

МЕХАНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

The theoretical principles of fiber bed impregnation with thermoplastic polymer melt, composite strands consolidation, and composites articles manufacturing processes with roller laying, winding, and pultrusion on the basis of the polymer melt and prepregs viscous flow laws are described.

Волокнистые композиты на основе термопластичных полимеров имеют существенные технологические и экологические преимущества перед традиционными конструкционными материалами и перед волокнистыми композитами на основе терморезактивных связующих. Однако высокая вязкость полимерных расплавов затрудняет получение качественных материалов и изделий. По этим причинам исследования в области технологии волокнистых композитов с термопластичной матрицей стали весьма актуальными в последние годы. Необходимость их для Республики Беларусь диктуется наличием одновременно и потенциальных потребителей армированных термопластов, и промышленного производства подходящих компонентов [1].

Исследования в области механики и технологии волокнистых композитов, проводимые на кафедре сопротивления материалов БГТУ с 1990 г., направлены на разработку способов пропитки расплавами термопластичных полимеров волокнистых наполнителей, имеющих большую линейную плотность, и на разработку процессов формообразования изделий. В данной статье кратко излагаются результаты исследований.

Вязкие свойства расплавов термопластичных полимеров. В технологических процессах получения композитов с термопластичной матрицей и при формообразовании изделий решающую роль играют вязкие свойства полимерного расплава, поэтому их изучению уделено значительное внимание [2–4]. На основании экспериментальных данных приняты степенной закон течения, параметры которого зависят от природы полимера и от температуры. Для определения параметров закона течения использовали метод деформирования диска между плоскопараллельными плитами, основанный на линейной зависимости толщины диска и скорости ее изменения в логарифмических координатах.

натах [2, 5]. По крайней мере, в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 10 с^{-1} показатель степени в законе течения можно считать постоянным, что подтверждают результаты измерений по методу [5], позволяющему проследить возможные изменения параметров течения в процессе деформирования диска. Сопоставление значений параметров, полученных для расплавов полипропилена и полиамида-6 по методу деформирования диска, со значениями, найденными с помощью капиллярного и ротационного вискозиметров, обнаружили их существенную зависимость от режима течения. Температурная зависимость коэффициента вязкости удовлетворительно описывается формулой Аррениуса, при этом энергия активации вязкого течения расплавов термопластичных полимеров находится в диапазоне от 17 до 50 кДж/(моль·К). Показатель степени в законе течения зависит от температуры в меньшей мере. Его значения с повышением температуры увеличиваются [3, 4].

Перколяция полимерного расплава через волокнистый слой. Исследована обобщенная щелевая (типа Козени-Кармана) модель перколяции нелинейно-вязкой жидкости со степенным законом течения через поровое пространство, образованное стохастической системой однонаправленных волокон [7, 8]. Разработан алгоритм построения адекватной стохастической модели структуры однонаправленного волокнистого композита [5, 9, 10]. Установлено, что распределение кратчайших расстояний между волокнами в трансверсальном сечении подчиняется закону Вейбулла, а расстояния, измеренные в произвольном направлении, распределены по экспоненциальному закону [8]. На основе решения задачи о перколяции нелинейно-вязкой (со степенным законом течения) жидкости через элементарные ячейки найдена зависимость коэффициентов проницаемости однонаправленного слоя при регулярном и стохастическом расположении волокон в трансверсальной плоскости от плотности заполнения слоя волокнами и параметров расположения волокон, а также от показателя степени в законе течения. Неоднородность волокнистого слоя способствует повышению его проницаемости для расплава. Влияние неоднородности слоя усиливается с повышением степени нелинейности жидкости [8], при этом возрастает и степень анизотропии проницаемости [7].

