УДК 691-419.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

канд. техн. наук Д.Н. ШАБАНОВ; С.А. ТЕРЕХОВ (Полоцкий государственный университет)

Анализируется метод получения композиционных материалов с использованием пултрузионной технологии для производства композитов на основе термопластичных полимеров, позволяющих получить гранулированные литьевые материалы и однонаправленные препреги, а также в сопряженном с пропиткой (одностадийном) процессе профильные, намоточные и иные изделия. Показаны важнейшие средства регулирования свойств полимерсодержащих материалов через целенаправленное изменение количества и качества непрерывного волокнистого наполнителя в полимерном связующем. Сделан вывод, что максимально достижимая плотность упаковки любого наполнителя в полимерном связующем зависит, прежде всего, от геометрических размеров и форм наполнителя. Создана математическая модель структуры непрерывных волокнистых наполнителей в полимерных связующих. Предложена технологическая модель изготовления однонаправленного волокнистого композита через 3D-печать, позволяющая создавать высококачественные композитные материалы.

Введение. Основу практически всех процессов изготовления композитных материалов составляет процесс пропитки материала полимерным связующим. Пропитка стеклоровинга составом из смолы и отвердителя с учетом высокой вязкости пропитывающего состава – один из наиболее сложно реализуемых процессов пропитки. Известные технологии пропитки армирующего изделия вязким составом достаточно хорошо изучены [1], однако несмотря на это имеет место проблема – в структуре пропитывающего изделия могут оставаться пузырьки воздуха [2]. Неоднородность в виде включения пузырьков воздуха в пропитываемой структуре изделия нарушает монолитность композитного материала и влияет на эксплуатационные характеристики [3]. Таким образом, для дальнейшего совершенствования процесса пропитки необходимо обладать сведениями о структуре волокнистого наполнителя и характере распределения размеров пор в ней. Такие данные можно получить экспериментальными методами, но это весьма сложно и требует дорогостоящего оборудования. Поэтому был выбран другой подход, суть которого заключается в предварительном моделировании структуры материала [4], позволяющем изучить её на уровне волокон и разработать новые решения для усовершенствования процесса пропитки.

В настоящее время существует множество вариантов систем моделирования структуры материалов, но все они являются достаточно сложными и дорогостоящими. При работе с подобными системами моделирования пользователь не имеет возможности контролировать ход их работы. С учетом этого, а также с учетом отсутствия необходимости в модели высокой степени универсальности выдвинут способ моделирования, в модели которого главным является геометрический аспект структуры армирующих нитей. Модель построена для уровня межволоконных промежутков нити [5]. Используя принцип максимально плотной упаковки непрерывного волокнистого наполнителя в полимерном связующем, следует выяснить, какая из наиболее вероятных упаковок может быть реализована в плоскости. Для решения этого вопроса необходимо определить наиболее вероятные условия взаимного расположения и ориентации волокнистого наполнителя, наличие и число контактов между волокнами. По аналогии с плоской задачей, при пространственном расположении непрерывного волокнистого наполнителя одинакового размера за наиболее плотную упаковку без строго математического обоснования принимают гексагональную упаковку, для которой характерны 12 контактов непрерывного волокнистого наполнителя. Однако такая упаковка применяется редко. Самой рыхлой упаковкой непрерывного волокнистого наполнителя в пространственном расположении волокон будет упаковка, у которой имеется 4 контакта. Эта упаковка с относительно статической устойчивостью маловероятна. Следовательно, в данном случае число контактов может измениться от 4 до 12.

Рассмотренные существующие технологические линии позволяют получать однонаправленные волокнистые композитные материалы без их программного сопровождения, основанные на математическом моделировании, что не позволяет гарантировать качество. Чтобы исключить эти недостатки, нами разработана технологическая модель изготовления однонаправленного волокнистого композита через 3D-печать.

