

УДК 678.539

Дин Кай Цзянь

канд. техн. наук, профессор

Технологический университет Китая

Китайская Народная Республика

DOI 10.21661/r-561426

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОПИТКИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПУЛТРУЗИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

***Аннотация:** в статье приведены результаты теоретического исследования процесса пропитки волокон при изготовлении высоконаполненных композитов способом пултрुзии. Критерием является максимум интенсивности технологического процесса. Предложено аналитическое исследование интенсивности в зависимости от основных физических факторов.*

***Ключевые слова:** пултрузия, пропитка, волокно, полимерный композиционный материал.*

Основной задачей пропитки волокнистых материалов является замещение жидким связующим воздуха и влаги, находящихся в микропорах волокон. Недостаточная пропитка волокон ведет к снижению прочности и преждевременному разрушению изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Образование воздушных включений в процессе пропитки существенно снижает эксплуатационные характеристики изделий из ПКМ.

Решение проблемы пропитки является принципиальным для обеспечения стабильного качества композиционных материалов [1–9].

Существуют различные технологические приемы, облегчающие проникновение связующего в межволоконное пространство наполнителя. Для улучшения пропитки волокон используют связующие с низкой вязкостью и коэффициентом поверхностного натяжения, и осуществляют подогрев связующего с этой же целью. Уменьшение скорости движения наполнителя через пропиточную ванну, по сути, являющееся увеличением времени пропитки, также повышает содержание связующего в наполнителе. Но при этом, существенно снижается производительность процесса, так как скорость пултрузии значительно больше скорости капиллярной пропитки волокон. Увеличение размеров пропиточной ванны в направлении движения наполнителя имеет эту же цель, но приводит к увеличению габаритов и материалоемкости оборудования.

Для повышения прочности композитных изделий необходимо существенным образом повысить эффективность процесса пропитки. Для этого нужно создать дополнительные условия, облегчающие проникновение связующего в межволоконное пространство наполнителя. Заполнение микропор жидким связующим происходит по законам капиллярного эффекта, для преодоления которого необходимо создание в капилляре градиента давления.

Одним из распространенных способов улучшения пропитки капиллярно-пористых материалов жидкими средами является пропитка в вакууме. Однако совместить вакуумирование процесса пропитки с непрерывной подачей волокон технологически достаточно сложно. Для перемещения волокон через

вакуумированную пропиточную ванну необходимы зазоры. В то же время для создания вакуума в пропиточной ванне зазоры и подвижные соединения должны быть исключены. Уплотнение и уменьшение зазоров в этом случае будет приводить к истиранию и повреждению волоконна входе и выходе пропиточной ванны. Пропитка наполнителя в процессе отжима при его перемещении через направляющие колодки или вращающиеся валки (каландрование) является одним из простых и эффективных решений. Степень пропитки волокон связующим увеличивается, отжимаются газовые включения. Но волокна в результате такой обработки подвергаются дополнительному воздействию направляющих и валков.

Наиболее эффективным способом улучшения проникновения связующего в межволоконное пространство наполнителя является физическое модифицирование связующего путем воздействия ультразвуковых колебаний на волокна и связующее [10,11]. Механизм ультразвуковой пропитки основан на звукокапиллярном эффекте. При этом жидкое связующее с большой скоростью заполняет микропоры волокнистого материала, а время пропитки сокращается в десятки раз. Важнейшим преимуществом ультразвуковой пропитки является возможность многократного снижения вязкости связующего. Благодаря этому облегчается проникновение связующего в межволоконное пространство наполнителя. Под действием кавитационных потоков в связующем происходит интенсивная дегазация наполнителя в области пропитки. Ультразвуковая дегазацияведёт к уменьшению количества газовых включений в изделиях и повышению их прочности.

Для определения интенсивности процесса пропитки волокнистого наполнителя использовалось следующее соотношение [12]:

$$A = \pi r^3 \rho (P_k + P_2 - P_1 l_k / (l_k - 1)) / 8 \eta l_k S m, \quad (1)$$

где r – радиус межволоконного капилляра, ρ – плотность жидкости, l_k – длина капилляра, η – вязкость, S – удельная поверхность капилляров, m – масса наполнителя, P_1 и P_2 – соответственно давление на входе и выходе капилляра, P_2 – дополнительное давление, возникающее под действием ультразвука.

