

СВЯЗАННЫЕ ЗАДАЧИ МЕХАНИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ В ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук

Большой пр., 61, В.О., Санкт-Петербург, 199178, Россия

e-mail: vs.jakovlev@gmail.com

Аннотация. Статья посвящена изучению силового взаимодействия материальных точек в конверсионно-тепловом поле и на этой основе построению связанных термохимических и механико-математических моделей, описывающих весь спектр явлений, сопутствующих формированию композитных материалов с полимерной матрицей (ПКМ) и конструкций из них.

Рассмотрены проблемы управления и оптимизации конструкторско-технологических проектов и моделирования посттехнологического поведения конструкций из ПКМ, а также задачи конструирования поверхностей тел из ПКМ с градиентом удельной поверхностной энергии и их взаимодействия с жидкой средой.

Ключевые слова: механика, химическая физика, технология, полимерный композитный материал, структура, конверсионно-тепловое поле, напряжение, деформация, несущая способность, управление, конструкция, поверхность, сопротивление, жидкая среда.

1. Введение

Начало XXI века можно характеризовать как прорыв в эпоху новых технологий, обеспечивающих синхронность создания материалов и конструкций с одновременным управлением жесткостью, предельными характеристиками и другими физическими свойствами в соответствии с индивидуальными условиями эксплуатации изделий. К таким технологиям, прежде всего, следует отнести создание полимерных композитных материалов, свойства которых изменяются в зависимости от их состава и структуры в широких пределах. Это позволяет материаледам конструировать материалы с учетом задач, решаемых проектируемым изделием. Еще более широкие перспективы открываются с введение наноразмерных добавок [1,2,3]. Возможности разработки композитов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Но практика убеждает, что это далеко не так просто как казалось на первых шагах.

Первая основная особенность технологии переработки компонент ПКМ в изделия заключается в том, что синхронно с созданием конструкции протекают сложные химико-физические и теплофизические процессы формирования материала с требуемыми конечными свойствами, связанные с образованием структуры и агрегатными превращениями матрицы, взаимодействием ее с армирующими элементами. Им сопутствуют механические явления, непосредственно влияющие на свойства и несущую способность композитных деталей, на образование в их макроструктуре дефектов в ненагруженном состоянии. Чтобы правильно объяснить эти явления, следует наряду с механическим движением учитывать и физико-химические процессы, в частности, сопутст-

вующие термодинамические явления и химические реакции, сопровождающиеся выделением энергии и излучением. Закономерности сплошной среды теряют справедливость, поскольку предметом исследований является взаимодействие материальных объектов, независимо от их размеров, но с учетом молекулярных движений. В число важнейших здесь выдвигается первая основная проблема — изучения взаимосвязи механизмов деформирования вещества, протекающего в конверсионном поле, с его структурой. Поэтому главной задачей научного обеспечения технологических проектов создания изделий из ПКМ является разработка взаимосвязанных моделей химической кинетики, теплофизики и механики, определяющих в конечном итоге возможность изучения силового взаимодействия материальных точек в конверсионном поле.

Ко второй из числа основных проблем следует отнести совокупность задач управления определяющими параметрами технологического процесса и оптимального конструирования ПКМ с учетом условий эксплуатации и технологии создания изделия.

Третью проблему составляют задачи моделирования и количественного анализа влияния технологической предыстории на работоспособность изделий из ПКМ.

Результаты решения перечисленных проблем формируют научные основы создания новых композитных материалов с необходимыми служебными свойствами.

На начальном пути исследований в этом направлении был сделан ряд попыток решения частных задач, главным образом, направленных на исследование процесса охлаждения изделий при термообработке [4–7 и др.] и на разработку рекомендаций по уменьшению опасности образования дефектов на этом этапе [7–14]. Но кардинальное решение проблемы в целом требовало принципиально нового подхода, как к формированию научного обеспечения, так и к организации проектно-исследовательских работ и к подготовке специалистов [15–23].

Важным этапом на этом пути явились фундаментальные исследования [15–20, 24–40], направленные на создание полной системы структурных, термохимических, теплофизических и механико-математических моделей, описывающих во взаимосвязи весь спектр явлений, сопутствующих формированию материала и конструкций.

Совокупность полученных теоретических результатов составила фундаментальную часть нового отдела механики, названного авторами "технологическая механика композитных систем". Предметом изучения последней является силовое взаимодействие материальных точек в конверсионных полях различной природы [15, 17, 19–21, 29, 39–42].

Второй отличительной особенностью ПКМ является неоднородность структуры [43–45]. Компоненты ПКМ — матрица и наполнитель объединяются в единую систему в процессе технологической переработки в изделие. В качестве матриц могут использоваться полимеры, металлы и другие вещества. В качестве наполнителей — дискретные элементы различной природы и формы, имеющие размеры от нано до макро. Наиболее сложные и многоступенчатые превращения проходят в ходе технологической переработки полимерных матриц (в качестве наполнителей в этом случае обычно применяют вещества с конечными свойствами).

Дальнейшее развитие фундаментальных и прикладных исследований, на созданной уже единой методологической основе [15, 18–20, 29, 39–42], представляет сегодня одну из важнейших проблем научно-технического прогресса в развитии всех видов транспорта, общего и специального машиностроения, строительных сооружений и других областей инженерной деятельности.

2. Моделирование конверсионного поля. Термохимические и структурные модели

Разработка моделей базируется на следующих представлениях и гипотезах:

1. ПКМ состоит из полимерной матрицы (ПМ) и армирующих элементов (АЭ). АЭ — готовые полуфабрикаты волокнистого или любого другого типа с конечными свойствами. Формирование конструкционных свойств ПКМ и собственно изделия происходит в процессе термообработки под внешним давлением. Технологический процесс (ТП) условно делится на этапы ($i = 1,2,\dots$) [16,29,39], определяемые прохождением ПМ через следующие состояния:

- вязкотекущее с изменяющейся в процессе разогрева вязкостью ($i = 1$);
- структурирования (α -перехода 1-го рода), при котором происходит формирование молекулярной и надмолекулярной структуры с высокоэластическими характеристиками ($i = 2$);
- охлаждения до температуры стеклования (T_c), сопровождающееся снижением эластических свойств ($i = 3$);
- стеклования (α -перехода 2-го рода), при котором на несколько порядков возрастает время релаксации ПМ вследствие фиксации надмолекулярной структуры ($i = 4$);
- дальнейшего охлаждения от T_c до конечной (T_k) температуры ($i = 5$), в течение которого изменяется время релаксации, но в пределах одного порядка (если охлаждение ведется до криогенных температур, то включаются дополнительные этапы, границами которых являются последующие релаксационные переходы).

2. На этапах структурирования ($i = 2$) и стабилизации ($i = 4$) в реакционно-способном объеме заготовки изделия формируются температурные фронты [26,30,41].

3. Считается правомерной гипотеза Ениколопова-Томашевского о формировании фронта полимеризационных превращений ПМ в условиях существования температурного фронта [24,26,29,41,46].

4. Принимаются гипотезы о фронтальном характере релаксационных переходов в ПМ и о синфазности изохронных кривых температур, глубины полимеризации и релаксационных переходов [15,16,26,29,41].

5. Принимается положение о концентрации источников и стоков тепла в зонах фронтов структурных превращений и их равномерного распределения по поверхности фронтов, вытекающая, как следствие, из вышенназванных, получивших экспериментальное подтверждение, гипотез [35,47,48].

6. Принимаются допущения, что в качестве параметров (η_i), отражающих структурное состояние ПМ и определяющих теплофизические характеристики ПМ, могут рассматриваться:

— на этапах 1, 3 и 5 — термодинамическая вероятность состояния η_i ($i = 1,3,5$), так как в диапазонах этих этапов не происходит структурных и агрегатных превращений и ПМ можно считать адиабатической системой, находящейся в термодинамическом равновесии [27,42,49];

— на 2-м этапе — глубина превращения (η_2), характеризующая формирование и переход ПМ из вязкотекущего состояния в гель. Формируется пространственно сплошная структура, происходит скачкообразное изменение свойств ПМ, уменьшение ее объема вследствие более плотной упаковки макромолекул, формирование адгезионной связи с поверхностью АЭ [25,26,41,49,50];

— на 4-м этапе (при достижении $T = T_c$) — глубина фазового перехода (η_4), отражающая релаксационный α -переход. Ему сопутствует фазовый переход ПМ из высокоэластичного в стеклообразное состояние с резким нарастанием жесткости и прочности, которое продолжается по затухающему закону при дальнейшем охлаждении заготовки до T_k [16,28,41,42,49,51].

Модель теплопроводности. На базе названных выше положений математическая формулировка задачи теплопроводности в конверсионном поле сводится к системе нелинейных уравнений [17,29]:

$$\left. \begin{aligned} -c(\eta_i)\rho(\eta_i)\frac{dT_i}{dt} &= \operatorname{div}[\lambda(\eta_i)\operatorname{grad}T_i], \quad \bar{L}^{(3)} \in [\bar{Y}_1(t), \bar{Y}_2(t)]; \\ -c(\eta_{i+1})\rho(\eta_{i+1})\frac{dT_{i+1}}{dt} &= \operatorname{div}[\lambda(\eta_{i+1})\operatorname{grad}T_{i+1}] \pm q_{v_i} \frac{d\eta_{i+1}}{dt}, \\ \bar{L}^{(3)} &\in [\Omega_h, \bar{Y}_1(t) \cap \bar{Y}_2(t), \Omega_b] \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где c , ρ , λ - удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности для структурного состояния ПМ, характеризуемого параметром конверсии η ;

$\bar{Y}_{1,2}$ — границы раздела i -го и $(i+1)$ -го структурных состояний (поверхности фронтов конверсионного поля);

q_{v_i} — удельная теплота экзотермического (+) или эндотермического (-) эффекта превращения ПМ из i -го в $(i+1)$ -е структурное состояние;

T — абсолютная температура;

$\bar{L}^{(3)} = \psi_m L^{(3)}$, $\bar{Y}_i(t) = \psi_m Y_i(t)$; ψ_m — относительное объемное содержание ПМ в ПКМ.

Граница разрыва структурных состояний определяется условиями сопряжения:

$$\left. \begin{aligned} T_i[\bar{Y}_k(t), t] &= T_{i+1}[\bar{Y}_k(t), t]; \\ \operatorname{div} \left\{ \lambda(\eta_i)\operatorname{grad}T_i \left[\bar{L}^{(3)} = \bar{Y}(t) - 0 \right] - \right. \\ \left. - \lambda(\eta_{i+1})\operatorname{grad}T_{i+1} \left[\bar{L}^{(3)} = \bar{Y}(t) + 0 \right] \right\} &= \pm q_{v_i} \frac{d\eta_{i+1}}{dt} \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

Если в структуру изделия введен непрерывный слой, содержащий распределенный источник (+) или сток (-) тепла, то последний член в (2) следует заменить на Q — мощность источника (+) или стока (-) тепла.

Режим подвода тепла к наружной и внутренней поверхностям изделия считается заданным. Любой режим термообработки можно моделировать кусочно-непрерывной функцией изменения температуры внешней среды T_0

$$T_0(t) = T_h + \sum_{j=1}^n \Delta T_j(\tau) U_0(\tau_j),$$

где t — время, $\tau_j = t - t_j$; $U_0(\tau_j)$ — импульсивная функция нулевого порядка; $U_0(\tau_j) = 0 \forall \tau < 0$, $U_0(\tau_j) = 1 \forall \tau_j > 0$; ΔT_j — приращение температуры среды на j -м технологическом этапе; индексы означают: h - начальное значение; k - конечное значение.

Начальные условия определяются из решения стационарной задачи теплопроводности.

Модель конверсионного поля. Моделирование кинетики структурных превращений ПМ представляет собой самостоятельную весьма сложную проблему. Естественно стремление к максимальному упрощению модели, которое еще допускает возможность сохранения ее адекватности основным химико-физическими закономерностям процессов. Исходя из этого, в соответствии с шестым допущением принятая модель, связывающая параметр η_i ($i = 1,3,5$) с температурой соотношением [27,29,42,49]:

$$\frac{d\eta_i}{dT} = \frac{\mathcal{E}_i \eta_i}{KT^2} \quad (3)$$

где K — постоянная Больцмана, \mathcal{E}_i — энергия активации системы на i -м этапе ($i = 1, 3, 5$). Положив на каждом из рассматриваемых этапов в начальный (t_i) и конечный (t_{i+1}) моменты времени $\eta_i(t_i) = 0$ и $\eta_i(t_{i+1}) = 1$, в результате интегрирования приходим к зависимости

$$\eta_i(T) = \exp [C_{1i}(T-T_{i+1})(C_{2i}+T-T_{i+1})^{-1}] \quad (4)$$

где $C_{1i} = \mathcal{E}_i [K(T-T_i)]^{-1}$; $C_{2i} = T_{i+1} - T_i$.

Здесь параметр $\eta_i(T)$ можно трактовать как коэффициент температурного сдвига $\eta_i(T) = a_{T_i}$.

В основу модели для 2-го этапа должна быть положена кинетическая схема реакции отверждения.

Уравнение химической кинетики для моноблока полимерной матрицы. Закономерности изменения глубины превращения в единичном объеме можно описать системой уравнений химической кинетики, характеризующей процессы взаимодействия основных реагентов. Для большинства полимеров эта схема оказывается достаточно сложной. Она содержит одновременно реакции автокатализа и автоингибиции.

Количественно скорость химической реакции (кинетику) принято характеризовать изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Экспериментально установлено, что связь между текущей концентрацией не прореагировавших реакционноспособных компонентов Z и текущей температурой реакционной среды T может быть с приемлемой точностью аппроксимирована линейной зависимостью:

$$Z = a(T - T_0), \quad (5)$$

где T_0 — начальная температура отверждения; $a = \frac{q}{c\rho}$ — удельная теплота.

