

678  
К66

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**УДК 678.073:678.026.02**

**КОРДИКОВА Елена Ивановна**

**ПРОПИТКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСПЛАВАМИ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**05.17.06 - Технология и переработка пластических масс,  
эластомеров и композитов**

---

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ**  
**на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

**Минск 2000**

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ)

Научный руководитель доктор технических наук,  
профессор Ставров В.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Струк В.А.;

доктор технических наук,  
профессор Довгяло В.А.

Оппонирующая организация Институт механики  
металлополимерных систем  
им. В.А.Белого НАНБ

Защита состоится «27» декабря 2000 г. в 14 часов на  
заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском  
государственном технологическом университете, 220050, г. Минск,  
ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета

Автореферат разослан «24» ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
Совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук

 В.Б. Спокков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* Термопластичные полимеры, армированные волокнами, относятся к перспективным композиционным материалам ввиду очевидных технологических и экологических преимуществ перед композитами на основе терморезистивных связующих. Термопласты, армированные длинными и непрерывными стеклянными волокнами, имеют высокие механические характеристики и могут использоваться в ответственных конструкциях транспортных средств, в строительстве, в других отраслях техники. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние годы в области технологии волокнистых композитов с термопластичной матрицей, по-прежнему основными факторами, ограничивающими производительность процессов их получения и негативно влияющими на качество материала в изделиях, являются высокая вязкость расплавов термопластов и недостаточная эффективность пропитки непрерывных волокнистых наполнителей.

Среди непрерывных технологий производства композитов на основе термопластичных полимеров наименее энергоемка пултрузионная технология, позволяющая получать гранулированные литевые материалы и однонаправленные препреги, а также - в сопряженном с пропиткой (одностадийном) процессе - профильные, намоточные и иные изделия. Однако в реализованных до настоящего времени экспериментальных и промышленных вариантах этой технологии пропитка осуществляется с небольшой скоростью, при этом используются волокнистые наполнители относительно малой линейной плотности и специально подобранные полимеры с низкой вязкостью расплавов. Технологические основы высокопроизводительных пултрузионных процессов пропитки непрерывных волокнистых наполнителей высоковязкими расплавами термопластичных полимеров крупнотоннажного промышленного производства разработаны недостаточно.

*Связь работы с крупными научными программами, темами.* Исследования, составляющие основу диссертационной работы, выполнены в рамках проекта № Т94-116 "Перколяция неньютоновской жидкости в стохастической волокнистой системе" (№ гос. регистрации 1995742), финансируемого Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (1995-1996 гг.); важнейших НИР Министерства образования Республики Беларусь: "Аномалии проницаемости волокнистых систем и вязких свойств волокнистых композитов" (№ гос. регистрации 19981009, 1998-1999 гг.) и "Деформативность и прочность анизотропных волокнистых композиционных материалов в вязкопластичном состоянии" (№ гос. регистрации 1996558, 1996-1997 гг.); задания 1.7 ГНТП "Ресурсосбережение" "Разработать базовые рецептуры, технологию получения и освоить производство стеклоармированных литевых материалов и профилей на основе вторичных полиамидов и других термопластичных полимеров (№ гос. регистрации 19971646, 1997-

200 ар

1998 г.), проекта INNOCOMPO научно-технической программы Inco-Sopernicus, финансируемой Европейской комиссией (1997-1999 гг.) и проекта Немецкого научного общества (DFG) FR675/23-1 (1999-2000 гг.).

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования - разработка технологических основ высокопроизводительной пропитки непрерывных волокнистых наполнителей расплавами термопластичных полимеров.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих основных задач:

- анализ механизма перколяции высоковязкого полимерного расплава через систему волокон в процессе пропитки;
- оценка эффективных коэффициентов проницаемости однонаправленного волокнистого слоя с учетом нелинейности вязких свойств полимерного расплава, изменений структуры слоя в процессе пропитки;
- установление зависимости степени пропитки однонаправленного волокнистого слоя расплавом термопластичного полимера от конструктивно-технологических факторов;
- разработка конструктивно-технологических приемов и рекомендаций, обеспечивающих повышение эффективности процесса пропитки.

**Объект и предмет исследования.** Объект исследования - технологический процесс получения волокнистых композитов с термопластичной матрицей путем пропитки однонаправленного волокнистого слоя расплавом полимера. Предмет исследования - явления, протекающие при пропитке, и факторы, влияющие на процесс, а также получаемые в результате композиционные материалы.

**Методология и методы проведенного исследования.** Механизм перколяции полимерного расплава через волокнистую систему исследовали на увеличенной модели, воспроизводящей трансверсальное сечение системы, с применением высоковязкой модельной жидкости, близкой по свойствам к полимерным расплавам.

Для определения эффективных коэффициентов проницаемости использовали компьютерную модель, позволяющую учесть стохастическое расположение, подвижность и натяжение волокон.

В теоретической части работы использованы методы реологии нелинейно-вязкой жидкости со степенным законом течения.

Вязкие свойства полимерных расплавов определяли по методу деформирования диска между плоскопараллельными плитами, а также с помощью капиллярных вискозиметров.

Эксперименты по изучению влияния конструктивно-технологических параметров на степень пропитки препрега проводили на универсальной пул-трузионной установке в БГТУ и на экспериментальной установке, совмещающей процесс пропитки и намотки в IVW (в Институте композитных материалов, Кайзерслаутерн, Германия).

В качестве наполнителя применяли стеклоровинг марок РБТ10-2400, РБТ13-2400, РБТ18-5000 по ГОСТ 17139-79 (изготовитель - Полоцкое ПО "Стекловолокно") с номинальными диаметрами волокон 10, 13 и 18 мкм и линейной плотностью 2400 и 5000 текс соответственно, а также сдвоенный ровинг РБТ 10-2400 (2x2400). В качестве матрицы использовали вторичный полиамид-6 марки ПА6-21Г по ТУ 6-13-3-86, производимый Гродненским ПО "Химволокно" из отходов полиамидных волокон и невытянутых нитей.

Степень пропитки оценивали по относительной доле смоченных полимером волокон путем обработки увеличенных фотографических изображений микроструктуры композитов и по относительной прочности однонаправленных образцов при сдвиге параллельно волокнам.

Структуру композита, формирующуюся в процессе пропитки волокнистого слоя полимером, исследовали с помощью оптических микроскопов "Unimet", "Aristomet" и МББ-1А, растровых электронных сканирующих микроскопов "CamScan" и JSM-5400.

