

Е. А. Сергеева, К. Д. Костина

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ТКАНИ ИЗ СВМПЭ И РЕЗИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВНЫХ БАКОВ

Ключевые слова: Композиционный материал, технология получения, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), резина.

Проведен обзор методов, технологий и способов создания изделий из композиционных материалов. Предложена технология получения композиционного материала на основе СВМПЭ с повышенной адгезией к резинам.

Keywords: Composite material technology for producing, ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE), rubber.

Conducted a review of methods, technologies and ways to create products from composite materials. Offered the technology producing a composite material based on UHMWPE with high adhesion to rubber.

Изделия из волокнистых полимерных композиционных материалов (ВПКМ) могут быть получены разными методами. Выбор метода изготовления и параметров технологического режима определяется природой полимерного связующего и армирующих волокон, текстильной формой армирующего наполнителя, геометрией изделия, условиями его эксплуатации и техническими требованиями к материалу. Для изготовления деталей, имеющих форму тел вращения с заданной ориентацией волокна, широко применяют метод намотки. Метод окружной намотки нитью используется в конструкциях для увеличения прочности на разрыв и не является новым.

Фундаментальная работа по изучению армированных волокнистых композитов (стеклопластиков) начата примерно в конце 1930-х гг. в СССР и в 1940-х гг. в США и Великобритании. Первыми освоенными изделиями оказались баллоны для сжатых газов и цилиндрические корпуса ракетных двигателей твёрдого топлива. Затем намотка стала применяться и в гражданской промышленности, когда в США первые выпустили намотанные стеклопластиковые цистерны для нефтепродуктов ёмкостью 100 т, которые были на много легче стальной конструкции.

Применение технологического процесса намотки стеклянных, углеродных и арамидных нитей, пропитанных смолой, обеспечило изготовление армированных изделий высокой прочности и малого веса за счёт использования высоких прочностных свойств непрерывных волокон или нитей, соединённых с полимерной матрицей.

При намотке применяют армирование из волокнистых материалов, изготовленных в виде волокна, пряжи или ленты. Наиболее часто намотку выполняют из непрерывных волокон (ровницы) и нитей или ленты. Намотка производится на специально спроектированных автоматических станках.

Для получения максимальной прочности используют контролируемые машинные операции, которые укладывают волокна или ленты в необходимом направлении и с необходимым рисунком намотки. Максимальная прочность достигается тогда, когда все главные напряжения действуют вдоль нитей и воспринимаются ими, а

матрица передаёт нагрузку на волокно. Метод намотки позволяет получать изделия с равномерным распределением наполнителя по объёму. Содержание волокнистого наполнителя в КМ, получаемых намоткой, достигает 60-85%, что обеспечивает высокую прочность материала.

На рисунке 1 приведен обычный способ изготовления намотанных и слоистых КМ с полимерной матрицей. Волокна сматывают с бобин, подвергают поверхностной обработке, улучшающей адгезию, и затем протягивают через ванну с полимерной смолой, где их обволакивают смолистой матрицей. В результате смола скрепляет волокна в плоский жгут – ленту. Когда волокна смачивают непосредственно перед намоткой – это так называемый метод “мокрой” намотки. Когда наполнители пропитывают заранее, получая препреги, то метод называют “сухой” намоткой.

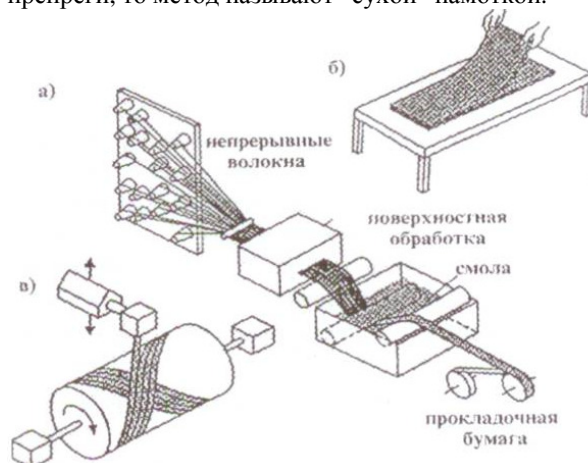


Рис. 1 - Изготовление слоистых намотанных КМ с полимерной матрицей: а – общая схема изготовления КМ; б – схема изготовления многослойного листового КМ; в – схема изготовления многослойного намотанного КМ.