В строительстве всё большим спросом начинают пользоваться новые технологии и материалы. Один из таких материалов – композитная или стеклопластиковая арматура, применяемая для армирования бетонных изделий, а также в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Стеклопластиковая арматура считается современным практичным материалом, превосходящим по всем эксплуа-

тационным параметрам свой ближайший аналог – арматуру из стали. Использование стеклопластика позволяет оптимизировать любые ремонтные, монтажные и строительные работы без ущерба для качества и долговечности фундаментов и конструкций.

Существующая технология производства стеклопластиковой арматуры разделилась на 2 направления: производство арматуры с переменным (заданным диаметром) профиля и производство арматуры с посыпкой песком. Стеклопластиковая (композитная) арматура с определенным диаметром применяется везде стандартно, а с посыпкой песком – там, где необходимы особые условия для лучшего сцепления (адгезии) с бетоном. Стержень композитной арматуры (рис. 1) условно можно разделить на две части: *сердечник*, задающий основные прочностные характеристики арматуры, который представляет собой параллельные волокна, сцепленные связующим на основе эпоксидных смол; *внешний слой*, отвечающий за свойства сцепления с бетоном, – нанесённый на эпоксидное связующее песок, увеличивающий адгезию с бетоном, так как сцепление происходит по всей длине стержня.

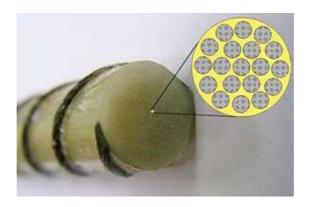


Рисунок 1 – Стеклопластиковая арматура, изготовленная по действующей технологии

Существующие в настоящее время технологические линии по изготовлению стеклопластиковой арматуры имеют ряд недостатков: отсутствие возможности моделирования технологических процессов, использование многочисленного технического персонала, необходимость лабораторных исследований качества готовых изделий.

Решение этих проблем кроется в самой природе, а именно природе гусеницы-шелкопряда, железа которой состоит из двух отделов: в переднем образуется серицит, а в заднем – фиброин. Фиброин – это основной строительный материал кокона, а серицит – клей для скрепления нитей фиброина.

Анализ изложенной информации позволил предложить 3D-принтер, принцип работы которого основан на технологии 3D-печати волокнистым композитом. Данный принтер предназначен для создания стеклопластиковой арматуры периодического профиля. Предлагаемая нами модель 3D-принтера позволяет, пользуясь заранее создаваемой 3D-моделью, печатать арматуру любой номенклатуры.

Цель данной работы – возможность промышленного внедрения 3D-принтера для непрерывного совмещения армирующих волокон с полимерными связующими при печати композитных изделий при помощи волокон.

Теоретические исследования. Пропитка – один из важнейших процессов в технологии получения волокнистых композитов с полимерной матрицей. В работах, посвященных теории пропитки волокнистых систем, полимер рассматривается как ньютоновская жидкость, при этом не учитываются такие факторы, как нелинейность вязких свойств полимерных составов, геометрии порового пространства волокнистой системы, натяжения волокон в процессе пропитки. Сравнение значений коэффициентов проницаемости, рассчитанных на основе упрощенных моделей, с экспериментальными данными указывает на несовершенство применяемых подходов. В ряде работ (например, [6]) отмечен перколяционный характер течения полимерного связующего через пористые системы, однако специальные исследования этого механизма не проводились. В частности, не рассматривались случаи перколяции ньютоновских 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 о необходимости таких устройств. В то же время конструктивно-технологические параметры рассчитываются на упрощенных моделях, не обладающих точностью, необходимой для объективной оценки потенциальных возможно-

стей устройств различного типа и для оптимизации режимов пропитки. Установлено, что исходное расположение цилиндрических элементов, моделирующих волокна, не оказывает существенного влияния на коэффициент проницаемости, если эти элементы неподвижны. Это свидетельствует о влиянии уплотнения модельной структуры на коэффициент проницаемости. Чем выше подвижность элементов, тем выше плотность и ниже проницаемость модели. С помощью компьютерной модели установлено, что увеличение коэффициента вязкости связующего на порядок приводит к увеличению продолжительности пропитки слоя почти на два порядка. Увеличение показателя степени в законе течения связующего также снижает проницаемость волокнистого слоя. Продолжительность пропитки слоя уменьшается с увеличением давления, но при этом увеличивается плотность упаковки волокон и снижаются эффективные коэффициенты проницаемости. При стохастическом расположении волокон под действием связующего формируются структуры, значительно отличающиеся от исходных. В частности, «языки», наблюдаемые в экспериментах с увеличенными моделями, и сильно уплотненные области (рис. 2). При малых натяжениях волокон под давлением связующего 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 [6].

