

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

БОРОДУЛИН Алексей Сергеевич

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

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Малышева Г.В.

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДУЕМОГО ВОПРОСА	14
1.1. Современные технологии производства изделий из волоконистых полимерных композиционных материалов	14
1.2. Методы оценки качества изготовления изделий из волоконистых полимерных композиционных материалов.....	16
1.3. Основные законы вискозиметрии	21
1.4. Основные законы течения жидкостей в капиллярах..	28
1.5. Методы моделирования процессов течения.....	33
1.6. Цель и задачи исследования	35
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1. Объекты исследования.....	37
2.2. Методы исследования	39
ГЛАВА 3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И СОСТАВА.....	42
3.1. Течение простых жидкостей через волокна в режиме смачивания.....	42
3.2. Закономерности течения связующих через волокна в режиме смачивания.....	45
3.3. Фильтрация простых жидкостей через волокна.....	46
3.4. Фильтрация эпоксидных связующих через волокна.....	48
3.5. Исследование прочности граничных слоев.....	51

3.6	Выводы по 3 главе.....	54
ГЛАВА 4.	РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	55
4.1.	Реологические свойства углеволокнистых дисперсно-упрочненных полимерных композиционных материалов.....	55
4.2.	Реологические свойства системы полимерное связующее-дисперсный металлический наполнитель.....	63
4.3.	Выводы по 4 главе.....	72
ГЛАВА 5.	МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СРЕДЕ.....	75
5.1.	Основные гипотезы и постановка задачи течения жидкости в капиллярно-пористой среде.....	75
5.2.	Моделирование течения жидкостей в капиллярах. Классическая модель.....	76
5.3.	Анализ решения в рамках классической модели.....	77
5.4.	Моделирование в рамках обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси.....	82
5.5.	Анализ решения в рамках обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси	87
5.6	Выводы по 5 главе.....	91
ГЛАВА 6	ПРИКЛАДНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ГИДРОДИНАМИКИ КАПИЛЛЯРНОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ.....	93

6.1	Технологические приложения результатов исследований волокнистых композитов.....	93
6.2.	Технологические приложения результатов исследований дисперсно-упрочненных композитов..	100
6.3.	Технологические приложения результатов математического моделирования на структуру волокон	103
6.4	Выводы по 6 главе	106
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	107
	СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	109
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные методы изготовления деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ) по препреговой технологии отличаются высокой трудоемкостью. В последнее время все более широкое распространение получили методы прямого формования, например, инфузионная пропитка под вакуумом – VARTM (Vacuum Infusion), которая не требует предварительного изготовления препрега и при которой процесс пропитывания наполнителя совмещен с процессом формования.

АКТУАЛЬНОСТЬ

Процесс пропитывания является одной из первых технологических операций технологического маршрута изготовления деталей из ПКМ и во многом определяет их физико-механические свойства. Однако при использовании инфузионной технологии пропитки под вакуумом оценка качества ПКМ на промежуточных стадиях изготовления изделий затруднена. Это требует новых подходов к управлению технологией пропитывания наполнителей различной природы и геометрических размеров.

Течение жидкостей в капиллярно-пористом пространстве армирующего (волокнутого) наполнителя зависит от суммарного воздействия многих факторов (динамического смачивания и растекания связующего, его химической природы, возможного фазового разделения под действием внешнего давления, масштабных факторов при капиллярной фильтрации, химической природы наполнителя и др.).

Влияние этого процесса на характеристики ПКМ усиливается еще и тем, что термореактивные связующие (эпоксидные, фенольные и др.) характеризуются коллоидной структурой, на которую существенное влияние оказывает поверхность волокон (тканей). В результате структурообразования в процессе пропитывания возникают граничные слои, которые радикально

влияют на технологический режим изготовления изделия. Структура связующего в препреге, а затем и в матрице, практически полностью формируется на стадии пропитывания. Процессы течения еще более усложняются, если используется несколько типов наполнителей.

Таким образом, диссертационная работа, направленная на разработку технологических режимов процесса пропитывания армирующих наполнителей полимерными и олигомерными связующими, является актуальной для предприятий занимающихся вопросами технологии изготовления и переработки полимеров и композитов.

СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретические и экспериментальные исследования процессов смачивания и растекания различных жидкостей по поверхностям субстратов детально разработаны в трудах Дерягина Б.В., Воюцкого С.С., Ребиндера П.А., Сумма Б.Д., Горюнова Ю.В., Чураева Н.В., Amico S., Betz A., Huang R, Li W. и др. Однако изучению кинетики пропитывания волокнистых наполнителей, особенно с учетом влияния внешнего давления, посвящено незначительное число научных работ.

Реологические свойства и особенности технологии изготовления изделий из ПКМ с использованием прямых методов формования рассмотрены в работах Васильева В.В., Берлина А.А., Петровой А.П., Люсовой Л.Р., Кербера М.Л., Горбуновой И.Ю., Irekt A., Pionteck J., Mozetic M. и др. Очень большое внимание уделено разработке современных высокоэффективных технологий формования изделий из ПКМ в работах сотрудников Всероссийского института авиационных материалов (ВИАМ).

Однако в научной литературе отсутствует информация о математических моделях течения жидкостей в капиллярах, которые позволили бы обобщить весь накопленный экспериментальный материал и разработать единые рекомендации по режимам процессов пропитывания для различных типов

связующих (как олигомерных, так и полимерных) и различных типов наполнителей, в том числе и гибридных.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является 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 связующе - волокнистый наполнитель;

2) исследование кинетики процессов пропитывания волокон простыми жидкостями и олигомерными связующими в режимах смачивания и фильтрации;

3) исследование реологического поведения полимерных и олигомерных связующих, наполненных дискретными волокнами и порошками;

4) разработка математических моделей, описывающих процессы смачивания и растекания на стадии изготовления изделий из полимеров;

5) разработка технологических рекомендаций при изготовлении композитов методом вакуумной инфузии.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Предложен новый метод определения геометрических размеров и прочности граничных слоев в системе полимер-наполнитель на стадии изготовления изделий для режимов смачивания и фильтрации. Показано, что при пропитывании образуются два твердообразных граничных слоя, препятствующих течению неструктурированного связующего. С помощью

разработанной методики 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 не менее $(100\div 450)\cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$.

2. Установлено, что система полимерное связующее - дискретное углеродное 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 она переходит в дилатантное состояние. Количественно определены значения концентраций дисперсного наполнителя, которые составили 34÷37 об.%, при которых система переходит из псевдопластического состояния в дилатантное.

4. Разработаны новые теоретические модели капиллярного течения жидкостей, обобщающие 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 И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Теоретическая значимость:

1. Разработаны новые математические модели путем обобщения уравнений Навье–Стокса и введения в них неклассических параметров гидродинамики течения. На их основе сформулирована теорема капиллярного течения жидкостей, объясняющая образование 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 несмачивающая жидкость – волокно существует давление, при котором течение будет турбулентным.

2. Установлены закономерности реологического поведения полимерных связующих, возникающие при капиллярном пропитывании углеродных волокон, на основании которых предложена новая трактовка дилатантного и псевдопластического состояний этих композиций.

Практическая значимость:

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 перемешивания для систем рубленые углеродные волокна – полимерное связующее и дисперсный наполнитель – полимерное связующее в зависимости от объемной доли полимера и размеров наполнителя.

4. Для оценки свойств полимерных композиционных материалов в изделиях предложено использовать новый показатель – ретикуляцию плотности волокна.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу технологий изготовления 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.

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предлагаемые методы и подходы базируются на основных положениях механики жидкостей, теорий ламинарного и турбулентного пограничного слоя.

Методология работы охватывает исследования физико-механических характеристик компонентов полимерных композиционных материалов и изделий из них. Механические испытания проводили на универсальной машине Zwick/RoellZ100 TEW, прочность при ударе определяли на маятниковом копре РН 450.

Структурный анализ проводился на электронном микроскопе Fenom и с помощью рентгеновского микротомографа SkyScan 1172. Удельная поверхность волокнистых наполнителей определялась методом БЭТ.

Для исследования кинетики процессов пропитывания волокнистых наполнителей полимерными и олигомерными связующими в режимах смачивания и фильтрации была разработана и изготовлена специальная установка (новизна подтверждена Патентом РФ на изобретение).

Изучение реологических свойств олигомерных и полимерных связующих проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при различных скоростях сдвига.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Математические модели течения полимерных и олигомерных связующих в капиллярно-пористой среде волокнистого наполнителя.

2. Методика исследования кинетики процесса пропитывания волокнистых наполнителей олигомерными и полимерными связующими для режимов смачивания и растекания.

3. Комплекс современных методик оценки реологических свойств полимерных и олигомерных связующих, армированных дискретными волокнами и дисперсными наполнителями.

4. Зависимости между качеством полимерного композиционного материала (пористость, механическая прочность) и режимами процесса пропитывания при использовании инфузионных методов формования.

СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ И АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

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;

- 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 странице, включает 40 рисунков и 7 таблиц.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДУЕМОГО ВОПРОСА

1.1. Современные технологии производства изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов

Технологии производства изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ) используются в промышленности достаточно давно и постоянно совершенствуются. Если в качестве армирующего материала используются волокна, а в качестве связующего – какой-либо реакционно способный олигомер (эпоксидный, полиэфирный, фенолоформальдегидный и др.), то изделия получают методами намотки или пултрузии [35, 81]. Если в качестве наполнителя используют ткани, то основными технологиями формования изделий с использованием реакционно способных олигомеров являются методы выкладки (ручной или автоматической) и напыление. При выкладке могут быть использованы препреги или ткани.

Препрегом называют термореактивную формовочную композицию, состоящую из армирующего волокнистого материала (чаще всего ткани, реже – ленты) и связующего, которая требует дальнейшего отверждения и перерабатывается в полимерный композиционный материал различными методами [4].

Использование препрегов получило широкое распространение в авиационной промышленности и ракетно-космической технике [2, 35-38, 95, 130], что связано с высокими механическими характеристиками готовых изделий. Еще одним преимуществом препрегов является ускорение технологического процесса производства деталей из ПКМ и повышение культуры труда на участке формования, поскольку технологии пропитывания

связующим ткани (приготовление препрега) и технологии формования разделены на два самостоятельных процесса.

При изготовлении препрегов в качестве связующих, наряду с реактопластичными олигомерами, также используются и термопластичные полимеры. Наибольшее распространение получила технология GMC, которая используется при производстве листовых деталей. Однако термопластичные полимеры из-за своей малой жесткости при повышенных температурах в качестве конструкционных материалов при производстве деталей из стекло-, органо- или углепластиков используются ограниченно.

Наряду с тканями при производстве препрегов могут быть использованы рубленые волокна, например, технология Sheet Moulding Compound (SMC) [92, 94]. Такие препреги чаще всего изготавливают на основе полиэфирного связующего, а для формования изделий используют технологии прессования. Использование рубленого волокна позволяет несколько снизить себестоимость препрега и, соответственно, готовых изделий, поскольку для этих целей могут быть использованы отходы, возникающие при производстве тканей, лент и волокон.

Из-за высокой стоимости препрегов и их относительно небольшой жизнеспособности [4, 95] они постепенно вытесняются технологиями прямого формования [4, 59, 94].

Отличительной особенностью технологий прямого формования является совмещение процесса пропитывания ткани связующим и процесса формования готового изделий. К таким технологиям относятся: пропитка под давлением (Resin Transfer Molding или RTM), вакуумная инфузия (Vacuum Infusion или VARTM), пропитка пленочным связующим (Resin Film Infusion или RFI) и их многочисленные модификации [4, 94].

Технология пропитки под давлением методом RTM фактически является развитием инжекторного метода, который использовался при производстве изделий из стекло- и углепластиков достаточно давно [4]. Суть этого метода состоит в том, что связующее впрыскивается в форму, на которую

предварительно выложен по заданной схеме армирования тканый материал.

При производстве изделий по технологии вакуумной инфузии связующее закачивается в форму за счет разряжения, создаваемого под вакуумным мешком. При единичном производстве применение данной технологии очень эффективно, поскольку не требуется использование сложной оснастки и дорогостоящего оборудования.

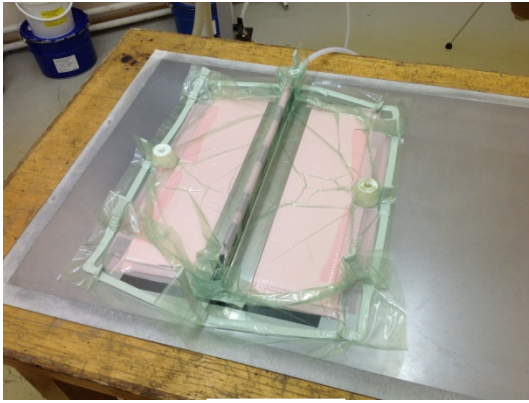
Оценить качество процесса пропитывания в реальном режиме времени при использовании метода вакуумной инфузии возможно визуально (рис. 1.1). Независимо от типа используемого наполнителя и связующего в процессе пропитывания резко изменяется цвет армирующей ткани. Однако при таком способе пропитывания может иметь место высокая пористость, что приведет к снижению физико-механических характеристик ПКМ.

1.2. Методы оценки качества изготовления изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов

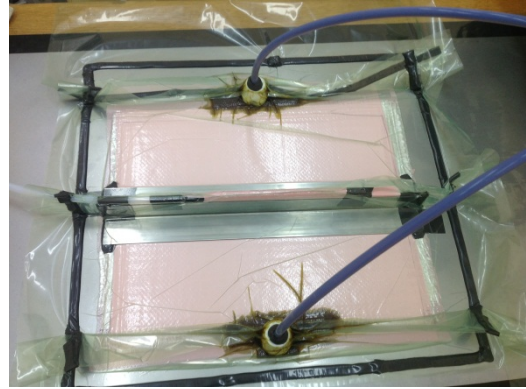
Оценку качества изделий из ПКМ проводят с использованием самых различных методов разрушающего и неразрушающего контроля. В силу своей простоты и эффективности, наибольшее распространение получили методы механических испытаний [7, 32, 53, 104, 109, 110], которые проводят в статических или динамических условиях нагружения.

Величину адгезионной прочности между волокном и матрицей чаще всего определяют методом pull-out [24-29].

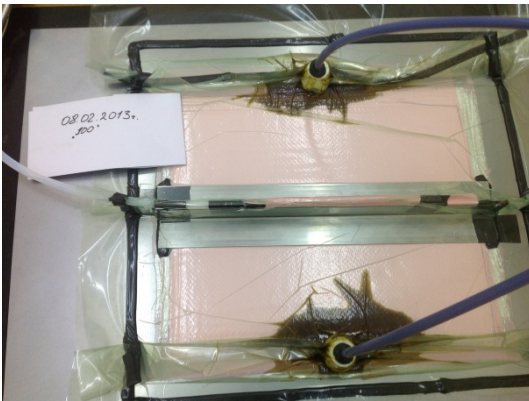
Для определения температур фазовых переходов используют самые различные термоаналитические методы, среди которых наибольшее распространение получили методы дифференциально сканирующей калориметрии [74, 129, 137], термогравиметрического анализа [1, 69], динамомеханического анализа [117, 128] и многие др.



а)



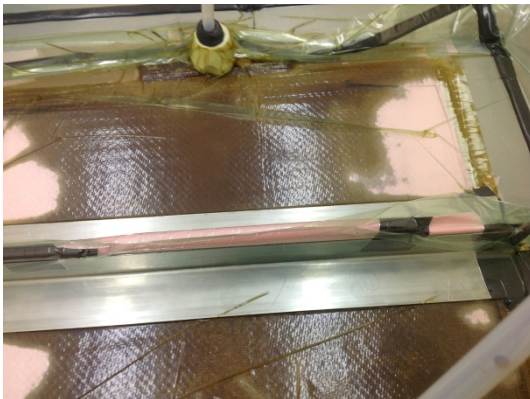
б)



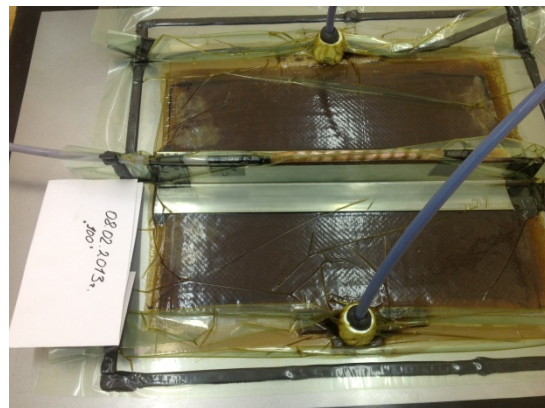
в)



г)



д)



е)

Рисунок.1.1 – Фотографии технологического процесса пропитывания панели после сборки вакуумного мешка (а); и через 1 (б), 3 (в), 5 (г), 10 (д) и 15 (е) мин после подачи связующего

Свойства ПКМ в очень существенной степени зависят от степени дефектности их микроструктуры, и поэтому методы структурного анализа получили самое широкое распространение [5, 8, 30, 33, 34, 45, 71, 83, 90, 106, 116, 138, 139].

Основным недостатком всех методов структурного анализа является очень малый объем выборки (существенно меньший чем 1% от общих размеров детали), что приводит к большим погрешностям. Частично преодолеть этот недостаток возможно путем «склеивания» фотографий с разных участков [119, 138], однако и при таком подходе общий объем исследованного материала очень мал и также не превышает 1%.

Первоначально для исследования микроструктуры использовались оптические микроскопы, например Neophot-21, а обработку полученных фотографий проводили с применением программы KSLite 2.0 [118]. С появлением современных микроскопов структурные исследования стали совмещать с определением микротвердости. Однако для этого требуется предварительно изготовить шлиф, что является очень трудоемкой операцией и требует высокой квалификации исполнителя.

Начиная с 70- гг. XX века все большее распространение получили электронные микроскопы, что во многом связано с простотой и удобством работы [6, 31, 50, 107]. Эффективными современными методами исследования микроструктуры являются сканирующие зондовые атомно-силовые микроскопы, конфокальные и многие другие [44, 77, 78, 102].

Одним из наиболее распространенных дефектов уже готовых деталей из ПКМ является пористость. Причин возникновения пор очень много, поскольку их количество может увеличиваться на каждой технологической операции. В процессе приготовления связующего, при перемешивании его компонентов, попадает воздух, и, чтобы уменьшить его количество, перемешивание компонентов осуществляют не сверху вниз, а только по периметру емкости [121]. В лабораторных условиях готовые связующие вакуумируют, что позволяет уменьшить количество воздушных пузырей, однако в условиях

предприятий выполнить такую операцию зачастую не представляется возможным. Отверждение термореактивных связующих чаще всего протекает по реакциям поликонденсации [120], которые сопровождаются выделением летучих. Поры также могут образовываться в процессе усадки.

На поверхности тканых наполнителей, особенно с шероховатой поверхностью [89, 90, 93] (рис.1.2), адсорбируются молекулы газов и паров воды, которые в процессе нанесения связующего не вытесняются с его поверхности. Это также приводит к увеличению пористости композита и отслаиванию матрицы.

Все вышеперечисленные причины образования пор хорошо изучены [3, 133], и разработан ряд технологических приемов, позволяющих уменьшить их количество. Существенно меньшее внимание в технической литературе уделено процессу образования пор на этапе смачивания и растекания связующего по поверхности ткани. Если ткань не обладает гидрофильными свойствами, то на поверхности раздела фаз также может иметь место образование воздушных пузырей, которые после отверждения приведут к повышенной пористости.

Для определения пористости ПКМ широкое распространение получил метод «выжигания», который наиболее часто применяется для стеклопластиков.

Однако точность данного метода невысокая и поэтому он широко применяется для сравнения, например, при оценке качества нескольких технологий формования при использовании одинаковых по своему составу ПКМ.

Наряду с разрушающими методами контроля качества ПКМ и микроструктурным анализом, не менее широкое распространение получили методы неразрушающего контроля [47, 9, 84, 85, 86].

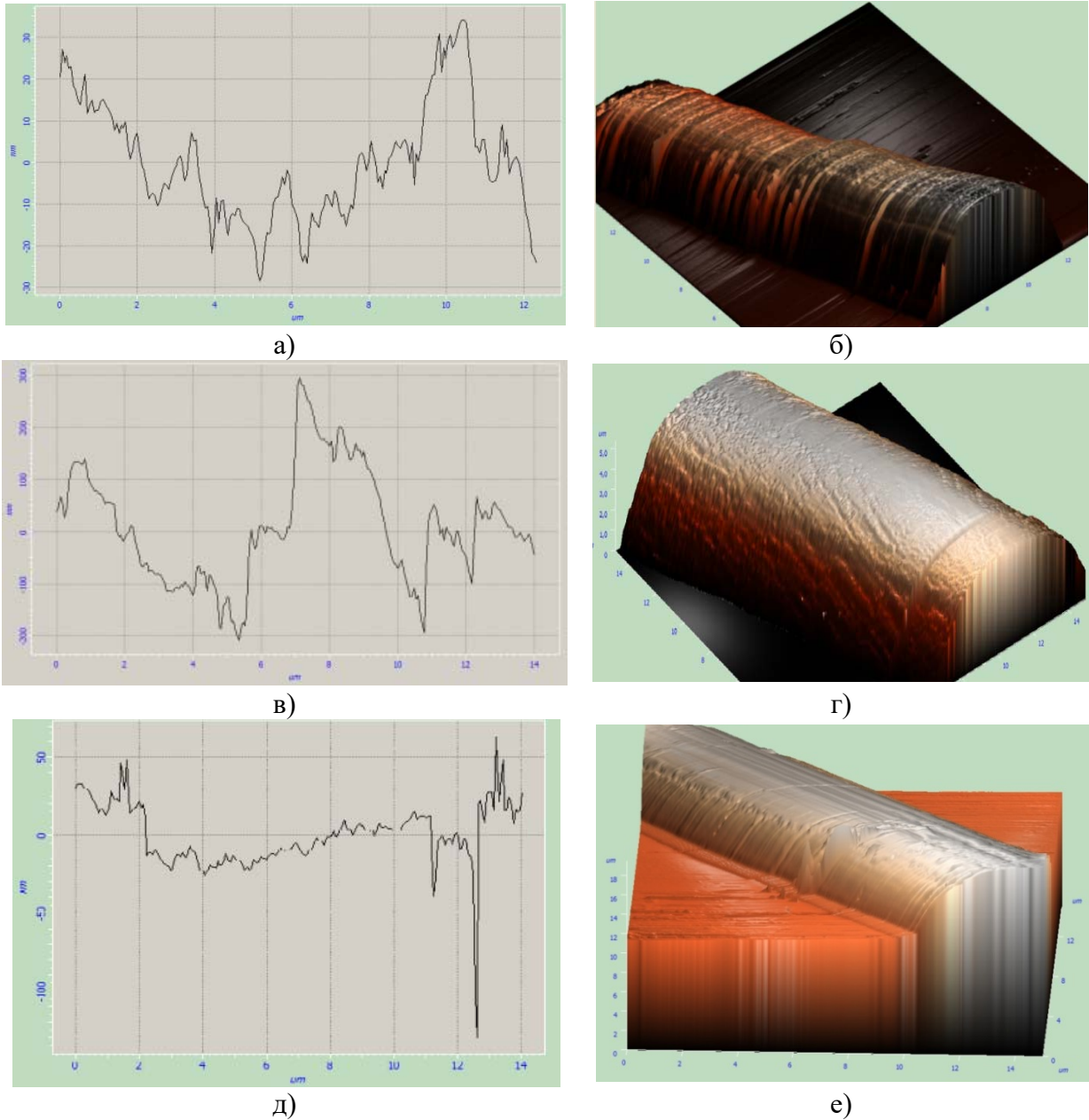


Рисунок 1.2–Профилограммы шероховатости и 3D модель поверхности углеродных волокон: а, б – Элуp-0,1П; в, г – HTS-45; д, е – ЛУП-0,1 [93]

При производстве изделий из ПКМ по технологиям прямого формования, независимо от используемых наполнителей и связующих, потеря качества может иметь место непосредственно на операции пропитывания. Именно по этой причине разработчики ПКМ уделяют большое внимание реологическим свойствам связующего [13, 66, 111, 144, 145, 154, 160].

1.3. Основные законы вискозиметрии

Реология полимеров является относительно молодой областью физики [132]. Основоположниками реологии полимеров являются Бартенев Г.М., Виноградов Г.В., Воюцкий С.С., Дерягин Б.В., Куличихин В.Г., Ребиндер П.А., Торнер Р.В. и др. [22, 23, 39-41, 43, 68, 103, 114].

Знание реологических свойств позволяет оптимизировать существующие и разрабатывать новые материалы и технологические процессы их изготовления. Вязкость (η) характеризует способность связующего сопротивляться напряжению сдвига, что определяет выбор технологии формования. Требования к вязкости зависят от природы и текстильной формы наполнителя, способа и условий формования изделия, температуры T , давления P , времени t , скорости сдвига $\dot{\gamma}^*$, а также технологических возможностей используемого оборудования:

$$\eta = f(T, P, t, \dot{\gamma}^*) \quad (1.1)$$

Идеальное твердое тело деформируется упруго, идеальные текучие системы деформируются необратимо, а эпоксидные и фенолоформальдегидные полимеры, как и большинство других олигомер-полимерных материалов, деформируются вязко-упруго.

Различают кинематическую ν и динамическую η вязкость [135, 141]. Для определения кинематической вязкости используют капиллярные вискозиметры, принцип действия которых основан на измерении времени течения в капиллярных трубках. Единицей измерения кинематической вязкости является «Стокс» (Ст). При определении кинематической вязкости образец жидкости течет из капилляра под действием силы тяжести. На таких вискозиметрах измеряют период времени, необходимый для течения связующего через капилляр:

$$v = \frac{\eta}{\rho}, \quad (1.2)$$

где ρ – плотность.

Для измерения вязкости низковязких связующих, смол и отвердителей применяются капиллярные вискозиметры со съемными соплами диаметром 2; 4 или 6 мм. Для повышения точности измерений вискозиметры оснащают термостатируемыми измерительными узлами. Течение может происходить под действием гравитации (относительные капиллярные вискозиметры) или под действием внешней силы (абсолютные капиллярные вискозиметры).

Для описания вязкости высоковязких систем характеристики кинематической вязкости не используются, поскольку их сложно или даже не возможно определить. Вязкость таких жидкостей характеризуют показателем «динамическая вязкость», которая обозначается символом η и входит в закон Ньютона, описывающий течение идеальной (ньютоновской) жидкости:

$$\tau = \eta \cdot \gamma^*, \quad (1.3)$$

где γ^* – скорость сдвига [с^{-1}], η – динамическая вязкость [$\text{Па}\cdot\text{с}$]; τ – напряжение сдвига [Па] (старое обозначение динамической вязкости – «сантипуаз», $\text{сПз} = 1 \text{ МПа}\cdot\text{с}$).

При определении динамической вязкости можно задавать напряжение и определять полученную величину скорости сдвига, и, наоборот, задавать скорость сдвига и определять полученное напряжение [141]. Для определения динамической вязкости широко используются ротационные вискозиметры типа «Реотест» с рабочим узлом конус – плоскость и конус-конус. Связующее помещается в клинообразную щель, между неподвижной пластиной и конусом, вращающимся с постоянной скоростью. Угол клинообразной щели системы конус-пластина зависит от используемого конуса и изменяется в пределах до 1° . Напряжение сдвига τ , соответствующее гидравлическому сопротивлению клинообразной щели, зависит от измеренного вращающего момента, который преобразуется в электрический сигнал.

Зависимости напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}^*$ называют кривыми течения (рис. 1.3, (а)), а вязкости от скорости сдвига – кривыми вязкости (рис. 1.4). Кривые течения также могут быть построены в координатах, когда по оси абсцисс откладывают значения скорости сдвига, а по оси ординат – напряжение сдвига (рис. 1.3, б).

Основная особенность растворов и расплавов полимеров заключается в существовании аномалии вязкости [22, 23, 141], в соответствии с которой растворы полимеров подразделяют на:

- 1) жидкообразные (предел текучести R_T равен нулю), ньютоновские и неньютоновские (у ньютоновских жидкостей вязкость постоянна и не зависит от напряжения сдвига);
- 2) твердообразные (предел текучести R_T больше нуля).

Неньютоновские жидкости подразделяются на стационарные (их реологические свойства не изменяются со временем) и нестационарные, для которых эти характеристики зависят от времени.

Неньютоновские стационарные жидкости могут быть псевдопластическими и дилатантными. Класс жидкостей, при течении которых R_T равен нулю, называют жидкообразными, класс жидкостей у которых R_T больше нуля, относят к твердообразным телам [135]. Общая зависимость напряжения сдвига от скорости деформации выражается в виде степенной функции, известной как уравнение Освальда – Вейля:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}'^n, \quad (1.4)$$

где k и n – постоянные коэффициенты (n -индекс течения), характеризующие данную систему.

Вязкость неньютоновской стационарной жидкости определяется уравнением:

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{*(n-1)} \quad (1.5)$$

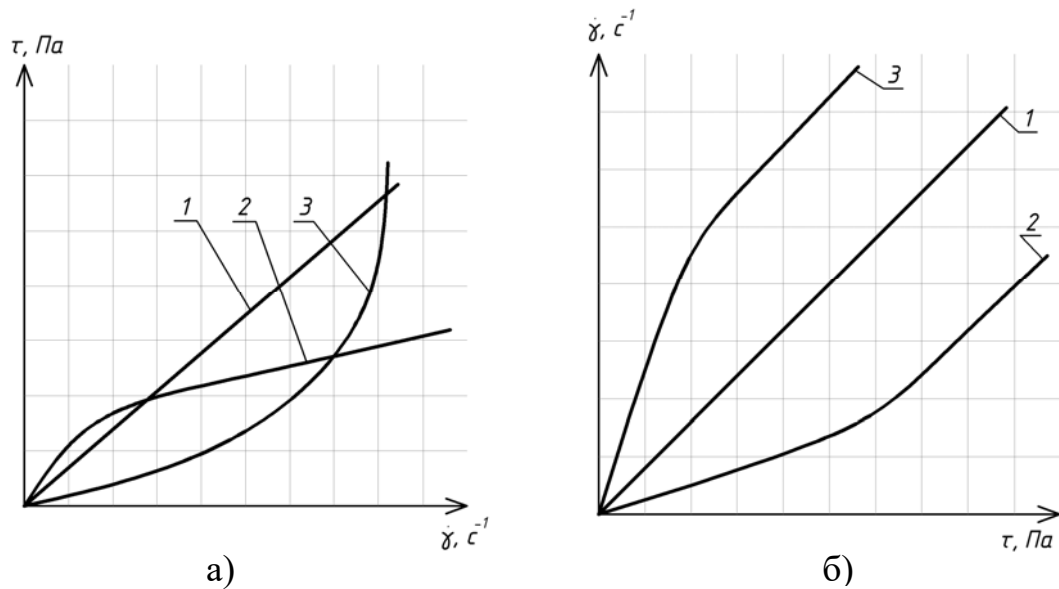


Рисунок 1.3 – Типичные реологические кривые (а, б): 1 – ньютоновские жидкости; 2 – псевдопластичные жидкости; 3 – дилатантные жидкости

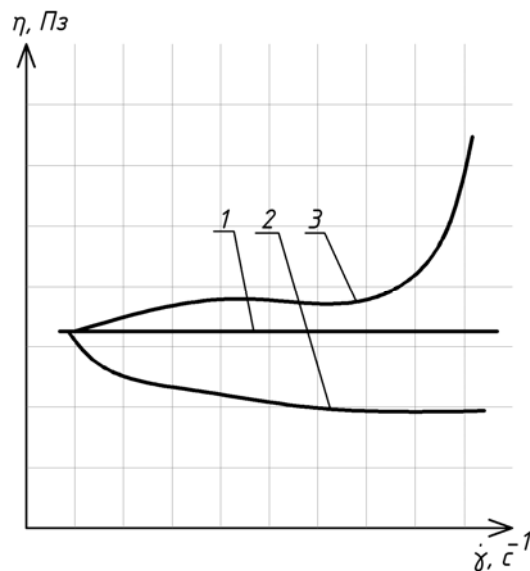


Рисунок 1.4 – Типичная кривая вязкости: 1 – ньютоновские жидкости; 2 – псевдопластические жидкости; 3 – дилатантные жидкости

Если индекс течения $n=1$, жидкость является ньютоновской и константа k совпадает со значением ньютоновской вязкости (кривая 1 на рис. 1.4). Отклонение показателя от единицы характеризует степень отклонения свойств жидкости от ньютоновской. Для дилатантных жидкостей $n>1$ и вязкость растет с увеличением скорости сдвига (кривая 3 на рис. 1.4). Для псевдопластических

жидкостей ($n < 1$) характерно снижение вязкости с ростом скорости сдвига (кривая 2 на рис. 1.4).

