

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ДЛИННОВОЛОКНИСТЫЕ СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ПРЕССОВАНИЯ

А. Л. НАРКЕВИЧ, А. В. МАРКОВ, В. П. СТАВРОВ

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

Введение. Известно, что длина и ориентация армирующих волокон являются наиболее важными факторами, определяющими механические свойства волокнистых композитов. В случае армирования стеклянными волокнами термопластичных полимеров длина волокон приобретает особое значение ввиду более низкой по сравнению с традиционными термореактивными связующими адгезией термопластов к стеклянному волокну и более высокой вязкостью их расплавов. Расширение производства длинноволокнистых литевых материалов (ДЛМ), появление новых технологий получения исходного гранулированного сырья и способов формообразования, позволяющих сохранить исходную длину армирующих волокон в изделиях, характеризуют современные тенденции в технологии переработки армированных термопластов [2–4].

Пултрузионная технология пропитки непрерывных волокнистых наполнителей дает возможность получать гранулы длинноволокнистых материалов, используя в качестве матрицы термопласты с относительно высокой вязкостью расплава, в т.ч. вторичные [5]. Представляет практический интерес получение ДЛМ и прессовочных материалов (ПМ) на основе термопластичных полимеров крупнотоннажного производства, в первую очередь, производимых или широко используемых в Республике Беларусь.

Цель работы — определение показателей механических свойств стеклонеполненных материалов на основе термопластов крупнотоннажного производства и оценка возможности применения таких материалов в изделиях конструкционного назначения.

Методика эксперимента. В качестве наполнителя использовали стеклоровинг РБТ13-2400-30А ГОСТ 17139–79 производства Полоцкого ПО “Стекловолокно”, в качестве матрицы — полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 158-03-20 ГОСТ 16337–77, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 277-73 ТУ 6-05-1870–79, полипропилен (ПП) ТУ 2211-015-00203521–95 и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) марки Е ТУ 6-05-1984–85. Протягивая ровинг через пропиточную головку пултрузионной установки, описанной в [6], получали стренги диаметром 3–5 мм. Каждая стренга содержит один ровинг. Одновременно формировали 8 стренг. Температуру расплава в пропиточной головке поддерживали равной 280–300 °С. Скорость протягивания стеклоровинга — 2,3 м/мин. Регулируя диаметр стренги с помощью калибрующих фильер, получали степень наполнения материала волокнами в диапазоне от 20 до 40 мас. % (ее контролировали по массе 1 м стренги и уточняли затем путем выжигания полимера). По методу дисперсионного анализа проверяли однородность по длине стренг, формируемых одновременно, но в разных фильерах. Для получения ДЛМ стренги разрезали на гранулы с номинальной длиной 10 мм, для получения ПМ на гранулы длиной 25 мм. Оценивали распределение и разброс длины гранул. Коэффициент вариации длины гранул около 10 %.

Стандартные образцы для испытаний ДЛМ на растяжение, сжатие, изгиб и срез изготавливали литьем под давлением на литевой машине KuASY 100/25. С целью сохранения длины волокон

поддерживали повышенную температуру зон цилиндра и уменьшенное давление впрыска. Основные параметры процесса указаны в табл. 1.

Образцы ПМ на основе ПП получали двумя способами.

По первому способу гранулы загружали в пресс-форму с размерами в плане 250×250 мм, нагревали до температуры 240 °С и выдерживали под давлением 3,5 МПа в течение 1 мин, затем пресс-форму с плитой охлаждали на воздухе (в течение 40 мин) до 80 °С и плиту извлекали. Из полученных таким образом плит вырезали стандартные образцы для испытаний.

Таблица 1. Режимы изготовления образцов методом литья под давлением

Мат-рица	Сушка			Температура, °С			Скорость впрыска, м/с	Частота вращения шнека, об/мин	Давление, МПа		
	Температура, °С	Время, с	Влажность, мас %	зоны цилиндра	сопло	форма			впрыска	выдержки	остаточное
ПП	80	2	—	260—280	280	60	40—60	40—60	60—100	40—80	0—0,5
ПЭВД ПЭНД	60	2	—	240—270	270	60	40—60	40—60	60—100	40—80	0—0,5
ПЭТФ	150	4	0,015	260—270	275	150	40—60	30—50	60—100	40—80	0—0,3

По второму способу (названному пластформованием) гранулы загружали в экструдер ЧП32-25, пластицированную при температуре 240 °С композицию в расплавленном состоянии выдавливали в пресс-форму, имеющую температуру 30—50 °С, и под прессом при давлении 3,5 МПа прессовали плиты с размерами 250×250 мм. Плиты извлекали из формы после охлаждения до 50—60 °С. Из плит вырезали образцы для испытаний.

