

Лекция №8

КОМПОЗИТЫ С ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Главная цель наполнения полимеров волокнами – это получение сверхпрочных и легких материалов. Удельная прочность $\sigma_{уд}$ (отношение разрывной прочности к плотности) и удельный модуль упругости $E_{уд}$ (отношение модуля к плотности) волокно-наполненных полимеров (иногда их называют *волокнистами*) превосходит эти показатели для наиболее прочных и жестких материалов.

Таблица 8.1. Сравнительные свойства полимеров, наполненных волокнами

Материал	Удельный модуль $\times 10^{-4}$, МПа/(г/см ³)	Удельная прочность $\times 10^{-2}$, МПа/(г/см ³)
Алюминий	2,5	0,25
Нержавеющая сталь	2,75	2,2
Полистирол	0,275	0,46
Отвержденная эпоксидная смола	0,275	0,55
Эпоксид со стеклянными волокнами	2,3	6,5
Эпоксид с борными волокнами	14,75	9,25
Эпоксид с углеродными волокнами	12,25	5,25

Прочность и легкость материала определяют сейчас возможности космической, авиационной и автомобильной техники. Поэтому композиции из наполненных волокнами полимеров получили самое широкое распространение.

8.1. Механизм усиления полимеров волокнами

Волокно – это форма материала, имеющая высокое отношение продольных размеров к поперечным (примерно 10÷100) при небольших поперечных размерах (менее 0,25 мм). Главной особенностью волокон является то, что их прочность и модуль упругости значительно выше прочности и модуля этого же материала в блоке (табл. 8.2). Это обусловлено анизотропией молекулярной структуры волокна (ориентацией макромолекул вдоль волокна), из-за чего продольные и поперечные свойства волокна существенно различаются.

Материалы со столь высокой прочностью как у волокна крайне необходимы. Однако из волокна невозможно изготовить прочные конструкции различной формы, поскольку волокно не держит формы (легко

гнется) и эффективно работает только при продольной растягивающей нагрузке. Для получения из волокна монолитного материала отдельные волокна необходимо соединить или склеить. Наиболее подходящим материалом для такого склеивания волокон является полимерное связующее. При сочетании волокон с полимерным связующим появляется возможность получить материал, обладающий более высокой прочностью, чем отдельные его компоненты в блоке. Таким образом, связующее в волокните обеспечивает монолитность материала, а волокна несут основную нагрузку при деформировании и обеспечивают его прочность.

Таблица 8.2. Свойства некоторых материалов в волокне и в блоке

Материал	Прочность при растяжении, МПа	
	волокон	блока
Графит	1700-2800	70
Полиамид	830	80
Стекло Е	2800	70
Алюминий	1000	67

Рассмотрим подробнее работу наполненного волокном полимера под нагрузкой. Для этого сравним деформационно-прочностные характеристики единичного волокна и пучка волокон (рис. 8.1).

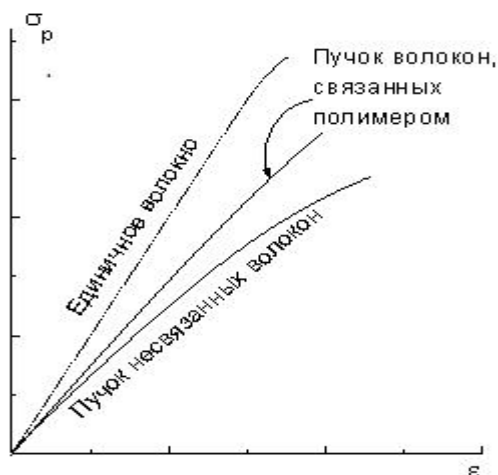


Рис. 8.1. Зависимость удельной нагрузки при растяжении от деформации единичного волокна, пучка несвязанных волокон, и пучка волокон, связанных твердым полимером

Пучок волокон имеет значения E и σ_p меньше, чем отдельно взятое волокно. Это обусловлено тем, что в пучке волокна имеют не одинаковую длину, и нагрузка от волокна к волокну передается только за счет силы трения. В результате при нагружении волокна в пучке рвутся не

одновременно, что и обеспечивает меньшую удельную нагрузку пучка, чем отдельного волокна. В пучке волокон, пропитанном связующим, нагрузка от волокна к волокну передается через связующее, поэтому деформационно-прочностные свойства такого пучка выше, чем непропитанного связующим.

Таким образом, связующее в волокните обеспечивает единство и форму материала и перераспределяет нагрузку между волокнами.

8.2. Влияние различных факторов на свойства волокнитов

8.2.1. Содержания наполнителя

При невысоком содержании волокон в полимере механические свойства композита с одноосно-ориентированными непрерывными волокнами в продольном направлении меняются по пропорциональной зависимости:

$$E = E_1\varphi_1 + E_2\varphi_2,$$

$$\sigma_p = \sigma_{p1}\varphi_1 + \sigma_{p2}\varphi_2.$$

Однако при большом содержании наполнителя эти соотношения не выполняются. С приближением концентрации волокна к φ_m продольная прочность композита все сильнее отличается от прочности, рассчитанной из закона пропорциональности. При концентрации волокна выше φ_m прочность композита резко падает (рис. 8.2), что обусловлено нехваткой связующего для связывания всего волокна. Подобным образом меняется и модуль продольной упругости композита.

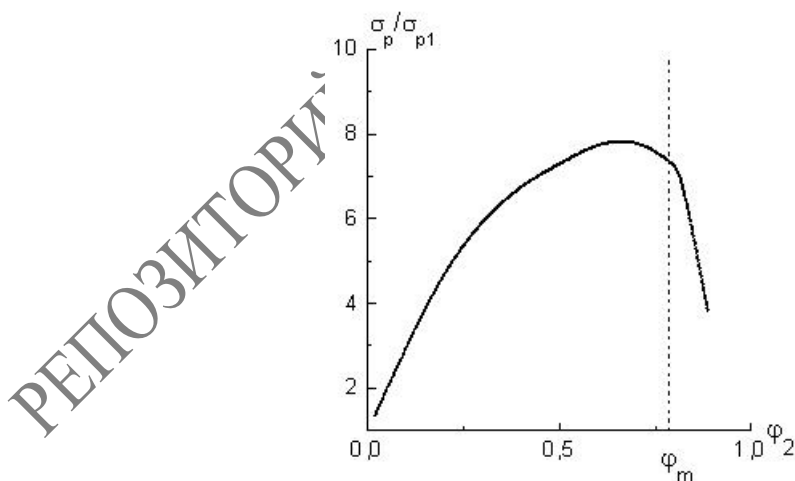


Рис. 8.2. Зависимость продольной прочности композита с одноосно-ориентированными непрерывными волокнами от содержания волокна.