При введении в связующее дисперсных частиц наполнителя их реологические свойства изменяются. Наиболее часто в качестве дисперсных наполнителей используют в состав связующих вводят различные антипирены, которые позволяют придать ПКМ свойства негорючести [80, 88, 131].

Дисперсные системы со сферическими частицами обычно относятся к ньютоновским жидкостям. К псевдопластическим жидкостям относятся системы, содержащие асимметричные частицы. С ростом напряжения сдвига эти частицы ориентируются большими осями вдоль направления потока, при этом хаотическое движение частиц меняется на упорядоченное, и вязкость уменьшается.

Твердообразные дисперсные системы подразделяются на бингамовские и небингамовские [135, 141]. Их поведение описывается общим уравнением:

$$\tau - P_T = \eta \cdot \dot{\gamma}^{*n}, \quad (1.6)$$

При индексе течения $n=1$ жидкость является бингамовской, при $n > 1$ – дилатантной, при $n < 1$ – псевдопластичной. Твердообразные и жидкообразные тела являются структурированными жидкостями и отличаются друг от друга не только наличием или отсутствием предела текучести, но и характером поведения при внешних нагрузках. Структурированные жидкости с ростом нагрузки переходят к ньютоновскому течению с предельно разрушенной структурой, у дилатантных происходят разрывы сплошности и разрушение.

Олигомерные термореактивные связующие эпоксидного и фенольного классов, являющиеся коллоидно-дисперсными, как правило, относятся к твердообразным системам, чаще всего бингамовского типа, первичные частицы дисперсной фазы в которых имеют сферическую форму. Индекс течения « n » в уравнении Освальда-Вейля для этих связующих может отличаться от единицы, что четко проявляется при капиллярном пропитывании волокон различной природы [135]. В состоянии покоя ньютоновские жидкости не отличаются от

неньютоновских, но при приложении напряжений ведут себя по-разному, что требует учета этих особенностей при разработке технологических режимов пропитывания.

На стадии пропитывания начинается межфазное взаимодействие компонентов материала. Критериями образования межфазного контакта являются показатели поверхностного натяжения и значения краевых углов смачивания. Поверхностное натяжение связано с краевым углом смачивания. Условие растекания капли по твердой поверхности описывает уравнение Юнга:

$$\gamma_T = \gamma_{ТЖ} + \gamma_{Ж} \cdot \cos \theta, \quad (1.7)$$

где γ_T – поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – газ; $\gamma_{ТЖ}$ – поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – жидкость; $\gamma_{ЖГ}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – газ.; θ – краевой угол смачивания жидкостью наполнителя (рис. 1.5).

Уравнение Дюпре определяет работу адгезии W_A , которую нужно затратить для разделения фаз:

$$W_A = \gamma_{Ж} (1 + \cos \theta) \quad (1.8)$$

Из уравнения (1.7) находят значения краевого угла смачивания:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ТГ} - \gamma_{ТЖ}}{\gamma_{ЖГ}} \quad (1.9)$$

Смачивание и растекание взаимосвязаны и входят составляющими в процесс межфазного взаимодействия. Растекание – это самопроизвольное течение жидкости по твердой поверхности [125]. Различают ограниченное и полное смачивание, при котором капля растекается в плоский слой и угол смачивания равен нулю. Смачивание – самопроизвольное уменьшение свободной энергии системы, состоящей из трех сопряженных фаз. Краевой угол смачивания θ между поверхностью твердого тела и касательной к контуру капли является энергетической характеристикой смачивания. При углах $\theta < 90^\circ$ поверхности смачиваются ограниченно, при углах $\theta > 90^\circ$ не смачиваются.

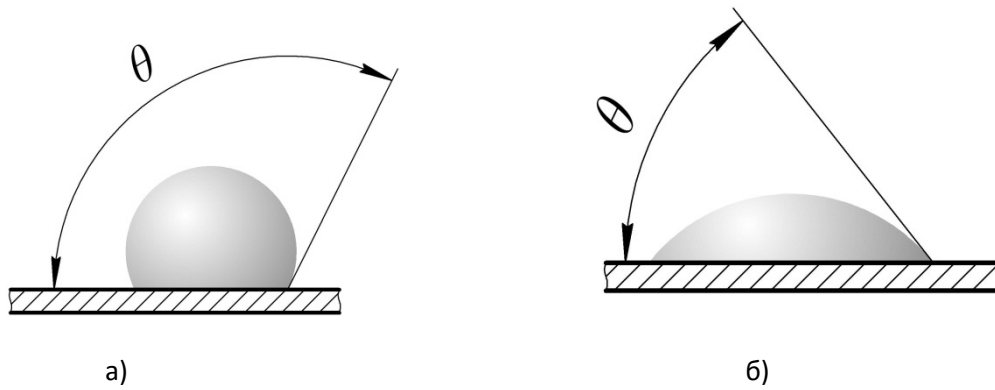


Рисунок 1.5 – Схема к определению значений краевого угла смачивания:

а) $\theta > 90^\circ$; б) $\theta < 90^\circ$

Во время растекания форма каждого слоя меняется сложным образом (рис. 1.6) [49, 126].

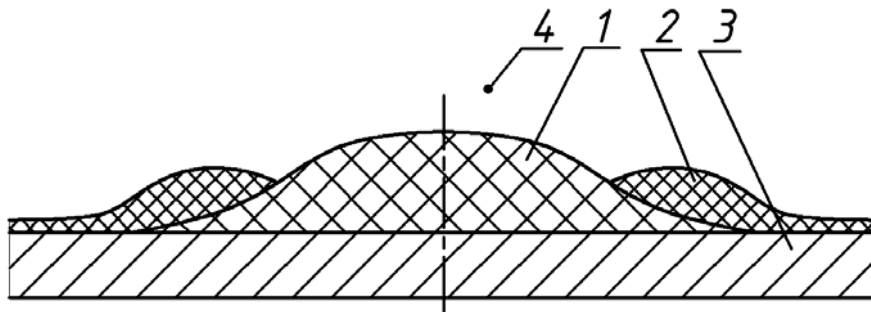


Рисунок 1.6 – Равновесные краевые углы смачивания: 1 – капля связующего; 2 – нижний слой капли связующего; 3 – поверхность твердого тела; 4 – внешняя среда (воздух)

Самый нижний слой капли связующего высотой 10^{-5} мкм вытягивается из капли под действием сил молекулярного притяжения со стороны поверхности твердого тела. Далее начинает перемещаться второй слой, высота которого 0,1...10 мкм. При достижении равновесия между этими двумя слоями первый слой исчезает. Эту стадию процесса растекания называют первичным растеканием.

Коэффициент растекания S_p – это работа, необходимая для разрыва жидкости и создания двух новых поверхностей раздела (1.10), и он равен разности работ адгезии W_A и когезии W_K :

$$S_p = W_A - W_K = \gamma_{ж}(\cos\theta - 1) \quad (1.10)$$

При самопроизвольном растекании жидкостей происходит замена поверхностей с большим поверхностным натяжением на поверхность с меньшим поверхностным натяжением, т.е. система стремится к минимальному запасу энергии.

Вопросы, связанные с реологическим поведением связующего, становятся еще более актуальными при использовании современных технологий прямого формования, где процессы пропитывания ткани или готовой преформы и формования детали объединены в единый технологический процесс.

1.4. Основные законы течения жидкостей в капиллярах

Процессы пропитывания олигомерными связующими тканых наполнителей во многом алогичны процессам движения жидкости в капиллярах [14, 66, 68, 82, 151, 158]. Для тканей с гидрофильной поверхностью связующее будет обладать дополнительным давлением (рис. 1.7, (а)) (давление Лапласа), благодаря которому происходит поднятие жидкости в капилляре ($\cos\theta > 0$). Для тканых наполнителей с гидрофобной поверхностью, наоборот, происходит ее опускание в капилляре ($\cos\theta < 0$). В процессе растекания связующего по тканикапилляром является межволоконное пространство (рис. 1.8) [6].

Течение жидкости в тонких капиллярах исследовалось в работах [12, 19, 21, 42, 48, 54, 60, 65, 70, 75, 113, 115, 123, 127, 147, 148, 156, 166, 167]. Типовая зависимость относительной вязкости от радиуса капилляра показана на рис. 1.9.

Авторы работы [48] установили, что с уменьшением радиуса капилляра до определенного значения (для воды эта величина составляет около 0,5 мкм) значения относительной вязкости резко увеличиваются.

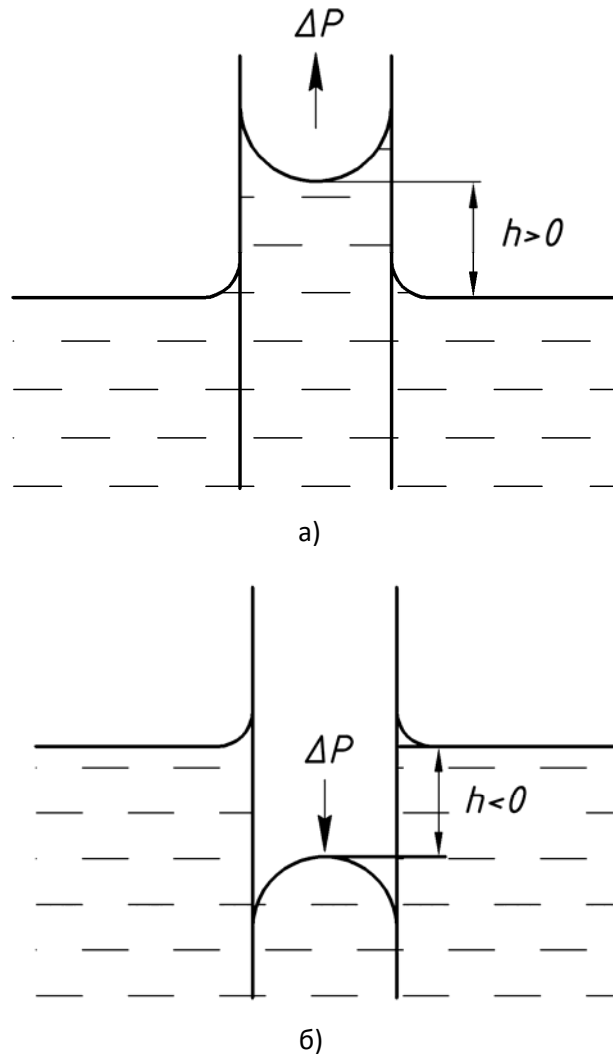
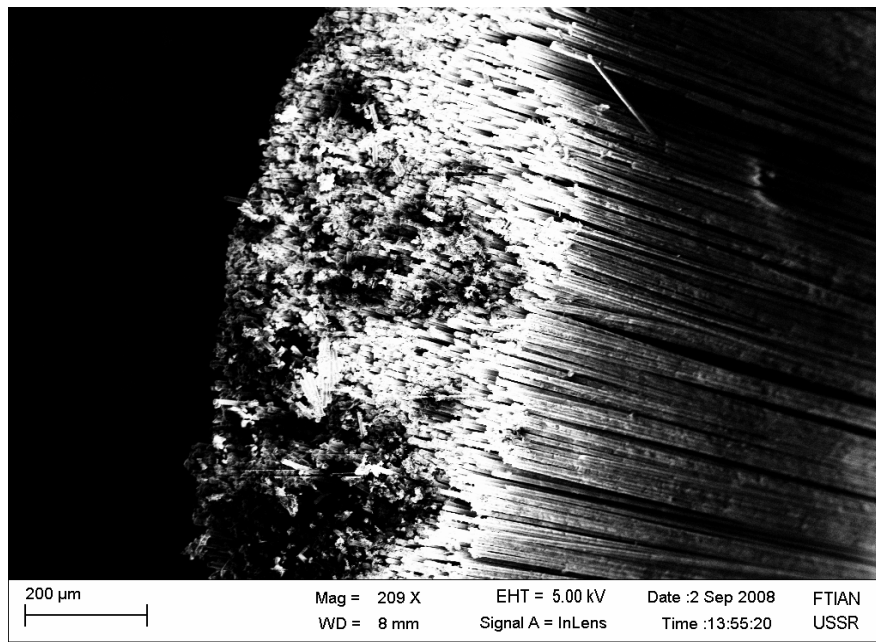
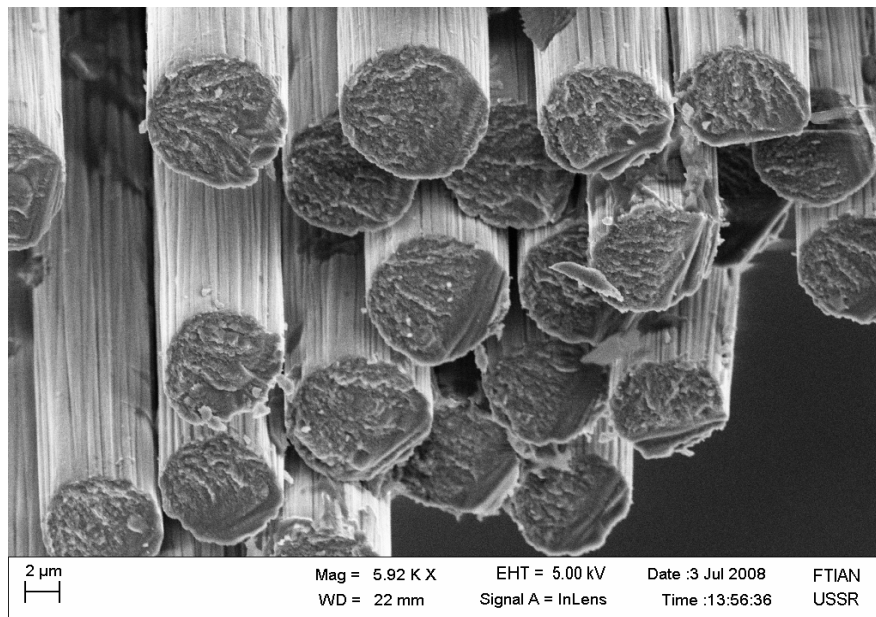


Рисунок 1.7 – Схема к расчету капиллярного давления для смачивающих (а) и несмачивающих (б) жидкостей



a)



б)

Рисунок 1.8 – Фото углеродных волокон при увеличении в 200 (а) и 600 (б) раз [6]

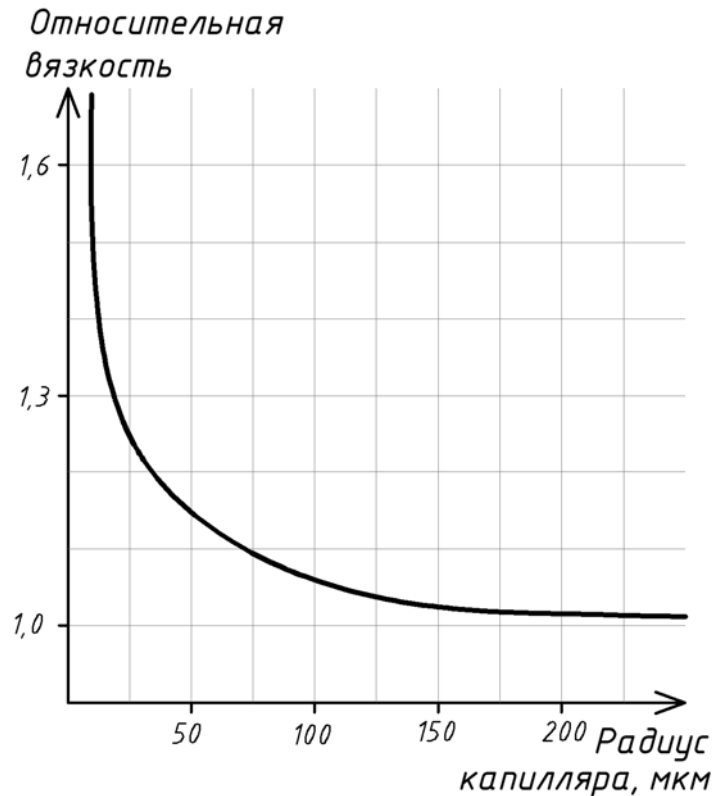


Рисунок 1.9 – Типовая зависимость относительной вязкости от радиуса капилляра

Аналогичные зависимости были получены авторами работы [167] и для бензола. В работах Дерягина Б.В., Колосова А. Е., Ребиндера П.А., Сумм Б.Д. и др. [41, 42, 65, 113, 123, 127] показано, что в тонких капиллярах имеет место не только изменение вязкости, но и других характеристик, например плотности.

Одним из методов исследования свойств граничных слоев жидкости является метод «сдувания» [39-41], суть которого состоит в послойном измерении вязкости жидкости вблизи гладкой твердой поверхности. На основании этих исследований было установлено, что вязкость в граничном слое изменяется скачкообразно.

В работах Дерягина Б.В. [39-42] было установлено наличие структурной анизотропии тонких слоев жидкостей. Граничные слои с измененной структурой способны образовывать самые различные жидкости, в том числе и высокомолекулярные растворы, к которым относятся связующие, используемые в производстве стекло- и углепластиков.

Для моделирования процессов пропитывания используются различные численные методы, в том числе и программа PAMRTM. В работах [15, 51, 76] приведены результаты моделирования процесса пропитывания в зависимости от свойств связующих и тканых наполнителей. Результаты расчетов в существенной степени зависят от значений коэффициента проницаемости ткани, значения которого определяется из закона Дарси:

$$K = \frac{Q \cdot k \cdot L}{S \cdot \Delta P}, \quad (1.11)$$

где Q – объемный расход связующего; S – площадь сечения пропитываемого образца; ΔP – перепад давления; k – динамический коэффициент вязкости связующего; L – длина пути в направлении пропитывания образца.

Проницаемость определяется в единицах «дарси» и зависит от пористости ткани (рис. 1.10).

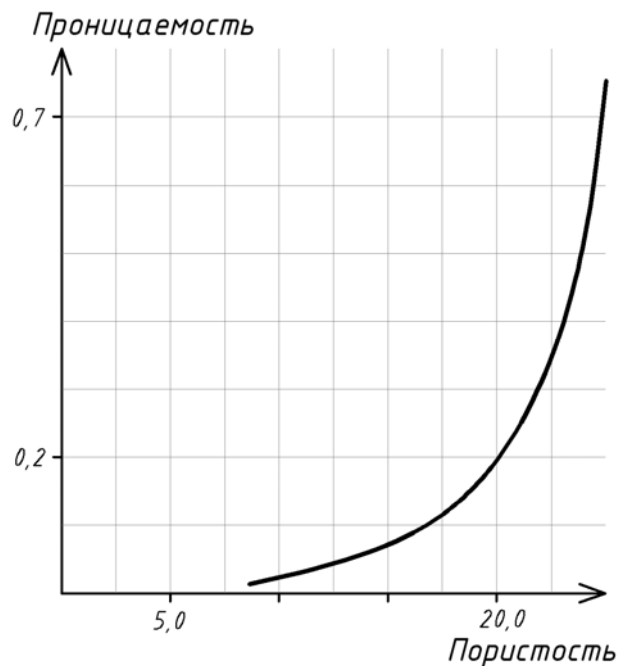


Рисунок 1.10 – Типовая зависимость коэффициента проницаемости от пористости

За одну единицу «дарси» принимается проницаемость материала, для которого перепад давления в 1 атм. соответствует расходу жидкости с

вязкостью 1 сПз в 1 см³/с. В системе СИ один «дарси» равен $9,87 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \approx 10^{-12} \text{ м}^2$.

Проницаемость является важнейшей характеристикой тканного наполнителя [20, 122], в том числе при разработке режимов процессов прямого формования [15].

Существуют многочисленные установки, позволяющие оценивать реологические свойства различных материалов [97-101]. Однако они не позволяют оценить аналогичные характеристики для волокнистых наполнителей в процессе их пропитывания олигомерными связующими.

В работе [55] предложена методика определения реологических характеристик связующего непосредственно в процессе пропитывания наполнителя. Для изучения кинетики пропитывания использовался специальный стенд, который представлял собой капиллярную трубку с внутренним радиусом 2 мм и длиной 300 мм. С одной стороны в капиллярную трубку помещался пучок волокон, с другой – подавали рабочую жидкость. Капилляр вручную градуировали шкалой, что позволяло определять скорость процесса пропитывания. При необходимости исследования влияния температуры капилляр с образцом помещали в воздушный термостат.

Однако данный стенд требует дальнейшей доработки, поскольку визуальная фиксация скорости течения жидкости является точной только при незначительных скоростях (до нескольких сантиметров в минуту), а при более высоких имеют место значительные погрешности.

1.5. Методы моделирования процессов течения

Теория течения вязкой жидкости первоначально развивалась только для ламинарного течения несжимаемой среды [140], позднее стала распространяться на несжимаемые турбулентные течения. Вблизи поверхности

твердого тела имеет место образование тонких слоев (пограничных слоев), где существенную роль играют силы трения, а на небольшом удалении от этого слоя силами трения можно полностью пренебречь [146]. Для ламинарного течения величина сила трения определяется по закону трения Стокса [140]. Законы перехода ламинарного течения в турбулентное впервые подробно были исследованы А. Бетцемом, О. Рейнольдсом [146], Х.Л. Драйденом [150], Хагеном [153] и позднее развиты в работах Колосова Б.В. [62-64], Лыкова А.В. [72], Сумм Б.Д. [112, 124] и др. Кинетика процесса пропитывания широко изучалась при ламинарном и турбулентном движении самых различных жидкостей [147, 149, 162, 163, 168].

На рис. 1.11 показаны схемы течения ламинарного и турбулентного слоев. При ламинарном течении идеальной жидкости (рис. 1.11, а) касательные силы отсутствуют, и поэтому жидкость скользит вдоль стенки капилляра. Традиционно полагали [61], что жидкость затормаживает свое течение в пограничном слое, толщина которого может быть переменной.

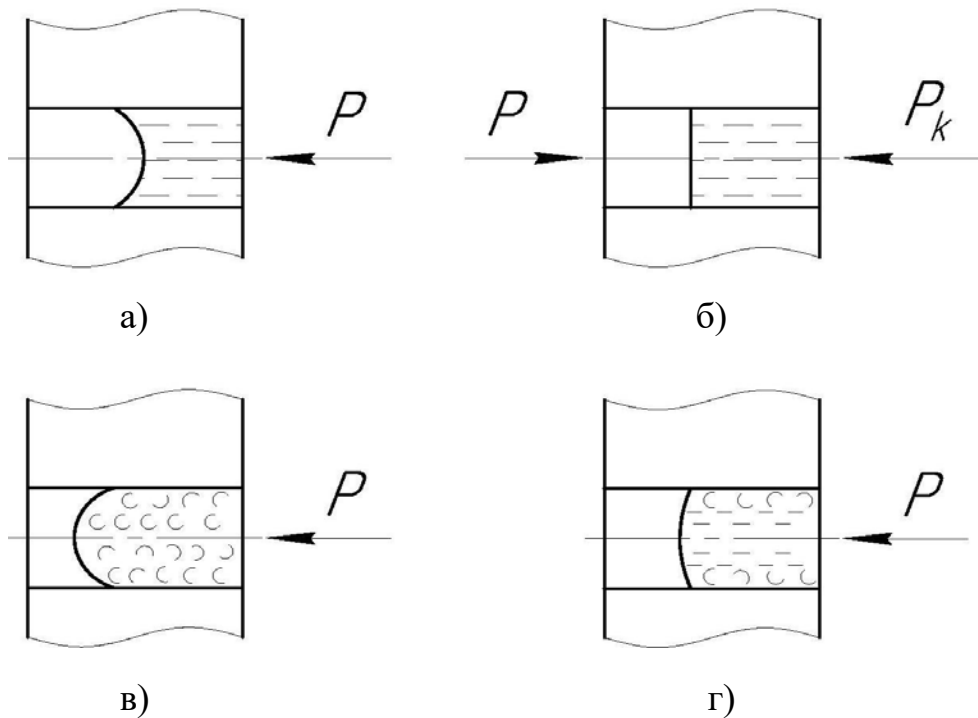


Рисунок 1.11– Схемы течения ламинарного (а, б) и турбулентного (в, г) слоев

Общий случай деформации жидкости при течении описывается дифференциальными уравнениями Навье-Стокса, которые составляют основу механики жидкостей и газа [140]. Для решения системы этих уравнений необходимо задать граничные и начальные условия. Из-за сложности и громоздкости вычислений, как правило, исследователи ограничиваются не решением этих уравнений в общем виде при сохранении всех членов уравнений, а выполняют решения для конкретных частных случаев, например для ламинарного течения в трубе [140]. Построение математических моделей течения жидкостей в капиллярах выполняется с помощью градиентной теории упругости, физхимии поверхности, различных моделей адгезии и др. [152]. Моделирование гидродинамики жидкостей в капиллярно-пористой среде имеет множество приложений [45, 52, 73, 87, 142, 143, 155, 157, 159, 164, 165]. Однако в научной литературе отсутствуют модели, позволяющие определить значения перепадов давлений, при которых течение связующего в межволоконном пространстве ткани становится чисто ламинарным. Также отсутствуют модели, позволяющие рассчитать значения пограничных слоев турбулентного слоя и математические модели течения вязких жидкостей в капиллярах.

1.6. Цель и задачи исследования

Анализ проведенного обзора литературы позволяет сделать следующие выводы.

1. Реологические свойства связующих являются важнейшими технологическими характеристиками, определяющими режимы пропитывания волокнистого наполнителя. Их значение еще более увеличивается при использовании технологий прямого формования изделий из ПКМ.

2. Существующий метод «капиллярной трубки» позволяет изучать реологические свойства связующего в режиме реального времени, но требует своей доработки для повышения точности.

3. Современные ПКМ, наряду с непрерывными волокнистыми наполнителями, также содержат рубленые волокна и дисперсные наполнители различного функционального назначения (антипирены, антиоксиданты, радиопоглощающие компоненты и др.). Для изучения этих систем требуется усовершенствование методики оценки реологических характеристик. Это позволит разработать более рациональные технологии и повысить качество изделий из ПКМ.

Целью настоящей работы является 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 связующе - волокнистый наполнитель;
- 2) исследование кинетики процессов пропитывания волокон простыми жидкостями и олигомерными связующими в режимах смачивания и фильтрации;
- 3) исследование реологического поведения полимерных и олигомерных связующих, наполненных дискретными волокнами и порошками;
- 4) разработка математических моделей, описывающих процессы смачивания и растекания на стадии изготовления изделий из полимеров;
- 5) разработка технологических рекомендаций при изготовлении композитов методом вакуумной инфузии.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Для исследования кинетики капиллярного пропитывания «длинных» волокон, обладающих преимущественно лиофобной поверхностью были выбраны (табл. 2.1):

- среднепрочные отечественные углеродные волокна (УВ) и ленты марок ВМН-4, ЛУ-3, ЛУП-0,1, Элур-0,08П в исходном состоянии и обработанные 50-процентной азотной кислотой в течение $0,25 \div 6,0$ ч;

- высокопрочные углеродные волокна AS-4 и HTS фирмы «Сайтек» (США);

- отечественное арамидное волокно Армос;

- стеклянная ткань Т-11;

- волокно из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) производства ФГУП ВНИИСВ.

Для изучения реологии дисперсно-упрочненных полимерных композиций использовали дискретные углеродные волокна ЛУ-3 и ЛУП-0,1 размером $0,08 \div 8$ мм. Образцы измельчали в шаровой мельнице и просеивали через сито. Дискретные волокна ЛУ-3 имели следующие средние длины: 0,58, 1,23, 4 и 8 мм при коэффициенте вариации длины 25 ± 32 %, образцы ЛУП-0,1 – 0,08 и 0,12 мм.

Значения ретикуляции поверхностной плотности R_E (см. таблицу 2.1) определяли по соотношению удельной и геометрической поверхностей.

В качестве дисперсного наполнителя с лиофильной поверхностью применяли порошок карбонильного железа марки Р-10. Его частицы имели сферическую форму, средний диаметр (D) 3 мкм и колебания среднего диаметра в диапазоне $1,5 \div 5$ мкм.

Физико-механические характеристики волокон

Показатель	Марки и типы волокон					
	ВМН-4	ЛУ-3	ЛУП-0,1	AS-4	Армос	СВМПЭ
Модуль упругости, ГПа	250± 20	270± 30	275± 35	228± 20	160± 10	9,3± 0,5
Предел прочности, МПа	2800± 520	2700±5 00	2800± 400	4280± 800	3500± 400	3300± 400
Плотность, кг/м ³	1700	1700	1720	1790	1450	1000
Диаметр, мкм	7,8	6,0	6,0	7,0	13,3	28-50
Удельная поверхность, м ² /г	0,52	0,70	1,30	0,65	0,23	0,1-0,14
Геометрическая поверхн., м ² /г	0,30	0,39	0,39	0,34	0,21	0,29
R _E	1,73	1,79	3,33	1,91	1,10	17,6

В качестве рабочих жидкостей использовали:

- дибутилфталат;
- диоктилсебацинат;
- глицерин;
- эпоксидные связующие марок: ЭДТ-69Н, ЭНФБ, ЭДТ-10, Этал-Инжект-SL/M;
- фенольное связующее марки ФП-520;
- полимерные связующие марок: СКТНФ и УФ-7-21.

2.2. Методы исследования

Реологические характеристики дисперсно-армированных ПКМ определяли на ротационном вискозиметре «Реотест - 2» при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ при различных скоростях сдвига. Сдвиговые напряжения измеряли в режимах увеличения и уменьшения скорости вращения рабочего цилиндра. Кривые течения «скорость сдвига - напряжение сдвига» строили в обычных и логарифмических координатах. Измеряя напряжения сдвига в режиме увеличения и уменьшения скорости вращения рабочего цилиндра, определяли гистерезис вязкости системы.

Кинетику пропитывания непрерывных волокон различными жидкостями изучали на специально спроектированной установке [96], показанной на рис. 2.1. При подаче давления на образец в обратном направлении экспериментально определяли величину капиллярного давления P_K , фиксируя момент остановки пузырька в капиллярной трубке.

Исследования вели в режимах смачивания и фильтрации, которые проводили последовательно один за другим. В режиме смачивания по скорости перемещения газового пузырька в капиллярной трубке строили зависимости $l=f(\tau)$. В режиме фильтрации измеряли скорость V движения жидкости в образце. Из зависимости $V=f(P)$ рассчитывали реологические параметры течения жидкости. Зависимости получали для нескольких значений степени наполнения капилляра волокном φ , которые изменялись в диапазоне $25 \div 60$ об.%, что позволяло экспериментально определять пределы текучести граничных слоев жидкости и рассчитать их толщины.

