

кон на установках с индукционным способом плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ 07508902-140-94. Сырье из горных пород для производства базальтовых волокон. Технические условия. – Бийск, 1994. – 10 с.
2. ТУ 88 УССР 023.001-89. Сырье из горных пород для производства непрерывного волокна. – Киев, 1989. – 10 с.
3. Структура, состав, свойства и формование стеклянного волокна / Под ред. М.С. Аслановой. – Ч. II. – 1969. – 90 с.
4. Махова М.Ф., Бачило Т.М., Томилко Г.Ф. // В кн. «Промышленность полимерных, мягких кровель-

- ных и теплоизоляционных материалов»: Реф. информ. – М.: ВНИИЭСМ, 1975. – Вып. 6. – С. 20-22.
5. Дубровский В.А., Рычко В.А., Бачило Т.М., Лысюк А.Г. // Стекло и керамика. – 1968. – № 12. – С. 18-20.
6. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф., Горобинская В.Д., Бомбырь Л.Н. // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – С. 14-16.
7. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
8. ГОСТ 4640-93. Вата минеральная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 7 с.
9. Тобольский Г.Ф. Минеральная вата и изделия из нее. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1968. – 235 с.

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА НАМОТОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

В.В. Гаврилов¹, А.Н. Блазнов¹, В.Ф. Савин¹, В.В. Самойленко², О.В. Старцев³

¹ ООО «Бийский завод стеклопластиков»

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН

³ Алтайский государственный университет

Описана новая технология изготовления полых композитных стержней методом продольно-поперечной намотки. Предложена модель для расчета схемы укладки продольных и поперечных слоев с целью оптимизации массопроцентных характеристик изделий. С помощью экспериментальных исследований доказана адекватность модели и определены механические свойства намоточных изделий.

Ключевые слова: волокнистые композиционные материалы; продольно-поперечная намотка; схема армирования; трехточечный изгиб; продольный изгиб.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире в разных отраслях народного хозяйства широко применяются изделия из волокнистых полимерных композиционных материалов (ВПКМ), состоящих из отдельных волокон и связывающей их термoplastичной или терморективной матрицы. В зависимости от требований к эксплуатационным характеристикам и технологии производства расположение армирующих элементов может быть случайно ориентированным или упорядоченным с целью обеспечения заданной анизотропии свойств.

К наиболее часто применяемым ВПКМ по виду волокнистого материала относятся стекло-, базальто-, органо- и углепластики [1]. В настоящее время благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокая прочность, малая плотность, высокие электро- и

теплоизоляционные свойства, стойкость в химически агрессивных средах и низкая стоимость, наибольшее распространение получили стеклопластики.

Классическим способом изготовления стеклопластиков является пултрузионный способ непрерывного формования, позволяющий получать профильные изделия с постоянным сечением, такие как стержни, уголки, профильные полые изделия и т.д. Пултрузионные профили используются в строительстве в виде каркасных несущих сооружений, для изготовления окон, в электротехнике, в спорте. Обладая вышеперечисленными уникальными свойствами, пултрузионные стеклопластики имеют ряд недостатков:

- неполная реализация прочности волокон по отношению к массе полых тонкостенных многогранных изделий в сложнапря-

женных условиях из-за специфики схемы армирования;

- неполная реализация прочностных характеристик при многостадийном армировании из-за рыхлой структуры отвержденного пластика;
- явно выраженная анизотропия свойств из-за отсутствия поперечного армирования;
- низкая ударная прочность.

В связи с расширением области применения ВПКМ меняются требования к изделиям и к условиям их эксплуатации, что приводит к возникновению потребности создания других технологий формования.

Физико-механические показатели ВПКМ определяются следующими факторами:

- прочностью армирующего волокнистого материала;
- степенью армирования;
- характеристиками связующей матрицы;
- адгезионной прочностью между армирующим материалом и матрицей;
- схемой армирования;
- технологическими параметрами.