Показатели вязких свойств (параметры степенного закона течения) расплавов матричных полимеров и стеклонаполненных композиций определяли по методу деформирования диска диаметром 40—50 мм и толщиной 2—4 мм между плоскопараллельными плитами [7] в диапазоне температур, близких к оптимальным температурам переработки. Для сравнения по данной методике испытывали также полипропилен двух марок — Novolen 1100UC фирмы BASF и VC18H12 фирмы Neste, используемый зарубежными исследователями [8, 9] для получения ДЛМ.

Модули упругости, характеристики прочности определяли по стандартным методикам. В процессе нагружения при растяжении и изгибе строили диаграммы деформирования (вплоть до разрушения образцов).

Характеристики вязкоупругих свойств (параметры “стандартного” вязкоупругого тела Кельвина) — мгновенный и длительный модули и время релаксации — находили по кривым кратковременной (до 10 мин) ползучести при растяжении и изгибе при напряжениях, составляющих 25—50% от разрушающих.

Все испытания проводили при нормальной температуре после кондиционирования образцов в атмосфере окружающей среды в течение 24 ч.

Из разрушенных в результате испытаний образцов выжигали полимерное связующее и с помощью микроскопа МББ-1А измеряли длину волокон. Строили гистограммы распределения длин волокон, вычисляли параметры распределения, проверяли гипотезу о законе распределения.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Параметры степенного закона течения расплавов матричных полимеров и стеклонаполненных композиций (ДЛМ и ПМ) приведены в табл. 2. Исследованные полимеры отличаются существенно более высокими (на порядок и выше) значениями вязкости при температуре пропитки по сравнению с изученным в работе [5] вторичным полиамидом-6, у которого при 280 °С параметры степенного закона течения равны $k = 285 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$, $n = 0,78$, и по сравнению с ПП, используемым зарубежными исследователями. Степень пропитки ровинга по мере возрастания эффективной вязкости расплава полимера снижается обратно пропорционально $k^{1/n}$ [10]. В результате несовершенной оказывается консолидация волокон в гранулах.

Характеристики упругих и прочностных свойств исследованных материалов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 виден эффект увеличения жесткости и прочности термопластов в результате армирования длинными волокнами. Ввиду относительно высокой доли полимеров в исследованных композициях (от 80 до 90 об. %) отчетливо прослеживается положительная корреляция между модулями упругости, а в еще большей мере прочности ДЛМ и соответствующими характеристиками матрицы. ДЛМ на основе ПЭТФ и ПП имеют более высокие значения жесткости и прочности, чем материалы на основе ПЭВД и ПЭНД — полимеров с более низкими модулями упругости и разрушающими напряжениями при растяжении и изгибе. В то же время, сравнивая показатели механических свойств, приведенные в табл. 3, с результатами определения вязкости, содержащимися в табл. 2, можно заметить, что эффект упрочнения тем ниже, чем выше вязкость расплава матричного полимера. В случае высоковязких матриц экстремум показателей прочности достигается уже при сравнительно низких степенях наполнения. Так, если прочность ДЛМ на основе полиамида-6 [5], вязкость расплава которого почти на порядок меньше вязкости исследованных здесь термопластов, практически монотонно возрастает вплоть до содержания стеклонеполнителя 40 мас. %, то при наполнении стеклянными волокнами ПЭНД введение волокон в количестве более 30 мас. % следует считать уже неэффективным. Это связано, прежде всего, со снижением степени пропитки ровинга высоковязким полимерным расплавом в процессе получения стренг. Не разделенные полимером пучки волокон в большей мере разрушаются при последующей переработке гранул и в меньшей мере участвуют в передаче нагрузки. Данный вывод подтверждается характером зависимости изменения прочностных свойств ДЛМ от степени наполнения при различных видах нагружения. При изгибе и сжатии, когда роль матрицы выше, предельная степень наполнения меньше, чем при срезе.

