

Синтез новолака на основе фенола, ФФ и ИФФ при весовом соотношении 95:2,5:2,5 (новолак 9 в таблице 1)

К смеси 25,0 г (0,27 моль) фенола, 8,3 г (0,021 моль) АФФ и 8,3 г (0,027 моль) МФ добавляют 270,60 мл 33,3% формалина, содержащего 7,5 г (0,25 моль) формальдегида (мольное соотношение фенолов и формальдегида 1:0,8) и 0,7 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную массу нагревают при перемешивании на водяной бане при 70–80° в течение 2 часов до четкого расслоения реакционной массы на два слоя. Водный слой отделяют декантацией, а смолу промывают горячей водой и сушат в сушильном шкафу при 90–100°С. Выход – 78,48%. $T_{\text{разм.}}$ – 84–85°С. Новолак растворим в ацетоне, этаноле, диоксане. Содержание элементов, %: С – 76,8; Н – 6,3; N – 0,5. Время отверждения ДМПК при 160°С – 2 мин 15 сек.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C, MOM, Венгрия при скорости нагревания 5°С/мин на воздухе на образцах массой ~20 мг.

Сшитые сополимеры получены методом горячего пресования. Условия: температура подотверждения новолак 160–180°С, давление – 10 МПа, продолжительность пресования – 1 ч. Физико-механические характеристики стандартных образцов отвержденных полимеров измеряли на

приборе "Динстат" по стандартным методикам. Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслета в течение 2 ч.

Литература

1. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. // Пат РФ 2442798, опубл. 20.02.2012.
2. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18-21.
3. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. // Пат РФ 2474591, опубл. 10.02.2013.
4. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2014 № 3-4, С.15-18.
5. Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Комарова Л.И., Абросимова А.И., Салазкин С.Н. // Пласт. массы, 2007, С. 16.
6. Л.Н.Мачуленко, А.И.Нечаев, С.Н.Салазкин, Л.И.Комарова //Пласт. массы, 2012, №6, С. 31-34.
7. Errera G., Gasparini G. // Gazz. Chim. Ital. 1894. V. 241. P.70.
8. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. 1976. 25с. - Деп. в ВИНТИ 26.07.76, № 2833-7
9. Albert R //Chem. Ber. 1893. B. 26. S. 3077.
10. Салазкин С.Н. Дис. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979.
11. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А., Мелехина Г.Н., Комарова Л.И. 1978.- Деп. в ВИНТИ № 422-78 //РЖХим. 1978, 12Ж14.

УДК 678.743.2

О механизме стабилизации поливинилхлорида (обзор)

Н.А. ЛАВРОВ, В.Г. КСЕНОФОНТОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
lna@lti-gti.ru

Рассмотрены классификация механизмов стабилизации поливинилхлорида, первичные и вторичные механизмы стабилизации с применением основных классов стабилизаторов, а также вспомогательных соединений.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизация, механизм реакций, классификация реакций.

Examined the classification of mechanisms of stabilization of poly(vinyl) chloride, primary and secondary stabilization mechanisms using basic classes of stabilizers, as well as auxiliary compounds.

Keywords: Polyvinylchloride, stabilization, mechanisms of reactions, classification of reactions.

На протяжении последних пятидесяти лет происходит непрерывный рост производства поливинилхлорида (ПВХ) и изделий на его основе. Изделия из ПВХ прочно укоренились во всех сферах жизнедеятельности человека. Из поливинилхлорида изготавливают строительные и отделочные материалы, изделия медицинского назначения, упаковку для пищевых и фармацевтических товаров, и многое другое.

В отличие от других крупнотоннажных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.) ПВХ обладает широким спектром свойств, который позволяет изготавливать мягкие, полужесткие и жесткие материалы, ударопрочные изделия с высокой стойкостью к агрессивным средам, изделия с антибактериальными свойствами и низкой паропропускной способностью. Благодаря хорошей совместимости с различными материалами и соединениями, ПВХ можно придать специальные свойства за счет химической обработки. Кроме то-

го, поливинилхлорид является одним из самых дешевых полимерных материалов.

