



На правах рукописи

Казаков Илья Александрович

**Разработка технологии непрерывного
формования осесимметричных
композитных изделий методом
пултрузии**

05.17.06. - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН» (ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН») на кафедре «Композиционные материалы»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Красновский Александр Николаевич,
заведующий кафедрой «Композиционные материалы» ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН»,
г. Москва

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
Морозов Юрий Львович,
заслуженный деятель науки РФ,
советник генерального директора по научным вопросам ООО «НИИ эластомерных материалов и изделий» г. Москва

доктор технических наук, профессор,
Буринский Станислав Васильевич,
профессор кафедры «Наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: АО «Центральное конструкторско-технологическое бюро полимерных материалов с опытным производством», г. Москва

Защита состоится «12» октября 2016 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» и на сайте diss.muctr.ru.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из наиболее ярких проявлений научно-технического прогресса в развитии материалов и технологий является разработка и применение полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающими очевидными преимуществами перед традиционными материалами. К таким преимуществам относятся высокая удельная прочность и жесткость, высокая коррозионная стойкость, способность выдерживать длительные знакопеременные нагрузки. Важнейшей особенностью ПКМ является возможность создавать элементы конструкций с заранее заданными свойствами, соответствующими условиям эксплуатации.

Среди различных способов изготовления конструкций из композитов необходимо выделить пултрузию как один из самых эффективных методов получения высокопрочных длинномерных композиционных изделий постоянного сечения. Метод заключается в том, что предварительно пропитанные полимерной композицией волокна (стеклянные, углеродные, базальтовые, арамидные) проходят через нагретую фильеру, где происходит формование будущего изделия и его отверждение, после чего на выходе из фильеры изделие разрезается на элементы заданной длины.

Пултрузионные осесимметричные изделия применяются в различных отраслях промышленности, поэтому актуальность исследования и анализа процесса пултрузии таких изделий не вызывает сомнений. Примерами таких изделий являются строительная арматура, армирующие стержни для кабельной продукции, электроизоляционные стержни, трубы, конструкционные элементы композитных мостов и др.

В настоящее время создаются эффективные технологические линии для непрерывного формования длинномерных изделий из ПКМ. Проектирование пултрузионного оборудования, а также отладку самого технологического процесса трудно представить без математического моделирования. Математическая модель позволяет оптимизировать необходимые критерии пултрузионного процесса, рассчитать конструктивные параметры оборудования с целью повышения качества изделий, повышения производительности оборудования и снижения себестоимости производства. В этой связи, актуальным направлением научных исследований является разработка математической модели непрерывного формования осесимметричных композитных изделий методом пултрузии.

Целью работы является повышение производительности пултрузионного оборудования и качества осесимметричных композиционных изделий на основе математического моделирования процесса и научно обоснованных технических и технологических решений.

Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- установить взаимосвязи между температурой, степенью отверждения, давлением связующего, напряженно-деформированным состоянием, усилием пултрузии для изделия любого диаметра (в том числе крупногабаритного) при различных входных данных;

- разработать математическую модель пултрузии осесимметричных крупногабаритных изделий из полимерных композиционных материалов;
- разработать программу, позволяющую определить совокупность параметров технологического процесса для получения осесимметричных крупногабаритных изделий из ПКМ методом пултрузии;
- определить оптимальные температурно-скоростные режимы пултрузии на основе проведенных экспериментов в лабораторных и заводских условиях;
- определить оптимальные конструктивные параметры оборудования (угол конуса входного участка фильеры, длина конусного участка);
- использовать результаты теоретических и экспериментальных исследований при создании новых технологических решений, повышающих производительность процесса и качество изготавливаемых композитных изделий.

Научная новизна заключается в:

- разработанных математических моделях: а) теплопроводности и отверждения связующего, учитывающей наличие нагреваемых конических участков фильеры и различные источники нагрева (передача тепла непосредственно от стенок фильеры, нагрев поверхности стержня ИК нагревателем); б) давления связующего во входном коническом участке фильеры для двух вариантов подачи материала (равномерным пучком и через кольцевую раскладочную гребенку); в) напряженно-деформированного состояния материала стержня, в которой деформации от усадки входят непосредственно в уравнения связей напряжений и деформаций; г) усилия пултрузии стержня, учитывающей давление связующего и напряженно-деформированное состояние материала;
- определении взаимосвязей между конструктивными, технологическими параметрами оборудования и физико-механическими, теплофизическими, физико-химическими параметрами композиционного материала, обеспечивающими повышение производительности пултрузионного оборудования и качества осесимметричных длинномерных изделий.

Теоретическая значимость работы заключается в определении оптимальных конструктивных параметров оборудования и температурно-скоростных режимов пултрузии на основе установления взаимосвязей между технологическими, конструктивными параметрами оборудования и физико-механическими, тепло-физическими и физико-химическими параметрами композиционного материала.

Практическая значимость работы заключается во внедренных рекомендациях по оптимизации параметров процесса пултрузии; разработанных новых технологических и технических решениях, повышающих производительность процесса и качество пултрузионных стержней и труб.

На защиту выносятся:

- математическая постановка задачи определения технологических и конструктивных параметров оборудования для производства осесимметричных изделий методом пултрузии, предусматривающая определение температуры, степени отверждения, давления связующего, напряженно-деформированного состояния, усилия пултрузии;
- математическая модель пултрузии осесимметричных композиционных изделий, включающая модули определения температуры, степени отверждения, давления связующего, напряженно-деформированного состояния материала, усилия пултрузии;
- установленное оптимальное соотношение между температурно-скоростными параметрами режима пултрузии и конструктивными параметрами фильеры (угол конуса входного участка фильеры, длина конусного участка).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Всероссийской молодежной научной конференции «Автоматизация и информационные технологии» (Москва, 2012г.), Международной научной конференции «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, 2012, 2013 и 2015 гг), Международной научно-практической конференции «Системы управления жизненным циклом изделий авиационной техники: актуальные проблемы, исследования, опыт внедрения и перспективы развития» (Ульяновск, 2012), Третьей Всероссийской научно-практической конференции «Принципы и механизмы формирования национальной инновационной системы Российской Федерации» (Дубна, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 статьи в изданиях, входящих в систему цитирования Web of science и Scopus. Получено 3 патента.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы (128 наименований). Работа изложена на 186 страницах, содержит 77 рисунков, 16 таблиц и 4 приложения.