Полагаем, что в процессе ультразвукового воздействия в технологическом объеме одного межволоконного капилляра возникает кавитационный пузырек, поведение которого описывается уравнением Рэлея-Плессета:

$$RR'' + \frac{3}{2}R'^2 + \frac{1}{\rho} \left(P_\infty - P_n + P_a \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R_0} + 4\mu \frac{R'}{R_0} \right) = 0, \quad (2)$$

где штрих означает производную по времени; P_∞ – статическое давление в связующем; P_n – давление насыщенных паров; σ – поверхностное натяжение связующего; R – радиус пузырька; R_0 – начальный радиус пузырька; μ – вязкость связующего; P_a – амплитуда давления ультразвука; ω – частота колебаний ультразвука; ρ – плотность связующего.

Уравнение (2) в общем случае не интегрируется. Для решения поставленной задачи применялись приближенные аналитические расчеты. Будем считать, что в задаче существует малый параметр, а именно:

$$\frac{P_a}{P_\infty} = \varepsilon, \text{ где } \varepsilon \ll 1 \quad (3)$$

Из физических соображений полагали, что радиус пузырька будет незначительно меняться относительно своего первоначального состояния. Тогда получим следующее соотношение:

$$R(t) = R_0(1 + x(t)), \text{ где } x(t) \ll 1 \quad (4)$$

Предполагаем, что процесс, протекающий внутри пузырька, является политропным:

$$P_n(t)V^\gamma = \text{const} \quad (5)$$

где $\gamma = c_p/c_v$ – соотношение удельных теплоемкостей для газа и пара в пузырьке.

Уравнение (2) перепишем в виде:

$$RR'' + \frac{3}{2}R'^2 + \frac{1}{\rho} \left(P_\infty + P_a \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R_0} + 4\mu \frac{R'}{R_0} - \left(P_\infty + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \right) = 0 \quad (6)$$

После подстановки (4) в (6) и линеаризации имеем:

$$x'' + \frac{1}{\rho R_0^2} \left(P_a \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R_0} x + 4\mu x' + 3\gamma \left(P_\infty + \frac{2\sigma}{R_0} \right) x \right) = 0 \quad (7)$$

Упростим полученное уравнение, предполагая, что σ , μ можно пренебречь.

Получим:

$$x'' + \frac{3\gamma P_\infty}{\rho R_0^2} x = -\frac{P_a \sin \omega t}{\rho R_0^2} \quad (8)$$

Общее решение в силу линейности уравнения запишется в виде:

$$x = C_1 \sin \omega_1 t + C_2 \cos \omega_1 t + C_3 \sin \omega t \quad (9)$$

$$\text{где } \omega_1 = \sqrt{\frac{3\gamma P_\infty}{\rho R_0^2}} \quad C_3 = -\frac{P_a}{\omega^2 \rho R_0^2 + 3\gamma P_\infty} \quad (10)$$

Начальные условия имеют вид:

$$x(0) = 0, x'(0) = 0 \quad (11)$$

Тогда получим:

$$C_1 = -\frac{c_3 \omega}{\omega_1}, C_2 = 0 \quad (12)$$

Для определения давления в жидком связующем за счет изменения параметров пузырька воспользуемся следующей формулой:

$$P(r, t) = \rho \left(\frac{R^2 R'' + 2 R R'^2}{r} - \frac{R^4 R'^2}{2 r^4} \right) + P_\infty + P_a \sin \omega t, \quad (13)$$

где P_r – давление в связующем на расстоянии r от центра полости. Учитывая (6), при условии $\sigma = 0$, $\mu = 0$ соотношение (13) перепишем в виде:

$$P(r, t) = (P_\infty + P_a \sin \omega t) \left(1 - \frac{R}{r} \right) + \rho \left(\frac{R R'^2}{2 r} - \frac{R^4 R'^2}{2 r^4} \right) + \frac{R P_0}{r} \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \quad (14)$$

или:

$$P(r, t) = (P_\infty + P_a \sin \omega t) \left(1 - \frac{R_0(1+x)}{r} \right) + \rho \frac{(1+x) R_0^3 x'^2}{2 r} - \rho \frac{R_0^6 (1+x)^4 x'^2}{2 r^4} + \frac{R_0 P_\infty}{r(1+x)^{3\gamma-1}} \quad (15)$$