Значения удельной поверхности волокон ($S_{уд}$) рассчитывали методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции криптона на двух образцах массой 1 г каждый. Площадь, занимаемая одной адсорбируемой молекулой криптона, составляла $0,185 \text{ нм}^2$.

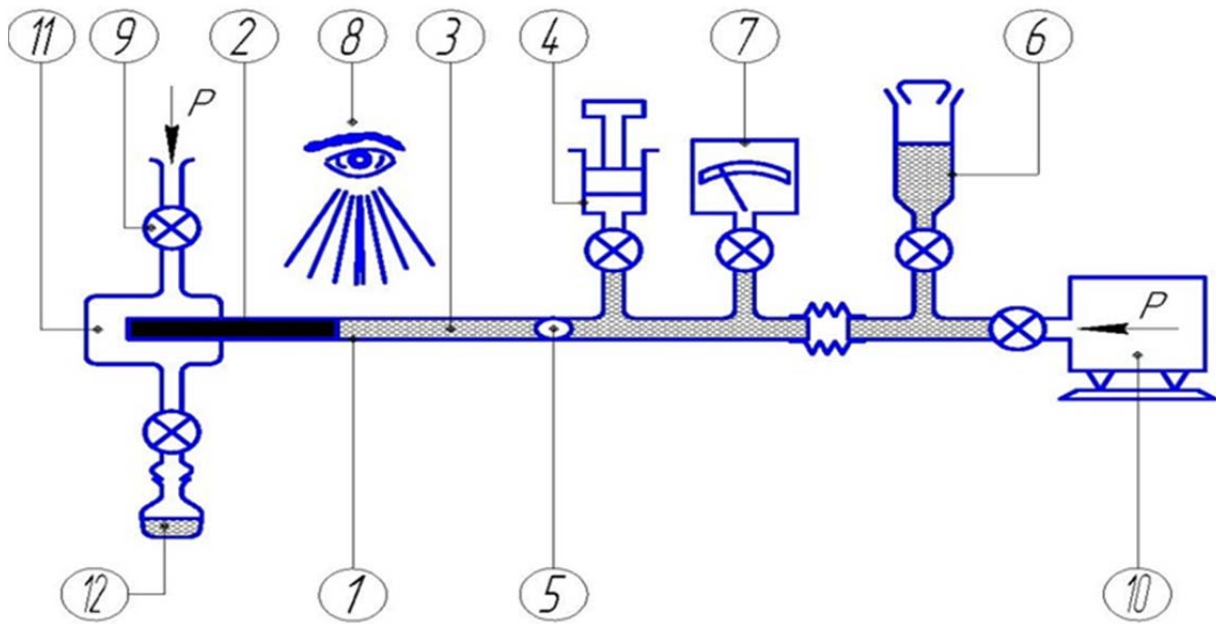


Рисунок 2.1 – Схема установки для исследования кинетики пропитывания волокон жидкостями: 1– капиллярная трубка; 2 – волокнистый образец; 3 – жидкость; 4 – емкость с газом; 5 – газовый пузырек; 6 – емкость с жидкостью; 7 – манометр; 8 – веб-камера; 9 – вакуумные краны; 10 – компрессор; 11 – камера противодавления; 12 – ловушка для жидкости

Для изучения структуры армирующих волокон применяли сканирующий электронный микроскоп JSM-35CF. Подготовку образцов проводили по методике, изложенной в работе [34], путем ионно-плазменного травления в среде кислорода на установке JFC-1100 FINE COAT (при напряжении 500 В и переменном токе 5 мА) в течение нескольких минут. Далее на исследуемую поверхность напыляли слой золота толщиной 10-20 нм. Обработку волокон СВМПЭ проводили в жидком азоте при -196°C .

Анализ микроструктур образцов стекло- и углепластиков проводили с помощью электронного микроскопа PhenomPro-X и рентгеновского микротомографа высокого разрешения марки SkyScan 1172. Обработка фотографий структур, полученных на электронном микроскопе, проводилась с помощью программы «Phenom Automated Mapping», что позволяло получать кривые распределения пор по размерам на поверхности образца и их средние значения. Обработка фотографий структур, полученных на рентгеновском

микротомографе, проводилась с помощью встроенного программного обеспечения, которое позволяло не только получать фотографии реальных структур в трехмерном изображении, но и последовательно расчленять образец на тонкие слои с точностью до 5 мкм.

Для определения ударной вязкости по Шарпи использовался маятниковый копер типа РН 450 швейцарской фирмы «Waiter+baia». Форма и размеры образцов соответствовали ISO 179/9eU (55x10x6мм).

Для определения предела прочности при межслоевом сдвиге использовалась универсальная испытательная машина Z, тип Zwick/RoellZ100 TEW с использованием образцов, соответствующих ГОСТ190199-75 (30x6x6мм).

ГЛАВА 3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И СОСТАВА

3.1. Течение простых жидкостей через волокна в режиме смачивания

Исследование кинетики течения жидкостей через волокнистый образец проводили на специальной установке [96]. Для каждой исследуемой пары волокно-жидкость первоначально определяли величину капиллярного давления P_K , значение которого изменялось в диапазоне $(1-8) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ [16, 17, 56, 90, 91, 161]. На рис. 3.1 приведены экспериментально полученные зависимости $\lg A (P)$ для системы углеродные волокна марок VMH-4 и AS-4 – диоктилсебацат (ДОС). На полученных зависимостях видны изломы при давлениях P_1 и P_2 . Первый излом проявляется при $P_1 = (5-13) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$, второй – при $P_2 = (18-28) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$. В состав константы A ходит динамический угол смачивания θ_d , при повышении давления P наступает момент, при котором он становится равным 90° (случай динамического несмачивания любой жидкостью любого волокна). Этот момент соответствует скачкообразному изменению угла наклона зависимости $A (P)$ при $P = P_1$. При дальнейшем повышении давления P в капиллярно-пористом пространстве волокна величина краевого угла смачивания постепенно увеличивается $\theta_d \rightarrow 180^\circ$, что соответствует давлению P_2 , при котором зависимости $A (P)$ имеют минимальный, иногда нулевой, угол наклона.

Экспериментально определена зависимость коэффициента пропитывания от давления для системы волокно Армос– глицерин (рис. 3.2). Значения критических давлений соответственно равны: $P_1 = 12,5 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$, $P_2 = 28 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ и $P_K = 3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ (последнее из-за масштаба на рис. 3.2 не показано). Значения коэффициента вариации составили 0,07–0,09. Отрезок прямой $\lg A (P)$ при $P > P_2$ оказывается параллельным оси абсцисс, что свидетельствует о стабилизации характеристик, входящих в константу A

(поверхностного натяжения, динамической вязкости, эффективного радиуса межволоконного пространства, но в первую очередь динамического угла смачивания), которые изменялись на этапах $P < P_2$ и $P < P_1$:

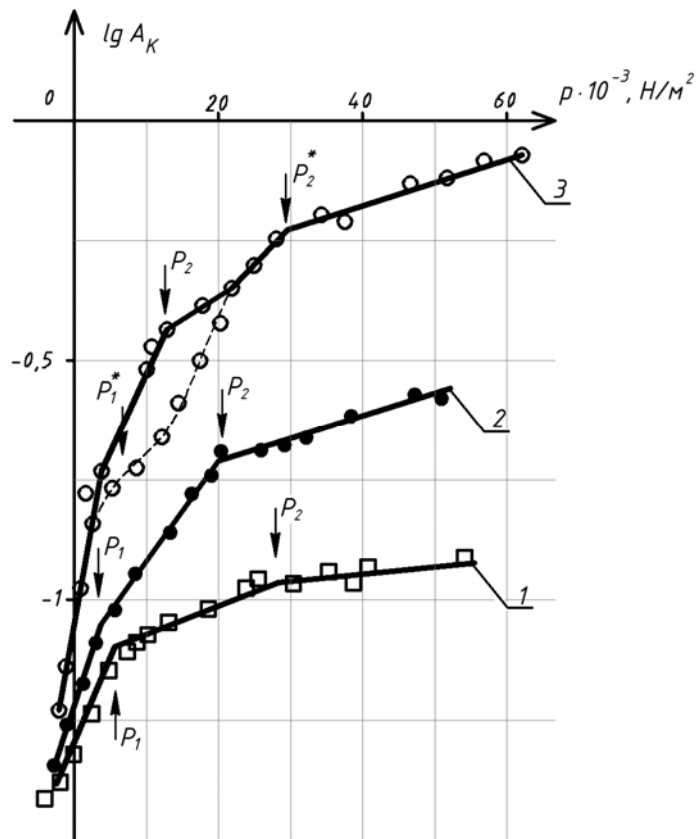


Рисунок 3.1 – Влияние давления на коэффициент пропитывания (A) волокон VMH-4 (1) и AS-4 (2, 3): 1, 2 – диоктилсебацинат; 3 –связующее ЭДТ-69Н

Если принять за основу, что при $P < P_1$ должно наблюдаться ламинарное течение жидкости, то при $P > P_2$ начинается устойчивая турбулизация потока жидкости в граничном слое и устанавливается устойчивое объемное (в объеме граничных слоев) течение. Тогда диапазон давлений $P_1 < P < P_2$ следует отнести к переходному течению, при котором начинают появляться признаки турбулентности. Такая трактовка полученных экспериментов основана на предположении о плоском профиле скоростей жидкости в капилляре.

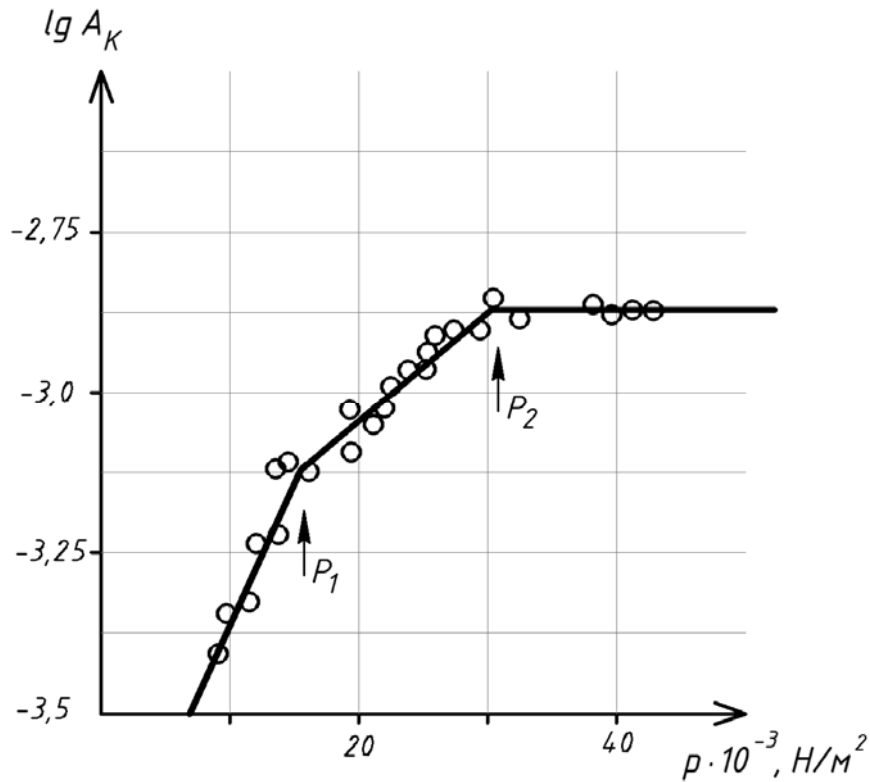


Рисунок 3.2 – Влияние давления на коэффициент пропитывания А для системы глицерин – волокно Армос

На основании анализа многочисленных экспериментальных данных получено уравнение для расчета статического угла смачивания:

$$\text{Cos}\theta_0 = (P_1 + P_K) / (P_2 - P_1) \quad (3.1)$$

Полученное уравнение (3.1) позволяет определять краевой угол смачивания без его экспериментального определения только на основании найденных значений давлений.

3.2. Закономерности течения связующих через волокна в режиме смачивания

При пропитывании волокон олигомерными связующими, например, в системе углеродное волокно AS-4 – эпоксидное связующее ЭДТ-69Н каждое давление подразделяется на две области: P_1 и P_2 (кривая 3 рис. 3.1). Значения всех давлений для исследуемых систем волокно-жидкость приведены в табл. 3.1 (значения коэффициента вариации не превышало 0,09).

Предполагаем, что олигомерное эпоксидное связующее при контакте с волокном образует не один, а два граничных слоя (ГС). Под действием внешнего давления легче растекается внешний слой (наиболее подвижный), контактирующий непосредственно со связующим. Внутренний ГС, контактирующий с поверхностью волокна и обладающий большей когезионной прочностью, растекается медленнее.

Таблица 3.1

Значения давлений для разных типов волокон и связующих

Волокно	ВМН-4	AS-4		
	Диоктилсебацинат	ЭДТ-69Н	ЭНФБ	
$P_K \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	7,8	6,1	2,8	2,9
$P_1 \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	7,3	5,3	4,5	5,3
$P_2 \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	23,4	17,0	12,0	16,8
$P_K^* \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	–	–	5,2	–
$P_1^* \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	–	–	6,8	–
$P_2^* \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	–	–	25	–

* объемное содержание углеродных волокон в капилляре – 44%

Давления P_K^* и P_1^* соответствуют растеканию внутреннего ГС. Наложением деформаций двух ГС объясняется повышенный разброс

экспериментальных точек в интервале давлений P_1 - P_2 (рис. 3.1, кривая 3). Ориентируясь на «выпавшие» точки, пунктиром показана зависимость $lgA(P)$, характеризующая процесс растекания внутреннего ГС так, как это видно для эпоксидного связующего (кривая 3).

3.3. Фильтрация простых жидкостей через волокна

На рис. 3.3 представлены кривые фильтрации для системы диоктилсебацинат – углеродное волокно AS-4 при различной степени наполнения (φ изменяется от 32 до 55 об. %). Расчеты, проведенные по значениям критических давлений (см. таблицу 3.1), показали, что диоктилсебацинат полностью смачивает это волокно. Несмотря на нелинейность начальных участков, общий вид зависимостей $V(P)$ позволяет отнести эту жидкость к бингамовской с характерным пределом текучести P_T и линейностью функции $V(P)$. Величина P_T определялась экстраполяцией линейных участков кривых течения до их пересечения с осью давлений. Найденные значения пределов текучести изменялись от $0,1 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^3$ Н/м².

Прочность при сдвиге ($\tau_{сд}$) граничных слоев жидкости рассчитывали по уравнению:

$$\tau_{сд} = P_T (1 - \varphi) / \rho \cdot \varphi \cdot S_{уд}, \quad (3.2)$$

где ρ – плотность волокна, кг/м³.

В результате перекрывания ГС при $\varphi_{кр}$ бингамовская жидкость образует пространственный каркас, и величина гидродинамического сопротивления течению оставшейся неструктурированной жидкости заметно возрастает. Для разрушения этого каркаса требуется дополнительная энергия.

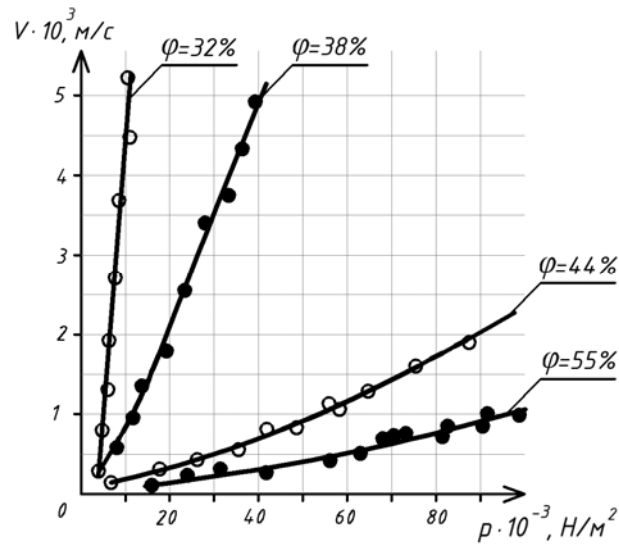


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости фильтрации диоктилсебацата через AS-4 при различном содержании волокон

Зная величину $\varphi_{кр}$, можно оценивать толщины δ граничных слоев для различных типов укладки волокон, например для тетрагональной и гексагональной укладки (табл. 3.2 в числителе приведены значения толщин граничных слоев для тетрагональной укладки, в знаменателе – для гексагональной). Для расчетов использовались следующие зависимости

$$\text{для тетрагональной укладки:} \quad \delta = D/2 [(\pi/4\varphi_{кр})^{0,5} - 1];$$

$$\text{для гексагональной укладки:} \quad \delta = D/2 [(\pi/2 \times 3^{0,5} \varphi_{кр})^{0,5} - 1],$$

где D – диаметр волокна, мкм.

Таблица 3.2

Реологические параметры системы диоктилсебацат-углеродное волокно AS-4

Параметры	ДОС
	$\varphi = \varphi_{кр}$
$\varphi_{кр}$ об. %	35
δ мкм	1,38/1,80

Проведенные исследования показали, что простые низкомолекулярные жидкости, в обычном состоянии относящиеся к ньютоновским, контактируя с

углеродными волокнами, приобретают свойства твердообразных жидкостей Бингамаи образуют один граничный слой.

Экспериментально определено значение объемного содержания волокна, при котором происходит смыкание граничных слоев, для системы диоктилсебацинатууглеродное волокно $AS-4\phi = \phi_{кр} = 35$ об. %.

3.4. Фильтрация эпоксидных связующих через волокна

При фильтрации эпоксидных связующих через углеродный наполнитель реологическая картина течения существенно усложняется. Экспериментально установлены зависимости скорости фильтрации от давления (рис. 3.4 и 3.5). При содержании волокон, не превышающем 50 об. %, обнаруживается скачкообразное увеличение скорости течения. Экстраполяция линейных участков этих зависимостей к нулевому значению V позволила графически определить значение пределов текучести для P_{T1} (пологого) и P_{T2} (крутого) участков. Рассчитаны значения $\tau_{сд}$ для обоих участков кривых течения связующих ЭНФБ и ЭДТ-69Н и определены две критические степени наполнения: $\phi_{кр1}$ (41 – для ЭНФБ и 39 – для ЭДТ-69Н) и $\phi_{кр2}$ (50 – для ЭНФБ и 46 – для ЭДТ-69Н), отвечающие соответственно пологим и крутым участкам.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при контакте связующего с поверхностью углеродных возникают два ГС: внутренний и внешний (табл. 3.3).

Толщины внешних ГС у эпоксидных связующих в 1,3–1,5 раза меньше толщин внутренних ГС, однако по своей прочности они существенно превосходят внешние ГС.

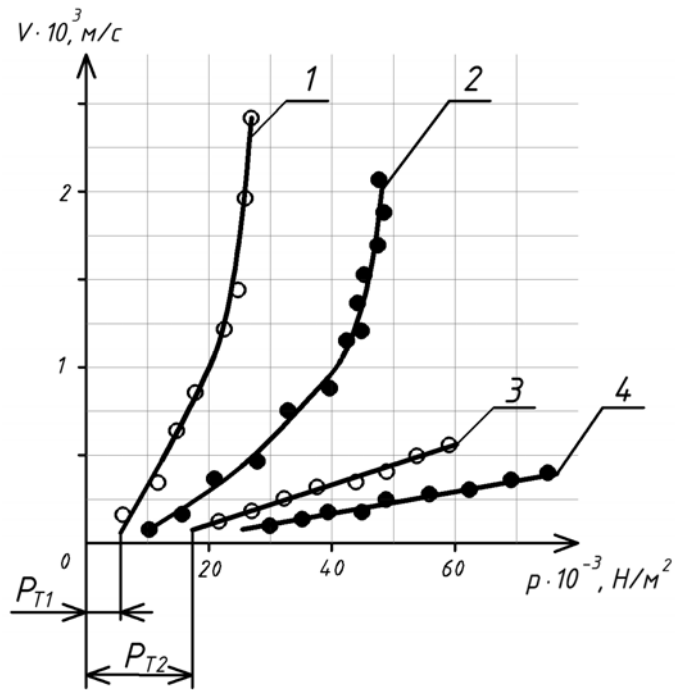


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости фильтрации от давления для системы эпоксидное связующее ЭНФБ – углеродное волокно AS-4 в зависимости от содержания волокон: 1–44; 2–50; 3–54; 4–59 об. %

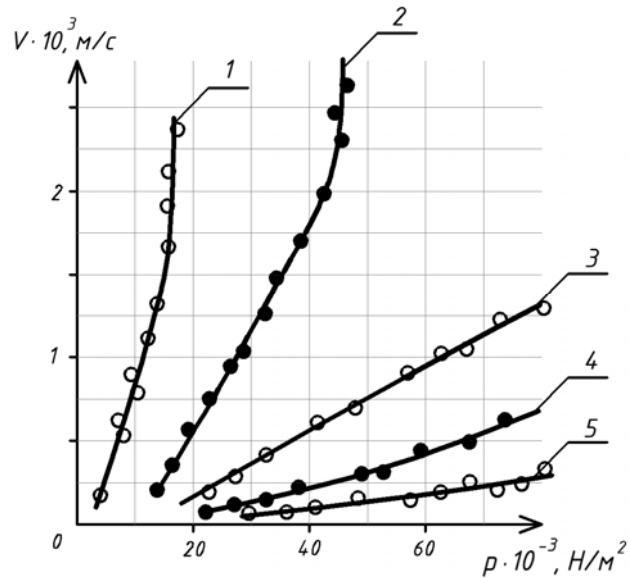


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости фильтрации от давления для системы эпоксидного связующего ЭДТ-69Н – углеродное волокно AS-4 в зависимости от содержания волокон: 1–38; 2–44; 3–48; 4–56; 5–60 об. %

Реологические параметры для системы эпоксидное связующее –
углеродное волокно ЛУП-0,1

Параметр	ЭДТ-69Н	
	$\varphi_{кр2}$ об.%	50,0
$\varphi_{кр1}$ об.%	41,0	39,0
δ_1 мкм *	0,72/0,96	0,84/1,17
δ_2 мкм *	1,08/1,44	1,20/1,56

*В числителе приведено значение толщины граничного слоя для тетрагональной укладки; в знаменателе – для гексагональной укладки волокон

Прочность ГС (рис. 3.6) существенным образом зависит от содержания волокон. В диапазоне $\varphi_{кр1} < \varphi < \varphi_{кр2}$, когда перекрываются только внешние ГС, их структура недостаточно прочна и ее разрушение происходит при небольших нагрузках (рис. 3.7, а). После смыкания внутренних ГС область $\varphi > \varphi_{кр2}$ (рис. 3.7, б), их прочность существенно возрастает.

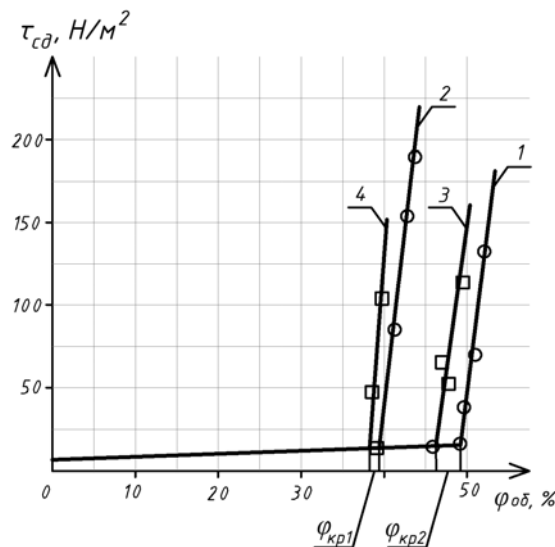


Рисунок 3.6 – Зависимость напряжения сдвига граничных слоев жидкости от содержания волокна AS-4 для эпоксидных связующих ЭНФ (1, 2) и ЭДТ-69Н (3, 4)

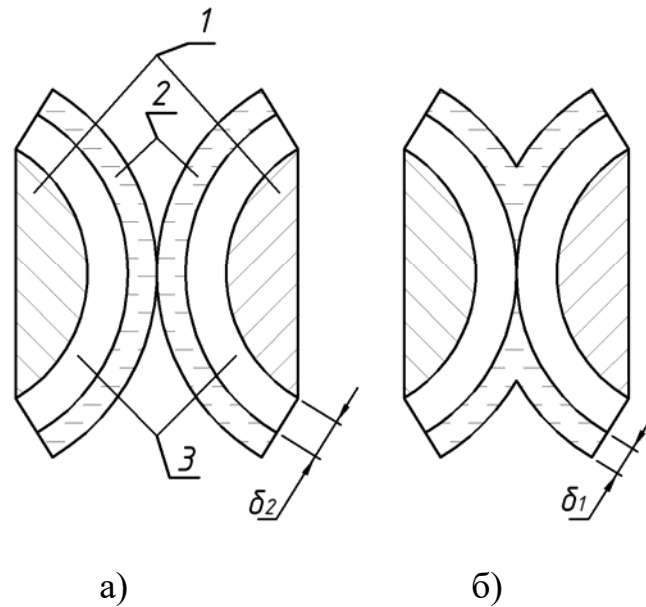
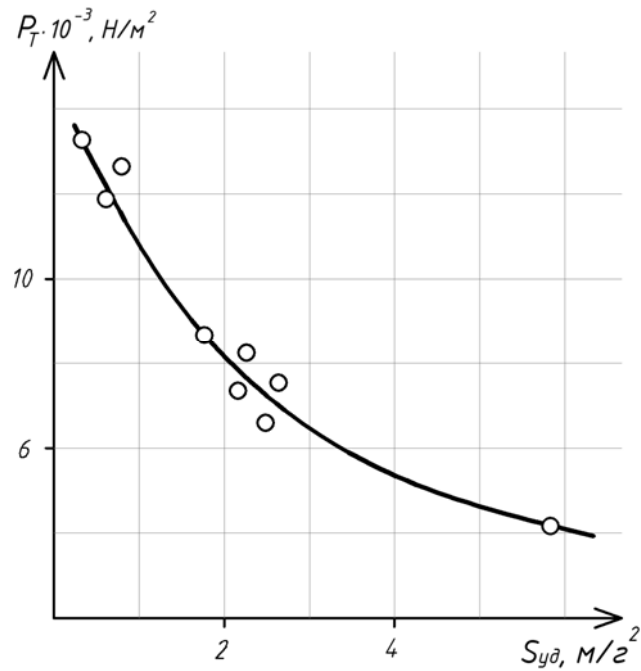


Рисунок 3.7 – Схема структур граничных слоев связующего при критическом содержании волокон: при $\varphi_{кр.1}$ (а) и $\varphi_{кр.2}$ (б); 1 – волокна; 2 – внешний граничный слой связующего; 3 – внутренний граничный слой связующего

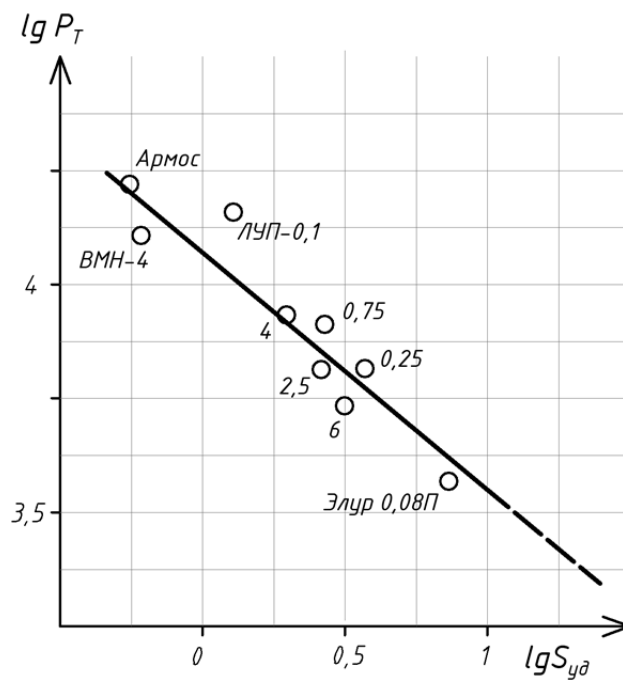
В результате проведенных исследований установлено, что разрушение сомкнувшихся ГС связующих ЭНФБ и ЭДТ-69Н, пропитавших углеродное волокно ЛУП-0,1 (при содержании 60 об.%), происходит при давлениях, больших, чем $80 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ (см. рис. 3.5).

3.5. Исследование прочности граничных слоев

В работе экспериментально исследовалось влияние удельной поверхности волокна на прочность граничных слоев связующих. Поверхность углеродных волокон Элур-0,08П обрабатывали «горячей» 50% азотной кислотой в течение различного времени, что позволило изменить величину их удельной поверхности (рис. 3.8а, б).



a)



б)

Рисунок 3.8— Зависимость предела текучести жидкости от удельной поверхности волокна в системе дибutilфталат– углеродное волокно Элур-0,08П в обычных (а) и логарифмических (б) координатах

Цифры на рис. 3.8 указывают на время травления в азотной кислоте). Содержание волокон Элур-0,08П для всех исследованных систем было одинаковым и составило 37 об.%.

В работе использовался термин – ретикуляция плотности R_E :

$$R_E = S_{уд}/S_G, \quad (3.3)$$

где $S_{уд}$ и S_G – удельная и геометрическая поверхности волокон, определяемые по значениям плотности и диаметра.

Минимальное значение $R_E = 1$, при $S_{уд} = S_G$, т.е. это предельный случай, при котором поверхность волокна является «идеально» гладкой.

Полученные зависимости (рис. 3.8, б) описываются уравнением:

$$P_T = P_{ТО} \cdot S_{уд}^{-\xi} \quad (3.4)$$

где $P_{ТО}$ – предел текучести (напряжение сдвига) ГС жидкости при $S_{уд} \rightarrow S_G$ и $R_E \rightarrow 1$; ξ – коэффициент, характеризующий нелинейное изменение прочности ГС.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшим структурирующим воздействием на жидкость обладает волокно с «идеально» гладкой поверхностью.

В табл. 2.1 приведены значения параметра R_E для всех исследованных в работе волокон. Как видно из приведенных данных, наименьшими значениями ретикуляции плотности обладает волокно:

Армос > ВМН-4 > ЛУ-3 > АС-4 > ЛУП-0,1 > Элур-0,08П.

Полученные результаты относятся к системам с фиксированным количеством волокон ($\varphi = 37$ об.%).

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что по мере увеличения степени наполнения образца кривая $P_T = f(S_{уд})$ будет перемещаться вдоль оси ординат вверх (рис. 3.8). Экстраполяция зависимости (3.4) к нулевому значению $\lg P_T$ позволяет оценить значение $S_{уд}$ ($\approx 7 \text{ м}^2/\text{г}$), при котором $P_T = 1 \times 10^3 \text{ Н/м}^2$.

3.6. Выводы по 3 главе

1. При моделировании методом «капиллярной трубки» процессов течения жидкостей через волокна в режиме смачивания установлены значения критических давлений, при которых динамический угол натекания в уравнении Уошбурна, принимает значения 90° (первое критическое давление) и 180° (второе критическое). Использование критических давлений позволяет рассчитывать статические углы смачивания волокон без их непосредственного измерения.

2. Изучение течения различных жидкостей через волокна в режиме фильтрации показало, что все изученные жидкости относятся к бингамовским твердообразным с одним пределом текучести (соответственно с одним ГС) у простых жидкостей и двумя пределами текучести (соответственно с двумя ГС) у эпоксидных связующих.

3. Исследование прочности при сдвиге ГС эпоксидных связующих от содержания волокон показало, что эффект перекрывания ГС наступает по достижении $39 \div 41$ об.% волокон для внешних ГС и $46,6 \div 50$ об.% – для внутренних ГС.