С помощью увеличенных физических моделей [8, 11] выявили основные закономерности затекания расплава в поровое пространство между волокнами и изменения при этом геометрии самого порового пространства. На основании этих исследований предложена компьютерная модель перколяции полимерного расплава через стохастиче-

скую систему волокон, учитывающая их натяжение и перемещение под действием расплава [12–14]. Адекватность модели проверена на ряде тестовых задач [10, 14].

На компьютерной модели показано, что в процессе перколяции расплава структура волокнистого слоя претерпевает значительные изменения, зависящие от исходного расположения и от натяжения волокон [15]. Под действием фронта расплава формируются уплотненные области, которые по мере продвижения фронта расплава смещаются в глубь пропитываемого слоя. Смещение натянутых волокон, а также образование «язычков» способствуют проникновению расплава в глубинные слои, но в то же время служат причиной формирования неоднородной по сечению структуры композита. Поверхностные (со стороны потока расплава) области композита более насыщены полимером, чем глубинные. Эффективные коэффициенты проницаемости натянутого волокнистого слоя не являются константами, они зависят от условий и режимов процесса перколяции. Впервые выяснена роль градиентов натяжения волокон по толщине в процессах перколяции полимерных расплавов через натянутый волокнистый слой [14].

Эффективность пропитки однонаправленной волокнистой системы полимерным расплавом. Различные схемы пропитки отличаются законом изменения натяжения волокон (т.е. эффективного коэффициента проницаемости) и давления. Изменение давления находится из уравнений течения расплава в зазоре между движущимся волокнистым слоем и ограничивающей поверхностью пропиточного устройства. В результате возникает связанная задача течения расплава и его перколяции через волокнистый слой. Впервые такая задача была поставлена и решена для процесса пропитки ровинга в плоскощелевой пултрузионной головке [16, 17]. Профиль давления и эффективность пропитки зависят от геометрии полости пропиточного устройства, оптимизация которой позволяет повысить глубину и скорость пропитки.

Решены также связанные задачи пропитки в устройствах со штырями и роликами [18–20]. При этом показана двойственная роль натяжения волокон при пропитке в таких устройствах. С одной стороны (и это отмечено выше), натяжение волокон способствует повышению эффективности пропитки. С другой стороны, под давлением пропитываемого волокнистого слоя уменьшается толщина прослойки расплава, и она может оказаться недостаточной для насыщения волокнистого слоя на требуемую глубину. Предложена модель, позволяющая рассчитать толщину полимерной прослойки и ее изменение по мере перемещения слоя относительно цилиндрической контактной по-

верхности пропиточного устройства, определить диапазон оптимальных (для заданного полимера и волокнистого слоя) силоскоростных режимов пропитки [19]. Исследованы также условия пропитки в устройствах с системой параллельных штырей [19] и в устройствах с пористым роликом [20]. Найдены диапазоны оптимальных параметров пропиточных головок и режимов пропитки. На основании проведенных исследований разработаны новые конструкции пропиточных устройств, обеспечивающие более эффективную пропитку ровинга с высокой линейной плотностью.

Вязкие свойства препрегов. Изучены особенности вязких свойств препрегов с термопластичной матрицей - анизотропия, нелинейность закона течения и зависимость параметров от температуры. Разработаны методы определения параметров вязкого течения препрегов с различной анизотропной структурой - однонаправленной (трансверсально-изотропной), ортотропной и хаотической в плоскости (трансверсально-изотропной), в т.ч. оригинальные [2].

Исследовано влияние типа структуры, степени армирования и ориентации плоскостей сдвига на параметры закона вязкого течения, на модуль сдвига и предел текучести волокнистых композитов с различной термопластичной матрицей [3, 4]. С увеличением степени наполнения коэффициент вязкости возрастает до определенного предела, зависящего от ориентации плоскости сдвига, вязкости полимерного расплава при температуре испытаний, типа волокнистого наполнителя и степени его пропитки. С помощью модели течения волокнисто-полимерной системы, учитывающей нелинейность вязких свойств полимерного расплава и неоднородность структуры композита, объяснены наблюдаемые в эксперименте [3, 4] аномалии вязких свойств препрегов, выяснена роль пористости и неравномерного распределения пучков волокон. Экспериментально найдены характеристики вязких свойств препрегов, необходимые для расчета и оптимизации параметров процессов формообразования изделий.