8.2.2. Длина волокна

Если волокна в композите не являются непрерывными, то нагрузка от одного волокна к другому в продольном направлении передается через связующее по соприкасающимся участкам волокна (рис. 8.3).

При этом волокно испытывает растягивающую нагрузку, а полимер – сдвиговую. Если все волокна имеют одинаковую длину, то, в среднем, волокна будут перекрываться с окружающими волокнами на половину их длины. Следовательно, полимер, окружающий половину длины волокна, должен выдерживать величину сдвиговой нагрузки, равную растягивающей нагрузке волокна:

$$\sigma_{p2} \cdot S = \sigma_{\tau 1} \cdot \pi D \cdot (l/2),$$

где S – площадь поперечного сечения волокна, $\sigma_{\tau 1}$ – разрушающее напряжение полимерной матрицы при сдвиге, D – диаметр волокна, l – длина волокна, σ_{p2} – продольная прочность волокна.



Рис. 8.3. Картина распределения одноосно ориентированных коротких волокон в композите

Прочность полимера значительно ниже прочности волокна. Поэтому для обеспечения высокой прочности композита волокна должны иметь определенную длину, не менее критической ($l_{кр}$):

$$l_{кр} = D (\sigma_{p2} / 2 \sigma_{\tau 1}).$$

При $l > l_{кр}$ разрывная прочность композита может быть описана видоизмененным правилом пропорциональности:

$$\sigma_p \approx \sigma_{p2} \cdot \varphi_2 (1 - l_{кр} / 2l) + \sigma_{p1} \cdot \varphi_1.$$

Из этого следует, что соотношение длины волокна к его диаметру должно быть не менее 10. Экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев $l_{кр}/D$ должно составлять 100, а в некоторых – 1000.

Модуль упругости волокнита, в общем случае, можно рассчитать по уравнению Льюиса-Нильсена. При этом параметр k_E в этом уравнении определяется ориентацией волокна и соотношением l/D . При увеличении отношения l/D k_E существенно возрастает. Так, при увеличении l/D с 4 до 15 k_E для композиций с хаотически распределенными волокнами возрастает с 3,08 до 9,38, а величина φ_m уменьшается с 0,6 до 0,36. Поэтому увеличение длины волокна существенно повышает модуль упругости композита.

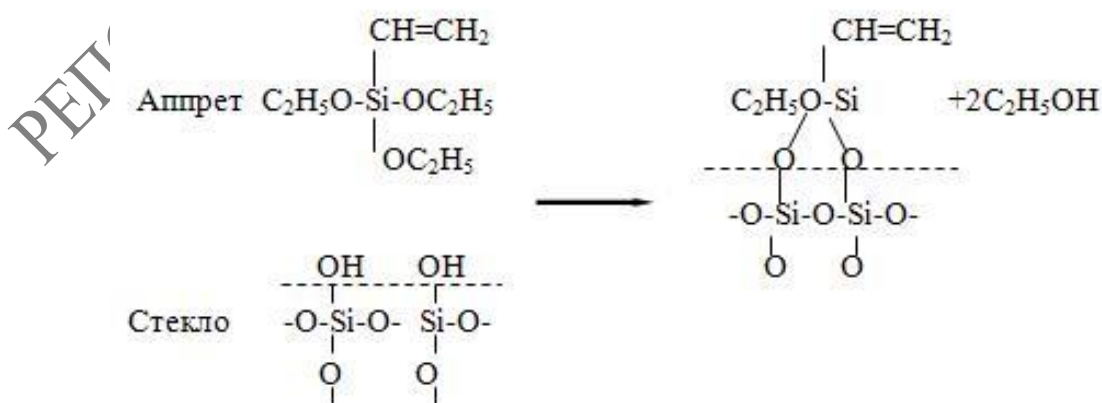
8.2.3. Влияние адгезии между фазами

В приведенных выше рассуждениях о критической длине волокна принималось, что адгезия между волокном и связующим идеальная. Но это не так. Вместе с тем из вышеприведенных рассуждений понятно, что для реализации высокой прочности волокниста необходима высокая адгезия между волокном и связующим. В противном случае нагрузка между волокнами будет передаваться плохо из-за проскальзывания волокон в матрице, и вся нагрузка, приложенная к образцу, будет приходиться лишь на часть волокон, что ведет к разрушению этих волокон и всего композита при малых нагрузках.

В большинстве случаев адгезия между волокном и полимером недостаточна для реализации максимальных прочностных возможностей композита. Поэтому для улучшения связи между полимером и волокном применяется аппретирование поверхности волокна. *Аппретирование* – это обработка поверхности наполнителя веществом, называемым аппретом, которая повышает прочность адгезионной связи между твердым наполнителем и полимерной матрицей.

В качестве аппретов используют химические соединения с двойной функциональностью. Считается, что одна функциональная группа аппрета реагирует с химическими группами на поверхности наполнителя, а вторая – или реагирует с полимером, или обеспечивает хорошую адгезию с ним. Как правило, в качестве аппретов используются элементоорганические соединения (кремнийорганические, титанорганические, хроморганические и др.), например, такие как: винилтриацетоксисилан, аминопропилтриэтоксисилан.

Пример взаимодействия триэтоксивинилсилана с поверхностью стекла показан ниже. На поверхности стекла всегда имеются –ОН группы, с которыми и реагирует триэтоксивинилсилан.



В результате обработки аппретом на поверхности минерального наполнителя появляется тонкий слой углеводородного вещества, к которому полимер обладает более высокой адгезией, чем к поверхности неорганического вещества. В определенных случаях возможно образование химических связей полимера с углеводородным покрытием наполнителя. Строгих доказательств образования таких химических связей нет, но на практике аппрет очень существенно повышает прочность композиций, особенно в случае использования полимера с невысокой адгезионной активностью.

8.2.4. Влияние ориентации волокон

Рассмотрим, как меняется прочность композита с одноосно-ориентированными бесконечными волокнами при изменении направления приложения нагрузки.

