

ВАКУУМНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПРЕПРЕГОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОЛИМЕРА

В.Д. КОТЕНКО, *проф., МГУЛ, д-р техн. наук*⁽¹⁾,

И.В. ГЛЕБОВ, *аспирант МГУЛ*⁽¹⁾

caf-mtkm@mgul.ac.ru, glebov@mgul.ac.ru

⁽¹⁾ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет леса»
141005, г. Мытищи, ул. 1-ая Институтская, 1

В статье описано назначение препрегов с высоким содержанием полимера и указаны требования, которые предъявляются к ним при изготовлении. Описаны существующие технологии изготовления препрегов и указаны их основные достоинства и недостатки. Оценивается возможность применения вакуумной пропитки для изготовления данных материалов. Результаты теоретических расчетов показывают, что применение трехкратной вакуумной пропитки с промежуточными вакуумными сушками позволяет получать препреги с заданным содержанием полимера при сокращении времени технологического процесса. Описаны экспериментальные исследования, подтверждающие положения теоретических выводов, описана экспериментальная установка и методика проведения опытных пропиток пористого наполнителя. Исследуется содержание полимера по площади и толщине образца в полученном препреге на основе кремнеземных и кремнеземно-капроновых полотен при использовании для его пропитки вакуумного метода пропитки с промежуточными вакуумными сушками, представлены численные данные по содержанию смолы и приведен анализ причин неравномерности ее распределения. Показано, что содержание смолы в препреге после трехкратной пропитки удовлетворяет предъявленным требованиям, а также близко к расчетному значению. Распределение смолы по толщине полотна оказывается более равномерным в полотнах толщиной до десяти миллиметров, в полотнах толщиной более десяти миллиметров центральные слои пропитаны хуже, чем внешние. Анализ полученных результатов показывает, что применение данной технологии для изготовления препрегов с высоким содержанием полимера позволяет сократить время технологического процесса с семисот до семидесяти часов и значительно снизить расход пропиточного состава, что приводит к существенной экономии средств. Применение данной технологии также повышает культуру труда на производстве и экологичность технологического процесса.

Ключевые слова: вакуумная пропитка, фенолоформальдегидная смола, кремнеземная ткань.

Препреги являются полуфабрикатами, из которых изготавливаются изделия различного назначения: аэрокосмического, транспортного, электротехнического и др. Нанесение связующего на наполнитель при изготовлении препрегов осуществляют различными способами [1, 2], заключающимся в пропитке наполнителей растворами полимеров с последующим удалением растворителя сушкой. Таким способом получают препреги в виде лент шириной 50...1000 мм и толщиной 0,1...0,5 мм, которые используются для изготовления изделий намоткой или прессованием. Методом пропитки также получают препреги на основе дублированных многослойных вязально-прошивных полотен, состоящих из нескольких слоев (до 24) кремнеземных или кремнеземно-капроновых тканей [3]. В качестве связующего при изготовлении таких препрегов используются бакелитовые лаки [4], представляющие собой растворы фенолоформальдегидных смол (ФФС) в этиловом спирте. Сочетание многослойных полотен с высоким содержанием (~40–50 % масс.) ФФС, которое имеет высокое значение

коксового остатка (~ 0,5), позволяет получать изделия с высокими механическими свойствами, способные работать в условиях интенсивного теплового нагружения.

Если изготовление препрегов в виде лент можно автоматизировать [2], то изготовление многослойных препрегов, осуществляемое пропиткой методом погружения в ванны, наполненные бакелитовым лаком, автоматизировать невозможно.

К препрегам на основе кремнеземных (ПВП-КТ) и кремнеземно-капроновых тканей (ПВП-КТК) предъявляются следующие требования (табл. 1).