В реализации упруго-прочностных свойств армирующего волокнистого наполнителя в полимерных композиционных материалах (ПКМ) огромное значение имеют технологические параметры, т. к. они обеспечивают адгезионную прочность в композиционных структурах, степень отверждения поли-

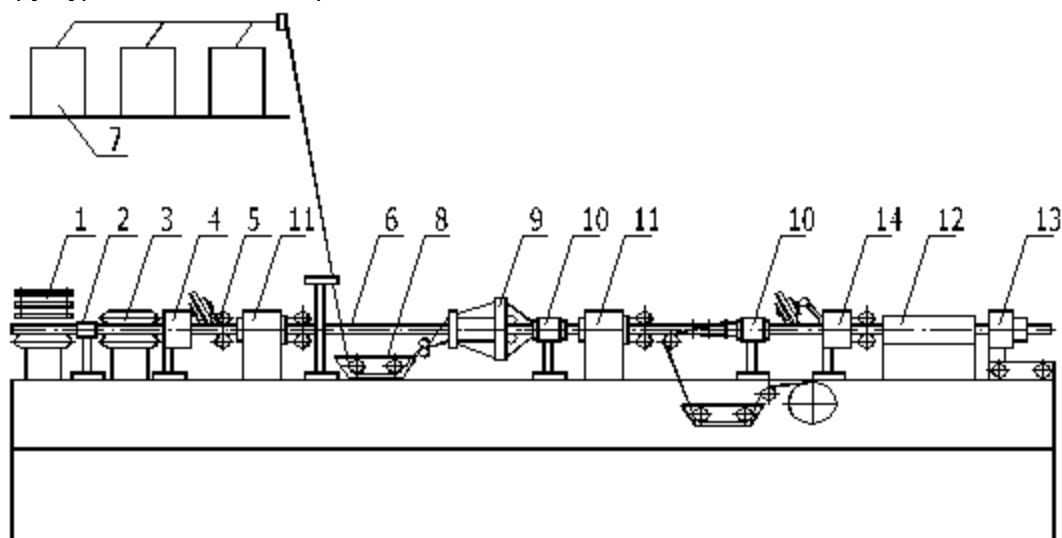
мерной матрицы и степень уплотнения наполнителя.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Учитывая опыт использования изделий, изготовленных пултрузионным способом, в сложнапряженных условиях, включающих в себя изгибающие нагрузки и кручение, на Бийском заводе стеклопластиков (БЗС) разработана технология изготовления полых тонкостенных профильных стержней методом продольно-поперечной намотки (ППН) с использованием схемы «мокрого формования». Освоена технология производства удилиц, спиннингов, лыжных палок, весел, трубок прямоугольного сечения для ручек хоккейной клюшки и т.д. Основными требованиями к таким изделиям являются малый вес, высокая прочность, жесткость и внешний вид.

Для достижения высоких эксплуатационных характеристик, полноты реализации упруго-прочностных свойств по отношению к массе изделия, реализована схема непрерывной намотки полых стержней с дополнительным внешним давлением.

Технологическая схема намотки полых тонкостенных профильных изделий из ПКМ показана на рисунке 1.



1 – узел загрузки; 2 – узел стыковки; 3 – тянущее устройство; 4 – укладчик пленки; 5 – центрирующее устройство; 6 – правки; 7 – шпулярник; 8 – пропиточная ванна; 9 – узел раскладки ровинга; 10 – формирующая фильера; 11 – вертлюг; 12 – тоннельная печь полимеризации; 13 – отрезное устройство; 14 – укладчик наружной пленки

Рисунок 1. Технологическая схема намотки полых профильных изделий

Эта схема включает формование стержня путем непрерывной укладки пропитанного армирующего материала с чередованием

поперечных и продольных слоев на непрерывно движущиеся оправки, обмотку сформированного пакета пленкой, отверждение и

съем готового изделия с оправок. Формование пакета производят многостадийно, исходя из необходимой толщины стенки, при этом полимеризацию проводят в один прием на оправках до полного отверждения. В целях исключения дальнейшей обработки поверхности изделия и для формирования монолитного композита под воздействием внешнего давления производят укладку наружной термоусадочной пленки на неотвержденный сформированный пакет. Благодаря этому формируемое изделие в процессе полимеризации находится под давлением со стороны оправки (изнутри) и термоусадочной пленки (снаружи), что создает необходимые условия для формирования плотной структуры композита.

