

УДК 678

Технологии получения препрегов

В.А. Нелюб

МГТУ им. Н.Э. Баумана

E-mail: asb@emtc.ru

Обзор различных технологии изготовления препрегов с использованием полимерных связующих и тканного наполнителя. Приведена классификация наиболее распространенных способов производства препрегов, предназначенных для изготовления стекло-, органо- и углепластиков. Рассмотрены преимущества и недостатки следующих технологий: пропитки путем протягивания наполнителя через ванну со связующим, пропитки контактным роликом, рулонной пропитки, пропитки способом нагнетания, вакуумной пропитки, напылением и центробежной пропитки.

Ключевые слова: *препрег, растворная и расплавная технологии, полимерное связующее.*

Препрегом называют термореактивную формовочную композицию, состоящую из армирующей ткани (волокна, ленты) и связующего, которая требует дальнейшего отверждения и перерабатывается в полимерный композиционный материал различными методами.

Следует отличать понятие препрега от прекурсора и преформы. Совмещение углеродных нитей с углеродными матрицами при изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов осуществляют через жидкое и газообразное состояние матрицы, называемой прекурсором. Не пропитанный, но скрепленный каким-либо иным способом волокнистый наполнитель, которому придана форма всего или части будущего изделия, называется преформой.

Вопросами пропитки полимерными связующими волокнистых наполнителей занимались многие исследователи и одним из основателей научной школы по праву считается С.С. Воюцкий [1] который заложил

физико-химические основы процессов пропитки.

Из препрегов, вручную или механизированным способом, собирают заготовки с заданной схемой ориентации волокнистого наполнителя, которые затем формуют. В процессе формование происходит процесс отверждения связующего и оно из жидкого состояния переходит в твердое. После полного охлаждения (этот процесс происходит в оснастке, в которой происходило формование), получают готовую деталь из полимерного композиционного материала.

Технология формования изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием препрега имеет свои преимущества и недостатки [2-4]:

<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
Обеспечение заданных весовых характеристик (точных соотношений матрица-наполнитель)	Увеличивается трудоемкость технологического процесса производства деталей из ПКМ
Снижается разброс физико-механических свойств (в несколько раз и иногда и на порядок уменьшается дисперсия)	Увеличивается энергоемкость технологического процесса производства деталей из ПКМ
Повышается культура труда на участке формования изделий из ПКМ	Готовый препрег имеет ограниченную жизнеспособность

Одним из основных преимуществ препрегов является ускорение технологического процесса производства деталей из ПКМ, поскольку технологии приготовления препрега и технологии формования разделены на два самостоятельных процесса.

Существуют следующие способы нанесения пропиточного состава на волокнистый наполнитель [5, 6]

пропитка протягиванием наполнителя через ванну с пропитывающим составом;

пропитка контактным роликом;

рулонная пропитка;

пропитка способом нагнетания;

«Все материалы». 3.2013. Нелюб

вакуумная пропитка;
пропитка способом пульверизации (напыления);
центробежный способ пропитки.

Наиболее широко распространена технологическая схема пропитки тканого наполнителя *протягиванием через ванну со связующим* (рис.1). В этом случае пропитка наполнителя осуществляется за счет капиллярного течения пропитывающего состава в волокнистой структуре наполнителя. Преимущества и недостатки технологии пропитки, путем протягивания через ванну со связующим:

<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
Простота	Воздух, находящийся в межволоконном пространстве оказывает сопротивление движению связующего.
Экономичность	Избыточное количество связующего

Механизм пропитки связующим волокнистого наполнителя описывается законом Дарси

$$V = K \frac{dp}{dR}$$

где V – скорость фильтрации связующего; K – коэффициент проницаемости наполнителя (100-200 для полотна; 150-250 для сатина); dp/dR – градиент давления по радиусу жгута.

Сущность способа *пропитки контактными роликами* (рис. 2) состоит в том, что волокнистый наполнитель в пропитывающем устройстве контактирует с вращающимся роликом, поверхность которого покрыта пропитывающим составом (связующим). При этом на контактируемую с роликом поверхность капиллярно-волокнистой системы наносится связующее, которое под действием капиллярных сил мигрирует в глубь волокнистой структуры,

пропитывая ее и вытесняя на противоположную сторону воздушные пузыри. Чтобы иметь постоянный приток массы связующего в контактную зону пропитки, установленный на опорах ролик погружен в связующее. Движущийся наполнитель, через фрикционный контакт, заставляет вращаться ролик и переносить на своей поверхности необходимое количество связующего из ванны в зону контакта.

