

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15660

(13) С1

(46) 2012.04.30

(51) МПК

В 29С 47/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СТЕРЖНЯ, АРМИРОВАННОГО НЕПРЕРЫВНЫМИ И ДИСКРЕТНЫМИ ВОЛОКНАМИ

(21) Номер заявки: а 20100605

(22) 2010.04.22

(43) 2011.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Ставров Василий Петрович;
Наркевич Анна Леонидовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) СТАВРОВ В.П. Формообразование из-
делий из композиционных материа-
лов. - Минск, 2006. - С. 80-87, 157-167.

RU 2051033 С1, 1995.

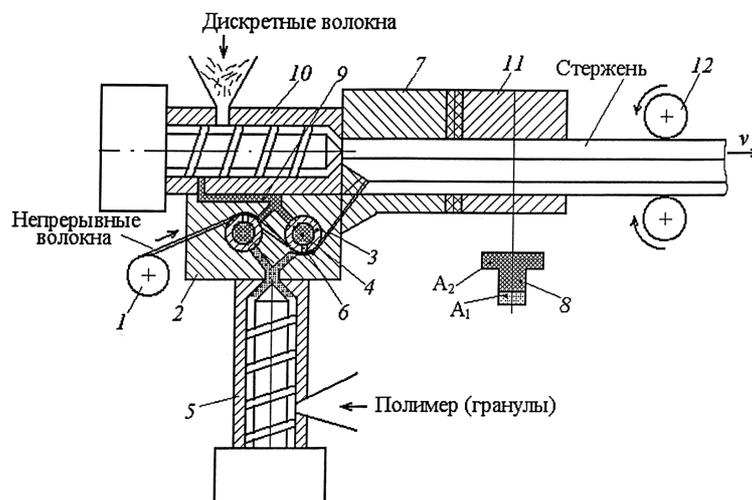
ВУ 6861 С1, 2005.

US 5324377 А, 1994.

DE 69110471 Т2, 1996.

(57)

Способ изготовления полимерного стержня, армированного непрерывными и дискретными волокнами, заключающийся в том, что пучки непрерывных волокон раскладывают в пропиточном устройстве в плоский слой на цилиндрических отклоняющих элементах и пропитывают их расплавом матричного полимера, в частности расплавом термопластичного полимера, генерируемым червячным экструдером и подаваемым в пропиточное устройство под достаточным для полной пропитки давлением и в необходимом для получения изделия количестве через каналы в отклоняющих элементах и щели, ориентированные по образующей и перпендикулярно направлению перемещения пучков, избыток расплава сверх количества, необходимого для пропитки пучков непрерывных



волокон, отводят в зону совмещения полимера с дискретными волокнами по каналам, коэффициент сопротивления которых k_2 удовлетворяет соотношению

ВУ 15660 С1 2012.04.30

BY 15660 C1 2012.04.30

$$k_2 = k_1 A_2 P_2 / A_1 P_1,$$

где A_1, A_2 - площади сечения частей стержня, армированных непрерывными и дискретными волокнами соответственно,

P_1, P_2 - объемные доли полимера в этих частях,

k_1 - коэффициент сопротивления пропитываемого пучка непрерывных волокон, рассчитываемый по формуле

$$k_1 = \frac{A_1 P_1 (1+n) K_e \alpha R}{n h^{(1+n)/n}},$$

где n - показатель степени в законе течения полимерного расплава,

K_e - коэффициент проницаемости плоского слоя непрерывных волокон,

α - угол обхвата отклоняющего элемента пропитываемым слоем,

R - радиус отклоняющего элемента,

h - толщина пропитанного слоя,

совмещают полимер с хаотически ориентированными дискретными волокнами с получением компаунда, подают пропитанные непрерывные волокна и компаунд в профилирующее устройство, в процессе их перемещения формируют стержень из двух частей, упорядоченно расположенных в сечении согласно распределению напряжений в стержне при нагружении в процессе эксплуатации, и охлаждают его.

