

На правах рукописи

**БОРОДУЛИН Алексей Сергеевич**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА  
ПРОПИТЫВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
ПОЛИМЕРНЫМИ И ОЛИГОМЕРНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ**

Специальность: 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва 2016**

Работа выполнена в Межотраслевом инжиниринговом центре композиционных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана»

Научный руководитель

**Малышева Галина Владленовна**  
Доктор технических наук, профессор кафедры  
«Ракетно-космические композитные  
конструкции» ФГБОУ ВО МГТУ  
им. Н.Э. Баумана

Официальные оппоненты:

**Стоянов Олег Владиславович**  
Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Технологии  
пластических масс» ФГБОУ ВО «Казанский  
национальный исследовательский  
технологический университет»

**Сидоров Олег Иванович**  
Кандидат химических наук, начальник  
лаборатории ФГУП «ФЦДТ «Союз»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный  
технический университет»

Защита состоится «21» декабря 2016 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в ауд. 341.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.muctr.ru/author/157>.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 2016 г.

Отзывы и замечания на автореферат, заверенные печатью, в двух экземплярах, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Справки по телефону (499) 978-86-44

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.01

к.х.н.

Биличенко Ю.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Традиционные методы изготовления деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ) по препреговой технологии отличаются высокой трудоемкостью и себестоимостью и поэтому все более широкое распространение получают методы прямого формования, например, инфузионная пропитка под вакуумом, при которой процесс пропитывания наполнителя совмещен с процессом формования.

Пропитывание – это первая технологическая операция изготовления деталей из ПКМ от которой во многом зависят их физико-механические свойства. Однако при использовании инфузионной технологии очень сложно оценить качество процесса пропитывания. Течение связующего в капиллярно-пористом пространстве армирующего наполнителя зависит от суммарного воздействия многих факторов: динамического смачивания и растекания связующего, химической природы волокна и связующего, масштабных факторов при капиллярной фильтрации и др. Известно, что термореактивные связующие характеризуются коллоидной структурой, на динамику изменения которой существенное влияние оказывает химическая природа и морфология армирующего наполнителя. В процессе смачивания и растекания связующего на поверхности волокна могут возникать граничные слои (ГС), которые оказывают существенное влияние на скорость и качество процесса пропитывания.

Таким образом, представленная диссертационная работа, направленная на разработку режимов пропитывания армирующих наполнителей олигомерными и полимерными связующими, является актуальной для предприятий, занимающихся вопросами разработки технологий изготовления деталей из ПКМ.

**Цель работы** заключается в повышение эффективности технологии изготовления изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов за счет разработки рациональных режимов процесса пропитывания.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Разработка методики комплексной оценки реологических характеристик системы связующее – волокнистый наполнитель;
2. Исследование кинетики пропитывания волокон жидкостями и олигомерными связующими в режимах смачивания и фильтрации;
3. Исследование реологических свойств эластомерных связующих, наполненных дискретными волокнами и порошками;
4. Разработка математических моделей капиллярного течения жидкостей путем обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси;

5. Разработка технологических рекомендаций по изготовлению композитов методом вакуумной инфузии.

**Научная новизна** заключается в следующем:

1. Предложен новый метод определения геометрических размеров и прочности граничных слоев жидкостей в системе полимер-наполнитель на стадии изготовления изделий для режимов смачивания и фильтрации. Показано, что при пропитывании связующими образуются два твердообразных граничных слоя, препятствующие течению неструктурированного связующего. С помощью разработанной методики и устройства определены значения внешних давлений, при которых происходит разрушение граничных слоев. Экспериментально установлено, что для эпоксидного связующего, содержащего 55÷60 об.% углеродных волокон разрушение сомкнувшихся граничных слоев происходит при внешнем давлении  $(100\div 450) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ .

2. Установлено, что система полимерное связующее - дискретное волокно может проявлять дилатантные, ньютоновские или псевдопластические свойства. Количественно определены значения напряжений сдвига, концентрации наполнителя, величин его удельной поверхности, соотношения длины и диаметра волокон и установлены диапазоны их изменений.

3. Установлено, что в полимерном связующем металлический дисперсный наполнитель стимулирует образование граничных слоев. При недостаточном его содержании система находится в псевдопластическом состоянии, при превышении предельного значения переходит в дилатантное. Количественно определены значения концентраций дисперсного наполнителя, которые составили 34÷37 об.%, при которых псевдопластическая система становится дилатантной.

4. Разработаны новые теоретические модели капиллярного течения жидкостей, обобщающие классические уравнения Навье-Стокса путем учета скорости течения (первое обобщение уравнения Навье-Стокса-Дарси) и четвертой производной от скорости (второе градиентное обобщение), в которые введены неклассические параметры, характеризующие толщины граничных слоев.

5. Предложена математическая модель капиллярно-пористой структуры наполнителя и связующего, которая объясняет образование ламинарного и турбулентного течений.