Механические свойства однонаправленных лент, полученных путем пропитки стеклоровинга полимерным расплавом, определяли по результатам испытаний на растяжение и сдвиг вдоль волокон. Стандартные образцы из длинноволокнистых литевых материалов получали из гранул длиной 10 мм и испытывали на растяжение, изгиб, срез и ударную вязкость.

Кольца, вырезанные из труб, намотанных по одностадийной технологии, испытывали на растяжение (по ASTM D2290-92) и на срез параллельно слоям.

Результаты испытаний подвергали необходимой статистической обработке.

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** К новым, впервые полученным в диссертационной работе научным результатам относятся:

- зависимость проницаемости однонаправленного волокнистого слоя для полимерного расплава от исходного расположения волокон и их натяжения, от степени нелинейности вязких свойств полимера;

- соотношения, характеризующие кинетику пултрузионной пропитки волокнистого слоя в устройствах различного типа и позволяющие оптимизировать конструктивно-технологические параметры при пропитке высоковязкими расплавами термопластов;

- экспериментальные данные о зависимости степени пропитки и механических свойств препрега от конструктивно-технологических факторов, раскрывающие основные закономерности процесса пропитки.

**Практическая значимость полученных результатов.** На основании результатов исследований:

- разработана методика расчета и оптимизации основных параметров пултрузионного процесса пропитки волокнистых наполнителей расплавами

термопластичных полимеров в устройствах с цилиндрическими отклоняющими элементами;

- разработана технология производства длинноволокнистого литьевого материала на основе вторичного полиамида-6 и стеклоровинга, производимых в Республике Беларусь, отличающаяся более высокой производительностью пропитки по сравнению с известными вариантами;

- выпущены опытные партии длинноволокнистого литьевого стеклонаполненного полиамида-6 с содержанием стеклонаполнителя от 20 до 40 мас. %. По механическим свойствам данный материал превосходит выпускаемый промышленностью коротковолокнистый стеклонаполненный полиамид-6 и не уступает зарубежным аналогам;

- установлены оптимальные режимы пропитки стеклоровинга при одностадийной (on-line) намотке труб.

***Основные положения диссертации, выносимые на защиту:***

- закономерности перколяции полимерного расплава через однонаправленный волокнистый слой, в т.ч. влияние натяжения и смещений волокон под действием фронта расплава на проницаемость волокнистого слоя;

- зависимость эффективных коэффициентов проницаемости волокнистого слоя от исходной структуры и натяжения волокон, от степени нелнейности вязких свойств полимерного расплава;

- соотношения между основными конструктивными и технологическими параметрами при пропитке однонаправленного волокнистого слоя в устройствах со штырями и роликами, зависимости между натяжением волокнистого слоя и скоростью его протяжки;

- зависимости степени пропитки и показателей механических свойств волокнистого композита от технологических параметров пултрузионного процесса пропитки - от толщины, натяжения и скорости протягивания волокнистого слоя, а также от радиуса и угла обхвата штырей и роликов - и предложения по оптимизации этих параметров.

***Личный вклад соискателя.*** Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, обработке результатов и их практическом применении, в подготовке докладов и публикаций по теме исследований.

***Апробация результатов исследования.*** Основные результаты научных исследований доложены и обсуждены на 60-й научно-технической конференции Белорусского государственного технологического университета (Минск, 1996), на Второй научно-технической конференции "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии" (Гродно, 1997), на Третьей республиканской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии" (Минск, 1998), на Международной научно-технической конференции "Полимерные композиты-98" (Гомель, 1998), на второй Международной конференции "Передовые технологии в производстве материа-

лов и восстановлении изношенных поверхностей" (Минск, 1997), на десятой Международной конференции по механике композиционных материалов (Рига, 1998), на II Белорусском конгрессе по теоретической и прикладной механике (Минск, 1999), на научном семинаре в Институте композитных материалов (Кайзерслаутерн, Германия, 1999), на Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов" (Минск, 2000).

**Опубликованность результатов.** Основные результаты исследований изложены в 15 научных работах, в том числе в 4 статьях в научных журналах, 5 статьях в сборниках трудов международных конференций, 3 статьях в сборниках научных трудов, 3 тезисах докладов конференций. Разработаны технические условия на длинноволокнистый литьевой стеклонаполненный материал. Общий объем опубликованных работ составляет 95 с.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, перечня условных обозначений, 4 глав, заключения, списка использованных источников и 3 приложений. Полный объем диссертации составляет 153 страницы, включая 79 иллюстраций и 9 таблиц на 43 страницах, приложения на 12 страницах и список литературы из 119 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

**Во введении** обоснована актуальность работы.

**Первая глава** посвящена анализу методов совмещения термопластичных матриц с волокнистым наполнителем и обзору результатов исследования процессов, протекающих при пропитке наполнителей расплавами полимеров.

В числе перспективных для широкого промышленного применения схем непрерывного совмещения армирующих волокон и термопластичных полимеров рассматриваются расплавные технологии, позволяющие использовать исходный полимерный материал в виде гранул и непрерывный наполнитель в виде нитей или ровинга. Они наименее энергоемки, более экономичны и пригодны для одностадийных (on-line) процессов совмещения компонентов и формообразования изделий.

Пропитка является одним из важнейших процессов в технологии получения волокнистых композитов с термопластичной матрицей. В работах, посвященных теории пропитки волокнистых систем, расплав полимера рассматривается обычно как ньютоновская жидкость, при этом не учитываются такие факторы, как нелинейность вязких свойств термопластичных расплавов, геометрия порового пространства волокнистой системы, натяжение волокон в процессе пропитки. Сравнение значений коэффициентов проницае-

мости, рассчитанных на основе упрощенных моделей, с экспериментальными данными указывает на несовершенство применяемых подходов.

В ряде работ отмечен перколяционный характер течения полимерных расплавов через пористые системы, однако специальные исследования этого механизма не проводились. В частности, не рассматривались случаи перколяции неньютоновских жидкостей через деформируемые волокнистые системы.

Для уменьшения толщины пропитываемого слоя и создания давления, необходимого для пропитки, чаще всего используют устройства с цилиндрическими отклоняющими элементами - штырями и роликами. Многочисленные патенты и экспериментальные данные свидетельствуют об эффективности таких устройств. В то же время конструктивно-технологические параметры рассчитываются на упрощенных моделях, не обладающих точностью, необходимой для объективной оценки потенциальных возможностей устройств различного типа и для оптимизации режимов пропитки.