Строго такое выражение можно получить, если допустить, что в адиабатическом режиме ни плотность, ни теплоемкость, ни тепловой эффект не меняются с изменением температуры среды и глубины превращения η_2 . На самом деле тепловой эффект реакции q , как показывают калориметрические измерения, в изотермических условиях практически не зависит от температуры среды, а значения плотности и теплоемкости являются функциями T и η_2 . Принятие же линейной аппроксимации означает выполнение условия:

$$a = \frac{q}{c\rho} = \text{const.}$$

Как сказано выше, такое допущение может быть принято для достаточно широкого круга полимеров.

Коэффициент температуропроводности a^* связан с глубиной превращения и температурой, т.е. $a^* = f(\eta_2, T)$. В качестве первого приближения может быть использована линейная аппроксимация:

$$a^* = a_0^* \left[1 + \eta_2 \left(\frac{a_1^*}{a_0^*} - 1 \right) \right], \quad (6)$$

где a_0^* отвечает начальным температуре $T = T_0$ и концентрации реакционноспособных элементов (например, эпоксидных групп), когда $\eta_2 = 0$; a_1^* соответствует конечным условиям отверждения ($\eta_2 = 1$).

Значения a_0^* и a_1^* определяются из эксперимента. Экспериментальным путем устанавливаются и зависимости $\rho = \rho(\eta_2, T)$, $c = c(\eta_2, T)$.

В первом приближении допустимо пренебречь их изменяемостью и принимать при расчетах $\rho = \text{const}$, $c = \text{const}$. Коэффициент теплопроводности λ можно получить расчетным путем, имея значения перечисленных уже термодинамических параметров:

$$\left(\lambda = \frac{c\rho}{a^*} \right).$$

Располагая кинетической схемой, можно составить систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения концентраций основных реагентов:

$$\dot{A}_i = L_i(A_1, \dots, A_n), \quad (7)$$

где A_i — текущая концентрация i -го реагента, $\dot{A}_i = \frac{dA_i}{dt}$.

В общем случае эта система нелинейных уравнений с переменными коэффициентами. Например, кинетика взаимодействия эпоксидных соединений с ароматическими аминами в процессе отверждения может быть приближенно описана следующей математической моделью [16,19]:

$$\begin{aligned} \dot{A}_1 &= L_1[A_1, A_4, (A_4A_5)]; \\ \dot{A}_2 &= L_2[A_2, A_4, (A_4A_5)] - L_1[A_1, A_4, (A_4A_5)]; \\ \dot{A}_3 &= -L_2[A_2, A_4, (A_4A_5)]; \\ \dot{A}_4 &= L_1[A_1, A_4, (A_4A_5)] + L_2[A_2, A_4, (A_4A_5)]; \\ \dot{A}_5 &= L_1[A_1, A_4, (A_4A_5)] - L_2[A_2, A_4, (A_4A_5)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь обозначены концентрации: A_1, A_2, A_3 — первичных, вторичных и третичных аминогрупп; A_4, A_5 — эпоксидных и гидроксильных групп соответственно; (A_4A_5) — комплексов соответствующих электронодоноров;

$$\begin{aligned} L_1[A_1A_4(A_4A_5)] &= A_2[\Gamma_1A_1A_4 + \Gamma'_1(A_4A_5)]; \\ L_2[A_2A_4(A_4A_5)] &= -A_2[\Gamma_2A_2A_4 + \Gamma'_2(A_4A_5)], \end{aligned}$$

где — $\Gamma_1, \Gamma'_1, \Gamma_2, \Gamma'_2$ — константы скорости протекающих реакций (соответствующих рассматриваемой кинетической схеме).

Очевидна сложность исследования такой схемы. Поэтому используются упрощающие допущения, обоснование которых в каждом конкретном случае требует проведения достаточно большого объема тщательно поставленных экспериментов. Как правило, оказывается, что для определения скорости протекания типичных сложных реакций полимеризации нет необходимости следить за изменением всех участвующих в них веществ. Так, например, в случае взаимодействия эпоксидных соединений с ароматическими аминами изменение скорости реакции W во времени формально описывается уравнением третьего порядка $W = k[A_3][A_4][A_5]$.

В работах [30,46] экспериментально установлено, что глубина превращения η_2 в каждый момент времени может быть оценена исходя из приближенной зависимости, фиксирующей изменение концентраций только эпоксидных, гидроксильных групп и комплексов соответствующих электронодоноров.

$$\eta_2 = \frac{A_{04} - A_4 - (A_4A_5)}{A_{04}}. \quad (9)$$

Изложенный подход при составлении уравнений химической кинетики отвечает сущности протекающих сложных реакций. Однако его реализация весьма затрудни-

тельна, т. к. предполагает проведение для каждой конкретной задачи большого объема экспериментальных исследований. Использование полной системы уравнений химической кинетики (3-8) целесообразно только в задачах по изучению химических свойств полимеров. Поэтому широко используется упрощенное представление закономерности формирования молекулярной структуры полимера при его отверждении. Кинетическое уравнение записывают в виде [19,39]:

$$\dot{\eta}_2 = k_p(T)v_2(\eta_2), \quad \dot{\eta}_2 = \frac{d\eta_2}{dt}. \quad (10)$$

Такая аппроксимация процесса, строго говоря, не отражает вышеизложенного механизма протекающих сложных химических реакций. Ограничения в его использовании вытекают из того, что параметры k_p и v_2 зависят не только от T и но и от многих других факторов реакционноспособной массы вещества, формы изделия, начальных условий и др.

По существу k_p представляет собой эффективную константу скорости, а v_2 — формальную зависимость скорости химической реакции от степени отверждения. Зависимость (10) носит эмпирический характер и может использоваться в узких рамках — для конкретных условий. Несмотря на ограниченный характер, она привлекает своей простотой. Для $k_p(T)$ используют зависимость в форме Аррениуса:

$$k_p(T) = k_2 e^{\frac{\mathcal{E}_2}{KT}}, \quad (11)$$

где k_2 — постоянная скорости реакции, где \mathcal{E}_i — энергия активации.

Вид функции $v_2(\eta_2)$ зависит от типа химической реакции и её можно аппроксимировать зависимостью

$$v_2(\eta_2) \approx (1 - \eta_2)^m, \quad (12)$$

где m — показатель рода реакции, для простых (1-го рода) реакций полимеризации $m = 1$.

Реологические и физико-механические характеристики композитных систем (материалов и связующих) на основе реакционноспособных олигомеров являются одним из основных параметров, определяющих режимы формирования материала и возможность его эксплуатации в том или ином конкретном изделии и/или конструкции. В общем случае отверждающаяся композиция в процессе образования пространственно-шитой структуры проходит различные физические состояния, характерные для полимерных систем, — от вязкотекучего до стеклообразного.

На основе реологических методов исследований процессов отверждения олигомеров в блоках была создана достоверная картина изменения физических (релаксационных) состояний отверждаемой системы от вязкой жидкости через вязкоупругую среду до стеклообразного твердого тела [13,18,35,47,52].

Для описания кинетики процесса отверждения эпоксидных и эпоксикремнийорганических смол аминами (дициандиамид) и металлогорганическими отвердителями невысокой функциональности и структурирования низкомолекулярных кремнийорганических каучуков, а также ненасыщенных полиэфирных смол, успешно используется феноменологическое уравнение, отражающее эффект автоускорения [52]:

$$v_2 = (1 - \eta_2)(1 + c\eta_2), \quad (13)$$

где c — константа, характеризующая эффект автоускорения.

Экспериментально показано, что идентичное математическое описание кинетики отверждения имеют различные по химической природе реагенты и что эффект автоускорения является общим для процессов образования материалов с поперечно-шитой структурой в блоке. Это отражает особенность структурирования в процессах получения материалов с сетчатой структурой, то есть каждый последующий акт реакции, в

особенности после гель-точки, существенно ограничивает подвижность системы, локализуя дальнейшее протекание процесса в ограниченных областях. В предельном случае это приводит к принципиальной незавершенности реакции вследствие неполной конверсии функциональных групп в конце процесса отверждения. На такую возможность указывают результаты экспериментально обнаруженного явления, получившего название "эффект автоторможения" [35,47,52].

Кинетика таких процессов описывается феноменологическим уравнением вида:

$$v_2 = (1 - \eta_2)(1 - \xi\eta_2), \quad (14)$$

где ξ — безразмерный параметр, характеризующий эффект автоторможения; он имеет существенно иной физический смысл, в отличие от коэффициента c в уравнении (13), и отражает ограниченную подвижность полимерной системы, приводящую к диффузионным ограничениям продолжения реакции.

В отдельных случаях диффузионные ограничения могут быть сняты простым повышением температуры. Такой путь приводит к последовательному изменению значений параметра ξ вплоть до единицы, при этом уравнение (14) трансформируется в кинетическое уравнение второго порядка [52]. В этой же работе на примере изменения модуля упругости в процессе отверждения полифенилметилоксанового олигомера показано, что возможны варианты взаимного наложения и совместного проявления эффектов автоторможения и автоускорения. Картина отверждения при наличии эффектов автоторможения и автоускорения можно описать уравнением

$$v_2 = (1 - \eta_2)(1 + c\eta_2)(1 - \xi\eta_2). \quad (15)$$

При повышении температуры отверждения до 230^0C $\xi = 1$ и уравнение трансформируется в кинетическое уравнение второго порядка с автоускорением:

$$v_2 = (1 - \eta_2)^2(1 + c\eta_2). \quad (16)$$

Экспериментально доказанная универсальность математического описания кинетики отверждения различных композитных систем уравнениями (13 – 16) свидетельствует об общности физико-химических явлений, сопутствующих процессу структурирования ПМ. Отсюда можно сделать важный в практическом аспекте вывод о том, что собственно химизм реакций, приводящих к сшиванию полимера, не играет решающей роли в общей картине формирования физико-механических свойств ПКМ в процессе отверждения. Следовательно, для моделирования этих явлений достаточно ограничиться феноменологическими кинетическими уравнениями вида (10). Например, из этого уравнения в частном случае можно получить для реакций поликонденсации $v_2 = (1 - \eta_2)^2$ и для простых (1-го рода) реакций полимеризации $v_2 = 1 - \eta_2$. К такому же виду (10) приводится уравнение структурных превращений и для сложных реакций полимеризации эпоксиаминных связующих полимеров в случае, когда в качестве полуфабриката используется препар ($\eta_2 > 0,3$) [11,35].

Уравнение химической кинетики для полимерной матрицы в составе материала изделия. Отверждение полимеров в блоке и в конструкции отличается в связи с неоднородностью температуры и концентрации реагентов. При отверждении систем в составе материала конструкций с большой реакционноспособной массой эти уравнения должны учитывать неоднородность распределения концентраций реагентов и их расходование при структурировании по объему [42,53].

Идеи акад. Л.И. Седова о роли диффузионных явлений фазовых переходов в механике сплошной среды [54] были распространены в [55] на задачи моделирования механических явлений, возникающих при обработке композитных материалов. Опираясь на эти теоретические разработки, в [56,57] было высказано предположение, что в дополнение к фронтальному характеру отверждения, в толстостенных конструкциях значительное влияние на формирование структуры ПМ начинают играть обусловленные

неравномерностью протекания реакций отверждения по толщине изделия процессы диффузии веществ, участвующих в этих реакциях, что нашло подтверждение результатами численного эксперимента [57,58]. Это, в свою очередь, способствует возрастанию уровня поля остаточных технологических напряжений. О необходимости учета диффузионных процессов при определении напряженно-деформированного состояния (НДС) конструкций из ПКМ также упоминаются в статьях [33,38]. Учет диффузионных явлений в названных работах, производится при составлении уравнений сохранения и соотношений связи. Наиболее естественным вытекающим из физической природы явлений выводом является представление о том, что диффузионные процессы должны учитываться уравнениями химической кинетики, теплопроводности, концентраций веществ, участвующих в реакциях отверждения ПМ при изготовлении изделий из ПКМ [39,56].

При отверждении полимерной матрицы в ее объеме содержатся две фазы вещества: прореагировавшего и не прореагировавшего в реакции полимеризации. В объеме ΔV любой произвольной окрестности точки M в рассматриваемый момент времени t существует количество ΔQ_1 вещества прореагировавшего и ΔQ_2 – не прошедшего реакцию отверждения, причем в любой промежуток времени в соответствии с законом сохранения вещества

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \Delta Q = \text{const.} \quad (17)$$

Под концентрацией вещества в окрестности точки \bar{r} будем понимать:

$$u(\bar{r}) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q(\bar{r})}{\Delta V(\bar{r})} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_1}{\Delta V} + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_2}{\Delta V}. \quad (18)$$

Введем обозначения концентраций прореагировавшей фазы ПМ u_1 и не прореагировавшей фазы ПМ u_2 .

$$u(\bar{r}) = u_1(\bar{r}) + u_2(\bar{r}). \quad (19)$$

Предполагая, что функции $u(\bar{r})$, $u_1(\bar{r})$ и $u_2(\bar{r})$ необходимое число раз дифференцируемы и, следуя закону Фика, определим плотность потоков вещества и его фаз, проходящих через единичную поверхность Ω , ограничивающую объем ω в окрестности точки \bar{r} в единицу времени:

$$\begin{aligned} \bar{J} &= -D \nabla u(\bar{r}) = -D \cdot \text{grad}(u(\bar{r})); \\ \bar{J}_1 &= -D \nabla u_1(\bar{r})_1 = -D \cdot \text{grad}(u_1(\bar{r}))_1; \\ \bar{J}_2 &= -D \nabla u_2(\bar{r})_2 = -D \cdot \text{grad}(u_2(\bar{r}))_2. \end{aligned} \quad (20),$$

где D – коэффициент диффузии, который в общем случае зависит от концентрации данного вещества и физико-химических свойств смеси фаз.