**Теоретическая значимость работы:**

1. Разработаны новые математические модели путем обобщения уравнений Навье – Стокса и введения неклассических параметров гидродинамики течения. На их основе сформулирована теорема капиллярного течения жидкостей, постулирующая неизбежность образования двуслойного потока, в граничном слое которого любая жидкость движется турбулентно, в

осевом – ламинарно. Установлено, что для системы смачивающая жидкость - волокно существует такое давление, при котором течение становится чисто ламинарным, а для системы не смачивающая жидкость – волокно существует давление, при котором течение будет чисто турбулентным.

2. Установлены закономерности реологического поведения полимерных связующих, на основании которых предложена новая трактовка дилатантного и псевдопластического состояний этих композиций и железосодержащих порошков.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработана методика для определения значений внешних давлений при пропитывании эпоксидными связующими волокнистого наполнителя и установлены значения пределов текучести в зависимости от степени наполнения. Новизна работы защищена Патентом РФ на изобретение.

2. Получено уравнение для определения статического угла смачивания, которое предложено использовать в качестве критерия качества армирующих наполнителей.

3. На стадии изготовления изделия разработаны рациональные режимы смешивания для систем дискретные углеродные волокна – полимерное связующее и дисперсный наполнитель – полимерное связующее в зависимости от напряжений сдвига и объемной доли полимера.

4. Для оценки свойств полимерных композитов в изделиях предложено использовать новый показатель – ретикуляцию поверхностной плотности волокна. Волокна с наименьшим значением этого показателя рекомендовано использовать в качестве эффективного структурообразователя дисперсных систем.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу технологий изготовления защитных футляров для трубопроводов под автомобильными и железными дорогами (ООО «Сафит»), композитных обечаек (ООО «Поток-М»), надстройки пассажирского судна на подводных крыльях (ЗАО «Псковская лодочная верфь»), оснастки для параболического зеркала антенны («ОКБ им. М.П. Симонова»). Результаты работ использованы в НИР и ОКР в Межотраслевом инжиниринговом центре композиционных материалов МГТУ им. Н.Э. Баумана.

**Апробация работы.** Диссертационная работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0103 от 16.09.2014 г. с Министерством образования и науки Российской Федерации по теме: «Разработка конструктивных и технологических решений надстройки из полимерных композиционных материалов для скоростного пассажирского судна на подводных крыльях с повышенными технико-экономическими

характеристиками». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0103.

Достоверность научных положений и выводов, приведенных в диссертационной работе, базируется на применении современных физико-механических методов исследования свойств полимерных композиционных материалов и их компонентов. Эффективность разработанных рекомендаций подтверждена актами и заключениями об использовании и внедрении результатов диссертационной работы на предприятиях отрасли.

Основные положения диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях и семинарах:

- Всероссийской конференции «Интеллектуальные материалы, композиты и нанотехнологии» в рамках выставки «Композит-Экспо-2013», г. Москва, 26-28 февраля 2013;

- Московском ежемесячном семинаре молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения им. Ю.Н. Работнова, 15 мая 2013;

- XXI Международной научно-практической конференции «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье», г. Москва, 29-31 мая 2013;

- III Международной конференции «Композиты СНГ», г. Севастополь, 4-6 сентября 2013;

- Научной конференции «Новые клеи и технологии склеивания», г. Дзержинск, Нижегородской обл., 17-19 сентября 2013;

- XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск Калужской обл., 1-3 октября 2013;

- Научной конференции «Российские полимерные композиционные материалы нового поколения для изделий авиационно-космической техники разработки «ВИАМ – PORCHER», г. Москва, 13 ноября 2013;

- V Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМАТ-2014», г. Геленджик, 21-22 августа 2014;

- Международном симпозиуме с элементами научной школы для молодых ученых, г. Москва, 16-20 ноября 2015.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 6 в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ для кандидатских диссертаций. По теме диссертации получен Патент РФ на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 168 наименований и приложения. Текст изложен на 130 страницах, включает 40 рисунков и 7 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

### ГЛАВА 1. Состояние исследуемого вопроса

В литературном обзоре проведен анализ современного состояния научной и технической информации по теме работы, выявлены проблемы, требующие своего дальнейшего изучения, на основании которых сформулирована цель и задачи исследования.

### ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

В качестве волокнистых наполнителей выбраны среднепрочные углеродные волокна (УВ) в виде жгутов и лент марок: ВМН-4, ЛУ-3, ЛУП-01, Элур-0,08П (в исходном состоянии и после обработки 50% азотной кислотой при 98°C в течение 0,25÷6 ч), высокопрочное УВ AS-4 фирмы Сайтек (США), арамидное волокно Армос, стеклоткань Т11 и волокно из сверхвысокомолекулярного полиэтилена производства «ВНИИСВ» (г.Тверь).

В качестве рабочих жидкостей использовали дибутилфталат (ДБФ), диоктилсебацат (ДОС), глицерин и эпоксидные связующие марок Этал-Инжект-SL/M, ЭДТ-69Н, ЭНФБ.

Удельную поверхность  $S_{уд}$  волокон измеряли методом БЭТ (метод Брунауэра, Эммета и Тэллера) по криптону. Реологические свойства полимерных композиций на основе кремнийорганических связующих марок СКТНФ, УФ-7-21, УВ марок ЛУ-3, ЛУП-0,1 (длиной 0,12÷8 мм) и порошка карбонильного железа Р-10 изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2».