4. Прочность внутренних ГС связующих нарастает по мере увеличения степени наполнения. Установлены значения давлений, при которых будет происходить разрушения внутреннего и внешнего ГС. Для эпоксидного связующего при степени наполнения 55-60 об.% волокон ГС разрушается при давлениях $(100 \div 450) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$.

5. Определены значения параметра – ретикуляция плотности. Установлено, что, чем меньше этот параметр, тем толще и прочнее ГС. Все исследованные волокна расположены в ряд, по степени снижения их активности Армос > ВМН-4 > ЛУ-3 > АS-4 > ЛУП-0,1 > Элур-0,08П.

ГЛАВА 4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПКМ, армированные дискретными наполнителями различной природы, широко используются в различных отраслях промышленности. По своему строению эти материалы относятся к дисперсно–упрочненным, в которых армирующую функцию выполняет дискретный волокнистый или порошкообразный наполнитель, а связующими являются термореактивные полимеры [57, 58].

В последние годы за рубежом и в РФ начали интенсивно разрабатываться технологии утилизации изделий из ПКМ, отслуживших срок эксплуатации. Основными операциями в этой технологии являются удаление полимерной матрицы и измельчение волокон, которые повторно используют для армирования полимеров. Подобные технологии относятся к «зеленым» и призваны решать вопросы защиты окружающей среды и утилизации.

4.1. Реологические свойства углеволокнистых дисперсно-упрочненных полимерных композиционных материалов

Для исследования реологических свойств системы связующее - дискретный наполнитель в работе использованы высоковязкие связующие марок СКТНФ и УФ-7-21, а в качестве армирующих материалов были выбраны короткие углеродные волокна. На рис. 4.1 приведены кривые течения системы связующее – углеродное волокно ЛУП-0,1 длиной 0,08 мм при степени наполнения от 0,5 до 20 масс.%.

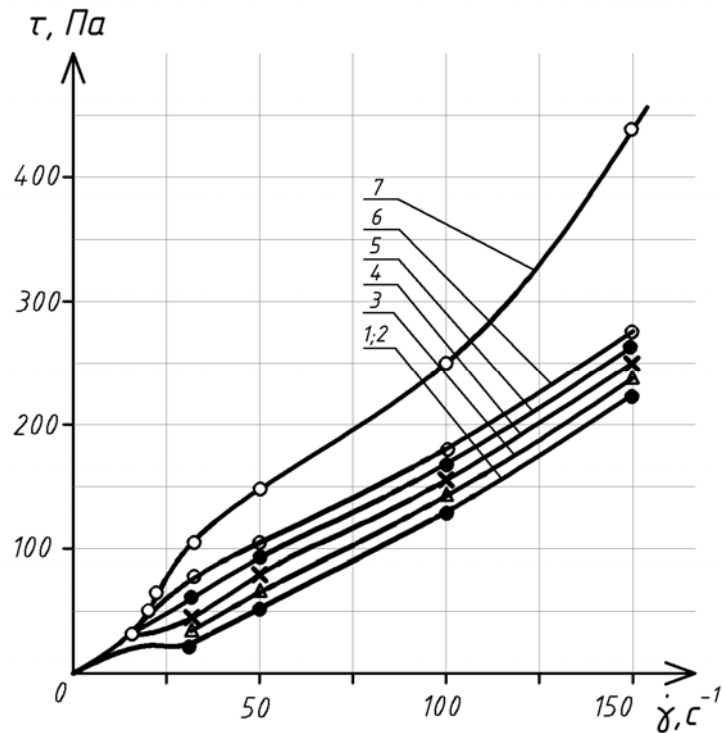


Рисунок 4.1 – Кривые течения системы связующее СКТНФ – короткие углеродные волокна ЛУП-0,1, длиной 0,08мм при различных степенях наполнения: 1 – 0,5 и 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 6 – 10; 7 – 20 масс.%

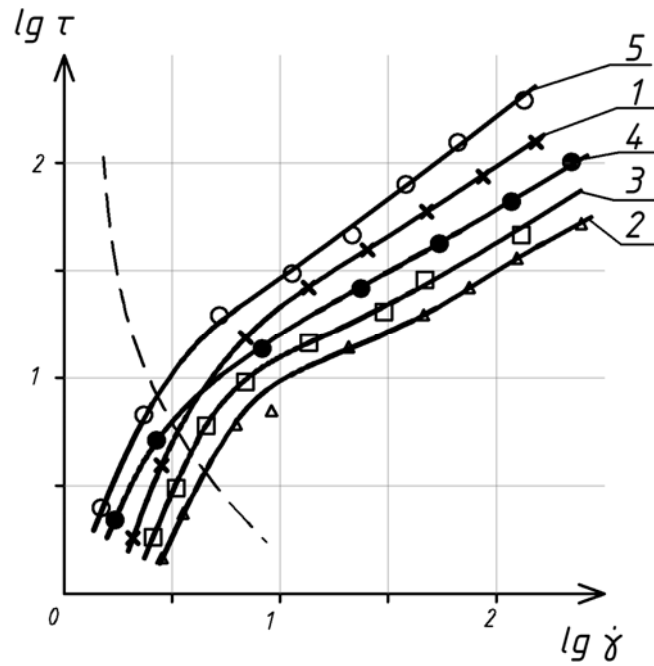
На рис. 4.2 (а) представлены кривые течения связующего СКТНФ, наполненного рубленым углеродным волокном ЛУП-0,1 длиной 0,08 мм, построенные в логарифмических координатах (коэффициент вариации равен 0,08–0,11). Характер полученных зависимостей (см. рис. 4.1 и рис. 4.2 (а)) указывает на жидкообразный характер течения [135], при котором предел текучести равен нулю. Логарифмические зависимости напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}^*$) линейны и для разных степеней наполнения отличаются тангенсом угла наклона отрезков прямых (рис. 4.2). Характерной особенностью этих зависимостей является разделение поля напряжение сдвига – скорость сдвига на две области: низкоскоростную (слева) и высокоскоростную (справа). Критерием перехода из низкоскоростной области в высокоскоростную является критическое напряжение сдвига ($\tau_{кр}$).

Обработка экспериментальных данных по уравнению Освальда-Вэйля [135] показала, что в докритической области (при $\tau < \tau_{кр}$) суспензии являются дилатантными (см. кривую 1 рис. 4.2,б). Значение индекса течения n составляет 2,4 (для ненаполненного связующего) и снижается до 2,15 (для 20 масс. % волокна ЛУП-0,1).

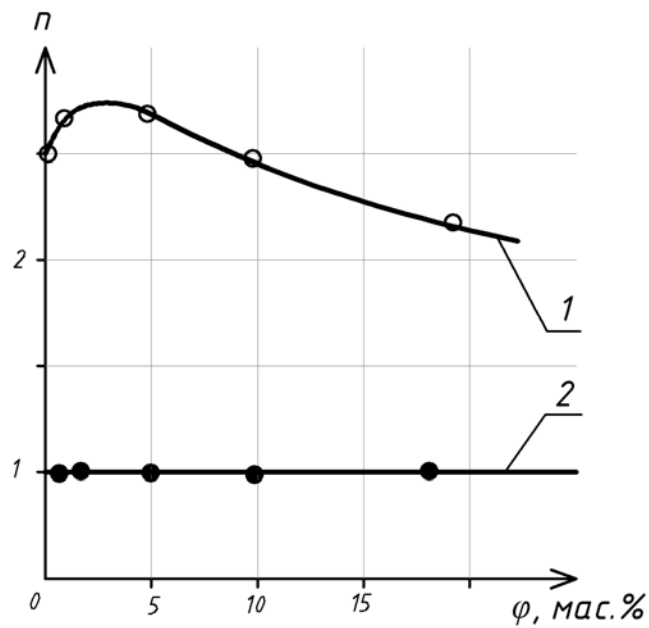
Анализ полученных результатов показывает, что в области ($\tau > \tau_{кр}$) течение всех исследованных систем подчиняется закону Ньютона. Как видно из рис. 4.2 (б), в низкоскоростной области по мере увеличения концентрации волокон ЛУП-0,1 индекс течения монотонно снижается и только при $\varphi \rightarrow 40 \div 50$ масс.% $n \rightarrow 1$ дилатантная система превращается в ньютоновскую.

Подобные кривые течения характерны для суспензий СКТНФ, наполненных волокнами ЛУ-3 (рис. 4.3). Так, введение в эластомерное связующее рубленых углеродных волокон длиной 0,58–4 мм в концентрации более 3 масс.% формирует низко-и высокоскоростной режимы с понижением индекса течения в обеих областях.

В отличие от волокон ЛУП-0,1 с окисленной поверхностью, введение в эластомерное связующее неокисленного волокна ЛУ-3 с концентрацией более 3,0 мас.% превращает композицию в ньютоновскую жидкость. Чем больше длина волокна, тем раньше наступает состояние псевдопластического течения. Как видно из табл. 4.1, суспензии, содержащие более 1 масс.% волокон ЛУ-3 длиной до 8 мм, можно отнести к псевдопластическим жидкостям. Слабые дилатантные свойства проявляют лишь суспензии, наполненные сравнительно короткими волокнами (0,58 и 1,23 мм) при их малых концентрациях ЛУ-3 (0,5–1,0 масс.%). Значения коэффициента вариации для всех данных, приведенных в табл. 4.1 изменялись в диапазоне 0,08–0,1.



а)



б)

Рисунок 4.2 – Кривые течения для системы «связующее СКТНФ- углеродное волокно ЛУП-0,1», построенные в логарифмических координатах при степени наполнения: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 20 масс. % (а); зависимости индекса течения от степени наполнения (б) для низкоскоростной (1) и высокоскоростной (2) областей

Реологические свойства системы связующее СКТНФ – УВ марки ЛУ-3

Параметры	Содержание волокна, масс. %	Длина волокна, мм				
		0,0	0,58	1,23	4,0	8,0
$\tau < \tau_{кр}$						
n	0,0	2,61	2,25	2,22	2,62	1,67
	0,5		1,47	1,50	2,65	1,02
	1,0		1,32	1,59	2,00	0,87
	3,0		1,08	1,02	0,72	0,85
	5,0		0,82	1,06	0,50	0,54
k ₀	0,0	0,5	-	-	-	-
	0,5		0,33	1,0	2,24	6,92
	1,0		0,71	0,4	6,31	20,0
	3,0		1,41	2,5	70,8	60,2
	5,0		14,1	40,0	87,1	141,0
$\tau > \tau_{кр}$						
n	0,0	1,13	1,00	1,05	0,81	1,00
	0,5		1,08	1,17	0,74	0,65
	1,0		1,04	1,17	0,64	0,42
	3,0		1,00	1,02	0,31	0,30
	5,0		0,78	0,84	0,20	0,31
k ₀	0,0	1,0	-	-	-	-
	0,5		1,00	1,26	6,61	10,7
	1,0		1,66	1,26	15,85	31,6
	3,0		2,63	2,50	100,0	200,0
	5,0		8,90	2,30	178	316,0

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в докритической области псевдопластическое течение усиливается с ростом концентрации волокон ЛУ-3 и увеличением их длины. Эта особенность обусловлена взаимодействием поверхности указанных волокон с коллоидными частицами связующего, при котором снижается их взаимодействие.

Более высокая активность волокон ЛУ-3 по сравнению с ЛУП-0,1 обусловлена различной ретикуляцией их поверхностной плотности. При одинаковых поперечных размерах филаментов и плотности, т.е. при равной

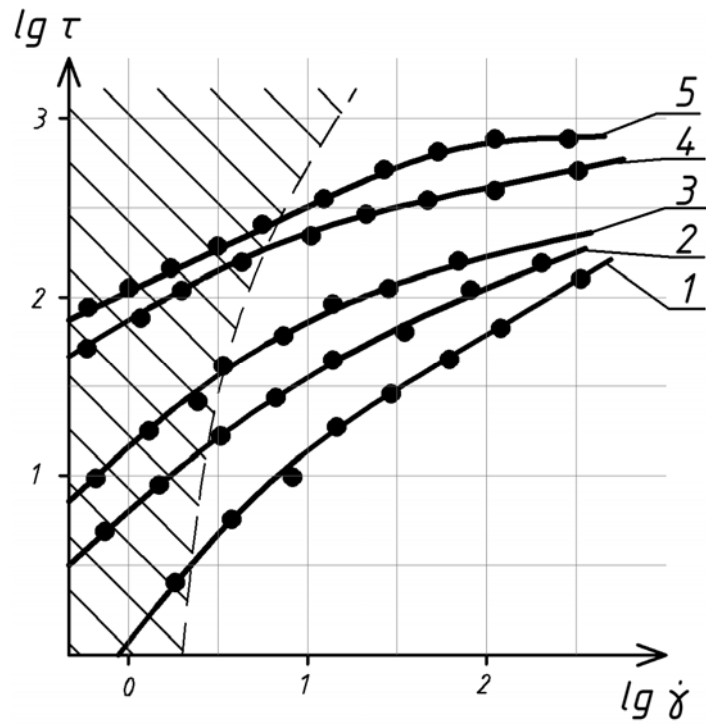
«геометрической» поверхности удельная поверхность ЛУ-3 составляет 0,70 м²/г, а у волокна ЛУП-0,1 она равна 1,30 м²/г, т.е. ретикуляция поверхностной плотности у волокна ЛУ-3 практически в два раза меньше, чем у волокна ЛУП-0,1 и, соответственно, его влияние на структурообразование связующего также намного выше.

Зависимость напряжений сдвига от скорости сдвига в логарифмических координатах для системы связующее СКТНФ – рубленные углеродные волокна ЛУ-3 показаны на рис. 4.3. Длина волокна для всех степеней наполнения составляла 8 мм. Экспериментально установлено, что введение даже незначительного количества рубленых волокон (например, 0,5 масс.%) превращает дилатантную композицию в идеальную ньютоновскую (для низкоскоростной области), а в высокоскоростной области, наоборот, в типично псевдопластическую.

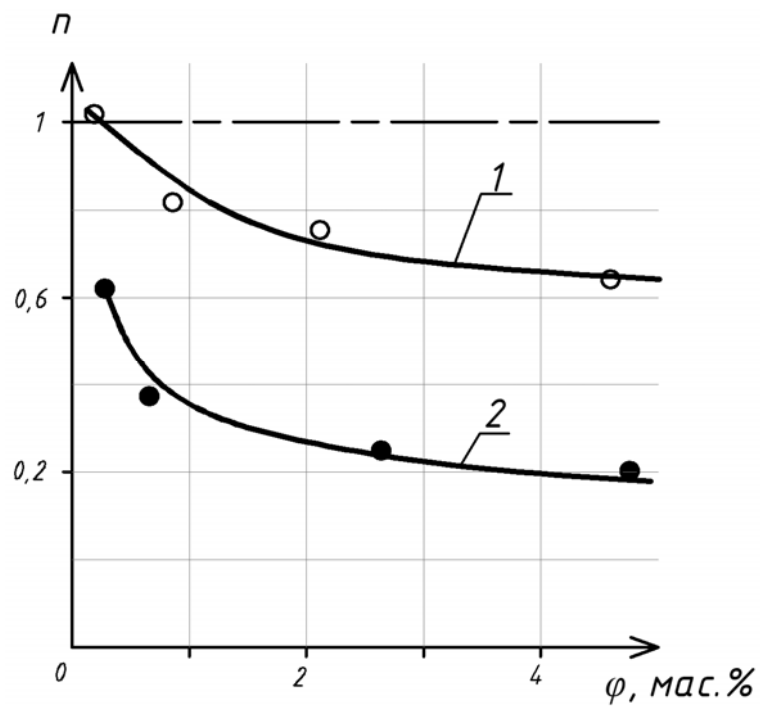
В случае оптимальной длины дискретных волокон (по нашим данным – 8 мм и более), усиливающих псевдопластичность композиций, тиксотропное восстановление структуры нанесенного покрытия гарантирует его прилипание к поверхности изделия, предотвращение сползания и сохранение монолитности после отверждения [135].

Дилатантные свойства связующего СКТНФ могут быть связаны с сильным взаимодействием эластомерных коллоидных частиц, образованных высокомолекулярными фракциями полисилоксана [108]. Под воздействием сдвиговых напряжений происходит обратимая смена кинетической формы дисперсных частиц со сферической на асимметрическую. Подобные свойства проявляют латексы [46].

Низкоскоростное перемешивание вызывает относительное смещение частиц. С увеличением скорости течения взаимодействие глобулярных частиц, приобретающих все большую асимметрию, в результате дилатантность системы снижается, и даже в докритической области она переходит в состояние псевдопластичности.



а)



б)

Рисунок 4.3 – Кривые течения системы «связующее СКНФ – рубленое углеродное волокно ЛУ-3) при степени наполнения: 1 – 0,0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 3; 5 – 5 масс.% (а); зависимость индекса течения(б) в области $\tau < \tau_{кр}(1)$ и $\tau > \tau_{кр}(2)$

В области $\tau > \tau_{кр}$ дисперсионная среда связующего начинает выполнять функцию смазки, уменьшая силы внутреннего трения и разрушая контакты в парах «волокно – глобула», «глобула – глобула», и суспензии приобретают все более ярко выраженные псевдопластические свойства.

В работе высказано предположение о том, что дискретные (но не очень короткие) углеродные волокна в состоянии покоя образуют стохастическую пространственную сетку. Подобное предположение можно обосновать быстрым и существенным нарастанием начальной вязкости (k_0) системы по мере увеличения концентрации наполнителя (см. табл. 4.1).

Целостность волокнистой сетки формируется точечными контактами ее звеньев, которые легко разрушаются при течении суспензии, при этом для волокон длиной 1,23–4,0 мм (их число значительно превышает количество длинных волокон) контактов образуется больше, и сетка получается более прочной, а при введении УВ длиной 8 мм – более гибкой.

Сравнение композиций, наполненных волокнами ЛУ-3 и ЛУП-0,1, показало, что при L/D (L – длина волокна, D – диаметр волокна) менее 100 (в нашем случае для ЛУ-3 отношение $L/d > 100$, для ЛУП-0,1 $L/d = 13 \div 20$) углеродные волокна не образуют пространственную сетку. Способность к образованию пространственной сетки углеродные волокна приобретают только при $L/d > 100$. Возможно, короткие волокна выполняют другую важную функцию: они блокируют межчастичное взаимодействие глобул в докритической области напряжений, превращая дилатантную систему в ньютоновскую.

При исследовании систем, содержащих рубленые волокна было установлено, что отсутствует эффект перекрывания граничных слоев связующих. Это указывает, во-первых, на отсутствие устойчивых граничных слоев силоксанового связующего на поверхности углеродных волокон. Во-вторых, волокна такой малой длины, неспособные создать стохастическую сетку, успешно изолируют дисперсные частицы друг от друга, сводя к такому минимуму межчастичное взаимодействие, что в закритической области при

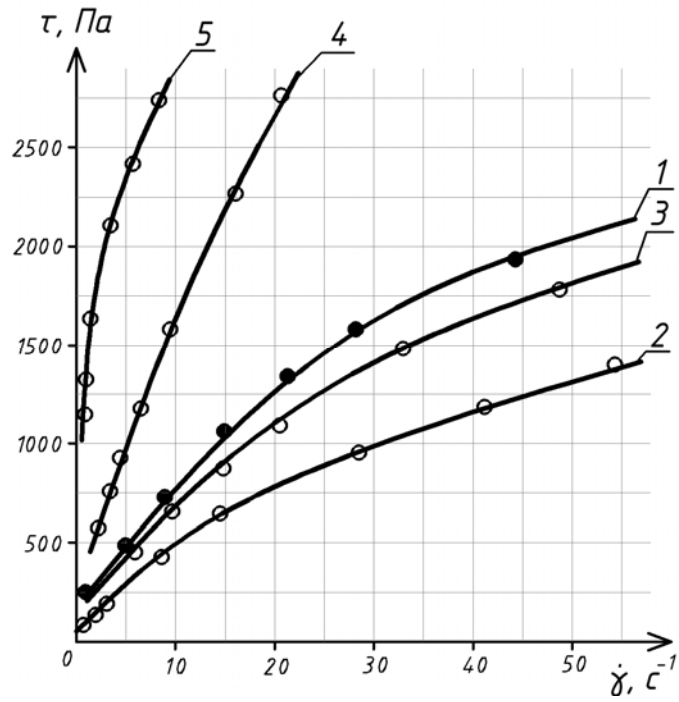
$\varphi > 43 \div 49$ масс.% суспензия не способна перейти в псевдопластическое состояние, оставаясь полностью неструктурированной, ньютоновской.

Таким образом, в рациональной технологии изготовления дисперсных углеволокнистых ПКМ необходимо проводить длительное перемешивание компонентов в закритической области напряжений сдвига при любом скоростном режиме.

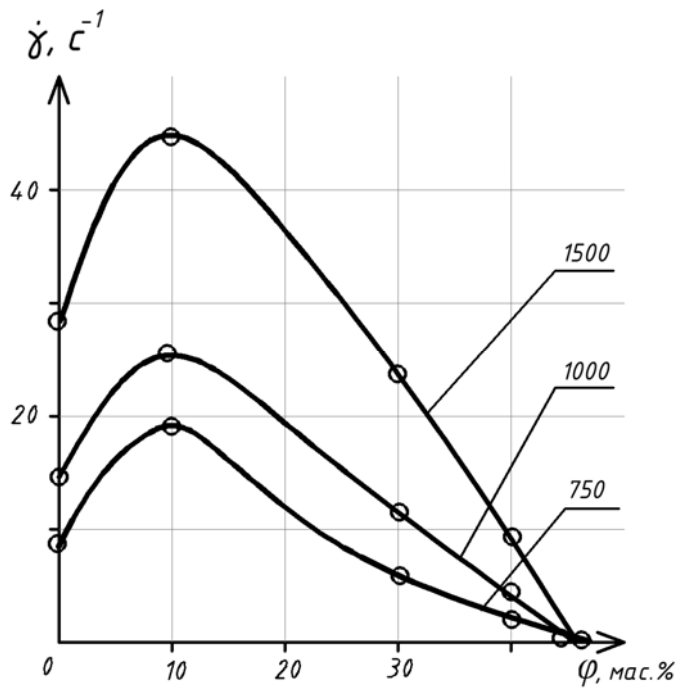
УВ могут быть использованы для управления дилатантными свойствами в широком диапазоне степеней наполнения.

4.2. Реологические свойства системы полимерное связующее - дисперсный металлический наполнитель

ПКМ, в составе которых есть металлические порошки, используются для получения изделий электротехнического назначения, сочетающих высокие значения электропроводности, магнитную проницаемость и другие электрофизические свойства. Взаимодействие частиц дисперсного наполнителя (ДН) со связующим в значительной степени определяется реологическими параметрами системы. Металлический наполнитель обладает высокой поверхностной энергией и плотностью и оказывает существенное влияние на процессы фазового разделения связующего. В качестве дисперсного наполнителя в работе использован порошок карбонильного железа Р-10, в качестве связующего – СКТНФ и УФ-7-21. Содержание порошка в композициях изменяли в пределах $5 \div 80$ масс.%. Полученные результаты приведены на рис. 4.4.



a)



б)

Рисунок 4.4 – Кривые течения системы эластомерное связующее УФ-7-21– карбонильное железо при степени наполнения: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 55 масс.% (а); зависимости скорости сдвига от степени наполнения (б)

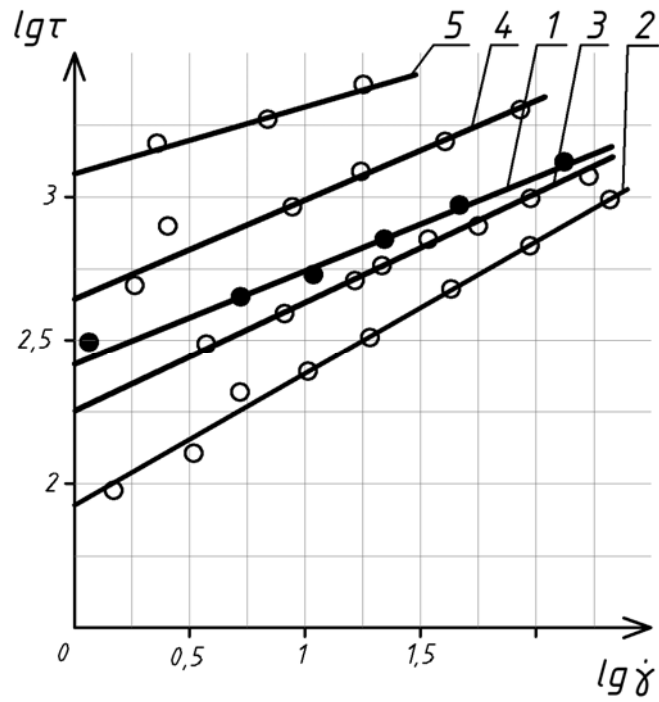
Судя по форме кривых течения (рис. 4.4, а), система, хотя и ведет себя как жидкообразное псевдопластическое тело, но имеет ряд особенностей. Первая особенность заключается в сильном понижении вязкости при увеличении содержания наполнителя (в исследованном диапазоне скоростей сдвига). Деформационные кривые (рис. 4.4, б) иллюстрируют увеличение скорости сдвига при возрастании концентрации наполнителя до 10 масс. % (коэффициент вариации для значений напряжения и скорости сдвига, приведенных на рис. 4.4. изменялся в диапазоне 0,08 – 0,11).

Экспериментально установлено, что вязкость системы в интервале ϕ от 0 до 33÷35 масс. % снижается, что является второй особенностью рассматриваемой системы.

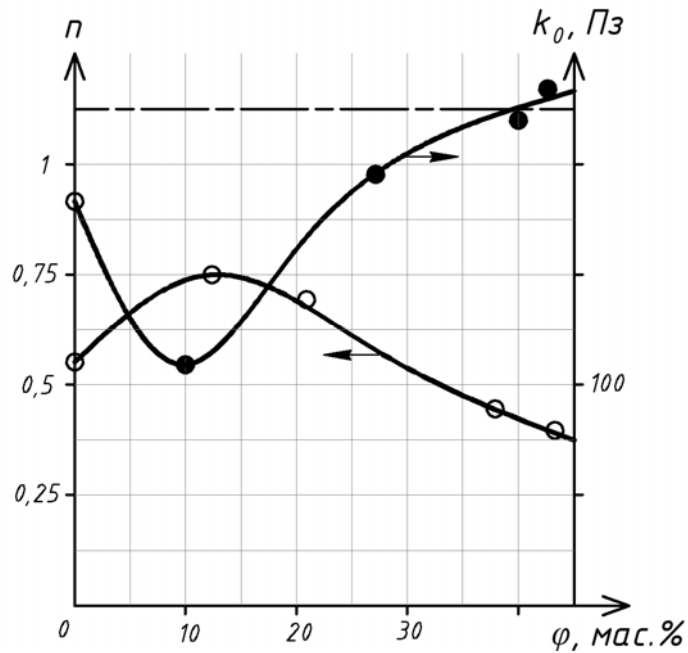
В области умеренных концентраций наполнителя процесс течения определяется гидродинамикой перемещения отдельных частиц наполнителя в потоке жидкости, и поэтому суммарная вязкость системы должна понижаться. При последующем увеличении концентрации наполнителя более 33 - 35 масс. % их вязкость возрастает.

Обработка кривых течения системы эластомерное связующее УФ-7-21 – карбонильное железо (рис. 4.5, а) позволила рассчитать значения коэффициентов n и k_0 в уравнении Освальда-Вэйля (рис. 4.5, б). Как видно из полученных данных, значение индекса течения составляет $n=0,6$ для ненаполненного связующего $n=0,8$ при $\phi=10\div 20$ масс.%, далее величина индекса течения плавно снижается. При $\phi=55$ масс. %, $n=0,4$, т.е. система в широком диапазоне степеней наполнения является псевдопластической.

Введение в эластомерное связующее (в исходном состоянии оно проявляет дилатантные свойства) карбонильного железа приводит к образованию псевдопластической системы (рис. 4.6). Значения индекса течения при содержании наполнителя 5–70 масс. % колеблется в узком диапазоне (0,87÷0,89).



а)



б)

Рисунок 4.5 – Кривые течения системы эластомерное связующее УФ-7-21 – карбонильное железо Р-10 при разной степени наполнения: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 55 масс.% (а); зависимость параметров n (1) и k (2) от содержания наполнителя (б)

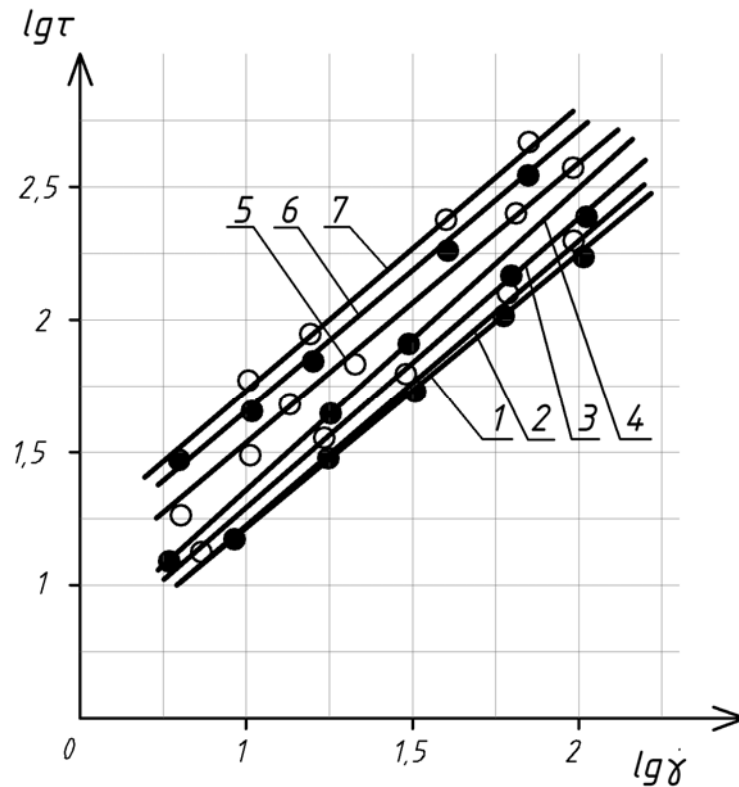


Рисунок 4.6 – Кривые течения системы эластомерное связующее СКТНФ – карбонильное железо при степени наполнения: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 70 масс.%

Свойства псевдопластичности данной системы, вероятно, определяются сферической формой частиц наполнителя, которая исключает ориентационные эффекты, характерные для систем с асимметричными частицами.

С увеличением концентрации наполнителя до 80 масс.% обнаруживается дилатантное течение (рис.4.7), при котором наблюдается увеличение вязкости с ростом скорости сдвига. Таким образом, заметный уровень структурирования, переводящий систему СКТНФ-Р10 из псевдопластического состояния в явно дилатантное, наблюдается при содержании наполнителя 80 масс.% и более. Обнаруженные закономерности относятся к особенностям реологического поведения исследуемой системы.