На рис. 8.4 видно, что с отклонением направления приложения нагрузки от направления ориентации волокон прочность композита резко падает, и при значении угла приложения нагрузки около 45° прочность композита становится равной прочности полимерной матрицы. В поперечном направлении волокна не только не усиливают полимер, но даже его несколько ослабляют. Наблюдается сильно выраженная анизотропия механических свойств. Это в подавляющем большинстве случаев отрицательное качество волокнистов, и это их существенный недостаток.

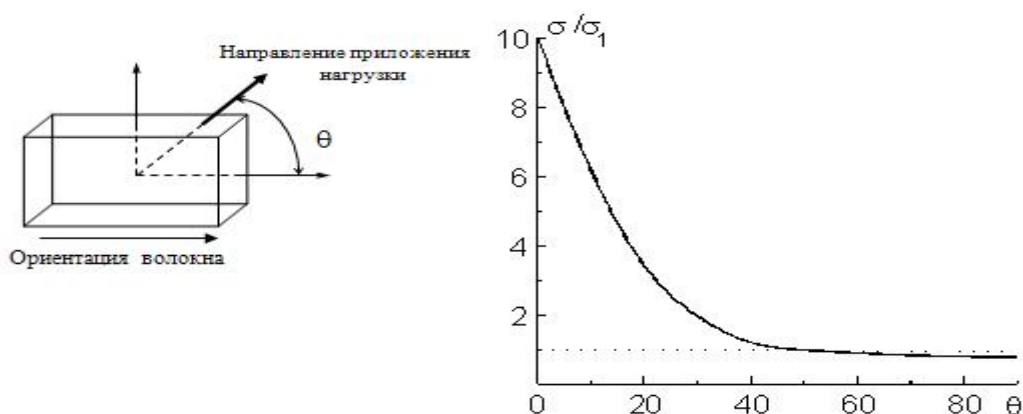


Рис. 8.4. Зависимость относительной прочности композита с одноосно-ориентированными бесконечными волокнами от угла приложения нагрузки

Можно снизить анизотропию свойств волоконнаполненных композитов путем ориентации волокон в различных направлениях. Можно расположить волокна в композите так, чтобы они были ориентированы в двух, трех или большем числе направлений. Но при этом не удастся получить такие высокие

значения прочности и модуля упругости как у композита с одноосной ориентацией в продольном направлении.

Отношение прочности композита с многоосной ориентацией волокон к теоретическому значению прочности композита с однонаправленными волокнами называется *коэффициентом эффективности упрочнения* (K_y). Чем больше осей ориентации (рис. 8.5), тем меньше анизотропия свойств композита, но и ниже коэффициент эффективности упрочнения. При одноосной ориентации (а) $K_y = 1$ вдоль волокон. При двухосной ориентации в одной плоскости (б) $K_y = 0,5$ вдоль одной из осей ориентации, $K_y = 0,25$ под углом 45° в плоскости волокон и $K_y = 0,08$ перпендикулярно к плоскости ориентации волокон. При трехосной пространственной ориентации (в) $K_y = 0,3$ вдоль любой из трех осей ориентации. При четырехосной ориентации в одной плоскости (г) $K_y = 3/8$ вдоль любой из четырех осей.

При хаотической ориентации бесконечных волокон анизотропии свойств у композита не наблюдается, но его коэффициент эффективности упрочнения $K_y = 0,15$, а для композита с хаотической ориентацией относительно коротких волокон ($l/D = 100$) K_y не превышает 0,1.

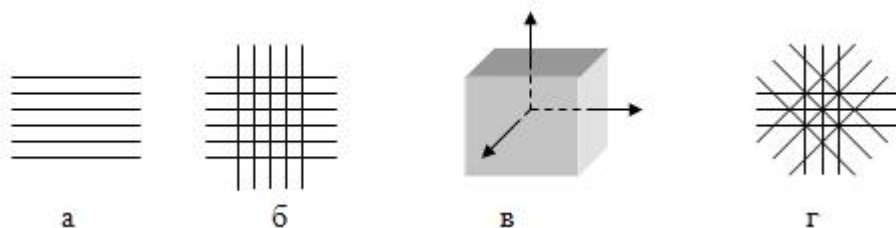


Рис. 8.5. Различные виды ориентации волокон в композите

8.3.5. Влияние соотношения модулей упругости волокна и связующего

Модуль упругости волокна почти всегда больше модуля упругости полимера. Именно такое соотношение модулей упругости компонентов позволяет реализовать высокие прочностные свойства ПКМ, наполненного волокнами. Если модуль упругости связующего слишком низок, то прочностные возможности композита будут реализовываться далеко не в полной степени. Это обусловлено невозможностью передачи большой нагрузки от волокна другому волокну через матрицу с низким модулем упругости. Наиболее оптимальное соотношение E_2/E_1 около 10.

8.3. Компоненты для ПКМ с волокнистыми наполнителями

8.3.1 Связующие

Для получения волокнитов с наиболее высокими прочностными свойствами необходимо использовать длинные волокна. Но длинные волокна нельзя смешивать с высоковязким полимером, их можно только пропитать олигомером, а затем олигомер отвердить для придания ему высоких модуля упругости и прочности. Поэтому в качестве основы для получения высокопрочных композиций используют термореактивные олигомеры, такие как эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические, полиэфирные и др., которые после пропитки ими волокна и формования изделия отверждают. В случае использования термореактивных смол легче добиться высокой адгезии связующего к волокну.

В последнее время все шире в качестве связующего для волокнитов стали использовать термопласты. Термопласты можно наполнить только короткими хаотично расположенными волокнами путем смешения коротковолокнистых наполнителей или рубленого волокна с полимером. При смешении волокно часто ломается, и соотношение l/D оказывается неудовлетворительно низким, менее 100. Поэтому получить композиции на основе термопластов с очень высокими прочностными характеристиками не удастся. Но даже сравнительно небольшое усиление термопластов волокнами является весьма желательным. Упрочняют волокнами в основном высокомодульные термопласты, такие как полиамиды, полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поликарбонат, полипропилен, полиимид, АБС-пластики и аналогичные им термопласты. При использовании неполярных полимеров с низкой адгезией к волокну, таких как полипропилен, поликарбонат, приходится прибегать к модифицированию полимеров для повышения их адгезии к наполнителю.

8.3.2 Волокнистые наполнители

В мире выпускается огромное количество всевозможных волокон для наполнения полимеров. Все используемые для наполнения полимеров волокна можно разделить на короткие и непрерывные. Непрерывные волокна (безуглеродные, углеродные и органические) получают только искусственным путем. Короткие волокна могут быть как природными, так и искусственными.