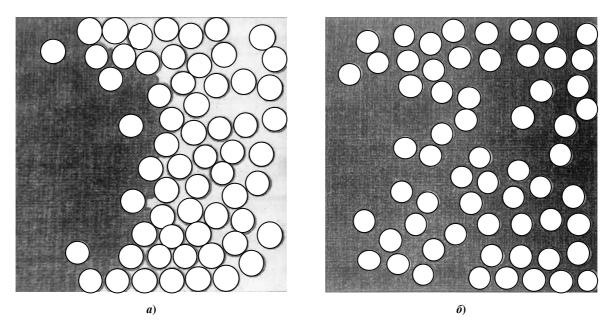


Рисунок 2 – Модельная структура натянутого слоя в начальной стадии (a) и после пропитки (б)

Как указывалось выше, пропитка непрерывного волокнистого наполнителя составом из смолы и отвердителя с учетом высокой вязкости пропитывающего состава является одним из наиболее сложно реализуемых процессов пропитки. Поэтому для пропитки непрерывного волокнистого наполнителя при изготовлении деталей из композитов применяют специальную вакуумную технологию, что обеспечивает относительно высокую скорость и степень полноты пропитки [6].

Подходы к моделированию структуры непрерывных волокнистых композиционных материалов. В работе [7] предложен подход, заключающийся в получении изображений внутренней структуры образца композиционного материала методом рентгеновской томографии с последующей их компьютерной обработкой. Это позволило вычислить геометрические характеристики исследуемого композиционного материала. Недостатком такого подхода является то, что для его реализации требуется сложное и дорогостоящее оборудование. Результаты компьютерного моделирования напряженно-деформированного состояния непрерывного волокнистого наполнителя с учетом его поперечной деформации представлены в работе [8], в которой, однако, не ставилась задача моделирования на межволоконном уровне. Наиболее интересный подход к моделированию структуры композита представлен в работах группы «Композиционные материалы», созданной в Католическом университете города Лёвена (Бельгия) [9; 10]. Её разработки являются продолжением исследований автора работы [11]. Среда моделирования композитов, разработанных этой группой, имеет название «WiseTex» [4], демо-версия которой размещена на сайте [12]. Она содержит модель внутренней геометрии композита и описание волокон в структуре непрерывного

волокнистого наполнителя. К недостаткам среды моделирования WiseTex можно отнести отсутствие инструмента для оценки распределения межволоконных пор волокнистого наполнителя по размерам.

Принимая гипотезу, что участки поперечного сечения плоского волокнистого непрерывного наполнителя имеют схожие характеристики распределения межволоконного пространства, в плоскости сечения наполнителя все волокна отображаются в виде контуров их сечений, расположенных на некотором расстоянии друг от друга в области прямоугольной формы. Площадь всего прямоугольного участка, за вычетом суммарной площади сечений волокон, представляет собой срез межволоконного пространства.

Определим параметры структуры непрерывного волокнистого наполнителя по известной пористости. Эта задача заключается в том, чтобы найти межцентровые расстояния контуров сечения волокон по горизонтали и вертикали, соответствующие заданной пористости структуры нити, если известен радиус волокна. Введём обозначения параметров. Изменяемые параметры для заданного радиуса r — шаг по горизонтали m и шаг по вертикали h, при этом шаг по вертикали h должен быть выражен через шаг по горизонтали m. В итоге, варьируя шагом по горизонтали m, необходимо подобрать такое его значение, при котором пористость составит 50% [5].