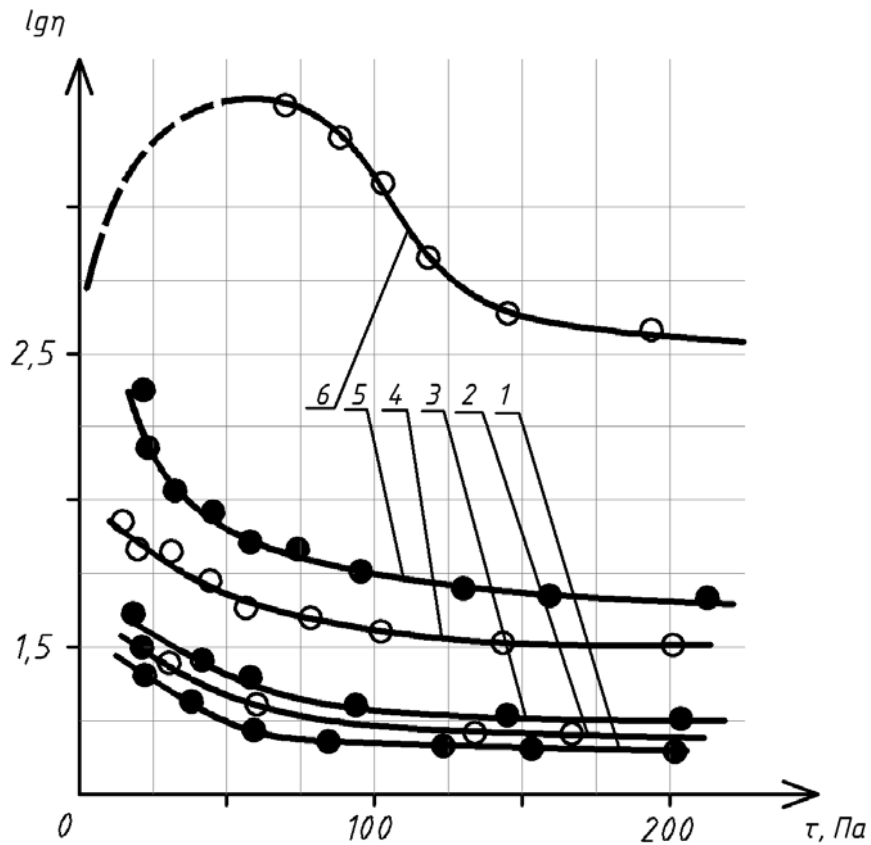


Рисунок 4.7 – Зависимость вязкости от напряжения сдвига для системы эластомерное связующее СКТНФ - карбонильное железо в зависимости от концентрации наполнителя: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 70; 6 – 80 масс. %

В результате проведенных исследований сделано предположение, что псевдопластичность изученных систем можно рассматривать как состояние, в котором вследствие недостаточной концентрации наполнителя еще не произошло смыкания граничных слоев связующего. Когда содержание наполнителя становится достаточным, чтобы произошло смыкание граничных слоев, структура связующего переходит в дилатантное состояние. Критическое содержание наполнителя, разделяющее систему на дилатантную и псевдопластическую, зависит от его природы, размера и формы частиц, типа связующего и других факторов, определяющих толщину и прочность граничных слоев. Для рассмотренной системы эластомерное связующее СКТНФ – карбонильное железо система переходит из одного состояния в другое при степени наполнения 34÷37 об.%.

Зная величину критического содержания порошкообразного наполнителя $\varphi_{кр}$, можно определить толщины (δ) граничных слоев связующего. Так, для частиц сферической формы:

$$\delta = D[(\pi / 6 \varphi_{кр})^{1/3} - 1] \quad (4.1)$$

Знание критической степени наполнения необходимо при определении технологических режимов формования. Например, для большинства ПКМ операция по перемешиванию и формованию происходит в псевдопластической области, когда требуется равномерное и быстрое распределение невысоких концентраций дисперсного наполнителя в связующем. Для некоторых изделий важно достижение максимальной степени наполнения, обеспечивающей высокие механические характеристики, которые реализуются только в дилатантном состоянии. Следует подчеркнуть, что в этом состоянии седиментация «тяжелых» частиц наполнителя, способствующая неоднородному распределению их в материале, происходит весьма медленно, что способствует образованию градиентных структур.

При незавершенности процесса седиментации частиц в такой системе ее нижняя часть содержит большее количество наполнителя и поэтому приобретает дилатантные свойства, тогда как верхняя часть еще находится в псевдопластическом состоянии.

В случае отверждения такой композиции образуется ПКМ, обладающий ярко выраженным градиентом электрофизических характеристик. Образованию такого материала способствует использование наполнителя, представляющего собой комбинацию крупных и очень мелких частиц.

В работе также исследовались тиксотропные свойства рассматриваемых систем. Как правило [135, 141], свойство тиксотропности присуще псевдопластическим системам и состоит в разрушении коагуляционной структуры (снижении вязкости) и ее тиксотропном восстановлении (увеличении вязкости). Чем медленнее восстанавливается структура после снятия нагрузки или чем медленнее она разрушается, тем сильнее выражена тиксотропия.

Количественно степень тиксотропии характеризует площадь петли гистерезиса вязкости (рис. 4.8). Эластомерное связующее УФ-7-21 относится к типичным псевдопластичным жидкостям с индексом течения 0,6.

Наполнение до $\varphi \approx 28$ масс.% усиливает гистерезис вязкости. При дальнейшем повышении концентрации наполнителя площадь петли гистерезиса начинает уменьшаться (см. кривые 3 и 4 на рис. 4.8). При этом для $\varphi = 55$ масс.% уменьшается и диапазон скоростей сдвига, в котором проявляется это свойство.

Полученная зависимость (рис. 4.9) является симметричной относительно $\varphi = 28$ масс.%.

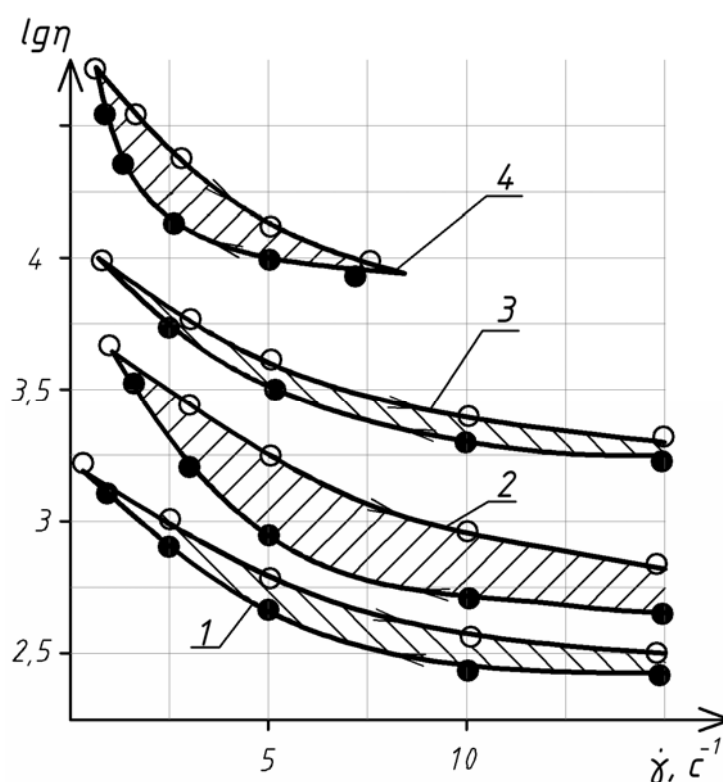


Рисунок 4.8 – Зависимость вязкости системы эластомерное связующее УФ-7-21 – карбонильное железо от скорости сдвига при разной степени наполнения: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 55 масс. %

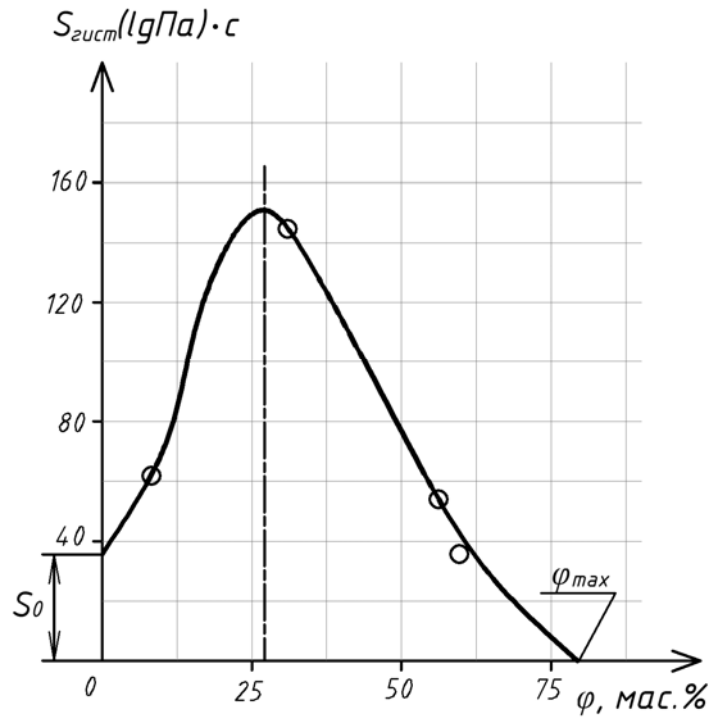


Рис. 4.9 – Зависимость площади петли гистерезиса вязкости от содержания наполнителя для системы связующее УФ-7-21 – карбонильное железо

Правая (убывающая часть кривой, см. рис. 4.7) стремится к 0 при $\varphi_{\max} = 80 \pm 5$ масс.%. При данном содержании наполнителя система переходит из псевдопластического состояния в дилатантное, т.е. исключается проявление тиксотропии. Левая (возрастающая часть) отсекает на оси ординат отрезок S_0 , характеризующий гистерезис вязкости ненаполненного связующего УФ-7-21. Наличие S_0 является прямым доказательством коллоидной природы этого связующего, дисперсную фазу которого составляют частицы высокомолекулярных фракций.

4.3. Выводы по 4 главе

Исследование реологического поведения эластомерных суспензий на основе дискретных волокон порошкообразных наполнителей позволило установить следующие закономерности.

1. Связующие СКТНФ и УФ-7-21 являются коллоидно-дисперсными системами, частицы которых образованы высокомолекулярными фракциями полисилоксана. В поле сдвиговых напряжений симметричные глобулярные частицы превращаются в обратимо асимметричные.

2. С увеличением скорости течения взаимодействие глобулярных частиц, приобретающих все большую асимметрию, снижается, дилатантность системы на основе связующего СКТНФ падает, и при сравнительно невысоких скоростях сдвига она переходит в состояние псевдопластичности. Динамику перехода СКТНФ из дилатантного состояния в псевдопластическое предлагается оценивать по кривым вязкости.

3. Установлено, что исследованные системы являются жидкообразными и в зависимости от величины напряжений сдвига способны проявлять дилатантные, ньютоновские или псевдопластические свойства. Переход их из дилатантного в псевдопластическое состояние происходит достаточно резко при определенных (критических) напряжениях сдвига в результате закономерного разрушения коагуляционной структуры связующего.

4. Влияние углеволкнистых наполнителей на реологические свойства эластомерных связующих в значительной мере определяется диаметром и длиной волокон. При $L/D > 100$ углеродные волокна образуют стохастическую пространственную сетку, подавляющую дилатантность связующего. Ее эффективность растет с увеличением длины волокна.

5. Повышенное влияние на структуру эластомерного связующего углеродных волокон ЛУ-3 обусловлено меньшей ретикуляцией их поверхностной плотности (по сравнению с волокнами ЛУП-0,1). Введение в

связующее даже 0,5 масс.% углеродного волокна ЛУ-3 длиной 8 мм достаточно для полного подавления дилатантности связующего СКТНФ и превращения композиции в ньютоновскую.

6. В эластомерном связующем железосодержащий наполнитель Р-10 формирует прочные ГС. При недостаточном (меньше критического) количестве наполнителя система находится в псевдопластическом состоянии, когда приложение незначительной нагрузки возвращает ей текучесть.

7. Смыкание ГС при $\varphi_{кр}$ означает переход системы из псевдопластического (текучего) состояния в нетекучее (дилатантное). Для системы эластомерное связующее – карбонильное железо критическая степень наполнения составляет $\varphi = 34 \div 37$ об. %.

8. Обнаруженная экстремальная зависимость площади петли гистерезиса эластомерных композиций от содержания наполнителя позволяет точно определять диапазон наилучших условий перемешивания. Показано, что достижение минимальной вязкости этой системы при $\varphi=28$ масс. % коррелирует с эффектом увеличения скорости сдвига в диапазоне концентраций железосодержащего порошка $0 \div 35$ масс.%. Обнаруженный гистерезис вязкости ненаполненного связующего УФ-7-21 служит доказательством его коллоидно-дисперсного строения.

9. Для достижения равномерного распределения дисперсного наполнителя в полимерном связующем их перемешивание необходимо проводить в псевдопластической области. Достижение максимальной степени наполнения, обеспечивающей высокие физико-механические и электрофизические свойства, реализуется в дилатантном состоянии.

10. Рациональная технология изготовления дисперсных ПКМ должна включать следующие основные операции:

- смешение волокнистых компонентов в закритической области напряжений сдвига при любом скоростном режиме;

- смешение порошков в закритической области напряжений сдвига при любом скоростном режиме, но при $\varphi < \varphi_{кр}$, при котором система находится в псевдопластическом состоянии.

7. Используя седиментацию тяжелых частиц, можно получить ПКМ градиентного типа, в котором одновременно находятся дилатантные и псевдопластические слои.

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

В данной главе рассматриваются несколько новых моделей течения жидкости в капиллярно-пористой структуре однонаправленного волокнистого материала [9, 11].

5.1. Основные гипотезы и постановка задачи течения жидкости в капиллярно-пористой среде

Для построения модели течения введем следующие обозначения: l – длина капилляра/волокна, η – динамическая вязкость; $2H$ – расстояние между волокнами; r – радиус волокна, P – перепад давлений.

Введем стандартные для этой модели допущения:

1. Волокна параллельны друг другу.
2. Укладка волокон тетрагональная, т.е. оси волокон расположены в углах квадратной сетки со стороной $2H$.

3. Инерционными и конвективными силами пренебрегаем.

4. Ячейка периодичности, содержащая изолированное волокно, окруженное жидкостью, заменяется на эквивалентную слоистую ячейку, как показано на рис.5.1 [10, 11]. Волокно условно разделяем на два слоя толщиной

$t = H\varphi = \frac{r}{2}\sqrt{\pi\varphi}$, шириной $2H$. Расстояние $2h$ между этими слоями вычисляется

через радиус волокна и относительную объемную долю:

$$h = H - t = H(1 - \varphi) = \left(\frac{r}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\varphi}}\right)(1 - \varphi).$$

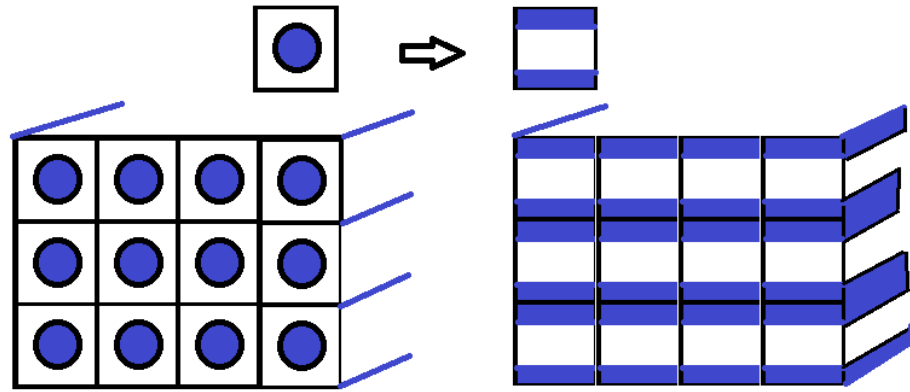


Рисунок 5.1 – Схема упрощения элемента ячейки ПКМ (волоконно-связующее)

5. Поле скоростей v_i имеет одну компоненту v , которая является функцией двух координат x, y .

6. Жидкость является несжимаемой, т.е. $\partial v_i / \partial x_i = 0$, т.е. $v(x, y) = v(y)$.

Из принятых допущений следует, что относительная объемная доля волокон φ может быть вычислена с помощью соотношения $\varphi = \frac{\pi r^2}{4H^2}$.

Соответственно, среднестатистическое расстояние между волокнами может быть вычислено через относительную объемную долю и радиус волокон

$$H = \frac{r}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\varphi}}.$$

5.2. Моделирование течения жидкостей в капиллярах.

Классическая модель

В соответствии с введенными гипотезами, уравнения Навье-Стокса сводятся к одному обыкновенному дифференциальному уравнению относительно единственной компоненты скорости жидкости $v = v(y)$:

$$\eta v'' + P = 0, \quad (5.1)$$

где P – перепад давления на длине l , имеющий размерность [Па/м].

Общее решение задачи:

$$\begin{aligned} v(y) &= v(h) + \frac{P}{2\eta}(h^2 - y^2) \\ v(y) &= v(h) + \frac{Ph^2}{2\eta}(1 - y^2/h^2) = \bar{v} - \frac{Ph^2}{3\eta} \frac{(3y^2/h^2 - 1)}{2} \\ v'(y) &= -\frac{Ph}{\eta}(y/h) \\ v''(y) &= -\frac{P}{\eta} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Решение (5.2) получено при условии, что скорость на границе контакта волокна (одного слоя) и жидкости известна. Для доказательства выразим $v(h)$ через среднюю скорость течения жидкости \bar{v} , которая пропорциональна расходу жидкости:

$$\bar{v} = \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} v(y) dy = v(h) + \frac{P}{2\eta} 2 \frac{h^2}{3} \quad (5.3)$$

При известной средней скорости \bar{v} и перепаде давления P скорость $v(h)$ равна:

$$v(h) = \bar{v} - \frac{Ph^2}{3\eta} \quad (5.4)$$

Уравнение (5.4) позволяет определять скорость на границе контакта волокну-жидкость.

5.3. Анализ решения в рамках классической модели

При $P = 0$ решение (5.2), с учетом соотношения (5.3), может трактоваться как явление смачивания при отсутствии перепада давления, при постоянной скорости смачивания, причем мениск смачивающей жидкости должен быть всегда плоским вне зависимости от свойств системы волокну-жидкость:

$$v(y) = v(h) \quad (5.5)$$

Это решение показывает, что классическая постановка уравнений Навье-Стокса при отсутствии перепада давления не может предсказать такие известные эффекты, как мениск жидкости в капилляре и капиллярное давление Лапласа.

Соотношение (5.4) дает возможность характеризовать физические свойства системы волокно-жидкость через некоторый перепад давления P_0 , при котором течение жидкости прекращается/начинается. Действительно, из (5.4) при $\bar{v} = 0$ следует:

$$v(h) = -\frac{P_0 h^2}{3\eta} \quad (5.6)$$

Из (5.4) и (5.6) следует:

$$\bar{v} = \frac{(P - P_0)h^2}{3\eta} \quad (5.7)$$

Если капиллярно-пористая поверхность волокнистого материала смачивается пропитывающей жидкостью, перепад давлений, останавливающий течение, должен быть отрицательным, «тормозящим». Соответственно, движение жидкости имеет место в интервале перепадов давления, включающих некоторый отрицательный интервал $P > -|P_0|$. Здесь $|P_0|$ - модуль «стартового» перепада давлений.

Если капиллярно-пористая поверхность волокнистого материала не смачивается пропитывающей жидкостью, перепад давлений, приводящий к началу течения, должен быть положительным, «подталкивающим». Соответственно, движение жидкости в этом случае имеет место в интервале перепадов давления, исключая отрицательный интервал и некоторый интервал положительных перепадов давлений $P > |P_0|$.

Исследуем профиль скоростей в решении (5.2). Представим его как конечное разложение по полиномам Лежандра $\varphi_0(y) = 1$ и $\varphi_2(y) = (1 - 3y^2/h^2)$,

причем $\int_{-h}^{+h} \varphi_0(y)\varphi_2(y)dy = 0$:

$$v(y) = \bar{v} + \frac{P}{2\eta}(h^2/3 - y^2) = \bar{v}_0\varphi_0(y) + \bar{v}_2\varphi_2(y) \quad (5.8)$$

Это решение можно трактовать как сумму двух течений.

Первое слагаемое в уравнении (5.8) определяет ламинарное течение, его профиль скоростей не зависит от поперечной координаты y , расход жидкости в этом течении в соответствии с (5.3) равен полному расходу:

$$\bar{v}_0 = \frac{\int_{-h}^{+h} v(y)\varphi_0(y)dy}{\int_{-h}^{+h} \varphi_0(y)\varphi_0(y)dy} = \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} v(y)dy = \frac{(P - P_0)h^2}{3\eta} = \bar{v} \quad (5.9)$$

Второе слагаемое в (5.8) определяет турбулентное течение, его профиль скоростей самоуравновешен по поперечной координате y , расход жидкости равен нулю. Амплитуда турбулентного течения определяется соотношением:

$$\bar{v}_2 = \frac{\int_{-h}^{+h} v(y)\varphi_2(y)dy}{\int_{-h}^{+h} \varphi_2(y)\varphi_2(y)dy} = \frac{5}{8h} \int_{-h}^{+h} v(y)\varphi_2(y)dy = \frac{Ph^2}{6\eta} \quad (5.10)$$

С точки зрения эффективности это течение является «паразитным», так как не влияет на увеличение расхода жидкости, но требует определенных энергозатрат. В соответствии с уравнением (5.8) течение жидкости в любой точке поперечного сечения канала является комбинированным, т.е. имеет место как ламинарное, так и турбулентное течение. Тем не менее, в окрестности оси канала течение «почти» ламинарное, а в приграничном со стенкой канала – «почти» турбулентное. В связи с этим можно заменить профиль скоростей, вытекающий из закона Пуазейля (см. рис. 5.2), приближенный (на рис. 5.3), с равным секундным расходом жидкости [134].

Приближенный профиль скоростей позволяет «разделить» течение жидкости в капилляре на два слоя: приповерхностный пограничный слой, в котором течение жидкости чисто турбулентное, и осевой слой, в котором течение жидкости чисто ламинарное. Схема такого разделения показана на рис. 5.4.

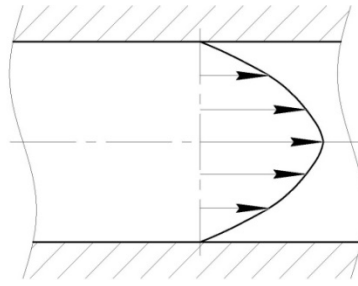


Рисунок 5.2 – Профиль скоростей жидкости в микрокапилляре в соответствии с законом Пуазейля

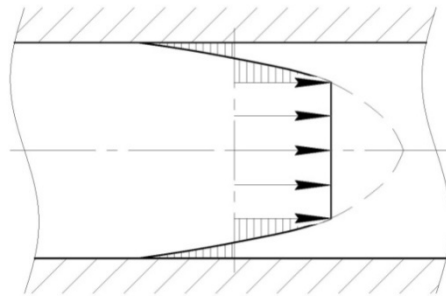


Рисунок 5.3 – Аппроксимация профиля скоростей жидкости в микрокапилляре с равным расходом жидкости

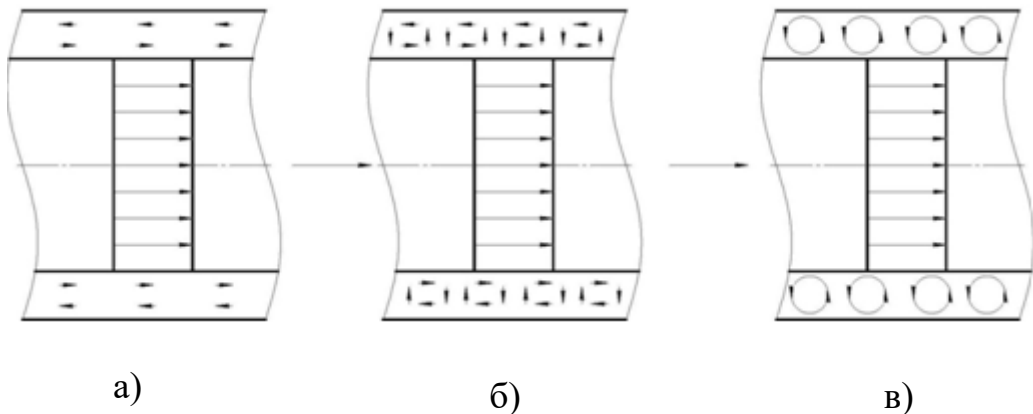


Рисунок 5.4 – Схема разложения общего потока жидкости на два слоя: турбулентный (б, в) и ламинарный (а)

При такой аппроксимации появляется дополнительный параметр, характеризующий течение жидкости в капиллярно-пористой основе – толщина турбулентного слоя h_t . Соответственно, толщина ламинарного слоя $2(h-h_t)$.

Построена математическая модель течения жидкости в рамках классической постановки и ее решение, в частном случае совпадающее с законом Пуазейля. Исследованы специфические особенности течения жидкости, смачивающей и несмачивающей поверхность волокон.

Сравнение его с экспериментальными данными приводит к следующим выводам.

1. Полученное решение описывает наличие «стартового» давления как для смачивающих, так и для несмачивающих жидкостей в капиллярных системах.

2. Данное решение описывает явление смачивания при отсутствии перепада давления и постоянной скорости смачивания, однако зеркало смачивающей жидкости остается всегда плоским вне зависимости от свойств системы волокно-жидкость. Таким образом, существование мениска жидкости в режиме смачивания (при нулевом перепаде давлений) для лиофильной преформы в рамках классической формулировки уравнений Навье-Стокса описать не удастся.

3. Полученное решение не удастся связать с капиллярным давлением по Лапласу, так как в соответствии с ним зеркало жидкости в режиме смачивания не имеет кривизны.

4. В режиме фильтрации это решение дает возможность выделить в потоке жидкости два слоя: пограничный турбулентный и осевой ламинарный. Однако в самой постановке уравнений Навье-Стокса отсутствуют дополнительные физические параметры, которые можно было бы связать с толщиной граничного слоя.

Полученные теоретические результаты приводят к необходимости формулировки обобщения уравнений Навье-Стокса для описания исследованных в данном разделе экспериментальных эффектов, которые не могут быть объяснены в рамках классической постановки.

5.4. Моделирование в рамках обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси

В работе предлагается обобщение классической модели (5.1) следующего вида:

$$\eta v'' - \frac{\eta}{h_m^2} v + P = 0 \quad (5.11)$$

Введенному новому слагаемому $-\eta v/h_m^2$ можно дать трактовку перепада давления, обусловленного силами сопротивления, пропорциональными скорости v . Коэффициент пропорциональности η/h_m^2 выражен через неклассический физический параметр h_m , имеющий размерность длины. Не трудно убедиться в том, что (5.1) является предельным случаем (5.11) при $h_m \rightarrow \infty$. При ограниченной сверху величине h_m решения (5.11) будут отличаться от решений (5.1) тем больше, чем меньше величина h_m .

С другой стороны, если рассматривать достаточно широкие каналы течения, для которых величиной $h_m^2 v''$ можно пренебречь по сравнению со скоростью течения v , соотношение (5.11) приобретает вид закона Дарси, где $K = h_m^2$ - коэффициент проницаемости в законе Дарси:

$$\eta v = KP$$

Обобщение уравнений Навье-Стокса в работе названо уравнением Навье-Стокса-Дарси. Эта модель по форме совпадает с известной моделью Бринкмана [108], однако в ней коэффициент проницаемости Дарси имеет совершенно другой смысл. В отличие от классических представлений о том, что коэффициент проницаемости является параметром преформы [20, 136], в предложенном обобщении коэффициент проницаемости является характеристикой жидкости и (как это будет доказано ниже) непосредственно связан с толщиной турбулентного слоя жидкости. Общее решение задачи (5.11) с учетом симметрии по координате y имеет вид:

$$v(y) = \frac{Ph_m^2}{\eta} + C \frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} \quad (5.12)$$

Сформулируем краевую задачу в наиболее общем виде:

$$\eta v' + k(v - v_{cm}) = 0, \quad (5.13)$$

где k – коэффициент трения между жидкостью и поверхностью капиллярно-пористой среды.

При $k \rightarrow 0$ жидкость «проскальзывает» вдоль волокон $\tau(h) = \eta v'(h) \rightarrow 0$, практически не взаимодействуя с поверхностью, при $k \rightarrow \infty$ жидкость смачивает поверхность волокон $v(h) \rightarrow v_{cm}$, т.е. «прилипает» к волокну, когда проскальзывание отсутствует. Скорость смачивания v_{cm} является физической характеристикой поверхности системы «капиллярно-пористая среда/жидкость» и определяется как скорость смачивания при отсутствии перепада давления.

Подставляя (5.12) в (5.13), определим единственную константу интегрирования:

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

Дадим определение средней скорости течения жидкости \bar{v} , пропорциональной секунднему расходу жидкости:

$$\bar{v} = \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} v(y) dy = v_{cm} + (\frac{Ph_m^2}{\eta} - v_{cm}) \left\{ 1 - \frac{1}{[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m)]} \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right\} \quad (5.14)$$

Профиль скоростей $v(y)$, мениск $v'(h)$ и кривизна профиля скоростей $v''(y)$ принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} v(y) &= v_{cm} + (\frac{Ph_m^2}{\eta} - v_{cm}) \left\{ 1 - \frac{1}{[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m)]} \frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} \right\} \\ v'(h) &= (v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta}) \frac{1}{[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m)]} \frac{th(h/h_m)}{h_m} \\ v''(y) &= (v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta}) \frac{1}{[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m)]} \frac{ch(y/h_m)}{h_m^2 ch(h/h_m)} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Таким образом, построено решение (5.15) модификации уравнений Навье-Стокса-Дарси (5.11) для описания течения жидкости в капиллярно-пористой среде. Оно содержит наряду с классическими характеристиками η , k две неклассические характеристики: v_{cm} , h_m , которые можно использовать для объяснения неклассических эффектов.

При $k \rightarrow \infty$ решение упрощается и принимает вид:

$$\begin{aligned} v(y) &= v_{cm} - \left(v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta}\right) \left[1 - \frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)}\right] \\ v'(h) &= \left(v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta}\right) \frac{th(h/h_m)}{h_m} \\ v''(y) &= \left(v_{cm} - \frac{Ph_m^2}{\eta}\right) \frac{ch(y/h_m)}{h_m^2 ch(h/h_m)} \end{aligned} \quad (5.16)$$

Следствие 1.

При $P=0$, в отличие от классических уравнений Навье-Стокса и уравнений Дарси, профиль скорости не является плоским и определяется уравнением:

$$v(y) = v_{cm} \frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)}$$

Следствие 2.

При $P_1 = \eta v_{cm} / h_m^2$ для смачивающих жидкостей мениск и кривизна меняют свой знак, т.е. для любой смачивающей выбранную преформу жидкости существует такой критический перепад давлений $P_1 = \eta v_{cm} / h_m^2$, при котором режимы течения смачивающей и несмачивающей жидкости становятся одинаковыми: мениск (угол натекания) и кривизна становятся отрицательными. Действительно, из (5.16) следует:

$$\begin{cases} v'(h) = -\frac{(P - P_1)h_m^2}{\eta} \frac{th(h/h_m)}{h_m} \\ v''(y) = -\frac{(P - P_1)h_m^2}{\eta} \frac{ch(y/h_m)}{h_m^2 ch(h/h_m)} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v'(h) < 0 & \text{при } P > P_1 \\ v''(y) < 0 & \text{при } P > P_1 \end{cases}$$

Следствие 3.

«Стартовый» критический перепад давления P_0 определяется как такой, при котором самопроизвольное растекание жидкости по преформе прекращается/начинается:

$$\frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} v(y) dy = v_{cm} - (v_{cm} - \frac{P_0 h_m^2}{\eta}) [1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}] = 0$$

$$v_{cm} = -\frac{P_0 h_m^2}{\eta} \frac{[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}]}{\frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}} \Rightarrow \begin{cases} v_{cm} > 0 & \text{при } P_0 < 0 \\ v_{cm} < 0 & \text{при } P_0 > 0 \end{cases}$$

Следствие 4.