Изобретение относится к технологии производства изделий из полимерных композиционных материалов, армированных волокнами - стеклянными, углеродными, полимерными, органическими, в частности растительными, и их смесями, и может быть использовано для изготовления стержневых (профильных) изделий из армированных волокнами термопластичных полимеров, нагружаемых в условиях эксплуатации изгибающими и крутящими моментами и имеющих гибридную структуру в поперечном сечении, образованную участками, содержащими полимер, армированный непрерывными и дискретными волокнами, в соответствии с распределением напряжений в поперечном сечении.

Напряженное состояние стержня, нагруженного в условиях эксплуатации изгибающими и крутящими моментами, неоднородно. В одних частях сечения действуют преимущественно нормальные (растягивающие или сжимающие), а в других - преимущественно касательные напряжения. Чтобы снизить массу стержня, изготавливаемого из волокнистых композиционных материалов, стремятся создать такую неоднородную (гибридную) структуру, что участки с непрерывными волокнами, направленными вдоль оси стержня, оказываются расположенными в зоне преимущественно одноосного растяжения-сжатия стержня, а участки с хаотическим армированием дискретными (преимущественно короткими) волокнами - в зоне действия касательных напряжений.

Для изготовления из полимеров стержней (профильных изделий), армированных непрерывными и дискретными волокнами, предпочтительны процессы, в которых с целью достижения более высокой производительности и снижения энергоемкости совмещены стадии пропитки волокнистого наполнителя, формообразования изделия и консолидации материала.

Режимы совмещения непрерывных и дискретных армирующих волокон с матричным полимером, а также режимы формообразования изделия и последующей консолидации материала зависят от вязкости полимера. Применение полимеров с низкой молекулярной массой или снижение вязкости на этих стадиях обеспечивает более высокую производительность процесса, поэтому для получения профильных изделий, армированных волокнами, методами экструзии и пултрузии используют преимущественно низковязкие растворы или расплавы матричных полимеров.

Так, способ изготовления стержня из полимерного композиционного материала согласно патенту [1] включает пропитку пучков непрерывных углеродных волокон раствором термопластичной смолы с вязкостью до 4 Па·с, удаление растворителя, последующую

консолидацию и профилирование пропитанных пучков волокон для получения изделия. Объемная доля волокон в изделии, получаемом по данному способу, составляет от 10 до 50 %. Дискретные волокна вводят в раствор матричного полимера, т.е. еще до стадии пропитки пучков непрерывных волокон. В результате получают материал, армированный как непрерывными, так и дискретными волокнами.

Применение в качестве матрицы растворимого полимера позволяет снизить вязкость и тем самым улучшить условия пропитки пучков непрерывных волокон. Однако при этом ограничен выбор матричного полимера по показателям эксплуатационных свойств. К тому же низковязкие матричные полимеры (преимущественно терморезактивные) имеют более высокую стоимость, чем термопластичные полимеры крупнотоннажного производства. Соответственно, более дорогими оказываются и изделия из них. Из-за необходимости удаления растворителя увеличивается полное время цикла получения изделия, ухудшаются экологические показатели процесса.

Дискретные волокна, вводимые в раствор матричного полимера, повышают его вязкость и тем самым ухудшают условия пропитки пучков непрерывных волокон, снижают, соответственно, механические свойства композиционного материала в изделии. Распределение непрерывных и дискретных волокон по сечению изделия зависит от условий течения композиции в процессе формообразования изделия, поэтому эффект увеличения жесткости и прочности при различных условиях нагружения изделия получается неопределенным.

Наиболее близкий к заявляемому процесс изготовления стержня из полимера, армированного непрерывными и дискретными волокнами, согласно патентам [2-5] включает пропитку полимерной смолой пучков непрерывных волокон; позиционирование пропитанных пучков и ввод их в профилирующее устройство с образованием промежутков хотя бы в части сечения; заполнение под давлением промежутков между пропитанными пучками непрерывных волокон компаундом с такой же смолой, но наполненной дискретными волокнами; совместное протягивание через профилирующее устройство частей стержня, армированных непрерывными и дискретными волокнами, и консолидацию материала путем перевода смолы в твердое состояние.