Концентрация вещества u в каждой точке рассматриваемой области не зависит от времени (процесс стационарен), но концентрация его фаз u_1 и u_2 изменяется с течением времени, то есть $u_1 = u_1(\bar{r}, t)$, $u_2 = u_2(\bar{r}, t)$, хотя

$$u(\bar{r}) = u_1(\bar{r}, t) + u_2(\bar{r}, t). \quad (21)$$

На этом основании из уравнения материального баланса получим:

$$\int_{t_0}^t \int_{\omega} \int \frac{\partial u_i}{\partial t} \cdot d\omega dt = \int_{t_0}^t \int_{\omega} \int f_i \cdot d\omega dt + \int_{t_0}^t \int_{\omega} \int \text{div}(D \cdot \text{grad}(u_i)) \cdot d\omega dt. \quad (22)$$

Поскольку область ω точки M выбрана произвольно, тогда имеет место:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad}(u_i)) \pm f_i. \quad (23)$$

где f_i – интенсивность внутреннего источника (стока) определяется типом химической реакции отверждения (полимеризации, поликонденсации и т.д.); знак “+” для источника, “–” для стока. Под источником (стоком) будем понимать изменение концентрации

прореагировавшего (не прореагировавшего) вещества в результате химической реакции в единичном объеме в единицу времени. Интенсивность внутреннего источника может быть определена из рассмотрения уравнения химической кинетики отверждения для моноблока полимерной матрицы (10–16).

Для однозначного определения концентраций вещества u_i находящегося в i -ой фазе, удовлетворяющего уравнению (23), необходимо учесть начальное и граничное условия. Начальная концентрация фаз в момент времени $t_0 = 0$ (химические реакции отверждения еще не начались) составит:

$$u_1 = 0, \quad u_2 = u. \quad (24)$$

Внешние границы S_B и S_H конструкций являются непроницаемыми для веществ, тогда граничные условия согласно закону Фика представим в форме:

$$\frac{\partial u_i}{\partial \bar{n}} = 0, \quad \bar{r} \in S_B \quad u \quad \bar{r} \in S_H. \quad (25)$$

Принимая во внимание, что отношение $\frac{u_1}{u}$ представляет собой относительную

степень полимеризации η_2 , $0 \leq \eta_2 \leq 1$, уравнения (23) и условия (24), (25) записываются в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_2}{\partial t} &= \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad}(\eta_2)) + \bar{f}, \quad \bar{r} \in S_B \vee S_H; \\ \frac{\partial \eta_2}{\partial t} &= 0, \quad t = 0, \quad \eta_2(\bar{r}, 0) = 0, \quad \bar{r} \in \Omega. \end{aligned} \quad (26)$$

Таким образом, уравнения (26) описывают кинетику пространственного отверждения ПМ в объеме материала изделия. Они, совместно с уравнениями теплопроводности (1) и (2), составляют искомую термохимическую модель отверждения ПКМ в составе изделия (конструкции).

В частном конкретном случае для реакции пространственной полимеризации (26) уравнения принимают следующий вид:

$$\frac{\partial \eta_2(t, \bar{r})}{\partial t} = \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad}(\eta_2(t, \bar{r}))) + k_0 \cdot \exp\left(-\frac{En_a}{K \cdot T(t, \bar{r})}\right)(1 - \eta_2(t, \bar{r})). \quad (27)$$

Полученные уравнения отличаются от ранее известных [18, 22, 31, 55] тем, что они описывают процесс протекающих реакций полимеризации в пространстве, занимаемом полимерной матрицей.

Для 4-го этапа постулируется возможность описания кинетики α -перехода формальной зависимостью такой же структуры, как и (10):

$$\frac{d\eta_4}{dt} = k_4 a_{T4} v_4(\eta_4) \quad (28)$$

Используя импульсивные функции и обозначив $\Delta U_0(\tau_i, \tau_{i+1}) = U_0(\tau_i) - U_0(\tau_{i+1})$, на базе приведенных выше зависимостей, кинетическое уравнение для всего ТП можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} &= \sum_{i=1,3,5} \frac{\mathcal{E}_i \eta_i}{KT^2} \frac{dT}{dt} \Delta U_0(\tau_i, \tau_{i+1}) + \\ &+ \sum_{i=2,4} k_{pi} \exp[-\mathcal{E}_i K^{-1} T^{-1}] f_i(\eta_i) \Delta U_0(\tau_i, \tau_{i+1}) \end{aligned} \quad (29)$$

Изменение энергий активации прямых и обратных реакций \mathcal{E}_i и тепловых эффектов реакции Q_i на протяжении всего технологического процесса иллюстрируется схемой, приведенной ниже на рис.1.

При неизменной на каждом из этапов температуре интегрирование уравнения (29) приводит к зависимости

$$\eta = \sum_{i=1,3,5} a_{Ti} \Delta U_0(\tau_i, \tau_{i+1}) + \sum_{i=2,4} k_{pi} a_{Ti} f_i(\eta_i) \Delta U_0(\tau_i, \tau_{i+1}). \quad (30)$$

Зависимости η_i для ПМ могут быть построены на базе экспериментальных данных, если за меру структурного состояния принять какую-либо ее физическую характеристику, например, вязкость (жесткость) или время релаксации, или массовую плотность [18,32,33].



Рис. 1

В каждом конкретном случае (для каждой марки связующего) должна быть определена вся совокупность кинетических и термодинамических параметров, необходимых для анализа температурных и конверсионных полей. Значения этих параметров получают с использованием экспериментальных данных. В первую очередь необходимо знать: тепловой эффект реакции полимеризации q , теплоемкость c , плотность ρ и коэффициент теплопроводности λ , как функции температуры и глубины превращения. Особенность состоит в том, что эти характеристики эволюционируют в конверсионном поле.

Качественная картина изменения теплофизических (q, c, ρ, α, v — коэффициент вязкости) и механических характеристик (E — модуль упругости, Π — предел прочности) ПМ на протяжении всего ТП представлена на рис.2.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на кинетических кривых фазовых переходов (рис.1) существуют области, когда изменение скорости сдвига в 2-3 раза вызывает

уменьшение скорости фазового перехода в пределах десятичного порядка [59]. Этот факт подтверждает ранее установленную теоретическим путем [27,28,42,49] зависимость энергии активации от степени напряженно-деформированного состояния ПМ. Недооценка этого явления и перенесение результатов изучения подобных процессов в статических условиях на реальный технологический процесс может привести к существенным погрешностям и даже к принципиальным ошибкам. Поэтому термохимическая модель (1, 2, 29), должна быть взаимосвязана с механической моделью. Такая связь может быть осуществлена введением коэффициента сдвига по НДС подобно коэффициенту температурного сдвига (4), то есть [49]

$$a_\sigma = \exp [\gamma \sigma i], \quad (31)$$

где σ_i — интенсивность напряжения; γ — эмпирический множитель.

Структурная модель. Для того, чтобы воспользоваться зависимостями механики сплошной среды, необходимо установить взаимосвязь между свойствами компонентов, образующих ПКМ, и перейти к осреднённым физико-механическим характеристикам композита в целом. Основываясь на экспериментальных данных [21,35,50,60], можно считать, что теплофизические и механические свойства АЭ на протяжении всего технологического цикла в диапазоне изменения параметров температурно-временного режи-

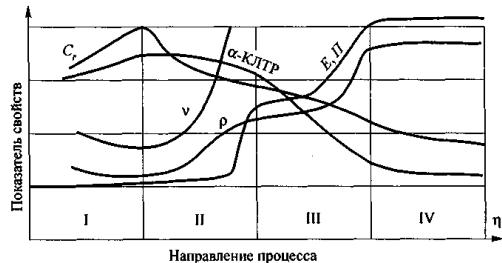


Рис. 2

ма (ТВР) не зависят от температуры и не оказывают влияния на кинетику отверждения ПМ. Поэтому для определения механических и теплофизических характеристик ПМ можно использовать предложенную в [27,28,42] аппроксимацию вида:

$$B(t, T) = B_h(t, T) + \sum_{i=1}^m [B_{i+1}(t, T) - B_i(t, T)] \Phi_m[\eta_m(t, T)], \quad (32)$$

где B_h - значение характеристики в начальный момент термообработки (t_h, T_h); B_i и B_{i+1} — характеристики в начальный и конечный моменты i -го технологического этапа, отвечающие границам структурных или агрегатных превращений. Так как $0 \leq \eta_m \leq 1$, то Φ_m можно представить в виде полинома $\Phi_m(\eta_m) = \sum_n b_{mn} \eta_m^n$, а в первом приближении

принять $n = 1$ и $b_{m1} = 1$.

Механическая взаимосвязь между ПМ и АЭ наступает только после гель-точки, то есть при достижении структурным параметром значений $\eta_2 \geq 0,3$. С этого момента происходит формирование межфазного слоя на границе раздела матрицы и армирующего материала, причем длительность процесса зависит от вязкости связующего, его молекулярной массы, физико-химических свойств, скорости его отверждения, размеров и структуры пор в волокне и, наконец, свойств аппрета. Его толщина и состав изменяются в процессе отверждения ПМ. Межфазный слой в конечном состоянии имеет и состав, и структуру, отличающиеся от состава и строения матрицы, поскольку помимо материала самой матрицы он включает в себя и некоторые продукты, входящие в состав армирующего наполнителя. Он неоднороден по составу, а его толщину точно определить нельзя, поскольку состав и структура граничного слоя изменяются плавно. Поэтому условно принимают за его толщину такую протяженность, на которой его состав и свойства изменяются по отношению к матрице и армирующему волокну в заданных пределах. Толщина межфазного слоя в конечном состоянии у различных материалов, как правило, колеблется в значительных пределах: от 0,01 до 5 мкм. Его роль в формировании конечных свойств ПКМ существенна, а потому изучению и управлению процессами формирования межфазного слоя следует уделять большое внимание [61]. Однако, при исследовании актуального силового поля в процессе технологического этапа, когда структура слоя еще не устойчива, его влиянием на свойства композиции можно пренебречь.

В этом случае целесообразно ПКМ представить квазигомогенной средой, свойства которой в трансверсальном направлении описываются моделью Максвелла, а в тангенциальной плоскости — моделью Фойхта [19].

Таким образом, кинетическое уравнение (29), описывающее эволюцию конверсионного поля, в совокупности с уравнениями теплопроводности (1) и (2), граничными и начальными условиями составляют связанную систему термокинетических уравнений, а с учетом (31) и связанную с уравнениями механики сплошного тела. Располагая в результате ее решения закономерностями, характеризующими пространственно-временное распределение температур и степени конверсии η (30) и зная зависимость механических свойств полимера от этих параметров (32), получаем возможность приступить к решению термовязкоупругой задачи для определения актуальных технологических напряжений и деформаций в изделии, возникающих в процессе изготовления.

3. Моделирование силового взаимодействия в конверсионно-тепловом поле

При формировании моделей, описывающих механические явления, сопутствующие ТП создания изделий из ПКМ, учитывалось, что на 1-м этапе КМ представляет пористую двухкомпонентную среду, где ПМ находится в вязкотекучем состоянии. Проницаемость среды, фильтрационные свойства матрицы характеризуются коэффициентами κ_i

(проницаемости) и κ_ϕ (фильтрации). В общем случае объем композитной заготовки $V(t)$ изменяется во времени (например, при изготовлении ее методом намотки). Нагрузка с интенсивностью p_0 на поверхности $\Omega(t)$ формируемой заготовки, создаваемая при прессовании или намотке очередных слоев описывается функцией [62]

$$f(t) = V^{-1}(t) \int_{\Omega(t)} p_0 d\Omega .$$

Для первого этапа при $\eta_2 < 0,3$ характерны фильтрация связующего полимера и уплотнение пакета, сопровождающееся изменением поля начальных технологических напряжений, вызванных давлением в пресс-форме или натяжением при намотке и т.п.

С учетом выше изложенного система уравнений механики включает:

— уравнение равновесия ПКМ

$$\psi_a \operatorname{div} \sigma_a + \psi_m(\eta) \operatorname{div} \sigma_m = \psi_m(\eta) f(t) \delta_0(t-t_0) , \quad (33)$$

— уравнение связи поля скоростей движения вязкотекучей (с вязкостью ν_m) ПМ в пористой среде (с коэффициентами κ_p и κ_ϕ) с полем давления p в ней:

$$\nu_p = -\kappa_\phi(\eta) \operatorname{grad} p = -\nu_m(\eta) \rho_m^{-1} \kappa_p \operatorname{grad} p ; \quad (34)$$

— уравнение неразрывности при движении вязкотекучей ПМ в деформируемой среде

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi_m \rho_m) - \operatorname{div} (\psi_m \nu_m \kappa_p \operatorname{grad} p) = 0 ; \quad (35)$$

— физические уравнения для ПМ и АЭ

$$\sigma_m = p I + F_m(D_m) ; \rho_m = \phi_m(p) ; \sigma_a = F_a(\epsilon) , \quad (36)$$

где индексы “*a*”, “*m*” относятся к АЭ и ПМ соответственно, ψ — объемное содержание компонента в ПКМ;

$\delta_0 = 0 \forall t \geq t_0 ; \delta_0 = 1 \forall t < t_0$; σ — напряжение; D_m — тензор скоростей деформации ПМ; I — единичный тензор; ϵ — тензор деформаций АЭ.

Система уравнений (33)-(36) дополняется соотношениями теории деформаций для твердой фазы (АЭ), вытекающими из механики твердого деформируемого тела и кинематическими — из теории сплошных сред.

Вязкотекущие свойства ПМ формируются в соответствии с той же закономерностью, что и распределение температуры по объему ПКМ. Последняя находится из термохимической модели (п.1).

Разработка основных соотношений механики для последующих технологических этапов, когда ПМ приобретает жесткость ($\eta_2 \geq 0,3$), возникает адгезионное взаимодействие компонентов и, следовательно, обеспечивается их совместное деформирование, потребовала учета неизотермического характера режимов и химико-физических процессов формирования структуры ПМ. На этих этапах уравнения равновесия и соотношения геометрии деформаций для ПМ и АЭ записываются известным образом, но для ПМ они дополняются уравнениями сохранения массы при усадочных деформациях, которые появляются при структурных превращениях и релаксационных переходах:

$$\rho^{-1} \frac{\partial \rho}{\partial t} + (1 - \theta_y)^{-1} \frac{\partial \theta_y}{\partial t} = 0 ,$$

где $\theta_y = \epsilon_{kk}$ — изменение объема, обусловленное усадкой ПМ.