Предложенная технология намотки обеспечивает высокую степень реализации прочностных характеристик, высокую ударную прочность изделий, применяемых в сложнапряженных условиях, где кроме сочетания свойств армирующего волокнистого материала и свойств полимерных связующих важную роль играет схема армирования композита.

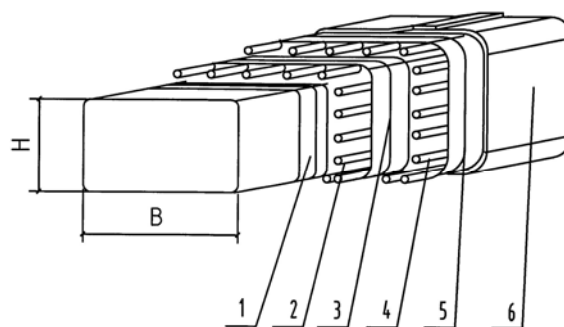
В работе исследовали влияние наиболее значимых технологических факторов – схемы армирования и внешнего давления на свойства изделий. В качестве объектов исследования были выбраны ручка хоккейной клюшки (РХК) прямоугольного профиля, и лыжные палки круглого сечения, исследования проводили теоретическим и экспериментальным методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Целью исследований была оптимизация схемы раскладки при условии получения максимальной прочности при заданных габаритно-весовых характеристиках изделий.

Базовая схема армирования РХК (рисунок 2) состоит из шести слоев: внутренний кольцевой, внутренний продольный, средний кольцевой, наружный продольный, наружный кольцевой и антишоковый, где кольцевая арматура формируется стеклонитью ЕС6-28х2, продольная арматура – ровингами РБН-13-1200 и РБН-13-420 и антишоковый слой – лентой ЛСБ 0,25 х 100.

Для моделирования были выбраны следующие типы армирования трубок РХК: тип № 1 (юношеская); тип № 2 (взрослая); тип № 3 (взрослая усиленная). Состав кольцевых и продольных слоев для каждого типа приведен в таблице 1.



1, 3, 5 – кольцевые слои; 2, 4 – продольные слои;
6 – антишоковый слой

Рисунок 2. Схема армирования трубок РХК

Для прогнозирования требуемых свойств и оптимизации структуры на стадии проектирования изделия (рисунок 2) разработана модель, в основу которой положен расчет основных геометрических размеров, модулей и жесткости на основании правила смесей [2].

Зная объемное содержание связующего ϕ_m , можно определить общую толщину текущего кольцевого слоя композита $t_{кол.общ.}$:

$$t_{кол.общ.} = 0,25 \cdot (\sqrt{(B+H)^2 + 4 \cdot S_{кол} / (1-\phi_m)} - (B+H)), \quad (1)$$

где площадь кольцевой арматуры $S_{кол}$ будет равна:

$$S_{кол} = (B + 2 \cdot t_{кол}) \cdot (H + 2 \cdot t_{кол}) - B \cdot H \quad (2)$$

Толщина продольного слоя композита по стороне B определяется по формуле:

$$t_{пр} = \frac{N_{прB} \cdot P_{ровB}}{10^6 \cdot p_{лнпр} \cdot B \cdot (1-\phi_m)}, \quad (3)$$

где $N_{прB}$ – количество ровингов, $P_{ровB}$ – масса одного ровинга в тексах, $P_{лнпр}$ – плотность продольной арматуры по стороне B .

Расчет толщины продольного слоя композита по стороне H аналогичен.

Толщина композита антишокового слоя выразится следующим образом:

$$t_{ант} = 0,25 \cdot (\sqrt{(B+H)^2 + 4 \cdot S_{ант} / (1-\phi_m)} - (B+H)) \quad (4)$$

Для расчета изгибной жесткости необходимо знать геометрические характеристики и модуль упругости E для каждого слоя РХК, который определяют по выражениям:

для продольного слоя

$$E_{пр} = E_a \cdot (1-\phi_m) + E_m \cdot \phi_m, \quad (5)$$

для кольцевого слоя

$$E_{кол} = E_a \cdot E_m / (E_m \cdot (1-\phi_m) + E_a \cdot \phi_m), \quad (6)$$

где E_a – модуль упругости арматуры, E_m – модуль упругости матрицы.