Для исследования максимума интенсивности технологического процесса считаем, что можно изменять лишь параметры связующего и внешнего воздействия. Поэтому рассмотрим следующую функцию:

$$\rho(B + P(r, t)), \quad (16)$$

$$\text{где } B = P_k - P_1 l_k / (l_k - 1) \quad (17)$$

Учитывая формулу (15) и то, что $x \ll 1$, проинтегрируем (16) на промежутке времени $[0, T]$, в течение которого наполнитель находится в пропиточной ванне. Будем рассматривать капилляр в виде цилиндра высотой a и радиусом R_1 . Центр пузырька находится на оси цилиндра на его основании. Интегрирование по объему цилиндра, исключая объем, занимаемый пузырьком, даст выражение интенсивности процесса пропитки как функции параметров ω , P_a , T , ρ :

$$\begin{aligned}
 & \pi^2 R_0^3 \rho \left(BT(R_1 - R_0) + \left(P_\infty T + \frac{P_a}{\omega} (1 - \cos \omega t) \right) \left(R_1 - R_0 - R_0 \ln \frac{R_1}{R_0} \right) + R_0 P_\infty T \ln \frac{R_1}{R_0} \right. \\
 & + C_3^2 \omega^2 \rho \left(\frac{R_0^3}{2} \ln \frac{R_1}{R_0} + \frac{R_0^6}{6} \left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_0^3} \right) \right) \\
 & \times \left(T + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} + \frac{\sin 2\omega_1 t}{4\omega_1} - \frac{\sin(\omega_1 + \omega)T}{\omega_1 + \omega} + \frac{\sin(\omega - \omega_1)T}{\omega - \omega_1} \right) \\
 & + \rho \left(2BT \left(a \times \arcsin \frac{R_1}{a} - \frac{\pi}{2} R_1 - R_1 \times \ln \frac{R_1}{2a} \right) \right. \\
 & + 2 \left(a \times \arcsin \frac{R_1}{a} - \frac{\pi}{2} R_1 - R_1 \times \ln \frac{R_1}{2a} - R_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{4^k (k!)^2 (2k+1)^2} \right) \\
 & \times \left(P_\infty T + \frac{P_a}{\omega} (1 - \cos \omega t) \right) + 2R_0 P_\infty T \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{4^k (k!)^2 (2k+1)^2} \\
 & + C_3^2 \omega^2 \rho \left(T + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} + \frac{\sin 2\omega_1 t}{4\omega_1} - \frac{\sin(\omega_1 + \omega)T}{\omega_1 + \omega} + \frac{\sin(\omega - \omega_1)T}{\omega - \omega_1} \right) \\
 & \times \left(R_0^3 \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{4^k (k!)^2 (2k+1)^2} \right) + \frac{R_0^6}{3R_1^3} \left(-\frac{\pi}{2} + \frac{2}{3} \right) \right) \frac{1}{8\eta a S m}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Полученное выражение показывает, что интенсивность процесса пропитки возрастает с увеличением P_a и T . Анализ изменения интенсивности пропитки в зависимости от частоты ультразвуковых колебаний и плотности связующего дает следующие результаты (рис. 1 и 2):

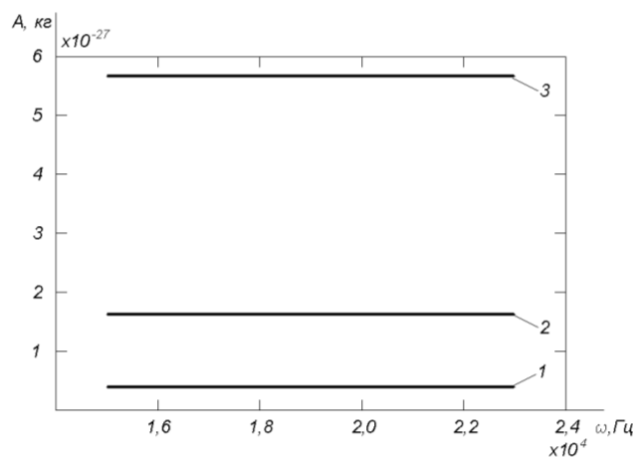


Рис. 1. Зависимость интенсивности пропитки от частоты
ультразвуковых колебаний за время 30 с
при R: 1 – $3 \cdot 10^{-8}$ м; 2 – $6 \cdot 10^{-8}$ м; 3 – $9 \cdot 10^{-8}$ м