Реализация результатов работы. Полученные результаты и практические рекомендации апробированы и внедрены на предприятиях ООО «Машспецстрой» (г. Пермь), ООО «Полимерпром» (г. Нижний Новгород) и ООО «Нанотехнологический Центр Композитов» (г. Москва).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, изложено содержание диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены свойства и особенности композитных изделий, получаемых пултрузией. Раскрыты преимущества пултрузии перед другими способами формования изделий из полимерных композиционных материалов. Приведено описание процесса пултрузии и ее разновидности

(нидлтрузии). Выполнен подробный анализ отечественной и зарубежной литературы по моделированию пултрузионного процесса.

Во второй главе представлены характеристики используемых материалов и методов исследований. При создании пултрузионных стержней диаметром 16, 76 мм и трубы с внешним и внутренним диаметром 32 и 24 мм соответственно применялось связующее №1 на основе немодифицированной эпоксидной смолы EPOTEC® YDL 680 (на основе бисфенола-А), ангидридного отвердителя EPOTEC® TH 7652 и жидкого ускорителя (третичный амин) EPOTEC® TA 7851 (состав смеси 100:100:1). Для определения параметров кинетики отверждения связующего были проведены лабораторные исследования на приборе NETZSCH DSC 204 Phoenix® в интервале температур 40-250 °С в динамической атмосфере аргона со скоростями 5, 10 и 15 К/мин. Для исследования вязкости связующего при отверждении применялся вискозиметр Брукфильда CAP2000+H с рабочим узлом конус-плоскость. В качестве наполнителя в процессе производства использовался стеклоровинг ЕС-24-4800-350, при этом объемное содержание волокна в композите составляло 0.6.

В производстве композитной арматуры применялось связующее №2 на основе немодифицированной эпоксидной смолы CYD-128 (на основе бисфенола-А), отвердителя Vestamin IPD (циклоалифатический диамин) и разбавителя Лапроксид-БД (диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола). Пропорции смеси 388:100:43 соответственно. Значения параметров кинетики отверждения связующего были предоставлены фирмой ООО «Машспецстрой»:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(18 \cdot \exp(-23820/R \cdot T) + 2850 \cdot \exp(-38400/R \cdot T) \cdot \alpha^{0.85} \right) \cdot (1 - \alpha)^{1.9}, \quad H_{tot} = 456.44 \text{ Дж/г}$$

Для определения параметров кинетики отверждения связующего использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в динамическом режиме на приборе METTLER TOLEDO® с использованием программного обеспечения STAR®.

Определение температуры, степени отверждения, напряженного состояния композиционного материала для пултрузии проводилось внутри фильеры длиной 1 м, а также для участка длиной 1 м после выхода изделия из фильеры.

Определение температуры и степени отверждения композитной арматуры проводилось для участка внутри полимеризационной печи длиной 6 м, оснащенной инфракрасными обогревателями типа FSR 250W (установка «ЛИСА-1», ООО «Машспецстрой» г.Пермь). Для измерения температуры внутри стержня в процессе его отверждения использовалась хромель-алюмелевая термопара типа «К» с диапазоном измерения -270 +1372 °С (41мкВ/°С).

Для определения степени отверждения с помощью метода ДСК были определены остаточные тепловые эффекты отверждения связующего в образцах композитной арматуры, полученных при различных скоростях протяжки. Измерения проводились в динамическом режиме на приборе METTLER TOLEDO® с использованием программного обеспечения STAR®.

Определение усилия протяжки проводилось для участка внутри ненагреваемой формирующей втулки с помощью крановых весов КВ-100К-1.

В третьей главе представлен численный метод решения задачи теплопроводности и отверждения связующего для стержней и труб:

$$\rho \cdot c \cdot \left(V_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + V_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho_r \cdot (1 - v_f) \cdot H_{tot} \cdot \frac{d\alpha}{dt} + \lambda \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right), \quad (1)$$

где ρ – плотность системы, ρ_r – плотность связующего, α – степень отверждения, H_{tot} – общее тепло, выделяемое при реакции на единицу массы, λ – коэффициент теплопроводности в радиальном направлении, c – удельная теплоемкость при постоянных деформациях, v_f – объемное содержание волокна, зависящее от продольной координаты, V_r – компонента скорости, направленная по радиусу, V_x – компонента скорости, направленная вдоль образующей.

При этом фильера может иметь как конусный, так и прямолинейный участки. Плотность ρ системы и удельная теплоемкость c материала определяются через характеристики наполнителя, отвержденной и неотвержденной матрицы. Компоненты скоростей материала определяются из геометрических соотношений с учетом принятой гипотезы о равномерном распределении волокон по сечению изделия внутри фильеры. Граничные условия для уравнения теплопроводности (1) имеют вид:

$$T|_{x=0} = T_0, \quad T|_{0 \leq x \leq L, r=R} = f(x), \quad -\lambda \cdot \partial T / \partial r|_{x>L, r=R} = \gamma, \quad \partial T / \partial r|_{r=0} = 0, \quad (2)$$