Недостатками изготовления многослойных препрегов пропиткой методом погружения являются:

- большая временная протяженность процесса пропитки (более 700 часов);
- невозможность управления процессом пропитки;
- затрудненный контроль содержания смолы в заготовке в процессе пропитки;
- нестабильность распределения лака по слоям заготовки (так как пропитка внут-

Требования к многослойным препрегам
Requirements to multi-layered prepregs

№ п/п	Препрег из заготовки	Массовая доля летучих продуктов в препреге, %	Массовая доля ФФС в препреге, %
1	ПВП-КТ	3...6	35...50
2	ПВП-КТК	7...13	Не менее 40

Характеристики компонентов препрегов
Prepreg component features

Плотность, г/см ³							содержание капроновых нитей в полотне КТК g_k , масс. доля
стеклянной нити, ρ_c	полотна ПВП-КТ, $\rho_{КТ}$	полотна ПВП-КТК, $\rho_{КТК}$	капроновой нити, ρ_k	лака ЛБС-4, ρ_l	ФФС, ρ_f	этилового спирта, ρ_z	
2,2	0,9	0,7	1,13	1,041	1,3	0,8	0,45

Расчетное содержание лака и смолы в полотнах при однократной пропитке методом вакуумной инфузии
Estimated content of varnish and gum in the paintings at a single impregnation by vacuum infusion

Марка полотна	Пористость	Содержание в полотне лака, масс. %	Расчетное содержание полимера в полотне при массовой доле ФФС в лаке, масс. %		Предельное содержание смолы в полотне, масс. %
ПВП-КТ	0,591	40,6	25,5	29,1	46
ПВП-КТК	0,546	44,8	28,9	32,8	50

ренных слоев заготовки затруднена из-за большой толщины полотен);

– большие технологические отходы бакелитового лака;

– повышенная пожарная и экологическая опасность процесса;

– применение ручного труда (при кантовании заготовок, взятии проб и т.д.).

Длительность процесса изготовления многослойного препрега может быть существенно уменьшена при использовании вакуумной пропитки заготовок связующим (вакуумной инфузии). Кроме того, вакуумная пропитка обеспечивает равномерное распределение связующего в заготовке и снижает вероятность образования пузырьков воздуха, влияющих на характеристики готового изделия.

Ниже приводится оценка возможности применения вакуумной инфузии для изготовления многослойных препрегов.

Пористость Π полотен рассчитывается по уравнениям

– пористость полотна из кремнеземной ткани

$$\Pi_{КТ} = 1 - \frac{\rho_{КТ}}{\rho_c}; \quad (1)$$

– пористость полотна из кремнеземно-капроновой ткани

$$\Pi_{КТК} = 1 - \frac{\rho_{КТК} \cdot (1 - g_k)}{\rho_c} - \frac{\rho_{КТК} \cdot g_k}{\rho_k}, \quad (2)$$

где ρ_c , ρ_k , $\rho_{КТ}$, $\rho_{КТК}$ – плотность капроновой, стеклянной нити, кремнеземного и кремнеземно-капронового полотна соответственно, г/см³;

g_k – массовая доля капроновой нити в полотне КТК.

Если произвести полное замещение пор в полотнах бакелитовым лаком, то по характеристикам компонентов препрегов и бакелитового лака (табл. 2, 3) по уравнениям 1 и 2 можно рассчитать содержание смолы в препрегах [5, 6, 7].

Результаты расчетов, приведенные в табл. 3, показывают, что однократная вакуумная пропитка не обеспечивает требуемого

