

УДК 678.073:678.026.02

ПРОПИТКА НАТЯНУТОЙ ВОЛОКНИСТОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРНЫМ РАСПЛАВОМ*

В. П. СТАВРОВ⁺, В. В. СТАВРОВ, Е. И. КРЕМЕНЕВСКАЯ, Н. В. ПАНКОВА

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 Минск, Беларусь

С использованием компьютерной модели перколяции полимерного расплава через волокнистую систему исследованы особенности изменения конфигурации порового пространства под действием фронта жидкости в зависимости от натяжения волокон, его градиента по сечению волокнистой системы. Установлены основные закономерности процесса перколяции: сжатие волокнистой системы в начальный период воздействия фронта жидкости и последующее частичное восстановление структуры под действием сил натяжения волокон; зависимость скорости и степени пропитки от исходной пористости, от усилия натяжения волокон и его градиента. Показано, что натяжение волокон является существенным фактором в процессах пропитки волокнистой системы высоковязкими полимерными расплавами и может быть использовано для повышения качества волокнистых композитов с термопластичной матрицей.

Введение

Однонаправлено армированные термопласты отличаются высокими механическими характеристиками, поэтому разработка методов их получения относится к перспективным направлениям технологии волокнистых композитов [1]. Такие термопласты получают преимущественно методом пултрузии [1–5]. На пути эффективной реализации пултрузионной технологии, как и других вариантов получения волокнистых композитов с термопластичной матрицей, возникает серьезное препятствие, связанное с высокой вязкостью расплавов традиционных матричных полимеров – низкая эффективность пропитки волокнистой системы. Не случайно проблема пропитки волокнистых наполнителей полимерными расплавами в последние годы стала предметом интенсивного теоретического и экспериментального исследования [6].

Анализ показывает, что наряду с вязкостью полимера на скорость пропитки и глубину проникновения полимера в волокнистый слой влияют давление и геометрия порового пространства, образуемого системой волокон. Для стационарных моделей волокнистого слоя (с зафиксированными в пространстве волокнами) установлены закономерности этого влияния [7]. Изменение конфигурации волокнистой системы под давлением проникающего в нее полимерного расплава в стационарных моделях не учитывается.

В случае подвижных волокон геометрия порового пространства существенно зависит от натяжения волокон и параметров расплава. Некоторые особенности перколяции высоковязких жидкостей через систему волокон, обусловленные подвижностью этой системы, отмечались в работах [6–9]. Экспериментальные данные [10] свидетельствуют о зависимости эффективности пропитки при пултрузии волокнистых композитов с термопластичной матрицей от натяжения волокон. Механизм влияния натяжения волокон и их подвижности в процессе пропитки на кинетику этого процесса не исследован.

Цель работы – установление механизма и закономерностей влияния натяжения волокнистой системы на процесс пропитки ее полимерным расплавом.

Постановка задачи и метод решения

Рассматривается процесс пропитки однонаправленного волокнистого слоя (ровинга) расплавом термопластичного полимера при протягивании этого слоя через плоскощелевую пропитывающую головку (рис. 1).

Расплав полимера представляет собой неллинейно-вязкую жидкость, подчиняющуюся степенному закону течения

* Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь и Европейской комиссии (контракт №IC15 - СТ96-0738 по программе Inco-Copernicus).

+ Автор, с которым следует вести переписку.

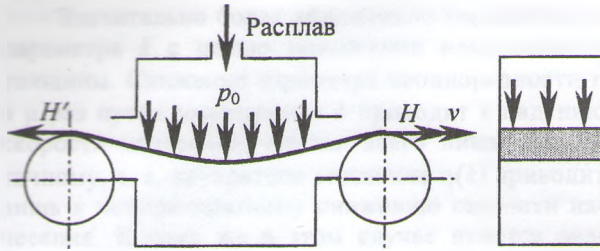


Рис. 1. Схема пропитки натянутой волокнистой системы расплавом полимера

$$\tau = k\dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где τ — касательное напряжение; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; k — коэффициент вязкости; n — показатель степени в законе течения.