Кинетику пропитывания УВ исследовали на специальной установке (рис.1) в режиме смачивания и фильтрации, варьируя содержание волокон и давление пропитывания.

Прочность и модуль упругости волокон измеряли стандартным методом при растяжении. Механические испытания стекло- и углепластиков на растяжение и межслоевой сдвиг проводили на машине Инстрон.

Микроструктуру и пористость стекло- и углепластиков исследовали методом сканирующей микроскопии на микроскопе Femto и с помощью рентгеновского микротомографа ScyScan 1172.

### ГЛАВА 3. Реологические исследования жидкостей различной природы и состава

Для определения значений коэффициента пропитывания (на специальной установке, рис. 1), исследовали кинетику течения жидкостей через волокнистый образец. Экспериментально установлено, что зависимости коэффициента пропитывания  $I_g A$  от давления  $P$  (в уравнении Уошбурна) представляют собой ломаные линии (рис.2). Коэффициент пропитывания  $A$  зависит преимущественно от динамического угла смачивания  $\Theta_d$ . Первый излом на рис. 2, кривые 1, 2 соответствует критическому давлению  $P_1$  (при  $\Theta_d = 90^\circ$ ), второй – критическому давлению  $P_2$  (при  $\Theta_d = 180^\circ$ ). Установлено, что статический угол смачивания волокон  $\Theta_0$  связан с критическими давлениями следующим уравнением:

$$\cos \theta_0 = \frac{P_1 + P_k}{P_2 - P_1} \quad (1)$$

где  $P_k$  – капиллярное давление.

При пропитывании УВ связующими каждое критическое давление  $P_1$  и  $P_2$  расщепляется на две составляющие, что соответствует образованию двух граничных слоев (ГС): внешнего и внутреннего. Под действием давления легче растекается внешний ГС, для которого характерны давления:  $P_k$ ,  $P_1$  и  $P_2$ . Растекание внутреннего ГС происходит при давлениях  $P_k^* > P_k$ ,  $P_1^* > P_1$  и  $P_2^* > P_2$ .

Анализ кривых фильтрации диоктилсебацата и эпоксидного связующего (рис.3) через углеродное волокно AS-4 (для различных степеней наполнения) позволил определить значения пределов текучести  $P_T$ . Пределы текучести соответствуют пределам прочности ГС и по их значениям в работе определяли значения прочности при сдвиге ГС ( $\tau_{сд}$ )

$$\tau_{сд} = \frac{P_T (1 - \varphi)}{\rho \cdot \varphi \cdot S_{y0}} \quad (2)$$

где:  $\rho$  – плотность волокна,  $\varphi$  – объемное содержание волокон

В результате смыкания ГС при  $\varphi_{кр}$  эпоксидные связующие, относящиеся к бингамовским жидкостям, образуют пространственный каркас, сужающий гидродинамический просвет в межволоконном пространстве. При фильтрации связующих через УВ на кривых фильтрации (рис. 3) обнаруживаются изломы, по которым в работе определяли пределы текучести внешних ( $P_{T1}$ ) и внутренних ( $P_{T2}$ ) ГС связующего, критические степени наполнения ( $\varphi_{кр1}$  – для внешних ГС,  $\varphi_{кр2}$  – для внутренних ГС) и их толщины  $\delta$  (таблица 1).