Зададим систему координат, начало координат O которой совпадает с левым нижним углом сетки. Ось OX направлена горизонтально, а ось OY — вертикально. Рассмотрим участок сечения нити, на котором в регулярном шахматном порядке расположены контуры сечения волокон с межцентровым расстоянием 3r, как это показано на рисунке 3.

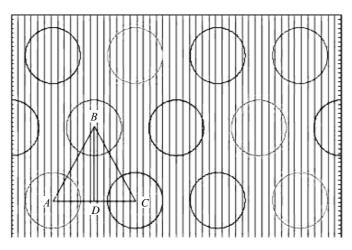


Рисунок 3 – Распределение контуров сечения волокон по исследуемому участку нити в регулярном шахматном порядке

Установим связь между величиной пористости и параметрами структуры волокнистого наполнителя. Такими параметрами являются радиус нити r, шаг расположения межцентровых расстояний в горизонтальном m и вертикальном h направлениях. Между последними двумя параметрами существует однозначная зависимость, если дополнительно выдвигается требование одинакового расстояния между центрами контуров сечения витков в любом направлении.

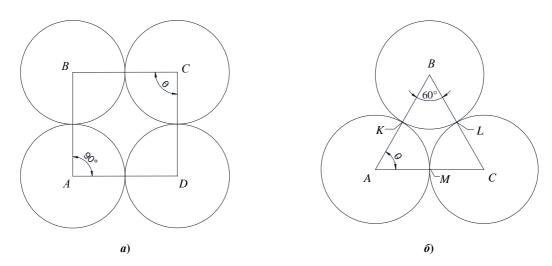
Для того чтобы установить эту связь, рассмотрим треугольник ABC, вершины которого совпадают с центрами окружностей, а стороны равны межцентровым расстояниям 3r. Из анализа треугольника следует, что если шаг по горизонтали m = 3r, то шаг по вертикали $h = BD = (\sqrt{3}/2)3r$ [5].

Одним из параметров пористой среды, образованных непрерывным волокнистым наполнителем и характеризующих ее способность пропускать через себя вязкие жидкости, является диаметр пор d_n .

Для получения размера пор с точки зрения математической модели рассмотрим непрерывный волокнистый наполнитель как фиктивную пористую среду, то есть будем считать, что формой этих волокон в плоскости является круг, размеры которого одинаковы для всех волокон.

Различные комбинации в расположении волокон фиктивной пористой среды находятся между двумя крайними конфигурациями, из которых одна соответствует наиболее свободному размещению волокон и, следовательно, максимальной пористости (рис. 4, a), а вторая – наиболее тесному их расположению и, соответственно, минимальной пористости (рис. 4, δ).

При указанных крайних конфигурациях волокон пористость фиктивной пористой наиболее свободной и наиболее тесной среды m составляет соответственно 47,64 и 25,95%. Наименьшее сечение поры в фиктивной среде наблюдается в наиболее тесном размещение волокон при угле $\theta = 60^{\circ}$ [13].



a – наиболее свободная; δ – наиболее тесная

Рисунок 4 – Крайние конфигурации волокон фиктивной пористой среды [13]:

Найдём площадь F криволинейного треугольника KLM. Из построения (см. рис. 4) ясно, что AB = BC = AC = 2r, а площадь минимального сечения поры

$$f_n = F_{\Delta ABC} - F_{(\Delta AKM + \Delta BLK + \Delta CML)}. \tag{1}$$

Здесь

$$F_{\Delta ABC} = 1/2AB \cdot AB \cdot \sin 60^{\circ} = r^2 \sqrt{3}. \tag{2}$$

Площадь ($\Delta AKM + \Delta BLK + \Delta CML$) представляет собой площадь полукруга, радиус которого r, следовательно

$$F_{(\Delta AKM + \Delta BLK + \Delta CML)} = \frac{\pi r^2}{2}.$$
 (3)

Таким образом, площадь минимального сечения поры

$$f_n = r^2 \sqrt{3} - \pi r^2 / 2 = r^2 \left(\sqrt{3 - \frac{\pi}{2}} \right) = 0.1613r^2.$$
 (4)

Заменив сложное сечение поры на круглое, площадь которой равна площади её поперечного сечения (см. рис. 4), получим

$$\pi \Delta_n 2/4 = 0.1613\pi D_e 2/4,\tag{5}$$

где Δ_n — диаметр сечения условной цилиндрической поры; D_s — диаметр волокон фиктивной пористой среды.