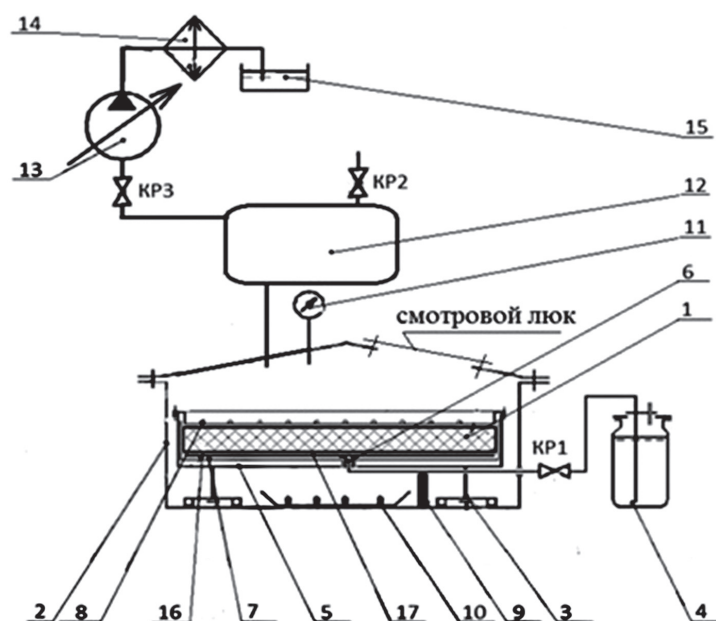


Рис. 1. Герметичная камера с системами пропитки заготовки: 1 – заготовка; 2 – герметичная камера; 3 – датчики усилия; 4 – емкость с лаком; 5 – пропиточная кассета; 6 – штуцер подачи лака; 7 – заневоливающая рамка; 8 – прижимная решетка; 9 – датчик температуры; 10 – нагреватель; 11 – датчик давления; 12 – газобалластная емкость; 13 – безмасляный вакуумный насос; 14 – конденсатор; 15 – емкость для сбора конденсата; 16 – жертвенный материал; 17 – распределительная сетка

Fig. 1. The sealed camera with a blank impregnation systems: 1 – billet; 2 – sealed chamber; 3 – force sensors; 4 – a can with varnish; 5 – impregnating tape; 6 – supply of varnish fitting; 7 – a predeformation frame; 8 – a pressing grille; 9 – a temperature sensor; 10 – a heater; 11 – a pressure sensor; 12 – a gas ballast tank; 13 – an oil-free vacuum pump; 14 – a condenser; 15 – a tank for condensate collection; 16 – release fabric; 17 – a distribution grid

содержания ФФС в многослойных препрегах. Если предположить, что замещение пор производится только чистой ФФС, то предъявляемые требования выполняются. С учетом этого обстоятельства был предложен и запатентован метод ступенчатой пропитки [8]. Сущность его заключается в том, что вначале под действием вакуума в заготовку закачивается такое количество лака, чтобы заполнить все поры. Затем производится вакуумная сушка с контролем удаляемой при сушке массы (объема) растворителя. Пары растворителя конденсируются в теплообменнике, а конденсат собирается в емкости. По объему удаленного растворителя рассчитывается содержание ФФС в заготовке. Циклы повторяются до тех пор, пока в заготовке не будет достигнуто заданное содержание ФФС. Расчеты по математической модели показали, что требуемое содержание полимера в заготовке может быть достигнуто после 3-х циклов «пропитка – сушка» [6, 7].

Для проверки изложенных теоретических положений была изготовлена

лабораторная установка – герметичная камера с системами пропитки заготовки (рис. 1) [9].

В установке можно пропитывать заготовки размером 300×300 мм любой толщины и обрабатывать различные режимы пропитки. Перед пропиткой производится расчет массы лака, которая требуется для пропитки заготовки. Эксперименты проводятся в следующей последовательности.

1. Определяется вязкость лака и массовая доля ФФС m_ϕ в лаке по методикам, изложенным в [4].

2. Определяется взвешиванием масса заготовки M_n (ПВП-КТ или ПВП-КТК), которая подвергается пропитке.

2. Задается массовая доля ФФС в препреге g_ϕ .

4. По заданной величине g_ϕ определяется содержание ФФС в заготовке M_ϕ из уравнения

$$g_\phi = \frac{M_\phi}{M_\phi + M_n}. \quad (3)$$

5. Рассчитывается масса лака $M_{\text{л}}$, которая потребуется для пропитки заготовки, по уравнению

$$M_{\text{л}} = \frac{M_{\text{ф}}}{M_{\text{ф}}}, \text{ кг.} \quad (4)$$

6. Рассчитывается масса спирта $M_{\text{с}}$ в лаке, которая частично или полностью должна быть удалена при вакуумной сушке

$$M_{\text{с}} = M_{\text{л}} \cdot (1 - m_{\text{ф}} - m_{\text{с}}), \text{ кг,} \quad (5)$$

где $m_{\text{с}}$ – массовая доля воды в лаке.