Консолидация в процессе формообразования. Объединение гранул, стренг, лент препрега в монолитный материал происходит в результате упругой деформации волокнистой системы, вязкого течения полуфабриката, перколяции полимерного расплава через систему волокон и сплавления частиц. Роль упругой деформации невелика, если процесс осуществляется при температурах, превышающих температуру плавления полимера. Вязкое течение и перколяция расплава характеризуются закономерностями, описанными выше. Сплавление происходит в результате аутогезии и связано с поверхностными и вяз-

кими свойствами расплавов матричных полимеров. Выведено кинетическое уравнение процесса сплавления стренг и гранул, имеющих цилиндрическую форму [21]. Его интегрирование дает временные зависимости сближения, плотности материала и прочности аутогезионной связи.

Прикатка роликом однонаправленного термопластичного слоя. Решена задача о деформировании нелинейно-вязкого (со степенным законом течения) трансверсально-изотропного слоя при качении по нему цилиндрического ролика. В результате найдены значения тянущего и прижимающего усилий как функции скорости перемещения ролика и параметров вязких свойств препрега [22]. Их расчетные соотношения хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

Намотка колец. В результате решения задачи о сжатии однонаправленного нелинейно-вязкого слоя и о сдвиге полимерной прослойки в процессе намотки кольца получены уравнения, определяющие зависимость толщины слоя и напряжений в нем от параметров законов течения препрега и матрицы и от основных параметров процесса намотки - исходного натяжения препрега, скорости его укладки, радиуса оправки [23]. Численное решение этой системы уравнений позволило проанализировать влияние на процесс намотки основных технологических факторов. Измерения толщины колец, полученных при различных температурах и начальных натяжениях слоев, подтвердили адекватность предлагаемой модели.

Вязкие свойства препрега и матрицы в процессе намотки кольца в большей мере влияют на относительное изменение толщины слоев, чем на напряжения в них. С увеличением температуры и натяжения при намотке влияние вязких деформаций препрега и матрицы усиливается. Снижение вязкости и увеличение натяжения ленты способствуют повышению прочности кольца при растяжении и межслойном сдвиге, однако, возрастающая при этом фильтрация полимерного расплава приводит к большей неоднородности структуры композита в кольце и снижению упрочняющего влияния указанных факторов [23].

Пултрузия профилей. Исследован одностадийный процесс, в котором профильные изделия формируются непосредственно из стренг, выходящих из пропиточной головки. В отличие от обычной и наиболее исследованной двухстадийной технологии, по которой сначала получают ленты препрега, а затем пропускают их через профилирующее устройство, в одностадийном процессе должна обеспечиваться одновременная пропитка волокнистого наполнителя с большой суммарной линейной плотностью. Эта задача решена в результате оп-

тимизации параметров пропиточных устройств, разработаны устройства, обеспечивающие получение профилей сечением до 100 мм² из стеклоровинга с суммарной линейной плотностью до 40000 текс. Сформулирована система уравнений, описывающих тепловые и деформационные процессы при формовании профилей [24], установлены оптимальные параметры профилирующих устройств и процесса пултрузии [18].

Свойства и области применения материалов. На экспериментальной пултрузионной установке, разработанной в результате проведенных исследований [25], получены опытные партии упаковочных лент [26], длинноволокнистых литевых материалов [27, 28] и профилей [29]. Определены показатели механических свойств материалов и изделий, области их эффективного применения.