Смоляная матрица является надёжной связкой для армирующих наполнителей, соединяя их вместе и защищая от механических повреждений и износа. Пропитанные армирующие волокна непрерывно наматывают на форму (оправку), у которых наружная поверхность соответствует внутренней конфигурации изготавливаемого изделия

или готовые ленты собирают в слоистый листовой материал (аналог фанеры). После отверждения изделия форма (или оправка) может быть удалена или использована как неотъемлемая составная часть конструкции.

С тех пор, как техника производства позволила изготавливать намоткой прочные и лёгкие изделия из стеклопластиков (СП) и углепластиков (УП), было доказано их особенно успешное применение в авиации, судостроении и военном деле, а также в конструкциях, используемых для гражданских и промышленных целей. При проектировании изделий, как наполнитель, так и связующее, могут быть выбраны таким образом, чтобы удовлетворить почти любым требованиям. Это расширяет применение метода намотки в производстве военных и гражданских изделий, где очень важно высокое отношение прочности к весу.

При получении слоистых КМ слои можно накладывать поочерёдно с разным направлением волокон и формировать в композите клетчатую структуру арматуры, что придаёт материалу жёсткость. Собранный в листы материал отверждают термообработкой. Недостатком такого композита является отсутствие поперечного армирования в каждом отдельном слое, поэтому при слабой адгезии материал может расслаиваться. Для устранения этого недостатка изготавливают тканые композиционные материалы.

Подготовка волокнистого наполнителя при получении КМ предусматривает операции, заключающиеся в обработке поверхности наполнителя для улучшения его смачивания связующим и увеличения прочности сцепления между наполнителем и связующим в готовом композите. Это могут быть следующие операции: аппретирование, химическая очистка поверхности, удаление влаги, активирование различными источниками энергии и др. В данной работе рассмотрен предложенный метод активации СВМПЭ - волокна неравновесной низкотемпературной (ННТ) плазмой.

В производстве полимерных КМ используют, как твёрдые, так и жидкие связующие. Приготовление связующего предусматривает добавление к смоляной части полимерной матрицы необходимых ингредиентов (отвердителей, пластификаторов, катализаторов), гомогенизацию смеси или приготовление раствора, эмульсии, а для термопластов – переработку в листовой или плёночный материал.

При получении слоистых КМ совмещение волокнистого наполнителя со связующим, как правило, производится следующими различными способами: нанесением раствора или расплава связующего на поверхность волокнистого наполнителя при прохождении через жидкое связующее или с помощью вращающегося ролика, погружённого в связующее; напылением жидкого связующего; пропиткой под вакуумом или давлением армирующего наполнителя, имеющего форму изделия и заключённого в герметичную полость; напылением на поверхность нетканой структуры,

ленты или ткани порошка связующего с последующей пропиткой расплавом полимера при прокатке между горячими роликами и др [1].

Для улучшения проникновения связующего в межфиламентное пространство применяют принудительную пропитку, например, с помощью ультразвука или отжимных роликов; плазменной обработки наполнителя или совмещением плазменной обработки наполнителя и пропитки его под вакуумом. После совмещения волокнистого наполнителя с полимерным связующим, полученный материал (препрег) подвергают тепловой обработке для удаления растворителей и придания препрегу липкости, необходимой для последующих технологических операций.

При изготовлении КМ применяют сборку препрегов из чередующихся слоёв с продольной и поперечной или др. укладкой волокнистого наполнителя в материале. Формование КМ проводят методом компрессионного прессования заготовки из собранных чередующихся слоёв препрегов. Прессование широко применяют для получения листовых материалов и толстостенных изделий сложной формы, переменного сечения, а также заготовок простой формы, подвергающихся дальнейшей механической обработке и др. Метод прессования обеспечивает получение изделий с высоким качеством поверхностей и высокой плотностью материала. Основным недостатком этого метода – локальная неоднородность содержания компонентов КМ.

Таким образом, технологии изделий из полимерных КМ включают различные операции, обеспечивающие получение изделий с заданными свойствами, такие как: намотка; прессование; литьё под давлением (инжекция, центробежное литьё); автоклавное литьё под давлением; экструзию (выдавливание, шприцевание, шнекование); контактное формование; пневматическое формование; спекание; штампование; напыление.

Применение СВМПЭ-волокон в качестве армирующего наполнителя при разработке намотанных КМ позволяет максимально снизить вес изделий. Эти волокна представляют большой практический интерес, при изготовлении намоточных конструкций различного назначения, таких как лопасти винта вертолёта, баллоны высокого давления, вакуумные цилиндры, материалы ЛТА (легче чем воздух) и др [1].