Таблица 2. Параметры степенного закона течения

Материал, матрица	Степень наполнения, мас. %	Температура, °C	n	k , кПа·с ⁿ
ПП	0	240	0,59	0,91
Novolen 1100UC	0	220	0,76	0,4
2VC18H12	0	240	0,65	0,59
ДЛМ (ПП)	20	240	0,21	1,35
ПМ (ПП)	20	240	0,14* 0,24	1,40* 3,84
ПЭВД	0	200	1,9	0,57
ПЭНД	0	200	0,8	0,58

Примечание. *В числителе — с длиной гранул 10 мм, в знаменателе — 25 мм.

Таблица 3. Характеристики упругих и прочностных свойств материалов

Показатель	ПЭВД+СВ, мас. %			ПЭНД+СВ, мас. %			ПЭТФ+СВ, мас. %		ПП+СВ, мас. % (ДЛМ/ПМ)			
	0	30	40	0	30	40	0	25	0	20	30	40
E_d , ГПа	0,1	2,4	2,8	0,7	1,2	1,4	2	10	1,7	4,4/4,7	4,4/4,9	4,4/5,0
σ_n , МПа	20	20	30	25	70	55	69	135	38	52/106	55/102	83/114
E_p , ГПа	0,2	2,1	3	0,7	1,4	1,6	2	8	1,5	3,7/7,4	5,5/8,1	5,0/8,9
σ_p , МПа	6	19	23	14	55	47	52	95	33	47/—	46/48	49/50
ϵ_p , %	600	2,4	1,5	350	1,3	1	200	0,7	400	3/—	2,1/—	2,5/—
σ_c , МПа	—	8	8,5	17	24	25	88	72	—	—	—	—
τ_{cp} , МПа	3,5	22	16	16	31	33	27	52	—	—	—	—

Средняя длина волокон в образцах ДЛМ значительно меньше, чем в исходных гранулах (табл. 4). В то же время она в 3—4 раза больше, чем в образцах стеклонеполненных термопластов, получаемых по обычной экструзионной технологии [1].

Наибольшие в среднем значения длины волокон зафиксированы в образцах ПМ, полученных пластформованием. Несмотря на имеющее место механическое воздействие на материал при пластикации в экструдере, средняя длина волокон остается все же больше, чем при литье. До 5 % от общего числа составляют волокна длиной 10 мм и более, тогда как в образцах, полученных литьем под давлением, максимальная длина волокон не превышает 5 мм. В результате более высокими

оказались характеристики упругих свойств и прочности ПМ на основе ПП по сравнению с ДЛМ такого же состава: при 30 мас. % стеклонеполнителя прочность при изгибе в 2,1 раза выше, при 40 мас. % — в 1,4 раза. Снижение относительного упрочнения здесь также связано с побочным влиянием степени пропитки.

Таблица 4. Параметры распределения длины волокон

Материал	Среднее значение, мм	Коэффициент вариации, %
ДЛМ (ПЭТФ + 20 мас. % СВ)	0,87	97
ДЛМ (ПП + 20 мас. % СВ)	1,41	70
ПМ (ПП + 20 мас. % СВ)	1,75*	110*
	3,68	111

Примечание. *В числителе — при частоте вращения шнека 60 об/мин, в знаменателе — 15 об/мин.

Снижение интенсивности механического воздействия при пластикации ПМ способствует сохранению длины волокон и, соответственно, увеличению прочности материала. Так, уменьшение частоты вращения червяка в 4 раза привело при равных значениях других параметров процесса к увеличению средней длины волокон в ПМ на основе ПП вдвое (см. табл. 4). Прочность при изгибе возросла при этом на 20 %.

Диаграммы деформирования исследованных ДЛМ при растяжении и изгибе нелинейны (см. рисунок). Вид диаграмм, в частности протяженность линейного участка, вполне отражает роль длины волокон и механических свойств матрицы в процессах деформирования композита. Нелинейный участок диаграмм деформирования ДЛМ на основе ПЭТФ и ПЭНД меньше, чем у ДЛМ на основе ПП и ПЭВД, и эти материалы разрушаются при малых относительных удлинениях. Увеличение степени наполнения от 20 до 40 мас. % приводит к некоторому уменьшению относительного удлинения при разрыве, но не изменяет характер разрушения.

Измерения параметров вязкоупругих свойств подтверждают установленные выше закономерности влияния свойств и концентрации компонентов на свойства композита (табл. 5).