Преобразовав выражение (5), найдем

$$\Delta_n = 0.225 D_e$$
.

Используя полученные данные, можно перейти к построению модели межволоконного порового пространства волоконного наполнителя с целью оценки распределения межволоконных пор по размерам. Пример построения такой модели приведен в [5].

С помощью построения модели межволоконного порового пространства с учетом случайных отклонений контуров сечения волокон в плоскости были определены геометрические параметры структуры нити, выраженные через единичный радиус волокна, и получена функция распределения межволоконных пор по размерам для плоского волокнистого наполнителя [5].

Известен 3D-принтер [14], печатающий хлопчатобумажными нитями, пропитанными светочувствительной смолой, которые проходят через принтер и, оказавшись на платформе для печати, мгновенно затвердевают под воздействием ультрафиолета.

Разработанная нами модель 3D-принтера представлена на рисунке 5.

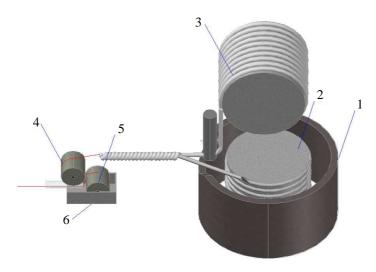
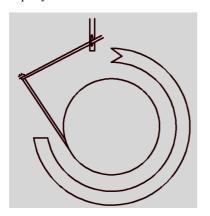
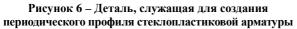


Рисунок 5 – Модель 3D-принтера, печатающего волокнистым композитом

3D-печать изделия происходит по следующей схеме: деталь 1 (рис. 6) скручивает нити с бобин 2 и 3. Нити проходят пористые валы 4 и 5, с помощью которых происходит пропитка изделия смолой * . Излишек смолы стекает в лоток 6 с последующим отверждением при помощи устройства, представленного на рисунке 7.





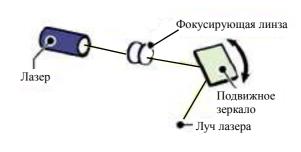


Рисунок 7 – Устройство, предназначенное для отверждения пропитывающей смолы

Заключение. В числе перспективных для широкого промышленного применения технологических схем непрерывного совмещения армирующих стекловолокон и полимерного связующего для изготовления композитных стержней периодического профиля исследованы технологические процессы пропитки однонаправленных волокнистых композиционных материалов, оптимизация процессов структурирования вязкоупругих твердых тел на основе математического моделирования. Подобные исследования обусловлены расширяющимися возможностями применения таких материалов в строительных изделиях и приобретают особенное значение с возрастающим применением в изделиях с нитями различного происхождения. Это указывает на необходимость накопления информации о деформационных и энергетических компонентах волокнистых композиционных материалов.

Поскольку математическое моделирование состояний изотропных твердых тел, к которым относятся и полимерные изделия, армированные однонаправленными стеклянными волокнами, строится на их реологических характеристиках, то этот материал описывается двумя реологическими

^{*} Технологический процесс пропитки заимствован из [6].