Для пропитки полимерным расплавом пучки непрерывных волокон раскладывают в плоский слой на цилиндрической поверхности отклоняющего элемента, а расплав матричного полимера подают из внутренней полости этого элемента через щель, ориентированную вдоль образующей этого элемента, при этом слой пропитываемых непрерывных волокон находится в равновесии с полимерной прослойкой, образующейся в результате выдавливания расплава [Ставров В.П. Формообразование изделий из композиционных материалов. - Минск: БГТУ, 2006. - С. 160-166].

Расположение пропитанных смолой пучков непрерывных волокон в сечении стержня задается их позиционированием на входе в профилирующее устройство. Содержание матричного полимера в частях стержня с непрерывными и дискретными волокнами определяется путем независимого дозированного ввода компонентов при пропитке пучков непрерывных волокон и при совмещении полимера с дискретными волокнами для получения компаунда. Для заполнения промежутков между частями с непрерывным армированием компаундом, наполненным дискретными волокнами, создается повышенное давление, причем возможно выдавливание избытка смолы через отверстия в стенках профилирующего устройства, обеспечивающее получение стержня с заданной площадью поперечного сечения.

Известный способ включает независимую подачу смолы в зону пропитки пучков непрерывных волокон и в зону совмещения ее с дискретными волокнами. Если используются смолы, имеющие низкую вязкость, в частности терморезактивные, повышенное давление для пропитки пучков непрерывных волокон не требуется. Регулирование состава пропитанных пучков осуществляется путем отжима избытка смолы. На состав частей стержня, формируемых из компаунда с дискретными армирующими волокнами, это не влияет.

В случае использования в качестве матрицы термопластичных полимеров, характеризующихся высокой вязкостью расплава, для качественной пропитки пучков непрерывных

волокон необходимо повышенное давление. Оно может быть создано известными способами, например, в процессе генерирования расплава в червячном экструдере. От давления полимерного расплава на выходе из экструдера зависят как качество пропитки пучков непрерывных волокон, так и расход расплава. Выдавливание из профилирующего устройства избытков расплава полимера, наполненного дискретными волокнами, а потому имеющего еще более высокую вязкость, чем ненаполненный расплав, затруднено.

Чтобы сбалансировать потоки расплава, поступающего в зону пропитки пучков непрерывных волокон и в зону совмещения с дискретными волокнами, для изготовления стержней по известному способу необходимы два генератора расплава с независимым регулированием давления и расхода. Совмещение хрупких, например стеклянных, волокон с расплавом, получаемым в том же экструдере, ведет к чрезмерному измельчению волокон, что снижает армирующий эффект. Кроме того, независимая пластикация частей полимера, необходимого для пропитки пучков непрерывных и совмещения с дискретными волокнами, усложняет процесс, увеличивает стоимость средств технологического оснащения. Но в противном случае известный способ не гарантирует требуемый состав и качество материала в разных частях изделия.

В результате, по известному способу невозможно получить изделие, армированное непрерывными и дискретными волокнами, из относительно дешевых термопластичных полимеров крупнотоннажного производства и тем более вторичных, стоимость которых ниже, чем стоимость терморезактивных смол, но вязкость расплавов на 2-4 порядка выше вязкости смол, пригодных для получения изделий по известному способу.

Задача предлагаемого изобретения - снижение стоимости стержней за счет применения в качестве матрицы относительно дешевых полимеров крупнотоннажного производства, в т.ч. вторичных, имеющих повышенную вязкость расплава, и упрощения при этом технологии их получения.