В экспериментальных исследованиях применяют преимущественно наполнители с диаметром волокон не менее 17 мкм и полимеры с низкой вязкостью расплава, что ограничивает номенклатуру получаемых в результате пропитки композиционных материалов. Возможности использования в качестве матрицы термопластов крупнотоннажных промышленных производств, расплавы которых имеют относительно высокую вязкость, а также свойства материалов на основе таких полимеров не изучены.

На основании данных аналитического обзора определены задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена изучению механизма течения высоковязкого полимерного расплава через волокнистую систему и оценке эффективных коэффициентов проницаемости.

Ввиду микроскопически малых размеров волокон (10-20 мкм), промежутков между ними, высокой температуры плавления полимеров прямое наблюдение процесса пропитки технически затруднено. Поэтому для изучения механизма перколяции расплава через волокнистую систему применили модель трансверсального сечения однонаправленного волокнистого слоя с увеличенными (примерно в 1000 раз) цилиндрическими элементами и модельные жидкости, имеющие при нормальной температуре вязкие свойства, близкие к вязким свойствам полимерных расплавов.

Исследования вязких свойств расплавов термопластичных полимеров, используемых в качестве матрицы для получения волокнистых композитов, показывают, что по крайней мере в области относительно высоких скоростей сдвига ( $10 \text{ с}^{-1}$  и более) пригоден степенной закон течения в форме Оствальда-де-Вила:

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



где  $\tau$  – касательные напряжения;  $\mu$  – коэффициент вязкости (консистенции);  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига;  $n$  – показатель степени.

Параметры этого закона  $\mu$  и  $n$  найдены экспериментально с помощью сжимающего вискозиметра (табл. 1). Параллельные измерения вязкости по капиллярному методу (с круглым и плоскощелевым капиллярами) обнаружили зависимость параметров от характера и условий течения расплава.

Параметры закона течения модельных жидкостей оценивали по результатам капиллярной вискозиметрии. Для водного раствора лигносульфо-

Таблица 1

Параметры степенного закона течения

Полимер	Температура, °C	Вязкие свойства расплавов	
		$n$	$\mu$ , Па·с <sup><math>n</math></sup>
Полиамид-6 вторичный (ПА-6-21Г)	240	0,72	680
	280	0,78	285
Полиамид-6 (Hoechst)	240	0,72	420
	280	0,75	140
Полипропилен VC 18 12Н (Neste)	200	0,60	1820
	240	0,65	590

ната с концентрацией 56 мас. % и для патоки  $\mu \cong 100 - 120$  Па·с <sup>$n$</sup>  и  $n \cong 0,8 - 0,83$ , что близко к параметрам полимерных расплавов.

В результате экспериментальных исследований перколяции высоковязких жидкостей через модель трансверсального сечения волокнистой системы установлены основные особенности процесса. При больших расстояниях между элементами, моделирующими волокна, жидкость, перемещая элементы, протекает в зазоры между ними и образует "языки". Под давлением жидкости элементы перемещаются, плотность их в незаполненной жидкостью части модельного поля увеличивается до 0,7-0,8. Чем выше вязкость жидкости, тем выше степень уплотнения модельной структуры.

Коэффициенты проницаемости модельных структур оценивали, используя зависимость расхода  $q_x$  нелинейно-вязкой жидкости со степенным законом течения (1) от градиента давления  $dp/dx$  в виде:

$$q_x = -\frac{K_x}{\mu^s} \left| \frac{dp}{dx} \right|^s \quad (2)$$

Здесь  $K_x$  – коэффициент проницаемости в направлении оси  $x$ .  $s = 1/n$ .

Установлено, что исходное расположение цилиндрических элементов, моделирующих волокна, не оказывает существенного влияния на коэффициенты проницаемости, если эти элементы неподвижны (рис. 1). Угловым коэффициентом линии регрессии  $\lg K_x - \lg \Delta p$  в 1,7 раза больше, чем следует из уравнения (2). Это свидетельствует о влиянии уплотнения модельной структуры на коэффициент проницаемости. Чем выше подвижность элементов, тем выше плотность и ниже проницаемость модели.

На основе щелевой модели течения нелинейно-вязкой жидкости со степенным законом течения (1) получена формула для безразмерных (исключающих абсолютные размеры волокон) коэффициентов проницаемости  $k_x$  различных волокнистых структур в виде:

$$k_x = \frac{N_y x'^s R_0^{-(s+1)}}{(s+2)2^{s+1} f^s(x')}, \quad (3)$$

где  $N_y$  – число элементарных ячеек на единице ширины слоя;  $R_0$  – радиус волокон;  $x'$  – глубина затекания полимерного расплава;  $f(x')$  – функция, зависящая от расположения волокон.

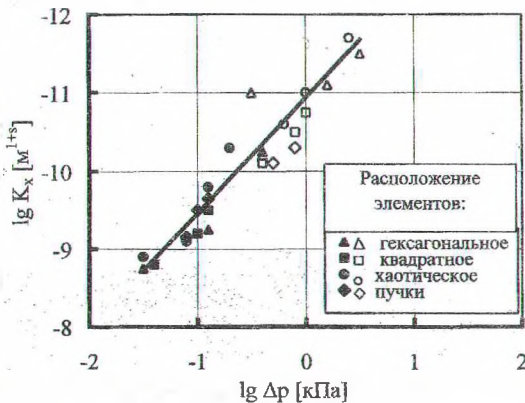


Рис. 1. Зависимость коэффициента проницаемости волокнистой системы от давления жидкости и структуры. Модельные элементы: фигуры – алюминиевые, точки – стальные.

являются менее 1%, увеличивает проницаемость волокнистого слоя на десятки процентов.

В результате интегрирования уравнения (2) получена зависимость средней глубины затекания  $x$  расплава от давления  $p_0$  и продолжительности воздействия  $t$ :

Расчеты по формуле (3) показали, что роль исходного расположения волокон в модели при высоких степенях заполнения невелика (рис. 2), что соответствует результатам экспериментов на увеличенной модели. Проницаемость слоя со стохастическим расположением волокон зависит от разброса зазоров между волокнами. Так, наличие широких зазоров между волокнами, встречающихся с вероятностью

$$x(t) = \left[ (1+s)K_e \left( \frac{P_0}{\mu} \right)^s t \right]^{\frac{1}{1+s}} \quad (4)$$

где  $K_e$  — эффективный коэффициент проницаемости.



