

Обоснование технологических параметров при производстве композитной ленты на основе полифениленсульфида

© Г.К. Смирнов^{1,2}, С.В. Резник¹, А.Р. Гареев², А.Д. Ходнев²

¹МГТУ имени Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

²АО «НИИГрафит», Москва, 111524, Россия

Проведен выбор технологических параметров производственной линии однонаправленных термопластичных лент на основе полифениленсульфида. Выбор сделан на основании варьирования скорости движения ленты, температуры печи подплавления и модуля каландрирования при моделировании процессов теплообмена. Моделирование теплообмена основывалось на результатах испытаний по определению температур фазовых переходов термопластичного полимера в составе композиционного материала и зависимости теплоемкости композита от температуры. Указанные свойства материала были определены при анализе зависимостей, полученных при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. В результате был определен допустимый диапазон расстояний между печью подплавления полимерного связующего и модулем каландрирования, обеспечивающий необходимые температуры ленты на рассматриваемых этапах и технологичность производства. Был также определен допустимый диапазон расстояний между модулем каландрирования и модулем смотки.

Ключевые слова: термопластичный композиционный материал, теплообмен при производстве ленты, теплофизические свойства полимеров

Введение. В настоящее время композиционный материал на основе термопластичного связующего компонента широко применяется в различных отраслях промышленности [1–3]. Главными преимуществами композиционного материала указанного типа по сравнению с реактопластами являются высокие физико-механические характеристики, высокая ударная вязкость при разрушении, повышенная демпфирующая способность, сокращение цикла формования изделий, расширенные технологические возможности и неограниченная жизнеспособность сырья и полуфабрикатов термопластичных композиционных материалов [4]. В связи с этим сейчас развивается производство термопластичных армированных лент. При создании термопластичного препрега приходится выполнять множество операций и процессов, сопряженных с необходимостью выбора оптимального режима.

Цель данной работы — исследовать технологические параметры производственной линии однонаправленной термопластичной ленты

с углеродным волокном в качестве наполнителя и полифениленсульфидом (ПФС) в качестве связующего, установить распределение температур вдоль термопластичной ленты в зависимости от скорости ее движения и расстояния между модулями производственной линии.

Определение теплофизических характеристик термопластичной армированной ленты. Однонаправленная термопластичная лента состоит из двух компонентов: углеродного волокна и термопластичного связующего — полифениленсульфида (ПФС). В процессе производства ленты происходят процессы фазовых переходов ПФС, влияющие на его теплофизические характеристики. Для определения температур фазовых переходов была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) связующего, в результате чего получена качественная зависимость значений подведенной теплоты к образцу от температуры (рис. 1).

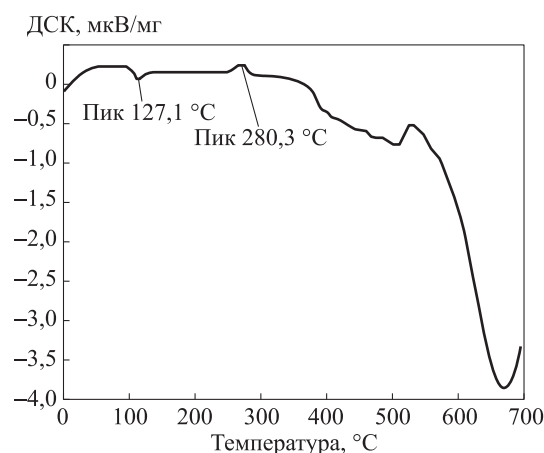


Рис. 1. Зависимость подведенного тепла к образцу от температуры для ПФС

При температуре 127 °С наблюдался экзотермический процесс, характеризующий стеклование полимера, а при 280 °С — эндотермический процесс, характеризующий плавление образца. Также был проведен термогравиметрический анализ ПФС для определения температуры начала интенсивной потери массы (рис. 2).

Была определена температура начала деструкции связующего компонента, составившая 407 °С.

Указанные значения температур были использованы для определения необходимого температурного диапазона ленты на этапе пропитки углеродного волокна. Верхняя граница температурного диапазона ленты обеспечивает дальнейшую технологичность переработки термопластичного препрега и отсутствие деструкции связующего,

а нижняя граница — необходимое фазовое состояние связующего при каландрировании ленты. На основании проведенных испытаний, исходя из значения температуры интенсивной потери массы ПФС и результатов научной работы по исследованию влияния термообработки на структуру и физико-механические характеристики ПФС, были приняты значение нижней границы, равное температуре плавления ПФС, составляющей 285 °С, и значение верхней границы — 370 °С [5].