Секундный расход или скорость ламинарного течения определяется через «стартовый» критический перепад давления P_0 :

$$v_0 = \frac{(P - P_0) h_m^2}{\eta} [1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}]$$

Полученная формула дает возможность ввести определение эффективного коэффициента проницаемости Дарси \bar{K} с учетом масштабного эффекта:

$$\bar{K} = h_m^2 [1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}]$$

Следствие 5.

Критические перепады давления связаны между собой:

$$P_1 = -P_0 \frac{[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}]}{\frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}}$$

В случае, когда они известны, можно определить характерную толщину граничного слоя как решение трансцендентного уравнения:

$$\frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} = \frac{1}{(1 - \frac{P_1}{P_0})}$$

Это соотношение справедливо только для смачивающих жидкостей, так как только для них $(1 - \frac{P_1}{P_0}) > 1$.

Следствие 6.

Представим решение (5.16) как суперпозицию двух течений:

$$v(y) = v_0 \varphi_0(y) + v_1 \varphi_1(y)$$

со следующими профилями скоростей:

$$\begin{cases} \varphi_0(y) = 1 \\ \varphi_1(y) = \frac{\left[\frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right]}{\left[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right]} \end{cases} \Rightarrow \int_{-h}^{+h} \varphi_0(y) \varphi_1(y) dy = 0$$

Профиль скоростей $\varphi_0(y) = 1$ определяет ламинарную составляющую течения, профиль скоростей $\varphi_1(y) = \frac{\left[\frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right]}{\left[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right]}$ - турбулентную составляющую. Амплитуды ламинарной v_0 и турбулентной v_1 составляющих являются линейными функциями перепада давления:

$$\begin{cases} v_0 = \frac{(P - P_0) h_m^2}{\eta} \left[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right] \\ v_1 = \left(v_{см} - \frac{P h_m^2}{\eta} \right) = \frac{(P_1 - P) h_m^2}{\eta} \left[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right] \end{cases}$$

Для каждой из них существует свой критический перепад давления P_0 и P_1 , при котором соответствующая амплитуда обращается в ноль:

$$v(y) = \frac{(P - P_0) \bar{K}}{\eta} \varphi_0(y) + \frac{(P_1 - P) \bar{K}}{\eta} \varphi_1(y)$$

Критический перепад давления P_1 , при котором течение становится чисто ламинарным, совпадает с тем перепадом давлений, при котором угол натекания смачивающей жидкости в соответствии со Следствием 2 становится равным $\pi/2$.

Следствие 7.

Заменим профиль течения жидкости в капилляре приближенным представлением аналогично тому, как это было сделано в рамках классической постановки с законом Пуазейля. Для этого представим профиль скоростей

$\varphi_1(y) = \left[\frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right] / \left[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right]$ как линейную комбинацию затухающих

от поверхности канала экспонент в предположении, что $e^{-h/h_m} \ll 1$:

$$\frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} = \frac{e^{y/h_m} + e^{-y/h_m}}{e^{h/h_m} + e^{-h/h_m}} = \frac{e^{(y-h)/h_m} + e^{-(y+h)/h_m}}{1 + e^{-2h/h_m}} \approx \begin{cases} e^{-(h-y)/h_m} & \text{при } y > 0 \\ e^{-(h+y)/h_m} & \text{при } y < 0 \end{cases}$$

Соответственно:

$$\varphi_1(y) = \left[\frac{ch(y/h_m)}{ch(h/h_m)} - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right] / \left[1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)} \right] \approx \begin{cases} e^{-(h-y)/h_m} & \text{при } y > 0 \\ e^{-(h+y)/h_m} & \text{при } y < 0 \end{cases}$$

Отсюда видно, что турбулентный слой с указанной выше точностью $0 < \varepsilon < 1$ локализуется у поверхности канала течения, а его толщина h_t равна $h_t = h_m \ln \varepsilon^{-1}$.

5.5. Анализ решения в рамках обобщения уравнений

Навье-Стокса-Дарси

Соотношения (5.16) дают возможность характеризовать физические свойства системы волокно-жидкость через некоторый перепад давления P_0 , при котором течение жидкости прекращается/начинается. Действительно, при $\bar{v}(P_0) = 0$ следует:

$$v_{cm} = -\frac{P_0 h_m^2}{\eta} \left\{ \frac{\eta}{kh} (h/h_m)^2 + \frac{(h/h_m)}{th(h/h_m)} - 1 \right\} \quad (5.17)$$

Здесь следует обратить внимание на то, что при любых конечных значениях комбинированных параметров системы волокно-связующее (h/h_m) и (η/kh) фигурная скобка в выражении (5.17) имеет значение, большее нуля.

Если капиллярно-пористая поверхность волокнистого материала смачивается пропитывающей жидкостью (т.е. при нулевом перепаде давления скорость смачивания положительная), перепад давлений, останавливающий

течение, должен быть отрицательным, «тормозящим». Соответственно, для лиофильных жидкостей $v_{св} \sim -P_0 h_m^2 / \eta > 0$, и движение жидкости имеет место в интервале перепадов давления, включающих некоторый отрицательный интервал $P > -|P_0|$. Здесь $|P_0|$ - модуль «стартового» отрицательного перепада давлений. В соответствии с (5.17) мениск такой жидкости при $P = 0$ с учетом (5.15) должен быть положительным:

$$v'(h) = \frac{|P_0| h_m^2}{\eta} \frac{\left\{ \frac{\eta}{kh} (h/h_m)^2 + \frac{(h/h_m)}{th(h/h_m)} - 1 \right\} th(h/h_m)}{\left[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m) \right] h_m} \quad (5.18)$$

Если капиллярно-пористая поверхность волокнистого материала не смачивается пропитывающей жидкостью, перепад давлений, приводящий к началу течения, должен быть положительным, «подталкивающим». Соответственно, движение жидкости в этом случае имеет место в интервале положительных перепадов давления, исключая отрицательный интервал и некоторый интервал положительных перепадов давлений $P < |P_0|$. В соответствии с (5.15) мениск такой жидкости должен быть отрицательным:

$$v'(h) = -\frac{|P_0| h_m^2}{\eta} \frac{\left\{ \frac{\eta}{kh} (h/h_m)^2 + \frac{(h/h_m)}{th(h/h_m)} - 1 \right\} th(h/h_m)}{\left[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m) \right] h_m} \quad (5.19)$$

В соответствии с (5.15) амплитуды кривизны и мениска как для смачивающих, так и для несмачивающих жидкостей имеют одинаковый знак. Следовательно, для смачивающих жидкостей капиллярное давление должно быть положительным («подталкивающим»), а для несмачивающих — отрицательным («тормозящим»). Таким образом, предложенная модель (5.11), в отличие от классической (5.1), позволяет объяснить существование мениска и капиллярного давления при нулевом перепаде внешнего давления при пропитке капиллярно-пористой среды связующим.

Преобразуем решение (5.15) к виду разложения на два течения:

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

$$\begin{cases} \varphi_0(y) = 1 \\ \varphi_1(y) = (1 - (h/h_m)) \frac{ch(y/h_m)}{sh(h/h_m)} \end{cases} \Rightarrow \int_{-h}^{+h} \varphi_0(y)\varphi_1(y)dy = 0 \quad (5.20)$$

Амплитудой первого (ламинарного) течения является средняя скорость в соответствии с (5.14).

Амплитуда второго (турбулентного) течения имеет вид:

$$v_1 = \left(\frac{Ph_m^2}{\eta} - v_{cr} \right) \frac{\frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}}{\left[1 + \frac{\eta}{kh_m} th(h/h_m) \right]} \quad (5.21)$$

Амплитуда v_1 является характерной скоростью второго, турбулентного, течения, так как в соответствии с (5.22) профиль скоростей для этого течения самоуравновешен, и расход жидкости в нем нулевой. Так как v_1 является линейной функцией перепада давления, существует такой перепад P_1 , при котором турбулентная часть течения пропадает – его амплитуда становится равной нулю:

$$P_1 = v_{cr} \frac{\eta}{h_m^2} \quad (5.22)$$

Сравнивая (5.22) и (5.17), получим связь между двумя критическими перепадами:

$$P_1 = -P_0 \left\{ \frac{\eta}{kh} (h/h_m)^2 + \frac{(h/h_m)}{th(h/h_m)} - 1 \right\} \quad (5.23)$$

На основании (5.23) следует вывод: «Для любой комбинации волокнистой структуры, характеризующейся величиной гидродинамического просвета h и смачивающей ее жидкостью, характеризующейся параметрами $P_0 < 0$ и h_m , существует такой критический перепад давлений P_1 , при котором имеет место чисто ламинарный режим течения».

Следует, однако, обратить внимание на то, что для несмачивающих жидкостей $P_0 > 0$ критическое давление $P_1 < 0$. Следовательно, на основании (5.22) можно утверждать, что для несмачивающих жидкостей не существует

такого положительного перепада давления, при котором была бы равна нулю турбулентная составляющая течения. Более того, условия течения несмачивающих жидкостей могут быть подобраны так, что весь поток будет турбулентным. Этот теоретический вывод может иметь большое практическое значение при разработке или совершенствовании, например, различных химических процессов, в которых турбулентность увеличивает их КПД, т.е. полноту взаимодействия. В результате снижается количество непрореагировавших компонентов, направляемых в лучшем случае на регенерацию, в худшем – ядовитых выбросов в окружающую среду. КПД таких систем существенно зависит от наличия несмачиваемости компонентов. Гидродинамика процесса будет оптимальна при турбулентном перемешивании жидких потоков. Поэтому одним из условий при их разработке должно быть требование (почти) полного несмачивания, которое гарантирует устойчивую турбулентность процесса. Это требование одновременно облегчит совместное длительное хранение агрессивных компонентов.

Анализ уравнения (5.23) показывает, что перепад давлений, при котором течение становится чисто ламинарным, имеет место только для смачивающих жидкостей. Для несмачивающих может быть установлен такой перепад давлений, когда весь поток становится полностью турбулентным. Оба крайних случая могут найти эффективное применение на практике.

На основании проведенных экспериментов и теоретических исследований, охватывающих как смачивающие, так и несмачивающие системы, можно следующим образом сформулировать теорему капиллярного течения жидкостей:

«При течении жидкости, смачивающей или несмачивающей стенки любой капиллярно-пористой системы, неизбежно формирование двуслойного потока, в приграничном слое которого жидкость движется турбулентно с нулевым расходом, в осевом – ламинарно».

Следует подчеркнуть, что положения этой теоремы основаны на весьма трудоемких экспериментах и существенном обобщении классических

уравнений Навье-Стокса путем введения неклассического параметра h_m – толщины турбулентного слоя.

Кроме обобщения уравнений гидродинамики, важную роль играет и формулировка обобщения соответствующих граничных условий (5.13), в которых появляется новый параметр – скорость смачивания $v_{см}$, характеризующий физико-химические свойства пары преформа-жидкость.

5.6. Выводы по 5 главе

1. Предложено обобщение уравнений Навье-Стокса (5.1) – уравнения Навье-Стокса-Дарси (5.11). В предельном случае, при $h_m \rightarrow \infty$, оно совпадает с классической формулировкой уравнений Навье-Стокса (5.1). В другом предельном случае, при $h_m^2 v'' \rightarrow 0$, сформулированное обобщение (5.11) приобретает вид закона Дарси: $\eta v = KP$. На основании обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси (5.11) построено решение (5.15). На его основе исследованы специфические особенности течения жидкости, смачивающей и несмачивающей поверхность волокон. Полученное решение описывает наличие «стартового» давления как для смачивающих, так и для несмачивающих жидкостей в капиллярных системах.

2. В режиме фильтрации построенная математическая модель дает возможность выделить в потоке жидкости два слоя: турбулентный граничный слой и осевой ламинарный. При этом уравнения Навье-Стокса-Дарси содержат физический параметр с размерностью длины h_m , который трактуется как характерная толщина турбулентного ГС. Этот неклассический параметр h_m определяет масштабные эффекты в гидродинамике капилляров.

3. Установлено, что для любой волокнистой структуры и лиофильного по отношению к ней связующего существует критический перепад давления P_1 ,

при котором течение жидкости становится чисто ламинарным. Для несмачивающих жидкостей амплитуда турбулентного течения не может обнулиться и существует критический перепад давления P_1 , при котором течение жидкости турбулентно. Предложенное обобщение уравнений Навье-Стоксане позволяет определять режимы пропитывания с критическим давлением P_2 , по достижении которого расход жидкости резко увеличивается.

4. На основании экспериментальных и теоретических исследований, относящихся к жидкостям, как смачивающим, так и несмачивающим стенки капилляров, сформулирована теорема их капиллярного течения: «При течении жидкостей, смачивающих или несмачивающих стенки капиллярно-пористой системы, неизбежно формирование двуслойного потока, в пограничном слое которого жидкость движется турбулентно с нулевым расходом, в осевом – ламинарно».

ГЛАВА 6. ПРИКЛАДНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ГИДРОДИНАМИКИ КАПИЛЛЯРНОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

6.1. Технологические приложения результатов исследований волоконистых композитов

Образование граничного слоя (ГС) в олигомерных и полимерных связующих происходит в результате структурирующего действия поверхности наполнителя, и этот процесс оказывает существенное влияние на весь комплекс физико-механических характеристик ПКМ [15-18, 56, 90, 91]. Особенно заметно это влияние в случае инфузионных методов формования изделий, поскольку образующие ГС (рис. 6.1, (а)) могут препятствовать процессу пропитывания (рис. 6.1, (б)). Для разрушения ГС необходимо приложить внешнее давление, значения которого должно превосходить P_{T2} . Для эпоксидных связующих и углеродных наполнителей, в результате проведенных в главе 3 исследований, было установлено, что его значения лежат в пределах $(160 \div 450) \times 10^3 \text{ Н/м}^2$. С использованием найденных давлений были изготовлены образцы угле- и стеклопластиков, проведены их механические испытания (табл. 6.1), и исследована микроструктура (рис. 6.2-6.6). Для сравнительно анализа, наряду с новыми режимами пропитывания, также были использованы стандартные технологии. На рис. 6.2-6.4 приведены фото, полученные на электронном микроскопе на (рис. 6.5 и 6.6), фото структур получены методом рентгеновской томографии. Пористость для каждого исследованного образца определяли с помощью соответствующего программного обеспечения. Полученные значения пористости приведены в табл. 6.2.

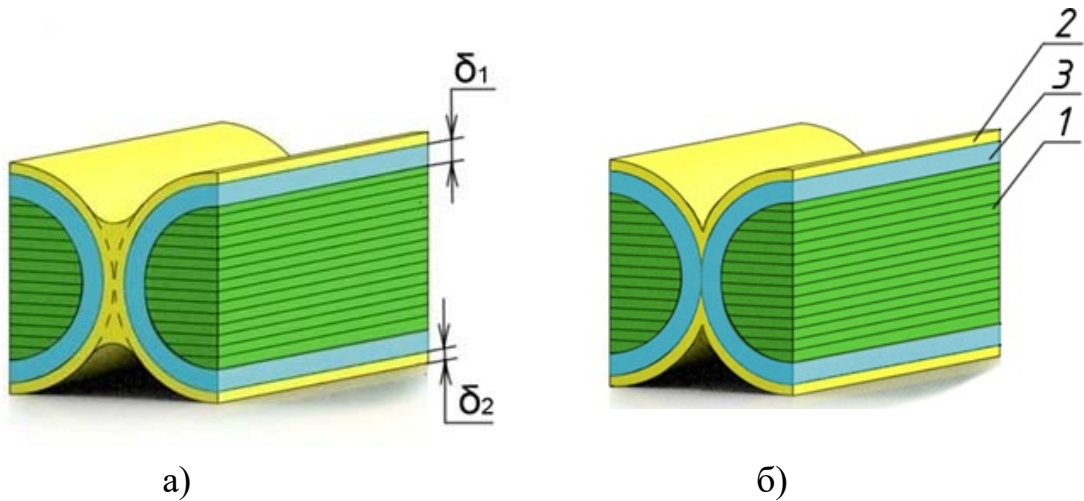
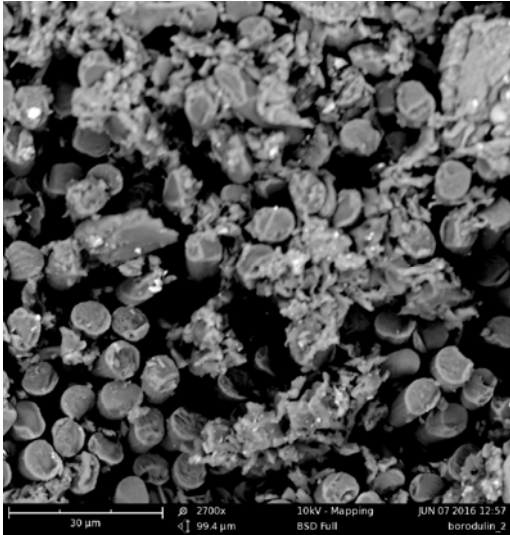


Рисунок 6.1 – Схема образования на волокне (1) внешнего (2) и внутреннего (3) граничных слоев в процессе пропитывания (а) и в процессе смыкания (б)

Таблица 6.1

Механические характеристики стекло- и углепластиков в зависимости от внешнего давления при инфузии (RTM)

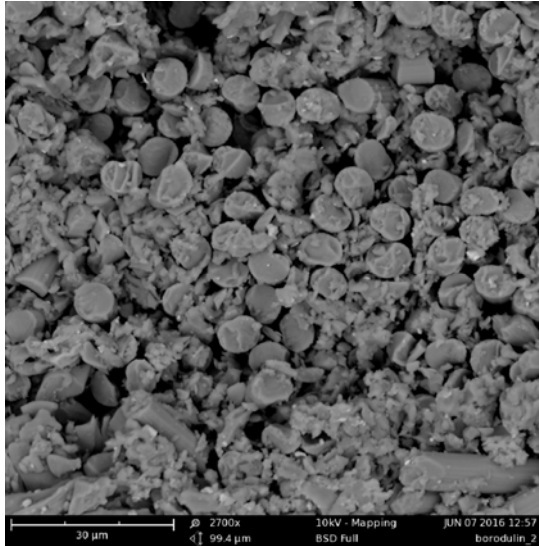
Материал	Механические характеристики				
	Исходная	$P=150 \cdot 10^3$ Н/м ²	% изме- нения	$P=270 \cdot 10^3$ Н/м ²	% изме- нения
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа					
Стеклопластик	52	61,4	18	69	33
Углепластик	65	79	21	86	32
Ударная прочность, кДж/м ²					
Стеклопластик	186,5	312,4	67,5	387,8	107,9
Углепластик	93,2	143,8	54	270,2	190



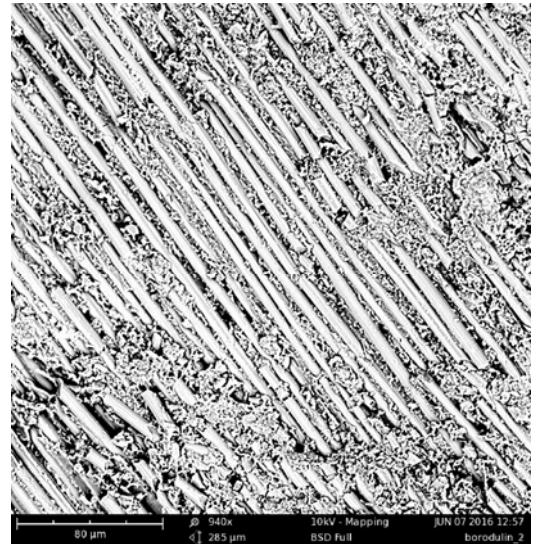
а)



б)

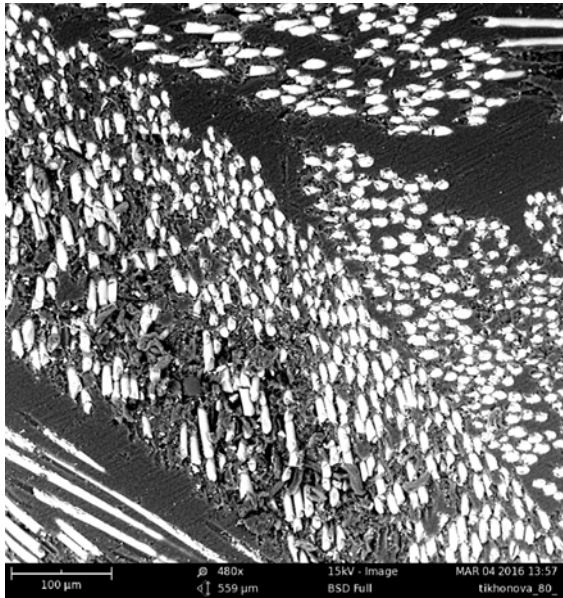


в)

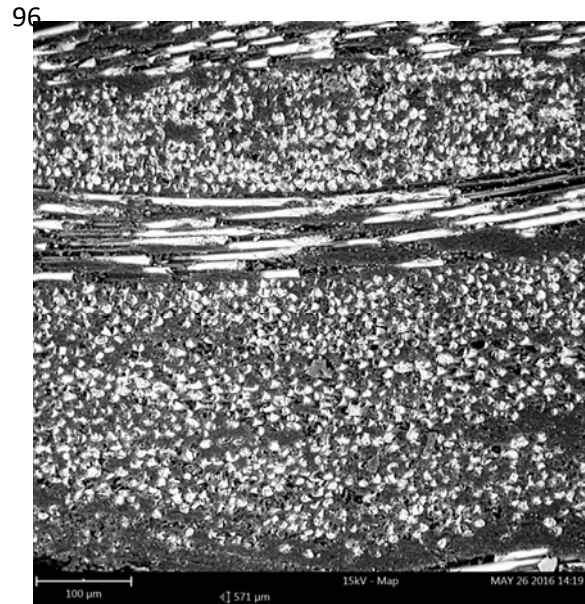


г)

Рисунок 6.2 – Микроструктура углепластиков (углеродная лента ЛУП-0,1 и связующее ЭДТ-10), полученных методом вакуумной инфузии при давлениях $90 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$ (а, б) и $150 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$ (в, г) при увеличении $\times 2700$ (а, в) и $\times 940$ (б, г)

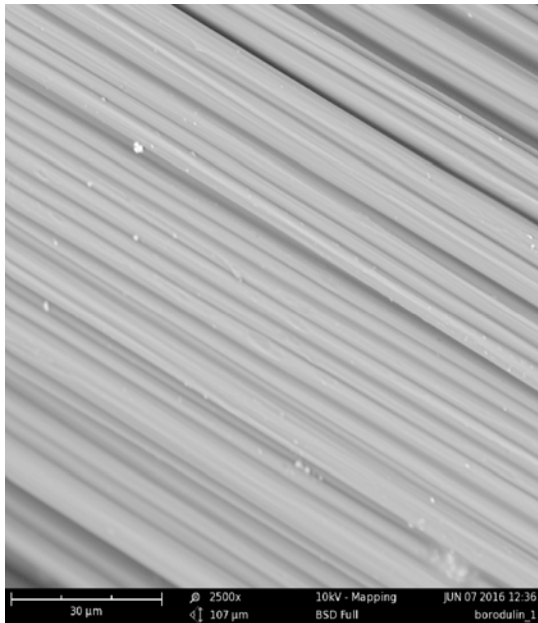


а)

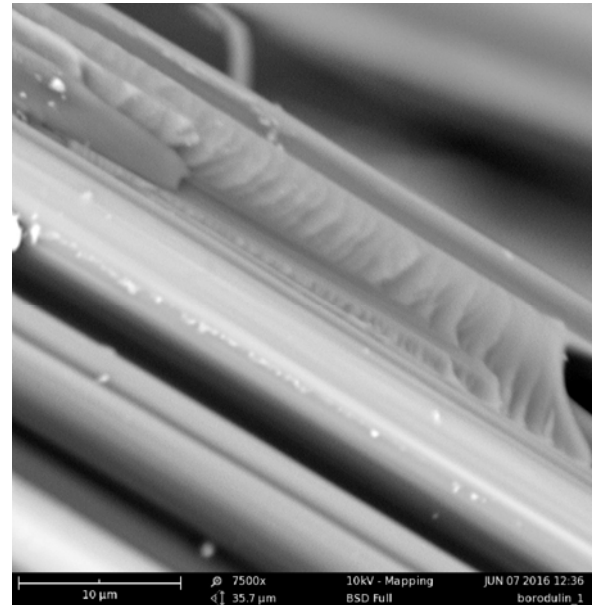


б)

Рисунок 6.3 – Микроструктура стеклопластиков (стеклоткань Т-11 и связующее Этал-Инжект-SL/M) при внешнем давлении $150 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ (а) и $270 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ (б) при содержании волокна 48% (а) и 53% (б)

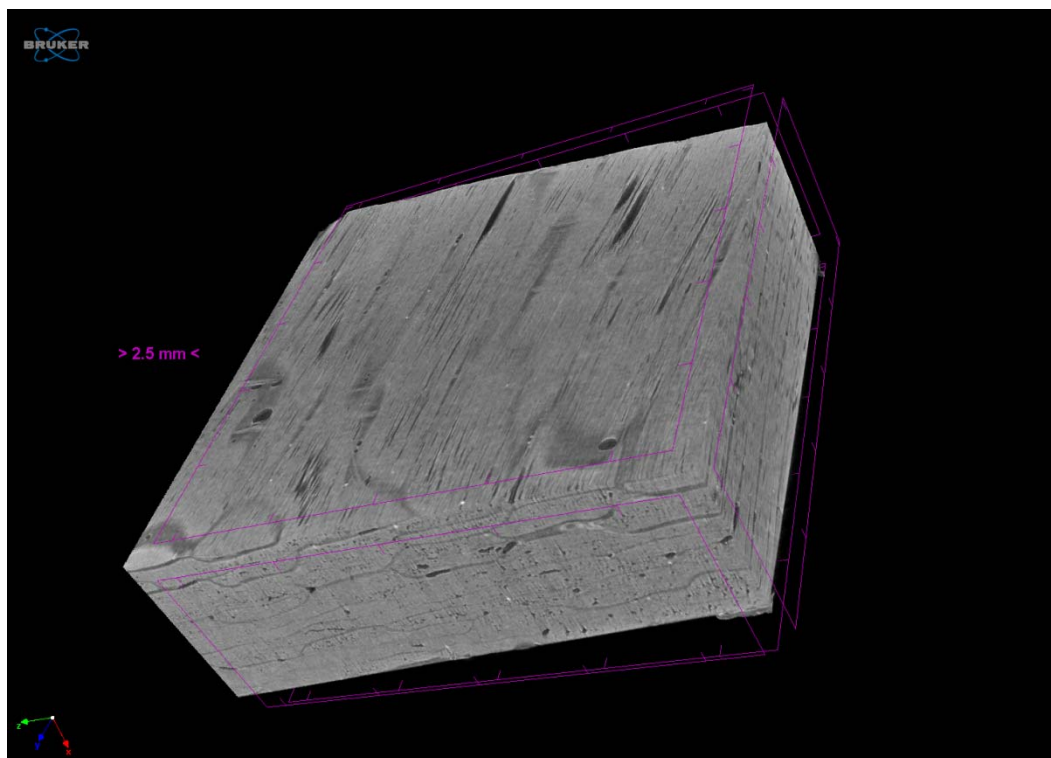


а)

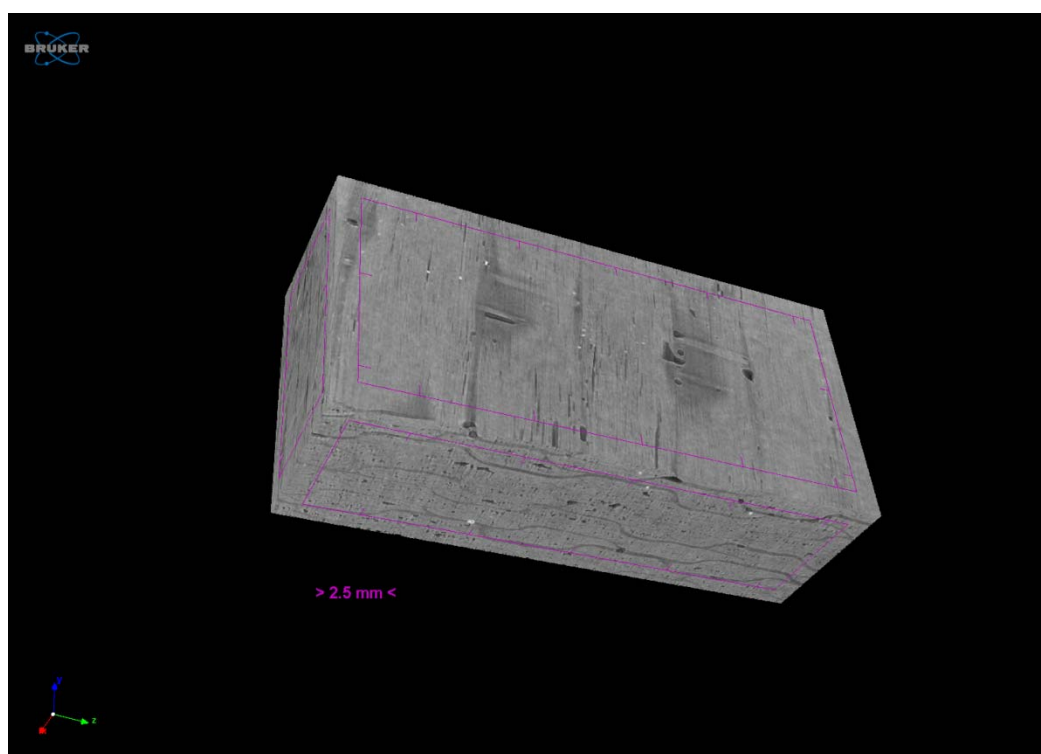


б)

Рисунок 6.4 – Микроструктура углепластика (углеродная лента ЛУП-0,1 и связующее ЭДТ-10), полученного методом вакуумной инфузии при давлении $180 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ (а, б)

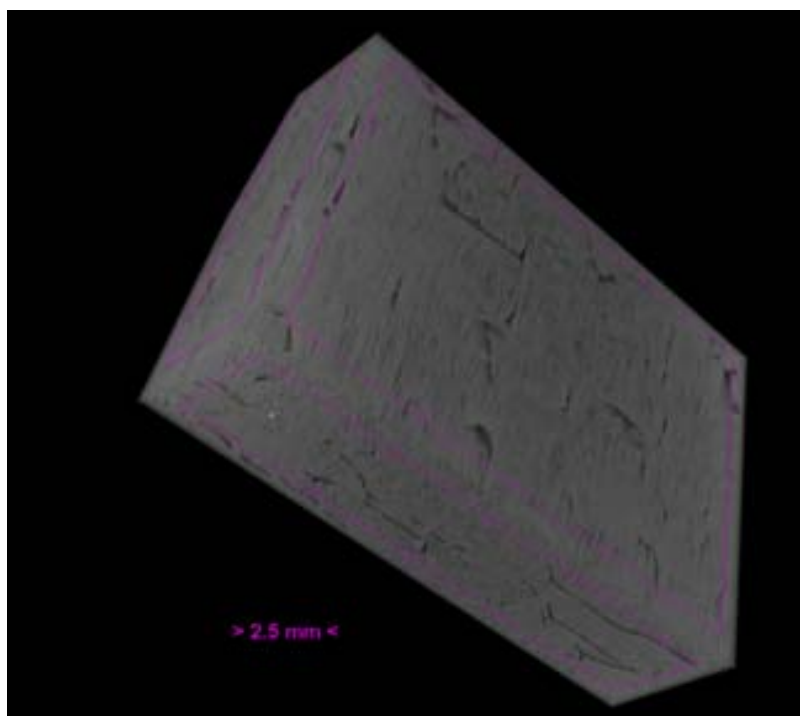


а)

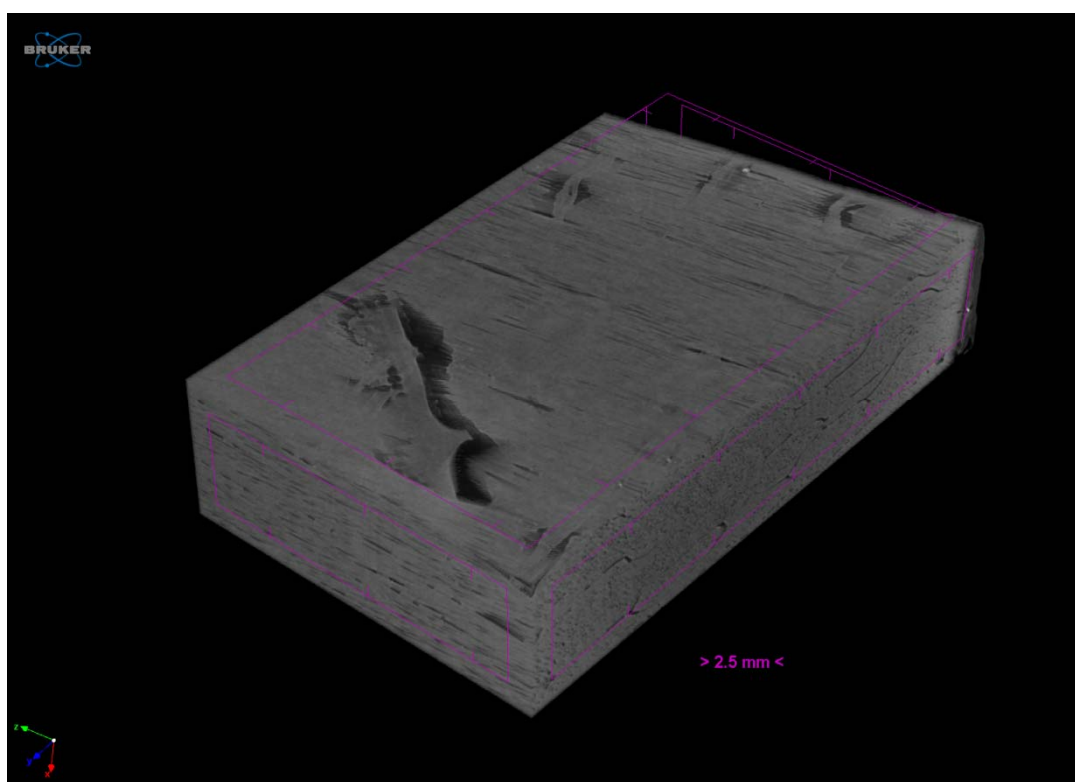


б)

Рисунок 6.5 – Структура углепластика (углеродная лента ЛУП-0,1 и связующее ЭДТ-10) в разных плоскостях (а, б), полученного методом вакуумной инфузии при давлении $180 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$



a)



б)

Рисунок 6.6 – Структура углепластика (углеродная лента ЛУП-0,1 и связующее ЭДТ-10) в разных плоскостях (а, б), полученного методом вакуумной инфузии при давлении $150 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$

Значения пористости образцов стекло- (59%) и углепластиков (56,5%) в зависимости от внешнего давления при инфузии (RTM)

Материал	Пористость, %				
	Исходная	$P=150 \cdot 10^3$ Н/м ²	% изменения	$P=270 \cdot 10^3$ Н/м ²	% изменения
По данным электронном микроскопии					
Углепластик	3,6	2,1	58,3	1,2	33,3
Стеклопластик	4,7	2,3	51	1,7	63,8
По данным рентгеновской томографии					
Углепластик	3,847	2,274	59,1	1,825	47,4
Стеклопластик	4,923	2,577	47,6	2,053	58,3

Значения коэффициентов вариации результатов прочностных испытаний (табл. 6.1) изменялись в диапазоне 0,09 – 0,13.