В экспериментах при получении намоточных КМ в качестве армирующего наполнителя использовали СВМПЭ-волокна. Матрицами служили: эпоксидиановая смола ЭД-20, эпоксидная композиция ЭДТ-10 и разработанная композиция ЭПУР, для отверждения которых применяли следующие режимы: I режим - 80°C/2 ч, II режим - 100°C/44 ч и III – режим 60-80°C/7-5ч, соответственно.

Для получения намотанных кольцевых КМ из СВМПЭ-волокон, при укладке волокнистых наполнителей 1:0 предложена технологическая схема (рис. 2), которые отличаются от традиционных тем,

что поверхность СВМПЭ-волокон подвергают поверхностной обработке ННТ плазмой.

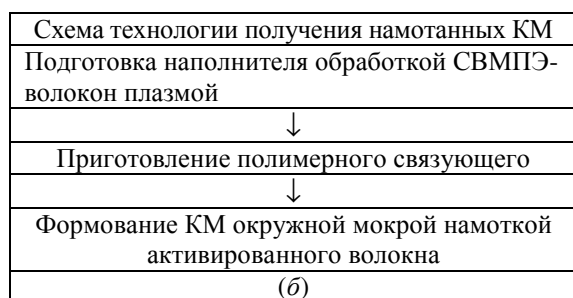
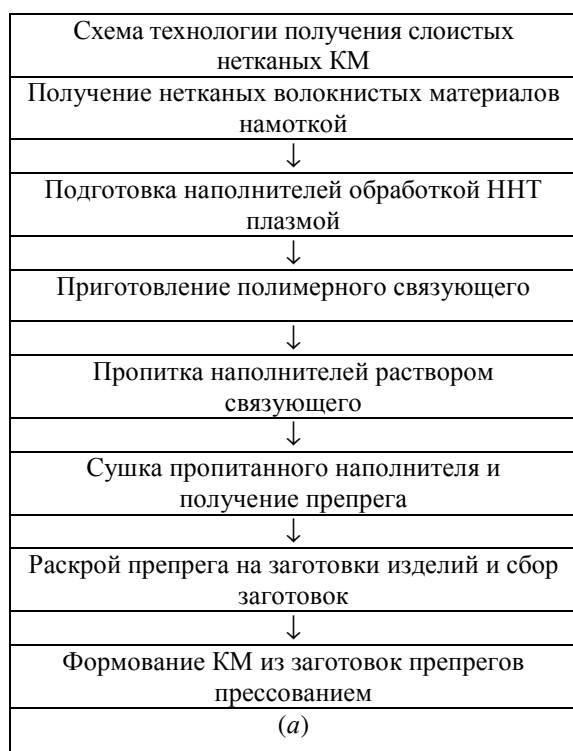


Рис. 2 - Схемы технологий получения КМ с применением обработки волокнистых наполнителей ННТ плазмой: а – слоистых и б – намотанных нетканых композитов

Согласно предложенной схеме осуществляли подготовку СВМПЭ-волокон обработкой ННТ плазмой. Для активирования СВМПЭ - волокон применяли их обработку ВЧЕ плазмой при пониженном давлении в режиме: $U_a = 5$ кВт, $I_a = 0,7$ А, $P = 26,6$ Па, $GAr = 0,04$ г/с, $\tau = 180$ с. У такой плазмы термическая составляющая может быть сведена к минимуму, что позволяет обрабатывать в ней даже высокоориентированные СВМПЭ - волокна очень чувствительные к нагреву [2].

Обработка СВМПЭ-волокон ННТ плазмой является новым важным этапом в технологии получения, поскольку позволяет преодолеть инертность этих волокон к взаимодействию с полимерными матрицами и управлять межфазным взаимодействием (МФВ) между компонентами в КМ. Поэтому совершенствование традиционной технологии формования однонаправленных кольцевых КМ методом мокрой намотки проводили

путём предварительной обработки СВМПЭ-волокна ННТ плазмой [свои].

Слоистые материалы были получены путём армирования полимерной матрицы тканями или неткаными материалами из СВМПЭ-волокон.

Известно, что нетканые материалы образуются из регулярно чередующихся слоёв, набранных из параллельно уложенных однонаправленных волокон или нитей. В двунаправленных материалах волокна наиболее часто располагаются во взаимно перпендикулярных слоях, причём отношение между продольными и поперечными слоями может быть самым различным (1:1, 1:3, 2:5 и т.д.).

Материалы с укладкой 1:1 принято называть равновесными (или равнопрочными). Эти материалы являются ортотропными в осях, совпадающих с направлением армирования.