Были также определены теплофизические характеристики армированной термопластичной ленты в принятом температурном диапазоне и установлена зависимость ее теплоемкости от температуры (рис. 3).

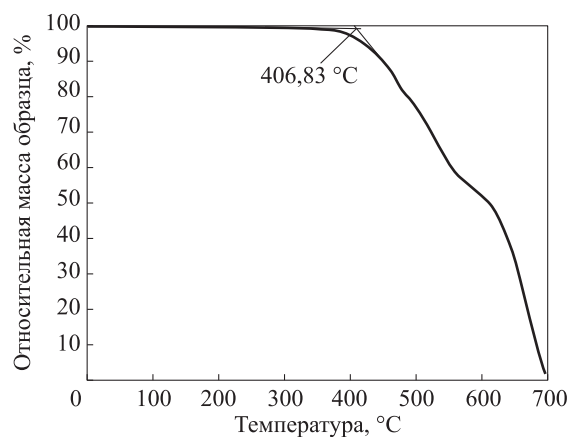


Рис. 2. Зависимость изменения массы образца от температуры

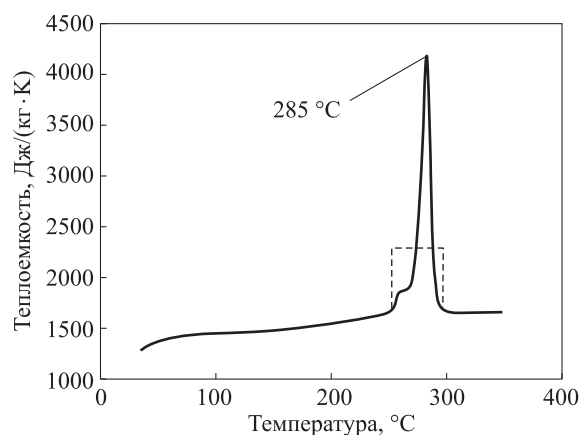


Рис. 3. Зависимость теплоемкости армированной термопластичной ленты от температуры

В окрестности температуры плавления связующего, равной 285 °С, зафиксирован резкий скачок значений теплоемкости композиционного материала, что обусловлено фазовым переходом термопластичного полимера. Согласно теореме статической физики о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, теплоемкость полимера зависит от числа степеней свободы. У полимера в стеклообразном или кристаллическом состоянии наблюдаются только колебательные степени свободы, а в высокоэластическом и вязкотекучем состоянии появляются также вращательные и поступательные степени свободы, чем объясняется повышение теплоемкости термопластичной ленты при переходе через температуру плавления [6]. Полученный характер изменения теплоемкости материала свидетельствует о частично кристаллической структуре полимера. Для представления теплоемкости при фазовом переходе материала была принята модель, описанная пунктирной кривой на рис. 3. Она была построена при условии принятия одинаковой площади под кривой на участке резкого скачка теплоемкости.

Моделирование теплообмена при производстве термопластичного препрега. Для того чтобы определить распределение температуры в конце расчетного участка в зависимости от скорости ленты и расстояния между модулями, было проведено моделирование теплообмена технологической ленты с окружающей средой на двух участках производственной линии (рис. 4):

- на участке между печью подплавления полимера и модулем каландрирования (участок 1 линии);
- на участке между модулем каландрирования и модулем смотки (участок 2 линии).

Цифрами на рис. 4 обозначены модули (узлы) производственной линии.

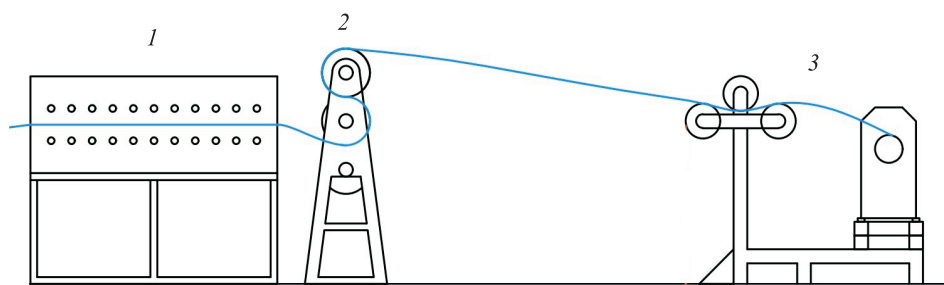


Рис. 4. Схема моделируемой производственной линии термопластичного препрега: 1 — печь подплавления полимера; 2 — модуль каландрирования; 3 — модуль смотки