Анализ полученных результатов показал, что, по данным электронной микроскопии, величина пористости для стеклопластиков снижается на 64%, а для углепластиков – на 33%. Значения пористости, определенные методом рентгеновской томографии, отличаются от данных электронной микроскопии, что, вероятно, связано с существенно большими размерами образцов (значения пористости для стеклопластиков снизились 58%, а для углепластиков – 47%).

Использование найденных значений давлений при пропитывании позволило увеличить прочность при межслоевом сдвиге (табл. 6.1) на 33 и 32% для стекло- и углепластиков соответственно. Существенно больший эффект получен при определении стойкости стекло- и углепластиков при ударной нагрузке, которая повысилась в двое для стеклопластиков и практически в 3 раза стала выше для углепластиков.

Таким образом, в результате проведенных структурных исследований и механических испытаний было доказано, что использование при пропитывании давлений, значения которых $\geq P_{T2}$, имеет место существенно улучшение структуры и механических характеристик как для стекла, так и для углепластиков.

Полученные результаты также могут быть использованы для входного контроля качества волокнистых наполнителей и при определении значений их проницаемости [18].

6.2. Технологические приложения результатов исследований дисперсно-упрочненных композитов

К основным реологическим свойствам связующих, в состав которых введены дисперсные наполнители, относится предел текучести. Для систем, содержащих рубленые волокна, это характеристика ретикуляции поверхностной плотности наполнителя. В главе 4 показана степень влияния длины «коротких» углеродных волокон на реологические свойства полимерных связующих. Установлено, что критическим параметром является соотношение длины и диаметра волокон L/D . При $L/D > 100$ углеродные волокна образуют стохастическую пространственную сетку, структурирующую эластомерносвязующее таким образом, что уже при 3-5% содержании волокон длиной 8 мм композиция превращается в псевдопластическую (в высокоскоростной области ее индекс течения $n = 0,3$). Такое содержание, например, волокон ЛУ-3 в случае напыления обеспечивает тиксотропное восстановление структуры покрытия, гарантирует надежное прилипание к поверхности изделия, предотвращает его сползание и сохранение монолитности после отверждения связующего.

Более сильное влияние волокон ЛУ-3 на структурообразование эластомерногосвязующего по сравнению с волокном ЛУП-0,1, объясняемое большими различиями ретикуляции поверхностной плотности. Такую физико-химическую активность ЛУ-3 целесообразно использовать для усиления технологических свойств углеволокнистых композиций, используя эти волокна в качестве структурирующих добавок в суспензии, содержащие другие наполнители. Например, введение 1–3мас.% ЛУ-3 длиной 0,5÷8 мм вполне достаточно, чтобы волокнистая система превратилась в псевдопластичную с индексом течения не менее 0,5 и соответствующими структурными и технологическими преимуществами.

При $L/D < 100$ пространственная сетка наполнителя не образуется при любой концентрации волокон, хотя короткие волокна, блокируя межчастичное взаимодействие коллоидно-дисперсных частиц связующего, превращают дилатантную систему в ньютоновскую. Такое поведение углеродных волокон обусловлено тем, что традиционные граничные слои эластомерного связующего на их поверхности не возникают (возможно, возникая, не удерживаются), поскольку не обнаружен эффект их перекрывания.

Таким образом, рациональная технология изготовления дисперсных углеволокнистых и порошкообразных ПКМ, основанная на реологическом поведении системы, должна состоять из следующих основных операций:

1. Высокоскоростного длительного смешения компонентов в закритической ($\varphi > \varphi_{кр}$) области напряжений сдвига и любом скоростном режиме;
2. Высокоскоростного длительного смешения порошкообразных компонентов в закритической области напряжений сдвига и любом скоростном режиме, но при $\varphi < \varphi_{кр}$, когда система находится в псевдопластическом состоянии.

Поведение эластомеров, наполненных железосодержащим порошком, радикально отличается от поведения волокнисто-наполненных с преимущественно лиофобной поверхностью. В результате проведенных

исследований установлено, что для системы «эластомерное связующее – порошкообразный наполнитель» имеет место критическое содержание наполнителя (для Р-10 равно 34÷37 об.%), при котором происходит перекрывание ГС связующего, при этом в докритической области наполнения система псевдопластична, после перекрытия ГС – дилатантна.

Эти особенности структурообразования определяют технологию формования, и для достижения равномерного распределения наполнителя его перемешивание необходимо проводить в псевдопластической области. Достижение максимальной степени наполнения, обеспечивающей предельно высокие физико-механические и электрофизические (радиопоглощающие) свойства, реализуется в дилатантном состоянии после перекрывания граничных слоев связующего.

При седиментации тяжелых частиц может наблюдаться важный эффект – образование градиентной структуры. При незавершенности седиментации частиц в нижней части такой композиции концентрируется количество наполнителя, которое достигло критического значения. В результате нижняя часть материала приобретает свойства дилатантного тела, а верхняя, наполненная недостаточно высоко, еще псевдопластична.

После отверждения образуется материал, обладающий ярко выраженным градиентом электрофизических характеристик, которые лежат в основе эффективных радиопоглощающих систем. Образованию такого материала способствует использование наполнителя, представляющего собой комбинацию крупных и очень мелких частиц, что приводит к получению материалов с двойным градиентом характеристик.

6.3. Технологические приложения результатов математического моделирования на структуру волокон

В работе были проведены исследования структуры волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) [105]. Установлено, что волокна имеют толщину 28–50 мкм и состоят из сердцевины и оболочки толщиной 5 мкм. Аксиально ориентированные фибриллы сердцевины имеют толщину 0,03–0,04 мкм и оставляют не менее 80% от ее объема (рис. 6.7). Фибриллы, входящие в состав оболочки, ориентированы в направлении, перпендикулярном оси волокна. Фибриллы толщиной 0,25–0,30 мкм окантовывают поверхность волокон, при этом их содержание в оболочке колеблется в диапазоне 30 ± 50 об. %.

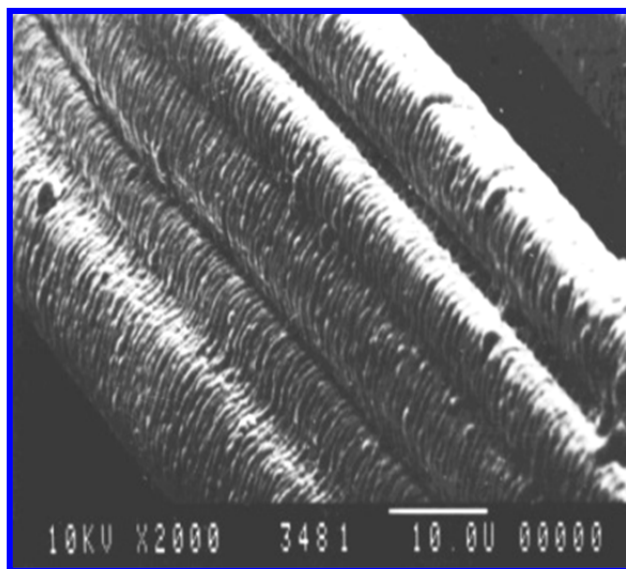
С позиций модели течения жидкости в капилляре – канале фильеры, основанной на модифицированном уравнении Навье-Стокса, его решение трактуется как сумма ламинарного (осевого) и турбулентного (приграничного) течений. Профиль течения применительно к формовочному раствору в канале фильеры можно записать следующим образом:

$$V(y) = v^* + (Ph_m^2 / \eta - v^*) [1 - (R/h_m) ch(y/h_m) / sh(R/h_m)] \quad (6.1),$$

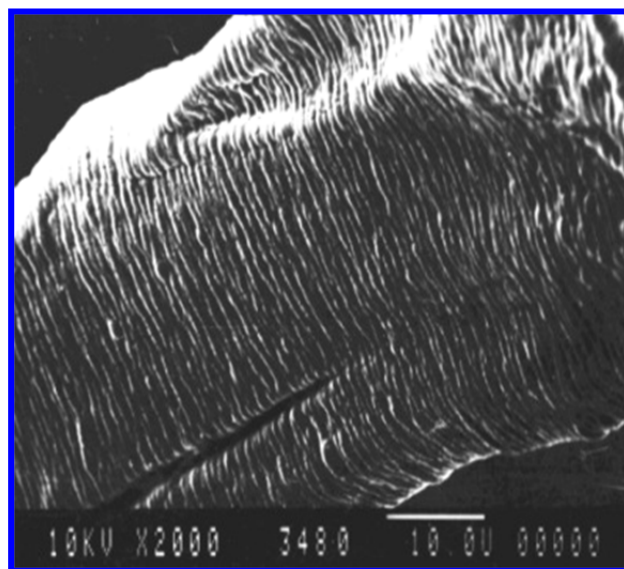
где $V(y)$ характеризует профиль скоростей жидкости в функции от поперечной координаты отверстия фильеры « y »; v^* – средняя скорость течения; P – перепад давлений на входе и выходе фильеры; R – радиус выходного отверстия фильеры; η – вязкость формовочного раствора; h_m – характерная длина затухания мениска жидкости (неклассический параметр).

Первое слагаемое v^* в уравнении (6.1) определяет ламинарное течение формовочного раствора, скорость которого не зависит от поперечной координаты. Второе слагаемое в уравнении (6.1) определяет турбулентное (приграничное) течение раствора, расход жидкости в котором равен нулю. Первым множителем второго слагаемого является амплитуда турбулентного

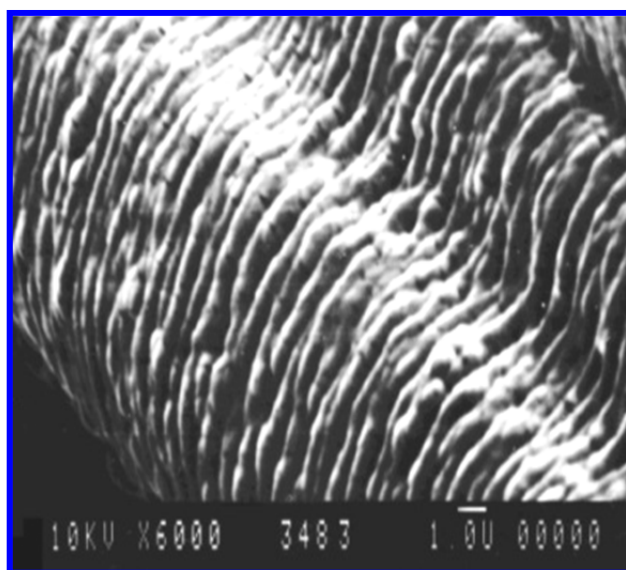
(приграничного) течения, зависящая от параметров волокон, жидкости и перепада давлений.



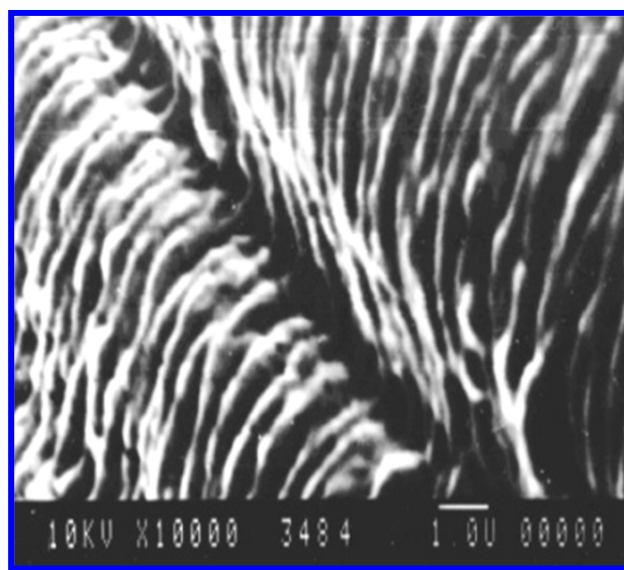
а)



б)



в)



г)

Рисунок 6.7 – Микроструктура волокон СВМПЭ с кратностью вытягивания 55,1 при различном увеличении: а,б – $\times 2000$; в – $\times 6000$; г – $\times 10000$

Таким образом, в соответствии с решением модифицированных уравнений Навье–Стокса течение жидкости в любой точке поперечного сечения

канала фильеры является комбинацией двух течений: в окрестности оси канала течение «почти» ламинарное, в приграничном слое – «почти» турбулентное.

В главе 5 показано, что турбулентные вихри приграничного течения формовочного раствора, вращающиеся в направлении, поперечном к оси фильеры, объединяются в тор, направленный вдоль ее оси. Поперечное расположение приповерхностных фибрилл, обнаруженное экспериментально (микроскопически), подтверждает этот эффект. Именно в этом тороидальном слое происходит поперечная ориентация фибрилл, положение которых фиксируется при выходе из фильеры (рис. 6.1). Их неспособность к осевой ориентации при вытяжке волокна подтверждается тем, что поверхностные фибриллы на порядок толще осевых, испытывавших интенсивное ориентационное вытягивание, а также заметным снижением концентрации фибрилл в оболочке сформованного волокна. С точки зрения эффективности формования, турбулентное течение является «паразитным», т.к., не влияя на расход жидкости, требует определенных энергозатрат. Образовавшийся на поверхности волокна слой полимера со специфической ориентацией фибрилл по сути является «балластом», поскольку с учетом его толщины уменьшает модуль упругости и прочность волокна. Зная толщину оболочки и угол ориентации фибрилл, нетрудно количественно оценить влияние этого слоя на прочность и модуль упругости волокон СВМПЭ и углеродных ПАН волокон. Анализ модифицированного уравнения Навье–Стокса позволяет подобрать такой режим, при котором амплитуда турбулентного течения обнулится. При условии, что модель течения формовочного раствора выбрана верно, необходимо, чтобы выполнялось равенство:

$$P = v^* \eta / h_m^2 \quad (6.2)$$

Таким образом, оптимальный режим вытяжки в рамках предложенной модели полностью определяется геометрией фильеры R и свойствами жидкости: скоростью ламинарного течения жидкости v^* , ее вязкостью η и характерной длиной затухания мениска жидкости h_m . Поскольку толщина оболочки волокна СВМПЭ составляет примерно 10% от его диаметра, а угол между направлением

фибрилл и осью волокна равен 90° , устранение оболочки позволит увеличить его прочность на 36-40 %.

6.4. Выводы по 6 главе

1. Для исследованных систем «эпоксидное связующее-волокно» установлено, что пористость (определенная методом электронной микроскопии) стеклопластиков снижается на 64%, а углепластиков – на 33%. Значения пористости, определенные методом рентгеновской томографии, показали, что снижение пористости для стеклопластиков составляет 58%, а для углепластиков – 47%. Использование найденных значений давлений позволили увеличить прочность при межслоевом сдвиге для стекло- и углепластиков на 32%. Прочность при ударной нагрузке повысилась вдвое для стеклопластиков и в 3 раза для углепластиков.

2. На примере системы «эластомерное связующее – порошок карбонильного железа» установлено, что достижение максимальной степени наполнения, обеспечивающей предельно высокие физико-механические и электрофизические свойства, реализуется в дилатантном состоянии после перекрывания граничных слоев связующего.

3. Разработанные математические модели позволили объяснить особенности микроструктур волокон СВМПЭ. Методом электронной сканирующей микроскопии исследована структура волокна СВМПЭ и показано, что толщина оболочки волокна составляет 10% от его диаметра, а угол между направлением фибрилл и осью волокна равен 90° . В работе сделано предположение, что устранение оболочки позволит увеличить прочность волокна СВМПЭ на 36 - 40 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

3. В результате экспериментальных исследований кинетики процессов пропитывания волокон эпоксидными связующими в режимах смачивания и фильтрации установлено, что 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 $(100 \div 450) \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$.

4. Предложена методика определения статического угла смачивания волокон, основанная на значении давлений, при которых происходит необратимая деформация внешнего и внутреннего граничных слоев. Данная методика рекомендована для контроля качества поверхности армирующих наполнителей.

5. Изучено влияние размеров и концентрации дискретных волокон на реологические характеристики эластомерных связующих. Показано, что их композиции на основе дискретных углеродных волокон 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 наполненных эластомерных композиций.

6. Предложена рациональная технология перемешивания порошкообразных и дискретных волокнистых ПКМ, при которых система находится в псевдопластическом состоянии. Рекомендована новая

характеристика качества волокнистых наполнителей, названная в работе ретикуляцией поверхностной плотности.

7. Разработана новая математическая модель капиллярного течения жидкостей на основе обобщения уравнений Навье-Стокса-Дарси, которая позволила следующим образом 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». Разработанные математические модели позволили объяснить особенности микроструктуры волокон из СВМПЭ и сформулировать рекомендации по увеличению их прочности на 36 – 40 %.

8. Полученные в работе значения давлений, при которых происходит разрушение граничных слоев, использованы при разработке технологических рекомендаций для изготовления ПКМ. При этом прочность при межслоевом сдвиге для стекло - и углепластиков повышается на 32 %. 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 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 УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

A_K, A – коэффициенты пропитывания под действием капиллярной силы или внешнего давления, соответственно, $\text{м/с}^{0,5}$

k_K – константа в уравнении Освальда-Вэйля, $\text{Па}\cdot\text{с}$

K – коэффициент проницаемости в законе Дарси, 10^{-12} м^2

k_D – динамический коэффициент вязкости связующего

k – коэффициент трения между стенкой капилляра и жидкостью

$P, \Delta P, P_T, P_K$ и P_P – соответственно давление, перепад давлений, предел текучести, капиллярное давление, давление в зоне пластического течения жидкости, Н/м^2

P_0 – перепад давления, при котором течение жидкости прекращается / начинается, Н/м^2

$P_1 = \eta \nu_{cm} / h_m^2$ – критический перепад давлений, при котором течения смачивающей и несмачивающей жидкости становятся ламинарными, первое критическое давление при капиллярном пропитывании волокон, Н/м^2

P_2 – второе критическое давление при капиллярном пропитывании волокон, Н/м^2

$\bar{K} = h_m^2 [1 - \frac{th(h/h_m)}{(h/h_m)}]$ – эффективный коэффициент проницаемости Дарси \bar{K} с

учетом масштабного эффекта

$\varphi_k(y)$ – полиномы Лежандра степени k , единичные профили скоростей жидкости

$P_{сд}, \sigma, \tau_{сд}$ – напряжение сдвига, Па

$\tau_{кр}$ – критическое напряжение сдвига, Па

$P_{сд0}$ – напряжение сдвига при $S_{уд} \rightarrow S_{г}$, $\text{Па}, \text{Н/м}^2$

$S_{уд}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$

$S_{г}$ – «идеально» гладкая геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$

$S_{гист}$ – площадь петли гистерезиса вязкости, услов. ед.

S_d – площадь сечения пропитываемого образца, m^2/g

S_p – коэффициент растекания жидкости

ξ – коэффициент изменения усилия сдвига ГС при изменении удельной поверхности волокна

L_d – длина пути в направлении пропитывания, м

L – длина капилляра / волокна, мм

H – расстояние между волокнами, мкм

h_t – постулированная толщина турбулентного слоя в уравнении Навье-Стокса, мкм

h_m – характерная толщина турбулентного граничного слоя в уравнениях Навье-Стокса-Дарси

r – радиус волокон, мкм

t – толщина полуслоя слоистой ячейки периодичности, мкм

k – коэффициент трения жидкости по стенке капилляра (волокна)

$2h$ – гидродинамический просвет слоистой ячейки периодичности, мкм

h_m – длина затухания мениска жидкости, мкм, равная толщине турбулентного граничного слоя в уравнении Навье-Стокса-Дарси

h_m^2 – коэффициент проницаемости в уравнении Дарси, m^2

n – индекс течения в уравнении Освальда-Вэйля

Q – объемный расход жидкости, л/с

$D_{эфф}$, $r_{эфф}$ – эффективный диаметр и эффективный радиус единичного капилляра, м;

D – диаметр волокна / частицы порошкообразного наполнителя, мкм

V – линейная скорость пропитывания, м/с

R – радиус выходного отверстия фильеры

W_A , W_K – работа адгезии, работа когезии

γ_T , γ_J , γ_{TJ} – поверхностное натяжение на поверхности твердое тело-газ, жидкость-газ, твердое тело-жидкость, Дж/м²

γ^* – скорость сдвига, с⁻¹

η – динамическая вязкость, Па·с

ν_K – кинематическая вязкость, санти-стокс

$V(y)$ – профиль скоростей жидкости в функции от поперечной координаты отверстия фильеры «у»

v^* – средняя скорость, м/с

v_i –векторное поле скоростей, м/с

v – аксиальная компонента скоростей, м/с

\bar{v} –осредненная по поперечному сечению аксиальная компонента скорости, м/с

v_k –амплитуды при единичных профилях скоростей, м/с

v_{cm} – скорость смачивания преформы при нулевом перепаде давления, м/с

ρ – плотность, кг/м³

τ – касательные напряжения

τ_B – время, с

θ_0, θ_H^D –статический угол смачивания и динамический углы натекания

φ – объемное содержание наполнителя, %

φ_{max} – максимальное содержание наполнителя, %

φ_χ – коэффициент, зависящий от содержания волокна

$\varphi_{кр}$ – критическое содержание порошкообразного наполнителя

$\varphi_{кр 1}, \varphi_{кр 2}$ – критические концентрации наполнителя, при которых происходит перекрывание, внешнего и внутреннего граничных слоев

ε –точность, с которой определяется отсутствие граничного слоя

ГС – граничный слой

ПКМ – полимерные композиционные материалы

УВ – углеродное волокно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексашин, В.М. Использование методов термического анализа для установления технологических параметров процессов отверждения клеящих систем / В.М. Алексашин, К.Е. Куцевич, Н.В. Антюфеева, А.П. Петрова // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2015. – №12. – С.15–21.
2. Аниховская, Л.И. Клеи и клеевые препреги для перспективных изделий авиакосмической техники / Л.И. Аниховская, В.Т. Минаков – В кн.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2002: Юбилейный науч.-технич.сб. М.: МИСиС-ВИАМ. 2002. С. 315–325.
3. Армированные пластики. Под ред. Г.С. Головкина. М.: МАИ, 1997. – 402 с.
4. Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб.пособие / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2016. – 264 с.
5. Баурова, Н.И. Структурные исследования диагностических материалов на основе слюдопигментов // Автомобиль. Дорога. Инфраструктура. –2015. – №4 (6). – С.7.
6. Баурова, Н.И. Разработка основ технического обеспечения производства машин и мониторинга изменения их технического состояния с применением наноструктурированных материалов // дис. на соиск. учен.степени д.т.н. – 2010.
7. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
8. Белашова, И.С. Дисперсионное упрочнение пиролитических хромовых покрытий наночастицами карбидов при кристаллизации аморфной фазы / И.С. Белашова, Л.Г. Петрова // Нанотехнологии: разработка, применение - XXI век. 2014. – Т. 6. – № 3. – 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. Белов, П.А. Континуальная теория адгезионных взаимодействий поврежденных сред / П.А. Белов, С.А. Лурье // Механика композиционных материалов и конструкций –2009. – Т. 15. –№4. – С.610– 629.

11. 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.

12. Беляев, А.Ю. Усреднение в задачах теории фильтрации. М.: Наука, 2004. – 200 с.

13. Бессонов, И.В. Реологический и термический анализ низковязких эпоксиэфирных композиций / И.В. Бессонов, А.В. Полежаев, М.Н. Кузнецова, В.А. Нелюб, И.А. Буянов, И.В. Чуднов, А.С. Бородулин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – №4. – С. 29 –33.

14. Бернардинер, М.Г. Гидродинамическая теория фильтрации аномально вязких жидкостей / Бернардинер М.Г., Ентов В.М. М.: Наука, 1975. – 199 с.

15. 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.

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

17. Бородулин, А.С. Моделирование процессов течения жидкости в капиллярно-пористом пространстве однонаправленного волокнистого материала / А.С. Бородулин // В сборнике: Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов. Всероссийская научная

Интернет конференция с международным участием: материалы конференции. ИП Синяев Дмитрий Николаевич. – 2013. – С. 43–45.

18. Бородулин, А.С. Оптимизация реологических свойств связующих, используемых при формовании изделий из стеклопластиков методом вакуумной инфузии / А.С. Бородулин, Г.В. Малышева, И.К. Романова // Клеи. Герметики. Технологии. –2015. – №3. – С.40–44.

19. Бродская, Е.Н. Расклинивающее давление в симметричной круглой щели / Е.Н. Бродская, А.И. Русанов // Коллоидный журнал. –2014. – Т.76. – №5. – С.573–577.

20. Бушланов, В.П. О коэффициенте проницаемости в законе фильтрации Дарси / В.П. Бушланов, И.В. Бушланов, Е.Н. Сентякова // Прикладная механика и техническая физика. –2013. – Т. 54. – № 4 (320). – С. 109 –113.

21. Вакула, В.Л. Физическая химия адгезии полимеров / В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин. М.: Химия, 1984. – 224 с.

22. Воюцкий, С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. – 336 с.

23. Головкин, Г.С. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / Г.С. Головкин, В.П. Дмитриенко . М.: Русаки, 2005. –472 с.

24. Горбаткина, Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер волокно / Ю.А. Горбаткина. М.: Химия, 1987 – 192 с.

25. Горбаткина, Ю.А. О некоторых параметрах, определяющих прочность границы раздела в системах полимер-волокно / Ю.А. Горбаткина // Клеи. Герметики. Технологии.– 2008.– № 10.– С.17 –19.

26. Горбаткина, Ю.А. Адгезионная способность эпоксидианового олигомера, наполненного порошками оксида алюминия / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, Т.М. Ульянова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006.– №11. – С. 18–23.

27. Горбаткина, Ю.А., Прочность границы раздела в соединениях дисперсно-наполненного эпоксидного связующего с волокном / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.С. Путятин, Т.М. Ульянова // Механика композитных материалов. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 3–14.

28. Горбаткина, Ю.А. Прочность эпоксидных стеклопластиков при сдвиге в широком диапазоне скоростей нагружения / Ю.А. Горбаткина, В.И. Солодилов, В.А. Сушенков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 1–7.

29. Горбаткина, Ю.А. Адгезия полимеров к волокнам. Дальнейшее развитие метода pull-out / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – № 3. – С. 28–30.

30. Гузева, Т.А., Новые подходы к повышению эффективности производства деталей из органопластиков / Т.А. Гузева // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №7. – С. 53–56.

31. Гузева, Т.А. Показатели качества клеев-расплавов / Т.А. Гузева, Е.В. Воробьев, Н.В. Лапина // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2015. – №3. – С. 7–12.

32. Грэлльманн, В. Испытания пластмасс / В. Грэлльманн, С. Зайдлер. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2010. – 720 с.

33. Деев, И.С. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе / И.С. Деев, Л.П. Кобец // Материаловедение. – 2010. – №5. – С. 8–16; №6. – С. 13–18.

34. Деев, И.С. Исследование микроструктуры и микрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии / И.С. Деев, Л.П. Кобец // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 65. – № 4. – С. 27–34.

35. Дементьева, Л.А. Композиционные материалы клеевые на основе стеклянных и углеродных наполнителей / Л.А. Дементьева, А.А. Сереженков,

Л.И. Бочарова, Л.И. Аниховская, Н.Ф. Лукина // Клеи. Герметики. Технологии. –2009. – №1. – С.24 –27.

36. Дементьева, Л.А. Основные свойства и назначение ПКМ на основе клеевых препрегов / Л.А. Дементьева, Н.Ф. Лукина, А.А. Сереженков, К.Е. Куцевич – В сб. тезисов докладов XIX Международной науч.-технич. конф. «Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск, 2010. – С.11 –12.