К непрерывным волокнам относятся стеклянные, керамические (из оксидов металлов), базальтовые, борные, металлические и некоторые другие (табл. 8.3).

Наиболее распространенными являются *стеклянные* волокна. В мире выпускается большое количество таких волокон из различных марок стекла. В зависимости от марки стекла механические свойства волокон существенно

различаются. Стекланные волокна получают путем продавливания расплава стекла через фильеры с последующим вытягиванием расплава в нити и одновременным их охлаждением. Из волокон выпускают полуфабрикаты в виде непрерывных нитей, крученых и некрученых жгутов (ровница), тканей, нетканых листовых материалов, рубленых волокон, измельченных волокон, матов из перепутанных непрерывных волокон. Стекланные волокна сравнительно недороги (1÷2 \$ за кг), поэтому полимерные композиты на их основе нашли самое широкое применение.

Базальтовые волокна получают из базальтовых пород по технологии, аналогичной изготовлению стекланных волокон. Базальтовые волокна по механическим свойствам незначительно уступают стекланным, но заметно дешевле их.

Таблица 8.3. Свойства различных волокон

Тип волокна	σ_p , ГПа	E , ГПа	Плотность, кг/м ³	Диаметр, мкм
Стекланное	2 - 5	50 - 100	2100 - 2900	1 - 20
Базальтовое	1,5 - 3	60 - 90	≈ 2500	5 - 20
Борное	3,5	400	2600	100 - 200
Углеродное	2 - 3	300 - 500	1600 - 1900	5 - 10
Из Al ₂ O ₃	1,5	980	3950	15 - 25
Арамидное	2,8	130	1450	≈ 10

Борные волокна получают методом химического выделения бора и его осаждения из газовой фазы на непрерывно движущуюся нагретую вольфрамовую нить. Такой сложный метод получения волокон обуславливает их высокую цену (~450 \$ за кг). Но их уникальные свойства оправдывают такие расходы при использовании в авиакосмической и ракетной технике.

Керамические волокна получают из оксидов металлов (алюминия, циркония, бериллия). Эти волокна не отличаются очень высокой удельной прочностью, их главное достоинство – высокая термостойкость (1400÷1650 °С). Кроме того, они имеют очень высокую химическую стойкость и стойкость к окислению. Поэтому ими усиливают пластмассы для изготовления химической аппаратуры, тормозных и фрикционных изделий, узлов двигателей.

Углеродные волокна также являются весьма дорогими (40÷200 \$ за кг). Их получают медленной карбонизацией углеводородных волокон в инертной атмосфере. Чаще всего для этого используют волокна из полиакрилонитрила (ПАН волокна). Благодаря низкой плотности углеродные волокна по

удельной прочности и удельному модулю упругости превосходят большинство других волокон. Это свойство является очень важным для различных летательных аппаратов, что определило их широкое использование в авиакосмической и ракетной технике.

Для упрочнения полимеров широко используют *волокна из органических полимеров*. Наибольшее распространение получили волокна из ароматических полиамидов (арамидные волокна). Эти волокна получают вытягиванием расплава полимера, вытекающего из фильер. За счет большой молекулярной массы полимера и высокой степени вытяжки удается получать высококомодульные и высокопрочные органические волокна. Стоимость этих волокон находится в пределах 20÷25 \$ за 1 кг. Благодаря низкой плотности эти волокна во многих областях вытесняют сейчас стеклянные волокна. Недостатком ПКМ с арамидными волокнами являются более низкие значения σ_p и E в направлении, перпендикулярном оси ориентации волокон, чем у ПКМ со стеклянными волокнами.

Из коротких волокон нашли применение *природные* (волластонит и асбест) и неорганические *синтетические* волокна.

Волластонит – это игольчатый силикат кальция. Его добывают шахтным способом, а затем измельчают и просеивают. Характеристическое отношение l/D невысокое (~15).

Из асбестов используют хризотилковый асбест, который представляет собой сильно гидратированный силикат магния. Асбест добывают обычным способом, распушают на мельницах и затем отделяют от пустой породы. Хризотилковый асбест имеет следующие свойства: $\sigma_p = 2,1$ ГПа, $E = 160$ ГПа, плотность 2500 кг/м³, диаметр фибрилл 16÷30 нм. Различные марки асбеста отличаются длиной волокна. Асбест в виде коротких волокон широко используется для наполнения различных реактопластов и термопластов.

Синтетические коротковолокнистые наполнители получают путем выращивания нитевидных монокристаллов из различных соединений (оксидов, карбидов, нитридов и др.). Диаметр монокристаллов различен и колеблется от сотен нанометров до 30 мкм. Их характеристическое отношение составляет 500÷5000. Такие наполнители получили название “усы”. Эти монокристаллы из-за совершенства строения обладают очень высокими механическими свойствами. Например, нитевидные монокристаллы карбида кремния имеют $\sigma_p = 30$ ГПа и $E = 690$ ГПа. Благодаря таким свойствам нитевидные монокристаллы являются очень перспективными наполнителями термопластичных и терморезистивных полимеров.

8.4 Получение ПКМ с короткими волокнами и изделий из них

Методы получения изделий из полимерных композиций с волокнистыми наполнителями очень разнообразны и зависят как от вида связующего, так и от вида наполнителя. Принципиально отличаются эти методы для полимеров, содержащих короткие и непрерывные волокна.

В качестве коротких волокон в полимерных композициях могут применяться как природные волокна (воластонит, асбест), так и рубленые или разрезанные до заданной длины (обычно 8 мм) синтетические волокна. Материалы с короткими волокнами получают или смешением волокна с полимером или пропиткой волокон полимерным связующим. Пропитка возможна при использовании жидких олигомерных связующих, которые после пропитки волокна и формования изделия отверждают. Термопласты и высокомолекулярные поликонденсационные смолы смешивают с волокнами на роторных, валковых или шнековых смесителях. При этом полимер находится в вязкотекучем состоянии. Под действием высоких напряжений сдвига при смешении происходит дополнительная ломка и укорачивание волокна, что соответствующим образом сказывается на его прочностных характеристиках.

Для переработки в изделия композиций с короткими волокнами применяют обычные методы переработки полимеров, характерные для термопластов и реактопластов: литье под давлением, экструзия, прессование и другие. Композиции, наполненные волокнами, характеризуются очень высокой вязкостью. Поэтому технологические режимы их переработки несколько отличаются от режимов переработки ненаполненных полимеров.

