

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Бийский технологический институт (филиал)
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова»

Г. И. Русских, А. Н. Блазнов

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*Рекомендовано Алтайским государственным техническим
университетом им. И.И. Ползунова в качестве учебного пособия для
студентов, обучающихся по направлениям подготовки
«Материаловедение и технологии материалов», «Химическая
технология энергонасыщенных материалов и изделий», «Механика и
робототехника», «Конструкторско-технологическое обеспечение
машиностроительных производств»*

ISBN 978-5-7568-1518-4



АлтГТУ
Барнаул · 2025

Об издании – [1](#), [2](#)

© Русских Г. И., Блазнов А. Н., 2025
© АлтГТУ, 2025

УДК 678.8(076)

P89

Рецензенты: В. Б. Маркин, д.т.н., профессор, профессор кафедры современных специальных материалов АлтГТУ им. И.И. Ползунова;
О. В. Старцев, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Якутского научного центра СО РАН

Русских, Г.И.

P89 Основы технологии полимерных композитов: учебное пособие / Г. И. Русских, А. Н. Блазнов; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т, 2025. – 148 с. – URL : http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2025/RussBlaz_OTPK_up.pdf
- Текст : электронный.

Учебное пособие содержит сведения о технологиях современных полимерных композитов. Дано описание существующих армирующих волокон, полимерных смол и связующих на их основе. Приведены основные известные технологические процессы их получения, отражены особенности формования изделий из стеклопластиков и других материалов.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов и специалистов, изучающих технологию полимерных композитов.

Рекомендовано Алтайским государственным техническим университетом им. И.И. Ползунова в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», «Механика и робототехника», «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» (протокол № 8 от 15.05.2025).

Учебное пособие издается в авторской редакции.

УДК 678.8(076)

Учебное пособие

Минимальные системные требования: Yandex (20.12.1) или Google Chrome (87.0.4280.141) и т. п., скорость подключения – не менее 5 Мб/с, Adobe Reader и т. п.

Дата подписания к использованию 28.05.2025. Объем издания – 5 Мб.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, <https://www.altstu.ru>.

ISBN 978-5-7568-1518-4

© Русских Г. И., Блазнов А. Н., 2025

© АлтГТУ, 2025

[Вперед \(оглавление\)](#)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	14
1.1 Волокнистые наполнители	14
1.1.1 Непрерывные волокна	14
1.1.2 Рубленные волокна	20
1.1.3 Нетканые материалы	20
1.2 Полимерные матрицы	20
Контрольные вопросы по главе 1	34
ГЛАВА 2 ФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	35
2.1 Формование оболочечных изделий	35
2.1.1 Ручная выкладка	35
2.1.2 Технология формования оболочек напылением	37
2.1.3 Вакуумное формование	39
2.1.4 Автоклавное формование	41
2.1.5 Способ формования путем насыщения связующего в армирующий материал (инфузия)	42
2.1.6 Прессование волокнистых композитов	44
2.1.7 Центробежное формование труб	46
2.2 Методы формования стержней непрерывными волокнами	47
2.2.1 Способ пултрузии	47
2.2.2 Протяжка через короткую фильеру с полимеризацией в тоннельной печи	52
2.2.3 Получение стержней строительной арматуры периодического профиля	53
2.2.4 Способ получения стержней переменного диаметра методом радиального обжатия	54
2.3 Формование труб непрерывными волокнами	59
2.3.1 Спирально-винтовая и спирально-перекрестная намотка (СН)	59
2.3.2 Продольно-поперечная намотка	65
2.3.3 Орбитальная и планетарная намотка	66
2.3.4 Спирально-ленточные или кровельные методы намотки	67
2.3.4.1 Способ косослойной продольно-поперечной намотки (КППН)	67
2.3.5 Непрерывная технология получения труб методом КППН	77
2.3.5.1 Способ получения труб на оправках мерной длины состыкованных в единую плетель	77