Рис. 2. Зависимость безразмерных коэффициентов проницаемости волокнистого слоя от степени наполнения при  $n=1$  (1-3);  $n=0,5$  (4). Точки — результаты расчета методом конечных элементов при  $n=1$

пространства слоя, в частности от его пористости, и от радиуса волокон.

Для оценки эффективных коэффициентов проницаемости натянутых волокнистых систем в процессе пултрузионной пропитки термопластичным полимерным расплавом использовали компьютерную модель, учитывающую исходное стохастическое расположение и перемещение волокон под давлением расплава. Адекватность модели проверена путем сравнения результатов расчета параметров потока и усилий, действующих на единичное волокно, с результатами расчета по методу конечных элементов, а также путем сравнения кинетических кривых пропитки стохастических волокнистых систем с фиксированными волокнами.

С помощью компьютерной модели установлено, что увеличение коэффициента вязкости расплава на порядок приводит к увеличению продолжительности пропитки слоя почти на два порядка. Увеличение показателя степени в законе течения расплава также снижает проницаемость волокнистого слоя. Продолжительность пропитки слоя уменьшается с увеличением давления, но при этом увеличивается плотность упаковки волокон и снижаются

Степень пропитки волокнистого слоя равна отношению глубины затенения расплава  $x$  к толщине слоя  $h$ :  $C = x/h$ . Показано, что эта величина в случае пропитки стохастически однородного волокнистого слоя совпадает с относительной долей смоченных полимером волокон.

Эффективный коэффициент проницаемости волокнистого слоя  $K_e$ , входящий в уравнение (4), зависит от структуры порового

эффективные коэффициенты проницаемости. При стохастическом расположении волокон под действием расплава формируются структуры, сильно отличающиеся от исходных. В частности, образуются "языки", наблюдаемые в экспериментах с увеличенными моделями, и сильно уплотненные области (рис. 3). При малых натяжениях волокон под давлением расплава происходит почти полное "запирание" слоя. С увеличением натяжения волокон проницаемость волокнистого слоя возрастает, структура материала получается более однородной. При натяжениях, близких к разрывному усилию для волокон, скорость пропитки даже несколько больше, чем в случае системы с фиксированными волокнами.

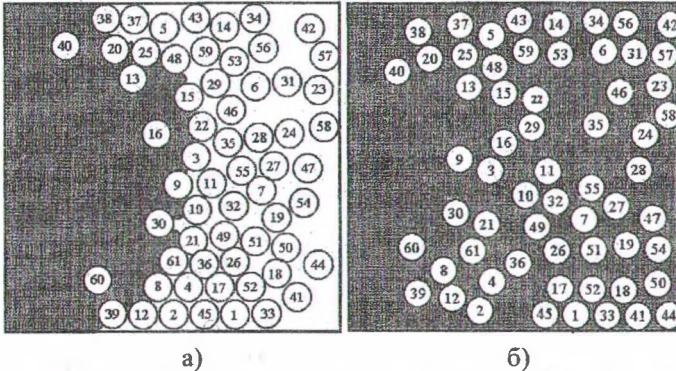


Рис. 3. Модельная структура натянутого слоя в начальной стадии (а) и после пропитки (б).

Эффективные коэффициенты проницаемости стеклоровинга со средним диаметром волокон от 10 до 24 мкм составляют в зависимости от условий пропитки от  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{1+s}$ . Их значения, полученные для конкретных условий, использовали при расчетах кинетики пропитки в устройствах различного типа.

В третьей главе исследованы процессы пултрузионной пропитки ровинга в устройствах с цилиндрическими отклоняющими элементами – штырями и роликами. Отклоняющие элементы способствуют раскладыванию ровинга в относительно тонкий слой и созданию давления расплава в зазоре между поверхностью элемента и натянутым слоем.

На основании экспериментальных данных (рис. 4) построена зависимость толщины волокнистого слоя от радиуса штырей, а также от натяжения ровинга в виде:

$$b = k_b \sqrt{A_0} \left( 1 + k_F \sqrt{\frac{F}{R}} \right), \quad (5)$$

где  $k_b = 5,6$ ;  $k_f = 2,4 \cdot 10^{-3}$  – экспериментальные коэффициенты;  $A_0 = \frac{T}{\rho} \cdot 10^{-3}$  – суммарная площадь сечения волокон в ровинге,  $\text{мм}^2$ ;  $T$  – линейная плотность ровинга, текс;  $\rho$  – плотность стеклоровинга,  $\text{г/см}^3$ ;  $R$  – радиус штыря, м;  $F$  – натяжение, Н.

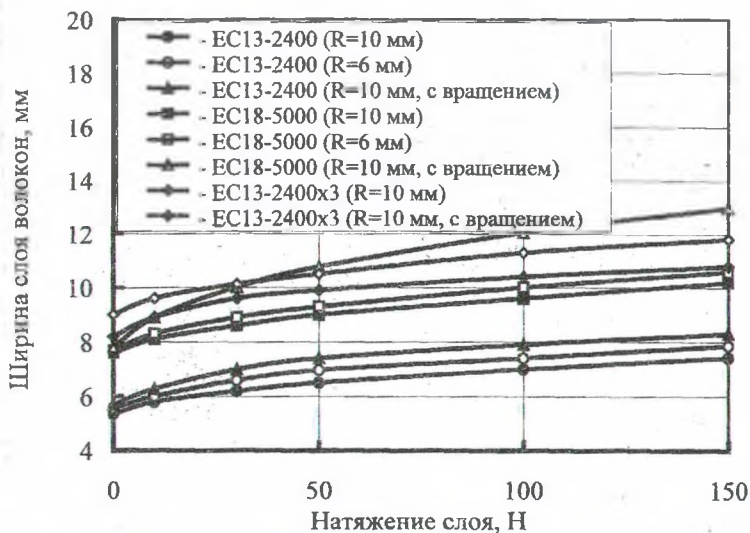


Рис. 4. Зависимость ширины волокнистого слоя от усилия протягивания и радиуса ролика

Рассмотрены три основные схемы подачи расплава в зазор: вместе с протягиваемым волокнистым слоем; через щели в штырях и через пористый ролик (рис. 5). Для каждой схемы записаны уравнения течения расплава в зазоре между протягиваемым волокнистым слоем и поверхностью отклоняющего элемента. Эти уравнения дополнили уравнением процесса перколяции расплава через волокнистый слой в виде (4), уравнением для расхода расплава через щели или поры отклоняющего ролика, а также уравнением, описывающим вытекание расплава из зазора под действием натянутого слоя. В результате решения этой системы уравнений найдены соотношения между конструктивно-технологическими параметрами, обеспечивающими полную пропитку волокнистого наполнителя с заданной линейной плотностью.

