

УДК 677.029

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОПИТКИ ПРЕПРЕГА
С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОЛИМЕРА**

**TECHNOLOGY OF IMPREGNATION OF PREPREG
WITH HIGH POLIMER CONTENT**

И.В. САПОЖНИКОВ, Л.Ю. ГНЕДИНА, Н.В. СКУРАТОВ, Д.А. САМОЙЛЕНКО
I.V. SAPOZHNIKOV, L.YU. GNEDINA, N.V. SKURATOV, D.A. SAMOJLENKO

(Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана)
(National Research University Moscow State University of Civil Engineering,
Moscow State Technical University named after N.E. Bauman)
E-mail: igasu_alex@mail.ru

Исследована технология циклической пропитки бакелитовым лаком кремнеземных тканей с целью получения препрега с высоким содержанием фенолформальдегидной смолы. Рассмотрена математическая модель многократной пропитки ткани лаком, и получены аналитические соотношения, позволяющие оценить массовые доли компонентов на каждой стадии

изготовления препрега. Приведены расчеты стадийного содержания полимера в препреге.

Technology of the cyclic impregnation by bakelite lacquer of silica fabrics with the purpose of obtaining prepreg with a high content of phenol-formaldehyde resin is considered. Mathematical model of multiple impregnation of fabric by lacquer is offered. Analytical expressions allowing to determine mass fractions of components at each stage of the prepreg manufacture are obtained. Calculations of stepwise polymer content in the prepreg are given.

Ключевые слова: препрег, пропитка, кремнеземная ткань, фенолформальдегидная смола, бакелитовый лак.

Keywords: prepreg, impregnation, silica fabrics, phenol-formaldehyde resin, bakelite lacquer.

При создании композиционных материалов теплозащитного назначения для аэрокосмических транспортных систем в настоящее время в качестве армирующих элементов используются вязально-прошивные полотна из кремнеземных нитей, а полимерной матрицей служит фенолформальдегидная смола (ФФС). Выбор таких компонентов был обусловлен высоким коксовым числом (56%) для фенолформальдегидной смолы при ее сгорании в высокотемпературной плазме, которая сопровождает спуск космического корабля с орбиты. Эксплуатация космических транспортных систем в течение последних десятилетий показала оправданность выбора компонентов для тепловой защиты.

Согласно существующей технологии теплозащитный композиционный материал изготавливают в автоклаве из препрега, с массовым содержанием фенолформальдегидной смолы от 35 до 40%. Процесс формирования теплозащиты на металлический корпус корабля происходит при высокой температуре и давлении с помощью эластичной матрицы. Традиционно пропитку заготовки из вязально-прошивных полотен осуществляли методом погружения в ванну с бакелитовым лаком. Сам процесс импрегнации протекал достаточно долго, поскольку заземленные пузырьки воздуха препятствовали полной пропитке тканей, и осуществлялся за счет диффузии. Интенсификацию процесса изготовления препрегов можно осуществить, используя проверен-

ные на практике методы импрегнации, например, применяя способ автоклавной пропитки "вакуум – давление – вакуум", вакуумную инфузию или циклические совмещенные методы вакуумной сушки и пропитки.

Технология многократной пропитки тканых материалов в настоящее время активно развивается и ей посвящено достаточно большое количество работ [1...3]. Тем не менее, эффективность применения любой технологии определяется оценкой конечных параметров изготавливаемой продукции. Такую оценку невозможно произвести без адекватной математической модели процессов, протекающих в материале. Пропитка кремнеземных вязально-прошивных полотен бакелитовым лаком (ЛБС-4) и вакуумная сушка препрега с удалением растворителя (этиловый спирт и вода) являются нестационарными и неоднородными процессами, которые описываются дифференциальными уравнениями в частных производных. Однако предельные значения массового содержания компонентов препрега на каждом этапе сушки - пропитки можно оценить по простым алгебраическим соотношениям, полученным на основе массовых и объемных долей компонентов.

Массовые концентрации и плотности компонентов, входящих в бакелитовый лак ЛБС-4, согласно ГОСТу 901-78 [4] представлены в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Лак ЛБС - 4	ФФС	Фенол	Спирт	Вода
ρ , кг/м ³	1041	1300	1070	800	1000
g, l	1	0,5...0,6	< 0,085	0,2...0,33	< 0,09

Давление насыщенного пара этилового спирта при температуре 20°С составляет 45 мм рт. ст. [4], что соответствует 5985 Па. Давление водяного пара при той же температуре равно соответственно 17 мм рт. ст., или 2261 Па. Эти данные по давлению являются основой при составлении методики вакуумной сушки бакелитового лака. Плотность кремнеземного волокна равна 2200 кг/м³, а плотность кремнеземных тканей 700 кг/м³.