Предполагается, что полимерный расплав проникает в волокнистый слой только в трансверсальном направлении, продольная проницаемость волокнистой системы не учитывается. В процессе пропитки слоя волокна могут смещаться под действием приложенных к ним сил, давления и вязкого сопротивления расплава, реакций соседних волокон и натяжения.

Сила, действующая на элементарное волокно со стороны расплава, равна

$$F = \iint (p \cos \alpha + \tau \sin \alpha) dA_s dz, \quad (2)$$

где p — давление; τ — касательное напряжение на поверхности волокна; α — угол между внутренней нормалью к поверхности волокна и заданным направлением; dA_s — элемент поверхности волокна, контактирующий с расплавом.

Распределение давления и касательных напряжений на поверхности волокон находится из решения задачи о течении расплава в зазорах между волокнами [7]. При этом используется т. н. шелевая модель — криволинейный контур волокон заменяется системой прямых, параллельных оси канала, образованного соседними волокнами, с шагом дискретизации Δx . Скорость расплава в канале, состоящем из m участков,

$$U_i = \left(\frac{P_0}{A \sum_{i=1}^m \bar{h}_i^{1-n} \cdot h_i^{-n}} \right)^{1/n}, \quad (3)$$

где P_0 — давление на входе в канал; $A = k(1+s)^n h_0^n \Delta x$; h_i — ширина участка с номером i ; h_0 — ширина входной части; $\bar{h}_i = (h_i + h_{i-1})/4$; $s = 1/n$.

Градиент давления расплава на участке i

$$\left(\frac{dp}{dx} \right)_i = - \frac{k(1+s)^n U_i^n}{\bar{h}_i^{1+n}}. \quad (4)$$

Среднее давление и касательные напряжения

на участке i определяются по формулам:

$$p_i = p_0 + \sum_{j=1}^i \left(\frac{dp}{dx} \right)_j \Delta x, \quad \tau_i = -\bar{h}_i \left(\frac{dp}{dx} \right)_i. \quad (5)$$

Скорости потоков расплава в зазорах между волокнами удовлетворяют уравнениям неразрывности

$$\sum U_i^{(0)} h_i^{(0)} = \sum U_j^{(e)} h_j^{(e)}, \quad (6)$$

где $U_i^{(0)}$ — скорость потока на входе в канал с шириной $h_i^{(0)}$; $U_j^{(e)}$ — скорость потока на выходе из канала с шириной $h_j^{(e)}$.

Потоки расплава, обтекающие волокна или группы волокон, сходятся в полостях, образованных тремя и более волокнами. Давления на выходе из каналов, сходящихся в одной полости, и на входе в каналы, выходящие из этой полости, равны. Скорости сходящихся или разделяющихся потоков удовлетворяют условиям неразрывности (6).

Совокупность уравнений (1)–(6) дает распределение скоростей потока расплава, давлений и касательных напряжений на поверхности волокон в процессе перколяции расплава через волокнистую систему. Если волокна занимают фиксированные положения, то представленная система уравнений достаточна для расчета процесса пропитки.

В процессе пропитки волокнистой системы по схеме, изображенной на рис. 1, распределенные по поверхности усилия, действующие на волокно со стороны расплава, и реакции соседних волокон уравниваются силами натяжения. В общем случае, когда на волокно в плоскости yz (ось z — направлена вдоль волокна; ось y — перпендикулярно волокну в плоскости нагружения) действуют распределенные поперечные усилия интенсивностью $q(z)$ и продольные интенсивностью $f(z)$, положение волокна определяется в результате интегрирования однородного дифференциального уравнения [8]

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + \frac{f(z)}{H(z)} \frac{dy}{dz} + \frac{q(z)}{H(z)} = 0, \quad (7)$$

где $H(z) = H_0 + \int_0^z f(z) dz$ — натяжение волокна,

H_0 — его значение в неподвижном волокне.

Пренебрегая продольным усилием $f(z)$, обусловленным вязким сопротивлением протягиванию волокна через пропитывающую головку, т. е. при $H = H_0 = \text{const}$ относительно z , имеем:

$$y(z) = \frac{1}{H_0} \left[\frac{z}{L} \int_0^L Q(z) dz - \int_0^z Q(z) dz \right], \quad (8)$$

где $Q(z) = \int_0^z q(z) dz$; L — длина волокна.