2.3.5.2 Технологии КППН для изготовления труб непрерывной длины со самосталкивающей оправкой	78
2.4 Методы тканевой намотки.....	81
2.5 Способ ППН получения непрерывной трубки со стягиванием изделия с оправки	82
Контрольные вопросы по главе 2	84
ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ	85
3.1 Монолитность ПКМ и меры по её обеспечению.....	85
3.2 Пропитка	87
3.2.1 Теоретические основы пропитки.....	87
3.2.2 Пропиточные устройства	91
3.2.2.1 Пропитка в ванне	91
3.2.2.2 Безваннные схемы пропитки.....	95
3.2.2.3 Получение препрегов пропиткой связующим армирующей основы	96
3.3 Отверждение	97
3.3.1 Механизмы отверждения термореактивных смол отверждающими агентами	97
3.3.1.1 Полиэфирные смолы.....	97
3.3.1.2 Эпоксидные смолы	98
3.3.2 Режимы отверждения	98
3.3.2.1 Полимеризационный нагрев	99
3.3.2.2 Охлаждение	101
3.3.2.3 Операция дополимеризации. Отжиг и закалка.....	102
3.3.3 Влияние физических полей на отверждение	103
3.3.3.1 Полимеризация стержней в поле СВЧ	104
3.3.4 Печи полимеризации	105
3.3.4.1 Тоннельные печи.....	105
3.3.4.2 Печи камерного типа	105
3.3.4.3 Аэродинамические печи.....	106
3.4 Распрессовка	107
3.4.1 Операция распрессовки оболочечных деталей при ручной и машинной выкладке.....	107
3.4.2 Распрессовка намотанных на оправке труб	108
3.5 Механическая обработка	108
3.5.1 Обработка металлорежущим инструментом	108
3.5.2 Абразивная обработка	113
3.6 Соединения ПКМ с другими материалами	113
3.6.1 Соединения получаемые в процессе формования.....	114
3.6.1.1 Соединения для «мокрого» способа формования	114
3.6.1.2 Соединения для «сухого» способа формования.....	114

3.6.2 Клеевые соединения	115
3.6.3 Механические соединения	116
3.6.3.1 Штифто-болтовые и штифто-шпилечные соединения	116
3.6.3.2 Заклепочные соединения	116
3.6.3.3 Разъемные метало-полимерные соединения	118
Контрольные вопросы по главе 3	118
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА И СТАРЕНИЯ СЫРЬЯ НА КАЧЕСТВО ФОРМОВАНИЯ ПКМ.....	120
4.1 Влияние климатических факторов производства ПКМ на качество продукции	120
4.2 Влияние на качество изделий факторов старения сырьевых компонентов.....	124
Контрольные вопросы по главе 4	126
ГЛАВА 5 ХИМИЧЕСКАЯ И КЛИМАТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПО ИХ ПОВЫШЕНИЮ	127
5.1 Проблемы химической стойкости стеклопластиков	127
5.2 Изменение прочности ПКМ после воздействия агрессивной среды	130
Контрольные вопросы по главе 5	133
ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ	134
6.1 Области использования ПКМ	134
6.2 Применение ПКМ в авиа- и ракетостроении	135
6.3 Товары народного потребления	137
6.4 Применение ПКМ в ветроэнергетике	138
6.5 Применение ПКМ в строительстве.....	140
6.6 Применение ПКМ в наземном транспорте	141
6.7 Трубы и емкости из ПКМ	143
Контрольные вопросы по главе 6	144
Литература.....	145
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ	147

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология полимерных композиционных материалов в настоящее время определяет развитие различных отраслей экономики, что позволяет создавать изделия с новыми свойствами, вытесняя с рынка изделия из металлов. В то же время за последние 20-30 лет издано очень мало литературы освещающей проблемы технологии композитов. Малая доступность таких источников связана также с небольшими тиражами издаваемой технической литературы. К сожалению, книги О.Г. Цыплакова изданные в 70-е – 80-е г.г. и освещавшие многие проблемы технологии полимерных композитов стали библиографической редкостью. Цыплаковым О.Г. была проделана большая аналитическая работа позволившая, исходя из системного подхода, по-новому подойти к решению проблем проектирования изделий и связанным с этим выбору материалов технологией пропитки, полимеризации и других операций. Из других книг можно назвать по-прежнему актуальными «Справочник по композиционным материалам» (перевод с англ.) под ред. Дж. Любина и Справочник «Композиционные материалы» под ред. В.В. Васильева. Остаются востребованными работы Рогинского С.Л. направленные на решение важнейшей задачи монолитности полимерных композитов. Полученные за последние десятилетия результаты исследований, опубликованные в научной литературе разбросаны по различным сборникам и журналам и известны лишь малому кругу специалистов.