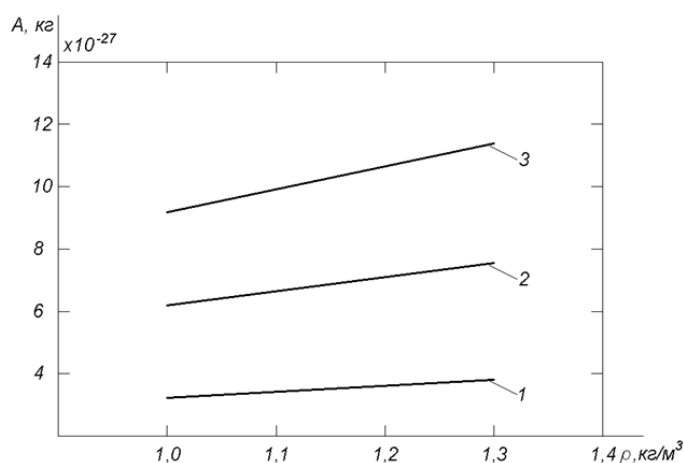


Рис. 2. Зависимость интенсивности пропитки от плотности
связующего при частоте ультразвуковых колебаний
20кГц при T: 1 – 10с; 2 – 20с; 3 – 30с.

При проведении численных экспериментов установлено, что с увеличением плотности связующего должна возрастать интенсивность технологического процесса. Следует отметить, что изменение параметров P_a , R_0 , ω почти не влияет на поведение графиков.

Это означает, что при одной и той же плотности связующего интенсивность процесса пропитки наполнителя можно увеличить за счет увеличения времени обработки ультразвуком. Анализ экспериментов ультразвуковой пропитки показывает, что увеличение времени обработки наполнителя и связующего ультразвуковыми колебаниями в пропиточной ванне в два раза за счет повторного прохождения наполнителя через область резонансных ультразвуковых колебаний в модифицированном связующем, увеличивает содержание связующего в изделиях на 6–8%.

Список литературы

1. Красновский А.Н. Научные основы непрерывного формообразования изделий из полимерных композиционных материалов / А.Н. Красновский, И.А. Казаков, К.В. Квачев. – М.: МГТУ Станкин, 2012. – 65 с.
2. Grigoriev, S.N., Krasnovskii, A.N., Kazakov, I.A., Kvachev, K.V. An analytic definition of the border polymerization line for axisymmetric composite rods // Journal: Applied Composite Materials. DOI: 10.1007/s10443–013–9317–8. EDN RVUDML
3. Grigoriev, S.N., Krasnovskii, A.N. A study of the process of continuous forming of nanocrystalline composite powders // Metal Science and Heat Treatment. 2012. Vol. 54 (1–2). P. 13–16. DOI 10.1007/s11041-012-9448-9. EDN PDPZMJ
4. Grigoriev, S.N., Krasnovskii, A.N. Distribution of the density of material in the pressing channel in continuous forming of nanocrystalline composite powders // Metal Science and Heat Treatment. 2012. Vol. 54 (3–4). P. 135–138. DOI 10.1007/s11041-012-9469-4. EDN QCBSFH

5. Grigoriev, S.N., Krasnovskii, A.N. Study of the Triboengineering Characteristics of Ultradispersed Composite Powder Materials // Journal of Friction and Wear. 2011. Vol. 32 (3). P. 164–166. DOI 10.3103/S1068366611030056. EDN OHQRDH

6. Krasnovskii, A.N. Study of Circular Slip of Superdispersed Powder Materials in Continuous Formation Processes // Journal of Friction and Wear. 2013. Vol. 34 (3). P. 221–224. DOI 10.3103/S1068366613030094. EDN RFGUCT

7. Красновский А.Н. Математическое моделирование механики процесса пултрузии изделий из полимерных композиционных материалов / А.Н. Красновский, К.В. Квачев // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – №5 (25). – С. 78–81. – EDN RCLSWJ

8. Красновский А.Н. Оптимизация конструктивных параметров фильеры для изготовления композитных стержней методом пултрузии / А.Н. Красновский, И.А. Казаков // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – №4. – С. 16–23. – EDN PFICIB

9. Красновский А.Н. Исследование напряженно-деформированного состояния материала в процессе пултрузии / А.Н. Красновский, И.А. Казаков // Пластические массы. – 2012. – №10. – С. 22–26. – EDN PJBXQP

10. Хозин В.Г. Модифицирование эпоксидных композиций ультразвуком / В.Г. Хозин, А.А. Каримов, А.М. Череватский [и др.] // Механика композиционных материалов. – 1984. – №4. – С. 702–706.

11. Прохоренко П.П. Ультразвуковой капиллярный эффект / П.П. Прохоренко, Н.В. Дежкунов, Г.Е. Коновалов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 135 с. – EDN TLQYPG

12. Импрегнация капиллярно-пористых тел: сборник материалов конференции (Днепропетровск, 28.10.2005 г.). – Днепропетровск, 2005. – 65 с.