Если $q = q_0 = \text{const}$ относительно z , то траектория волокна – парабола, заданная уравнением

$$y(z) = \frac{q_0}{2H_0} (2L - z^2).$$

При действии сосредоточенной силы F , приложенной в средней точке, отклонение волокна в этой точке

$$\delta = \frac{FL}{4H_0}. \quad (9)$$

В дальнейшем предполагается, что сила F является равнодействующей всех сил, приложенных к волокну на участке dz , малом по сравнению с длиной волокна между точками опирания L , поэтому смещения волокон рассчитываются по формуле (9).

Перемещение волокон под действием потока расплава, сил натяжения и реакции соседних волокон приводит к изменению конфигурации волокнистой системы, т. е. к изменению геометрии ее порового пространства, которое заполняет полимерный расплав, а следовательно, и к изменению не только параметров, но и структуры системы уравнений, описывающих процесс перколяции.

Для численного решения системы уравнений неразрывности потока полимерного расплава в поровом пространстве волокнистой системы с изменяющейся конфигурацией разработаны графовая модель-аналог диаграмм Вороного и метод преобразования диаграмм Вороного при изменении конфигурации волокнистой системы [12, 13].

Фронт расплава в любом канале, образованном соседними волокнами, представлен дугой окружности, касающейся стенок этого канала. Графовая модель системы волокон и каналов между ними, заполненных расплавом полимера, представляет собой обобщенную диаграмму Вороного. Центры окружностей, задающих узлы потока (вписанных в области между тремя волокнами), соответствуют вершинам диаграммы, а участки гипербол, соединяющих вершины – ее ребрам. Номера узлов присваиваются в последовательности их образования по мере заполнения расплавом. Уравнения неразрывности потока (3) составляются для каждой совокупности каналов, сходящихся в узлах. В результате получается система нелинейных уравнений, определяющих параметры процесса перколяции [12].

Геометрия каналов, размеры и координаты узлов связаны с параметрами протекающего через них расплава, поскольку определяются положением волокон, зависящим, в свою очередь, от их натяжения и от предыдущих состояний системы. Следовательно, на каждом шаге графовая модель системы претерпевает трансформацию. Разработан алгоритм вычислений параметров потока расплава, включающий преобразование обобщенной диаграммы Вороного [13]. Решение системы

уравнений неразрывности потоков расплава по данному алгоритму приводит к определению скоростей и давлений в каждом канале, профиля фронта потока, других параметров процесса перколяции расплава через деформируемую волокнистую систему как функций времени.

В качестве показателя степени пропитки принята доля поверхности волокон, смоченной расплавом. Применение других показателей оказалось проблематичным вследствие существенной неоднородности структуры, формирующейся при пропитке, и ее непрерывным изменением.

Для оценки адекватности разработанной модели и вычислительных алгоритмов решались тестовые задачи.

Приемлемость щелевой аппроксимации порового пространства, образованного системой волокон, проверяли путем сравнения результатов расчета параметров потока и усилий, действующих на единичное волокно, размещенное в центре канала с параллельными стенками, при обтекании его линейно-вязкой жидкостью, с результатами, полученными по методу конечных элементов [14]. Даже в этом наиболее неблагоприятном для щелевой аппроксимации случае рассчитанные по двум методам значения параметров оказались близкими. В частности, значения усилий, действующих со стороны потока жидкости на волокно, различаются не более чем на 8%.

Сравнивали также кинетические кривые пропитки стохастической волокнистой системы с фиксированными положениями волокон, рассчитанные по разработанным алгоритмам и в результате интегрирования дифференциального уравнения пропитки [15, 16]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_x}{P_n k^s} \frac{p_0}{x}. \quad (10)$$

Здесь K_x – коэффициент проницаемости волокнистой системы в трансверсальном направлении; P_n – пористость.