Создание изделий из композиционных материалов является совместной работой материаловедов, конструкторов и технологов. Каждый из названных специалистов вынужден сотрудничать со своими коллегами для получения результата устраивающих всех, т.к. получаемый результат в виде готового изделия всегда будет компромиссом при решении различных противоречивых технических требований.

В последние годы стали более известны исследования по технологиям композитов полученные в СССР. Ярким примером тому является способ косослойной продольно-поперечной намотки (КППН) позволившей получать методом непрерывной намотки трубчатые изделия высокого качества. Радует и появление в нашем веке новых технологий. В частности, это относится к технологии получения непрерывных стержней переменного диаметра методом радиального обжатия. Результат развития этой технологии привело к появлению новых видов продукции (гибких связей, шахтных крепей, стеклопластиковых насосных штанг новой конструкции). Ранее известные технологии (способ инфузии) получили развитие и более широкое распространение в судостроении и ветроэнергетике.

Особое внимание в технологиях композитов следует уделить качеству. Качество полученных из композитов изделий в период своего жизненного цикла снижается. Этому способствуют как окружающая среда, так и объемы внутренних резервов, заложенные технологами при их изготовлении. Понимание процессов, происходящих в композитах в период их получения и эксплуатации приводит к улучшению их свойств. Технолог должен понимать, какие отклонения техпроцессов приведут к тем или иным результатам при эксплуатации.

Настоящее пособие предназначено для студентов, аспирантов и тех инженеров, чья работа будет связана с технологией создания полимерных композитов. В книге читатель найдет основы современной технологии полимерных композитов, получит представление о проблемах их получения и способах решения технологических задач.

Кандидат технических наук

В.А. Башара

ВВЕДЕНИЕ

Понятие композита и его виды. Композиционный материал – это конструкция, состоящая из двух или более разнородных материалов, соединенных в единое целое для выполнения в виде изделия тех или иных функциональных потребностей. Композиционный материал или просто композит может быть природного происхождения или быть искусственно созданным. К первым относятся, в частности, древесина. Древесина состоит из природных волокон целлюлозы, скрепленных полимером природного растительного происхождения – лигнином. К природным композитам могут быть отнесены кости и рога животных.

К искусственным композитам с древнейших времен относятся такие строительные материалы, как саманный кирпич, состоящий из соломы, песка и глины, а также бетон и железобетон. К композитам относятся также всевозможные покрытия, например, эмали, состоящие из лака, порошкового наполнителя и пигментов.

Особое место в современной промышленности и быте занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). Они состоят из наполнителя (порошок или волокно), частицы которого скреплены между собой связующей матрицей.

Кроме того, имеют распространение и металлические композиты, где металлическая матрица (алюминий) содержит в себе волокна бора или других материалов.

Композиты по структуре бывают изотропными, т.е. со свойствами, одинаковыми во всех направлениях и анизотропными, когда свойства (прочность, теплопроводность и др.) в различных направлениях имеют различные значения. Так брусок из дерева можно отнести к анизотропным материалам, т. к. на растяжение, сжатие и изгиб он достаточно прочен, но легко расщепляется в поперечном направлении. Бетонный куб изотропен, т. к. одинаково прочен на сжатие во всех направлениях. Изотропными также являются наполненные пластмассы, когда наполнитель состоит из мелких частиц порошка или рубленых, расположенных хаотично волокон.

Пластмассы, наполненные однонаправленными непрерывными волокнами, пусть и ортогонально расположенными, являются анизотропными.