Для участка 1 конечная температура не должна быть ниже температуры плавления ПФС, необходимой для обеспечения качественного распределения связующего компонента при каландрировании. При

исследовании скорость движения ленты принималась 3, 5 и 10 м/мин. Расстояние между модулями на участке 1 линии варьировалось от 0,16 до 0,36 м с шагом 0,05 м, а на участке 2 — от 0,5 м до 2 м с шагом 0,5 м. Начальный размер варьирования на участке 1 обусловлен диаметром каландра, равным 0,3 м, и минимальным зазором между каландром и печью подплавления, составляющим 0,01 м.

Было проведено моделирование ламинарного естественно-конвективного теплообмена. Уравнение подобия для процессов теплообмена при свободной конвекции имеет вид [7]

$$Nu = f(Gr, Pr),$$

где Nu — критерий подобия Нуссельта; Gr — критерий подобия Грасгофа; Pr — критерий подобия Прандтля.

Среднее значение числа Нуссельта для горизонтальной пластины, обращенной теплоотдающей поверхностью вверх, было рассчитано с использованием формулы [8]

$$Nu = 0,54 (Gr \cdot Pr)^{1/4}.$$

Указанное соотношение справедливо для численного значения критерия Релея на участке от 200 до $8 \cdot 10^6$. Для принятых варьируемых параметров производственной линии, а именно скорости ленты и расстояний между модулями, значения критерия Релея находятся в указанном диапазоне. При расчете определяющий характерный размер был рассчитан по формуле

$$l = \frac{ab}{2(a+b)},$$

где a — расстояние между модулями соответствующих участков; b — ширина термопластичной ленты.

Определяющая температура, которая была принята как средняя между температурой источника и температурой окружающей среды, составила 165 °С. Характеристики окружающего воздуха при указанной температуре в пограничном слое приведены ниже:

Кинематическая вязкость ν , м ² /с	30,09 · 10 ⁻⁶
Теплопроводность λ , Вт/(м · К)	36,4 · 10 ⁻³
Число Прандтля Pr	0,682
Коэффициент объемного расширения, 1/К	2,283 · 10 ⁻³

Коэффициент теплопередачи α был рассчитан по формуле

$$\alpha = \frac{Nu \lambda}{l}.$$

Результаты расчета коэффициента теплопередачи для поверхности, обращенной теплоотдающей поверхностью вверх, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициент теплопередачи при конвективном теплообмене в зависимости от расстояния между модулями на двух участках производственной линии, Вт/(м²·К)

Участок 1				
$L_1^1 = 0,16$ м	$L_2^1 = 0,21$ м	$L_3^1 = 0,26$ м	$L_4^1 = 0,31$ м	$L_5^1 = 0,36$ м
1,862	1,886	1,901	1,911	1,918
Участок 2				
$L_1^2 = 0,5$ м	$L_3^2 = 1,00$ м	$L_5^2 = 1,50$ м	$L_7^2 = 2,00$ м	
1,931	1,949	1,954	1,957	

Был принят коэффициент излучения ε в инфракрасной области для армированной ленты, равный 0,82 [9]. Значение коэффициента теплопроводности препрега вдоль армирования было принято 7,6 Вт/(м·К) [10]. Плотность материала, рассчитанная в соответствии с правилом смеси с принятым объемным содержанием наполнителя 0,6, составила 1810 кг/м³. Толщина технологической ленты принималась равной 0,2 мм.

Рассчитанный коэффициент теплопередачи использовали при моделировании процесса теплообмена при изготовлении армированной термопластичной ленты. При этом учитывались конвективный и радиационный теплообмены с внешней средой.

Моделирование подвижного источника тепла, имитирующего нагрев полуфабриката в печи подплавления и на участке каландрирования, выполнено для того, чтобы учесть движение ленты. Для участков 1 и 2 технологической линии в начальный момент времени источник тепла был задан на всей поверхности ленты. В последующих итерациях при расчете источник тепла сдвигался со скоростью, определенной параметрами варьирования движения технологической ленты. Температура источника была принята равной 310 °С.