В противовес всем перечисленным плюсам, ПВХ имеет существенный минус – низкую термическую стабильность, затрудняющую его переработку и дальнейшее использование материалов на его основе. Для того чтобы нивелировать негативные эффекты деструкции поливинилхлорида, а также для предотвращения самого процесса разложения, в рецептуру ПВХ-композиций вводятся специальные добавки – термостабилизаторы.

В общем случае стабилизатором является вещество, которое удаляет лабильные хлоридные группы, предотвращает окисление, абсорбирует хлористый водород и ограничивает рост полиеновых последовательностей без образования какого бы то ни было количества солей HCl, являющихся кислотами Льюиса, ускоряющими деструкцию полимера [1].

Идеальный стабилизатор обеспечивает хороший первоначальный цвет, прозрачность, долгосрочную стабильность, стойкость к воздействию света, влиянию погодных условий и условиям переработки. Он должен быть полностью совместим, высоко эффективен, а также стойким к действию электричества, травлению, нелетучим бесцветным, безвкусным, неэкстрагируемым, нетоксичным и недорогим [1, 2].

В данной статье рассмотрены основные механизмы стабилизации поливинилхлорида и наиболее часто используемые стабилизаторы ПВХ. Как уже было отмечено, ПВХ является одним из крупнотоннажных полимеров. Поэтому по вопросам синтеза ПВХ, технологии производства изделий из ПВХ имеется обширная библиография. Однако рассмотрению механизмов деструкции и стабилизации ПВХ посвящено значительно меньше литературных источников. В отечественной литературе классическим трудом является монография К.С. Минскера и Г.Т. Федосеевой [1]. Большой объем информации содержится в книгах [2–4]. В последние годы также появились новые публикации, которые не были использованы при написании этих книг. Они позволяют расширить представления о механизмах стабилизации. С учетом этих новых литературных данных и была написана данная статья.

*Классификация механизмов стабилизации
поливинилхлорида*

Согласно [2] общую классификацию механизмов стабилизации поливинилхлорида можно представить в следующем виде:

1. Первичный механизм стабилизации
 - 1.1. Замещение лабильных хлоридов устойчивыми лигандами
2. Вторичный механизм стабилизации
 - 2.1. Нейтрализация HCl
 - 2.2. Присоединение по двойным связям
 - 2.3. Предотвращение окисления
 - 2.4. Комплексообразование с антагонистами деградации
 - 2.5. Деактивация свободных радикалов

Следует отметить, что данная классификация относится как к стабилизаторам, так и к синергетическим стабилизирующим добавкам, которые обычно используются в смеси с базовым стабилизирующим соединением.

В некоторых источниках механизмы стабилизации делятся на превентивные и куративные. К превентивным функциям стабилизатора относятся замещение лабильных хлоридов, нейтрализация соляной кислоты и предотвращение окисления. К куративным функциям относятся присоединение по двойным связям, комплексообразование и деактивация свободных радикалов.

Далее в статье будут рассматриваться механизмы стабилизации ПВХ, основанные на действии трех основных классов термостабилизаторов: свинцовых, оловоорганических и смешанных металлических стабилизаторов.

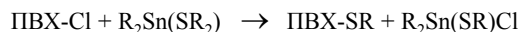
Первичный механизм стабилизации

Хлоридные группы, которые присутствуют в некоторых типах дефектов макромолекул, нестабильны, и как следствие, лабильны. Лабильные хлориды составляют менее 0,5% от всех хлоридов в PBX, но их влияние на термостабильность очень существенно [5].

Двухосновный стеарат свинца и двухосновный фталат свинца, будучи солями слабых карбоновых кислот, обладают способностью функционировать как первичные стабилизаторы, то есть замещать лабильные хлориды ПВХ карбоксилатными лигандами. Трехосновный сульфат свинца и двухосновный фосфат свинца по существу не обладают такой способностью, однако могут действовать, как псевдопер-

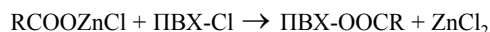
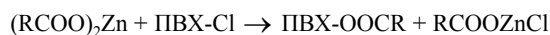
вичные термостабилизаторы в соответствии с механизмом предложенным Мишелем [2] и названным им как "истинная стабилизация". По мнению Мишеля, любой основной свинцовый стабилизатор может стать истинным стабилизатором благодаря присутствию в нем некоторого количества PbO , который вступает в химическую реакцию, либо со свободной стеариновой кислотой, либо с пластификатором на основе сложного эфира. Эта реакция протекает с образованием карбоксилатов свинца, которые способны замещать лабильные хлориды ПВХ карбоксилатными лигандами.