где T_0 – начальная температура массы волокно/связующее, $f(x)$ – температурный режим фильеры, γ – коэффициент радиационного теплообмена между изделием и окружающей средой. Если нагрев стержня осуществляется в печи (нидлтрузия) инфракрасными нагревателями, граничное условие будет иметь вид:

$$T|_{x=0} = T_0, \quad -\lambda \cdot \partial T / \partial r|_{0 \leq x \leq L, r=R} = \gamma_1 + \gamma_2, \quad -\lambda \cdot \partial T / \partial r|_{x>L, r=R} = \gamma, \quad \partial T / \partial r|_{r=0} = 0, \quad (3)$$

где

$$\gamma_1 = \varepsilon_n \cdot C_0 \cdot \left(T^4|_{r=R} - T_3^4 \right), \quad \gamma_2 = \varepsilon_n \cdot C_0 \cdot \left(T^4|_{r=R} - T_H^4 \right), \quad (4)$$

ε_n – степень черноты поверхности, C_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела ($5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴)), T_3 – заданная температура воздуха в печи, T_H – температура инфракрасного нагревателя. Если нагрев стержня в печи осуществляется тэнами, то в выражении (4) следует принять $\gamma_2 = 0$.

В качестве модели кинетики отверждения используется модель Камала, включающая две константы скорости:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n, \quad k_i = A_i \cdot \exp(-E_{ai}/R \cdot T), \quad (i = 1, 2). \quad (5)$$

Здесь n , m – порядки реакции, k_i – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальная константа, E_{ai} – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Для решения задачи был применен метод конечных разностей с неявной разностной схемой. Производные заменялись при этом их разностными аналогами.

Расчет трубы представлял собой частный случай решения вышеописанной задачи. Для получения трубы методом пултрузии, внутрь фильеры помещают дорн – стальной сердечник, обеспечивающий образование внутренней поверхности изделия. Для конечно-разностных узлов сетки в области дорна задаются характеристики материала (плотность, теплоемкость, теплопроводность), соответствующие материалу, из которого изготовлен дорн (сталь). При этом $H_{tot} = 0$. Таким образом, в модели теплопроводности и отверждения в полной мере учитываются все основные факторы, которые имеют место быть при производстве осесимметричных изделий методом пултрузии.

Для определения давления связующего использовалась модель на основе закона Дарси. В качестве пористой среды выступали волокна, а в качестве жидкости – связующее. Постановка задачи и ее решение были выполнены для двух типов конструкции преформовочного устройства и входного участка фильеры. В первой постановке задачи пропитанные связующим волокна поступают в нагреваемую фильеру равномерным пучком, при этом нити ровинга, пропитанные связующим, ориентированы по направлению пултрузии при помощи специальной преформовочной пластины. Во второй постановке задачи волокна подаются через кольцевую раскладочную гребенку и проходят через ненагреваемую формирующую втулку.

Для определения давления на основе закона Дарси использовалось уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{K_{11}}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{K_{22}}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (\phi \cdot V_x) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \phi \cdot V_r), \quad (6)$$

здесь K_{11} – проницаемость среды в осевом направлении, K_{22} – проницаемость среды в радиальном направлении, $\phi = 1 - v_f$ – пористость среды, v_f – функция изменения объемного содержания волокна по длине сужающейся части фильеры, вязкость связующего μ вычислялась согласно уравнению:

$$\mu = \mu_{\infty} \cdot \exp(E_a / R_g T + k_{\mu} \cdot \alpha), \quad (7)$$

где μ_{∞} , E_a , k_{μ} – экспериментально определяемые параметры. Значения температуры и степени отверждения были взяты из решения задачи теплопроводности и отверждения, рассмотренной выше.

Задача (6) решалась методом конечных разностей. На рис. 1 показаны граничные условия и пятиточечный конечно-разностный шаблон, используемый для решения задачи. Точкой пересечения отмечено место касания пропитанных связующим волокон стенок фильеры.

При высокой скорости пултрузии прогрев и отверждение материала стержня успевают произойти только на его поверхностной части (рис. 2). При этом возможно образование магистральной трещины в изделии вследствие превышения действующих в стержне напряжений предельно допустимых значений. Предполагалось, что напряжения в стержне возникают за счет термического расширения (сжатия) материала при воздействии температур, а также наличия усадки материала.

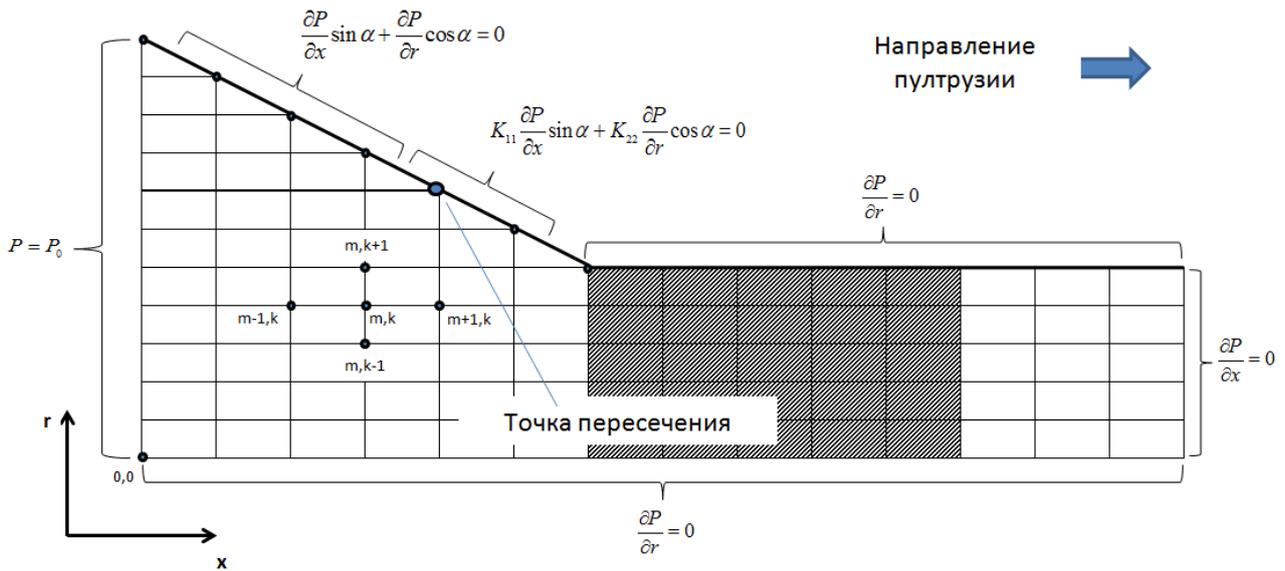


Рисунок 1. – Граничные условия для задачи определения давления и конечно-разностная сетка (заштрихованная область – зона прямого участка фильеры)