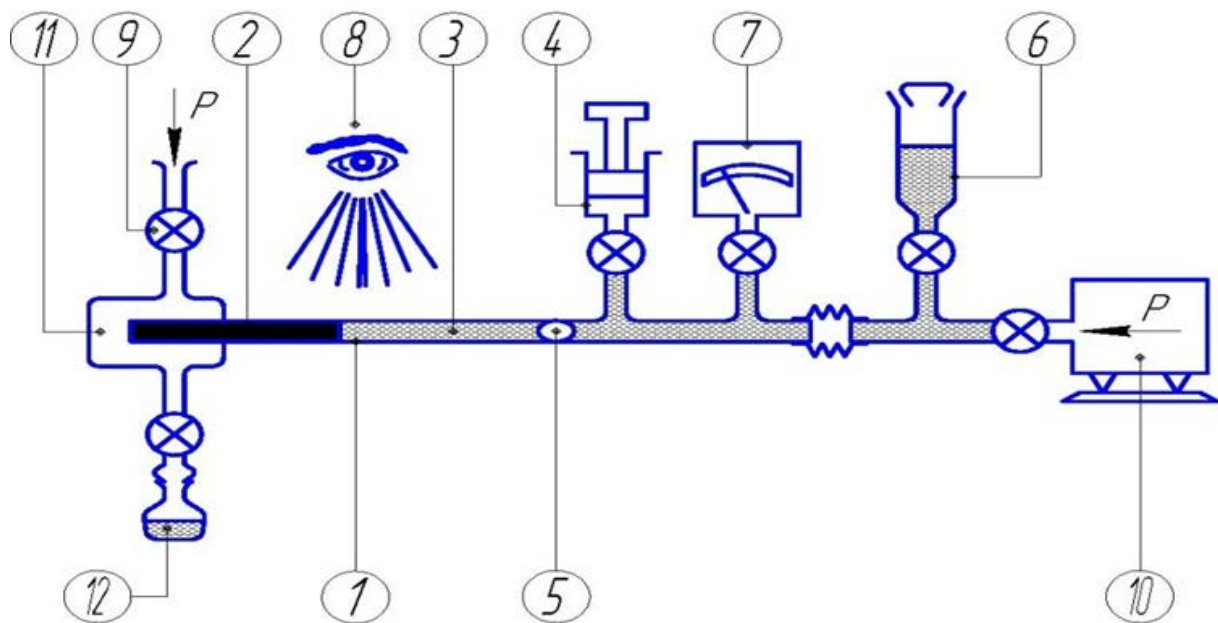


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики пропитывания волокон жидкостями: 1– капиллярная трубка; 2 – волокнистый образец; 3 – жидкость; 4 – емкость с газом; 5 – газовый пузырек; 6 – емкость с жидкостью; 7 – манометр; 8 – веб-камера; 9 – вакуумные краны; 10 – компрессор; 11 – камера противодавления; 12 – ловушка для жидкости

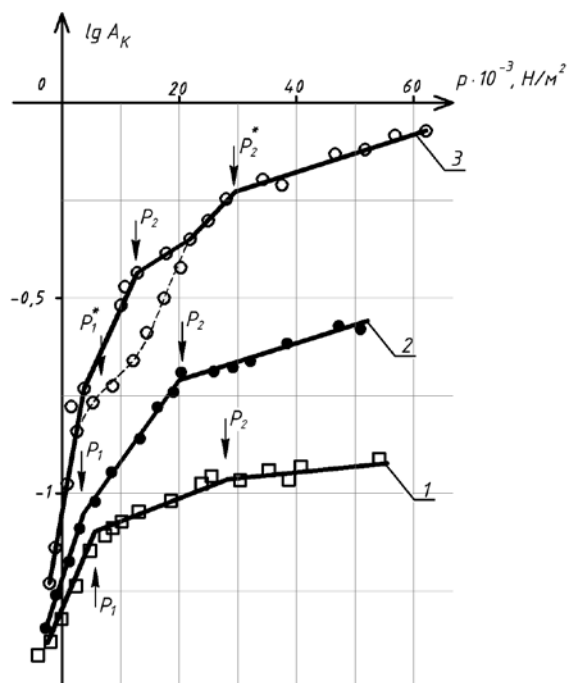


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропитывания  $A_k$  от давления для УВ ВМН-4 (1), AS-4 (2,3), ДОС (1,2) и связующего ЭДТ-69Н (3)

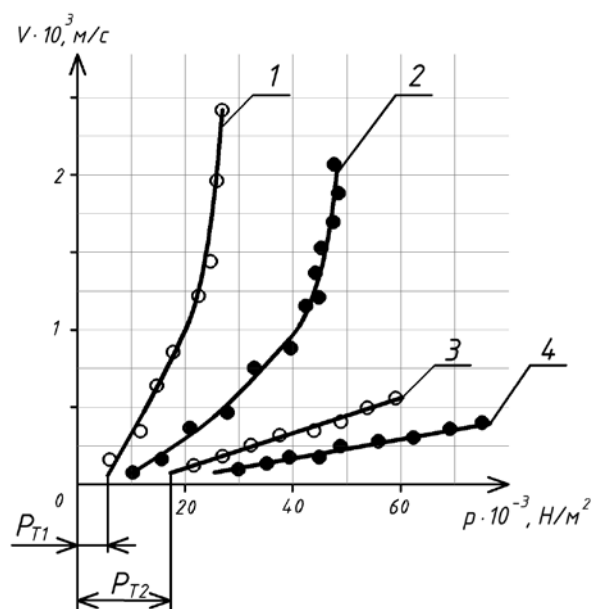


Рис. 3. Зависимость скорости фильтрации  $V$  ЭДТ-69Н через УВ AS-4 от давления при содержании волокон: 1 – 38; 2 – 44; 3 – 48; 4 – 56; 5 – 60 об. %

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что  $\tau_{сд}$  ГС существенно зависит от содержания волокон. Разрушение сомкнувшихся ГС эпоксидных связующих при содержании УВ 55-60 об.% происходит при давлениях  $(100\div 450) \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>. Установлена зависимость между величинами  $S_{уд}$  волокон и пределом текучести ГС жидкостей

$$P_T = P_{T_0} \cdot S_{уд}^{-\xi} \quad (3)$$

где:  $P_{T_0} = 13 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>;  $\xi$  – коэффициент, равный 0,5.

**Таблица 1**  
**Характеристики системы связующие - волокно ЛУП-0,1**

Параметр	Марки эпоксидных связующих	
	ЭНФБ	ЭДТ-69Н
$\varphi_{кр2}$ об.%	50,0	46,6
$\varphi_{кр1}$ об.%	41,0	39,0
$\delta_1$ мкм*	0,72/0,96	0,84/1,17
$\delta_2$ мкм*	1,08/1,44	1,20/1,56

\* в графе « $\delta$ » – числитель относится для тетрагональной, знаменатель – к гексагональной укладке волокон.