Установлено, что увеличение натяжения слоя способствует более качественной пропитке при достаточной толщине полимерной прослойки между слоем и отклоняющим элементом. Равновесная толщина прослойки зависит, в свою очередь, от радиуса отклоняющей поверхности, от ширины слоя и скорости его протягивания, а также от вязких свойств расплава. Процесс

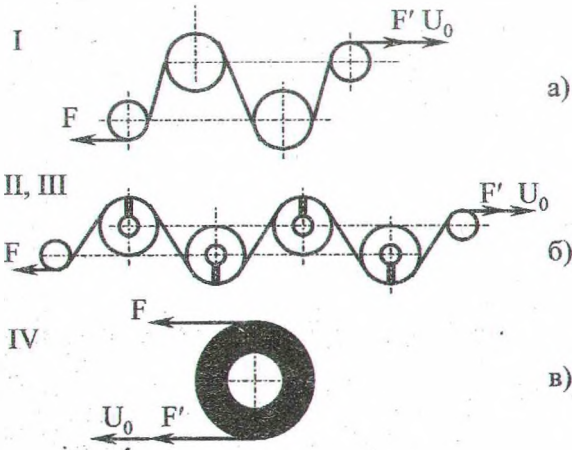


Рис. 5. Схемы пропиточных устройств с четырьмя штырями (а), с подачей расплава через щели (б) и с пористым роликом (в).

пропитки стеклоровинга заданной линейной плотности характеризуется двумя силоскоростными диаграммами, а именно зависимостями между натяжением ровинга и скоростью его протягивания в процессе образования прослойки и в процессе перколяции расплава через волокнистый слой. Для полной пропитки волокнистого слоя при заданной скорости протягивания необходимо и достаточно, чтобы натяжение ровинга, при котором образуется достаточная по толщине прослойка, было меньше усилия, необходимого для затекания расплава на заданную глубину.

Расчитаны варианты процессов пропитки в устройствах с системой цилиндрических штырей по схемам I и II (см. рис. 5). Адекватность уравнений подтверждена путем сравнения результатов расчетов с известными из литературных источников результатами оценки степени пропитки в зависимости от параметров процесса. Показано, что с учетом неоднородности структуры волокнистого слоя и погрешности оценки числа смоченных волокон удовлетворительной степенью пропитки, определенной по доле смоченных полимером волокон, следует считать  $C \geq 0,8$ . В этом случае пористость материала с объемной долей наполнителя 0,2-0,4 не превышает 2%.

Расчеты показали, что при равных углах обхвата штыря волокнистым слоем приращение глубины пропитанного слоя на каждом следующем штыре уменьшается. При значениях параметров вязкого течения, указанных в табл. 1, увеличение давления и натяжения за счет гидравлического сопротивления прослойки относительно мало и может не учитываться при практических расчетах.

Для случая подачи расплава через пористый ролик (см. рис. 5, в) установлены условия баланса расхода, позволяющие выбрать пористый материал

и размеры ролика по заданным параметрам волокнистого слоя и условиям пропитки. При недостаточной проницаемости пористого ролика, большой толщине волокнистого слоя и высокой скорости протягивания эффективная пропитка возможна только при использовании низковязких расплавов.

Изложенные в этой главе методы расчета процессов пропитки использовались для оценки эффективности устройств различного типа, разработанных в процессе выполнения проекта Inposompro. В БГТУ для пропитки стеклоровинга РБТ 13-2400 расплавом полиамида-6 вторичного разработаны устройства с гладкими штырями (I) и с подачей расплава через щели (II), в IPT (Институте технологии полимеров, Тампере, Финляндия) – с подачей расплава через щели (III), в IVW – с пористым роликом (IV). Результаты сравнения (рис. 6) показывают, что при одинаковых условиях пропитки устройство II (БГТУ) более эффективно. Скорость протягивания, обеспечивающая пропитку до  $C_n \geq 0,8$ , в устройстве II – 7 см/с, в устройстве III (ИТР) – в два раза, а в устройстве IV (IVW) – в четыре раза меньше.

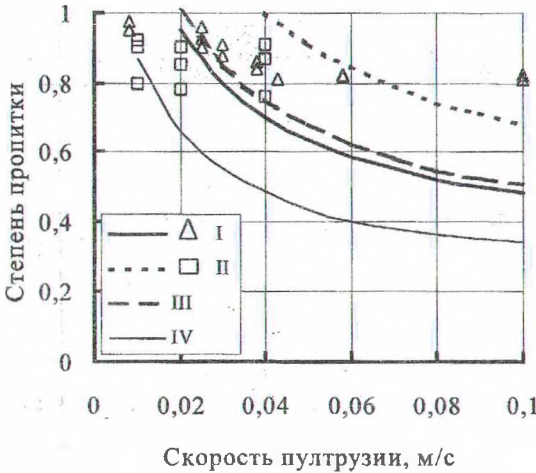


Рис. 6. Сравнительная характеристика эффективности пропиточных устройств

Согласно расчетам по формуле (5), при пропитке в устройстве ИТР ширина волокнистого слоя меньше ширины канала. В устройстве IVW из-за высокой вязкости расплава не обеспечивается условие баланса расхода. Эксперименты подтвердили результаты расчетной оценки параметров процесса: получить качественный материал при скоростях протягивания более 5 м/с удалось

только в устройствах БГТУ (I и II). В отличие от устройств, используемых в IVW и ИТР, устройства I и II БГТУ позволили одновременно пропитывать до 8 ровингов с суммарной линейной плотностью до 40000 текс и с относительной толщиной слоя волокон до 800 на 1 мм. При этом достигнутая производительность процесса в 5-10 раз выше, чем в известных работах. При оптимальных режимах получена высокая степень пропитки (по доле смочен-

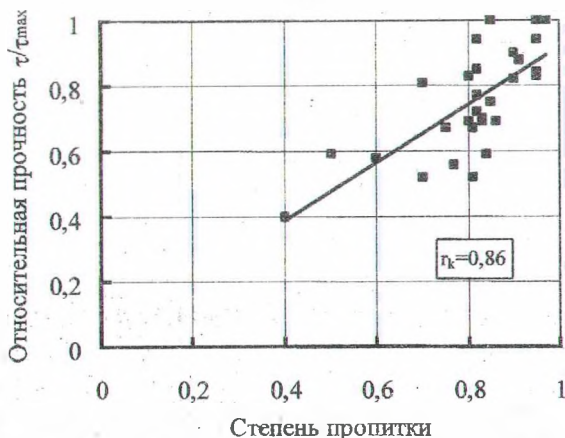


Рис. 7. Зависимость между степенью пропитки и относительной прочностью ленты при сдвиге

ных волокон): до 0,95 для ровинга РБТ 13-2400 и до 0,9 для ровинга РБТ 18-5000.