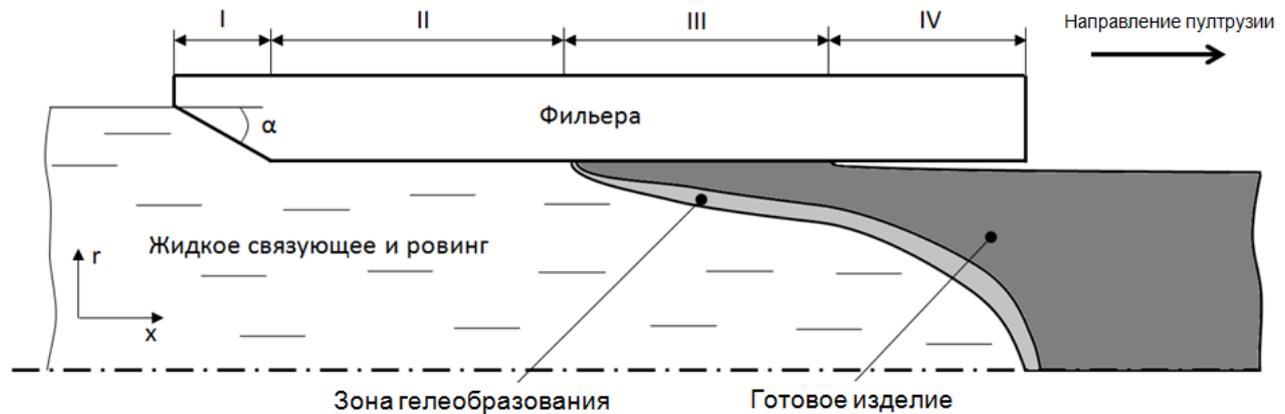


Рисунок 2. – Процесс прохождения материала через нагретую фильеру

Для решения задачи определения напряженно-деформированного состояния материала стержня использовалось дифференциальное уравнение на основе закона Гука для трансверсально-изотропного материала:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial r} + \frac{2\nu}{1-\nu^2} \frac{\partial \nu}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \frac{\partial u}{\partial r} + \left(\frac{\nu}{E} \frac{\partial E}{\partial r} + \frac{1+\nu^2}{1-\nu^2} \frac{\partial \nu}{\partial r} - \frac{1}{r} \right) \frac{u}{r} = \\ = (1+\nu) \left[\alpha_{KTE} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial \varepsilon_\chi}{\partial r} \right] + (1+\nu) \left(\frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial r} + \frac{1}{1-\nu} \frac{\partial \nu}{\partial r} \right) (\alpha_{KTE} T + \varepsilon_\chi), \end{aligned} \quad (8)$$

здесь E , ν – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала в плоскости сечения стержня, пропорциональные степени отверждения связующего; u – радиальные перемещения точек сечения стержня; α_{KTE} – коэффициент линейного термического расширения; $T=T(r,x)$ – функция температуры; ε_χ – деформация от усадки материала, зависящая от степени отверждения связующего и содержания волокна в композите.

Задача решалась методом конечных разностей. Для каждого временного шага составлялось матричное уравнение и определялись неизвестные перемещения u . Затем по известным перемещениям были найдены деформации

и напряжения. Степень отверждения и температура для решения задачи были взяты с узлов конечно-разностной сетки из решения, полученного при решении задачи теплопроводности и отверждения.

Предполагалось, что наименьшую прочность композиционный материал имеет на границе волокно/матрица при растяжении поперек волокон. В работе использовался известный критерий максимальных напряжений:

$$\sigma_r, \sigma_\theta \leq \sigma_m \cdot \frac{r(\lambda)}{2 \cdot v_f} \cdot (\pi - 4 \cdot v_f), \quad (9)$$

где σ_m – прочность отвердевшего связующего, $r(\lambda)$ – безразмерный параметр. Согласно уравнению (9), эпоксидная смола с прочностью $\sigma_m = 70$ МПа и содержанием волокна 0.6 имеет прочность при поперечном растяжении, равную 47.8 МПа.

Усилие, при котором пропитанные связующим волокна проходят через нагретую фильеру, является важным технологическим фактором процесса. Оно определяется как результирующая сила отдельных слагаемых, действующих на участках I, II и III (рис. 2):

$$N = \iint_{A_1} P \sin \alpha dA_1 + \frac{U}{\delta} \iint_{A_2} \mu \cdot dA_2 + \iint_{A_3} c_{dyn} \cdot \sigma_r dA_3, \quad (10)$$

где P – избыточное давление связующего, dA_1 – элементарная площадь поверхности конуса, U – скорость протяжки изделия, δ – толщина сдвигового слоя связующего, μ – вязкость связующего, dA_2 – элементарная площадь поверхности фильеры на участке II, c_{dyn} – локальный коэффициент динамического трения, σ_r – радиальное напряжение, действующее со стороны изделия на стенки фильеры, dA_3 – элементарная площадь поверхности фильеры на участке.