Интегрирование уравнения (10) дает зависимость средней глубины проникновения жидкости от продолжительности действия давления p_0 в поверхностном слое

$$x(t) = \left[(1+s) K_x R^{1+s} P_n \left(\frac{p_0}{k} \right)^s t \right]^{\frac{1}{1+s}}. \quad (11)$$

Долю поверхности, смоченной жидкостью, получим, разделив глубину пропитки на толщину волокнистого слоя h

$$C_n(t) = \frac{x(t)}{h}. \quad (12)$$

Если средний радиус волокон равен R , а параметр распределения Вейбулла расстояний между волокнами, измеренных по произвольному направ-

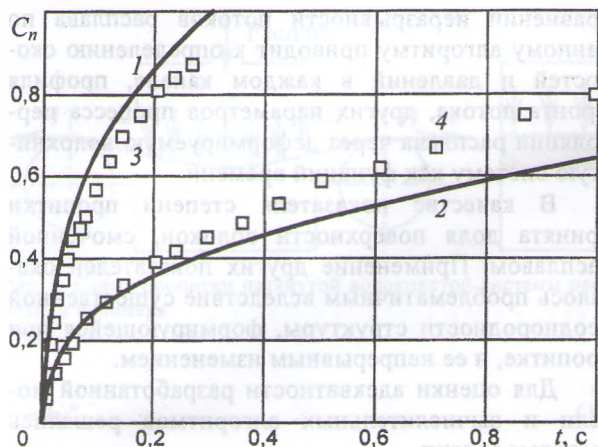


Рис. 2. Кинетические кривые пропитки волокнистого слоя при исходной пористости 0,5 (1, 3) и 0,7 (2, 4): 1, 2 – рассчитаны по формулам (11); 3, 4 – получены путем компьютерной имитации

лению, равен q , то коэффициент проницаемости стохастической волокнистой системы в трансверсальном направлении находится по формуле [13]

$$K_x = \left(\frac{\pi R}{LP_n} \right)^{s+1} \frac{\Gamma(s+2) P_n^{s+2}}{2^{2(s+2)}}, \quad (13)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

Временные зависимости степени пропитки, рассчитанные по разработанному алгоритму и формулам (11)–(13), при параметрах жидкости, типичных для расплава полиамида-6 (при 240 °С) и стеклоровинга с диаметром волокон 13 мкм, показаны на рис. 2. Можно говорить об удовлетворительном соответствии результатов.

Положительные результаты оценки адекватности позволяют использовать разработанные модели и методы для расчета процессов пропитки натянутой и деформируемой волокнистой системы расплавом полимера.

Результаты расчета и их обсуждение

С целью изучения особенностей пропитки волокнистой системы с учетом натяжения волокон и их перемещения под давлением расплава полимера по описанному выше методу рассчитывали кинетические кривые пропитки и определяли изменение конфигурации волокнистой системы при следующих исходных данных.

Волокнистый слой моделировали системой стохастически расположенных в трансверсальном сечении кругов. Средний диаметр волокон 13 мкм, коэффициент вариации диаметров 5%. Указанные параметры волокнистого слоя соответствуют стеклоровингу РБТ13-2400, используемому в экспериментальных работах по пултрузии армированных термопластов. Размеры модельного участка 0,13×0,13 мм. Исходную пористость модельной волокнистой системы задавали в диапазоне от 0,3 до 0,7. Исходное стохастическое рас-

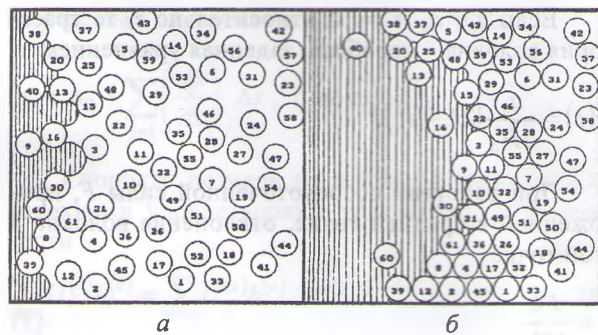


Рис. 3. Изменение структуры волокнистого слоя при пропитке расплавом: а – исходная; б – через 0,05 с

положение кругов, представляющих трансверсальные сечения волокон на модельном участке, задавали с помощью программы моделирования стохастической волокнистой структуры [14].