Оловоорганические стабилизаторы [6, 7], такие как дибутилово бис(изооктилмеркаптоацетат) способны замещать лабильные хлориды :

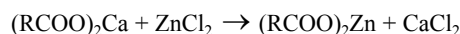


Оловоорганические стабилизаторы являются наиболее эффективными среди первичных термостабилизаторов. Они способны стабилизировать жесткий ПВХ при содержании 0,5%. Столь высокий уровень эффективности является прямым результатом совместности с полимером [3].

Механизм стабилизации ПВХ смешанными металлическими стабилизаторами обычно рассматривается с точки зрения комплексного воздействия двух или более солей металлов групп ПА и ПБ. В реакцию стабилизации по первичному механизму вступают соли группы ПБ, такие как кадмий и цинк [8]:



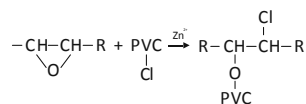
Хлориды кадмия и цинка являются сильными кислотами Льюиса и при образовании в ПВХ заметно ускоряют дегидрохлорирование [2]. В связи с этим для деактивации хлорида цинка и кадмия в рецептуру стабилизируемого ПВХ вводят карбоксилаты металлов группы IIA, такие как кальций и барий, которые взаимодействуя с кислотами Льюиса регенируют карбоксилаты металлов группы IIB:



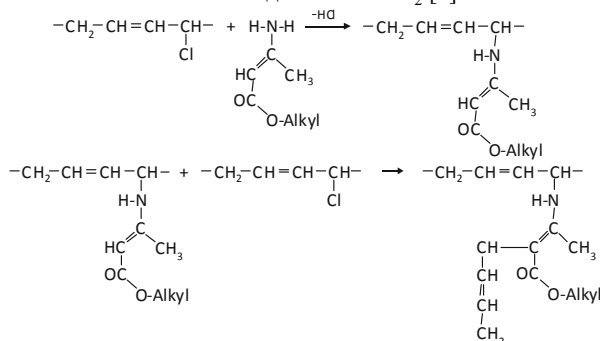
Максимальный синергетический эффект обычно достигается при молярном соотношении двух индивидуальных мыл 1/1 [2].

Помимо вышеописанных металлических стабилизаторов следует упомянуть также ряд веществ, являющихся неметаллическими первичными стабилизаторами.

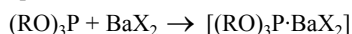
Функцию неметаллических первичных стабилизаторов могут выполнять эпоксисоединения в случае использования их совместно со следовыми количествами соединения цинка [2]:



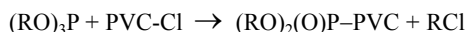
Эфиры β-аминокротоновой кислоты тоже могут вступать в реакцию первичной стабилизации ПВХ, особенно под влиянием каталитического воздействия $ZnCl_2$ [2].



К неметаллическим стабилизаторам ПВХ стоит отнести фосфиты. В присутствии растворимых бариевых или кальциевых солей фосфит предпочтительно выступает донором своей свободной электронной пары для соли бария или кальция, образуя растворимый комплекс:



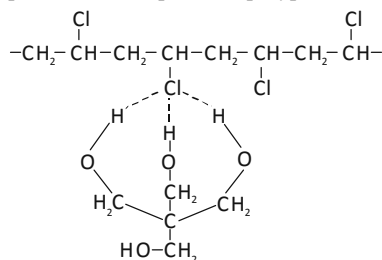
В отсутствие растворимых солей щелочноземельных металлов фосфит работает как нуклеофильный агент или истинный стабилизатор, замещая лабильные хлориды ПВХ по реакции Арбузова [2]:



Многоатомные спирты также могут вступать в реакцию первичной стабилизации поливинилхлорида [9]. Наиболее часто используемым спиртом является пентаэритрит. В ряде источников упоминается использование и других полиолов, таких как эритрит, ксилит, сорбит, маннит [10, 11].