Величина избыточного давления определялась из решения задачи определения давления связующего, описанной выше. Положение начала участка III было найдено из решения задачи теплопроводности и отверждения связующего. Начало участка характеризовалось значением степени отверждения на поверхности стержня, равным 0.95. Для определения начала участка IV (рис. 2) и радиального напряжения σ_r по формуле (10) решалась задача определения напряженно-деформированного состояния композитного материала внутри фильеры. Если перемещение точки поверхности стержня с учетом его свободной поверхности $u_{N,m} < 0$ (стержень сжимается), то такая точка характеризовала момент «отлипания» композита от стенки фильеры и конец участка IV.

В четвертой главе приводится описание проведенных экспериментов.

В производстве композитной арматуры применялось связующее №2. В эксперименте №1 внутри стержня помещалась незащищенная термопара. После этого печь закрывалась и включался обогрев первых двух секций печи без включения тянущего устройства. Температура задавалась равной 230 °С. Каждые 30 сек. фиксировались значения температур внутри стержня и температура воздуха в секции печи. В эксперименте №2 термопара затягивалась вместе со стержнем в уже прогретую до 200 °С первую секцию

печи. На рис. 3 показаны графики температур, полученные в результате моделирования. Точками показаны экспериментально полученные значения.

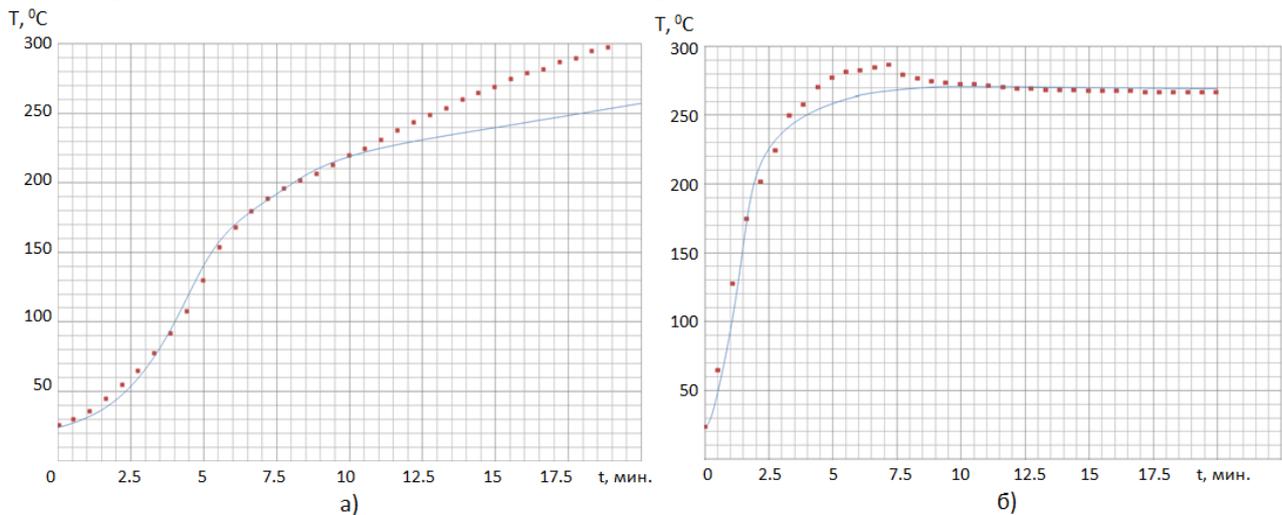


Рисунок 3. – Графики температур, полученные в результате моделирования:
а – Эксперимент №1, б – Эксперимент №2.

Как видно из рис. 3, результаты моделирования хорошо воспроизводят эксперимент только до отметки температуры 250 °С. Это значение температуры было принято как ограничение, при котором разработанная математическая модель применима с достаточной степенью достоверности.

Для определения степени отверждения с помощью метода ДСК были определены остаточные тепловые эффекты отверждения связующего в образцах композитной арматуры, полученных при различных скоростях протяжки. Для этого было выполнено моделирование отверждения композитной арматуры при двух скоростях протяжки: 2.5 и 3 м/мин при заданном температурном режиме в полимеризационной печи (°С): TF=[310;310;250;250;210;160;150;150]. При вышеуказанных температурном режиме и скоростях протяжки были изготовлены прутки арматуры диаметром 8 мм, из которых при помощи гильотинных ножниц вырезались образцы композитного материала размером 4x4 мм и весом до 15 мг. Степень отверждения α связующего в стеклопластике определялась как отношение разности значений тепловых эффектов отверждения связующего без наполнителя (ΔH_r) и доотверждения (ΔH_c) в исследуемом образце стеклопластика к исходному значению теплового эффекта реакции отверждения связующего ΔH_r по формуле

$$\alpha = (1 - \Delta H_c / \Delta H_r \cdot C_c), \quad (11)$$

где C_c – массовая доля связующего в стеклопластике. В таблице ниже приведены расчетные и экспериментальные (по результатам ДСК) значения степени отверждения.

Скорость протяжки, м/мин	ΔH_c , Дж/г	Степень отверждения расчетная	Степень отверждения экспериментальная
2.5	2.715	0.969	0.973±0.03
3	6.25	0.942	0.939±0.03

Также в четвертой главе показаны результаты расчета давления связующего и усилия протяжки стержня диаметром 8 мм при прохождении материала через формующую втулку (рис. 4). Расчетное усилие при протяжке со скоростью 2 м/мин при использовании 15 ровингов и вязкости связующего 2.0 Па·с составило 39.2 кг. В результате эксперимента было определено, что усилие пултрузии составило 37.5 кг. Поскольку величина давления непосредственно и в наибольшей степени оказывает влияние на величину усилия пултрузии, сделан вывод о том, что найденное значение давления близко к реальному. Величина усилия протяжки и методика по ее определению позволили оценить возможности тянущего устройства, что отражено в акте о внедрении результатов работы на предприятии ООО «Машспецстрой».