Таблица 1
Количественная раскладка армирующих слоев РХК различных типов

Слой	Тип	№ 1	№ 2	№ 3
Внутренний кольцевой	Линейная плотность, текс	56	56	56
	Кол-во слоев	1	1	1
	Шаг подачи, об/мм	0,45	0,45	0,45
Внутренний продольный	По ширине В	Текс	420	420
		Кол-во ровингов	6	6
		Текс	1200	1200
		Кол-во ровингов	12	12
	По высоте Н	Текс	420	420
		Кол-во ровингов	11	11
		Текс	1200	1200
		Кол-во ровингов	17	17
		Текс	56	56
		Кол-во слоев	2	1
Средний кольцевой	Шаг подачи, об/мм	0,34	0,34	0,34
Наружный продольный	По ширине В	Текс	420	420
		Кол-во ровингов	6	3
		Текс	1200	1200
		Кол-во ровингов	12	18
	По высоте Н	Текс	420	420
		Кол-во ровингов	11	14
		Текс	1200	1200
		Кол-во ровингов	17	28
Наружный кольцевой	Текс	56	56	56
	Кол-во слоев	2	2	1
	Шаг подачи, об/мм	0,34	0,34	0,34
Антишоковый	Кол-во слоев	1	1	1

Тогда жесткость любого слоя относительно оси, параллельной В и проходящей через центр тяжести сечения, будет определяться следующим образом:

$$E \cdot J = E \cdot ((B + 2 \cdot t_B) \cdot (H + 2 \cdot t_H) - B \cdot H) / 12, \quad (7)$$

где t_B , t_H – толщина слоя в направлении В и Н.

Общая жесткость РХК будет равна сумме жесткостей всех слоев.

В качестве демонстрации использования разработанной модели в таблице 2 приведены

результаты расчета и оптимизации характеристик изделия, путем замены в типах №№ 2, 3 части стекловолокон (420 текс + 1200 текс) х 11 в продольном слое по ширине В на углеродную нить 410текс х 11.

Таблица 2

Расчетные характеристики РХК после замены стеклянных волокон углеродными

Тип	Параметр	Стекло-волокно	Уголь укл 500	Уголь укл П500
2	В, мм	30,06	30	30
	Н, мм	19,75	19,25	19,25
	Масса, г. (L=125 см)	424,4	382,5	382,5
	E·J, Н·мм ²	3,5·10 ⁸	3,5·10 ⁸	3,6·10 ⁸
	E·J, Н·мм ²	3,5·10 ⁸	3,5·10 ⁸	3,6·10 ⁸
3	В, мм	29,86	29,8	29,8
	Н, мм	19,95	19,45	19,45
	Масса, г. (L=125 см)	426,8	385	385
	E·J, Н·мм ²	3,9·10 ⁸	3,9·10 ⁸	4,0·10 ⁸
	E·J, Н·мм ²	3,9·10 ⁸	3,9·10 ⁸	4,0·10 ⁸

Таким образом, при равной или большей жесткости изделия с добавлением углеродной нити имеют меньшие размеры и массу по сравнению со стеклопластиковыми.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом трехточечного поперечного и продольного изгиба. Метод трехточечного изгиба известен в литературе и наиболее широко распространен благодаря простоте осуществления [3] для испытаний пластин и стержней, в том числе трубчатой формы. Наряду с этим, метод имеет недостатки: искажение результатов испытаний вследствие воздействия нажимного металлического наконечника на образец и создания в этой зоне неучитываемых концентраций напряжений и сдвиговых деформаций.

Схема испытаний на трехточечный поперечный изгиб приведена на рисунке 3. В результате определяли прогиб образца f под действием приложенной нагрузки P и вычисляли жесткость $E \cdot J$.

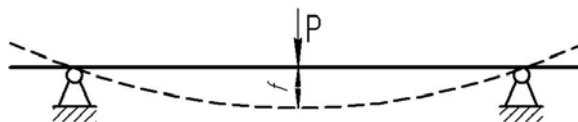


Рисунок 3. Схема испытаний на поперечный изгиб

Для получения более достоверных результатов проводили параллельные исследования методом продольного изгиба [4]. Сущность метода заключается в продольном

изгибе шарнирно опертого тонкого стержня вплоть до разрушения, с регистрацией продольной силы P и величины взаимного перемещения (сближения) концов образца Δ (рисунок 4). Прогиб образца в средней части f определяют непосредственно измерением в процессе испытания или косвенно по значениям сближения концов Δ , с учетом формы изогнутой линии стержня.