Длинноволокнистые литевые стеклонеполненные материалы на основе полиамида-6 вторичного, выпускаемого Гродненским ПО «Химволокно» из отходов производства волокон, не уступают зарубежным аналогам, производимым с использованием первичного полиамида. Они могут заменить литейные алюминиевые сплавы в нагруженных изделиях относительно сложной формы, работающих в условиях повышенных температур и воздействия различных химических реагентов. Пултрузионная технология позволяет изготавливать также литевые композиции на основе других термопластичных полимеров - полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата.

Профили из армированных термопластов могут найти широкое применение в качестве силовых и отделочных элементов в строительстве, электроэнергетике, производстве транспортных средств, мебельной промышленности.

Фундаментальные исследования финансировались Министерством образования Республики Беларусь и Белорусским фондом фундаментальных исследований, прикладные исследования и разработки - Европейской комиссией (в рамках программы Inco-Copernicus) и (частично в рамках задания 1.7 ГНТП «Ресурсосбережение») Отделом проблем ресурсосбережения НАН Беларуси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ставров В.П. Волокнистые композиционные материалы в Беларуси // Новые материалы и технологии: Тез. докл. конф. - Минск, 1994. - С. 13-15.
2. Ставров В.П., Дорожко А.В., Зуев А.П., Кременевская Е.И., Марков А.В., Старинская Т.В. Характеристики анизотропных волок-

- нистых композитов с термопластичной матрицей в вязкотекучем состоянии. 1. Методы определения // *Материалы, технологии, инструменты*. – № 3. 1998. – С. 92–96.
3. Ставров В.П., Дорожко А.В., Зуев А.П., Кременевская Е.И., Марков А.В., Старинская Т.В. Характеристики анизотропных волокнистых композитов с термопластичной матрицей в вязкотекучем состоянии. 2. Влияние структуры // *Материалы, технологии, инструменты*. – № 4. 1998. – С. 80–84.
 4. Ставров В.П., Дорожко А.В., Зуев А.П., Кременевская Е.И., Марков А.В., Старинская Т.В. Закономерности вязкого течения анизотропных волокнистых композитов на основе термопластичных полимеров // *Доклады НАН Беларуси*. – Т. 42. № 6. 1998. – С. 111–115.
 5. Ставров В.П. *Механика композиционных материалов: Учебное пособие*. – Минск: БГТУ, 1999.
 6. А.с. 1701010 СССР. МКИ G01N 11/10. Способ определения параметров неньютоновской жидкости.
 7. Ставров В.П., Давыдик В.М., Жуковский А.О. Структура и свойства композитов, получаемых пултрузией // *Труды БГТУ. Сер. IV*. – Вып. 2. 1994. – С. 7–12.
 8. Stavrov V.P., Kremenevskaya N.I., Stavrov V.V., Tkachov V.M. Effect of fibrous layer structure on its permeability for nonlinear-viscous fluid. – *Mechanics of composite materials*. – Vol. 33, No. 4, 1997. – P. 390–396.
 9. Ставров В.П., Кравченко О.А. Моделирование стохастической структуры волокнистого композита // *Математическое моделирование и информационные технологии*. – Ижевск, 1991. – С. 63–68.
 10. Ставров В.П., Кравченко О.А., Ткачев В.М., Столяров А.И. Моделирование волокнистой структуры и течения через нее нелинейно-вязкой жидкости // *Новые технологии в машиностроении и вычислительной технике*. – Брест, 1998. – С. 177–180.
 11. Ставров В.П., Кременевская Е.И. Эффективность пропитки волокнистых наполнителей расплавами термопластичных полимеров // *Труды БГТУ. Сер. III*. – 1996. Вып. IV. – С. 86–92.
 12. Ставров В.В. Применение диаграмм Вороного в задаче имитационного моделирования перколяции полимерных расплавов через однонаправленные волокнистые системы // *Материалы конф. Информатика-98*. – Минск, 1998. – С. 575–580.