Для получения нетканых волокнистых слоистых КМ разработали способ изготовления нетканых армирующих материалов однонаправленной намоткой СВМПЭ-волокна на специальную полую рамку-оправку из полипропилена. Нетканые материалы состояли из параллельно уложенных однонаправленных волокон с продольно-поперечной укладкой (1:1) волокна.

В полученных нетканых материалах волокна были не сотканы, а параллельно намотаны на оправку, поэтому не имели потерь прочности материала вследствие изгиба и кручения нитей в ткани при её изготовлении.

Использовали волокно Dyneema SK-75 при изготовлении нетканых материалов и КМ на их основе. При изготовлении слоистых тканых КМ использовали плоские заводские отечественные ткани марки ПЭ-1.

Нетканые материалы и ткани обрабатывали плазмой по разработанным режимам. Активированные плазмой волокнистые наполнители пропитывали полимерной матрицей ЭПУР и получали препреги. Для изготовления КМ собирали заготовку из препрегов из чередующихся слоёв нетканых материалов или тканей. Формование КМ осуществляли прессованием заготовок нетканых и тканых препрегов.

Предложена технологическая схема (рисунок 2) для получения нетканых и тканых слоистых ортотропных КМ полиэтиленпластиков, при укладке волокнистых наполнителей 1:1, которая отличается от традиционных схем тем, что с целью улучшения прочности соединения между наполнителем и связующим и улучшения смачивания волокон связующим поверхность наполнителя подвергают обработке ННТ плазмой в режиме: $U_a = 5$ кВт, $I_a = 0,7$ А, $P = 26,6$ Па, $GAr = 0,04$ г/с, $\tau = 180$ с.

В экспериментах установлено, что после обработки ННТ плазмой нетканого материала из волокон SK-75, прочность КМ при изгибе возрастает в 1,6 раз с 265 до 436 МПа, а при сдвиге в 1,7 раза с 18,9 до 32,6 МПа. После обработки плазмой саржевой ткани из волокон ПЭ-1, прочность КМ при изгибе изг. возрастает в 1,7 раз с 164 до 276 МПа, а при межслойном сдвиге в 1,9 раз с 13 до 24,3 МПа [3-5].

Полученные данные позволяют рекомендовать плазменную обработку поверхности СВМПЭ волокнистых материалов, как единственный не химический способ активации поверхности и повышения адгезии к полимерным связующим. В данной работе интерес представляет внедрение плазменных технологий в процессы получения авиарезистентных мягких топливных баков на основе СВМПЭ ткани и резины. Резиновые технологии являются традиционными для получения баков вертолетов различного типа и реализуются на ЗАО «КВАРТ», с применением капроновых и арамидных армирующих наполнителей.

Традиционно для придания повышенной адгезии к резинам пропитку ткани осуществляют раствором предконденсата термореактивной смолы в присутствии катализатора кислой природы. В состав раствора вводят смачиватель, мягчитель, пластификатор. Смачиватель интенсифицирует процесс пропитки, особенно для тканей с невысокой или отсутствующей капиллярностью, как в случае СВМПЭ. Мягчитель устраняет нежелательный эффект жёсткости полотна. В качестве мягчителей используют препарат АМ, алкамон ОС-2, аламин М, стеарокс, кремнийорганические соединения (алкамоны). Пластификатор повышает устойчивость ткани к истиранию и снижает потери её прочности на разрыв. С этой целью можно использовать эмульсии термопластичных полимеров, а также мочевины, которая воздействует на структуру волокна и связывает формальдегид. Совместное применение указанных веществ накладывает своеобразный отпечаток на протекающие в волокне химические реакции, придаёт тканям улучшенные потребительские свойства (гибкость, эластичность и др.) и повышает устойчивость отделки к кислотному и щелочному гидролизу. Процесс пропитки ткани растворами предконденсатов осуществляется при температуре не выше 30^оС, так как её повышение неизбежно приводит к преждевременной конденсации препарата с образованием нерастворимых продуктов.

Сушат ткани горячим воздухом. Изменение температуры сушки необходимо осуществлять таким образом, чтобы скорость проникновения молекул предконденсата с поверхности вглубь волокна превышала скорость его превращения в высокомолекулярную смолу. В этой связи процесс сушки осуществляют на игольчатых сушильно-ширильных машинах в условиях постепенного подъёма температуры по мере перемещения ткани. Одновременно происходит стабилизация размеров полотна по ширине.