Из уравнения (3) следует, что наибольшим структурирующим воздействием обладает волокно с «идеально» гладкой поверхностью. Отношение  $S_{уд}/S_{Г} = R_E$  ( $S_{Г}$  – геометрическая поверхность) названо ретикуляцией поверхностной плотности волокна. Этот показатель характеризует активность волокна по его влиянию на структурообразование жидкости или связующего. Установлено, что чем меньше значение  $R_E$ , тем более активно волокно: Армос > ВМН-4 > ЛУ-3 > АS-4 > ЛУП-0,1 > Элур-0,08П.

#### ГЛАВА 4. Реологические исследования дисперсно-упрочненных полимерных композиционных материалов

При изучении реологических свойств суспензий эластомерных связующих, наполненных короткими волокнами, установлено, что поле «напряжение сдвига – деформация сдвига» делится на две области: низко- и высокоскоростную (рис. 4). Кремнийорганическое связующее СКТНФ, не содержащее наполнитель, проявляет дилатантные свойства (индекс течения  $n = 2,61$  в низкоскоростной области, см. рис.4, б, кривая 1).

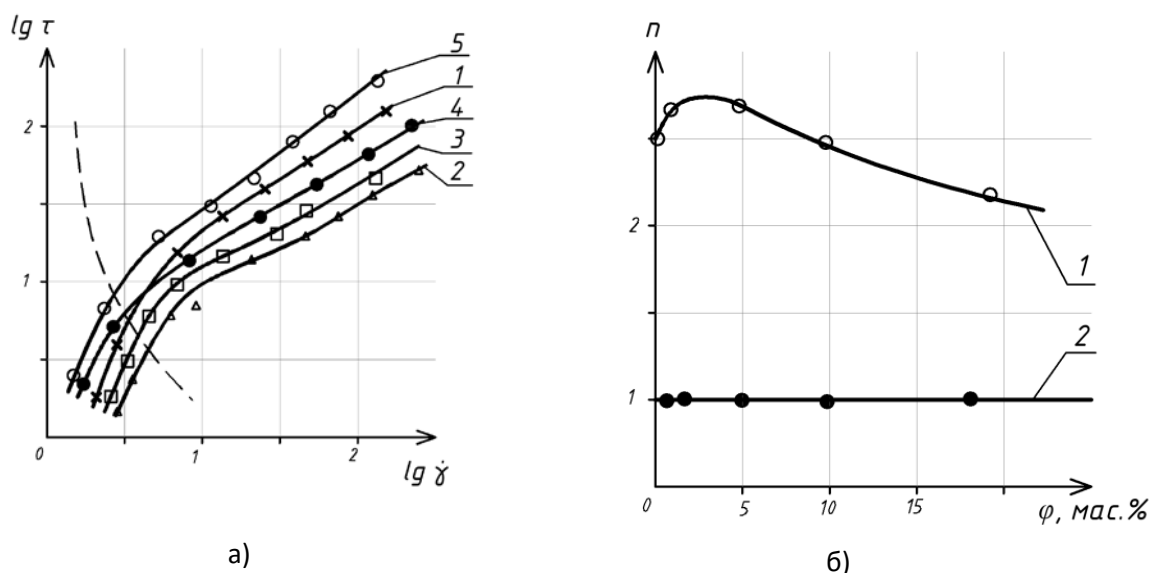


Рис. 4. Кривые течения суспензий на основе СКТНФ, построенные в логарифмических координатах: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 10; 5 – 20 мас.% (а); зависимости индекса течения от содержания ЛУП-0,1 для низкоскоростной (1) и высокоскоростной (2) областей (б)

Анализ реологических свойств системы на основе коротких волокон ЛУП-0,1 ( $S_{\Gamma} = 0,39 \text{ м}^2/\Gamma$ ,  $R_E = 3, 3$ ) и ЛУ-3 ( $S_{\Gamma} = 0,39 \text{ м}^2/\Gamma$ ,  $R_E = 1,79$ ) показывает, что ретикуляция поверхностной плотности наполнителя существенно влияет на их псевдопластические и дилатантные свойства. Например, введение ЛУП-0,1 в количестве до 20 мас.% понижает дилатантность системы ( $n$  уменьшается с 3,0 до 2,3). При введении ЛУ-3 даже в количестве 3-х мас.% композиция превращается сначала в ньютоновскую ( $n=1$ ), а затем в псевдопластическую ( $n=0,5$ ). Таким образом, роль дисперсного наполнителя заключается в том, что он переводит систему в псевдопластическое состояние с малым индексом течения.

В эластомерных суспензиях, наполненных порошком карбонильного железа Р-10, обнаруживаются ГС толщиной 0,1-0,2 мкм, которые перекрываются при критической степени наполнения  $\varphi_{кр} = 34\div37 \text{ об.}\%$ . Установлено, что при  $\varphi < \varphi_{кр}$  система псевдопластична, при  $\varphi > \varphi_{кр}$  – дилатантна. Зная  $\varphi_{кр}$  определяем толщину ГС связующего

$$\delta = D \left[ \left( \frac{\pi}{6\varphi_{кр}} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (4)$$

где  $D$  – средняя толщина дисперсных частиц.