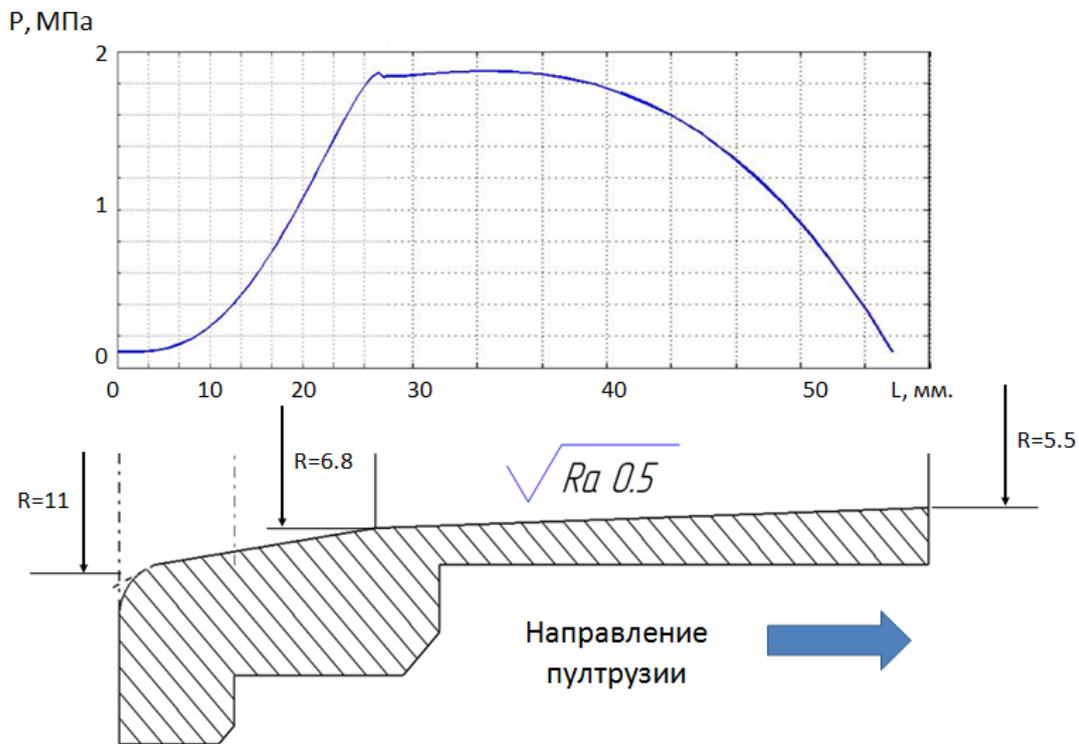


Рисунок 4. – График давления связующего внутри формующей втулки

Приведены результаты лабораторных исследований кинетических и реологических свойств связующего №1 на основе смолы EPOTEC® YDL 680.

В результате исследований было определено, что из одностадийных процессов наилучшее описание даёт модель автокаталитической реакции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot \alpha) \cdot (1 - \alpha)^{1.2}, \quad k_1 = 10^{8.54} \cdot \exp\left(-\frac{88.3}{R \cdot T}\right), \quad k_2 = 10^{8.752} \cdot \exp\left(-\frac{88.3}{R \cdot T}\right).$$

График сравнения экспериментальных и расчётных кривых приведён на рис. 5. В результате исследований вязкости определены константы для уравнения (7): $\mu = 7.59 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(64061/(8.31 \cdot T) + 45 \cdot \alpha)$. Полученные данные использовались в математической модели пултрузии стержней и труб.

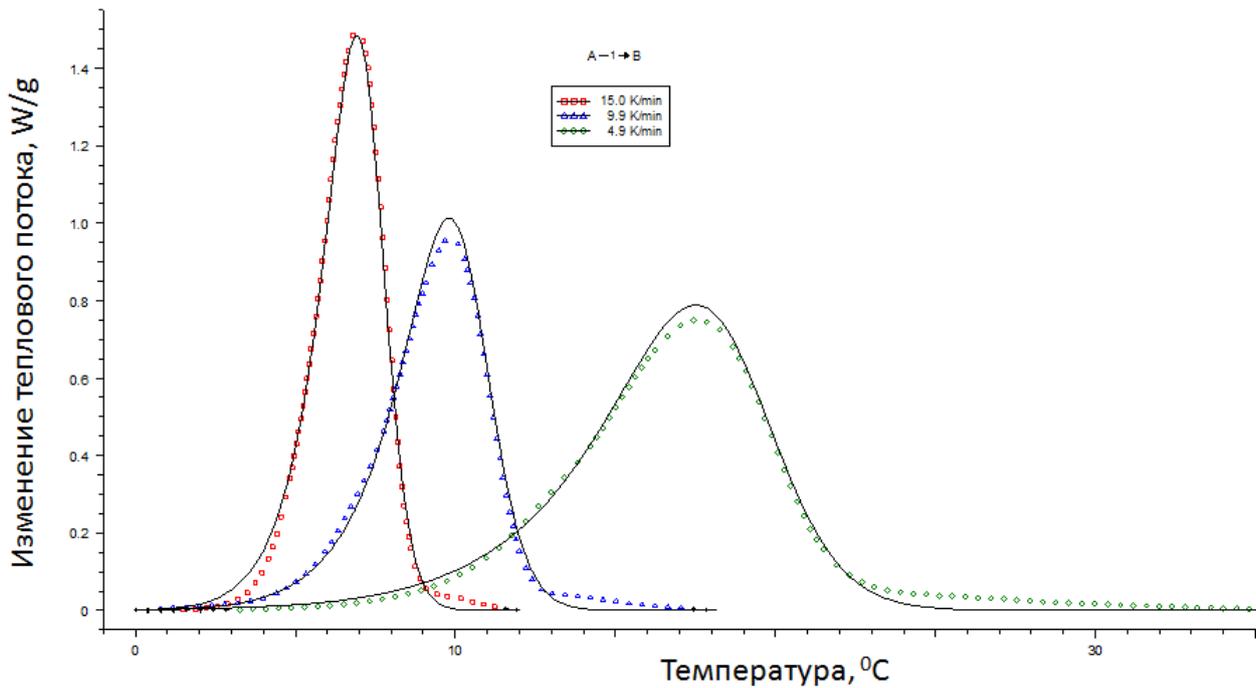


Рисунок 5. – ДСК-кривые для модели одностадийной автокаталитической реакции. Точками показаны экспериментально полученные значения