8.5. Методы получения изделий с длинными волокнами

Для получения полимерных изделий, наполненных непрерывными волокнами, используют как непосредственно волокна в виде пучков, ровницы или пряжи, так и различные текстильные материалы, а также маты или путаницу из волокна. В качестве полимерного связующего в таких материалах практически всегда используют различные низковязкие реактопласты невысокой молекулярной массы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические, полиэфирные и др.), которые после формования изделия отверждают химическим путем. Такое ограничение в выборе связующего обусловлено невозможностью проведения процесса смешения без разрушения волокна. Связующее должно за счет капиллярных сил и под действием силы тяжести или небольшого давления

проникнуть между волокнами и достаточно равномерно распределиться там (т.е. должна произойти пропитка наполнителя связующим). Это возможно только при сравнительно невысокой вязкости связующего.

В последнее время в качестве связующего стали применять термопласты (полиамид, полипропилен и др.). В этом случае волокна наполнителя укладывают или переплетают с волокнами термопластичного связующего, так, чтобы волокна связующего и наполнителя были достаточно равномерно распределены в объеме заготовки. Затем из такой заготовки формуют изделие под давлением при температуре выше температуры плавления связующего. Термопластичные волокна плавятся, растекаются за счет приложенного давления и связывают волокна наполнителя. После оформления изделия его фиксируют охлаждением. Однако такой способ получения ПКМ еще не нашел широкого применения.

Процессы получения изделий из композиций с бесконечно длинными волокнами очень специфичны и зависят не только от вида связующего и наполнителя, но и в значительной степени от конфигурации формируемого изделия.

В зависимости от метода изготовления изделий ориентация волокон в нем может быть одноосной, двухосной, слоистой и многоосной. Можно выделить два основных метода получения изделий из полимерных материалов на основе непрерывных волокон и текстильных лент – это протяжка и намотка.

8.5.1. Протяжка (пултрузия)

Сущность метода состоит в протягивании большого числа непрерывных волокон, пропитанных вязкотекучим связующим, через фильеру, сечение которой определяет профиль получаемого изделия. После формования профиля связующее отверждают. Протяжку называют еще *пултрузией*. Этим методом получают монолитные и полые профили с различной формой поперечного сечения – круглой, квадратной, треугольной, прямоугольной и т.д. Кроме того, пултрузией могут быть получены профили с E-, T- и I-образным поперечным сечением высотой до 300 мм, шириной до 150 мм и толщиной более 10 мм. В настоящее время стеклопластиковые профили несколько дороже металлических, однако, во многих случаях, например, при работе изделий в контакте с химически агрессивными средами, они оказываются незаменимыми.

При пултрузии в качестве наполнителя наиболее широко используют волокно в виде ровницы, состоящей из 15÷60 нитей, каждая из которых образована из 100÷400 стеклянных волокон толщиной 5÷10 мкм. Размер и

расположение волокон должны способствовать их пропитке и склеиванию. В некоторых случаях волокна подвергают термической или химической очистке и/или окраске. Помимо жгутов из непрерывных волокон можно использовать также ткани и маты.

Технологический процесс пултрузии непрерывный (рис. 8.6) и в зависимости от происходящих процессов разделен на следующие стадии: подготовка волокна и связующего, пропитка, формование профиля, отверждение связующего (выдержка при постоянной температуре), нарезка профиля, охлаждение до конечной температуры.

Разматываемые со шпуль 1 жгуты с помощью направляющих устройств 3 подаются в ванну для пропитки смолой 2. Время пребывания волокон в пропиточной ванне должно обеспечивать полное пропитывание и смачивание волокон связующим. Содержание смолы в жгутах после пропитки должно составлять около 30 %. Для предотвращения увеличенного содержания смолы в жгутах в конце ванны устанавливаются специальные отжимные валки 4, где волокна освобождаются от избытка смолы и включений воздуха.

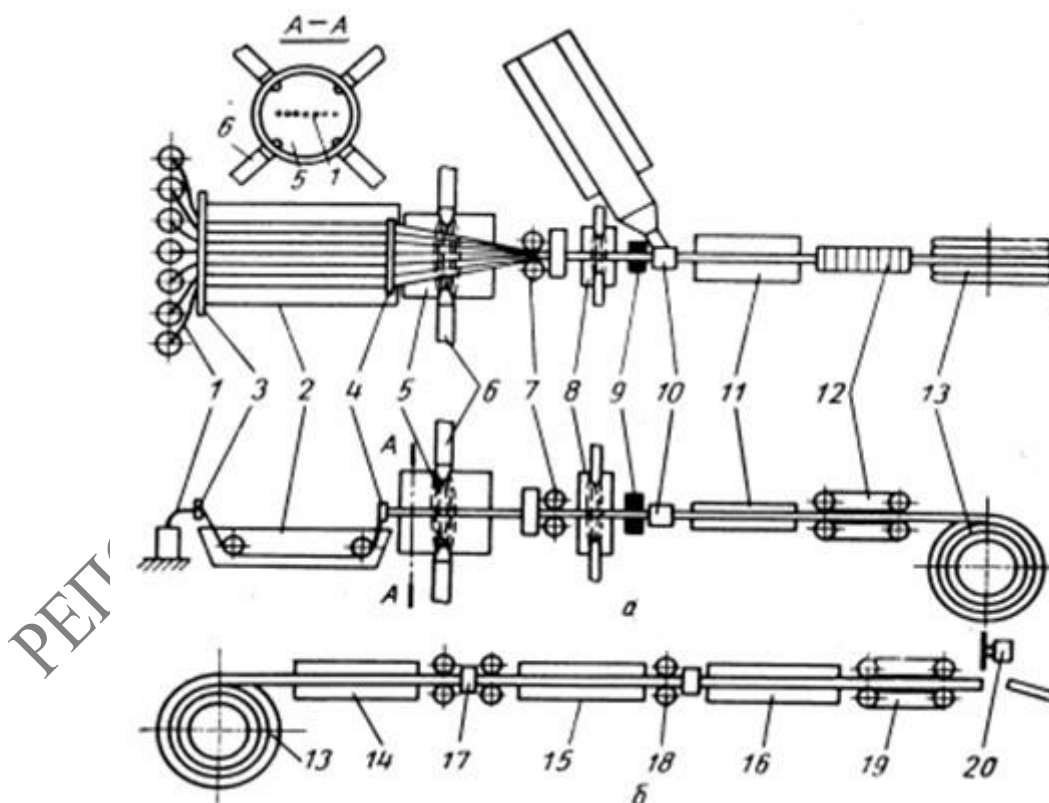


Рис. 8.6. Установка для производства профильных изделий методом пултрузии. 1 – жгуты, 2 – пропиточная ванна, 3 – направляющие ролики, 4 – отжимные валки, 5, 8 – распылительные камеры для нанесения рубленого волокна, 6 – распылительные форсунки, 7 – сближающие валки, 9 –