7. Задается количество циклов n (вакуумная пропитка + вакуумная сушка). При проведении экспериментов количество циклов по рекомендациям, содержащимся в [8], принималось $n = 3$. Масса закачиваемого лака в заготовку при каждом цикле пропитки составляет $M_{\text{л}}/n$.

8. В пропиточную кассету укладывается жертвенный материал и заготовка и подается лак с использованием контура регулирования расхода лака.

9. Производится вакуумная сушка с использованием контура регулирования расхода летучих продуктов.

После пропитки и вакуумной сушки из заготовки с помощью пробойника отбираются пробы. В пробах вначале определяется содержание летучих продуктов, а затем содержание ФФС.

После проведения серии экспериментов были отработаны режимы пропитки, которые позволяют получать в заготовках следующее содержание ФФС и летучих продуктов:

– в заготовках из ПВП КТ: содержание ФФС 37,2 %, летучих продуктов – 9,7 %;

– в заготовках из ПВП КТК: содержание ФФС 37,9 %, летучих продуктов – 18,48 %.

Были проведены пропитки заготовок размером 1100x1100 мм в экспериментальной установке, оборудованной специальной пропиточной кассетой. Для обеспечения равномерной пропитки подача лака в пропиточную кассету осуществлялась через специальный распределитель. Получены следующие результаты:

– в заготовках из ПВП КТ: содержание ФФС 40,4 %, летучих продуктов – 13,9 %;

– в заготовках из ПВП КТК: содержание ФФС 52,5 %, летучих продуктов – 23,9 %.

Эти показатели достаточно близки к расчетным значениям и предъявляемым требованиям.

Вязально-прошивные полотна из кремнеземных и кремнеземно-капроновых тканей обладают существенной структурной неоднородностью, заложенной в технологии их изготовления, которая заключается в сшивке нескольких слоев ткани для увеличения толщины полотна. Эта структурная неоднородность оказывает существенное влияние на распределение ФФС по толщине полотен при пропитке.

При проведении экспериментов распределение ФФС по толщине пропитанных заготовок из полотен ПВП-КТК (12 сложений) и ПВП-КТ-11 (11 сложений) определялось в пробах, взятых из краевых зон и центра.

В пробах отделялись крайние образцы, которые содержали по одному слою ткани, а затем отделялись образцы по три слоя ткани в каждом (для ПВП-КТК средний образец состоял из 4-х слоев ткани).

Такие образцы подвергались исследованию на предмет определения в них содержания смолы при различной температуре сушки в печи [10]. Результаты исследований представлены на рис. 2, где указаны номера образцов, число слоев ткани в каждом образце и содержание смолы.

Анализ полученных данных показывает, что распределение полимера по толщине полотна ПВП-КТК менее равномерное по сравнению с полотном ПВП-КТ, что объясняется его большей структурной неоднородностью из-за наличия волокон капрона. Повышенное содержание ФФС в верхнем слое полотен объясняется тем, что при пропитке лак, который не смог разместиться в порах, скапливается на поверхности полотна.

Из вышесказанного можно заключить, что предложенная вакуумная технология позволяет сократить продолжительность получения многослойных препрегов с 700 до 70 часов (рис. 3).

Уравнения 3–5 позволяют рассчитать и полностью использовать для пропитки именно то количество лака, которое требуется для обеспечения в заготовке заданного содержания