Исходя из реологических особенностей суспензий на основе кремнийорганических связующих, рекомендована наименее энергозатратная технология их перемешивания с дисперсными и волокнистыми наполнителями:

- смешивание коротковолокнистых наполнителей необходимо проводить в закритической области напряжений сдвига при любом скоростном режиме;

- смешивание порошкообразных наполнителей необходимо проводить при напряжениях сдвига больше критического при любом скоростном режиме, но при  $\varphi < \varphi_{кр}$ , когда система еще находится в псевдопластическом состоянии.

## ГЛАВА 5. Математическое моделирование течения жидкости в капиллярно-пористой среде

На основании классических уравнений Навье-Стокса построена модель течения жидкости в капиллярном пространстве волокнистого материала. Для упрощения расчетов традиционная ячейка периодичности заменена на эквивалентную слоистую. Показано, что наличие мениска жидкости в рамках уравнений Навье-Стокса описать не удастся. Поэтому предложено обобщение классической модели в виде следующего уравнения:

$$\eta v'' - \frac{\eta}{h_m^2} v + P = 0 \quad (5)$$

где  $\eta$  – вязкость,  $v$  – скорость течения,  $P$  – перепад давлений.

Новому слагаемому ( $P$ ) дается трактовка перепада давления, обусловленного силами сопротивления, пропорциональными скорости течения. Коэффициент пропорциональности  $\eta/h_m^2$  выражен через неклассический параметр  $h_m$  с размерностью длины. Уравнение Навье-Стокса является предельным случаем уравнения (5) при  $h_m \rightarrow \infty$ . В работе приведено общее решение уравнения (5) и сформулирована краевая задача, в граничные условия которой введен коэффициент трения жидкости с поверхностью капилляров ( $k$ ). В результате проведенных теоретических исследований получены уравнения, определяющие среднюю скорость течения жидкости и профиль скоростей  $v(y)$  ( $y$  – поперечная координата), имеющие при  $k \rightarrow \infty$  после упрощения следующий вид:

$$\begin{aligned} v(y) &= v_{cm} - \left( v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta} \right) \left[ 1 - \frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} \right] \\ v'(h) &= \left( v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta} \right) \frac{th(h/h_m)}{h_m} \\ v''(y) &= \left( v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta} \right) \frac{ch(y/h_m)}{h_m^2 ch(h/h_m)} \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнения (6) содержат две неклассические характеристики, скорость смачивания  $v_{cm}$  и  $h_m$ , которые использованы в работе для объяснения неклассических эффектов. Соотношения (6) характеризуют свойства адгезионной пары волокно-жидкость через некоторый перепад давления, при котором течение прекращается или начинается.

Из условия  $\bar{v}(P_0) = 0$  следует:

$$v_{cm} = -\frac{P_0 h_m^2}{\eta} \left\{ \frac{\eta}{kh} (h/h_m)^2 + \frac{(h/h_m)}{th(h/h_m)} - 1 \right\} \quad (7)$$

Из (7) следует, что если поверхность капилляров смачивается жидкостью, перепад давлений, останавливающий ее, отрицательный, «тормозящий», если не смачивается – положительный, «подталкивающий». Таким образом, предложенная модель (5) в отличие от классической позволяет объяснить существование мениска и капиллярного давления в связующем при нулевом перепаде внешнего давления.

Разложим решение (6) на два течения:

$$v(y) = \bar{v} \varphi_0(y) + v_1 \varphi_1(y)$$

$$\begin{cases} \varphi_0(y) = 1 \\ \varphi_1(y) = (1 - (h/h_m) \frac{ch(y/h_m)}{sh(h/h_m)}) \end{cases} \Rightarrow \int_{-h}^{+h} \varphi_0(y) \varphi_1(y) dy = 0 \quad (8)$$

Амплитудой первого (ламинарного) течения является средняя скорость течения. Амплитуда второго течения имеет вид уравнения (9) и относится к характерной скорости второго (турбулентного) течения:

$$v_1 = \left( \frac{Ph_m^2}{\eta} - v_{cm} \right) \frac{\frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}}{\left[ 1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m) \right]} \quad (9)$$

В соответствии со свойствами решения (8) профиль скоростей для этого течения самоуравновешен и расход жидкости в нем нулевой. Поскольку  $v_1$  является функцией перепада давления, существует такой перепад давления, при котором турбулентная часть течения пропадает, т.е. его амплитуда становится равной нулю:

$$P_1 = v_{cm} \frac{\eta}{h_m^2} \quad (10)$$

Из (10) и (7) получаем взаимосвязь между двумя критическими перепадами

$$P_1 = -P_0 \left\{ \frac{\eta}{kh} (h/h_m)^2 + \frac{(h/h_m)}{th(h/h_m)} - 1 \right\} \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что для любой капиллярно-пористой системы с величиной гидродинамического просвета  $h$  и смачивающей ее жидкостью (определяется параметрами  $P_0 < 0$  и  $h_m$ ) существует такой критический перепад давлений, при котором имеет место чисто ламинарный режим течения.

Сравнение полученных результатов с обобщениями уравнений Навье-Стокса-Дарси показывает, что в отличие от классической модели они моделируют течение бингамовских жидкостей.