Для решения поставленной задачи при изготовлении стержня из полимера, армированного непрерывными и дискретными волокнами, пучки непрерывных волокон раскладывают в пропиточном устройстве в плоский слой на цилиндрических отклоняющих элементах и пропитывают их расплавом матричного полимера, в частности расплавом термопластичного полимера, генерируемым червячным экструдером и подаваемым в пропиточное устройство под достаточным для полной пропитки давлением и в необходимом для получения изделия количестве через каналы в отклоняющих элементах и щели, ориентированные по образующей и перпендикулярно направлению перемещения пучков, избыток расплава сверх количества, необходимого для пропитки пучков непрерывных волокон, отводят в зону совмещения полимера с дискретными волокнами по каналам, коэффициент сопротивления которых k_2 удовлетворяет соотношению

$$k_2 = k_1 A_2 P_2 / A_1 P_1, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 - площади сечения частей стержня, армированных непрерывными и дискретными волокнами соответственно,

P_1 и P_2 - объемные доли полимера в этих частях,

k_1 - коэффициент сопротивления пропитываемого пучка непрерывных волокон, рассчитываемый по формуле

$$k_1 = \frac{A_1 P_1 (1+n) K_e \alpha R}{n h^{(1+n)/n}}, \quad (2)$$

где n - показатель степени в законе течения полимерного расплава,

K_e - коэффициент проницаемости плоского слоя непрерывных волокон,

α - угол обхвата отклоняющего элемента пропитываемым слоем,

R - радиус отклоняющего элемента,

h - толщина пропитанного слоя,

совмещают полимер с хаотически ориентированными дискретными волокнами с получением компаунда, подают пропитанные непрерывные волокна и компаунд в профилирующую

шее устройство, в процессе их перемещения формируют стержень из двух частей, упорядоченно расположенных в сечении согласно распределению напряжений в стержне при нагружении в процессе эксплуатации, и охлаждают его.

Сущность предлагаемого технического решения состоит в создании условий, обеспечивающих полную пропитку пучков непрерывных волокон высоковязким расплавом полимера, с одновременным соблюдением заданного соотношения компонентов в частях сечения, содержащих полимер, армированный непрерывными и дискретными волокнами, за счет установления баланса частей расплава матричного полимера, поступающих в зону пропитки пучков непрерывных волокон и в зону совмещения с дискретными волокнами.

Указанные условия создаются благодаря подаче в пропиточное устройство всего расплава, необходимого для формирования изделия, и последующему отводу избытка в зону совмещения с дискретными волокнами. Равенство давления и вязкости расплава, поступающего в зону пропитки пучков непрерывных волокон и отводимого в зону совмещения с дискретными волокнами, позволяет установить соответствие между коэффициентом сопротивления каналов, по которым отводится расплав, и коэффициентом сопротивления пропитываемого пучка непрерывных волокон. Благодаря соотношению (1) обеспечивается баланс расплава с учетом долей площади сечения стержня, занимаемых матричным полимером в частях, содержащих непрерывные и дискретные волокна.

Пучки непрерывных волокон для пропитки полимерным расплавом раскладывают в плоский слой на цилиндрической поверхности отклоняющего элемента, а расплав матричного полимера подают из внутренней полости этого элемента через щель, ориентированную вдоль образующей этого элемента, и при этом слой пропитываемых непрерывных волокон находится в равновесии с полимерной прослойкой, образующейся в результате выдавливания расплава. Тогда для расплава со степенным законом течения коэффициент сопротивления k_1 пропитываемых пучков непрерывных волокон на основе известных соотношений [Ставров В.П. Формообразование изделий из композиционных материалов. - Минск: БГТУ, 2006. - С. 80-87, 157-166] задан формулой (2). Выбор параметров канала, отводящего расплав из пропиточного устройства, с учетом этой формулы обеспечивает расход расплава, достаточный для получения стержня с заданными размерами сечения и параметрами структуры, без применения дополнительного генератора расплава и средств регулирования давления и расхода. Тем самым оказывается возможным без отклонений параметров структуры материала в изделии применить в качестве матрицы для изготовления стержня, армированного непрерывными и дискретными волокнами, термопластичные полимеры крупнотоннажного производства, в т.ч. вторичные, упростить процесс получения стержня, снизить за счет этого и за счет соответствующего удешевления средств технологического оснащения стоимость стержня, нагружаемого в условиях эксплуатации изгибающими и крутящими моментами.

Предлагаемый способ иллюстрируется фигурой.