профилирующая фильера (формующая головка), 10 – головка экструдера, 11 – охлаждающая ванна, 12, 19 – тянущие устройства, 13 – барабан, 14, 15, 16 – термокамеры, 17, 18 – профилирующие валки, 20 – режущее устройство

Формование. При выходе из ванны жгуты сближаются двумя парами валков 7 в один пучок и попадают в формующую головку 9, нагретую до заданной температуры. При протягивании жгута, пропитанного связующим, через формующую головку ему придается конфигурация фильеры головки. При этом избыток связующего отжимается. В некоторых случаях полученный профиль пропускают через головку червячного экструдера 10, где на него наносят тонкое термопластичное покрытие.

Отверждение. Приданная в головке конфигурация профиля фиксируется при отверждении композиции в термокамере 14. Время нахождения профиля в термокамере и ее температура зависят от типа связующего и должны обеспечивать сохранение профилем своей конфигурации. Как правило, эта стадия является лимитирующей процесс по времени и определяет скорость протяжки. Нагрев профиля при отверждении может производиться и токами высокой частоты. Использование токов высокой частоты позволяет достигать высокой производительности труда, уменьшает выход брака, повышает эксплуатационные характеристики готовых изделий. Полученный профиль охлаждают в водяной бане или в пневмокамере и режут на отрезки необходимой длины.

8.5.2. Намотка

Сущность метода состоит в равномерной и послойной намотке пучка волокон, пропитанного связующим, на оправку, имеющую форму будущего изделия, с последующим отверждением связующего и извлечением оправки. Таким методом получают различные пустотелые изделия, имеющие форму тел вращения, трубы, бочки, цистерны, емкости и т.п.

Технологический цикл формования в зависимости от происходящих процессов разделен на следующие стадии: подготовка волокнистого наполнителя и полимерного связующего, намотка и получение заготовки изделия, отверждение связующего (при повышенной или комнатной температуре), сьем изделия с оправки.

Подготовка сырья. Для намотки используют ровницу или текстильные материалы в виде лент. Волокна при необходимости предварительно обрабатывают аппретами для повышения адгезии к ним смолы.

При производстве волокон часто используют различные замасливатели, которые обеспечивают предотвращение механических повреждений и истирание волокон при текстильной переработке (например, для стеклянных волокон – крахмало-масляные эмульсии). В этом случае перед изготовлением ПКМ волокна промывают.

Для пропитки волокон перед намоткой применяют только термореактивные олигомерные связующие (эпоксидные полимеры, полиэфирные ненасыщенные смолы, фенеолформальдегидные смолы, амидоформальдегидные смолы и т.д.).

При необходимости на дорн перед намоткой наносят антиадгезионный слой, состоящий из парафина или его смеси с полиизобутиленом. Нанесение антиадгезионного слоя осуществляют из раствора в бензине с последующей сушкой (испарением растворителя).

Намотка. Волокно должно быть плотно и равномерно намотано по всей поверхности оправки. Различают несколько видов намотки: прямая (окружная), спиральная (тангенциальная, кольцевая), продольно-кольцевая (продольно-поперечная), спирально-перекрестная и др.

Для намотки применяют два вида машин: 1) токарного типа, у которых оправка вращается в одном направлении, а наматываемый на оправку армирующий материал подается кареткой, движущейся вдоль продольной оси оправки; 2) кабельного типа, когда волокна вращаются вокруг движущейся поступательно оправки. Выбор схемы намотки определяется конфигурацией и размерами изделия. Простейшей является схема двухосной намотки, при которой дорн вращается вокруг продольной оси специальным устройством, а каретка с устройством для укладки стекложгута перемещается вдоль дорна (рис. 8.7, а). Углы намотки ($15 \div 90^\circ$) и отношение радиальной и осевой прочности изделия зависят от скорости вращения дорна и перемещения каретки. Оптимальное соотношение радиальной и осевой прочности достигается при величине угла намотки $\alpha = 54,75^\circ$.

Применяется также планетарная схема намотки (рис. 8.7, в, г), при которой дорн вращается вокруг одной или двух наклонных осей, а намотка осуществляется от одного торца дорна к другому под небольшим углом β к образующей. При этом устройство для намотки может вращаться вокруг дорна или быть неподвижным. В процессе намотки слои жгута должны укладываться вплотную друг к другу, но не перекрываться.

В зависимости от способа введения связующего в композицию различают *сухую* и *влажную* намотку. Ровница или полоса ткани может быть пропитана смолой заранее на специальной пропиточной установке и наматываться на дорн в сухом виде. Это сухая намотка. В этом случае

используют смолу, которая при комнатной температуре является твердой. При мокрой намотке пропитку ровницы или ткани осуществляют непосредственно перед ее намоткой на дорн или одновременно с намоткой на дорн путем распыления смолы на наматываемое изделие.

При сухой намотке отдельные волокна лучше смачиваются смолой, уменьшается количество микропузырей и пор в материале и скольжение ровницы при минимальных углах намотки. В материале выдерживается постоянное количество смолы. Сухая намотка позволяет поддерживать чистоту в помещении. Однако при сухой намотке оправка и намоточная композиция должны разогреваться выше температуры текучести связующего.

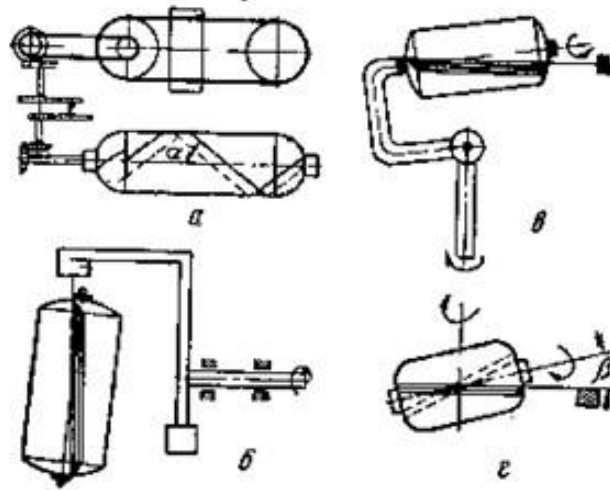


Рис. 8.7. Схема производства изделий в форме тел вращения методом намотки: а – с возвратно-поступательным перемещением каретки вдоль дорна; б – с вращением намоточного устройства; в, г – схемы планетарной намотки с неподвижным намоточным устройством

Преимущество способа мокрой намотки заключается в лучшей формуемости поверхностей изделия при более низком контактном давлении формования, что требует оборудования с меньшей мощностью привода.