Способ *рулонной пропитки* заключается в погружении рулона просушенного тканого наполнителя в резервуар с пропитывающим составом, где происходит его пропитка под действием капиллярных токов радиального и коаксиального направления.

Сущность способа *пропитки нагнетанием* состоит в следующем: многослойная ткань или мат протягивается непрерывно через пропиточный агрегат, имеющий вертикальную или горизонтальную термостатируемую камеру. Камера на входе имеет аэротермический отсек, через который непрерывно прокачивается по замкнутому циклу горячий воздух, что позволяет быстро и на коротком участке пути продуть капиллярно-волоконистую систему горячим воздухом и таким образом предотвратить загущение связующего в холодных капиллярных каналах. Далее нагретый волоконистый материал протягивается через термостатируемый пропиточный отсек, в который из резервуара насосом нагнетается связующее.

Способ *вакуумной пропитки* заключается в создании разрежения в капиллярной системе волоконистого наполнителя, что облегчает процесс ее заполнения связующим.

При пропитке волоконистого наполнителя способом *пульверизации* (рис. 3), связующее разбивается струей сжатого воздуха в капли, которые отбрасываются на поверхность пропитываемого материала, дробясь о волокна на еще более мелкие капли и проникая внутрь волоконистой структуры. Оседая на волокна, капли образуют точечные жидкие резервуары, из которых начинают развиваться капиллярные токи, пропитывающие всю капиллярно-волоконистую структуру.

При *центробежном способе пропитки* тканый наполнитель наматывается на оправку и помещается в центробежную камеру. Намотанный наполнитель прикрепляется к фланцам камеры, а оправка извлекается. Затем камера приводится во вращение с окружной скоростью 12-16 м/с. С помощью струйного разлива на внутреннюю поверхность пропитываемой оболочки наносится связующее, и за счет центробежных сил происходит радиальная пропитка материала.

В настоящее время серийно выпускаются и широко используются в авиационной промышленности пропиточные установки УПСТ-300, УПСТ-1000, УЛС-3, предназначенные для изготовления препрегов из тканых наполнителей и углеленты. Данные установки работают по принципу пропитки наполнителя протягиванием через ванну со связующим.

Конструктивно эти установки состоят из узла пропитки, в который входит пропиточная ванна и разнесенные отжимные валы (для снятия излишков связующего), сушильной камеры (в которой производится удаление адсорбированной влаги и легколетучих веществ из наполнителя и растворителя из препрега), а также узлов смотки наполнителя и намотки препрега с разделительной пленкой (см. рис.1).

Установки УПСТ-300, УПСТ-1000 и УЛС-3 позволяют выполнять пропитку только низкоконцентрированными растворами связующих (не более 70%). Для пропитки тканых наполнителей расплавами связующих была разработана установка УПР-3 [6, 7]. Отличительной особенностью этой установки является наличие специальных подогреваемых пропиточных валов, которые осуществляют вдавливание высоковязкого расплава связующего в тканый наполнитель, за счет этого обеспечивается равномерная пропитка наполнителя по толщине в межвалковом пространстве.

В зависимости от используемого способа снижения вязкости связующего, все технологии изготовления препрегов разделили на две группы, которые получили названия – растворная и расплавные технологии. При использовании растворной технологии для этих целей используются какие-либо растворители

(обычные или активные). При использовании расплавной технологии связующее непосредственно перед нанесением на волокнистый (как правило, тканый) наполнитель подогревают.

Традиционно, при изготовлении препрегов использовали растворную технологию, которая является наиболее простой. При такой технологии растворитель (или смесь растворителей) добавляют в готовое связующее и перемешивают вручную или с помощью мешалок (в течение определенного времени). Время перемешивания зависит от объема связующего и может изменяться от одной минуты до десятка минут.