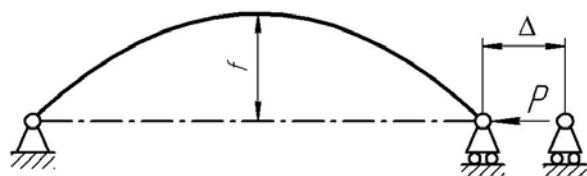


Рисунок 4. Схема испытаний на продольный изгиб

По результатам измерений рассчитывали значения прочности σ_{nu} , предельной

деформации ε_{nu} и модуля Юнга E_{nu} образцов, по выражениям (8-10) [4]:

$$\sigma_{nu} = \frac{P \cdot f}{w} \pm \frac{4 \cdot P}{\pi \cdot d^2}; \quad (8)$$

$$\varepsilon_{nu} = \pm d / 2\rho; \quad (9)$$

$$E_{nu} = \partial \sigma_{nu} / \partial \varepsilon_{nu}, \quad (10)$$

где w , d – момент сопротивления поперечного сечения и диаметр образца, ρ – радиус кривизны изогнутой линии в средней части, в месте наибольшего прогиба.

Для проверки адекватности модели и экспериментального измерения механических свойств РХК проводили сравнительные испытания методами поперечного и продольного изгиба. Сравнение расчетных и экспериментальных диаграмм нагружения показаны в виде окна рабочей программы, реализованной в среде Delfi, на рисунке 5.