Ровница наматывается на дорн со строго определенным натяжением: для ровницы из волокон диаметром 5 и 9 мкм натяжение соответственно равно 1900÷2000 и 1200÷1400 МПа при модуле упругости волокна 4900 ГПа.

Отверждение связующего осуществляют при комнатной или повышенной температуре непосредственно на дорне. Уровень температуры отверждения обычно выбирается в зависимости от типа применяемого связующего таким образом, чтобы обеспечить заданные требования по физико-механическим характеристикам отвержденной матрицы.

Технологические режимы отверждения должны обеспечивать бездефектную структуру материала в изделии при наименьших затратах энергетических ресурсов.

Не менее важной стадией процесса намотки является *стадия охлаждения* после горячего отверждения. Выбор оптимального режима (скорости) охлаждения отвержденного изделия должен обеспечивать снижение остаточных механических напряжений в композите. Быстрое охлаждение может привести к растрескиванию изделия. Стадия охлаждения определяет стабильность геометрических размеров изделия.

Извлечение дорна. Конструкция дорна должна обеспечивать его удаление без нарушения целостности изделия. В зависимости от конфигурации и размеров изделия оправки (дорны) могут быть сплошными, полыми, разъемными, надувными, выплавляемыми (из воска или парафина) или разрушаемыми (из глины или гипса). В некоторых случаях полый дорн оставляют внутри изделий для повышения их прочности и герметичности.

Процесс намотки текстильных материалов идентичен процессу намотки жгутов, только вместо жгутов на дорн наматывают ленты (рис. 8.8).

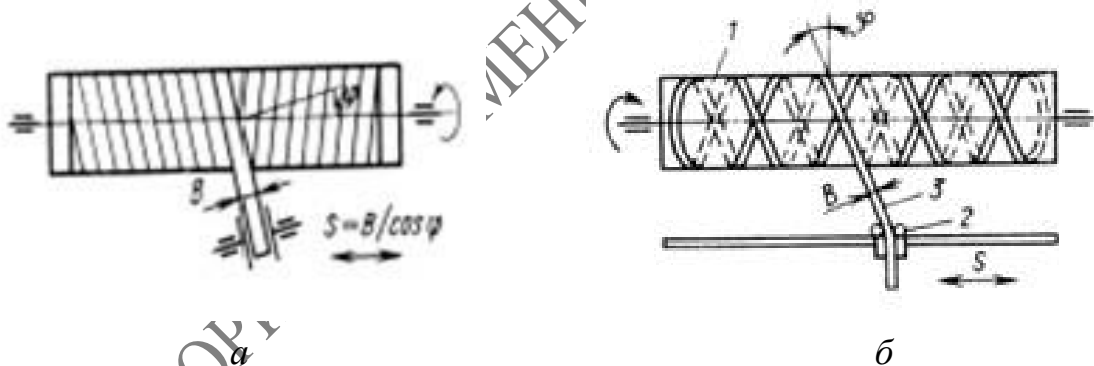


Рис. 8.8. Схема спирально-винтовой (а) и спирально-перекрестной намотки ленты: 1 – оправка, 2 – каретка поперечного смещения катушки, 3 – лента; В – ширина ленты, φ – угол намотки, S – скорость перемещения каретки

Следует отметить, что намотка может быть полностью автоматизирована. Использование стеклянных нитей или жгутов, предварительно пропитанных заданным количеством связующего, позволяет получать изделия с равномерным распределением наполнителя по объему. Кроме того, намоткой можно изготавливать крупногабаритные изделия – баки с площадью поверхности до 135 м², цистерны диаметром 12 м и длиной 3,6 м и т.п.

Содержание волокнистого наполнителя в пластиках, перерабатываемых намоткой, достигает 60÷85 %, что обуславливает исключительно высокие показатели прочности таких материалов. Для уменьшения анизотропии прочности намотанных изделий армирующий наполнитель укладывают послойно под различными углами к оси вращения оправки.

8.6. Получение изделий формованием

Методом формования получают узлы и детали разнообразного назначения, формы и размеров, обладающие высокой механической прочностью и жесткостью. В качестве наполнителя обычно используются текстильные материалы из различных волокон и различного плетения, а также маты и ровинги из волокон.

Различают методы контактного формования, пневматического и вакуумного формования эластичным пуансоном и компрессионного прессования между матрицей и пуансоном.

При *контактном формовании* используют одну (негативную или позитивную) открытую форму без применения давления. Метод обеспечивает чистоту и точные размеры только той поверхности изделия, которая непосредственно контактирует с формой в процессе формования. Контактное формование является трудоемким и непроизводительным процессом и применяется главным образом для изготовления крупногабаритных изделий при мелкосерийном и опытном производстве. Процесс изготовления изделия заключается в том, что жидкую смолу с отвердителем (инициатором) помещают в форму открытого типа для отливки вместе со слоями ткани или мата из волокон. При этом используют кисть, валик или распылительный пистолет. Форму предварительно очищают от загрязнений, зашкуривают и обрабатывают антиадгезионной смазкой. Из волокнистого наполнителя (ткани, мата или тканого ровинга) вырезают заготовки и укладывают их послойно в форму. После выкладки каждый слой пропитывают связующим, следя за тем, чтобы оно равномерно смочило наполнитель. Каждый последующий слой прикатывают к предыдущему во избежание образования пузырьков воздуха и пор, набирая таким образом пакет заданной толщины (не менее 2,5 мм). Такие слоистые пластики содержат обычно 25 % волокнистого наполнителя и 75 % связующего. В состав связующего дополнительно можно вводить минеральный дисперсный наполнитель. Этим способом получают изделия толщиной до 25 мм, которые

применяются главным образом в судостроении и химическом машиностроении.

Способ контактного формования имеет ряд недостатков, которые особенно проявляются в условиях серийного производства. К ним относятся: значительный разброс показателей физико-механических свойств изделий; длительность процесса формования; зависимость качества изделий от квалификации формовщиков; тяжелые условия труда.