Механизм стабилизации заключается в том, что атомы хлора имеют три пары неспаренных электронов, которые могут выступать акцепторами водорода имеющего незаполненную орбиталь [12]:

Известно, что данное межмолекулярное взаимодействие слабое, и может существовать только в короткий промежуток времени при переработке ПВХ при температурах 170–180°C [12].



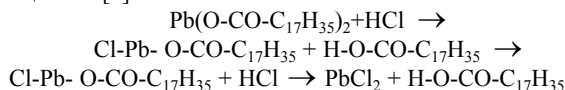
Вторичный механизм стабилизации

Как уже было отмечено, по данному механизму протекают разные реакции: нейтрализация HCl, присоединение по двойным связям, комплекссообразование и др. Рассмотрим разновидности этих реакций.

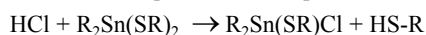
Нейтрализация HCl

Нейтрализация HCl является наиболее важной составляющей механизма вторичной стабилизации поливинилхлорида. Соляная кислота образуется при деструкции ПВХ в большом количестве и является одним из самых активных антагонистов деградации ПВХ. Поэтому связывание соляной кислоты необходимо не только для предотвращения попадания данного вещества в атмосферу, но и для снижения ее воздействия на разрушение макромолекулы поливинилхлорида.

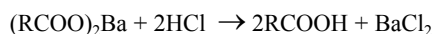
При рассмотрении структуры основных солей свинца становится ясно, что все они обладают способностью нейтрализовать HCl за счет действия присутствующей в них окиси свинца PbO [2]:



Оловоорганические соединения (такие как меркаптит алкилолова) также обладают способностью взаимодействовать с соляной кислотой с образованием меркаптана:



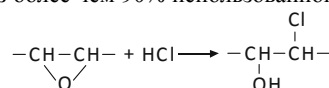
Карбоксилаты щелочноземельных металлов группы IIА, таких как барий и кальций, обладают ионным характером и считается, что они функционируют как стабилизаторы ПВХ в первую очередь за счет нейтрализации HCl:



Данный класс стабилизаторов не вступает в реакцию замещения лабильных хлоридов, но, несмотря на это, являются незаменимым компонентом стабилизирующих систем на базе карбоксилатов металлов, так как выполняют одновременно две синергетические функции по отношению к карбоксилатам металлов группы IIБ: поглощение HCl и регенерация первичного стабилизатора.

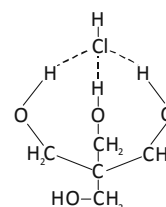
В реакцию нейтрализации соляной кислоты вступают также ряд веществ, которые, как правило, рассматриваются как синергетики трех основных классов стабилизаторов, по причине их неспособности стабилизировать ПВХ по первичному механизму. К этой группе веществ относятся сложные эпоксиэфиры, гидроталькиты и цеолиты.

Эпоксидированное соевое масло является наиболее ценным и состоит из более чем 90% использованного эпоксида [2]:



В справочном издании [3] также упоминается, что фосфоритные сложные эфиры могут выступать в качестве абсорбера соляной кислоты.

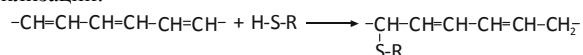
В реакцию нейтрализации соляной кислоты могут вступать и полиолы, по тому же механизму, по которому они вступают в реакцию первичной стабилизации ПВХ [12]:



В статье [13] отмечается стабилизирующий эффект неорганических солей природного происхождения, таких как карбонат кальция и карбонат церия. Предполагается, что данные соли также могут поглощать выделяемую соляную кислоту.