Натяжение волокон варьировали в диапазоне от нуля (волокна не натянуты) до среднего разрывного усилия, равного для волокон в стеклоровинге РБТ13-2400 примерно 0,13 Н. Рассматривали также случай фиксированной геометрии волокнистой системы (натяжение весьма большое, волокна неподвижны).

Расплав полимера рассматривали как нелинейно-вязкую жидкость со степенным законом течения. Параметры закона течения (1) принимали равными: $k = 5 \text{ кПа} \cdot \text{с}^n$ ($n = 0,55$). Эти параметры характерны для расплава полиамида-6 при 240 °С. Давление расплава на границе волокнистой системы принимали равным $p_0 = 10 \text{ МПа}$.

Моделирование процесса пропитки подвижной волокнистой системы свидетельствует о зависимости конфигурации системы и ее изменений под давлением расплава полимера от натяжения волокон. При пропитке подвижной системы, волокна в которой имеют возможность изменять свое положение под воздействием расплава и сил натяжения, происходит уплотнение волокон на начальных стадиях процесса. При малых натяжениях возможно формирование структур, практически непроницаемых для расплава (рис. 3). С увеличением натяжения волокон вероятность образования непроницаемых участков снижается. После прохождения фронта расплава волокна смещаются в обратном направлении и занимают положение, зависящее от условий течения расплава.

Расчеты при указанных выше исходных данных показывают, что с увеличением натяжения волокон эффективность пропитки возрастает (рис. 4). При натяжении волокон, близком к среднему разрывному усилию, скорость пропитки даже несколько выше скорости пропитки фиксированной волокнистой системы, волокна в которой не перемещаются под давлением расплава.

Усилия натяжения, реализуемые обычно при пултрузии армированных термопластов, не превышают 20% от среднего разрывного [16, 17]. При

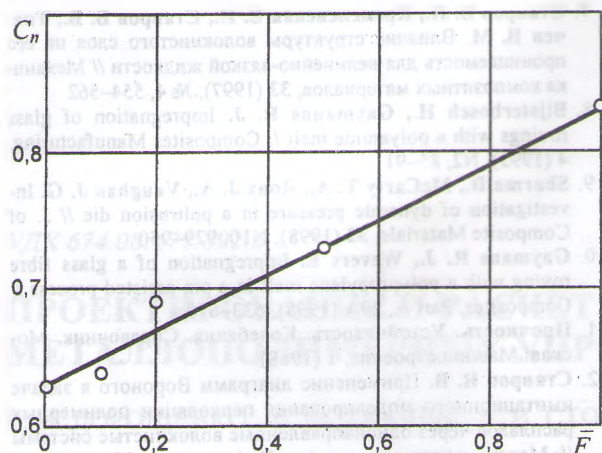


Рис. 4. Зависимости степени пропитки стеклоровинга от напряжения волокон (в долях разрывного усилия) при исходной пористости 0,5

большем натяжении отдельные волокна разрушаются. Следовательно, реально достижимая скорость пропитки почти вдвое меньше рассчитанной без учета подвижности и натяжения волокон.

Натяжение волокон влияет не только на скорость пропитки, но и на динамику процесса. Уплотнение волокнистой системы при малых натяжениях волокон существенно замедляет проникновение полимера в поровое пространство между волокнами на начальных стадиях процесса. После полного смачивания полимером волокно под действием сил натяжения стремится занять исходное равновесное состояние. Восстановление исходной конфигурации порового пространства способствует возрастанию скорости пропитки на конечных стадиях процесса. Именно этот механизм объясняет более высокую эффективность пропитки натянутой (и подвижной) волокнистой системы по отношению к системе, в которой волокна занимают неизменное положение.