13. Ставров В.В. Преобразование диаграмм Вороного для множества окружностей с зависимыми от времени координатами в задаче перколяции нелинейно-вязкой жидкости через волокнистую систему // *Материалы конф. Информатика-98.* – Минск, 1998. – С. 571–575.
14. Ставров В.П., Ставров В.В., Кременевская Е.И., Панкова Н.В. Пропитка натянутой волокнистой системы термопластичным расплавом // *Материалы, технологии, инструменты.* – Т. 3. № 1. 1999. – С. 9–14.
15. Ставров В.П., Ставров В.В., Панкова Н.В., Фридрих К. Изменение структуры и проницаемости натянутого волокнистого слоя в процессе пропитки расплавом термопластичного полимера // *Механика композит. материалов.* – Т. 36. № 1. 2000. – С.554–563.
16. Stavrov V.P., Tsvirko E.N. Pultrusion mechanics of fiber-reinforced thermoplastic composites. – *Mechanics of composite materials.* - Vol. 31, No.4., 1995. – P. 402–407.
17. Ставров В.П., Цвирко Э.Н. Закономерности процесса пултрузии волокнистых композитов с термопластичной полимерной матрицей // *Доклады АН Беларуси.* – Т. 39. № 1. 1995. – С. 117–120.
18. Stavrov V.P. Innovative continuous manufacturing process for reinforced thermoplastic composites. – Report IC15–CT96–0738. – 101 P.
19. Stavrov V.P., Kremenevskaya H.I., Jarvela P.K., Lindgren T., Friedrich K. Impregnation of glas roving with thermoplastic polymer melt using pins with slits (In press).
20. Stavrov V.P., Kremenevskaya H.I., Friedrich K., Lutz A. Continuous impregnation of roving with thermoplastic polymer melt using porous roller (In press).
21. Ставров В.П., Ставрова Т.В. Теоретические основы формирования волокон и фильтропластов // *Экструзионные и пултрузионные технологии производства волокнистых композитов.* – Гродно, 2000. – С.56–68.
22. Ставров В.П., Ткачев В.М., Марков А.В. Силоскоростные режимы прикатки роликом однонаправленно армированного термопластичного слоя // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – № 1. 2000. – С. 9–14.
23. Ставров В.П., Жерновский А.В., Марков А.В., Фридрих К. Роль вязких свойств термопластичного препрега и матрицы при на-

- мотке колец // Механика композит. материалов. – Т. 36. № 2. 2000. – С. 554–563.
24. Stavrov V.P., Narkevich A.L. The simulation of pultrusion process of production of fibrous composites with thermoplastic matrix. – Advanced Technologies for Material Processing. – Minsk, 1997. – P. 143–149.
 25. Ставров В.П., Зуев А.П., Марков А.В. Универсальная установка для изготовления методом пултрузии волокнистых композитов с термопластичной матрицей // Полимерные композиты 98: Тезисы докл. конф. – Гомель, 1998. – С. 184.
 26. Ставров В.П., Цвирко Э.Н. Высокопрочные упаковочные ленты, получаемые пултрузией // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Ч. II. – Гродно, 1995. – С. 202–208.
 27. Ставров В.П., Кременевская Е.И., Марков А.В. Длинноволокнистые стеклонаполненные термопласты как альтернатива алюминиевым сплавам // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы конф. – Минск: БГТУ, 1999. – С. 97–99.
 28. Ставров В.П., Богославский А.А., Дедович Г.В., Дорожко А.В., Зуев А.П., Кременевская Е.И., Марков А.В. Механические свойства длиноволокнистого стеклонаполненного полиамида, изготавливаемого по пултрузионной технологии // Материалы. Технологии. Инструменты. – № 1. 2000. – С. 9–14.
 29. Ставров В.П., Зуев А.П., Марков А.В. Конструкции из пултрудимруемых волокнистых композитов с термопластичной матрицей // Современные проблемы машиноведения: Материалы конф. Т. I. – Гомель, 1998. – С. 160–161.