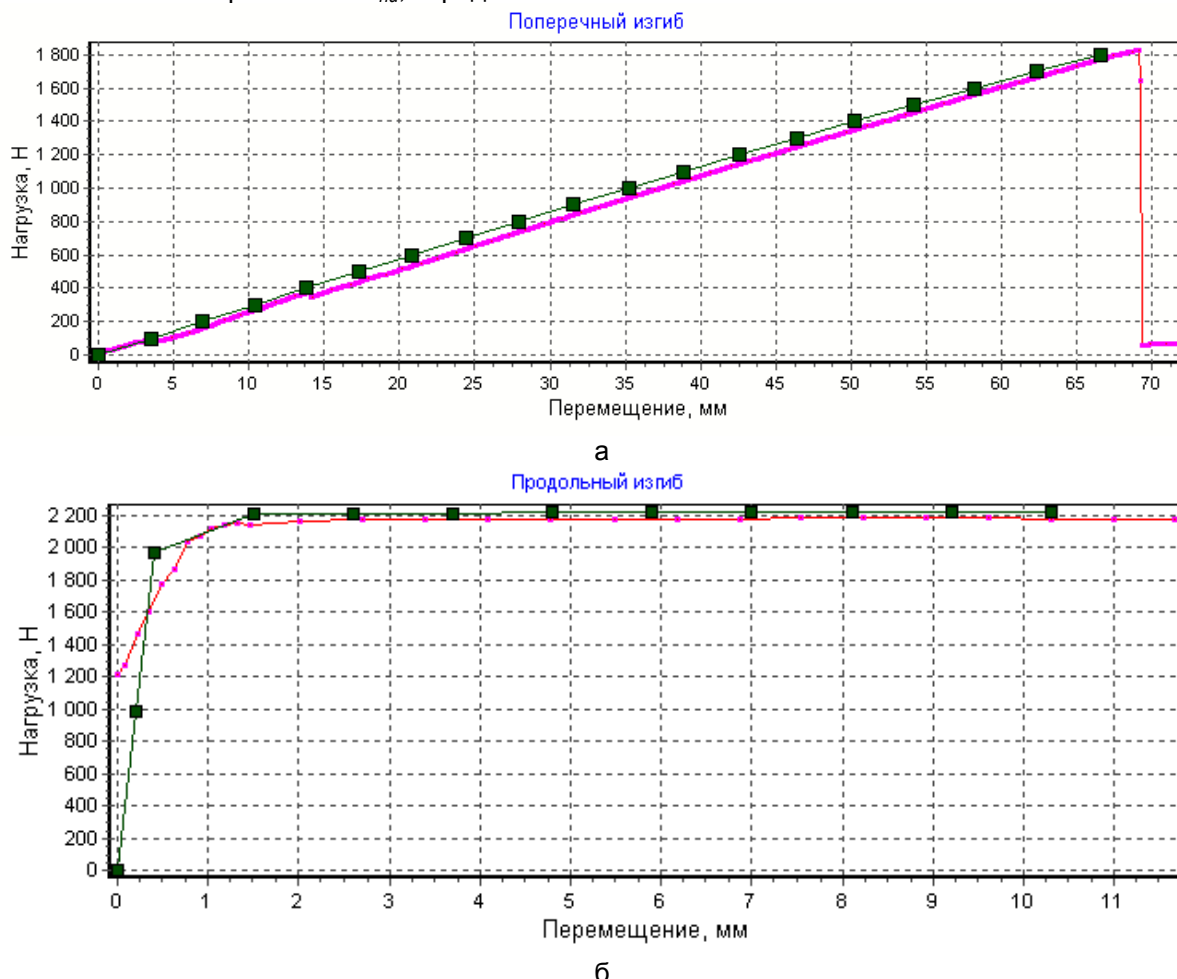


Рисунок 5. Сравнение опытных и теоретических данных при нагружении на трехточечный (а) и продольный изгиб (б): линии – эксперимент, точки – расчет по модели

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Тип	Расчетная жесткость EJ , Н·мм ²	Продольный изгиб		Трехточечный изгиб	
		EJ , Н·мм ²	отклонение, %	EJ , Н·мм ²	отклонение, %
№ 1	$3,4 \cdot 10^8$	$3,50 \cdot 10^8$	+2,5	$3,12 \cdot 10^8$	-8
№ 2	$3,5 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	-0,8	$3,22 \cdot 10^8$	-8,4
№ 3	$3,9 \cdot 10^8$	$3,85 \cdot 10^8$	-1,1	$3,57 \cdot 10^8$	-8,3

Для каждого типа армирования в таблице 3 приведены результаты расчетов теоретической изгибной жесткости и данные испытаний соответствующих образцов.

Из таблицы видно, что экспериментальные данные при поперечном изгибе дают заниженные значения жесткости в сравнении с продольным. Это связано, по-видимому, с воздействием металлического наконечника в зоне приложения нагрузки при испытаниях на поперечный изгиб. В целом расчетная жесткость соответствует экспериментальной, определенной методом продольного изгиба, с отклонением 1-2 %, что доказывает адекватность модели.

и под действием внешнего давления. Экспериментальные исследования проводили при нагружении образцов поперечным (рисунок 3) и продольным (рисунок 4) изгибом.

Типичные диаграммы нагружений образцов лыжных палок показаны на рисунке 6.

По диаграмме нагружения (рисунок 6а) видно, что образец № 2 обладает большей деформативностью, что сказывается на увеличении прочности σ при сопоставимом значении модуля упругости E (рисунок 6б).

В таблице 4 приведены сводные результаты испытаний. Дополнительно приведено сравнение варианта облегченного образца 3, у которого отсутствует наружный кольцевой слой.

Таблица 4

Результаты сравнительных испытаний

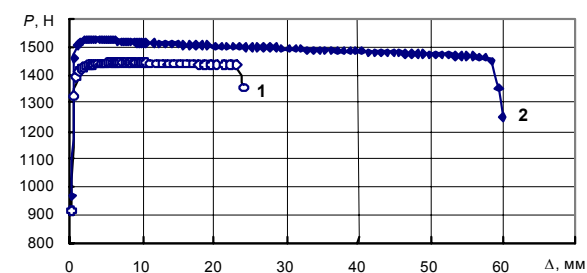
Схема армирования	Поперечный изгиб		Продольный изгиб		
	Δ , мм	EJ , Н·мм ²	E , ГПа	ε , %	σ , МПа
1 (К+П+К)	35,0	$0,61 \cdot 10^8$	36,2	1,28	456
2 (К+П+К+Т)	29,0	$0,73 \cdot 10^8$	38,1	2,17	764
3 (К+П+Т)	29,5	$0,72 \cdot 10^8$	36,7	1,36	482

Примечание. Схема армирования: К – кольцевой (поперечный) слой; П – продольный слой; Т – термоусадочная пленка.