Зависимость конфигурации волокнистой системы от натяжения волокон проявляется более отчетливо, если натяжение волокон зависит от их положения. Для анализа этой зависимости задавали различные градиенты усилий натяжения волокон: положительный, когда натяжение волокон возрастает пропорционально их расстоянию от исходной границы волокнистой системы, расположенной со стороны подачи расплава; и отрицательный, когда натяжение волокон, напротив, имеет наибольшее значение для волокон, расположенных вблизи этой границы, и убывает по линейному закону до нуля.

При положительном градиенте натяжения волокон вблизи границы системы в начальный период пропитки образуются сгустки волокон. Скорость проникновения расплава уменьшается быстрее, чем в случае отсутствия градиента натяжения (когда натяжения всех волокон одинаковы не-

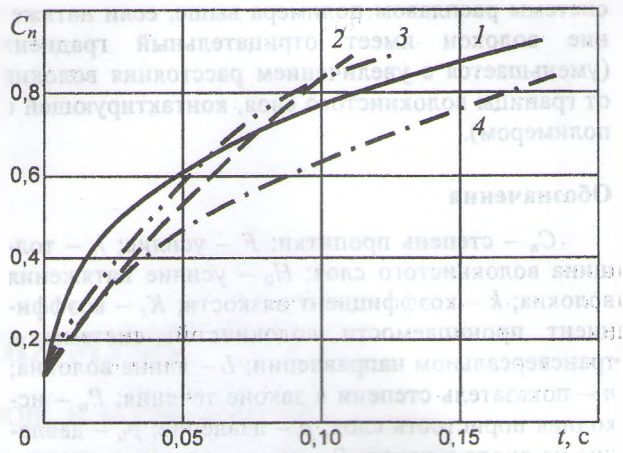


Рис. 5. Кинетика пропитки стеклоровинга расплавом полимера при различных условиях: 1 – волокна неподвижные; 2 – натяжение волокон равномерное; 3 – натяжение волокон с отрицательным градиентом; 4 – натяжение волокон с положительным градиентом

зависимо от их положения по отношению к границе системы) (рис. 5). При отрицательном градиенте натяжения волокон, напротив, сохраняется высокая скорость проникновения расплава, причем средняя скорость процесса на конечных стадиях в этом случае даже выше, чем при равномерном натяжении волокон или при фиксированном их положении. Таким образом, эффективность пропитки при отрицательном градиенте натяжения волокон максимальная.

Влияние градиента натяжения волокон связано со средним усилием в волокнах. При малых в среднем натяжениях это влияние сильнее. Так, при среднем натяжении волокон 0,5 от разрывного усилия продолжительность практически полной пропитки при отрицательном градиенте натяжения вдвое меньше, чем при положительном градиенте, а при среднем натяжении 0,1 от разрывного усилия – продолжительности пропитки различаются в три раза.

В случае подвижности волокон плавное изменение скорости пропитки по мере продвижения фронта расплава, вытекающее из уравнений (10) и (11), уже не имеет места. Скорость перемещения фронта расплава, как показано выше, существенно зависит от изменения конфигурации волокнистой системы, обусловленного перемещением волокон и зависящего, в свою очередь, от натяжения волокон.

Выводы

1. Разработан метод исследования кинетики процессов пропитки волокнистой системы полимерными расплавами, позволяющий учесть влияние натяжения и подвижности волокон в процессе пропитки.
2. Натяжение волокон способствует увеличению скорости пропитки.
3. Эффективность пропитки волокнистой

системы расплавом полимера выше, если натяжение волокон имеет отрицательный градиент (уменьшается с увеличением расстояния волокна от границы волокнистого слоя, контактирующей с полимером).

Обозначения

C_n – степень пропитки; F – усилие; h – толщина волокнистого слоя; H_0 – усилие натяжения волокна; k – коэффициент вязкости; K_x – коэффициент проницаемости волокнистой системы в трансверсальном направлении; L – длина волокна; n – показатель степени в законе течения; P_n – исходная пористость слоя; p – давление; p_0 – давление на входе в канал; R – радиус волокна; t – время; δ – смещение волокна в трансверсальной плоскости; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; τ – касательные напряжения; Δx – шаг дискретизации.