Более производительным методом получения качественных изделий с волокнистым наполнителем является формование под вакуумом, пневматическое формование эластичным пуансоном и формование в автоклаве.

При *вакуумформовании* или *пневмоформовании* эластичным пуансоном волокнистый наполнитель (чаще всего – ткань, реже – мат из рубленой стеклопряжи) укладывают на оболочковой или параболической оправке (форме), пропитывают связующим, равномерно обжимают и покрывают эластичной полимерной пленкой, которую закрепляют по краям оправки. Из полученного таким образом мешка с помощью вакуумного насоса откачивают воздух (вакуумформование) или в пресс-камеру через штуцер подают сжатый воздух под заданным давлением. Под действием перепада давления эластичный пуансон деформируется вместе со слоем из композиции и прижимает ее к стенкам формы. Плотное прижатие композиции к форме обеспечивает равномерное распределение в ней связующего и волокна, удаление пузырьков воздуха и уплотнение материала (рис. 8.9).

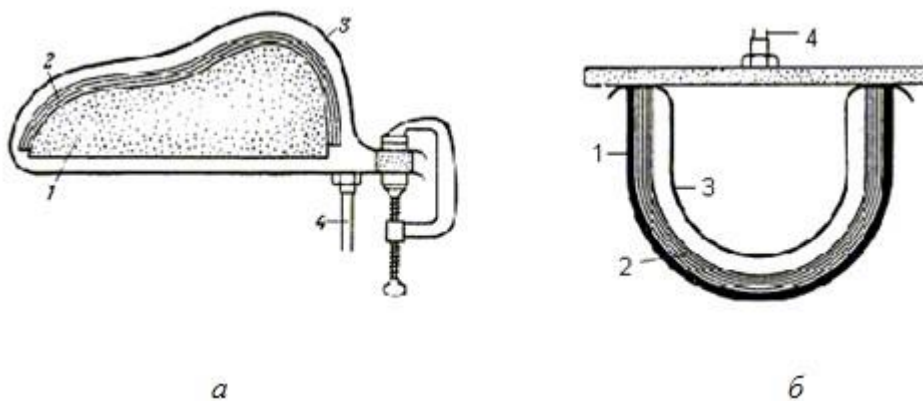


Рис. 8.9. Приспособления для вакуум- (а) и пневмоформования (б) эластичным пуансоном: 1 – форма, 2 – формируемое изделие, 3 – эластичный пуансон, 4 – вакуумная сеть (а) или подача давления (б)

Отверждение осуществляется нагреванием формы с помощью горячей воды и при давлении около 90÷95 кПа в гидро- или автоклаве. Изделия,

полученные формованием эластичным пуансоном, обладают более высокой размерной точностью и плотностью, а также повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с изделиями, изготовленными ручной выкладкой. Этот способ формования находит широкое применение для получения трехслойных (сэндвичевых) конструкций с пенопластовым наполнителем, малогабаритных строительных конструкций, при получении емкостей для воды, стеклопластиковых корпусов огнетушителей, фильтров и др. Если емкости, имеющие форму тел вращения, должны выдерживать высокие давления, их необходимо изготавливать методом намотки.

Для получения изделий более сложной формы применяют *метод компрессионного прессования* – отверждение в закрытой форме под давлением (на прессе). В этом случае оформление изделия осуществляется за счет прессования материала между жесткими пуансоном и матрицей. Пакет из наполнителя, пропитанного таким связующим, помещают в форму, состоящую из двух полуформ. После установки формы в пресс ее смыкают, прикладывают давление и выдерживают в таком состоянии до отверждения связующего. Получаемые при этом изделия обладают высоким качеством внутренней и наружной поверхностей в отличие от изделий, изготовленных ручной выкладкой. Кроме того, прессование обеспечивает более высокую плотность материала и сокращает продолжительность технологического цикла. Этот метод пригоден для крупносерийного производства изделий. Однако высокая стоимость оборудования и сложность изготовления прессформ больших размеров ограничивают размеры изделий, формируемых методом компрессионного прессования.

Этим методом получают листы текстолита и гетинакса. Для этого несколько слоев ткани (стеклянной, льняной) или бумаги, собранных в пакет нужной толщины и пропитанных связующим, помещают между горячими плитами пресса и выдерживают под давлением до отверждения связующего. Для повышения производительности прессование осуществляют на многоэтажных прессах.

Некоторые изделия, полученные любым из вышерассмотренных методов, могут нуждаться в механической доработке – обрезке неровных краев, приливов избытка связующего и т. д. Для этого применяют самые разнообразные методы – резание, фрезерование, сверление, обточка на токарном станке, шлифование и т.п.

8.7. Слоистые пластики

Примером ПКМ – слоистых композитов (см. рис. 6.5, в и з) – могут служить гетинакс и текстолит.

Гетинакс получают посредством горячей прессовки бумаги, пропитанной терморезактивной смолой. В качестве бумаги используют прочную и нагревостойкую пропиточную бумагу. Такую бумагу готовят из целлюлозы путем варки древесины в растворах NaOH. Щелочная целлюлоза обычно не отбеливается и сохраняет желтовато-коричневый цвет. Хотя она дороже сульфатной целлюлозы, но бумага из неё имеет более высокую механическую прочность. Для изготовления бумаги размолотую целлюлозу с большим количеством воды подают сплошным слоем на движущуюся бесконечную сетку бумагоделательной машины. Здесь же её пропитывают водными суспензиями фенолформальдегидных смол. Пропитанную бумагу нарезают листами требуемого формата, собирают пачками нужной толщины и укладывают между стальными плитами гидравлического пресса. При изготовлении *фольгированного гетинакса* электролитическую фольгу укладывают с одной или двух сторон пачки пропитанной бумаги.

Слоистое строение электротехнического гетинакса приводит к анизотропии свойств. Так удельное объемное электрическое сопротивление вдоль слоев в $50 \div 100$ раз ниже, чем поперек, электрическая прочность вдоль слоев в $5 \div 8$ раз ниже, чем поперек. Гетинакс обрабатывается режущим инструментом. Фольгированный гетинакс применяется, как правило, в бытовой аппаратуре в несложных условиях эксплуатации.

Текстолит получают аналогично гетинаксу, но армирующим слоем вместо бумаги служит хлопчатобумажная ткань. Для производства *стеклотекстолита* в качестве наполнителя применяют стеклоткань.