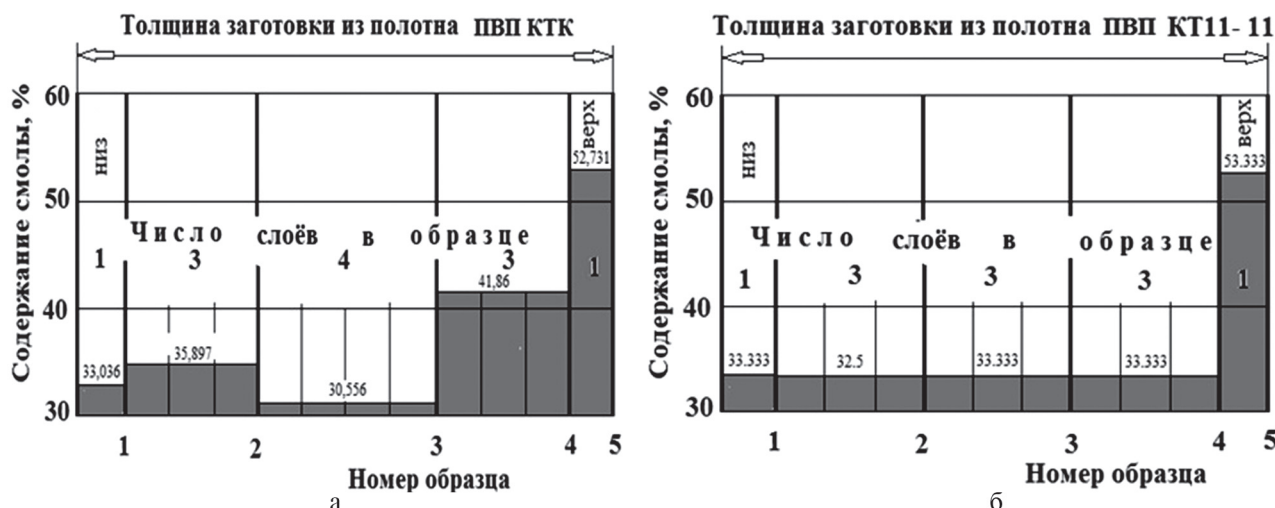


Рис. 2. Распределение ФФС по слоям заготовок из полотен а – ПВП-КТК, б – ПВП-КТ-11

Fig. 2. The FSS allocation in layers of blank canvas of a – ПВП-КТК, b – ПВП-КТ-11

ФФС. Это позволяет осуществить не только безотходную технологию, но и в несколько раз со-

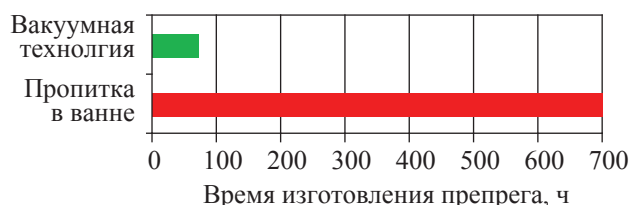


Рис. 3. Время изготовления препрега с содержанием смолы 40 % масс. при применении различных технологий

Fig. 3. The time of manufacturing prepreg with a resin content of 40 % against weight when using different technologies

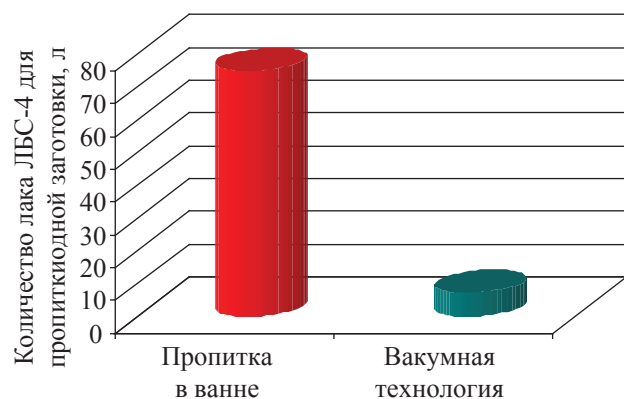


Рис. 4. Сравнительная диаграмма расхода бакелитового лака при пропитке заготовки размерами 1100×1100 мм, 6 сложенных в ванне и по вакуумной технологии

Fig. 4. The Comparison Chart of bakelite varnish demand during the impregnation of a workpiece, having dimensions 1100×1100 mm, with 6 pieces in the bath treated by vacuum technolog

кратить расход лака и сэкономить десятки тысяч рублей на пропитке каждой заготовки (рис. 4).

Запатентованная технология позволяет получать препреги с достаточно равномерным распределением полимера по толщине заготовок, даже при значительной структурной неоднородности пропитываемых полотен ткани.