Особую проблему составляет группа уравнений состояния для ПКМ в ходе технологической переработки последней.

Реологические свойства АЭ органической природы в подавляющем большинстве случаев могут быть представлены соотношениями термоупругости для цилиндрически ортотропного или изотропного тела. Реологические свойства таких АЭ должны учитываться на этапе эксплуатации, но в процессе технологической переработки, в силу от-

носительно невысокого уровня нагрузок, их проявлением допустимо пренебречь. Иначе обстоит дело с ПМ. В ходе ТП наиболее достоверной для ПМ представляется модель изотропной вязкоупругой термореологически сложной среды, свойства которой определяются структурными и агрегатными состояниями, причем в пределах одного состояния эти свойства неоднородны, нестационарны и нетермостабильны. Поэтому формализация физических зависимостей для ПМ является очень сложной задачей.

Авторами [27,28,41,42,49,63,64] постулируются гипотезы об аддитивности свойств компонентов в ПКМ и существовании полифакторновременных аналогий. Принятие их базируется на результатах экспериментов, которые показывают, что свойства ПМ в составе ПКМ и в однородной массе достаточно близки, а это дает основания предположить, что эффект физико-химического взаимодействия компонентов в процессе создания ПКМ не оказывает существенного влияния на свойства ПМ. То же можно сказать и о функциях, характеризующих смещение релаксационного спектра из-за влияния определяющих факторов. Известны эксперименты, подтверждающие существование температурно-напряженно-временной аналогии. Существование конверсионно-временной аналогии вытекает из подобия изохронных температурных и конверсионных поверхностей. В названных вариантах монофакторных временных аналогий рассматривается реологически простая зависимость скорости релаксационных процессов от отдельно действующих факторов β_i . В подобных случаях заменой реального

времени t на условное $(\xi(L^{(3)}) = \int_0^t a_\beta[\beta(t')]dt'$, где $a_\beta[\beta(t)]$ — функция временной редук-

ции по параметру β), удается перейти от параметрического семейства кривых ползучести к “единой” изопараметрической кривой $E_\epsilon(\xi)$, приведенной к фиксированному значению параметра $\beta = \beta_0$.

В изучаемом ТП наблюдается совместное действие совокупности определяющих факторов. Поэтому в общем случае в рассматриваемом классе задач условное время, в соответствии с гипотезой о полифакторновременной аналогии, должно вводиться по зависимости:

$$\xi(L^{(3)}) = \int_0^t \sum_i (a_{T,\eta,\sigma})_i \{T(t'), \eta(t'), \sigma(t')\}_i \Delta U_0(\tau'_i, \tau'_{i+1}) dt'.$$

Если принять гипотезу о некоррелированности названных выше факторов, то $a_{T,\eta,\sigma} = a_T \cdot a_\eta \cdot a_\sigma$. Тогда открывается возможность использовать для ПМ в качестве физических соотношений уравнения термовязкоупругости в инвариантной к перечисленным параметрам форме. Таким образом, центр тяжести трудностей в практическом решении задач о формировании и эволюции напряженно-деформированного состояния в конверсионном поле ПКМ в ходе ТП создания изделия переносится на определение функции временной редукции $a_{T,\eta,\sigma}$.

Физические уравнения замыкают систему фундаментальных соотношений, описывающих механические явления, сопутствующие ТП.

Характерной особенностью для массивных изделий и отдельных узлов является возможность одновременного существования зон, где ПМ находится в вязкотекучем, высокоэластическом и вязкоупругом состояниях.

При решении практических задач везде, где это допустимо, следует переходить к квазиоднородным и квазигомогенным моделям путем введения эффективных характеристик ПКМ [43–45]. Это равносильно пренебрежению напряжениями и деформациями на микро- и наноуровнях, но позволяет перейти к рассмотрению краевой задачи для сплошного анизотропного тела, что существенно сокращает объем вычислений при численных экспериментах. При наличии наноразмерных армирующих веществ эффек-

тивные характеристики должны определяться с учётом их аномального поведения [65,66].

Типичными технологическими дефектами макроструктуры конструкций из ПКМ являются трещины (расслоения) и искривление АЭ из-за потери ими устойчивости первоначальной формы [16-19,63].

Для их предотвращения необходимо, чтобы поверхности интенсивности технологических напряжений и деформаций на каждом из этапов ТП изготовления изделия, рассчитанные с учетом эффекта наследования, не пересекали поверхностей предельных состояний. Эти условия формализуются зависимостями [67]:

$$\sigma_{Mi}(t) < \Pi_{Mi}(t), \quad \varepsilon_{Mi}(t) < \varepsilon_i^*, \quad |\sigma_a(t)| < \Pi^*(t), \quad (37)$$

где σ_{Mi} , ε_{Mi} - интенсивности напряжений и деформаций в ПМ; Π_{Mi} и ε_{Mi}^* — их предельные значения; σ_a - сжимающие напряжения в АЭ; Π^* — их критические значения для АЭ в вязкотекучей или высокоэластичной ПМ[68].

Для особо ценных изделий с целью повышения гарантии сохранения бездефектной макроструктуры ПКМ на всех этапах технологической переработки рекомендуется ограничения (37) дополнить требованием, чтобы на всех стадиях ТП скорости расширения поверхностей предельных состояний оставались не меньше скоростей расширения поверхностей технологических напряжений и деформаций:

$$\frac{\partial \sigma_{Mi}}{\partial t} \leq \frac{\partial \Pi_M(t)}{\partial t}; \quad \frac{\partial \varepsilon_{Mi}}{\partial t} \leq \frac{\partial \varepsilon_i^*}{\partial t}; \quad \frac{\partial |\sigma_a|}{\partial t} \leq \frac{\partial \Pi^*}{\partial t}. \quad (38)$$

Чтобы использовать критериальные зависимости (37) и (38), необходимо располагать формализованными моделями предельных состояний. Трудно переоценить трудности проблемы создания таких моделей. Авторами [20] предложена модель предельных состояний, построенная по аналогии с моделью (32), то есть в (32) символ-функция B принимает смысл соответствующего предельного показателя. Тогда, располагая экспериментальными данными о прочности ПКМ в характерных точках структурных состояний[47] и видом функций, описывающих закономерности эволюции структурных превращений на соответствующих этапах ТП, получаем возможность прогнозирования кинетики предельных состояний, и, следовательно, практического использования совокупности критериев (37) и (38).

Для значений вязкоупругих и предельных показателей характерен разброс, поэтому должны рассматриваться доверительные интервалы сравниваемых величин при заданной достоверности. Наложение таких интервалов будет свидетельствовать об опасности образования дефектов в ПКМ на рассматриваемом технологическом этапе изготовления изделия.

Приведенная выше совокупность моделей, описывающих силовое взаимодействие в конверсионном поле (29), позволяет исследовать на единой методологической основе следующие группы прикладных задач:

- расчетного прогноза технологических напряжений и деформаций, формирующихся на всех стадиях ТП изготовления изделий из ПКМ (методами намотки, горячего прессования в замкнутых пресс-формах и других) с учетом термовязкоупругой предистории;

- расчетного прогноза значений предельных характеристик ПКМ на всех этапах ТП;

- расчетного прогноза условий образования и предотвращения дефектов макроструктуры ПКМ в виде расслоений (трещин) и искривления арматуры на каждом из этапов ТП переработки композита в изделия и во время эксплуатации в широком диапазоне температур, включая криогенные;

— обоснование способов управления параметрами ТП и предельными характеристиками материала при изготовлении конструкций, обеспечивающих бездефектную структуру ПКМ в изделии.

В [16–19,56,57,69] приведены решения типовых прикладных задач, полученных авторами и их учениками, достаточно полная библиография и анализ опубликованных работ. Показано, что ограничение рамками изолированного этапа (как правило, охлаждения) может в ряде случаев приводить к качественному отличию расчетных прогнозов от реально наблюдаемых явлений.

Из приведенных выше моделей путем последовательных упрощений (предельных переходов) могут быть получены совокупности моделей для всех типов композитных систем с отверждающейся матрицей и гомогенных материалов.

4. Задачи управления и оптимизации конструкторско-технологических проектов изготовления конструкций из композитных материалов

Общие подходы к решению задач управления и оптимизации конструкторско-технологических проектов изготовления конструкций и деталей из ПКМ изложены в [19,39,67,70], где приведена и библиография по рассматриваемой группе моделей. Отмечено, что управление параметрами ТП и оптимальное проектирование конструкторских проектов должно рассматриваться как результат функционирования двухуровневой организационно-технической системы, где приоритет окончательных решений отдается уровню, вырабатывающему конструкторские решения. На верхнем уровне преследуется цель максимального удовлетворения требований качества изделия в условиях эксплуатации путем оптимизации геометрии изделия и схемы армирования, исходя из условий гарантии стойкости к спецификационным внешним воздействиям при значениях минимальных массогабаритных, стоимостных и/или других показателей, определяемых целевой функцией (критериями эффективности). На нижнем – оптимизируется управление параметрами ТП изготовления, обеспечивающее реализацию заданных проектом конечных характеристик ПКМ в конструкции, отсутствие дефектов макро-структурного уровня и других показателей качества. На основе собственной базы критериев и ограничений обоснована стратегия организации взаимодействия конструкторского и технологического уровней.

Примером конструктивной оптимизации может служить модели, рассмотренные в [71–74], где на базе критериев минимальной массы и максимальной вместимости определяются рекомендации по выбору геометрии, рациональной системы подкрепляющего набора и механические характеристики ПКМ изделия. Модель позволяет учесть схему армирования материала.

Управление параметрами ТП создания конструкций и изделий из ПКМ имеет особенности. Во-первых, оно направлено на синтез конструкции требуемой несущей способности с заданными свойствами и необходимым качеством структуры ПКМ. Во-вторых, связано с прогнозированием будущих возмущающих воздействий на ТП и будущих состояний ПКМ; в третьих, - с оптимизацией будущих заданных и необходимых предельных состояний ПКМ.

Управление ТП бывает активное и пассивное. Под активным управлением понимается такое управление, когда на протяжении всего ТП предоставляется возможность целенаправленно изменять его параметры. При пассивном управлении параметры ТП назначаются продромно (гр. *-prodrōmos* – предтеча) на весь цикл синтеза конструкции из ПКМ. Сегодня из активных методов достаточно хорошо разработаны и широко применяются методы управления параметрами температурно-временного режима (ТВР) отверждения ПМ и температурой оснастки [8,70]. Они направлены на снижение уровня актуального поля технологических напряжений и создание заданного поля остаточных

технологических напряжений (ОТН). Из группы пассивных методов в практике нашли применение методы управления силовыми факторами и конструктивно-структурными параметрами ПКМ [19,67]. Эта группа способов управления направлена на повышение прочности твердеющей ПМ и на изготовление конструкций с заданной эксплуатационной прочностью путем принятия оптимальных конструктивных решений. К ним, прежде всего, следует отнести компенсационные способы [7,75] и способы трансверсального армирования коротковолокнистым наполнителем (КВН) [76-78]. Существо первых из них состоит во введении в процесс одноактного формования по толщине стенки изделия по заранее определенному закону специальных прослоек, компенсирующих в последующем усадочные деформации, возникающие в ПКМ на стадиях структурирования и стабилизации. Во втором случае управление осуществляется количеством и распределением в объеме ПКМ вводимым КВН по заранее определенным законам. Ниже дается оценка эффективности этих групп методов управления без рассмотрения технического аспекта их реализации.

Выбор целевой функции для моделей управления параметрами ТП изготовления конструкций из ПКМ, обеспечивающими заданный уровень качества материала в готовом изделии, несравненно более сложная задача. Это наглядно иллюстрируется на примере класса задач управления поля НДС изделия, формируемого в процессе его изготовления из ПКМ. Здесь можно выделить ряд наиболее общих подходов.

Первый из них энергетический. В качестве функции цели используется интегральный функционал, включающий энергию, расходуемую на формирование НДС в процессе технологической переработки. В самом общем случае целевая функция может быть записана как разность энергий, необходимой для разрушения ПКМ в каждый фиксированный момент времени и затрачиваемой на его деформирование в результате развития механических явлений, сопутствующих всем этапам ТП создания конструкции. Задача оптимизации в этом случае представляет собой поиск на множестве функций управления ТВР такой, которая при выполнении заданных ограничений доставляла бы максимум целевой функции. На базе рассмотренной структуры целевой функции могут быть получены функции цели при решении различных типов задач. Например, если ставится цель минимизировать поле ОТН, то в интегральном функционале следует оставить только вторую составляющую — выражение для энергии деформирования материала в процессе изготовления конструкции. В таком случае возникает необходимость отыскать на множестве функций управления ТВР такую функцию, которая доставляла бы минимальное значение функции цели.

Другую группу составляют задачи обеспечения предварительного напряженного состояния заданного уровня. Такому уровню может быть поставлено в соответствие конкретное значение энергии деформации рассматриваемого тела. Тогда функция цели представляется разностью энергии технологических деформаций и заданного уровня накопленной энергии. Задача оптимизации сводится к отысканию функции управления, доставляющей минимум целевой функции.

Третья группа охватывает задачи, в которых ставится условие, чтобы остаточное НДС не превзошло опасного уровня, при котором начинается разрушение материала. В этом случае рассматриваемая функция цели по существу переходит в категорию ограничений, а оптимизация может вестись по минимальному отклонению от режима, доставляющего наибольшие значения физико-механических характеристик, ответственных за несущую способность конструкции.

В качестве ограничений для функции управления силовым режимом должны приниматься условия сохранения прочности и неискривленности формы АЭ, условия обеспечения заданного рисунка армирования и др. Для функции управления ТВР — условие не превышения температурой максимального значения, при котором начинают

проявляться термоокислительные и деструкционные процессы. Нижней границей здесь может служить температура стеклования. Важным является введение ограничений исходя из влияния отклонений от ТВР, обеспечивающего максимальные конечные физико-механические показатели ПКМ.