При моделировании были приняты следующие допущения:

- в плоскости, перпендикулярной плоскости армирования, температура термопластичной ленты одинаковая вследствие малой толщины препрега;

- степень черноты ε и коэффициент теплопроводности λ термопластичного препрега не зависят от температуры и фазового состояния связующего компонента армированной ленты;

– ламинарная естественная конвекция на поверхности ленты, обращенной вниз, пренебрежимо мала;

– теплопроводность вдоль армированной ленты и теплопроводность перпендикулярно армированию в плоскости ленты равны.

Была построена математическая модель процесса теплообмена для армированной термопластичной ленты, в которую вошли уравнения процессов теплопереноса путем естественной конвекции, теплопроводности и излучения [11]:

уравнение теплопроводности

$$c(T)\rho d_z \frac{\partial T}{\partial \tau} = d_z \left(\lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \alpha_h (T - T_{ambient}) - 2\varepsilon\sigma_0 (T^4 - T_{ambient}^4); \quad (1)$$

начальное условие

$$\tau = 0, \quad T = T_0; \quad (2)$$

граничные условия

$$y = Y_1, \quad -\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} = 0; \quad (3)$$

$$y = 0, \quad -\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} = 0; \quad (4)$$

$$x = 0, \quad -\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad (5)$$

$$x = X_1, \quad -\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad (6)$$

$$\text{при } 0 < x < \delta(x_c), \quad T = T_{in}, \quad (7)$$

где $c(T)$ — теплоемкость; ρ — плотность; λ — теплопроводность материала; α_h — коэффициент теплопередачи при конвекции на поверхности ленты, обращенной вверх; T — температура ленты; $T_{ambient}$ — температура окружающей среды; T_{in} — температура источника теплоты; d_z — толщина ленты; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана.

Координаты Y_1 и X_1 принимали значения ширины и длины рассматриваемой ленты соответственно. Функция $\delta(x_c)$ характеризует положение ленты относительно источника тепла, который в зависимости от решаемой задачи представляет собой источник теплоты

либо в печи подплавления, либо каландры. Координата перемещения источника теплоты, зависящая от времени, была представлена в виде

$$x_c(\tau) = \frac{\tau_k X_1 - \tau X_1}{\tau_k},$$

где τ_k — время окончания моделируемого процесса.

Были построены геометрические модели технологической ленты, одна из которых представлена на рис. 5.

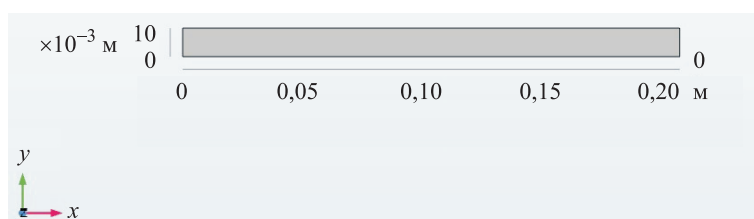


Рис. 5. Геометрическая модель однонаправленной ленты (длина — 0,21 м)

Задача математического моделирования теплообмена при производстве термопластичного армированного препрега ставилась в двухмерной постановке, она включала комбинированный теплообмен с окружающей средой за счет излучения и ламинарной естественной конвекции.

Результаты моделирования теплообмена и анализ полученных зависимостей. В ходе моделирования было получено распределение температур на армированной ленте в различный момент времени технологического процесса (рис. 6). Значения конечной температуры, полученные в результате моделирования, приведены в табл. 2.

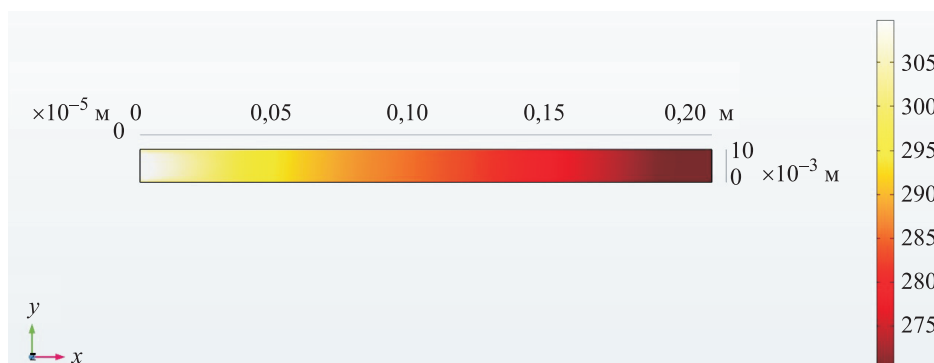


Рис. 6. Распределение температуры по технологической ленте в момент времени 4 с, °С ($L_2^1 = 0,21$ м; $V_1 = 3$ м/мин)