Технология позволит также:

- снизить пожарную и экологическую опасность, так как возможно осуществить регенерацию из бакелитового лака этилового спирта;
- сократить применение ручного труда;
- повысить чистоту и культуру производства;
- осуществить автоматизацию процесса, так как может быть осуществлена количественная оценка параметров пропитки и сушки заготовок, из которых изготавливается препрег.

Библиографический список

1. Задорский, В.М. Продвинутой технологии пропитки капиллярно-пористых тел. / В.М. Задорский // Импрегнация капиллярно-пористых тел. Материалы конф. Днепропетровск, 26-28 октября 2005 г. – С. 4–21
2. Полякова, Л.Ю. Управление технологическим процессом изготовления препрега для изделий авиационной техники: дисс. канд. техн. наук: 61:07-5/3618 / Л.Ю. Полякова. – Уфа: Уфимский гос. авиац. тех. ун., 2007 – 170 с.
3. ГОСТ 13863-89 Полотна вязально-прошивные дублированные технического назначения. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989 – 11 с.
4. ГОСТ 901-78 Лаки бакелитовые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 15 с.

5. Котенко, В.Д. Новая технология получения препрегов с высоким содержанием полимера / В.Д. Котенко, И.В. Глебов // Итоги дис. иссл. Том 3. Мат. V Всерос. конкурса молодых ученых. – М.: РАН, 2013. – С. 34–41.
6. Котенко, В.Д. Новая технология пропитки стеклокапронопрошивных заготовок полимерным связующим с высоким содержанием растворителя / В.Д. Котенко, В.А. Романенков и др. // Актуальные проблемы Российской космонавтики, Материалы XXXVI академических чтений по космонавтике. – М., МГТУ, 24–27 января 2012 г. – С. 511–512.
7. Котенко, В.Д. Технология получения препрегов с высоким содержанием полимера / В.Д. Котенко, В.В. Абразумов // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2013. – №1(93). – С. 77–81.
8. Способ изготовления препрега. Патент России № 2484956. 2013. Бюл. №17.
9. Котенко, В.Д. Универсальный лабораторный стенд для исследования процессов пропитки связующим различных прошивных полотен / В.Д. Котенко, И.В. Глебов // Сб. ст. Межд. Начно-прак. конф. – Уфа: РИЦ БашГУ, 31 мая 2013 г., – С. 115–118.
10. Глебов, И.В. Влияние температуры сушки на содержание фенолоформальдегидной смолы в препрегах на основе вязально-прошивных полотен и бакелитовых лаков / И.В. Глебов // Актуальные проблемы развития науки и образования: Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 5 мая 2014 г. В 7 частях. Часть IV. – М.: «АР-Консалт», 2014. – С. 22–23.

VACUUM TECHNOLOGY FOR PRODUCING OF MULTI-LAYER PREPREGS WITH A HIGH CONTENT OF POLYMER

Kotenko V.D., Prof. MSFU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; **Glebov I.V.**, pg. MSFU⁽¹⁾

caf-mtkm@mgul.ac.ru, glebov@mgul.ac.ru

⁽¹⁾ Moscow State Forest University (MSFU), 1st Institutskaya st., 1, 141005, Mytischki, Moscow reg., Russia

The article describes the purpose of the prepregs with a high polymer content and specifies the requirements that they must meet during their manufacture. It describes the existing technologies of the prepregs production and their main advantages and disadvantages. The possibility of using vacuum impregnation in the production of these materials has been evaluated. The results of theoretical calculations show that the application of threefold vacuum impregnation with intermediate vacuum drying allows to obtain prepregs with a defined polymer content, thus reducing time of the technological process. The experimental studies confirming the theoretical findings have been described, as well as an experimental device and the methodology of the experimental impregnation of a porous filler. The research investigates the polymer content depending on the size and the thickness of a sample in the produced prepreg based on silica and silica-nylon cloths when used to impregnate it by the vacuum impregnation method with an intermediate vacuum dryers; it presents numerical data on the resin content and the analysis of the causes of its uneven distribution. It is shown that the resin content in the prepreg after triple impregnation meets the preset requirements; besides, it is close to the calculated value. The distribution of resin through the thickness of a sheet is more even in the sheets as thick as ten millimeters while in the sheets thicker than ten millimeters the inner layers are impregnated worse than the outside ones. The analysis of the results shows that the application of this technology in the manufacture of prepregs with high polymer content enables to reduce the time of the technological process from seven hundred hours to seventy hours and to decrease significantly the consumption of impregnating composition which results in considerable savings. The use of this technology improves the production work culture and makes the technological process ecologically-friendly.