## ГЛАВА 6. Прикладные приложения результатов исследований гидродинамики капиллярного течения жидкостей

В результате проведенных исследований установлено, что сомкнувшиеся ГС более чем в два раза сокращают гидродинамический зазор в межволоконном пространстве, замедляют скорость ее пропитывания, и поэтому они должны быть разрушены. Для растворных эпоксидных связующих и углеродных наполнителей внешнее давление, разрушающее ГС, должно превосходить предел текучести  $P_{T2}$ , который для конструкционных ПКМ лежит в диапазоне  $(100\div 450) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ . С использованием найденных давлений были изготовлены образцы угле- и стеклопластиков, проведены их механические испытания (табл. 2 и 3) и исследована микроструктура. Установлено, что прочность при межслойном сдвиге для стеклопластиков повышается на 33 %, прочность при ударной нагрузке – в два раза. Повышение механических характеристик связано с понижением пористости, значения которой для исследованных стекло- и углепластиков снижаются на 30-60%.

Установлено, что особенностью кремнийорганических композиций, содержащих короткие углеродные волокна, является разделение поля «напряжение сдвига – скорость сдвига» на низкоскоростную и высокоскоростную области. Другая особенность данных композиций заключается в высокой чувствительности к топологии поверхности наполнителя. Найденные в работе значения ретикуляции поверхностной плотности наполнителя позволили разработать рекомендации по малоэнергозатратной технологии перемешивания. Например, достаточно ввести в кремнийорганическое связующее 3 мас.% ЛУ-3 ( $R_E=1,79$ ), чтобы перевести систему в ньютоновскую (в низкоскоростной области), а при большем количестве волокна – в псевдопластическую.

Дисперсный наполнитель формирует ГС эластомерного связующего, смыкание которых разделяет композицию на псевдопластическую при  $\varphi < \varphi_{кр}$  и дилатантную при  $\varphi > \varphi_{кр}$ . В отличие от классических реологических тел с высокой концентрацией наполнителя, дилатантность возникает в коагуляционно-тиксотропном теле при малой степени наполнения. В этих системах отсутствует непосредственный контакт частиц наполнителя между собой. Исходя из найденных значений реологических характеристик эластомерных суспензий, сформулированы рекомендации по наиболее экономичным технологиям их перемешивания.

В работе также была изучена микроструктуры волокон из СВМПЭ и показано, что их оболочка состоит из фибрилл с поперечной ориентацией. Аналогичное строение имеют оболочки углеродных волокон AS-4 и HTS.

Таблица 2

### Механические характеристики стекло- и углепластиков

Материал	Механические характеристики в зависимости от давления $P$ , Н/м <sup>2</sup>		
	Исходная	$P=150 \cdot 10^3$	$P=270 \cdot 10^3$
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа			
Стеклопластик	52	61,4	69
Углепластик	65	79	86
Ударная прочность, кДж/м <sup>2</sup>			
Стеклопластик	186,5	312,4	387,8
Углепластик	93,2	143,8	270,2

Таблица 3

### Значения пористости образцов стекло- и углепластиков

Материал	Пористость %, в зависимости от давления $P$ , Н/м <sup>2</sup>		
	Исходная	$P=150 \cdot 10^3$	$P=270 \cdot 10^3$
По данным электронной микроскопии			
Углепластик	3,6	2,1	1,2
Стеклопластик	4,7	2,3	1,7
По данным рентгеновской томографии			
Углепластик	3,847	2,274	1,825
Стеклопластик	4,923	2,577	2,053

В работе сделано предположение, что наличие турбулентного слоя в формовочном растворе при фильерной вытяжке может служить главной причиной образования подобной структуры. В работе сделано предположение, что для ликвидации турбулентного слоя в формовочном растворе необходимо, чтобы выполнялось равенство (10), в котором задействованы скорость

ламинарного течения  $v^*$  жидкости, ее вязкость  $\eta$  и характерная длина затухания мениска  $h_m$ . Поскольку толщина оболочки СВМПЭ волокна составляет 10 % от радиуса, ее устранение позволит увеличить их прочность на 36–40 %. Устранение оболочки у ПАН и УВ на их основе может повысить их упругопрочностные свойства на 15–20 %.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана установка для исследования кинетики процесса пропитывания волокнистых наполнителей олигомерными связующими и методика комплексной оценки в режиме реального времени их реологических характеристик.

2. В результате экспериментальных исследований кинетики процессов пропитывания волокон эпоксидными связующими в режимах смачивания и фильтрации установлено, что при этом возникают два твердообразных граничных слоя (внешний и внутренний) и определены значения пределов текучести каждого. После их смыкания в ПКМ при степени наполнения 55-60 об. % образуется пространственный каркас структурированного связующего, разрушающийся лишь при внешнем давлении  $(100 \div 450) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ .

3. Предложена методика определения статического угла смачивания волокон, основанная на измерении давлений, при которых динамические углы натекания принимают значения 90 и 180 град. Данная методика рекомендована для контроля качества поверхности армирующих наполнителей.

