю.А., Зенков И.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 1025.
7. Chekanov Ya.A., Korotkov V.N. // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 15. № 24. P. 2168.
8. Findley W.N., Reed R.M. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. № 12. P. 837.
9. Ольховик О.Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1012.
10. Farris R.J., Vratsanos M.S. // Int. J. Fracture. 1984. V. 39. P. 93.
11. Martin J.E., Adolf D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 23. P. 5014.
12. Tabor D. // Polymer. 1994. V. 35. № 13. P. 2759.
13. Lindsey G.H. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4843.
14. Зотов Л.И., Седов Л.Н. // Пласт. массы. 1969. № 9. С. 68.
15. Бабаевский П.Г. // Пласт. массы. 1980. № 7. С. 29.
16. Gent A.N., Lindley P.B. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1958. V. 249. P. 195.
17. Gent A.N., Wang C.J. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 3392.

18. Gent A.N., Tompkins D.A. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 6. P. 2520.
19. Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 620.
20. Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 1325.
21. Adolf D., Martin J.E. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3700.
22. Есинов Ю.Л., Жердев Ю.В., Шарковский В.А. // Пласт. массы. 1980. № 5. С. 41.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987. С. 246.
24. Williams M.L., Schapery R. // Int. J. Fracture Mech. 1965. V. 1. P. 1.
25. Kakavas P.A., Blatz P.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 1081.
26. Levitsky M., Shaffer B.W. // J. Appl. Mech. 1975. V. 42. № 3. P. 651.
27. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 684.

Modeling of the Flaws Formation in the Course of Quasi-Isochoric Cure of Rubberlike Polymers

V. N. Korotkov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—A model is proposed for the formation of shrinkage flaws in the course of quasi-isochoric cure of a rubberlike polymer. A known failure mechanism is considered, which involves the inflation and rupture of spherical pores under hydrostatic tension. The fracture criterion of Gent is used to describe the formation of internal discontinuities in cross-linked elastomers. The effect of free surface on the degree of isochoric regime realization and on the formation of shrinkage flaws of the pore or crack type was studied for the cure of an epoxy polymer system in a rigid cylindrical shell. The results of calculations showed good agreement with the experimental data available for the cure of various epoxy resins in samples of varied length. This approach can be used to estimate the probability of flaw formation during the cure of articles of various shapes under constrained conditions.