Термическая обработка ткани осуществляется горячим воздухом в течение 2 – 5 минут при температуре 140 – 160^оС. Термообработка создаёт условия для «сшивки» макромолекул поперечными связями и заполнения пор волокна образующейся смолой. Промывку ткани в мыльно-содовом растворе проводят с целью удаления остатков не прореагировавших веществ, формальдегида и других побочных продуктов реакции.

Технологический процесс пропитки тканей способом погружения, являясь гибким и универсальным, продолжает оставаться наименее экономичным и наиболее трудоемким при низких комфортных условиях работы.

Выше показано, что плазменная обработка СВМПЭ тканей в определенных режимах повышает поверхностные и адгезионные свойства. Проведены исследования прочности связи «СВМПЭ ткань-резина», на основе полученных экспериментальных данных обработки тканей потоком плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления рекомендуется включить обработку в режиме: $W_p=0,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с, аргон. Применение плазменной обработки позволит исключить стадии пропитки и сушки из технологического процесса получения СВМПЭ тканей с повышенной адгезией к резинам (рис. 3).

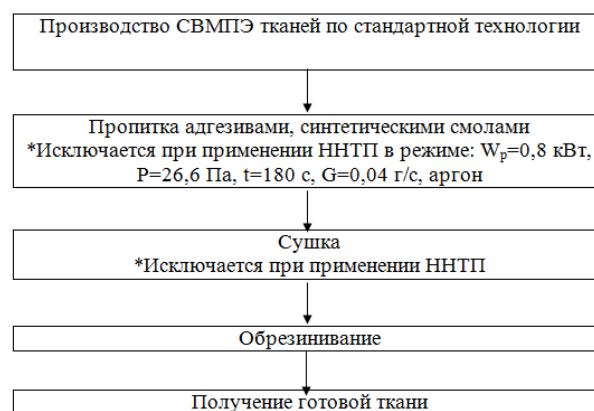


Рис. 3 – Вариант технологической схемы модификации технических тканей с повышенной адгезией с помощью плазменной обработки

Известно, что резиновые изделия с большей прочностью связи между технической тканью и резиной имеют более высокие эксплуатационные свойства. Определяющим фактором, обеспечивающим прочность связи, является межмолекулярное и химическое взаимодействие на границе раздела фаз. Как было показано выше, использование ННТП по предлагаемой технологии позволяет повысить прочность связи ткань-резина, исключить работу пропиточных линий и применение химических реагентов [6].

Особенно перспективно применение армирующих тканей из СВМПЭ при получении композитов на их основе в авиации, где необходимы повышенные физико-механические характеристики изделий в сочетании с легкостью. Производство мягких топливных баков на основе СВМПЭ ткани и резины по данным технологиям позволит повысить авиарезистентность вертолетных топливных баков.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации при выполнении работ в рамках соисполнительского договора между КНИТУ и КНТУ-КАИ по созданию авиарезистентной топливной системы вертолета, во исполнение договора № 02.G25.31.0082 от 23.05.2013 г между Открытым

акционерным обществом «Вертолеты России» и Министерством образования и науки Российской Федерации об условиях предоставления и использования субсидий на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения; договора № ВР-13-087-08 от 22.02.2013 г на выполнение научно-исследовательской, опытно-конструкторской работы и технологических работ (НИОКРиТР), заключенного между Открытым акционерным обществом «Вертолеты России» и Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Казанским национальным исследовательским техническим университетом им. А.Н. Туполева – КАИ».

Литература

1. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. - М.: Химия, 1974. - 392с.
2. Сергеева, Е.А. Регулирование свойств полиолефиновых волокон и нитей с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / Е.А. Сергеева // Химические волокна. – 2010. - №3. – С. 24.
3. Гришанова, И.А. Влияние природы и состава плазмообразующей среды на физико-механические свойства высокомодульных полиэтиленовых волокон / И.А. Гришанова, Е.А. Сергеева, С.В. Илюшина, М.Ф. Шаехов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №10. – С. 231-236.
4. Сергеева, Е.А. Повышение прочности соединения волокон ткани из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с матрицей при получении композиционных материалов / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2009. - №2. – С. 11-15.
5. Сергеева, Е.А. Прочностные характеристики композиционных материалов на основе плазмоактивированных сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина, А.С. Брысаев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №18. – С. 133-135.
6. Сергеева, Е.А. Влияние обработки неравновесной низкотемпературной плазмой на свойства текстильных кордов / Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. - № 3. – С. 64-68.

© Е. А. Сергеева - д.т.н., проф. каф. ПНТВМ КНИТУ, katserg@rambler.ru; К. Д. Костина – нач. отдела мониторинга научно-производственных показателей НИО КНИТУ, karikostina@mail.ru.