Сложность математической формализации такой задачи очевидна — в первую очередь из-за трудностей в формировании функции цели. Сегодня мы еще не располагаем для этого достаточными знаниями. Следствием такого положения являются попытки постановки и исследования упрощенных частных задач.

Для второго подхода в формировании целевой функции характерна оптимизация не по конечному уровню НДС, возникающего в ходе изготовления конструкции, а по времени протекания технологического процесса, при котором достигается заданный эффект по управлению полем остаточных технологических напряжений. Такой подход по существу приводит к категории задач быстродействия.

Подавляющее большинство работ и до сегодняшнего дня посвящено анализу только режима охлаждения, исходя из допущения, что именно этот этап является ответственным за сохранение монолитности конструкции. Гипотеза о формировании фронта полимеризации на этапе структурирования и фронта α -перехода (стеклования) на этапе стабилизации, позволила установить существенную роль именно этапа полимеризации в образовании расслоений. На этапе же охлаждения происходит, прежде всего, раскрытие таких расслоений, хотя при этом могут образовываться и новые дефекты.

Поскольку в основу рассуждений положена гипотеза о неравномерности конверсионно-теплового поля $(\eta(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t))$ как основной причине возникновения и развития радиальных растягивающих напряжений, естественным результатом явилось стремление так организовать управление подводом тепла к системе, чтобы распределение его по толщине изделия оставалось равномерным в течение периода технологической переработки КМ. Но требовать строгого удовлетворения условий $\eta(\vec{r}), T(\vec{r}) \rightarrow \text{const}$ невозможно. Оно может быть реализовано лишь за неограниченно длительный период времени ($t \rightarrow \infty$). Требование же минимизации длительности ТВР противоречит условию минимизации неоднородности температурно-конверсионного поля. Противоречие устраняется путем перевода условий $\eta(\vec{r}), T(\vec{r}) \rightarrow \text{const}$ в ограничения. Для назначенных предельно допустимых значений параметров неоднородности в качестве целевой функции рассматривается время процесса термообработки. В качестве функций управления выступают зависимости, характеризующие закономерности подвода тепла к отвержденному изделию. На этом множестве функций находятся такие, которые доставляют минимум продолжительности процесса термообработки при выполнении заданных ограничений. К числу важных дополнительных ограничений относятся установление верхних границ температуры и глубины превращения. Первая определяется из условия недопущения возникновения и развития нежелательных побочных химических реакций. Вторая определяется уровнем глубины превращения η . Оптимальный температурный режим, создаваемый в термокамере, ищется методом последовательных приближений с использованием численного решения системы дифференциальных уравнений химической кинетики и теплопроводности.

Одной из причин, вызывающих возникновение радиальных растягивающих температурных напряжений в оболочках из ПКМ, является анизотропия их теплофизических свойств. Но так как расположение арматуры относится к управляемым факторам, то в принципе можно в качестве основных контролируемых параметров выбрать и показатели анизотропии теплофизических характеристик, например, КЛТР.

Располагая зависимостями, связывающими угол намотки по толщине $\phi(r)$ с величиной КЛТР, в итоге можно прийти к искомой закономерности. В более упрощенной постановке подобная задача решалась в [9,67].

Рассмотренный способ характерен оригинальностью замысла, но требует продолжения теоретических исследований и количественного анализа. В частности, представляет интерес оценка влияния неравномерности распределения температур по толщине конструкций. Кроме того, необходимо оценить влияние изменения угла намотки по толщине на несущую способность конструкции.

В задаче о нахождении закономерности управления температурным полем на стадии охлаждения в полученном путем отверждения полуфабрикате детали с целью обеспечения ненапряженного состояния в течение всего этапа охлаждения (исходное состояние также считается ненапряженным). Алгоритмы решения строятся на базе рассмотрения задачи оптимизации теплового режима. В качестве целевой функции используется функционал энергии термоупругой деформации. Например, для плоского напряженного состояния ортотропного цилиндра в фиксированной произвольный момент времени он в гауссовых координатах имеет следующий вид:

$$V = \pi \int_{R_B}^{R_H} (\sigma_r \varepsilon_r + \sigma_\phi \varepsilon_\phi) r dr.$$

На множество функций распределения температуры $T(r)$ и термоупругих напряжений $\sigma(r)$ ищутся такие, которые доставляют в каждый данный момент времени экстремальное значение приведенному выше функционалу. При этом распределение температуры $T(r)$ подчиняется уравнению нестационарной теплопроводности, а радиальные остаточные термоупругие напряжения – уравнению равновесия. Используя обобщенный закон Гука с учетом гипотезы Дюамеля-Неймана, целевую функцию можно выразить через $\sigma(r)$ и $T(r)$.

Для определения функции управления в виде закономерности распределения температур по толщине цилиндра, которая в каждый конкретный момент времени минимизирует упругую энергию, надо располагать математической моделью множества функций $T(r)$ управления полем температур и выразить $\sigma(r)$ через $T(r)$ путем решения исходного дифференциального уравнения равновесия. Решение такой задачи в общем виде весьма сложно. Однако, исходя из рассмотрения физического существа протекающего процесса, оказывается возможным построение приближенного выражения для функции $T(r)$. Завершающий этап термообработки, являющийся началом отсчета для охлаждения, с полным основанием может рассматриваться как стационарный, так как экспозиция на этой стадии обычно достаточно продолжительна. Решение для такого режима известно:

$$T_0(r) = T_{\text{пов\,н}} + (T_{\text{пов\,н}} - T_{\text{пов\,в}})(\ln R_B R_H^{-1})^{-1} \ln(r R_H^{-1}).$$

Здесь индексы означают: «пов» — поверхность, «н» и «в» — наружная и внутренняя.

Поскольку именно с такого распределения температур начинается стадия охлаждения, то первой частью решения при неоднородном охлаждении может быть принята приведенная выше зависимость. Её следует дополнить членами, учитывающими влияние нестационарности температурного поля.

Таким образом, определяется функция управления температурным режимом, доставляющая минимум целевой функции — энергии термоупругой деформации на этапе охлаждения, а следовательно, обеспечивающая минимальные значения остаточных напряжений. Очевидно, что в качестве ограничения должно выступать условие $(T_{\min})_d < T_0(r) < (T_{\max})_d$, чтобы начальное распределение температур $T_0(r)$ не выходило за рамки допустимых минимального $(T_{\min})_d$ и максимального $(T_{\max})_d$ значений. При этом

в качестве $(T_{\max})_d$ для полимеров может, например, приниматься значение температуры, при которой начинается деструкция.

Весьма перспективным видится путь управления конверсионным полем путём введения в матрицу наноразмерных веществ, которые в последствии при термообработке являются центрами полимеризации. Разумное их по реакционному объёму обеспечит равномерное конверсионное поле в нём. Например, как показано в [2], электронное строение углеродных кластеров фуллероидного типа позволяет рассматривать их как эффективные диссипаторы энергии возбуждения. Принимая во внимание их значительную термомеханическую прочность, естественно рассчитывать также на высокую эффективность таких наносистем, как центров управления надмолекулярной структурой полимерных связующих и центров кристаллизации неорганических композиционных материалов.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что оптимизация и управление параметрами технологического процесса при разработке конструктивно-технологического проекта являются наиболее актуальными и наименее разработанными проблемами. К сегодняшнему дню решены лишь отдельные разрозненные задачи.

5. Задачи моделирования посттехнологического поведения материала в конструкциях

Моделирование влияния остаточных технологических напряжений на напряженно-деформированное состояние конструкций из ПКМ. В конструкциях из ПКМ в процессе их изготовления неизбежно формируется поле остаточных технологических напряжений. В ряде случаев пренебрежение этим фактом при оценке несущей способности конструкций влечет за собой непрогнозируемое преждевременное разрушение. Вместе с тем грамотное управление полем ОТН в процессе изготовления конструкции позволяет снизить материалоемкость последней при сохранении прочих эксплуатационных показателей. Теоретические основы учета технологической преднапряженности на несущую способность конструкций были развиты в [79].

При моделировании влияния технологической преднапряженности на прочность конструкций из ПКМ рассматриваются два состояния упругого равновесия.

Первое состояние естественное, когда при отсутствии внешней нагрузки в конструкции сформировано поле остаточных технологических напряжений. При этом поле остаточных деформаций во внимание не принимается ($e_{ij}^0(x_k) \equiv 0$). Второе состояние актуальное (или основное), когда под воздействием вектора поверхностных сил \bar{q}_0 в конструкции формируется поле напряжений $\sigma_{ij}^*(x_k)$ и деформаций $e_{ij}^*(x_k)$. Оно характеризуется малыми по сравнению с единицей удлинениями и сдвигами при одинаковом порядке с квадратами углов поворота.

Исключив из уравнений второго состояния самоуравновешенное поле ОТН, после преобразований получим нелинейную систему уравнений, описывающих равновесие технологически напряженного элемента гауссовых координатах:

$$\nabla_j (\bar{\sigma}_{ij}^q + \bar{\sigma}_{ik}^* \varrho_{kjn} \omega_n^*) + \bar{F}_i^* - \bar{F}_i^0 = 0. \quad (39)$$

Поскольку в естественном состоянии конструкция считается недеформированной, то соотношения классической теории деформаций и граничные условия остаются справедливыми, сохраняя свой вид и для технологически напряженных конструкций. Имеется в виду, что всегда можно ввести вектор перемещений \bar{u}^* от естественного состояния (даже при $e_{ij}^0 \neq 0$) к актуальному, через который определяются компоненты тензора деформаций e_{ij} и углы поворота ω_n , удовлетворяющие уравнениям сплошности.

В уравнении (39) обозначено ∇_j — оператор ковариантной производной; $\bar{\sigma}_{ij}^0 = q\bar{\sigma}_{ij}/H_i$; $\tilde{\sigma}_{ij}^* = \bar{\sigma}_{ik}^*(\delta_{ki} + \varepsilon_{kji} \omega_n^*)$ — ковариантные компоненты тензоров технологических напряжений и актуальных обобщенных напряжений соответственно; $q = H_1 H_2 H_3 q_0$; H_i — параметры Ламе; $\bar{\sigma}_{ij}^q = \bar{\sigma}_{ij} - \bar{\sigma}_{ij}^0$ — ковариантные компоненты тензора напряжений, обусловленные воздействием внешней нагрузки; \bar{F}_i — ковариантные компоненты вектора объемных сил; δ_{ij} , ε_{ijn} — соответственно тензоры Кронекера и Леви-Чивиты; $i,j,n = 1,2,3$. Черта сверху означает, что соответствующая характеристика является ковариантным компонентом тензора.

Физические соотношения для линейно упругого ортотропного тела, оси упругой симметрии которого совпадают с координатами, с учетом технологической преднапряженности имеют вид

$$\sigma_{ij} = 2G_{ij}e_{ij} + \delta_{ij}(E_{ik}^*e_{kk} - 2G_{ij}e_{ij}) + \sigma_{ij}^0. \quad (40)$$

Здесь G_{ij} — модуль сдвига, E_{ij}^* — приведенный модуль упругости.

Анализ полученных уравнений показывает, что наличие ОТН вносит изменения только в уравнения равновесия и физические соотношения по сравнению с соответствующими уравнениями и соотношениями не преднапряженных конструкций. В частности, технологические напряжения входят в уравнения равновесия (39) с множителями, которые представляют углы поворотов и их производные. Эти углы соответствуют переходу конструкции из естественного в актуальное равновесное состояние. В физические соотношения ОТН входят в форме алгебраического слагаемого.

Из приведенной модели влияния ОТН на НДС конструкций, включающей системы уравнений (39,40), могут быть получены путем преобразований модели для конструкций конкретной конфигурации.

Моделирование влияния остаточных технологических напряжений на устойчивость конструкций из ПКМ. При моделировании устойчивости технологически преднапряженных конструкций рассматривается еще третье состояние — возмущенное, все характеристики которого (σ'_{ij} , u'_i , ω'_n) описываются нелинейными уравнениями и соотношениями механики. В рамках принятых выше гипотез уравнение статического равновесия для возмущенного состояния имеет вид [64,80,81]:

$$\nabla_j [\bar{\sigma}_{ik}^{\circledcirc}(\delta_{kj} + \varepsilon_{kji} \bar{\omega}_n^{\circledcirc})] + \bar{F}_i = 0; \bar{\sigma}_{ij}^{\circledcirc} = \bar{\sigma}_{ji}^{\circledcirc}. \quad (41)$$

При этом тензоры и векторы третьего состояния могут быть представлены в форме суммы первого, второго состояний и возмущений. Считая последние малыми величинами по сравнению с соответствующими величинами основного (второго) состояния, можно записать

$$\bar{\sigma}_{ij}^{\circledcirc} = \bar{\sigma}_{ij}^q + \bar{\sigma}_{ij}^0 + \bar{\sigma}_{ij}; \bar{u}_i^{\circledcirc} = \bar{u}_i^q + \bar{u}_i; \bar{\omega}_n^{\circledcirc} = \bar{\omega}_n^q + \bar{\omega}_n.$$

Кроме этого объемные силы в статических задачах можно считать независимыми от возмущений. Принимая во внимание изложенное выше и используя подход Эйлера, из уравнений (39) и (41) после линеаризации получена система однородных уравнений нейтрального равновесия:

$$\nabla_j \bar{\sigma}_{ij} + \nabla_j \bar{\sigma}_{im} \varepsilon_{mji} \bar{\omega}_n^q + \nabla_j (\bar{\sigma}_{ik}^q + \bar{\sigma}_{ik}^0) \varepsilon_{kjl} \bar{\omega}_l = 0. \quad (42)$$

При линеаризации исключены члены, представляющие произведение дополнительных напряжений на дополнительные углы поворота $\bar{\sigma}_{im} \varepsilon_{mji} \bar{\omega}_n$, в виду их малости по сравнению с основными напряжениями $\bar{\sigma}_{ij}^q + \bar{\sigma}_{ij}^0$.