При расплавной технологии (рис. 4) в состав связующего растворитель не добавляют, а само связующее подогревают непосредственно в емкости, через которую подается наполнитель. Температура нагрева зависит от свойств связующего. Как правило, связующие холодного отверждения по такой технологии не наносят, поскольку даже незначительный их нагрев приведет к существенному увеличению скорости отверждения, и процесс полимеризации может начаться еще до процесса формообразования, т.е. такой препрег просто можно не успеть использовать.

Для связующих горячего отверждения температура их подогрева зависит от их химической природы и типа используемого отвердителя. Чем выше температура при которой начинается процесс отверждения, тем до большей температуры может быть подогрето связующее. Как правило, температура нагрева при расплавной технологии изменяется в диапазоне от 50 до 80°C.

Преимущества и недостатки расплавной и растворной технологий приведены в таблице.

Частично уменьшить недостатки растворной технологии можно путем использования активных растворителей и оптимизацией режимов сушки препрега, а недостатки расплавной технологии можно снизить за счет регулирования реологических характеристик связующего.

Преимущества и недостатки расплавной и растворной технологий приготовления препрегов

Наименование технологий	Преимущества	Недостатки
Растворная технология	Обеспечиваются точные значения заданной вязкости связующего. Простота	Изделия имеют высокую пористость, что связано с наличием в препреге большого количества летучих веществ Высокая токсичность растворителей требует проведения специальных мероприятий по технике безопасности
Расплавная технология	Снижается разброс физико-механических свойств отформованных из данного препрега изделий из ПКМ (в несколько раз, а иногда и на порядок уменьшается дисперсия) Повышается культура труда на участке приготовления препрегов	Увеличиваются энергоемкости технологического процесса приготовления препрега. Готовый препрег имеет ограниченную жизнеспособность

Для повышения качества изделий в ВИАМе разработаны специальные пленочные связующие [7], которые обладают высокой конфикционной липкостью и хорошими реологическими свойствами, что позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики отформованных изделий. В ВИАМе также разработан большой ассортимент клеевых препрегов [8], которые широко используются в производстве изделий авиационной техники и позволяют не только существенно улучшить качество получаемых деталей, но и улучшить условия труда за счет снижения токсичности препрегов.

В настоящее время технологии формования изделий из ПКМ с использованием препрегов все более вытесняются прямыми методами

формования, которые являются более технологичными и позволяют получать изделия из ПКМ высокого качества с меньшими затратами.

Отдельные результаты настоящей работы получены при финансовой поддержке по ГК 16.523.11.3012

Список литературы

1. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 356 с.

2. Александров И.А., Малышева Г.В., Нелюб В.А. и др. Исследование поверхностей разрушения углепластиков, изготовленных по расплавной и растворной технологиям//Все материалы. Энциклопедический справочник, 2012, № 3, С. 7-12.

3. Нелюб В.А. Технологии производства деталей опор линий электропередач их эпоксидных связующих методами намотки // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 6. С. 25-29.

4. Бородулин А.С. Полиэфирные связующие для производства изделий из полимерных композиционных материалов методами прессования // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 10. С. 53-55.

5. Буланов, И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учебник для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 513 с.

6. Композиционные материалы: классификация, армирующие волокна и реактопластичные связующие: Учебное пособие. Санкт-Петербург: Балтийский государственный технический университет, 2000. 160 с.

7. Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Панина Н.Н. // Отчет о научно-технической деятельности ФГУП «ВИАМ» за 2010 г. (Сборник реферативных статей)/Под общ. редакцией Е.Н. Каблова–М., ВИАМ, 2011

8. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Бочарова Л.И. и др. //Мат-лы сем. в ЦДЗ «Клеевые препреги и композиционные материалы на их основе (КМКС, КМКУ):свойства, производство и применение» - М., 2010

Подрисуночные подписи к статье «Технологии получения препрегов»

Рис. 1. Схема пропиточной установки для получения препрега:

1- рулон наполнителя (например, стеклоткани); 2- обогреваемая пропиточная ванна со связующим; 3- сушильная камера; 4- нагреватель; 5- рулон разделительной пленки; 6- рулон готового препрега

Рис. 2. Схема пропитки контактным роликом

Рис. 3. Схема пропитки с использованием пульверизации:

1- рулон ленты; 2- пульверизатор; 3- сушильная камера; 4- нагреватель; 5- рулон разделительной пленки; 6- рулон готового препрега

Рис. 4. Схема пропитки при использовании расплавной технологии