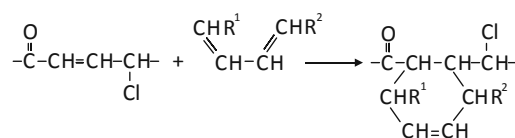
Присоединение по двойным связям

В ряде источников [2, 3, 14] отмечается стабилизирующее воздействие меркаптана на ПВХ. Меркаптан образуется в ходе реакции поглощения соляной кислоты оловоорганическими соединениями (данная реакция описана в предыдущем разделе), и вступает в следующую реакцию вторичной стабилизации:

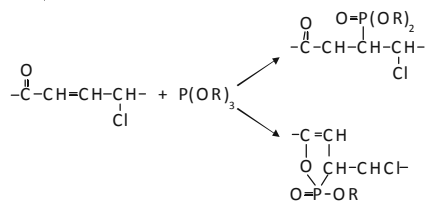


Эта реакция объясняет тот факт, что при использовании оловоорганических меркаптитов окрашенный в результате термической нагрузки ПВХ может заметно осветляться с течением времени.

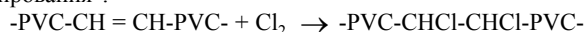
В своих трудах К.С. Минскер и С.В. Колесов [1, 15] предлагают механизм стабилизации ПВХ по реакции Дильса-Альдера. В данной реакции ПВХ рассматривается как диен. Соответственно стабилизирующее действие оказывают вещества из ряда диенофилов. Однако насыщение связей C=C в кислородосодержащих аллилхлоридных группировках может протекать при взаимодействии их с сопряженными диенами, тогда -C(O)-CH=CH-CHCl- структуры, содержащие обрамляющие электроноакцепторные группы, выступают в качестве диенофила:



В некоторых источниках [1, 2, 15, 8] упоминаются реакции присоединения по двойным связям ПВХ органических фосфитов. В [1, 15] приводятся два механизма протекания данной реакции:



Помимо вышеперечисленных механизмов стабилизации ПВХ, через реакции присоединения по двойным связям, в работах К.С. Минсера [1] упоминается способ "мягкого хлорирования":



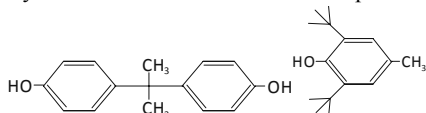
Однако, автор упоминает, что в условиях, когда хлорированию подвергается звенья основной цепи, возможно возрастание скорости дегидрохлорирования полимера вследствие легкого термического распада лабильных структур, возникающих при хлорировании ПВХ, иного, чем первоначальные ненасыщенные группировки, типа.

Предотвращение окисления

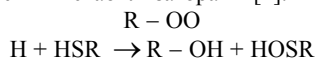
При термической деструкции, наряду с дегидрохлорированием, серьезную роль играет окисление макромолекулы ПВХ. Процессы разрушения макромолекул в присутствии кислорода протекают быстрее, чем в инертной среде.

Для кислорода открывается несколько точек воздействия. Воздействие на метильные группы ведет в ходе радикально-цепной реакции к образованию гидроперекисей. Кислород может также воздействовать и в местах, поврежденных в результате дегидрохлорирования, и в случае коротких полиеновых звеньев образовывать гидроперекиси, а в случае более длинных – циклические перекиси [14]. Все эти структуры являющиеся нестабильными, и могут способствовать дальнейшему дегидрохлорированию.

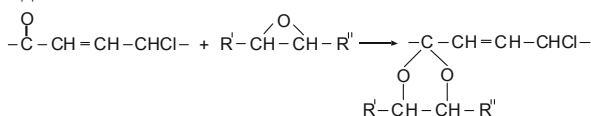
Наиболее часто используемым методом противодействия окислению является введение в рецептуру фенольных антиоксидантов. Их антиокислительное действие значительно способствует стабильности поливинилхлорида.



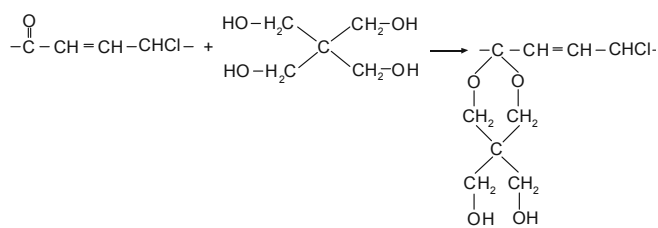
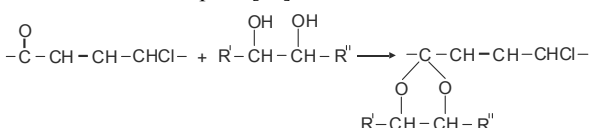
По литературным данным [2] свинцовые термостабилизаторы обладают способностью противодействовать окислению. Образующиеся в процессе термоокислительной деструкции гидропероксиды можно разрушить воздействием меркаптана, образующегося в процессе нейтрализации соляной кислоты оловоорганическими стабилизаторами [2].