Таким образом, исследование устойчивости технологически напряженных конструкций сводится к интегрированию системы дифференциальных уравнений в частных производных (42) при заданных граничных условиях. Граничные условия формируются путем их сравнения в докритическом основном и возмущенном состояниях с учетом технологических напряжений, действующих в этих сечениях. Анализ показывает, что учет ОТН приводит к изменению только уравнений нейтрального равновесия (42). В эти уравнения напряжения входят с множителями, равными углам поворотов и их производным. Эти суммарные углы характеризуют переход технологически напряженной конструкции из естественного (первого) в третье (устойчивое) состояние равновесия. Соотношения теории деформаций сохраняют традиционный вид, соответствующий теории устойчивости технологически не преднапряженных оболочек, что является следствием предположения о недеформированности конструкции в первом состоянии. Для решения системы используются общепринятые в теории устойчивости методы.

О влиянии расслоений на напряженно-деформированное состояние и устойчивость конструкций из ПКМ и его моделирование. В зависимости от характерного размера технологические дефекты в виде расслоений можно условно разделить на три категории: субмикроскопические, микроскопические и макроскопические. Наличие первых двух групп дефектов объясняет значительное различие между величинами теоретической и реальной прочности ПКМ. Обычно в расчетных схемах конструкций такого рода дефекты не учитываются, так как они не превосходят допустимых уровней по количеству и концентрации и находятся вне диапазона чувствительности измерительной аппаратуры. Несущая способность конструкций с такими дефектами оценивается по реальной (конструктивной) прочности.

Дефекты третьей категории носят локальный характер и выступают в роли концентраторов напряжений в конструкциях, существенно снижая их несущую способность. В связи с этим актуальными являются изучение поведения конструкций с расслоением под нагрузкой и разработка на этой научной основе методологии нормирования дефектов в конструкциях из ПКМ и условий эксплуатации последних.

Сегодня исследования в основном сосредоточены на изучении механизма подрастания расслоений в однородном поле напряжений [31,40,82]. При этом вводится предположение о том, что присутствие расслоения и его рост не оказывают влияния на поле напряжений вдали от его границы. Эта гипотеза принимается также при моделировании процессов накопления повреждений, при исследовании устойчивости и разрушения конструкций из ПКМ отслаиванием. Присутствие расслоения вносит возмущения в поле напряжений не только вблизи контура дефекта, но и в монолитной части конструкции, оказывая влияние на прочность и устойчивость конструкции в целом.

Существует два подхода [40,82] для построения моделей влияния расслоений на НДС и устойчивость конструкций из ПКМ:

— первый – численный, предполагает использование метода конечных элементов. Его достоинство связано с простотой реализации граничных условий на контуре расслоения; к недостаткам следует отнести сложность в подготовке исходной информации по топологии конструкции с дефектом, необходимость проверки сходимости решения на примере аналитического решения эталонных задач;

— второй – аналитический, основан на замене конструкции с расслоением эквивалентной квазимонолитной с переменной жесткостью и получением решения в квадратурах. Такой подход обеспечивает уравнениям традиционный вид соотношений механики твердого анизотропного тела, не приводит к повышению порядка дифференциальных уравнений и к снижению точности конечных результатов, а наличие аналитических выражений позволяет произвести наглядный анализ влияния конфигурации, глубины залегания, размеров и расположения расслоения на несущую способность.

При реализации второго подхода считается, что полость расслоения заполнена гипотетической средой, наделенной свойством невесомости, объемной несжимаемостью и абсолютной сдвиговой податливостью [69,83]. Основными параметрами расслоения, оказывающими существенное влияние на НДС и устойчивость конструкций, являются величина раскрытия и протяженность расслоения, его удаленность от опор и залегание по толщине конструкции. Именно эти параметры прежде всего подлежат нормированию при решении вопроса о допуске к эксплуатации конструкций из ПКМ с технологическими макрорасслоениями.

Научные основы нормирования качества и определения остаточного ресурса изделий включают решение задач о степени влияния типовых дефектов на общую и местную прочность и жесткость конструкций, об определении размеров расслоений при различных видах нагружения, о получении критериальных зависимостей, определяющих условия подрастания дефектов. Этому направлению посвящён ряд работ [40,64,68,82,83]. Полученные в них результаты дают качественную сходимость с экспериментом. Но, по существу, систематические исследования в этой области пока должным образом не развернуты.

6. Задачи по формированию поверхностей тел с низким внешним сопротивлением трения

В этом параграфе хотелось бы обратить внимание специалистов на нетривиальные поверхностные явления взаимодействия жидкой среды и твердого тела и на необходимость их детального изучения. Разобраться в этих явлениях можно лишь с атомарно-молекулярных позиций. В природе любая поверхность имеет микроскопическое устройство, и ее макроповедение формируется на микроуровне. Стало быть, по настоящему познать явления взаимодействия среды и тела можно, лишь изучая строение поверхности на микро- или наноуровне [1], с учетом молекулярных движений. Объектом исследований должны стать композитные системы армированные нанообразованиями, под которыми понимают дискретную среду, состоящую из отдельных атомов [84] или наноразмерных жестких частиц [85]. Это, прежде всего фуллерены, углеродные нанотрубки, частицы технического углерода или окиси кремния с диаметром (50 – 1) Å, то есть размеры которых соизмеримы с межатомным и межмолекулярным расстояниями. Подобное свойство наночастиц ставит под сомнение правомерность применения для исследования нанокомпозитов фундаментальных закономерностей механики деформируемого тела, базирующиеся на гипотезе о сплошности среды (континуальности). Это обстоятельство вызвало «кризис» и некоторую растерянность в умах механиков. Большинство исследователей пошли по пути спасения гипотезы «сплошности» (принципа континуальности) наделяя нанообразования привычными механическими свойствами: плотностью, модулем упругости 1-го и 2-го родов, коэффициентом Пуассона и т.п., с последующим осреднением для композита в целом по правилу смесей. При этом два фундаментальных вопроса остаются вне поля обсуждения (по умолчанию не замечаются) [86]:

Первый. Экспериментально установленные чрезвычайно высокие прочность и жесткость нанокомпозита при незначительном объемном содержании нанообразований с позиций классической механики не могут быть объяснены. Они определяются силовым взаимодействием между наночастицами и матрицей на границе раздела. В решении этого вопроса наметилось два пути: первый — методами механики разрушения определение коэффициента интенсивности напряжений на границе контакта наночастицы и частицы матрицы [87,88]; второй — методами молекулярной физики определение сил, противодействующих разрыву между частицами нанонаполнителя и полимерной матрицей с последующим переходом от дискретной к континуальной модели [89,90].

Второй. Принцип гомогенизации, осреднения механических свойств гетерогенного материала, базируется на зависимости интегральных свойств последнего от концентрации компонентов в смеси и их механических свойств, получаемые на его основе модели наследуют полное отсутствие чувствительности классической механики композитных материалов [86] к изменению характерного размера внутренней структуры композитной системы.

Учет этой принципиальной особенности обычно пытаются выполнить путем введения феноменологических соотношений, отображающих наблюдаемое поведение материала через набор подгоночных параметров [91,92], либо путем разработки различных структурных моделей [85,93], хорошо зарекомендовавших себя в решении задач технологической механике композитов [39,94].

Очевидно, что развитие нанотехнологий и наноматериалов невозможно без привлечения аппарата механики к их исследованию. Методологическое рассмотрение механики нанокомпозитов дано в работах [1,4,84]. Одним из перспективных путей дальнейшего развития теории разрушения нанокомпозитов может явиться использование фундаментальных результатов, полученных в [95].

С помощью лабораторных экспериментов было установлено, что коэффициент сопротивления трения снижается при незначительных добавках в поверхность тела фуллереносодержащих материалов [96,97], обладающих свойствами гидрофобности.

Объяснение этих макроскопических явлений следует искать на микроуровне в особенностях коллективных явлений в неидеальном приповерхностном слое. Последовательное объяснение этих критических явлений на микроскопическом уровне описания процессов в приповерхностной области позволит достичь более высокой ступени в познании свойств поверхности.

Сегодня отсутствуют такие модели, они лишь создаются. При этом используется несколько теоретических конструкций [98].

Одна из них носит название молекулярной динамики и основана на прямом расчете механического движения большого числа взаимодействующих между собой частиц [99]. В основе математических моделей метода молекулярной динамики лежат системы обыкновенных дифференциальных уравнений, выписанных на основе законов Ньютона. Решение задачи Коши, описывающее эволюцию состояния системы большого числа взаимодействующих частиц, специальным образом обрабатывается для получения термодинамических характеристик состояния системы.

Другой подход основан на физической модели решеточного тела и теории переходного состояния [100]. Для решения физико-химических задач с помощью этого подхода привлекаются либо метод статистических испытаний (метод Монте-Карло), либо кластерные приближения. Секрет снижения сопротивления трения поверхностей твердых тел, содержащих гидрофобные добавки (ГФБ) заключен в микроскопическом характере взаимодействия молекул жидкой среды с атомами поверхности и атомов ГФБ добавок с атомами основного гидрофильного (ГФЛ) материала тела. Приповерхностная область в системе жидкость – твердое тело является системой большого числа в той или иной степени подвижных и взаимодействующих частиц. Система этих частиц находится на особом положении по отношению к частицам из объема жидкой или твердой фазы. На поверхности твердого тела атомы материала имеют нескомпенсированные связи из-за отсутствия соседних атомов в одном из направлений. Число разорванных связей определяет свободную энергию поверхности и ее реакционную способность. Для использования уникальных ее свойств в новых технологиях производства материалов (покрытий) с заданными физико-химическими и механическими свойствами необходимы совместные и скоординированные усилия представителей различных

специальностей: физиков, химиков, механиков, технологов, материаловедов и специалистов по математическому моделированию.

Атомы фуллеренов, обладая высокой реакционной способностью, на поверхности имеют большое число не скомпенсированных связей. Перед молекулами ГФБ группы возникает дилемма выбора: - отобрать связи либо у молекул воды, либо у молекул ГФЛ группы. Первый путь энергетически менее выгоден, поэтому молекулы ГФБ группы стремятся заполнить пространство, располагая вокруг себя молекулы ГФЛ группы. Между молекулами ГФБ и ГФЛ групп существуют сильные взаимодействия, не разрушающие узлы сшивки полимера (например, существует сильное притяжение между ароматическими молекулами бензола C_6H_6 и фенольными группами C_6H_5 полимера). Химически сшитые полимеры, между которыми существуют ковалентные связи, гораздо сильнее физически сшитых молекул ГФБ – вода и вода – ГФЛ.

Молекулы ГФБ группы, лежащие на поверхности, имеют нескомпенсированные (свободные) связи из-за отсутствия соседних атомов в одном из направлений. Эти связи в силу одноименной поляризации со связями молекул жидкости предпочитают соединяться с такими же связями противоположной поляризации молекул ГФЛ группы. Этим самым из-за большей энергетической ямы отнимают возможность свободных связей молекул жидкости объединяться со связями молекул ГФЛ группы. Например, одна поверхностная молекула C_{60} может иметь в среднем до 30 свободных активных связей. В этом случае зона гидрофобности расширяется, т.е. способностью не присоединять к себе молекулы воды будет обладать большее число молекул, чем только молекулы ГФБ группы. Обозначая через n число не скомпенсированных связей молекулы ГФБ группы и через l длину этих связей, найдем площадь, как бы присоединенной поверхности, обладающей свойствами гидрофобности (приходящуюся на одну молекулу):

$$s_{np} = nrl, \quad r \text{ – радиус молекулы ГФЛ группы;}$$

$$l = 1,34\text{ \AA} \text{ – длина ковалентной связи } C = C.$$

Эти связи, в силу гидрофобности, не могут соединиться с молекулами жидкой фазы. Поэтому они замыкаются на свободные связи атомов основного материала поверхности, тем самым увеличивая площадь поверхности S_{Φ} с ГФБ свойствами.

$$S_{\text{ГФБ}} = S_{\Phi} + nS_{\text{п}}; \quad S_{\text{п}} = rl,$$

где $l = 2,0 \text{ \AA}$ — длина связи ван-дер-ваальсового взаимодействия (атома фуллерено-содержащего материала (или атома ГФБ материала));

n — число нескомпенсированных связей атома ГФБ материала на поверхности;

r — ширина зоны атомов материала, прилегающих к атому ГФБ материала.

Объем поверхностного слоя в молекулу толщиной равен

$$V_m = 2SR, \quad S \text{ – площадь внешней поверхности тела.}$$

Объем занимаемый молекулами ГФБ группы в этом слое

$$V_{\text{ГФБ}} = k_v V_m = 2k_v SR = N \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Из этого выражения найдем число молекул ГФБ группы в поверхностном слое

$$N = \frac{3k_v S}{2\pi R^2} = \psi k_v \frac{S}{\pi R^2}.$$

Умножая на число молекул в первом приповерхностном слое в молекулу толщиной, получим

$$S_{\text{np}} = Ns_{\text{np}} = Nnrl = k_v \psi \frac{nrl}{\pi R^2} S,$$

где ψ — коэффициент упаковки молекул ГФБ группы;

R — радиус молекулы ГФБ группы;

$k_v = V_{\text{гфб}}/V$ — коэффициент объемного содержания ГФБ групп в покрытии.

Общая площадь поверхности, обладающая свойствами гидрофобности, составит

$$S_{\text{гфб}} = S_{\phi} + S_{\text{пр}} = k_v \psi \left(1 + \frac{nrl}{\pi R^2} \right) S. \quad (43)$$

Введем коэффициент поверхностной гидрофобности

$$k_{\phi} = \frac{S_{\text{гфб}}}{S} = k_v \psi \left(1 + \frac{nrl}{\pi R^2} \right) = \bar{s}. \quad (44)$$

Молекулы жидкой среды и твердого тела на границе раздела, в отличие от молекул «объема», оказываются несбалансированными. Они ищут взаимодействия друг с другом. Энергетические ямы молекул в «объеме» в состоянии равновесия имеют более глубокий уровень, а их расстояния между собой существенно меньше, чем у молекул на границе среды и тела. Это говорит о том, что энергия активации (необходимая для разрыва связи тело — жидкость) молекул на границе раздела фаз определяется свойствами связи между ними при вступлении во взаимодействие. Если поверхность тела «рыхлая», молекулы жидкой фазы проникают не только на атомный слой, но и на два и на три. В этом случае энергия активации может быть больше значений энергии активации молекул твердой или жидкой фаз. Разорвать их или осуществить сдвиг молекул жидкой фазы относительно молекул твердой фазы невозможно до определенного предела (требует очень больших усилий). Касательная скорость их равна нулю. Говорят, что жидккая фаза прилипает к поверхности тела. Коэффициент внешнего трения равен бесконечности $\beta \rightarrow \infty$ и $v_{\tau} = 0, \tau \neq 0$ — конечная величина.