Установлена достаточно тесная корреляция между степенью пропитки, найденной по относительной доле смоченных волокон, и относительной прочностью лент при сдвиге параллельно волокнам. Этими показателями (рис. 7). Следовательно, вместо тру-

доемкого подсчета смоченных волокон при оценке качества пропитки может быть использован более простой метод испытания ленты на сдвиг.

В экспериментах по пропитке, проведенных на универсальной установке БГТУ с пропиточными устройствами I и II типа, показано, что наиболее существенное увеличение производительности процесса достигается за счет увеличения протяженности контакта волокнистого слоя с системой отклоняющих штырей. Менее эффективным оказалось увеличение предварительного натяжения. Это обусловлено тем, что с увеличением натяжения при неизменном диаметре штырей уменьшается толщина полимерной прослойки и расплава недостаточно для полного насыщения слоя.

Исследована возможность улучшения качества пропитки стеклоровинга за счет снижения вязкости расплава вторичного полиамида-6. Для этого вводили добавки: стеарата кальция (до 3%), терефталевую кислоту (до 3%) и низковязкий клей-расплав (до 50%). Степень пропитки во всех случаях повышается, однако введение указанных ингредиентов требует специальных устройств для гомогенизации смеси.

В четвертой главе приводятся результаты использования пултрузионной пропитки при производстве длинноволокнистых литевых материалов (ДЛМ) и при одностадийной (on-line) намотке труб.

Стренги как исходный продукт для ДЛМ изготавливали на универсальной пултрузионной установке БГТУ, оснащенной пропиточным устройством I типа. В качестве наполнителя использовали стеклоровинг РБТ 13-2400, в качестве матрицы — полиамид-6 вторичный (ПА-6-21Г). Одновременно пропитывали 8 ровингов с суммарной линейной плотностью 19200 текс. Стренги со степенью наполнения 20, 30 и 40 мас. % получали, устанавли-



ливая калибрующая втулка на выходе из пропиточного устройства. Производительность процесса пропитки в зависимости от степени наполнения составляла от 20 до 25 кг/ч.

Полученные материалы имеют более высокие механические показатели, чем выпускаемый промышленностью коротковолокнистый ПА-6-30-1, и за счет более совершенной пропитки ровинга не уступают длиноволокнистому ПА-6-211ДС, изготавливаемому из нитей с линейной плотностью 80-84 текс со степенью наполнения 30 мас. %. (табл. 2).

Таблица 2  
Характеристики механических свойств коротковолокнистого (СВ)  
и длиноволокнистого (ДС) литьевых материалов

Показатель	ПА-6-СВ-30-1	ДС-20	ДС-30	ДС-40	ПА-6-211ДС
$\sigma_n$ , МПа	194	211	271	280	260
$E_n$ , ГПа	6,3	5,8	8,8	9,4	-
$\sigma_p$ , МПа	140	155	185	192	180
$E_p$ , ГПа	8,5	7,2	9,7	11,9	-
$a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>	66	62	80	82	60

Материал ПА-6-ДС-20 успешно применен на предприятии "Уралтрансмаш" (Екатеринбург) для производства несущих каркасов.

Для оптимизации параметров on-line намотки по разработанной в диссертации методике рассчитывали степень пропитки в устройстве с пористым роликом (IVW). Результаты испытаний на растяжение и на сдвиг параллельно слоям подтверждают обоснованность расчетов и свидетельствуют о решающей роли пропитки при назначении режимов комбинированного процесса намотки. По оптимальным режимам изготовлены трубы диаметром 70 мм и длиной 800 мм (компоненты - стеклоровинг типа R43S/30 фирмы Owens Corning и полипропилен марки 1100VC фирмы Targor).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации установлены основные закономерности процесса перколяции высоковязкого полимерного расплава через натянутый волокнистый слой в процессе пропитки, теоретически и экспериментально обоснованы методы определения условий пултрузионной пропитки, получены результаты, обеспечивающие решение важной прикладной задачи - повышение производительности процесса пропитки и качества получаемого композиционного волокнистого материала.

1. Изучен механизм перколяции термопластичного полимерного расплава через поровое пространство однонаправленного волокнистого слоя. Установлено, что к основным факторам, определяющим проницаемость слоя

для полимерного расплава, относятся взаимное расположение и натяжение волокон, вязкость и давление расплава. Эти факторы учтены при разработке компьютерной модели процесса. Эффективные коэффициенты проницаемости стеклоровинга в зависимости от условий пропитки могут различаться на три порядка /1-5/.

2. Нелинейность вязких свойств полимерного расплава усиливает зависимость коэффициентов проницаемости от среднего диаметра и расположения волокон. Смещение волокон под действием расплава при пропитке увеличивает неоднородность структуры, приводит к образованию “промывов” и к “запиранию” системы волокон, при этом эффективный коэффициент проницаемости снижается почти на порядок. Эффект смещения волокон усиливается с увеличением вязкости и давления расплава. Изменение волокнистой структуры в процессе пропитки является основной причиной несоответствия коэффициентов проницаемости волокнистого слоя, рассчитанных по известным методам, реально наблюдаемым в эксперименте /5-9, 12/. С увеличением натяжения волокон проницаемость волокнистого слоя возрастает, структура получаемого композита становится более однородной /3-5/.

3. На базе дифференциального уравнения перколяции нелинейновязкой жидкости со степенным законом течения через однонаправленный волокнистый слой исследованы реологические режимы и эффективность пултрузионной пропитки в устройствах с цилиндрическими отклоняющими элементами при различных способах подачи полимерного расплава в зазор между волокнистым слоем и отклоняющей поверхностью. Установлена зависимость степени пропитки от конструкции устройства и от режимов процесса, построены силоскоростные диаграммы эффективной пропитки. Адекватность модели подтверждена путем сравнения рассчитанных и экспериментальных зависимостей степени пропитки от параметров процесса /10, 11/.

4. Установлены оптимальные режимы пропитки системы стеклянных ровингов с суммарной линейной плотностью до 40000 текс и относительной толщиной пропитываемого слоя до 800 волокон на 1 мм. Получена удовлетворительная (не менее 80 %) степень пропитки. При этом достигнута производительность процесса в 5-10 раз выше, чем в известных работах /10, 11/.