Одной из проблем при производстве стержней и труб на основе вышеуказанного связующего было образование шерховатой поверхности. Расчеты показали наличие повышенных радиальных напряжений на поверхности композитного изделия при его движении внутри фильеры. Это позволило сделать вывод о том, что существует взаимосвязь между величиной радиальных напряжений и качеством поверхности изготавливаемого изделия.

Для определения механизма образования трещин и места локализации максимальных напряжений для стержней большого диаметра выполнено моделирование пултрузии стержня из эпоксидного стеклопластика диаметром 76 мм (рис.6). При этом рассматривался участок выхода стержня из фильеры.

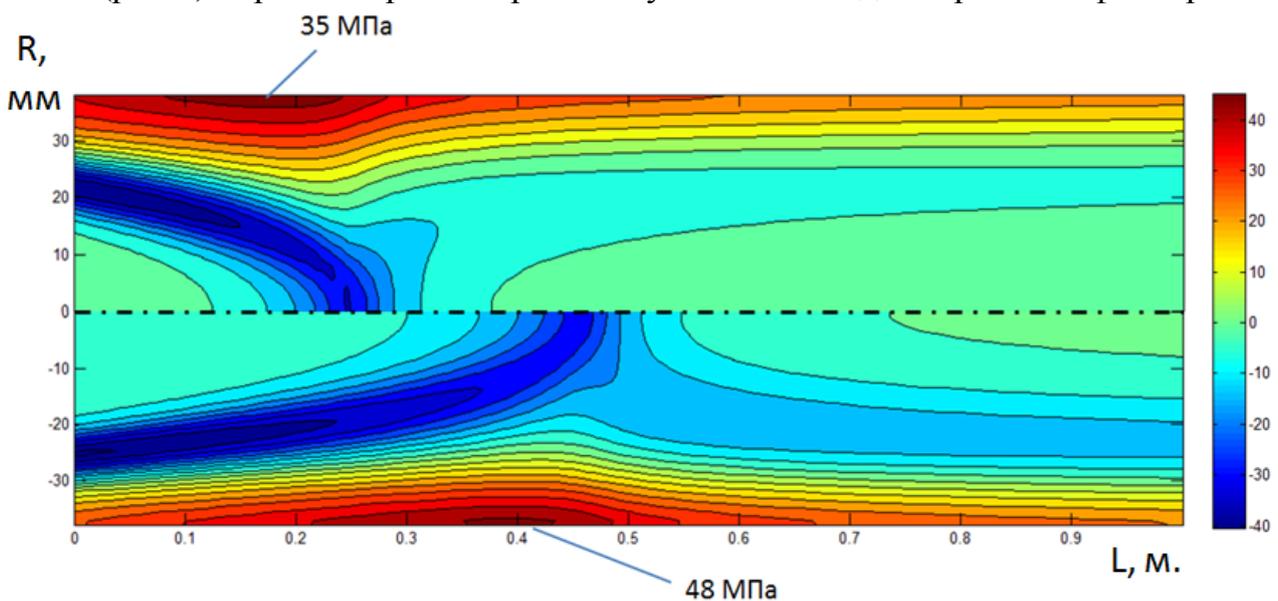


Рисунок 6. – Распределение окружных напряжений внутри стержня в МПа (вверху – скорость пултрузии 5 см/мин, внизу – 6 см/мин)

Приведенные на рис. 6 результаты показывают, что окружные напряжения имеют максимальные значения на поверхности стержня. При скорости пултрузии 5 см/мин для данной задачи они не превышают 35 МПа. В зоне желатинизации отверждение связующего происходит наиболее интенсивно, что означает более интенсивный процесс усадки. Поэтому в такой зоне возникают наибольшие сжимающие напряжения. При увеличении скорости пултрузии до 6 см/мин окружные напряжения на поверхности стержня достигают предельных значений (48 МПа), что приводит к образованию магистральной трещины.

В пятой главе формулируется постановка задачи оптимизации пултрузионного процесса. Приведены результаты оптимизации температурно-скоростного режима безфильерного процесса формования стержней диаметром 8 мм:

№ Опыта	Темп. материала на входе в печь, °С	Температурный режим фильеры, °С	Скорость протяжки
1	24	TF=[310,350,250,250,210,160,150,150]	3 м/мин
2	50	TF=[310,310,230,230,210,160,150,150]	3 м/мин
3	50	TF=[350,350,220,180,220,190,180,190]	3.3 м/мин

Увеличение до 50 °С температуры преднагрева композитной арматуры диаметром 8 мм перед подачей в печь позволило снизить температуру суммарно по секциям на 80 °С при сохранении скорости пултрузии на заданном уровне (3 м/мин) и повысить производительность процесса на 9% без повышения температуры секций печи. Последнее отражено в акте о внедрении результатов работы на предприятии ООО «Машспецстрой».

Оптимизирован температурно-скоростной режим пултрузии стержней диаметром 16 мм (температурный режим фильеры TF=[180;155] при скорости пултрузии 0.25 м/мин). При этом производительность процесса увеличилась на 60%, получено полностью отвержденное изделие с хорошей глянцевой поверхностью, что отражено в акте о внедрении результатов работы на предприятии ООО «НЦК».