Если поверхность тела обладает свойством гидрофобности, тогда силы межмолекулярного отталкивания превышают силы притяжения. Свободные связи поверхностных молекул как жидкой, так и твердой фаз замыкаются на себе подобные молекулы, создавая силы поверхностного натяжения $\sigma_{\text{тж}}$. За счет этого энергия активации молекул на границе фаз жидкость — твердое тело имеет существенно меньшее значение, чем энергия активации родных молекул. Разрушить эти связи не составляет труда. Энергия активации в этом случае определяется по зависимости $\Delta\mathcal{E} = e^{-\bar{s}(1-\bar{s})} S \sigma_{\text{тж}} \cos \gamma$. Поскольку жидкость движется как система параллельных плоскостей, причем скорость всюду имеет одно и то же направление и по величине пропорциональна расстоянию от неподвижной поверхности тела. Каждый слой жидкости действует при этом на ближайший соседний слой с тангенциальной силой, противодействующей относительному движению слоев [101]

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy}.$$

Здесь μ — коэффициент внутреннего трения (вязкости).

Для границы жидкости и твердого тела сегодня кажется вероятным, что жидкость не совершает движения по отношению к этому телу. Противоположное мнение [102] приводит к тому, что при скольжении двух жидких частиц одна по другой получалось бы значительно большим сопротивление, чем при скольжении жидкости вдоль твердого тела. Такое явление возможно лишь в том случае, когда термодинамическая энергия когезии жидкости больше термодинамической энергии адгезии жидкости к поверхности твердого тела. $W_{\text{k}} \geq W_{\text{ад}}$

Термодинамическая работа адгезии определяется уравнением Дюпоре-Юнга [99]

$$W_{\text{ад}} = \gamma_1 (1 + \cos \theta),$$

где γ_1 — поверхностное натяжение жидкости, θ — краевой угол смачивания.

В пределе при полном смачивании $\theta = 0$ энергия адгезии жидкости составит

$$W_{\text{ад}} = 2\gamma_1.$$

В этом случае наиболее естественно предположить, что скольжение вызывает тангенциальную силу, которая пропорциональна скорости, то есть

$$\tau = \beta v,$$

где β — коэффициент внешнего трения (скольжения).

Если принять допущение о возможности движения тонкой жидкой пленки, находящейся в контакте с поверхностью твердого тела, то условие на границе может быть записано в виде:

$$\tau_{\text{ж}} = \mu \frac{dv}{dy} = -\tau_{\text{ср}} = -\beta v, \text{ при } y = 0.$$

В современной гидромеханике на поверхности твердого тела ($y = 0$) принимается $v = 0$ и, следовательно, $\beta = \infty$. Для поверхностей гомогенной структуры не зависимо от свойств материала (гидрофобности или гидрофильности), такое предположение подтверждено практикой. Иначе дело обстоит для композитных поверхностей гетерогенной структуры, имеющих градиент удельной поверхностной энергии (или сил поверхностного натяжения) за счет содержания в себе гидрофобных и гидрофильных групп.

На поверхности имеем уравнение $\frac{dv}{v} = -\frac{\beta}{\mu} dy$, решением которого является вы-

ражение $v = v_0 \exp\left(-\frac{\beta}{\mu} y\right)$, v_0 — скорость скольжения частиц жидкости по композитной поверхности.

Проскальзывание возможно реализовать в том случае, когда значение поверхностной энергии жидкости будет больше значения поверхностной энергии твердого тела. Главная цель состоит в том, чтобы снизить значение поверхностной энергии твердого тела ниже когезионной прочности жидкости.

Если кинетическая энергия потока, определяемая как $K = mv^2/2$, больше термодинамической работы адгезии $W_{\text{ад}}$, то при наличии градиента поверхностной энергии должно происходить проскальзывание жидкости по поверхности твердого тела.

Критическая скорость, при которой начинается проскальзывание жидкости, может быть определена из сопоставления энергий

$$v_0 \geq \left(\frac{4\gamma_1 S}{m} \right)^{1/2}.$$

Силы поверхностного натяжения следует рассматривать как уравновешивающие по отношению к силам межмолекулярного взаимодействия из-за отсутствия контакта с родственными молекулами на поверхности. Иными словами, сила поверхностного натяжения — сила межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул тела с молекулами воздуха.

Коэффициент вязкости в пограничной зоне связан с энергией активации взаимодействия молекул в соответствии с законом Арениуса, вытекающим из общих законов термодинамики равновесных процессов. Следуя, подобно [103], можно получить

$$\mu_{\text{п}} = C(s, T) \exp\left(\frac{\mathcal{E}}{KT} \left(1 - \exp\left(\frac{\mathcal{E}}{KT}\right)\right)^2\right) \cong C(s, T) \exp\left(\frac{\mathcal{E}_a + \Delta\mathcal{E}}{KT}\right). \quad (45)$$

Здесь \mathcal{E}_a — энергия активации, характеризующая внутренние связи молекул воды; $\Delta\mathcal{E}$ — изменение энергии активации молекул воды, обусловленное присутствием поверхности стенки тела. Значение $\Delta\mathcal{E}$ зависит от свойств и структуры материала поверх-

ности стенки тела, ее температуры и состояния. Из рассмотрения взаимодействия частиц воды с поверхностью тела можно установить

$$\Delta\mathcal{E} = e^{-\bar{s}(1-\bar{s})} S_m \sigma_n; \quad \sigma_n = \sigma_t + \sigma_{\text{ж}} \cos \gamma, \quad (46)$$

где \bar{s} — относительная площадь поверхности стенки с гидрофобными свойствами, определяемая по формуле (44), то есть $\bar{s} = k_{\phi} = S_{\text{гфб}}/S$; S_m — площадь, приходящаяся на один моль частицы поверхности;

$\sigma_t, \sigma_{\text{ж}}$ — силы поверхностного натяжения тела-воздуха и среды-воздуха соответственно;

γ — угол смачивания поверхности тела.

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_t + \sigma_{\text{ж}} \cos \gamma = \sigma_t \left(1 + \frac{\sigma_{\text{ж}}}{\sigma_t} \cos \gamma \right). \quad (47)$$

Здесь и ниже $\sigma_{\text{тж}}$ обозначает силу поверхностного натяжения тела-жидкости. Для гидрофильных поверхностей $\sigma_{\text{ж}} < \sigma_t$ и $0 < \gamma \leq \pi/2$ имеем $\sigma_{\text{лж}} \geq \sigma_t$ или $\sigma_{\text{лж}}/\sigma_t \geq 1$, то есть происходит прилипание потока жидкости к поверхности твердого тела. Для гидрофобных поверхностей $\sigma_{\text{ж}} > \sigma_t$ и $\pi/2 < \gamma \leq \pi$, следовательно $\sigma_{\text{бж}} < \sigma_t$ или $\sigma_{\text{бж}}/\sigma_t < 0$, то есть смачивание поверхности потоком жидкости не происходит. Здесь и далее $\sigma_{\text{лж}}$ — сила натяжения взаимодействия жидкости с гидрофильной поверхностью; $\sigma_{\text{бж}}$ — сила натяжения взаимодействия жидкости с гидрофобной поверхностью. На границе соприкосновения гидрофильных и гидрофильных групп на поверхности силы натяжения поверхность — жидкость имеют одинаковое направление в сторону гидрофильной группы. Капля жидкости в этой области сместится в сторону гидрофильной зоны, а в потоке в зоне гидрофобных групп произойдет проскальзывание жидкости. Иначе говоря, жидкость в зоне гидрофобных групп ведет себя как капельная. Перенос жидкости по поверхности осуществляется по вакансационному механизму.

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{лб}} &= \sigma_{\text{лж}} - \sigma_{\text{бж}} = \sigma_{\text{лт}} \left(1 + \frac{\sigma_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{лт}}} \cos \gamma_{\text{лж}} \right) - \sigma_{\text{бт}} \left(1 + \frac{\sigma_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{бт}}} \cos \gamma_{\text{бж}} \right) = \\ &= (\sigma_{\text{лт}} - \sigma_{\text{бт}}) + \sigma_{\text{ж}} (\cos \gamma_{\text{лж}} - \cos \gamma_{\text{бж}}) = \\ &= \Delta\sigma_{\text{лб}} + \sigma_{\text{ж}} (\cos \gamma_{\text{лж}} + \cos \alpha_{\text{бж}}), \quad \alpha_{\text{бж}} = \pi - \gamma_{\text{бж}} \end{aligned} \quad (48)$$

Из приведенного анализа следует, что для участков поверхности с ГФЛ свойствами $\Delta\mathcal{E} > 0$ и согласно (45) $\mu_{\text{пл}} > \mu_{\text{в}}$, а для участков поверхности с ГФБ свойствами $\Delta\mathcal{E} < 0$ и согласно (45) $\mu_{\text{пб}} < \mu_{\text{в}}$. Следовательно для гидрофильных участков поверхности турбулизация пограничного слоя начинается при меньших числах Рейнольдса

$Re_{\text{л}} = \frac{vL}{\mu_{\text{пл}}} < Re = \frac{vL}{\mu_{\text{в}}}$, а для гидрофобных участков поверхности турбулизация погра-

ничного слоя начинается при больших числах Рейнольдса $Re_{\phi\delta} = \frac{vL}{\mu_{\text{пб}}} > Re = \frac{vL}{\mu_{\text{в}}}$ при

тех же скоростях потока. Обобщая изложенное, получим $Re_{\text{п}} = Re \frac{\mu_{\text{в}}}{\mu_{\text{пл}}}$.

Для ГФЛ участков $\sigma_t > \sigma_{\text{ж}}, 0 \leq \gamma \leq \pi/2$ и $\cos \gamma \geq 0$ тогда $\sigma_n > 0$ и $\Delta\mathcal{E}_{\text{a}} > 0$. Для ГФБ участков $\sigma_t < \sigma_{\text{ж}}, \pi/2 < \gamma \leq \pi$ и $\cos \gamma \leq 0$ тогда $\sigma_n < 0$ и $\Delta\mathcal{E}_{\text{a}} < 0$.

Коэффициент сопротивления трения за счет изменения вязкости среды у стенки поверхности найдем из формулы проф. Федяевского К.К. [104,105]:

$$C_f^* = C_f \left(\frac{\rho_*}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{1-m}} \left(\frac{v_0}{v_*} \right)^{\frac{m}{1-m}}, \quad m = -\frac{2n}{n+1}, \quad (49)$$

где n – показатель в степенной формуле распределения скорости. При обтекании пластины единичной ширины $n = 1/7$, тогда $m = -1/4$.

При $\rho = \text{const}$ имеем

$$C_f = C_{f_0} \left(\frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_0} \right)^{\frac{2n}{3n+1}}, \quad (50)$$

Подставляя в (50) зависимость (45), с учетом (46) найдем

$$\frac{C_{f_{\phi\bar{b}}}}{C_{f_{\phi\bar{l}}}} = \left(\frac{\mu_{\phi\bar{b}}}{\mu_{\phi\bar{l}}} \right)^{\frac{2n}{3n+1}} = \left(\frac{\exp \left(\frac{\mathcal{E}_a + \mathcal{E}_{\phi\bar{b}}}{KT} \right)}{\exp \left(\frac{\mathcal{E}_a + \mathcal{E}_{\phi\bar{l}}}{KT} \right)} \right)^{\frac{2n}{3n+1}} = \exp \left(\frac{2n}{3n+1} \frac{\mathcal{E}_{\phi\bar{b}} + \mathcal{E}_{\phi\bar{l}}}{KT} \right) \quad (51)$$

При $n = 0,5$ и $\mu_{\phi\bar{b}}/\mu_{\phi\bar{l}} = 0,57$ снижение коэффициента трения достигается на 20%, а при $n = 1/7$ и $\mu_{\phi\bar{b}}/\mu_{\phi\bar{l}} = 0,57$ снижение коэффициента трения достигается всего лишь на 11,4%, то есть $C_{f_{\phi\bar{b}}} = 0,894 C_{f_{\phi\bar{l}}}$.

$$\frac{\mu_{\phi\bar{b}}}{\mu_{\phi\bar{l}}} = \exp \left(\frac{\Delta \mathcal{E}_{\phi\bar{b}} - \Delta \mathcal{E}_{\phi\bar{l}}}{KT} \right) = 0,57, \quad \frac{\Delta \mathcal{E}_{\phi\bar{b}} - \Delta \mathcal{E}_{\phi\bar{l}}}{KT} = -0,56,$$

$$\Delta \mathcal{E}_{\phi\bar{b}} - \Delta \mathcal{E}_{\phi\bar{l}} = -0,562 KT = -227,24 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$$

Теоретические результаты качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными при обтекании водой пластины, покрытой полимерным красителем с фуллереносодержащими добавками. При (1,0 – 1,5)% содержании гидрофобных добавок достигнуто (15 – 20)% снижение значения коэффициента трения.

7. Заключение и выводы

Выполнен анализ современного состояния фундаментальных и прикладных исследований в области построения полной системы уравнений, описывающих связанные химико-физические, теплофизические и механические явления, сопутствующие технологическим процессам синхронного создания композитных материалов с полимерной (или другой отверждающейся) матрицей и изделий машиностроения (конструкций) из них. Приведены решения ряда типовых прикладных задач:

- управления и оптимизации конструкторско-технологических проектов синхронного создания композитных материалов и конструкций из них;
- моделирования посттехнологического поведения композитного материала в конструкциях (изделиях машиностроения);
- формирования композитных поверхностей тел с низким внешним сопротивлением трения.