Значения конечной температуры при различных скоростях движения ленты и расстояниях между соответствующими участками модуля, °С

Участок 1			
Расстояние	$V_1 = 3$ м/мин	$V_2 = 5$ м/мин	$V_3 = 10$ м/мин
$L_1^1 = 0,16$ м	274,68	286,61	294,94
$L_2^1 = 0,21$ м	266,87	283,46	291,30
$L_3^1 = 0,26$ м	259,61	279,52	288,79
$L_4^1 = 0,31$ м	249,38	274,31	286,93
$L_5^1 = 0,36$ м	239,60	268,33	285,37
Участок 2			
Расстояние	$V_1 = 3$ м/мин	$V_2 = 5$ м/мин	$V_3 = 10$ м/мин
$L_1^2 = 0,5$ м	215,34	251,77	280,91
$L_2^2 = 1,00$ м	154,38	200,26	251,14
$L_3^2 = 1,50$ м	117,43	164,07	223,62
$L_4^2 = 2,00$ м	93,12	137,55	201,02

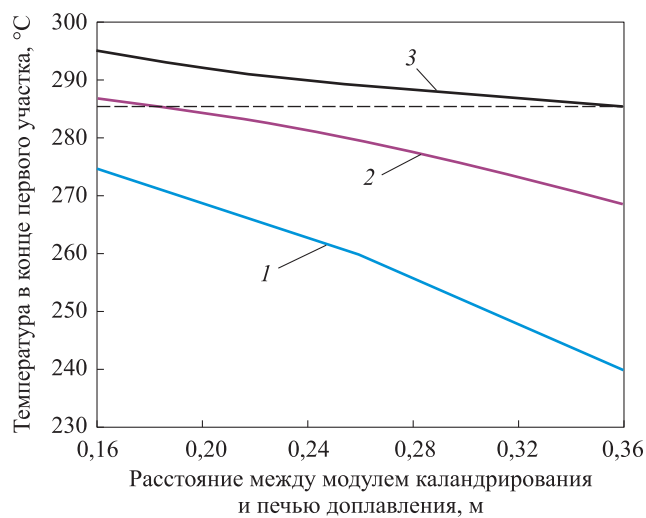


Рис. 7. Зависимость температуры на конце участка I от расстояния между модулем каландрирования и печью подплавления:

1 — $V_1 = 3$ м/мин; 2 — $V_2 = 5$ м/мин; 3 — $V_3 = 10$ м/мин

На основании полученных значений были построены зависимости конечной температуры на участках 1 и 2 от расстояния между соответствующими модулями, представленные на рис. 7, 8.

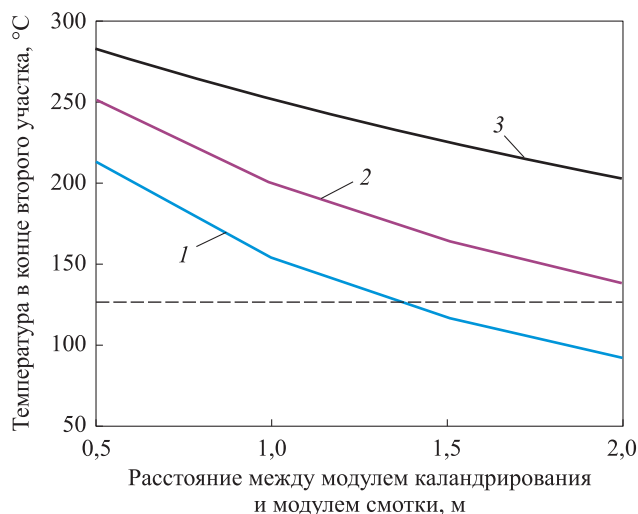


Рис. 8. Зависимость температуры на конце второго участка от расстояния между модулем каландрирования и модулем смотки:

1 — $V_1 = 3$ м/мин; 2 — $V_2 = 5$ м/мин; 3 — $V_3 = 10$ м/мин

Заключение. На основе результатов моделирования для участка 1 технологической линии при движении ленты со скоростью 10 м/мин температура не опускается ниже допустимого предела в диапазоне расстояний от 0,16 до 0,36 м. При движении ленты со скоростью 5 м/мин допустимый диапазон расстояния между модулем каландрирования и печью подплавления лежит в диапазоне 0,16 до 0,18 м. При скорости движения ленты 3 м/мин температура полуфабриката при любом значении расстояния из выбранной вариации находится ниже допустимого предела. На основании полученных результатов при скорости движения ленты 3 м/мин необходимо обеспечить меньшую скорость охлаждения ленты, например путем расположения кожуха между печью подплавления и модулем каландрирования для снижения тепловых потерь.

На участке 2 линии минимальная температура в его конце возникает при скорости движения ленты 3 м/мин, так как указанные параметры обеспечивают наиболее длительное перемещение между модулями. При указанной скорости температура в конце рассматриваемого участка опускается ниже температуры стеклования в случае расстояния между модулями больше 1,4 м. При меньшем расстоянии между модулями необходимо обеспечить повышенную теплоотдачу, например реализацией системы охлаждения. Для скоростей ленты 5 и 10 м/мин на всем

участке варьирования расстояния температура не падает ниже температуры стеклования, что также свидетельствует о необходимости установки определенной системы охлаждения.

Таким образом, при указанных параметрах технологической линии выбирать режим ее работы можно на основе представленных результатов моделирования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации. *Авиационные материалы и технологии*, 2017, № 5, с. 420–436.
- [2] Garvey R.E., Andriulli J.B., Mckeever J.W., Rudness R.V. Minimum-gage, maximum-stiffness graphite/Thermoplastic spacecraft structures. *Polymer composites*, 1991, vol. 12, no. 2, pp. 108–118.
- [3] Kominar V., Wagner H.D. Some matrix failure peculiarities of unidirectional fibre-reinforced plastics and layers in laminated composites. *Composites*, 1994, vol. 25, no. 1, pp. 5–10.
- [4] Головкин Г.С., Дмитренко В.П. *Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов*. Москва, ИНФРА-М, 2020, 471 с.
- [5] Мамхегов Р.М. *Совершенствование технологии получения полифениленсульфида с использованием каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита*. Дис. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2019, 116 с.
- [6] Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. *Физика и механика полимеров*. Москва, Высшая школа, 1983, 391 с.
- [7] Михеев М.А., Михеева И.М. *Основы теплопередачи*. Москва, Энергия, 1977, 344 с.
- [8] Мартыненко О.Г., Соковишин Ю.А. *Свободно-конвективный теплообмен: Справочник*. Москва, Наука и техника, 1982, 400 с.
- [9] Дегтярев А.В., Потапов А.М. Исследование свойств углепластиковых сотовых структур для легковесных конструкций ракетно-космического назначения. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*, 2012, № 3, с. 20–26.
- [10] Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Кавун Т.Н., Комарова О.А., Пономарев А.Н., Деев И.С., Алексашин В.М. Конструкционные углепластики с повышенной проводимостью. *Авиационные материалы и технологии*, 2004, № 2, с. 25–36.
- [11] Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. *Теплопередача*. Москва, Энергия, 1975, 488 с.

Статья поступила в редакцию 20.06.2021

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Смирнов Г.К., Резник С.В., Гареев А.Р., Ходнев А.Д. Обоснование технологических параметров при производстве композитной ленты на основе полифениленсульфида. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2021, вып. 7.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2021-7-2098>

Смирнов Григорий Константинович — студент кафедры «Ракетно-космические композитные конструкции» МГТУ им. Н.Э. Баумана.
e-mail: smirnovgk@student.bmstu.ru

Резник Сергей Васильевич — д-р техн. наук, профессор кафедры «Ракетно-космические композитные конструкции» МГТУ им. Н.Э. Баумана.
e-mail: sreznik@bmstu.ru

Гареев Артур Радикович — канд. техн. наук, заместитель директора по инновационному развитию и ФЦП АО «НИИГрафит». e-mail: ARGareev@rosatom.ru

Ходнев Андрей Дмитриевич — начальник отдела полимерных композиционных материалов АО «НИИГрафит». e-mail: ADKhodnev@rosatom.ru

Substantiation of technological parameters in the production of composite polyphenylene sulfide-based tape