Технология композитов в *широком смысле* отражает их изготовление и эксплуатацию, в *узком* – операции соединения и закрепления разнородных материалов в единое изделие.

Полимерный композит из-за сложной структуры, в отличие от простого полимера, является продуктом работы конструктора, технолога и

материаловеда и по этой причине структурное состояние ПКМ представляет собой конструктивно-технологическое решение (КТР). Основной задачей конструктора и технолога при получении КТР является укладка армирующих волокон вдоль основных действующих эксплуатационных нагрузок. Количество уложенных волокон вдоль действующих главных напряжений, правильность их укладки, монолитность композита – все эти факторы влияют на получение качественного изделия, отвечающего всем техническим требованиям. При правильно сформированной структуре композита все волокна нагружены равномерно. Такая структура позволяет создать изделие минимальной массы с высокой удельной прочностью.

В дальнейшем будем рассматривать ПКМ только с волокнистым наполнителем.

В системном понимании стеклопластики, как и другие ПКМ на микроуровне, можно описать в виде элементарного графа (рисунок 1), обеспечивающего структурное единство композита. Несущие нагрузку армирующие волокна **В** скреплены матрицей **М** через фазу раздела **Ф**. Фаза раздела обеспечивает адгезионную связь волокна с матрицей. Функцию фазы раздела обеспечивает замасливатель или аппрет, нанесённый на поверхность волокна. Кроме адгезионного существует и возникающий при нарушении адгезии фрикционный механизм взаимодействия волокна с матрицей.

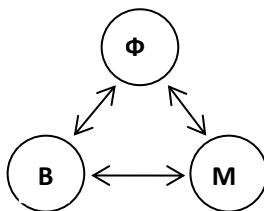


Рисунок 1 – Функциональный граф элементарной ячейки ПКМ:

В – волокно; М – матрица; Ф – фаза раздела

Конструктивно-волокнистая система композита (КВС) определяется как микроструктурным уровнем (волокнистым), так и макроструктурным уровнем (слоистым). Многослойный рисунок КВС называется текстурой. Текстура создается технологией формования и может быть одномерной, двумерной и многомерной и определяется направлением армирования волокон. Текстурная организация ПКМ определяет его общую структуру (рисунок 2).

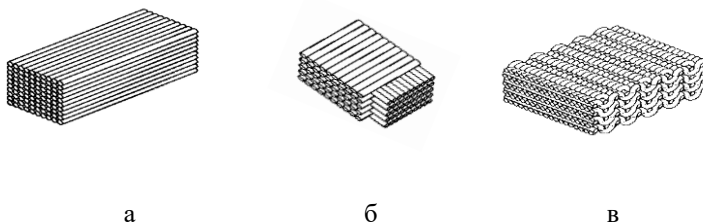


Рисунок 2 – Схемы текстурной организации волокнистых композитов:
 а) с армированием однонаправленным волокном;
 б) двухмерного ортогонального армирования волокнами;
 в) двухмерного ортогонального армирования тканью

Текстуры могут быть:

- трансверсальными (в поперечном сечении стенки) – перпендикулярными к оси или плоскости симметрии;

- мидельными (в плоскости мидельного сечения): монослойные, бислойные, трехслойные, многослойные, кровельные, кольцевые, спиральные, краповые (точечные);

- поверхностные (лицевые) – строчные (продольно-, поперечно-, диагонально-, и спирально-строчные), тканевые, вязано-прошивные, сетчатые, войлочные, плетеные, краповые.

Геометрия и структура изделия. Существующие технологии ПКМ обеспечивают большое разнообразие геометрии и структур получаемых изделий. Так объемные детали в форме корыта можно получить ручной выкладкой ткани или напылением рубленым волокном. Цилиндрические трубы и емкости получают способами мокрой и сухой намотки. «Мокрой» намоткой считается намотка, при которой пропитка волокон связующим идет в процессе формования. Сухая намотка производится пропитанными связующим и частично отвержденными волокнистыми полуфабрикатами. Стержневые детали получают методом пул-трузии протяжкой через фильеру заданного сечения. Возможно получение деталей других конфигураций. На рисунках 3 и 4 показаны примеры таких структур.