4. Изучено влияние размеров и концентрации дискретных волокон на реологические характеристики эластомерных связующих. Показано, что их композиции на основе дискретных УВ или порошка железа жидкообразны, проявляют дилатантные, ньютоновские или псевдопластические свойства в зависимости от концентрации наполнителя, значений напряжения сдвига, соотношения длины и диаметра волокна. Предложена новая трактовка дилатантного и псевдопластического состояний железосодержащих эластомерных композиций.

5. Предложена рациональная технология смешивания порошкообразных и дискретных волокнистых ПКМ, при которой система находится в псевдопластическом состоянии. Рекомендована новая характеристика качества волокнистых наполнителей, названная в работе ретикуляцией поверхностной плотности.

6. Разработана новая математическая модель капиллярного течения жидкостей на основе обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси, которая позволила сформулировать теорему капиллярного течения жидкостей: «При течении жидкости, смачивающей или не смачивающей стенки любой



капиллярно-пористой системы неизбежно формирование двуслойного потока, в приграничном слое которого жидкость движется турбулентно с нулевым расходом, в осевом – ламинарно». Установлено, что для пары «капилляр – смачивающая жидкость» может быть найден такой перепад давлений, при котором течение становится чисто ламинарным, а для пары «капилляр – не смачивающая жидкость» существует такой перепад давлений, при котором течение становится чисто турбулентным.

7. Полученные в работе значения давлений, при которых происходит разрушение ГС, использованы при разработке технологических рекомендаций для изготовления ПКМ. При этом прочность при межслойном сдвиге для стекло - и углепластиков повышается на 32 %, прочность при ударной нагрузке – в два раза для стеклопластиков и в 3 раза – для углепластиков. Установлено, что применение найденных в работе технологических режимов позволило снизить пористость стеклопластиков на 64 %, углепластиков – на 33 %.

8. Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу технологий изготовления защитных футляров для трубопроводов под автомобильными и железными дорогами (ООО «Сафит»), композитных обечаек (ООО «Поток-М»), надстройки пассажирского судна на подводных крыльях (ЗАО «Псковская лодочная верфь»), оснастки для параболического зеркала антенны («ОКБ им. М.П. Симонова»). Результаты работ использованы в НИР и ОКР в Межотраслевом инжиниринговом центре композитных материалов МГТУ им. Н.Э. Баумана.

### Список публикаций

1. Кобец, Л.П. Особенности гидродинамики неньютоновских жидкостей в капиллярах / Л.П. Кобец, А.С. Бородулин // Материаловедение. – 2013. – №6. – С.45–51.

2. Белов, П.А. Кинетика пропитывания волокон жидкостями, моделирование в рамках обобщения уравнений Навье-Стокса / П.А. Белов, Л.П. Кобец, А.С. Бородулин // Материаловедение. – 2014. – № 3. – С.29–33.

3. Попов, А.А. Структурно-механические свойства волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А.А. Попов, П.А. Белов, Л.П. Кобец, А.С. Бородулин, И.С. Деев // Материаловедение. 2014. – № 5. – С. 6-12.

4. Кобец, Л.П. Реологические свойства системы эластомерное связующее – дискретное углеродное волокно / Л.П. Кобец, Г.В. Малышева, А.С. Бородулин // Материаловедение. – 2015. – №5.– С.47–51.

5. Бородулин, А.С. Моделирование кинетики процессов пропитки тканых наполнителей при производстве изделий из стеклопластиков / А.С.

Бородулин, А.Н. Марычева, Г.В. Малышева // Физика и химия стекла. –2015. –Т.41. –№6. – С.892 –898.

6. Нелюб, В.А. Исследование механизма структурообразования связующего в зависимости от микрорельефа поверхности углеродного волокна / В.А. Нелюб, А.С. Бородулин, Л.П. Кобец, Г.В. Малышева // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. - № 2. – С. 19-23.

7. Бородулин, А.С. Моделирование процессов течения полимерных связующих / А.С. Бородулин, Л.П. Кобец // Новости материаловедения. Наука и техника. –2013. – №5. – С.5.

8. Кобец, Л.П. Реологические свойства системы полимерное связующее – дискретный металлический наполнитель / Л.П. Кобец, А.С. Бородулин // Энциклопедия инженера-химика. –2015. – №6. – С.9–14.

9. Белов, П.А. Кинетика пропитывания волокон связующим, градиентное обобщение уравнения Навье-Стокса-Дарси / П.А. Белов, А.С. Бородулин, Л.П. Кобец, Г.В. Малышева // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2015. – №12. – С.2–6.

10. Нелюб, В.А. Капиллярная гидродинамика олигомерных связующих / В.А. Нелюб, А.С. Бородулин, Л.П. Кобец, Г.В. Малышева // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2016. – №3. – С.43–48.

11. Malysheva, G.V. Rheological properties of binders filled with discrete carbon fibres / G.V. Malysheva., L.P. Kobets, A.S. Borodulin. // Fibre Chemistry. – 2016. –V.47. – №6. – pp.482–485.

12. Патент РФ на изобретение № 2530575. Установка для исследования кинетики пропитки волокнистых наполнителей полимерными связующими / Нелюб В.А., Буянов И.А., Бородулин А.С., Чуднов И.В., Скиба О.В. Приоритет от 15.05.2013 г.