37. Дементьева, Л.А. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ / Л.А. Дементьева, А.А. Сереженков, Н.Ф. Лукина, К.Е. Куцевич //Композиты 21 век. –2014. – №2. – С. 12 –14.

38. Дементьева, Л.А. Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов / Л.А. Дементьева, А.А. Сереженков, Л.И. Бочарова, Н.Ф. Лукина, К.Е. Куцевич, А.П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. –2012. – №6. – С.19 –24.

39. Дерягин, Б.В. Труды совещания по природе жидкого состояния / Б.В. Дерягин, В.В. Карасев, З.М. Зорин // Изд – во Киевского ун-та. – 1954. – С. 141.

40. Дерягин, Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. – 206 с.

41. Дерягин, Б.В. Свойства жидкостей в тонких кварцевых капиллярах. – В кн.: «Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов». – М.: Наука, 1974. – С. 90-94.

42. Дерягин, Б.В. Сб. Исследования в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 11.

43. Древаль, В.Е. Течение жидкокристаллических полимеров через цилиндрические каналы и волокнистые пористые материалы / В.Е. Древаль, Ф.Н. Хайретдинов, В.А. Литвинов, М.Л. Кербер, В.Г. Куличихин // Высокомолек. соед. Сер.А. – 1995. – Т.27. – №1. – С.79–87.

44. Дробышев, А.И. Основы атомного спектрального анализа / А.И. Дробышев. – СПб. Изд-во СпбГУ, 1997. – 200 с.

45. Душин, М.И. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением / М.И. Душин, А.В. Хрульков, Р.Р. Мухаметов, Л.В. Чурсова // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №1. – С. 18–26.
46. Ефремов, И.Ф. Периодические коллоидные структуры / И.Ф. Ефремов. Л.: Химия, 1971. – 192 с.
47. Ермолов, И.Н. Ультразвуковой контроль. Неразрушающий контроль: Справочник: Т. 3. И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге / Под общ.ред. В. В. Клюева. М.: Машиностроение, 2006. – 864 с
48. Железный, Б.В. Исследование полимолекулярной адсорбции паров на поверхности кварцевых капилляров / Б.В. Железный, Д.Д. Дорфлер, Н.В. Чураев. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов на IV конф. по поверхн. силам // М.: Изд-во Наука. – 1972. – С. 239.
49. Игошин, Д.Е. Численное исследование зависимости проницаемости от пористости среды, образованной каналами регулярной структуры / Д.Е. Игошин, Р.С. Сабуров // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2015. – Т. 1. – № 1 (1). – С. 84 – 90.
50. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон // М. – Химия, 1974. – 416 с.
51. Зорин, В.А. Исследование структуры капсулированного анаэробного клея / В.А. Зорин, Н.И. Баурова, А.М. Шакурова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – №5. – С.27–30.
52. Ильин, С.О. Реологические свойства дорожных битумов, модифицированных полимерными и наноразмерными твердыми добавками / С.О. Ильин, М.П. Арина, Ю.С. Мамулат, А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин // Коллоидный журнал. – 2014. – Т.76. – №4. – С.461–471.
53. Карпейкин, И.С. Исследование прочности намоточных эпоксидных угле- и стеклопластиков при кручении, растяжении и поперечном изгибе / И.С. Карпейкин, М.В. Вайнберг // Механика полимеров. – 1978. – № 2. – С.219 – 225.

54. Кириенко, Т.А. Исследование реологических свойств клеевых связующих / Т.А. Кириенко, Н.Ф. Лукина, К.Е. Куцевич, А.П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №2. – С. 6–8.

55. Кобец, Л.П. Кинетика пропитывания углеродных и арамидных волокон жидкостями / Л.П. Кобец // Пластические массы. – 2007. – № 9. – С. 19 – 24.

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

57. 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.

58. 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.

59. Коган, Д.И. Технология изготовления ПКМ способом пропитки плёночным связующим / Д.И. Коган, Л.В. Чурсова, А.П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №6. – С. 25 – 29.

60. Коллинз, Р. Течение жидкости через пористые материалы. /Пер. с англ.; Под ред. Г.И. Баренблата. – М.: Мир, 1964. – 351 с.

61. Колесниченко, В.И. Течение жидкости в длинном капилляре / В.И. Колесниченко // Инженерно-физический журнал. – 1989. – Т. 57. – № 2. – С. 227–232.

62. Колосов, Б.В. К вопросу об отклонениях от законов Пуазейля и Дарси для простых жидкостей / Б.В. Колосов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2011. – № 2. – С. 269–278.

63. Колосов, Б.В. О пограничном слое анизотропной жидкости на плоской поверхности / Б.В. Колосов, П.А. Ларин / Межвузовский сб. научных трудов. «Нефть и газ-98: Проблемы добычи, транспорта, хранения и переработки». Уфа. – 1998. – С. 36 – 48.

64. Колосов, Б.В. О критических параметрах при течении жидкости. / Б.В. Колосов/ Научные проблемы Волго-Уральского нефтегазового региона. Технические и естественные аспекты. Сб. научных трудов. Т.2, Уфа. Изд. УГНТУ. – 2000. – С. 147–150.

65. Колосов, А. Е. Пропитка волокнистых наполнителей полимерными связующими. 1. Кинетические уравнение продольной и поперечной пропитки / А.Е. Колосов // Механика композитных материалов. –1987. – Т.23. – №5. – С.878–886.

66. Комков, М.А. Реологические свойства полимерных связующих, используемых при намотке изделий из композиционных материалов / М.А. Комков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 3. – С. 30–35.

67. Комков, М.А. Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения / М.А. Комков, В.А. Тарасов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011 . – 431 с.

68. Котомин, С.В. Пропитка волокнистых материалов вязкопластичными смесями полимеров / С.В. Антонов, Г.В. Куличихин, М.Л. Кербер, В.Г. Куличихин // Высокомолек. соедин. Сер.А. – 1998. – Т.40, №7. – С.1191–1197.

69. Круглов, Е.Ю. Термогравиметрический анализ разложения полимерного пенокомпозита «Пеноком» / Круглов Е.Ю., Кобелев А.К., Шутов Ф.А., Асеева Р.М. // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2016. – №6 – С.30–34.

70. Леонтьев, Н.Е. Основы теории фильтрации. М.: Изд-во ЦПИ при механико-математическом факультете МГУ, 2009. – 88 с.

71. Литвинов, В.Б. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон / В.Б. Литвинов, Л.П. Кобец, М.С. Токсанбаев, И.С. Деев, Л.М. Бучнев // Композиты и наноструктуры. – 2011. – №3. – С.36–50.

72. Лыков, А.В. Прогноз развития науки о сушке капиллярно-пористых коллоидных тел / А.В. Лыков // Инженерно– физический журнал. –1970. Т. 43. – № 4. – С. 609 – 616.

73. Малкин, А.Я. Дилатансия и динамическое стеклование концентрированных суспензий: состояние проблемы / А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин // Коллоидный журнал. –2016. – Т.78. – С.3–10.

74. Малышева, Г.В. Оценка температуры стеклования эпоксидных связующих, модифицированных полисульфоном / Г.В. Малышева, Э.Ш. Ахметова, А.Н. Марычева А.Н // Физика и химия стекла. –2014. – Т.40. –№5. – С.718–724.

75. Маскет, М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. – 640 с.

76. Марычева, А.Н. Исследования влияния структур тканых материалов на кинетику процесса формирования изделий из стеклопластиков методом вакуумной инфузии / А.Н. Марычева, П.П. Маунг, Г.В. Малышева // Дизайн. Материалы. Технология. 2015. – Т.5. – №40. – С.64-66.

77. Минько, Н.И. Методы получения и свойства нанобъекта: учеб. Пособие / Н.И. Минько, В.В. Мтрокова, И.В. Жерновский, В.И. Нарцев. – М.: Наука, 2009. – 168 с.

78. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – РАН, Институт физики микроструктур – Нижний Новгород, 2004. – 110 с.

79. Мишуров, К.С. Определение состава и плотности полимерных композиционных материалов в деталях и конструкциях неразрушающими методами / К.С. Мишуров, В.В. Мурашов // Клеи. Герметики. Технологии. –2015. – №10. – С.16–21.

80. Михайлин, Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб: Издательство «Научные основы и технологии», 2011. – 416 с.

81. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. – СПб.: Издательство «Научные основы и технологии», 2013. – 720 с.

82. Моделирование и экспериментальное определение технологических параметров жидкостного формования базальтовой теплоизоляции насосно-

компрессорных труб / Ю.В. Баданина, М.А. Комков, В.А. Тарасов, М.П. Тимофеев, А.В. Моисеев // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон.журн. –2015. – № 4. – С. 13–28.

83. Муранов, А.Н. Исследование микроструктуры наномодифицированных полимерных композиционных материалов / А.Н. Муранов, И.А. Александров, И.А. Буянов, И.В. Чуднов, А.С. Бородулин, Ю.М. Миронов, В.А. Нелюб // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. –2012. – №7. – С.5.

84. Мурашов, В.В. Определение пористости углепластиков в авиационных конструкциях ультразвуковым методом / К.С. Мишуров, В.В. Мурашов // Авиационные материалы и технологии. –2015. – №2 (35). – С.88–92.

85. Мурашов, В.В. Оценка прочностных характеристик углепластиков акустическим методом / К.С. Мишуров, В.В. Мурашов // Авиационные материалы и технологии. –2015. – №1 (34). – С.81–85.

86. Мурашов, В.В. Определение состава и плотности конструкционных углепластиков лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля / В.В. Мурашов // Материаловедение. –2014. – №11. – С.24–29.

87. Мухаметов, Р.Р. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения / Р.Р. Мухаметов, К.Р. Ахмадива, М.А. Ким, А.Н. Бабин / В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии». М.: ВИАМ. –2012. – С.260–265.

88. Наумов, И.С. Влияние антипиренов на свойства уплотнительной резины на основе этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДК) / И.С. Наумов, С.Л. Барботько, А.П. Петрова, Г.В. Малышева // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2014. – №5. – С.31–34.

89. Нелюб, В.А. Исследование микроструктуры аппретированных стеклянных волокон / В.А. Нелюб // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2015. – №1. – С.3–9.

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

91. 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.

92. Нелюб, В.А. Новые материалы и технология изготовления деталей из стеклопластиков на основе полиэфирной матрицы / В.А. Нелюб // Материаловедение. 2012. – № 7 – С. 30 – 33.

93. Нелюб, В.А. Параметрическая оценка геометрических характеристик поверхностного слоя углеродных волокнистых наполнителей / В.А. Нелюб // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2013. – №10. – С.22–28.

94. Нелюб, В.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных изделий из стеклопластиков / В.А. Нелюб, Д.В. Гращенков, Д.И. Коган, И.А. Соколов // Химическая технология. – 2012. – № 12. – С.735 – 739.

95. Нелюб, В.А. Технологии получения препрегов / В.А. Нелюб // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – №3. – С.12 –17.

96. 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.

97. Патент РФ №2142618. Прибор для исследования кинетики адсорбции поверхностно-активного компонента на поверхности жидких бинарных сплавов (МПК G01N 13/00, B22D 11/00, B22D 37/00, F16K 31/02, опубл. 10.12.1999).

98. Патент РФ 2336145. Установка для исследования кинетики процессов газовой выделения из образцов литейных стержней (МПК B22D 29/00, опубл. 20.10.2008).

99. Патент РФ 2392615. Установка для исследования кинетики релаксации напряженного состояния легкодеформируемых материалов (МПК G01N 29/00, опубл. 20.06.2010).

100. Патент РФ 2393007. Установка для исследования кинетики диспергирования частиц в жидких средах при воздействии возмущений давления (МПК B01F 11/00, опубл. 27.10.2010).

101. Патент РФ 2399913. Установка для исследования кинетики релаксации напряженного состояния легкодеформируемых материалов при фиксированной деформации (МПК G01N 33/36, опубл. 20.09.2010).

102. Пентин, Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина, М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.

103. Плюдерман, Э. Поверхности раздела в полимерных композитах / Пер. с англ. Под ред. Г.М. Гуняева. М.: Мир. – 1978.–294 с.

104. Полилов, А.Н. Критерии прочности полимерных волокнистых композитов, описывающие некоторые экспериментально наблюдаемые эффекты / А.Н. Полилов, Н.А. Татусь // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2008. – № 3. – С. 103 –110.

105. Попов, А.В. 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.

106. Постнов, В.И. Совершенствование структуры и свойств трубчатых конструкций из стеклопластика / В.И. Постнов, Г.Л. Ривин, Е.А. Таирова, А.А. Федоров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. –2014. – Т.16. – № 6. – С.561–567.

107. Практическая растровая электронная микроскопия / пер. с англ. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.

108. Рабинович, А.Л. Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970. – 482 с.

109. Работнов, Ю.Н. Критерий межслойной прочности углепластиков при циклических нагрузках / Ю.Н. Работнов, В.П. Когаев, А.Н. Полилов, В.Б. Стрекалов // Механика композитных материалов. – 1982. – № 6. – С. 983 –986.

110. Работнов, Ю.Н. Усталостная прочность однонаправленных углепластиков при растяжении под углом к направлению армирования / Ю.Н. Работнов, В.П. Когаев, А.Н. Полилов, В.Б. Стрекалов, А.М. Думанский А.М. // Механика композитных материалов. – 1985. – №1. – С. 44 –47.

111. Рапохина, С.С. Управление реологическим поведением пропитываемого пучка волокон в процессе пултрузии / Рапохина С.С., Муранов А.Н., Михайловский К.В., Семенов Б.И. // Инженерный вестник. –2013. – №11. – С.5.

112. Рауд, Э.А. Растекание ньютоновской жидкости по поверхности твердого тела / Э.А. Рауд, Б.Д. Сумм, Е.Д. Щукин // Доклады Академии наук. –1972. – №205. – С.1134.

113. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды // М. Наука. – 1978. – 368 с.

114. Релаксационные явления в полимерах / под ред. Г.И. Бартенева, Ю.В. Зеленева. – Л.: Химия, 1972. – 376 с.

115. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности. Пер. с англ. под ред. А.И. Русанова / Дж.Роулинсон, Б. Уидом // М.: Мир, 1986. – 376с.

116. Саид-Галиев, Э.Е. Структура и теплофизические свойства ультрадисперсного политетрафторэтилена и его фракций, полученных в сверхкритическом диоксиде углерода / Э.Е. Саид-Галиев, М.И. Бузин, А.А. Корлюков, А.С. Головешкин, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник // Высокомолекулярные соединения. Серия А. –2016. – Т. 58. – № 1. – С. 46–53.

117. Салдин, В.И. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекаборатахитозана / В.И. Салдин, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов, Л.В. Ганина // Журнал физической химии. –2014. – Т. 88. – № 3. – С. 392.

118. Семенов, Б.И. Производство изделий из металла в твердотвердом состоянии. Новые промышленные технологии / Б.И. Семенов, К.М. Куштар. Учеб.пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2010. – 223 с.

119. Семенов, Б.И. Управление формированием микроструктуры и свойств стержневых элементов УУКМ (УККМ) при изготовлении методом пултрузии промышленной нити / Б.И. Семенов, К.В. Михайловский, С.С. Рапохина, А.М. Седых // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2012. – №7. – С.13–20.

120. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. Нижний Новгород. Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.

121. Склеивание в машиностроении. Справочник в 2 т. Т.1. / Под общ ред. Г.В. Малышевой. М.: Наука и технологии, 2005. – 544 с.

122. Сорокин, А.Г. Теоретическое моделирование коэффициента проницаемости при фильтрации несжимаемых жидкостей / А.Г. Сорокин // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2012.– № 6. – С. 47–54.

123. Сумм, Б.Д. Вытеснение органических жидкостей из капилляров и пористых сред водными растворами поверхностно-активных веществ и прямыми органосилоксановыми эмульсиями / Б.Д. Сумм, О.А. Соболева // Теоретические основы химической технологии. –2003. – Т.37. – №1. – С.10–15.

124. Сумм, Б.Д. Реологические и тепловые свойства поверхностного слоя жидкостей / Б.Д. Сумм // Инженерно-физический журнал. –2005. – Т.78. – №5. – С.160–163.

125. Сумм, Б.Д. Статические и кинетические закономерности избирательного смачивания / Б.Д. Сумм, О.А. Соболева // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. –2006. – Т.47. – №5. С.307–317.

126. Сумм, Б.Д. Фазовые переходы в поверхностном слое и поверхностное натяжение жидкостей // Журнал физической химии. –2005. – Т.79. – №2. – С.199–212.

127. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов // М.: Наука, 1976. – 232 с.

128. Тараскин, Н.Ю. Особенности методики исследования свойств полимерных композиционных материалов методом динамомеханического анализа / Н.Ю. Тараскин, Е.К. Филина, Г.В. Малышева // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2014 – №7 – С.9–13.

129. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. Пос. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб. Изд-во «Профессия», 2003 – 240с.

130. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении // Научные редакторы А.Г. Братухин, В.С. Боголюбов, О.С. Сироткин. – М.: Готика, 2003. – 516с.

131. Тодосийчук, Т.Т. Влияние антипиренов на огнестойкость и адгезионные свойства эпоксиуретановых композиций / Т.Т. Тодосийчук, Л.Н. Ященко, В.Н. Терещенко, А.Н. Горбатенко // Клеи. Герметики. Технологии. –2011. – № 1. – С. 7 –11.

132. Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета). М.: Химия, 1972. – 454 с.

133. Трофимов, Н.Н. Основы создания полимерных композитов / Н.Н.Трофимов, М.З. Канович / М.: Наука, 1999. – 540 с.

134. Ушаков, А.Е. Оценка проницаемости заготовок из сухого наполнителя, предназначенных для изготовления панелей вакуумной инфузией / А.Е. Ушаков, Ю.Г. Кленин, Т.Г. Сорина, Е.И. Корниенко, А.А. Сафонов // Композиты и наноструктуры. –2013. – № 1 (17). – С. 46–56.

135. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю.Г. Фролов / М.: Химия, 1982. – 400 с.

136. Ханукаева, Д.Ю. Фильтрация вязкой жидкости через среду Бринкмана, ограниченную непроницаемыми стенками // Д.Ю. Ханукаева, А.Н. Филиппов / Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. –2014. – № 3 (276). – С. 145–155.

137. Чуднов, И.В. Особенности исследования свойств гибридных полимерных связующих методом дифференциально-сканирующей калориметрии / И.В. Чуднов, Э.Ш. Ахметова, Г.В. Малышева // Материаловедение. –2013. – №5. – С.22–25.

138. Шестопалова, Л.П. Методы исследования микро- и наноструктуры материалов / Л.П. Шестопалова, Л.Г. Петрова, В.А. Александров. М. МАДИ, 2012. – 184 с.

139. Шестопалова, Л.П. Современные методы исследования структуры и фазового состава упрочненных слоев после химико-термической обработки / Л.П. Шестопалова, Л.Г. Петрова, А.Ю. Малахов // Упрочняющие технологии и покрытия. –2013. – №1 (97). – С.29 –37.

140. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя перевод с немецкого Г.А. Вольперта. М. Изд-во Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1974. – 712с.

141. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / под ред. Чл.-корр. РАН проф. В.Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. – 312 с.

142. Akhlaghi, S., Kalaei, M., Jowdar, E., Nouri, A., Mazinani, S., Afshari, M., & Behrouz, T. Simultaneous study of cure kinetics and rheology of montmorillonite/vinyl ester resin nanocomposites // Polymers for Advanced Technologies – 2012. – 23(3). – pp. 534–544.

143. Alavi-Soltani, S., Sabzevari, S., Koushyar, H., & Minaie, B. (2011). Thermal, rheological, and mechanical properties of a polymer composite cured at different isothermal cure temperatures // Journal of Composite Materials. – 2012 V. 46. – №. 5, – pp. 575–587.

144. Amico, S. C. An experimental study of the permeability and capillary pressure in resin - transfer moulding / S.C. Amico, C. Lekakou // *Composites Sci. Techn.* – 2001. – V.61. – №13. – pp.1945–1959.

145. Amico, S.C. Axial Impregnation of a Fiber Bundle. Part 1. Capillary Experiments / S.C. Amico, C. Lekakou // *Polymer Composites.* – 2002. – V.23. – №2. – pp.249–263.

146. Betz, A. WegeundkonstruktiveAuswertungderStrömungsforschung. Z-VDI 91, / A. Betz, Ziele. 1949. – pp. 253–258.

147. Canamero-Martínez P., Fernández-García M., de la Fuente J-L. Rheological cure characterization of a polyfunctional epoxy acrylic resin // *Reactive and Functional Polymers.* – 2010. – V. 70, № 10. –pp. 76–766.

148. Chernysheva, M.G. Do low surfactants concentrations change lysozyme colloid properties? / M.G. Chernysheva, G.A. Badun, R.A Ivanov, O.A. Soboleva // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* –2013. – V. 436. – pp. 1121–1129.

149. Domínguez, J. C., Oliet, M., Alonso, M. V., Rojo, E., & Rodríguez, F. (2013). Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin. // *IndustrialCropsandProducts.* – 2013. – V.42. – pp. 308– 314.

150. Dryden, H.L. Fifty years of boundary layer theory and experiments // *Science.* 1955. –V.121. – pp. 375–380.

151. Garschke, C., Parlevliet, P. P., Weimer, C., & Fox, B. L. (2013). Cure kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film // *Polymer Testing.*– 2013. –32(1).– pp. 150-157.

152. Gurtin, M.E. Surface Stress in Solids / M.E. Gurtin, A.I. Murdoch // *International Journal of Solids and Structures.* – 1978. – 14(6). – pp.. 431–440.

153. Hagen, G., Über die Bewegung des Wassers in engenzylindrischenRöhren. *Pogg. Ann.* –1939. –V.7. – pp. 423–442.

154. Heardman, E. In plane permeability of sheared fabrics / E. Heardman, C. Lekakou, M. Bader // *Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing.* – 2001. – V.32. – №7. – pp. 933–940.

155. Huang, R., Carson, S. O., Silva, J., Agag, T., Ishida, H., & Maia, J. M. Interplay between rheological and structural evolution of benzoxazine resins during polymerization// *Polymer.* – 2013. – 54(7).– pp. 1880 –1886.

156. Irekt, A., Bezzazi, B. Rheological Study of Composite Materials Based on Thermosetting Matrix and Fillers Mineral // *Key Engineering Materials.* –2013. Vol. 550. – pp. 79–84.

157. Ivanov, E., Kotsilkova, R., Krusteva, E., Logakis, E., Kyritsis, A.,Pissis, P. &Pezzuto, M. Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* – 2011. – 49(6), – pp. 431–442.

158. Jyotishkumar, P., Pionteck, J., Özdilek, C., Moldenaers, P., Cvelbar, U., Mozetic, M., & Thomas, S. Rheology and pressure–volume–temperature behavior of the thermoplastic poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)-modified epoxy-DDS system during reaction induced phase separation // *SoftMatter.* – 2011. – 7(16). – pp. 7248–7256.

159. Li, W., Hou, L., Zhou, Q., Yan, L., & Loo, L. S. Curing behavior and rheology properties of alkyl-imidazolium-treatedrectorite/epoxy nanocomposites // *Polymer Engineering & Science.* – 2013. – 53(11). – pp. 2470–2477.

160. Kotomin, S.V. Impregnation of fibrous materials with LC polyesters and blends on their base / S.V. Antonov, V.E. Dreval, V.G. Kulichikhin, M.L. Kerber // *Applied Rheology.* – 2000. – V.10. – №20. – pp.62–72.

161. 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.

162. Mehdi Ghaffari, MortezaEhsani, Hossein Ali Khonakdar. Morphology, rheological and protective properties of epoxy/nano-glassflakesyste // *Progress in Organic Coatings.* – 2014. – V. 77, № 1. – pp. 124–130.

163. Parameswaranpillai, J., George, A., Pionteck, J., & Thomas, S. Investigation of cure reaction, rheology, volume shrinkage and thermomechanical properties of nano-TiO₂ filled epoxy/DDS composites // *Journal of Polymers*. 2013. – pp. 1–17.

164. Sudha, JD; Pradhan, S ; Viswanath, H; Unnikrishnan, J; Brahmabhatt, P; Manju, MS. Studies on the cure parameters of cyanate ester-epoxy blend system through rheological property measurements // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. –2014. V. 115. – №. 1.– pp. 743– 750.

165. Vijayan, P. P., Puglia, D., Kenny, J. M., & Thomas, S. Effect of organically modified nanoclay on the miscibility, rheology, morphology and properties of epoxy/carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) blend // *SoftMatter*. – 2013. – 9(10).– pp. 2899–2911.

166. Wuzellaa, G., Kandelbauerb A., Mahendrana A.R., Mullera U., Teischingerc A. Influence of thermo-analytical and rheological properties of an epoxy powder coating resin on the quality of coatings on medium density fibreboards(MDF) using in-mould technology // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – V. 77. – № 10. – pp. 1539–1546.

167. Zhang, D. , Liu, G., Zhang, H., Bao, J., Zhang, Z., Yi, X., Chen, X. Rheological properties of Al₂O₃ nanoparticle toughened epoxy resin // *Advanced Composites Letters*. –2013. V. 22. – № 5.– pp. 100–105.

168. Zhuofeng, Liu, Jingcheng, Zeng, Jiayu, Xiao, Dazhi, Jiang, Chaoyi. Rheological behaviors and processing windows of low viscosity epoxy resin for VIMP // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2011. – V. 26. – № 5.– pp. 931–934.

ПРИЛОЖЕНИЯ: Акты и заключения о внедрении результатов
диссертационной работы



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ПОТОК-М

614010, г. Пермь, ул. Героев Хасана, 7А
Телефон: (342) 203-28-08
www.mssgroup.ru, potok-m@mssgroup.ru

06.06.2016 № 386

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «ПОТОК-М»
Шаклеин О.В.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о реализации на предприятии Общества с ограниченной ответственностью
«ПОТОК-М» результатов диссертационной работы Бородулина А.С.

Наше предприятие успешно сотрудничает с А.С. Бородулиным из Межотраслевого инжинирингового центра композиционных материалов МГТУ им. Н.Э. Баумана на протяжении последних нескольких лет. Мы хорошо знакомы с результатами его диссертационной работы, поскольку неоднократно встречались на различных конференциях, семинарах и выставках, посвященных проблеме создания углепластиков нового поколения и разработке импортозамещающих технологий и материалов.

Из представленных в его диссертационной работе результатов, для нас наибольший интерес представляет та часть работы, где представлены результаты экспериментальной оценки значений удельной поверхности волокон (как углеродных, так и органических). В качестве критерия качества волокна им предложена новая характеристика – ретикуляция плотности, и на многочисленных примерах доказано, что ее уменьшение приводит к существенному увеличению прочности граничных слоев.

Традиционно, при выборе материала, значения шероховатости поверхности волокон и их удельная площадь никогда ранее не учитывались, что приводило к погрешностям и снижению качества получаемых изделий. К преимуществам, предлагаемым в диссертационной работе Бородулина А.С. в части метода оценки качества волокон по критерию ретикуляции плотности, следует отнести его относительную простоту и высокую надежность. Метод успешно внедрен на нашем производстве для изготовления композитных обечаек и позволяет оценить качество волокна (ткани, ленты) конкретного производителя и каждой конкретной партии материала.

Технический директор

А.В. Камнев



ПСКОВСКАЯ ЛОДОЧНАЯ ВЕРФЬ

Закр^тое акционерное общество

А К Т

о внедрении результатов диссертационной работы
«Совершенствование технологических режимов процесса пропитывания
волоконистых наполнителей полимерными и олигомерными связующими»
на соискание степени кандидата технических наук
Бородулина Алексея Сергеевича

При выполнении работ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0103 от 16 сентября 2014 г., по теме: «Разработка конструктивных и технологических решений надстройки из полимерных композиционных материалов для скоростного пассажирского судна на подводных крыльях с повышенными технико-экономическими характеристиками», заключенного в целях реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. № 1096, в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» на основании Договора № 422.09/25-1 о дальнейшем использовании результатов прикладных научных исследований (проекта) от 17.07.2014 г, заключенного между МГТУ им. Н. Э. Баумана и Индустриальным партнером – ЗАО «Псковская лодочная верфь», были реализованы работы по изготовлению экспериментального образца надстройки пассажирского судна на подводных крыльях из полимерных композиционных материалов.

При изготовлении экспериментального образца надстройки пассажирского судна на подводных крыльях из полимерных композиционных материалов, был выявлен комплекс проблем технологического характера, обусловленный требованиями к обеспечению оптимальных значений

давления связующего при формовании изделий переменной толщины геометрических поверхностей второго порядка и выше.

Для оптимизации технологических параметров изготовления экспериментального образца надстройки пассажирского судна на подводных крыльях из полимерных композиционных материалов ЗАО «Псковская лодочная верфь» была использована предложенная Бородулиным А. С. методика экспериментальной оценки значений удельной поверхности волокон. В качестве критерия качества волокна использовалась предложенная Бородулиным А. С. Характеристика – ретикуляция плотности.

Традиционно, при выборе материала, значения шероховатости поверхности волокон и их удельная площадь никогда ранее не учитывались, что приводило к погрешностям и снижению качества получаемых изделий.

При выполнении работ было показано, что уменьшение ретикуляции плотности приводит к существенному увеличению прочности граничных слоев. Кроме того, к неоспоримым преимуществам, предлагаемым в диссертационной работе Бородулина А. С., в части метода оценки качества волокон по критерию ретикуляции плотности, следует отнести его относительную простоту и высокую надежность. Метод позволяет оценить качество волокна (ткани, ленты) конкретного производителя и каждой конкретной партии материала, что, как результат внедрения, позволит обеспечить повышения качества продукции, выпускаемой ЗАО «Псковская лодочная верфь».

Технический директор
ЗАО «Псковская лодочная верфь»



В. В. Чулков

« 02 » июля 2016



ОКБ СИМОНОВА

Акционерное общество Научно-производственное объединение
 "Опытно-конструкторское бюро имени М.П. Симонова"
 Адрес: ул. Академика Павлова, д. 2а, г. Казань, Россия. 420036
 Телефон: +7 (843) 571-44-38, факс +7 (843) 571-44-69
 email: info@okbsimonova.ru
 www.okbsimonova.ru

От 02.06.16 № 112/1825

На № _____ От _____

**Справка об использовании результатов
 диссертационной работы Бородулина А.С.
 при проектировании экспериментальной оснастки (матрицы)
 для формования параболического антенного зеркала.**

А.С. Бородулин сотрудничает с отделом главного технолога в качестве консультанта при проектировании экспериментальной оснастки (матрицы) для формования параболического антенного зеркала. Основными используемыми материалами в этих работах являлись углеродные ткани марок SAATI CC 600 и SAATI CC 205 с соответствующим связующим.

В состав связующих, для придания им специальных свойств, в ряде случаев нами вводятся дисперсные наполнители, которые существенно повышают и без того высокую вязкость, усложняют и удлиняют процессы пропитывания. Та часть диссертационной работы А.С. Бородулина, где им исследуются реологические свойства связующих, в состав которых входят дисперсные порошкообразные наполнители и короткие рубленые волокна представляет для нас наибольшую практическую ценность. Эта часть диссертации заканчивается конкретными технологическими рекомендациями с режимами перемешивания, которые в настоящее время используются при выполнении проекта по созданию оснастки (матрицы) для формования параболического антенного зеркала. Это позволило сократить время процесса пропитки изделий до 20%.

Разработанная Бородулиным А.С. методика определения напряжений и скоростей сдвига, при которых достигается равномерное распределение порошкообразного наполнителя в высоковязком связующем, также используется на нашем предприятии. Методика позволила достичь максимальной степени наполнения и обеспечила высокие физико-механические и электрофизические свойства конечных изделий.

Заместитель главного конструктора

В.А. Лачугин