Приводится описание оптимизации геометрии конусного участка фильеры для пултрузии стержня диаметром 80 мм. После серии проведенных численных экспериментов при различных углах наклона конуса α входной части фильеры было установлено, что диапазон значений R_p/R_s (R_p – радиус пучка волокон, входящих в конусный участок фильеры, R_s – радиус прямого участка фильеры или готового изделия), для которого наблюдается экстремум давления, лежит в пределах 1.075-1.1. Среднее значение из этого диапазона ($R_p/R_s=1.09$) принято за оптимальное. Задавая этот параметр постоянным в математической модели, построены графики изменения давления в зависимости от угла наклона для выбранной длины конусного участка L_k . В результате анализа была определена формула оптимального угла: $\alpha \approx \arctg(\lg 22 / b) \approx \arctg(0.36 / b)$, $b = L_k / R_s$.

Методика определения оптимального угла конуса входного устройства фильеры используется в процессе деятельности ООО «Полимерпром» при разработке технологии и оборудования пултрузии, что отражено в акте о внедрении.

ВЫВОДЫ

1. В диссертационной работе решена актуальная научно-техническая задача, заключающаяся в комплексе технических решений, направленных на повышение производительности оборудования для изготовления осесимметричных композитных изделий методом пултрузии и повышение качества изготавливаемой продукции.
2. Разработана математическая модель пултрузии осесимметричных изделий для определения температуры, степени отверждения и давления связующего, напряженно-деформированного состояния материала и усилия пултрузии, что позволило оптимизировать технологический процесс и сформулировать технологические рекомендации.
3. Выявлено, что опасные максимальные окружные напряжения на поверхности стержней диаметром 50-80 мм возникают на расстоянии 60-250 мм от фильеры, что позволило определить особенности образования магистральных трещин в изделиях большого диаметра.
4. Определен оптимальный температурно-скоростной режим пултрузии стеклопластиковых стержней диаметром 16 мм для связующего на основе эпоксидной смолы Epotec-680. Скорость пултрузии составила 25 см/мин. Результаты моделирования позволили получить изделие высокого качества (полностью отвержденное изделие, глянцевая поверхность), что отражено в акте о внедрении результатов работы на предприятии ООО «НЦК».
5. Установлен оптимальный температурно-скоростной режим безфильерного процесса изготовления стеклопластиковой арматуры диаметром 8 мм для связующего на основе эпоксидной смолы CYD-128. Скорость пултрузии составила 3.3 м/мин, что позволило увеличить производительность процесса на 9 %. Это отражено в акте о внедрении результатов работы на предприятии ООО «Машспецстрой».
6. Показано, что увеличение до 50 °С температуры преднагрева композитной арматуры диаметром 8 мм перед подачей в печь позволяет снизить температуру суммарно по секциям на 80 °С при сохранении скорости пултрузии на заданном уровне, либо повысить производительность процесса на 9% без повышения температуры секций печи.
7. При помощи численных экспериментов определено оптимальное соотношение между углом конусности входного участка фильеры, его длиной и радиусом изделия, из которого можно определить оптимальное значение угла или длину конусного участка фильеры при заданных двух других параметрах.
8. Результаты математического моделирования процесса изготовления осесимметричных изделий методом пултрузии внедрены на ООО «Машспецстрой», ООО «НЦК» и ООО «Полимерпром» при разработке технологии и оборудования для непрерывного изготовления длинномерных изделий из полимерных композиционных материалов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** Оптимизация конструктивных параметров фильеры в целях повышения качества композитных стержней методом пултрузии. Конструкции из композиционных материалов. – №4, 2012. – с. 16–23.
2. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** Влияние давления связующего и внешнего силового воздействия на напряженно-деформированное состояние материала в процессе пултрузии. Дизайн. Материалы. Технология. – №5 (25), 2012. – с. 72–77.
3. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** Исследование напряженно-деформированного состояния материала в процессе пултрузии. Пластические массы. – №10, 2012. – с. 22–26.
4. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** Определение усилия протяжки осесимметричных композитных стержней в процессе пултрузии. Дизайн. Материалы. Технология. – №5 (30), 2013. – с. 63–67.
5. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** Моделирование отверждения композитной арматуры в процессе производства безфильерным методом. Дизайн. Материалы. Технология. - №5 (40), 2015. – с. 35–40.
6. 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. Vol. 20, No. 6, 2013. – p. 1055-1064. DOI: 10.1007/s10443-013-9317-8.
7. Grigoriev S. N., Krasnovskii A. N., **Kazakov I.A.** The friction force determination of large-sized composite rods in pultrusion. Applied Composite Materials. Vol. 21, No. 4, 2014. – p. 651-659. DOI: 10.1007/s10443-013-9360-5.
8. Grigoriev S. N., Krasnovskii A. N., **Kazakov I.A.** The Impact of Pre-heating on Pressure Behavior in Tapered Cylindrical Die in Pultrusion of Large-sized Composite Rods. Advanced Materials Research. Vol. 1064, 2015. - pp. 120-127. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1064.120.
9. **Казаков И.А.** Постановка и решение задачи теплопроводности и полимеризации композитных стержней в процессе пултрузии. Труды XVI научной конференции «Математическое моделирование и информатика». – М.: МГТУ Станкин, 2014. – с. 186-188.
10. Патент РФ № 122606, В29С 70/30, В29С 63/04, 2012г. Красновский А. Н., **Казаков И. А.**, Квачев К. В. Технологический комплекс для изготовления сложноармированных изделий из полимерных композиционных материалов.
11. Патент РФ № 2494953, В65Н 51/00, В29С 31/00, D02Н1/00, 2013г. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** и др. Способ подачи армирующих волокон для технологических линий непрерывного изготовления изделий из полимерных композиционных материалов.
12. Патент РФ № 2538873, В05С 3/12, 2013г. Красновский А.Н., **Казаков И.А.** и др. Устройство ультразвуковой пропитки волокнистых материалов.