Из содержания статьи становится также очевидной актуальность подготовки специалистов, обладающих достаточно глубокими фундаментальными естественнонаучными и политехническими знаниями практически для всех отраслей промышленности, где может оказаться эффективным применение композитных материалов и соответственных научноемких высокоеффективных технологий.

Резюмируя вышеизложенное следует отметить, что вопросы создания современных, в частности полимерных композиционных материалов и конструкций из них, за-

дачи математического моделирования и управления технологическими процессами, моделирование механических явлений, сопутствующих процессам отверждения полимерных матриц, концепции бездефектных технологий переработки композиционных материалов в изделия, задачи конструктивно-технологической оптимизации, а также компенсационных методов обеспечения монолитности в оболочках из композитов, конструирование материалов с заданными служебными и эксплуатационными свойствами на базе нанотехнологий и многие другие требуют разработки и применения новых подходов к моделированию связанных процессов и наличия высокого математического и политехнического уровня знаний у исследователей.

Литература

- [1] А.Н. Гузь, Я.Я. Рушницкий // *Прикладная механика* **39** № 11(2003) 36.
- [2] А.Н. Пономарев // *Труды ТПКММ* (Москва, Россия, 2003) 508
- [3] Е.А. Иванова, Н.Ф. Морозов, Б.Н. Семенов, А.Л. Фирсова // *Механика твердого тела* **4** (2005) 75.
- [4] А.И. Бейль, Г.Г. Портнов, И.В. Санина, В.А. Якушин // *Механика композитных материалов* **6** (1980) 1069.
- [5] Н.Т. Hahn, N.J. Pagano // *J. Composite Materials* **9** (1975) 91.
- [6] Н.Т. Hahn // *J. Composite Materials*. **10** (1976) 226.
- [7] В.Т. Томашевский, В.Н. Наумов, В.Н. Шалыгин // Сб. *Полимерные материалы в машиностроении* (Пермь, 1977) 10.
- [8] Ю.А. Афанасьев // *Механика композитных материалов* **5** (1981) 855.
- [9] А.И. Бейль, Г.Г. Портнов, И.В. Санина, В.А. Якушин // *Механика композитных материалов* **6** (1980) 1069.
- [10] Ю.М. Тарнопольский, Г.Г. Портнов, А.Н. Бейль // *Изв. АН Латв. ССР* **12** (1980) 80.
- [11] L.N. Hjellming, J.S. Walker // *J. Composite Materials* **23** (1989) 1048.
- [12] A.S. Loos, G.S. Springer // *J. Composite Material* **17** (1983) 135.
- [13] J.M. Tang, W.I. Lee, G.S. Springer // *J. Composite Materials*. **21** (1987) 421.
- [14] В.Т. Томашевский, А.К. Сборовский, В.Н. Шалыгин, В.П. Асташкин *Свойства и технология металлокомпозитов* (ЦНИИ «Румб», Ленинград, 1979).
- [15] В.Т. Томашевский // *Механика композитных материалов* **3** (1982) 486.
- [16] В.Т. Томашевский // Сб. *Актуальные проблемы авиационной науки и техники* (Машиностроение, Москва, 1984) 205.
- [17] А.Н. Гузь, В.Т. Томашевский, Н.А. Шульга, В.С. Яковлев *Технологические напряжения и деформации в композитных материалах* (Выща школа, Киев, 1988).
- [18] Механика композитов: В 12 т. // Под общ.ред.Гузя А.Н. –т.6. «*Технологические напряжения и деформации в материалах*» под ред. Томашевского В.Т., Шульги Н.А. (ПТОО «А.С.К.», Киев, 1997).
- [19] И.Ф. Образцов, В.Т. Томашевский, В.Н. Шалыгин, В.С. Яковлев *Научные основы и методы управления технологическими процессами переработки полимерных композитных материалов в изделия машиностроения* (ИПП "Правда Севера", Архангельск, 2002).
- [20] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Вестник СПб отделения РАЕН* **3** (1999) 160.
- [21] E.P. Calius, S.Y. Lee, G.S. Springer // *J. Composite Materials* **24** (1990) 1299.
- [22] S.Y. Lee, G.S. Springer // *J. Composite Materials* **24** (1990) 1270.
- [23] S.Y. Lee, G.S. Springer // *J. Composite Materials* **24** (1990) 1344.

- [24] Х.А. Арутюнян, С.П. Давтян, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян // *Докл. АН СССР* 233, 3 (1975) 657.
- [25] В.В. Москвитин *Сопротивление вязкоупругих материалов* (Наука, Москва, 1972).
- [26] В.Т. Томашевский, В.Н. Шалыгин, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* 5 (1980) 895.
- [27] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* 5 (1991) 909.
- [28] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Судостроительная промышленность* 17 (1991) 6.
- [29] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Прикладная механика* 20, 11 (1984) 3.
- [30] Р.А. Турусов, С.П. Давтян, К.Г. Шкадинский // *Докл. АН СССР* 247, 1 (1979) 97.
- [31] Т. Фудзии, М. Дзако *Механика разрушения композиционных материалов* (Мир, Москва, 1982).
- [32] T.A. Bogetti, J.W. Gillisspe // *J. Composite Materials* 26 (1992) 626.
- [33] Chen Haorna, Yang Zhengl, Ttang Limind // *Yingyong Lixue Xuebolo = Chin. J. Appl. Mech.* 15, 3 (1998) 30.
- [34] Y.K. Kim, S.R. White // *Mechanics of Composite Materials and Structures* 4 (1997) 361.
- [35] W.I. Lee, A.S. Loos, G.S. Springer // *J. Composite Materials* 16 (1982) 510.
- [36] Y.K. Kim, S.R. White // *Mechanics of Composite Materials and Structures* 4 (1997) 361.
- [37] W.I. Lee, A.S. Loos, G.S. Springer // *J. Composite Materials* 16 (1982) 510.
- [38] B.W. Van Der Fliert, Van Der R. Hout // *J. Appl.Math.* 9, 5 (1998) 447.
- [39] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Прикладная механика* 40, 6 (2004) 3.
- [40] В.В. Болотин // *Механика композитных материалов* 2 (1984) 239.
- [41] В.Т. Томашевский // *Механика и научно-технический прогресс* 4 (1988) 101.
- [42] В.С. Яковлев // *Проблемы исследования Вселенной. Развитие классических методов исследования в естествознании* 17 (1994) 181.
- [43] Г.А. Ванин *Микромеханика композиционных материалов* (Наукова Думка, Киев, 1985).
- [44] Р. Кристенсен *Введение в механику композитов* (Мир, Москва, 1982)
- [45] Б.Е. Победря *Механика композиционных материалов* (МГУ, Москва, 1984).
- [46] Р.А. Турусов, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян // *Докл. АН СССР* 280, 1 (1981) 90-94.
- [47] Технический отчет. *Исследование физико-химических свойств эпоксидных связующих и отверженных матриц на их основе* (Союз научных и инженерных обществ СССР, Ленинград, 1989).
- [48] Y.K. Kim, S.R. White // *Polymer Eng. Sci.* 16 (1997) 2.
- [49] В.С. Яковлев // *6-ой Всесоюзный съезд по теоретической и прикладной механике* (АН СССР, Ташкент, 1986) 64.
- [50] Ю.А. Горбаткина *Адгезионная прочность в системах полимер-волокно* (Химия, Москва, 1987).
- [51] Н.Н. Сирота // *Докл. АН СССР* 36, 6 (1942) 192.
- [52] С.Г. Куличихин *Отверждение реакционноспособных олигомеров* (НИИТЭХИМ, Москва, 1987).

- [53] В.С. Яковлев // Сб. материалов семинара, посвященного 50-летию памяти П.Ф.Папковича (ВМА, Санкт-Петербург, 1996) 32.
- [54] Л.И. Седов *Механика сплошной среды* т2 (Наука, Москва, 1970).
- [55] Б.Е. Победря, И.Л. Гузей // *Механика композитных материалов* **1** (1997) 13.
- [56] В.С. Яковлев, А.Б. Сувалов // Сб. докл. МК по МОРИНТЕХУ **3** (1999). 64
- [57] В.С. Яковлев, А.Б. Сувалов // Конф. по СМК памяти проф. П.Ф.Папковича (2000) 161.
- [58] Г.В. Кузнецов, Н.В. Рудзинская // *Механика композитных материалов и конструкций* **5, 2** (1999) 123.
- [59] Е.В. Русинова, С.А. Вшивков // *Высокомолекулярные соединения, серия А* **39, 10** (1997) 1602.
- [60] В.А. Шарковский, М.Л. Кербер, М.С. Акутин // *Механика полимеров* **4** (1974) 623.
- [61] Ю.С. Липатов *Межфазные явления в полимерах* (Химия, Москва, 1980).
- [62] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **5** (1982) 855.
- [63] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **6** (1983) 1057.
- [64] В.Т. Томашевский // *Механика композитных материалов* **1** (1987) 105.
- [65] M. Voloshin //Abstracts of International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics“ Heureka – 2006” (Lviv, 2006) 56. /voloshin@ukr.net.
- [66] Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. //Докл. АН **381**, 4 (2001) 825.
- [67] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **2** (1984) 95.
- [68] В.Т. Томашевский, А.А. Тунник // *Проблемы прочности* **1** (1973) 21.
- [69] А.С. Захватов, В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **1** (1990) 153.
- [70] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **5** (1984) 888.
- [71] В.Т. Томашевский, Ю.В. Малышевский, Е.Ю. Михеева, В.С. Яковлев // *Морской вестник* **4** (2006) 97.
- [72] В.Т. Томашевский, Б.А. Николаев, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **5** (1980) 866.
- [73] В.Т. Томашевский, В.Н. Калинин, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **6** (1989) 1054.
- [74] В.Т. Томашевский, А.П. Ануфриев, В.Н. Шалыгин, В.С. Яковлев, Р.И. Калимулин // *Механика композитных материалов* **5** (1987) 853.
- [75] В.Т. Томашевский, А.К. Сборовский, В.Н. Шалыгин, В.Н. Наумов *Технологические методы обеспечения монолитности оболочек из стеклопластика* (ЦНИИ «Румб», Ленинград 1976).
- [76] В.Т. Томашевский, В.Н. Шалыгин, В.И. Краснов // *Механика композитных материалов* **5** (1986) 883.
- [77] В.Т. Томашевский, Д.А. Романов, В.Н. Шалыгин // *Прикладная механика* **15, 8** (1979) 28.
- [78] В.Т. Томашевский, Д.А. Романов, В.Н. Шалыгин, Н.А. Панфилов // *Механика композитных материалов* **2** (1980) 205.
- [79] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **2** (1987) 275.

- [80] В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **2** (1987) 281.
- [81] В.Т. Томашевский, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **4** (1980) 626.
- [82] Ю.В. Суворова, В.С. Добрынин // В кн.: *Механика композитных материалов т.1. Прочность и разрушение* (Зинатне, Рига 1993).
- [83] В.Т. Томашевский, А.С. Захватов, В.С. Яковлев // *Механика композитных материалов* **4** (1991) 683.
- [84] А.Н. Гузь, Я.Я. Рушицкий, И.А. Гузь // *Прикладная механика* **43, 3** (2007) 3.
- [85] В.В. Мошев, О.К. Геришин // *Успехи механики* **3, 2** (2005) 3.
- [86] Я.Я. Рушицкий // *Прикладная механика* **42, 7** (2006) 58.
- [87] X.S. Tang, G.C. Sih // *J. Theor. and Appl. Fract. Mech.* **43, 1** (2005) 5.
- [88] G.C. Sih // *J. Pressure Equipment and Systems* **3** (2005) 1.
- [89] G.C. Sih // *Int. Appl. Mech.* **42**, 1 (2006) 2.
- [90] V.M. Harik, T.S. Grates, M.P. Nemeth // NASA/C 211460. ICASE Report **7** (2002) 16.
- [91] S.I.V. Frankland, V.M. Harik, G.M. Olegard, D.W. Brenner, T.S. Gates // NASA/CR - 2006. - 211953. ICASE Report **41** (2002) 14.
- [92] L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer // *Polymer* **42** (2001) 827.
- [93] А.Л. Свистков, Л.А. Комар, Д.В. Комар // *Механика композитных материалов и конструкций* **10, 1** (2004) 27.
- [94] V.V. Moshev, S.E. Evlampieva // *Int. J. Solids and Structures* **40** (2003) 4549.
- [95] С.А. Кукушкин // *Успехи механики* **2** (2003) 1.
- [96] В.С. Яковлев, А.П. Соловьев, А.Е. Калиничев *Способ управления коэффициентом сопротивления трения покрытия, обтекаемого жидкостью* (Патент №2262395 от 20.10.2005).
- [97] В.С. Яковлев, А.П. Соловьев // *Third International Conference Navy and Shipbuilding Nowadays NSN 2003* (June 26-28, 2003, St. Petersburg, Russia, Proceedings) 237.
- [98] Г.Г. Еленин, М.Г. Слинько // *Математика. Кибернетика* **8** (1988) 32.
- [99] А.И. Китайгородский *Порядок и беспорядок в мире атомов* (Наука, Москва, 1977).
- [100] В.П. Жданов *Элементарные физико-химические процессы на поверхности* (Наука, Новосибирск, 1988).
- [101] Г. Ламб *Гидродинамика* (ОГИЗ – Гостехиздат, М.–Л., 1947).
- [102] Stokes // *Camb. Trans. (Papers, I, 75)* VIII (1845) 287.
- [103] Г.М. Панченков *Теория вязкости жидкостей* (Гостехиздат, Москва, 1942).
- [104] К.К. Федяевский // *Изв. АН СССР сер. ОТН* **9** (1943) 10.
- [105] К.К. Федяевский *Избранные труды* //Под ред. Г.А. Фирсова (Судостроение, Ленинград, 1975).