Пучки волокон, например стекловолокна, подаются с рулонов 1 в пропиточное устройство 2, содержащее цилиндрические отклоняющие элементы 3 с внутренними каналами 4. В каналы 4 под давлением поступает расплав матричного полимера, генерируемый экструдером 5. Расплав через щель 6 в отклоняющем элементе 3 выдавливается на поверхность. За счет натяжения плоский слой, сформированный из пучков непрерывных волокон, находится в квазиравновесном состоянии и пропитывается полимерным расплавом. Соотношения между толщиной слоя, его натяжением, углом обхвата, радиусом отклоняющего элемента, давлением и вязкостью расплава выбраны известным образом так, что при заданной скорости перемещения слоя происходит его полная пропитка. В частности, если слой имеет ширину b и толщину h , эффективный коэффициент проницаемости слоя равен K_e , полимерный расплав подчиняется степенному закону течения с параметрами μ и n , то давление, необходимое для полной пропитки протягиваемого со скоростью v слоя, равно [Ставров В.П. Формообразование изделий из композиционных материалов. - Минск: БГТУ, 2006. - С. 165]

$$p = \frac{F}{Rb} = \frac{\mu h^{1+n} v^n}{[(1/n+1)K_e \alpha R]^n}.$$

Пропитанные пучки непрерывных волокон поступают в профилирующее устройство 7, будучи расположенными на входе определенным образом, соответствующим заданной геометрии сечения стержня и структуре материала в сечении, например, как это показано в сечении 8 (A_1 и A_2 - площади участков).

Часть расплава, не используемая для пропитки слоя непрерывных волокон, по каналу 9 отводится из пропиточного устройства 2 в экструдер 10 и смешивается в нем с дискретными волокнами, подаваемыми в заданном количестве. Коэффициент сопротивления канала 9 удовлетворяет соотношению (1), поэтому доля расплава, поступающего в экструдер, равна доле матричного полимера в части сечения стержня, формируемой из компаунда, содержащего дискретные волокна.

Если расплав отводят через плоскощелевой канал 9 длиной L и высотой H , то ширину щели B задают согласно формуле

$$B = k_2(2+s)2^{1+s}L^s H^{-(2+s)}f(B,H),$$

следующей из известного выражения для расхода нелинейно-вязкой жидкости, вытекающей через плоскую щель ($s = 1/n$; $f(B,H)$ - коэффициент, зависящий от соотношения размеров сечения щели).

Получаемый в экструдере-смесителе 10 компаунд поступает в профилирующее устройство 7 под давлением, достаточным для заполнения промежутков между частями, содержащими непрерывные волокна. При этом профилирующее устройство может быть нагреваемым для поддержания температуры, необходимой для консолидации материала.

Из профилирующего устройства 7 сформированный профиль поступает в калибрующее устройство 11, где охлаждается для отвердевания матричного полимера и фиксации за счет этого структуры материала и геометрии изделия.

Тянущее устройство 12 обеспечивает непрерывное протекание описанного процесса с заданной скоростью.

Подача всего полимерного расплава в устройство для пропитки пучков непрерывных волокон с отделением в пропиточном устройстве части полимера, необходимой для получения компаунда с дискретными волокнами, путем создания гидравлического сопротивления в каналах, связанного с гидравлическим сопротивлением пропитываемого волокнистого слоя, задаваемым в частном случае соотношением (2), позволяет применять в качестве матрицы полимеры с высокой вязкостью, в частности термопластичные и в т.ч. вторичные, без нарушения требований к составу частей материала в изделии. При этом упрощаются конструкция технических средств и технология подачи матричного полимера, а в результате снижается стоимость получаемого стержня, т.е. решается поставленная задача.

Источники информации:

1. US 4058581, МПК В 29D 03/02, 1977.
2. US 5324377, МПК В 29C 47/02, 1994.
3. DE 69110471T2, МПК В 29C 70/16, 1996.
4. WO 92/03277, МПК В 29C 67/14, 1992.
5. EP 0544723B1, МПК В 29C 70/16, 1996 (прототип).