Литература

1. Michaeli W., Blaurock J. Endlosfaserverstaerkte Thermo-plastprofile // *Kunststoffe*, 88 (1998), № 5, 685–688
2. Волокнистая технология переработки термопластичных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Головкина. Москва: Изд-во МАИ (1993)
3. Kerbirou V. Imprægneren und Pultrusion von thermo-plastischen Verbundwerkstoffe // VDI-Verlag, Duesseldorf (1997)
4. Carlsson A., Astrom B. T. Experimental investigation of pultrusion glass fibre reinforced polypropylene composites // *Composites, Part A*, 29A (1998), № 5, 585–593
5. Miller A., Gibson A. G. High speed pultrusion of the thermo-plastic matrix composites // *Composites, Part A*, 29A (1998), N7, 773–782
6. Gibson A. G., Maenson J.-A. Impregnation technology for thermo-plastic matrix composites // *Composites Manufacturing*, 3 (1992), N4, 223–233

7. Ставров В. П., Кременевская Е. И., Ставров В. В., Ткачев В. М. Влияние структуры волокнистого слоя на его проницаемость для нелинейно-вязкой жидкости // *Механика композитных материалов*, 33 (1997), № 4, 554–562
8. Bijsterbosch H., Gaymanns R. J. Impregnation of glass rovings with a polyamide melt // *Composites Manufacturing*, 4 (1993), N2, 85–91
9. Sharma D., McCarty T. A., Roux J. A., Vaughan J. G. Investigation of dynamic pressure in a pultrusion die // *J. of Composite Materials*, 32 (1998), N10, 929–950
10. Gaymans R. J., Wevers E. Impregnation of a glass fibre roving with a polypropylene melt in a pin assisted process // *Composites, Part A*, 29A (1998), 633–670
11. Прочность. Устойчивость. Колебания. Справочник. Москва: Машиностроение, 1 (1968)
12. Ставров В. В. Применение диаграмм Вороного в задаче имитационного моделирования перколяции полимерных расплавов через однонаправленные волокнистые системы // *Матер. междунар. конф. «Информатика-98»*. Минск: БГУ (1998)
13. Ставров В. В. Преобразование диаграмм Вороного для множества окружностей с зависимыми от времени координатами в задаче перколяции нелинейно-вязкой жидкости через волокнистую систему // *Матер. междунар. конф. «Информатика-98»*. Минск: БГУ (1998)
14. Ставров В. П., Кравченко О. А., Ткачев В. М., Столяров А. И. Моделирование волокнистой структуры и течения через нее нелинейно-вязкой жидкости // *Матер. науч.-техн. конф. «Новые технологии в машиностроении и вычислительной технике»*. Брест (1998), 177–180
15. Stavrov V. P., Kremenevskaja E. I., Stavrov V. V. Percolation of polymer melt through a fibrous media in manufacturing of prepregs // *Proc. of 2-nd Int. Conf. Advanced technologies in material processing*. Minsk (1997)
16. Ставров В. П., Цвирко Э. Н. Закономерности процесса пултрusionи волокнистых композитов с термопластичной полимерной матрицей // *Доклады АН Беларуси*, 30 (1995), № 1, 117–120
17. Ставров В. П., Цвирко Э. Н. Механика процесса пултрusionи волокнистых композитов с термопластичной полимерной матрицей // *Механика композитных материалов*, 31 (1995), № 4, 547–554

Stavrov V. P., Stavrov V. V., Kremenevskaya E. I., Pankova N. V.
Impregnation of tense fibrous system with a polymer melt.

Features of pore space configuration changing under a fluid front depending on a fiber tension and the gradient have been investigated on the basis of computer model of polymer melt percolation through a fiber system. Main regularities of percolation were established, they are compression of a fibrous system at initial period and subsequent partial restoration of the structure under fiber tension; dependence of speed and degree of impregnation on the porosity, on tension force and its gradient. It was shown that fiber tension value is important at the impregnation of fiber system with highly viscous polymer melt and can be used to control quality of fiber composites with thermoplastic matrix.

Поступила в редакцию 05.10.98.

© В. П. Ставров, В. В. Ставров, Е. И. Кременевская, Н. В. Панкова, 1999.