5. По найденным в результате исследований режимам изготовлены опытные партии литьевого длинноволокнистого стеклонаполненного полиамида-6, который по механическим свойствам не уступает зарубежным аналогам, получаемым менее производительными методами /13, 14/.

6. Установлено, что режимы пропитки стеклоровинга расплавом термопластичного полимера играют решающую роль при назначении параметров on-line намотки. Разработанный в диссертации метод расчета режимов пропитки позволяет оптимизировать параметры комбинированного процесса /15/.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Ставров В.П., Кременевская Е.И. Пропитка волокнистой системы расплавами термопластичных полимеров // Сб. Труды БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. - Минск: БГТУ, 1996, вып. 4. - С.86 - 92;
2. Stavrov V.P., Kremenevskaya E.I., Stavrov V.V., Tkachov V.M. Effect of the structure of fibrous layer on its permeability for nonlinearly viskous fluid // Mechanics of Composite Materials - 1997 - Vol.33, №4 - P. 390-396.
3. 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 - 1997 - Т.33, №4 - С. 554-563.
4. Ставров В.П., Кременевская Е.И. Эффективность пропитки волокнистых наполнителей расплавом термопластичных полимеров // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Сб. Труды второй научно-технической конференции. - Гродно, 1997. - ч. 2 - С. 140-145.
5. Stavrov V.P., Kremenevskaya H.I., Stavrov V.V. Percolation of polymer melt through a fibrous media in manufacturing of prepreg // Advanced Technologies in material processing and repairing of worn-out surfaces: Proceedings of the 2-nd International Conference - Minsk, 1997. - P.150-159.
6. Ставров В.П., Кременевская Е.И., Ставров В.В., Ткачев В.М. Влияние расположения и натяжения волокон на эффективность пропитки ровинга расплавами термопластичных полимеров // Материалы, технологии, инструменты, 1998. - №2 - С.94.
7. Stavrov V.P., Kremenevskaya E.I., Stavrov V.V., Tkachov V.M. Effect of fibrous layer structure on its permeability for nonlinear-viskous fluids // Tenth International conference on Mechanics of Composite Materials, Riga, 1998. - P. 207.
8. Ставров В.П., Ставров В.В., Кременевская Е.И., Панкова Н.В. Особенности пропитки полимерными расплавами натянутой волокнистой системы // Полимерные композиты 98: Тезисы докладов конференции, Гомель, 1998 г. / ИММС НАНБ. - Гомель, 1998. - С.48-49.
9. Ставров В.П., Ставров В.В., Кременевская Е.И., Панкова Н.В. Особенности пропитки полимерным расплавом натянутой волокнистой системы // Материалы, технологии, инструменты. - 1999. - №1 - С. 9-14.

10. Stavrov V.P., Kremenevskaja E.I., Jarvela P.K., Lindgren T., Friedrich K. Impregnation of glass roving with thermoplastic polymer melt using pins with slits // Innovative continuous manufacturing process for fibres reinforced thermoplastic composites; Ed K.Friedrich. – Kaiserslautern: IVW. - 1999. – P.197-217.

11. Lutz A., Friedrich K., Stavrov V.P., Kremenevskaja E.I., Pankova N.V. Continuous impregnation of rovong with thermoplastic polymer melt using porous roller // Innovative continuous manufacturing process for fibres reinforced thermoplastic composites; Ed K.Friedrich. – Kaiserslautern: IVW. - 1999. – P.187-196.

12. Ставров В.П., Ставров В.В., Кременевская Е.И., Панкова Н.В. Перколяция неньютоновской жидкости через деформируемый структурнонеоднородный слой // Материалы II Белорусского конгресса по теоретической и прикладной механике. Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – С.163-164.

13. 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 докладов Международной научно-технической конференции. – Минск: БГТУ, 1999. – С.97-99.

14. Ставров В.П, Богославский А.А., Дедович Г.В, Дорожко А.В., Зувев А.П., Кременевская Е.И., Марков А.В. Механические свойства длиноволокнистого стеклонаполненного полиамида, изготавливаемого по пултрузионной технологии // Материалы, технология, инструменты. - 2000. -№1 - С.36-41.

15. Кордикова Е.И., Ставров В.П., Фридрих К. Роль режимов пропитки стекловолокна при on-line намотке труб из армированных термопластов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы докладов Международной научно-технической конференции, Минск, 9 – 10 ноября 2000 г. / Бел. гос. технологический университет. – Минск, 2000. – С. 99-102.



## РЕЗЮМЕ

Кордикова Елена Ивановна

**ПРОПИТКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
РАСПЛАВАМИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ****ПРОПИТКА, ПЕРКОЛЯЦИЯ, ВОЛОКНИСТЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ,  
РАСПЛАВ ПОЛИМЕРА, СТЕПЕНЬ ПРОПИТКИ,  
КОЭФФИЦИЕНТ ПРОНИЦАЕМОСТИ**

Объект исследования - технологический процесс получения волокнистых композитов с термопластичной матрицей путем пропитки однонаправленного волокнистого слоя расплавом полимера. Предмет исследования - явления, протекающие при пропитке, и влияющие на процесс факторы, а также получаемые в результате пропитки композиционные материалы.

Цель исследования - разработка технологических основ высокопроизводительной пропитки непрерывных волокнистых наполнителей расплавами термопластичных полимеров.

Механизм перколяции высоковязких жидкостей через волокнистый наполнитель изучен на увеличенной модели, воспроизводящей трансверсальное сечение волокнистого слоя. Установлено, что к основным факторам, определяющим проницаемость слоя для полимерного расплава, относятся взаимное расположение и натяжение волокон, вязкость и давление расплава. С помощью компьютерной модели определены эффективные коэффициенты проницаемости волокнистого слоя при различных комбинациях параметров процесса пропитки.

Теоретически и экспериментально обоснованы методы расчета технологических режимов пултрузионной пропитки в устройствах с цилиндрическими отклоняющими элементами. Эксперименты проведены на универсальной пултрузионной установке в БГТУ и на установке, совмещающей процесс пропитки и намотки в Институте композитных материалов, (Кайзерслаутерн, Германия). Исследованы структура и механические свойства получаемых композитов.