Благодаря различным технологическим приемам возможно получение структуры изделия отвечающим заданным к нему требованиям по прочности, теплопроводности и др.

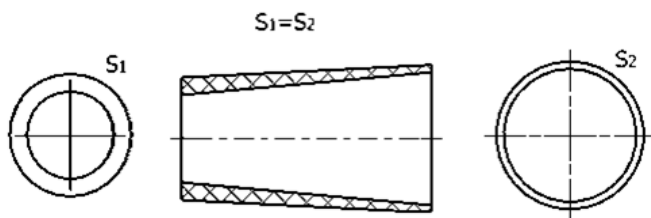


Рисунок 3 – Форма структуры постоянной площади сечения, но переменной геометрии

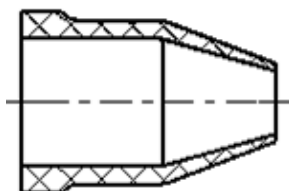


Рисунок 4 – Форма структуры переменной площади сечения и переменной геометрии

На рисунке 5 представлены возможные структуры балки из ПКМ несущей изгибные нагрузки. Основной принцип проектирования – обеспечение надлежащей прочности изделия под нагрузкой и её жесткости. В этом конструкция балки может быть рассчитана из методов расчета сопротивления материалов. Для обеспечения прочности и жесткости на участках растяжения и сжатия в отличие от изотропных стальных профилей полимерный композит позволяет использование разных видов наполнителей, кроме стеклопластика, для повышения жесткости, например, углепластик.

На рисунке 6 представлены виды структурной организации КВС изделий, испытывающих нагрузки от кручения. Это могут быть валы, торсионы и др. изделия. При кручении круглых стержней возникают касательные напряжения сдвига. Нормальные напряжения действуют на наклонных площадках, достигая максимального напряжения на площадках, наклоненных к образующей стержня на 45° .

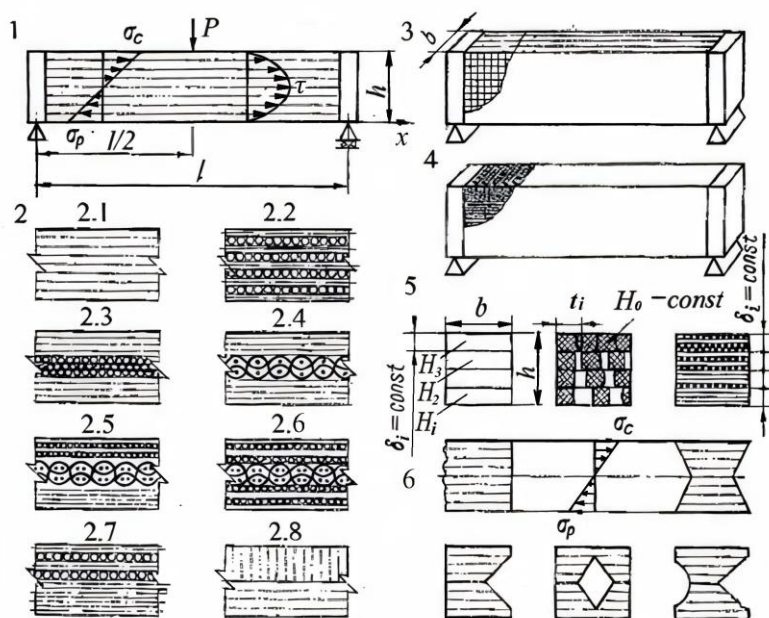


Рисунок 5 – Возможные варианты структурной организации балки работающей на изгиб:

- 1 – балка с заделанными концами волокон КВС и эпюры нормальных и касательных напряжений в сечении;
- 2 – варианты структурной организации слоистых систем: сонаправленная (2.1), продольно-поперечная регулярная (2.2), трёхслойная продольно-поперечная (2.3), со срединным слоем из многослойной ткани (2.4-2.6), двуслойные с зоной сжатия продольно-поперечной организации (2.7), трансверсальные (2.8);
- 3 – вертикальная слоистая организация; 4 – ортогональная трехмерная;
- 5 – КВС с переменной плотностью и компоновкой волокон продольного направления; 6 – КВС переменного профиля (тавры, двутавры, швеллеры, трубы и др.); P – поперечно приложенная сила, l – длина между опорами, σ – нормальные напряжения, τ – касательные напряжения, δ , t – толщина слоев, b , h – размеры изделия (ширина и высота)