уравнениями: 1) для деформации объема – уравнение, общее для всех тел; 2) для формоизменения – уравнение, характерное для каждого тела в отдельности. Используя модель структуры однонаправленного волокнистого материала, можно косвенно оценить реологические характеристики этого материала.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Вознесенский, В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А. Вознесенский: Киев: Наукова думка, 1983. 144 с.
- 2. Сыс, В.В. Особенности пропитки арамидной ткани вязким составом при изготовлении деталей из композитного материала / В.В. Сыс, Ю.Н. Бардачев // Проблемы легкой и тяжелой промышленности Украины. 2012. № 2(20). С. 74–78.
- 3. Ультразвуковая пропитка стеклотканей конструкций из стеклопластиков / П.Л. Городниценский [и др.] // Материалы Всесоюзной акустической конф. М., 1978. С. 103–106.
- 4. Ломов, С.В. WiseTex виртуальный мир и реальное прогнозирование структуры и свойства текстильных и полимерных композитов [Электронный ресурс] / С.В. Ломов, И. Ферпуст // Технический текстиль. 2006. № 13. Режим доступа: http://www.rustm/net/catalog/article/140.html. Дата доступа: 12.11.2015.
- 5. Сыс, В.В. Оценка распределения межволоконных пор по размерам методом моделирования структуры нити / В.В. Сыс [Электронный ресурс]. 2013. Режим доступа: http://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-raspredeleniya-mezhvolokonnyh-por-po-razmeram-metodom-modelirovaniya-struktury-niti. Дата доступа: 28.11.2015.
- 6. Кордикова, Е.И. Пропитка волокнистых материалов расплавами термопластичных полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Е.И. Кордикова; Белорус. гос. технолог. ун-т. Минск, 2000. 21 с.
- 7. Contribution of X-ray CMT image processing to the modelling of pyrocarbon Chemical Vapour Infiltration [Электронный ресурс] / G.L. Vignoles [et al.] // Carbon 2009, Biarritz: France. Режим доступа: http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00399521/en/. Дата доступа: 06.11.2015.
- 8. Сыс, В.Б. Развитие научных основ создания низкомодульной технологии жидкостной обработки нитей в паковках: дис. ... д-ра техн. наук / В.Б. Сыс. Херсон, 2008. 328 л.
- 9. Textile geometry preprocessor for meso-mechanical models of woven composites / S.V. Lomov [et al.] // Composites Science and Technology. 2000. Vol. 60. P. 2083–2095.
- 10. Lomov, S.V. Hierarchy of textile structures and architecture of fabric geometric models / S.V. Lomov, G. Huysmans, I. Verpoest // Textile Research Journal. $-2001.-Vol.\ 71,\ No.\ 6.-P.\ 534-543.$
- 11. Ломов, С.В. Прогнозирование строения и механических свойств тканей технического назначения методами математического моделирования: дис. ... д-ра техн. наук / С.В. Ломов. СПб., 1995. 486 л.
- 12. WiseTex suit demo version [Электронный ресурс] / KU Leuven, Belgium. Режим доступа: http://www.mtm.kuleuven.be/Onderzoek/Composites/software/wisetex. Дата доступа: 05.11.2015.
- 13. Проценко, П.В Вибронагнетательный способ раздельного бетонирования конструкций / П.В. Проценко. М.: Стройиздат, 1978. 71 с.
- 14. Студент (С. Моралес) сконструировал принтер, печатающий волокнистым композитом [Электронный ресурс]. 2013. Режим доступа: http://3d-expo.ru/ru/student-skonstruiroval-printer-pechatayushchiy-voloknistym-kompozitom. Дата доступа: 28.11.2015.

Поступила 03.12.2015

MODELING THE STRUCTURE OF A CONTINUOUS FIBER FILLER IN THE POLYMER BINDER

D. SHABANOV, S. TEREKHOV

In the article the method of producing composite materials using pultrusion technology to produce composites based on thermoplastic polymers that provide a granular molded materials and unidirectional prepregs as well as in the dual-impregnated (one-step) process profile, winding and other products is analyzed. The most important means of controlling the properties of polymer materials through targeted changes in the amount and quality of continuous fiber reinforcement in a polymer binder are showed. It is concluded that the maximum achievable packing density of the filler in any polymeric binder depends primarily on the dimensions and shapes of the filler. A mathematical model of the continuous fibrous fillers in polymer binders. A process of manufacturing a unidirectional fiber composite model by 3D-press, allowing to create high-quality composite materials.