В процессе однократной пропитки и последующей вакуумной сушки добиться полного заполнения всех пор капиллярно-пористого материала невозможно, так как при удалении растворителя всегда появляются свободные объемы, которые потом заполняются воздухом или газами. Поэтому, чтобы обеспечить максимальное содержание ФФС в препреге, процедуру вакуумной сушки-пропитки необходимо осуществлять циклически несколько раз. При этом растворенная в лаке фенолформальдегидная смола будет от цикла к циклу заполнять освободившее пространство, которое до этого занимал растворитель.

Алгоритм расчета массового содержания полимера, который будет находиться в кремнеземной ткани, состоит в следующем.

$$\frac{m_i^{ff}}{m_i^\ell} + \frac{m_i^s}{m_i^\ell} + \frac{m_i^f}{m_i^\ell} + \frac{m_i^b}{m_i^\ell} = g_{ff} + g_s + g_f + g_b = 1. \quad (3)$$

После несложных алгебраических вычислений, исходя из приведенных выше формул, получаем массы каждой поступающей в ткань компоненты лака при следующей пропитке через массы компонент, оставшихся после сушки от предыдущей пропитки:

$$m_{i+1}^{ff} = m_i^{ff} \rho_\ell \left(\frac{g_s}{\rho_s} + v \frac{g_b}{\rho_b} \right), \quad (4)$$

$$m_{i+1}^f = m_i^f \rho_\ell \left(\frac{g_s}{\rho_s} + v \frac{g_b}{\rho_b} \right), \quad (5)$$

$$m_{i+1}^b = m_i^b \rho_\ell \left(\frac{g_s}{\rho_s} + v \frac{g_b}{\rho_b} \right). \quad (6)$$

При каждой последующей пропитке лак заполняет пространство, освобождающееся в процессе сушки растворителя (спирта) и частично воды

$$V_{i+1}^\ell = V_i^s + v V_i^b = \frac{m_i^s}{\rho_s} + v \frac{m_i^b}{\rho_b}, \quad (1)$$

где V – объем компонента лака, м³; m – масса компонента лака, кг; ρ – плотность компонента лака, кг/ м³; v – объемная доля испарившейся воды, ℓ ; i – номер цикла пропитки – сушки.

Используемые в аналитических расчетах индексы ℓ , ff , s , f , b соответствуют бакелитовому лаку ЛБС-4, фенолформальдегидной смоле, растворителю (этиловый спирт), фенолу и воде соответственно. Масса лака, поступающего при каждой пропитке, будет складываться из масс компонентов лака:

$$m_i^\ell = m_i^{ff} + m_i^s + m_i^f + m_i^b. \quad (2)$$

Массовая доля компонентов бакелитового лака определяется согласно ГОСТу 901–78 на лак ЛБС – 4 по табл. 1:

Таким образом, массы накапливаемых в пропитываемой ткани компонентов лака от цикла к циклу при каждой вакуумной сушке - пропитке уменьшаются согласно геометрической прогрессии с общим для всех компонентов лака знаменателем:

$$q = \rho_\ell \left(\frac{g_s}{\rho_s} + v \frac{g_b}{\rho_b} \right). \quad (7)$$

А масса компонентов, накапливаемая за конечное количество циклов пропитка-сушка, в соответствии с формулой суммы бесконечно убывающей прогрессии равна:

$$M_n^f = m_1^f \frac{1 - q^n}{1 - q}, \quad (8)$$

$$M_n^{ff} = m_1^{ff} \frac{1 - q^n}{1 - q}, \quad (9)$$

$$M_n^b = m_1^b \frac{1 - q^n}{1 - q}. \quad (10)$$

Поскольку при первоначальной пропитке лак полностью заполняет все поры, то объем пор капиллярно-пористого материала будет равен объему первой порции лака:

$$V_{\Pi} = V_1^{\ell} = \frac{m_1^{\ell}}{\rho_{\ell}}. \quad (11)$$

Отношение массы лака при первой пропитке - сушке к массе кремнеземного волокна в пропитываемой ткани определяется из соотношения:

$$\frac{m_1^{\ell}}{M_c} = \frac{\rho_{\ell} V_{\Pi}}{\rho_c V_c} = \frac{\rho_{\ell} \Pi}{\rho_c (1 - \Pi)}, \quad (12)$$