Keywords: vacuum impregnation, phenol-formaldehyde resin, silica fabric.

References

1. Zadorsky V.M. Zadorskiy V.M. *Prodvinutaya tekhnologiya propitki kapillyarno-poristykh tel* [Advanced technology of impregnation of capillary-porous bodies]. Materials of conference. Dnepropetrovsk, October 26-28, 2005, 4-21 p.
2. Polyakova L.Y. *Upravlenie tekhnologicheskimi protsessami izgotovleniya preprega dlya izdeliy aviatsionnoy tekhniki* [Control of technological process of manufacturing the prepreg for the products of aviation technology]. Diss. kand. tekhn. nauk: 61:07-5/3618. Ufa state technical University of Aviation, 2007. 170 p.
3. GOST 13863-89 *Polotna vyazal'no-proshivnyye dublirovannyye tekhnicheskogo naznacheniya. Tekhnicheskie usloviya* [Cloth stitch-bonding duplicated for technical purposes. Technical conditions]. Moscow: Publishing house of standards, 1989, 11 p.
4. GOST 901-78 *Laki bakelitovye. Tekhnicheskie usloviya* [Bakelite varnishes. Technical conditions]. Moscow: Institute Publishing standards, 2003, 15 p.
5. Kotenko V.D., Glebov I.V. *Novaya tekhnologiya polucheniya prepregov s vysokim soderzhaniem polimera* [New technology for the preparation of prepregs with a high content of the polymer]. The results of the thesis. studies. Vol. 3. Materials of V All-Russian competition for young scientists. Moscow: Russian Academy of Sciences, 2013. p. 34-41.
6. Romanenkov V.A., Kotenko V.D. *Novaya tekhnologiya propitki steklokapronoproshivnykh zagotovok polimernym svyazuyushchim s vysokim soderzhaniem rastvoritelya* [The new technology of impregnation of silica-nylon blanks with polymeric binder having a high content of solvent]. Topical problems of Russian Astronautics, Materials of XXXVI academic readings on Astronautics. Moscow, Bauman, 24-27 January 2012. pp. 511-512.
7. Kotenko V.D., Abrasumov V.V., Sapozhnikov I.V., Romanenkov V.A., Kuznetsova L.N., Terekhin A.I. *Tekhnologiya polucheniya prepregov s vysokim soderzhaniem polimera* [The technology for producing prepregs with a high content of polymer]. Forest Bulletin №. 1(93) 2013. pp. 77-81.
8. *Sposob izgotovleniya preprega* [Method of manufacture of the prepreg]. Patent of Russia № 2484956. 2013. Bull. No. 17.
9. Kotenko V.D., Glebov I.V. *Universal'nyy laboratornyy stend dlya issledovaniya protsessov propitki svyazuyushchim razlichnykh proshivnykh poloten* [Universal laboratory stand for research of processes of binder impregnation of various piercing canvases. Sat. senior Int. Scientific-practice]. Conf., RIC BashSU, 31 may 2013 The Ufa. pp. 115-118.
10. Glebov I.V. *Vliyaniye temperatury sushki na soderzhanie fenoloformal'degidnoy smoly v prepregakh na osnove vyazal'no-proshivnykh poloten i bakelitovykh lakov* [The influence of drying temperature on the content of the phenol-formaldehyde resin in the prepregs based on stitch-bonded fibre cloths and bakelite varnish]. Actual problems of science and education: proceedings of the International scientific-practical conference may 5, 2014. Part IV. Moscow: «AR-consalt, 2014. pp. 22-23.