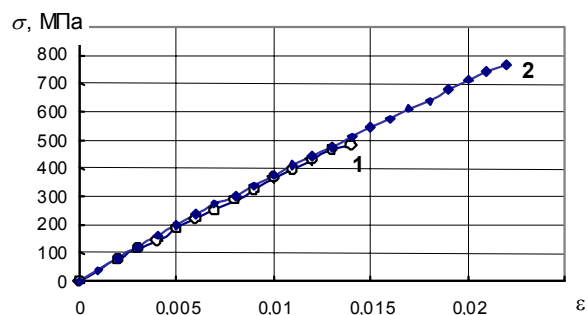
Из данных таблицы следует, что действие давления при формировании увеличивает жесткость (по результатам испытаний на поперечный изгиб) и деформативность изделий (по результатам испытаний на продольный изгиб). Именно эти параметры определяют основные требования к лыжным палкам. По результатам сравнения образцов 1 и 3, можно заключить, что воздействие давления обеспечивает возможность реализации требуемых прочностных характеристик с уменьшенным на 20 % весом изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология изготовления полых стержней круглого и многогранного профиля из композиционных материалов методом продольно-поперечной намотки.



а



б

Рисунок 6. Диаграммы нагружения продольным изгибом (а) и зависимость напряжения от деформации (б) образцов: 1 – исходных; 2 – изготовленных с приложением давления

С целью оценки влияния приложенного внешнего дополнительного давления в процессе отверждения на свойства изделий проведены сравнительные испытания полых стержней, изготовленных по обычной схеме,

2. Создана математическая модель для проектирования изделий и расчета сочетания продольных и поперечных слоев с учетом требований к массе и прочности.

3. Разработаны методы и получены результаты испытаний изготовленных изделий на поперечный и продольный изгиб, определены прочность, жесткость и модуль упругости образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им.

Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV, № 2. – С. 56-74.

2. Промышленные полимерные композиционные материалы. / Под ред. М. Ричардсона/ Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с., ил.

3. Ю.М. Тарнопольский, Т.Я. Кинцис. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 272 с., ил.

4. Испытания упругих стержней методом продольного изгиба: монография / В.Ф. Савин, А.Н. Блазнов, О.В. Старцев и др. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2009. – 222 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, А.С. Белоусова, А.А. Ляпков

Томский политехнический университет

Изучены закономерности стадии дезактивации $TiCl_4$ оксидом пропилена в бензоле. С помощью ЯМР 1H -спектроскопии установлена структура полученных алкоксидов титана. Термометрическим методом определены константы скорости дезактивации и значение теплового эффекта реакции $TiCl_4$ и оксидом пропилена.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, дезактивация катализатора, эпоксидные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз прямогонного бензина, осуществляемый с целью получения низших олефинов, сопровождается образованием значительных количеств жидких продуктов пиролиза (ЖПП), выкипающих в интервале температур от 40 до 360 °С [1] и разделяемых на стандартные фракции C_4 , C_5 , C_9 и тяжелую пиролизную смолу. Одним из наиболее квалифицированных и наименее затратных направлений использования фракций ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС) - олигомерных продуктов, обладающих ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочностойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами и находящих широкое применение в лакокрасочной и шинной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, для приготовления проклеивающих составов и изготовления нетоксичных древесных плитных материалов.

Олигомеризацию непредельных компонентов фракций ЖПП с целью получения НПС осуществляют термической, каталитической и инициированной полимеризацией. Технологии процессов термической и инициированной полимеризации достаточно просты и позволяют получать светлые НПС. Недостатками данных способов полимеризации является невысокий выход смол и повышенная продолжительность процесса. В случае применения термической полимеризации необходимо наличие высоких температур и давления, а в процессе инициированной полимеризации используют пожаро- и взрывоопасные соединения.

Сравнение различных способов получения НПС показывает, что каталитическая полимеризация обеспечивает наиболее высокий выход смолы. Отличительными особенностями данного метода являются: возможность широко варьировать условия полимеризации и, соответственно, синтезировать смолы, характеризующиеся различными температурами плавления и цветом; высокая