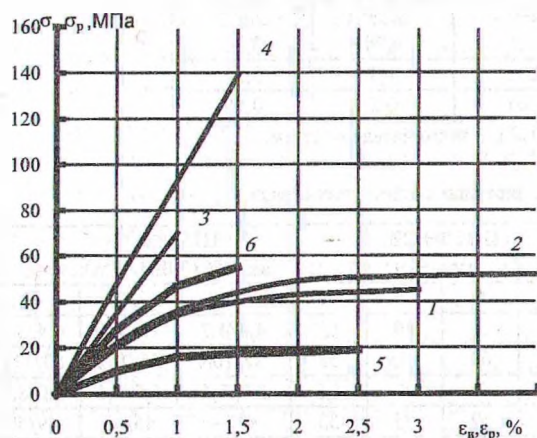


Рисунок. Диаграмма деформирования ДЛМ на основе ПП (СВ — 20 мас.%) (1, 2), ПЭТФ (СВ — 25 мас.%) (3, 4), ПЭВД (СВ — 30 мас.%) (5), ПЭНД (СВ — 30 мас.%) (6) при растяжении (1, 3, 5, 6) и при изгибе (2, 4)

Таблица 5. Показатели вязкоупругих свойств

Показатель	ДЛМ (ПЭВД + 30 мас. % СВ)	ДЛМ (ПП + 20 мас. % СВ)	ПМ (ПП + 30 мас. % СВ)
H , ГПа	2,3 2,1	4,3 3,0	4,6 —
E , ГПа	1,9 1,8	3,5 2,8	3,9 —
τ , с	29 52	45 90	49 —

Примечание. В числителе — при изгибе, в знаменателе — при растяжении.

Длительный модуль ПМ на основе ПП отличается от мгновенного менее чем на 10 %. У ДЛМ на основе ПЭВД это различие составляет почти 20 %.

Выводы. Введение длинных стеклянных волокон в термопластичную матрицу даже в относительно небольших количествах (до 20 % об.) позволяет существенно улучшить механические свойства литевых и прессовочных материалов. Влияние степени наполнения на механические свойства

ва таких материалов связано как с длиной волокон, так и с вязкими свойствами матричного полимера.

Прессовочные материалы на основе термопластичных полимеров с исходной длиной армирующих волокон в гранулах от 10 до 25 мм, перерабатываемые в изделия методом пластформования, имеют более высокие характеристики упругих свойств и прочности, чем литевые материалы аналогичного состава и могут быть использованы для изготовления изделий конструкционного назначения.

Обозначения

k — коэффициент вязкости; n — показатель степени в законе течения; E_w , E_p — модули упругости при изгибе и растяжении; σ_w , σ_p , σ_c , τ_{cr} — разрушающие напряжения при изгибе, растяжении, сжатии и срезе соответственно; ϵ_p — относительное удлинение при разрыве; H — мгновенный, E — длительный модули; τ — время релаксации.

Литература

1. Справочник по композитным материалам. Кн.1 / Под ред. Дж.Любина. Москва: Машиностроение (1988)
2. Zettler M., Doering E. Stand der Verarbeitungs- und Anwendungstechnik bei langfaserverstaerkten Thermoplasten // Kunststoffe, 79 (1989), № 9, 797—803
3. Langfaserverstaerkte Polymere. Produktbroschuere. Kelsterbach: Ticona (1998)
4. Свириденко А.И., Орач В.М., Сечко А.Э., Аверук Ж.И. Полимерные композиционные материалы на основе вторичных термопластов, наполненные длинным стеклянным волокном // Материалы, технологии, инструменты, 3 (1998), № 3, 9—11
5. Ставров В.П. и др. Механические свойства длиноволокнистого стеклонаполненного полиамида, изготавливаемого по пултрузионной технологии // Материалы, технологии, инструменты, 9 (2000), № 1, 36—41
6. 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), 184
7. Ставров В.П. и др. Характеристики анизотропных волокнистых композитов с термопластичной матрицей в вязкотекучем состоянии. 1. Методы определения // Материалы, технологии, инструменты, 3 (1998), № 3, 92—96
8. Lutz A. Beitrag zur Entwicklung innovativer Fertigungstechniken fuer die Verarbeitung thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe. Berlin: Mensch&Buch Verlag (1999)
9. Peltonen P. a.a. The influence of melt impregnation parameters on the degree of impregnation of a polypropylene/glass fibre prepreg // J. of Thermoplastic Composite Materials, 5 (1992), № 10, 318—343
10. Ставров В.П., Ставров В.В., Кременевская Е.И., Панкова Н.В. Пропитка натянутой волокнистой системы термопластичным расплавом // Материалы, технологии, инструменты, 4 (1999), № 1, 9—14