где Π – пористость, 1.

$$g_n^{ff} = \frac{M_n^{ff}}{M_n^{ff} + M_c + M_n^f + M_n^b} = \frac{g_{ff}}{\frac{\rho_c (1 - \Pi)(1 - q)}{\rho_{\ell} \Pi (1 - q^n)} + g_{ff} + g_f + g_b (1 - v)}, \quad (17)$$

а массовая доля фенола, воды и стеклян-

ных нитей соответственно:

$$g_n^f = \frac{g_f}{\frac{\rho_c (1 - \Pi)(1 - q)}{\rho_{\ell} \Pi (1 - q^n)} + g_{ff} + g_f + g_b (1 - v)}, \quad (18)$$

$$g_n^b = \frac{g_b}{\frac{\rho_c (1 - \Pi)(1 - q)}{\rho_{\ell} \Pi (1 - q^n)} + g_{ff} + g_f + g_b (1 - v)}, \quad (19)$$

$$g_n^c = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\ell} \Pi (1 - q^n)}{\rho_c (1 - \Pi)(1 - q)} (g_{ff} + g_f + g_b (1 - v))}. \quad (20)$$

Полученные аналитические зависимости (17)...(20) позволяют рассчитать массовые доли всех компонентов заготовки для любого номера цикла пропитки - сушки. Результаты расчетов циклической про-

питки и вакуумной сушки для кремнеземной ткани марки КТ-11-13 представлены в табл. 2, а их графическое изображение – на рис. 1.

$$\frac{m_1^{ff}}{M_c} = g_{ff} \frac{\rho_{\ell} \Pi}{\rho_c (1 - \Pi)}, \quad (13)$$

$$\frac{m_1^f}{M_c} = g_f \frac{\rho_{\ell} \Pi}{\rho_c (1 - \Pi)}, \quad (14)$$

$$\frac{m_1^b}{M_c} = g_b (1 - v) \frac{\rho_{\ell} \Pi}{\rho_c (1 - \Pi)}. \quad (15)$$

Эффективная пористость пропитываемой кремнеземной ткани (КТ) определяется из соотношения:

$$\Pi = 1 - \frac{\rho_k}{\rho_c}. \quad (16)$$

Массовая доля фенолформальдегидной смолы в ткани после n циклов пропитки-сушки будет составлять:

№	Доля испарившейся воды $v = 0$						Доля испарившейся воды $v = 1$					
	Цикл пропитка-сушка лака ЛБС-4 с 50%-ным содержанием ФФС											
№	1	2	3	4	5	∞	1	2	3	4	5	∞
$g_n^{ff}, \%$	23,4	29,3	31,4	32,3	32,7	32,9	24,4	32,3	35,6	37,1	37,9	38,7
$g_n^f, \%$	4	5	5,4	5,5	5,6	5,6	4,2	5,5	6	6,3	6,4	6,6
$g_n^{ff} + g_n^f, \%$	27,4	34,3	36,8	37,8	38,3	38,5	28,6	37,8	41,6	43,4	44,3	45,3
$g_n^b, \%$	4,2	5,3	5,7	5,8	5,9	5,9	0	0	0	0	0	0
$g_n^c, \%$	68,4	60,4	57,5	56,4	55,8	55,6	71,4	62,2	58,4	56,6	55,7	54,7
№	Цикл пропитка-сушка лака ЛБС-4 с 60%-ным содержанием ФФС											
	№	1	2	3	4	5	∞	1	2	3	4	5
$g_n^{ff}, \%$	26,8	31,5	32,7	33	33,1	33,2	27,9	34,5	36,6	37,4	37,8	37,9
$g_n^f, \%$	3,8	4,5	4,6	4,7	4,7	4,7	4	4,9	5,2	5,3	5,3	5,4
$g_n^{ff} + g_n^f, \%$	30,6	36	37,3	37,3	37,8	37,9	31,9	39,4	41,8	42,7	43,1	43,3
$g_n^b, \%$	4	4,7	4,9	5	5	5	0	0	0	0	0	0
$g_n^c, \%$	65,4	59,3	57,8	57,3	57,2	57,2	68,1	60,6	58,2	57,3	56,9	56,7

Поскольку содержание фенолформальдегидной смолы в бакелитовом лаке согласно стандарту ГОСТ 901–78 может меняться от 50 до 60%, то для объективной оценки сравнивались два предельных варианта.