Лабильные структуры C=O, активирующие деструкцию ПВХ, возможно исключить из реакции воздействием эпокси-соединений:



и многоатомных спиртов [15].



Комплексообразование с антагонистами деградации

Одним из способов стабилизации поливинилхлорида является комплексообразование стабилизирующего соединения с веществом, активизирующим разрушение макромолекулы ПВХ, такими как хлористый водород и агрессивные хлористые соли металлов. В справочных данных [3] приведен ряд веществ, обладающих способностью связывать активные хлористые соединения в комплексы. Среди них выделяют свинцовые стабилизаторы, органические фосфиты и различные синергетики минерального происхождения, которые по составу варьируются от простых материалов, таких как оксид магния и гидроксид кальция, до более сложных материалов, таких как цеолит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, гидроталькит $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гидрокаломит $[\text{Ca} \cdot \text{Al}(\text{OH})_6] \cdot \text{ZH}_2\text{O}$.

В частности, при использовании основного сульфата свинца $\text{Pb} \cdot \text{PbSO}_4$ количество связываемого HCl превышает теоретически рассчитанное на PbO вследствие образования устойчивых при температуре деградации ПВХ комплексов состава $n\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot m\text{HCl}$ [7].

В источниках [13, 15, 16] отмечается способность β -дикетонов вступать в реакцию с аллильными хлоридами, получаемыми в процессе разрушения поливинилхлорида. Данная реакция проходит в присутствии карбоксилатов цинка.

Деактивация свободных радикалов

Также стоит отметить стабилизацию поливинилхлорида за счет деактивации свободных радикалов, таких как $\text{Cl}\cdot$ и $\text{O}\cdot$. Свинцовые стабилизаторы, стеараты кальция и бария вступают в реакцию со свободными радикалами с образованием хлористых солей и оксидов металлов, с возможностью дальнейшего комплексообразования с соединениями, описанными в предыдущем разделе.

Литература

1. Минскер, К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева. - М.: Химия, 1979. - 272 с.
2. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс (ред.). Пер. с англ., под ред. Г.Е. Заикова. - СПб.: Профессия, 2007. - 728 с.
3. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Пер. с англ. В.Б. Узденского. - СПб.: Профессия, 2010. - 1138 с.
4. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. - СПб.: Научные основы и технологии, 2009. - 608 с.
5. О механизме деструкции поливинилхлорида / Н.А. Лавров, К. Колерт, В.Г. Ксенофонтов, Т.В. Лаврова, Е.В. Белухичев // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2012. - № 16 (42). - С. 31-35.
6. Пат. 5516827 США. Stabilized, chlorine-containing polymer compositions / Kaufhold et al. Опыл. 14.05.1996.
7. Пат. 8198352 В2 США. High purity monoalkyltin compounds and uses thereof / Deelman et al. Опыл. 12.06.2012.
8. Пат. 5969015 США. Monomeric and oligomeric bisphosphites as stabilisers for polyvinyl chloride / Zinke et al. Опыл. 19.11.1999.
9. Wang M. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride) // Polymer Degradation and stability. -2006. -Vol.91. -P. 2101 - 2109.
10. Daan S. van Es. The compatibility of (natural) polyols with heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride): Their effect on rheology and implication for plate-out // Polymer Degradation and stability. -2007. - Vol.93. -P. 50 - 58.

11. Steenwijk J. Long-term heat stabilization by (natural) polyols in heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride) // *Polymer Degradation and stability*. -2005. -Vol.91. -P. 52 - 59.
12. Benavides R. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. Use of β -diketones // *Journal of Applied Polymer Science*. -1998. -Vol.68. -P.1 - 10
13. Folarin O.M. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review // *International Journal of the Physical Science*. -2011. -Vol.6(18). -P. 4323 - 4330.
14. Полимерные плёнки / Е.М. Абдель-Бари (ред.); пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова. - СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. - 352 с., ил.
15. Хольгор А. Стабилизаторы поливинилхлорида / Сибга-Гейги. - Мариенберг, 1990. - 40 с.
16. Пат. 6355713 В1 США. β -ketoesters for use as polymer stabilizers / Luitjes et al. Опубл. 12.03.2002.