© G.K. Smirnov^{1,2}, S.V. Reznik¹, A.R. Gareev², A.D. Khodnev²

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

²State Research Institute of Graphite-Based Structural Materials (NIIGrafit),
Moscow, 111524, Russia

The purpose of the study was to select technological parameters of the production line of unidirectional thermoplastic polyphenylene sulfide-based tapes. The selection was made relying on the variation of the tape speed, the temperature of the sub-melting furnace, and the calendaring module in the simulation of heat transfer processes. Modeling of heat transfer was based on the results of tests to determine the temperatures of phase transitions of a thermoplastic polymer in the composition of composite material and the dependence of the heat capacity of the composite on temperature. The indicated properties of the material were determined by analyzing the dependences obtained during differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. As a result, the allowable range of distances between the polymer binder melting furnace and the calendaring module was determined, which provides the necessary tape temperatures at the stages under consideration and the manufacturability of production. The permissible range of distances between the calendaring module and the coiling module was also determined.

Keywords: *thermoplastic composite material, heat transfer during tape production, thermophysical properties of polymers*

REFERENCES

- [1] Petrova G.N., Larionov S.A., Platonov M.M., Perfilova D.N. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii — Aviation Materials and Technologies*, 2017, no. 5, pp. 420–436.
- [2] Garvey R.E., Andriulli J.B., Mckeever J.W., Rudness R.V. Minimum-gage, maximum-stiffness graphite. Thermoplastic spacecraft structures. *Polymer composites*, 1991, vol. 12, no. 2, pp. 108–118.
- [3] Kominar V., Wagner H.D. Some matrix failure peculiarities of unidirectional fibre-reinforced plastics and layers in laminated composites. *Composites*, 1994, vol. 25, no. 1, pp. 5–10.
- [4] Golovkin G.S., Dmitrenko V.P. *Nauchnye osnovy proizvodstva izdeliy iz termoplastichnykh kompozitsionnykh materialov* [Scientific fundamentals of the manufacture of products from thermoplastic composite materials]. Moscow, INFRA-M Publ., 2020, 471 p.
- [5] Mamkhegov R.M. *Sovershenstvovanie tekhnologiy polucheniya polifenilensul'ida s ispolzovaniem kataliticheskikh sistem na osnove modifitsirovannogo montmorillonita*. Dis. ... kand. khim. nauk [Improving the technology of polyphenylene sulfide production using catalytic systems based on modified montmorillonite. Cand. chem. sc. diss.]. Nalchik, 2019, 116 p.
- [6] Bartenev G.M., Zelenev Yu.V. *Fizika i mekhanika polimerov* [Physics and mechanics of polymers]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1983, 391 p.
- [7] Mikheev M.A., Mikheeva I.M. *Osnovy teploperedachi* [Fundamentals of heat transfer]. Moscow, Energiya Publ., 1977, 344 p.
- [8] Martynenko O.G., Sokovishin Yu.A. *Svobodno-konvektivny teploobmen: Spravochnik* [Free convective heat transfer: handbook]. Moscow, Nauka i tekhnika Publ., 1982, 400 p.

- [9] Degtyarev A.V., Potapov A.M. *Tekhnicheskaya diagnostika i nerazrushayuschiy control — Technical Diagnostics and Nondestructive Testing*, 2012, no. 3, pp. 20–26.
- [10] Kablov E.N., Gunyaev G.M., Ilchenko S.I., Krivonos V.V., Rumyantsev A.F., Kavun T.N., Komarova O.A., Ponomarev A.N., Deev I.S., Aleksashin V.M. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii — Aviation Materials and Technologies*, 2004, no. 2, pp. 25–36.
- [11] Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. *Teploperedacha* [Heat transfer]. Moscow, Energiya Publ., 1975, 488 p.

Smirnov G.K., student, Department of Aerospace Composite Structures, Bauman Moscow State Technical University. e-mail: smirnovgk@student.bmstu.ru

Reznik S.V., Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Aerospace Composite Structures, Bauman Moscow State Technical University. e-mail: sreznik@bmstu.ru

Gareev A.R., Cand. Sc. (Eng.), Deputy Director for Innovative Development and Federal Target Program, State Research Institute of Graphite-Based Structural Materials (NII-Grafit). e-mail: ARGareev@rosatom.ru

Khodnev A.D., Head of the Department of Polymer Composite Materials, State Research Institute of Graphite-Based Structural Materials (NIIGrafit). e-mail: ADKhodnev@rosatom.ru