Разработаны конструктивно-технологические мероприятия, обеспечивающие эффективную пропитку стеклоровинга расплавами термопластичных полимеров промышленного производства. Высокое качество пропитки получено для системы ровингов с суммарной линейной плотностью до 40000 текс при скорости протягивания до 0,1 м/с. При этом производительность процесса в 5-10 раз выше реализованной в известных работах. Испытания изготовленных по оптимальным режимам опытных партий длинноволокнистого стеклонаполненного полиамида-6 и образцов намотанных изделий подтвердили адекватность разработанных методов.

Результаты работы могут использоваться предприятиями, производящими, перерабатывающими и применяющими термопласты, армированные непрерывными или длинными волокнами.

## РЭЗІЮМЭ

Кордзікава Алена Іванаўна

НАСЫЧЭННЕ ВАЛАКНІСТЫХ МАТЭРЫЯЛАЎ РАСПЛАВАМІ  
ТЭРМАПЛАСТЫЧНЫХ ПАЛІМЕРАЎНАСЫЧЭННЕ, ПЕРКАЛЯЦЫЯ, ВАЛАКНІСТЫ НАПАЎНЯЛЬНІК,  
РАСПЛАЎ ПАЛІМЕРА, СТУПЕНЬ ПРАПТКІ,  
КАЭФІЦЫЕНТ ПРАНІКАЛЬНАСЦІ

Аб'ект даследавання – тэхналагічны працэс атрымання валакністых кампазітаў з тэрмапластычнай матрыцай шляхам насычэння аднакіраванага валакністага слоя расплавам палімеру. Прадмет даследавання – з'явы, якія маюць месца пры насычэнні і фактары, якія ўплываюць на працэс, а таксама кампазіцыйныя матэрыялы, якія атрымліваюцца ў выніку насычэння.

Мэта даследавання – распрацоўка тэхналагічных асноў высокапрадукцыйнага насычэння бясконцых валакністых напаўняльнікаў расплавам тэрмапластычных палімераў.

Механізм перкаляцці высакавязкіх вадкасцей праз валакністы напаўняльнік вывучаны на павялічанай мадэлі, якая эмітуе трансверсальнае сячэнне валакністага слоя. Выяўлена, што да асноўных фактараў, якія вызначаюць пранікальнасць слоя для палімернага расплаву, адносяцца узасмянае размяшчэнне і нацягванне валокнаў, вязкасць і ціск расплаву. З дапамогай камп'ютэрнай мадэлі вызначаны эфектыўныя каэфіцыенты пранікальнасці валакністага слоя пры розных камбінацыях параметраў працэсу насычэння.

Тэрэтычна і з дапамогай эксперыmenta абгрунтаваны метады разліку тэхналагічных рэжымаў пултрузійнага насычэння ва ўстройствах з цыліндрычнымі элементамі, якія адхіляюцца. Эксперыменты праведзены на ўніверсальнай пултрузійнай устаноўцы ў БДТУ і на устаноўцы, якая сумяшчае працэс насычэння і намоткі ў Інстытуце кампазітных матэрыялаў (Кайзеслаўтэрн, Германія). Даследаваны структура і механічныя ўласцівасці атрыманых кампазітаў.

Распрацаваны канструкцыйна-тэхналагічныя мерапрыемствы, якія забяспечваюць эфектыўнае насычэнне шкларовінга расплавам тэрмапластычных палімераў прамысловай вытворчасці. Высокая якасць насычэння атрымана для сістэмы ровінгаў з сумарнай лінейнай шчыльнасцю да 4000 тэкс пры хуткасці працягвання да 0,1 м/с. Пры гэтым прадукцыйнасць працэсу ў 5-10 разоў вышэй за рэалізаваныя ў вядомых працах. Выпрабаванне вырабленых па аптымальных рэжымах вопытных партый дліннавалакністага шклонапоўненага поліаміду-6 і узоры намотаных вырабаў пацвердзілі адекватнасць распрацаваных метадаў.

Вынікі працы могуць выкарыстоўвацца прадпрыемствамі, якія вырабляюць, перапрацоўваюць і ўжываюць тэрмапласты, якія арміраваны бясконцымі або доўгімі валокнамі.

## SUMMARY

Kordikova Elena Ivanovna

**THE IMPREGNATION OF FIBER MATERIALS WITH  
THERMOPLASTIC POLYMER MELTS****IMPREGNATION, PERCOLATION, FIBER REINFORCED, POLYMER MELT,  
DEGREE OF IMPREGNATION, PERMEABILITY FACTOR**

The object of the research is technological process of obtain of fiber-reinforced thermoplastic matrix composites by means of impregnation of a unidirectional fiber layer with polymer melt. The subject of the research is phenomena, proceeding at the impregnation, and factors influencing on the process, as well as composite materials obtained as a result of the impregnation.

The purpose of the research is development of the technological bases of the high-duty impregnation of continuous fiber reinforced with thermoplastic polymers.

The percolation mechanism of highly viscous liquids through fiber reinforced is investigated on increased model, reproducing the transversal section of fiber layer. It has been established that to the main factors, determining permeability of the layer for polymer melt, concern a mutual disposition and tension of fibers, viscosity and pressure of a melt. With the help of computer model the effective permeability factors of a fiber layer are determined at various combinations of the impregnation process parameters.

Theoretically and experimentally the calculation methods of technological conditions of pultrusion impregnation on cylindrical rejecting element devices are valid. The experiments are carried out on the universal pultrusion line at the BSTU and on the line, combining the impregnation and winding processes at the Institute of composite materials, (Kayzerslautern, Germany ). The structure and the mechanical properties of the obtained composites are investigated.

The structurally-technological measures to ensure the effective impregnation of the glass-roving with melt of the industrial manufacture thermoplastic polymer are developed. The high quality of the impregnation is /received/ for the roving system of total linear density up to 40000 Tex at pull speed up to 0,1 m/s. Thus productivity of process is 5-10 times higher, then realized in known works. The tests of the experimental batch of the glass-long-fiber-reinforced polyamide 6 and winding product simple, which made with optimum conditions, have confirmed adequacy of developed methods.

The results of work can be used by the enterprises, what made, processing and using the thermoplastic material, reinforced with continuous or long fibers.

Кордикова Елена Ивановна

**ПРОПИТКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
РАСПЛАВАМИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Подписано в печать 22.11.2000. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл.печ.л.1,5. Усл.кр.-отт. 1,5. Уч.-изд.л.1,3.

Тираж 80 экз. Заказ 481.

Белорусский государственный технологический университет.  
Лицензия ЛВ №276 от 15.04.98. 220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного  
технологического университета. 220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13.