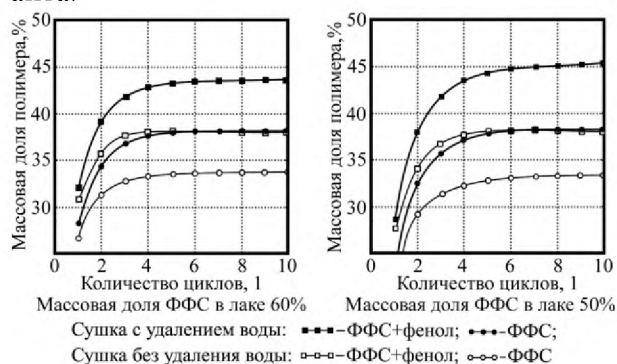


Рис. 1

Для кремнеземной ткани предельное содержание полимера в препреге при 50%-ном содержании фенолформальдегидной смолы в бакелитовом лаке составляет: без удаления воды – 32,9% без учета фенола и 38,5% с учетом фенола, а с удалением влаги 38,7 и 45,3% соответственно. А при 60%-ном содержании фенолформальдегидной смолы в бакелитовом лаке составляет: без удаления воды – 33,2% без учета фенола и 37,9% с учетом фенола, а с удалением влаги 37,9 и 43,3% соответственно. Таким образом, для достижения в препреге содержания полимера более 40% необходимо при вакуумной сушке удалять не только этиловый спирт, но и воду. Для

этого необходимо понижать абсолютное давление над препрегом до 2 кПа. Это может привести к кипению этилового спирта и образованию в лаке пузырьков, что, в свою очередь, обуславливает необходимость увеличивать количество циклов пропитки - сушки и, как следствие, увеличивается стоимость конечного продукта.

ВЫВОДЫ

1. Для получения необходимой концентрации полимера в препреге (более 40%) необходимо понижать концентрацию фенолформальдегидной смолы в лаке. Это можно сделать, разбавляя исходный бакелитовый лак перед пропиткой растворителем (этиловый спирт).
2. Уменьшение содержания фенолформальдегидной смолы в бакелитовом лаке приводит к увеличению количества циклов пропитки-сушки.
3. При вакуумной сушке в каждом цикле необходимо удалять вместе с этиловым спиртом и влагу. Для этого нужно при вакуумной сушке повышать давление вакуума. Испарение этилового спирта при комнатной температуре возможно при абсолютном давлении ниже 6 кПа, а воды – при абсолютном давлении ниже 2,2 кПа, то есть для удаления воды при вакуумной сушке требуется более глубокий контролируемый вакуум.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент №2484956 РФ. МПК В29В. Способ изготовления препрега. 03.2012. – Оpub. 20.06.2013. Бюл. №17.
2. Патент №2565709 РФ. МПК В29В. Способ изготовления препрега с автоматическим контролем технологического процесса. 05.2014. – Оpubл. 20.10.2015. Бюл. №29.
3. *Сапожников И.В., Абразумов В.В., Котенко В.Д. и др.* Технология получения препрега с высоким содержанием полимера // Вестник МГУЛ–Лесной вестник. – 2013, № 1 (93). С. 77...81.
4. ГОСТ 901–78. Лаки бакелитовые. Технические условия.

REFERENCES

1. Patent №2484956 RF. MPK V29V. Sposob izgotovlenija preprega. 03.2012. – Opub. 20.06.2013. Bjul. №17.
2. Patent №2565709 RF. MPK V29V. Sposob izgotovlenija preprega s avtomaticeskim kontrolom thenologicheskogo processa. 05.2014. – Opubl. 20.10.2015. Bjul. №29.
3. *Sapozhnikov I.V., Abrazumov V.V., Kotenko V.D. i dr.* Tehnologija poluchenija preprega s vysokim sodержaniem polimera // Vestnik MGUL–Lesnoj vestnik. – 2013, № 1 (93). S. 77...81.
4. GOST 901–78. Laki bakelitovye. Tehnicheskie uslovija.

Рекомендована Ученым советом МГСУ. Поступила 28.04.17.