УДК 532.135:536.242:678:065

Течение с пропиткой химически реагирующей жидкости при формовании композитных изделий

А.В. БАРАНОВ

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва
alexvbaranov@yahoo.co.uk

Исследуется изотермическое заполнение плоской полости неньютоновской жидкостью с одновременной пропиткой пористого слоя. Течение в полости описывается безынерционными уравнениями Навье-Стокса, в пористом слое - уравнением Дарси, а в области, прилегающей к границе жидкость - пористый слой, используется уравнение Бринкмана. В ходе формования в жидкости могут протекать процессы желатинизации или отверждения связующего. Вязкость считается зависящей от степени протекания химической реакции.

Ключевые слова: неньютоновская жидкость, сдвиговое течение, пропитка, формование.

The problem of the isothermal flat cavity filling by a non-Newtonian fluid with simultaneous impregnation of a porous layer is considered. The flow in a cavity is described by the non-inertial Navier-Stokes equations, in a porous layer by the Darcy law, and in the region adjacent to the boundary of the liquid - porous layer by the Brinkman equation. During the molding, the processes of gelation or solidification of the binder can take place in the liquid. Viscosity is considered dependent on the degree of chemical reaction.

Keywords: non-Newtonian fluid, shear flow, impregnation, molding.

Рассматривается процесс формования армированных или композитных изделий в закрытых формах. Жидкость под постоянным давлением нагнетается в форму через плоскощелевой питающий литник под действием постоянного давления на входе p_0 (рис. 1). При этом важно подчеркнуть, что существует заметный зазор между пористым пропитываемым слоем и стенкой формы. Процесс заполнения формы сопровождается одновременной пропиткой пористого (армирующего) слоя толщиной H . Такого вида процессы используются в производстве огромного перечня товаров технического, бытового и специального назначения с различными эксплуатационными свойствами. После завершения процесса заполнения формы и пропитки всего пористого слоя происходит затвердевание отливки в результате процессов желатинизации пластизолов или химического отверждения полимерного связующего (например, эпоксидные и полиэфирные смолы). В предыдущей работе [1] предполагалось, что процессы формования и пропитки завершались в пределах так называемого индукционного периода, то есть до наступления преждевременной желатинизации или отверждения. В данной работе учитывается тот факт, что по каким-либо причинам в жидкости могут начаться структурные и химические превращения до окончания всего процесса формования. Это, в свою очередь, потребовало включения в математическую модель кинетического уравнения химической реакции отверждения, а также уравнения, описывающего зависимость вязкости от степени протекания химической реакции.

В литературе достаточно большое количество работ посвящено моделированию процессов формования композитных изделий в закрытых формах. Краткий обзор литературы на эту тему представлен в [1]. Однако в этих публикациях рассматривается впрыск в формирующие полости, весь внутренний объем которых занимает какой-либо наполнитель. Поэтому заполнение полости заключается лишь в пропитке пористого материала. В основе математической модели в этом случае лежит, как правило, закон Дарси. В этом ряду отдельно стоит отметить работы [2, 3], где моделируется пропитка так называемой реокинетической жидкостью (например, смолой), вязкость которой зависит от степени протекания химической реакции. При этом в [2] рассмотрен неизо-термический случай, когда вязкость зависит еще и от температуры.

В [1] также упомянуты работы, которые могут считаться аналогичными данной постановке задачи с точки зрения математической модели. Имеются в виду публикации, в которых описывается течение жидкости через каналы, у которых одна или обе стенки являются пористыми (проницаемыми), а также через каналы, частично или полностью заполненными пористым материалом. Однако в [4] уже отмечалось, что во всех этих моделях рассматривалось установившееся течение через канал без наличия какого-либо подвижного фронта пропитки в пористом теле.

В данной работе рассматривается заполнение полости с одновременной пропиткой усиливающего пористого слоя по