Свои структуры будут иметь изделия, испытывающие нагрузки на растяжение-сжатие, а также изделия испытывающие сдвиговые нагрузки. Технологию в этом случае придется распорядиться обустройством структуры, руководствуясь направлением волокон.

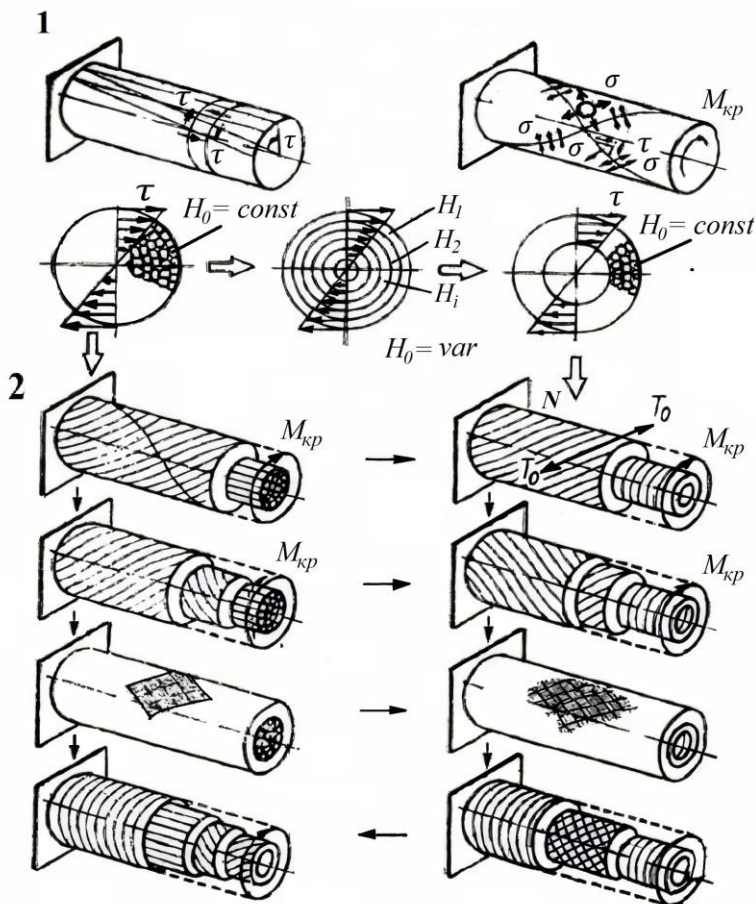


Рисунок 6 – Возможные варианты структурной организация КВС при кручении: 1 – характер напряжений; 2 – варианты организации структур; $M_{кр}$ – крутящий момент, σ – нормальные напряжения, τ – касательные напряжения, H – толщина слоя, N , T_0 – приложенные нагрузки

Таким образом, конструкция ПКМ определяет выбор технологии получения изделия, что в совокупности с правильно подобранным материалом позволяет получить продукцию требуемого качества.

ГЛАВА 1 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1 Волокнистые наполнители

1.1.1 Непрерывные волокна

В качестве армирующих элементов в ПКМ используются различные волокна: стеклянные, базальтовые, органические арамидные, углеродные, борные и др. Известны также волокна из металлов: стали, титана, бериллия и полимерные волокна из высокомолекулярного полиэтилена. Непрерывные волокна могут быть в виде нитей, жгутов (ровингов), лент, тканей различного переплетения.

Стеклянные волокна. Стеклянные волокна известны в качестве наполнителей КМ с середины XX в. как армирующие элементы стеклопластиков. Первоначально они использовались в виде тканей для формования объемных деталей путем выкладки с пропиткой термореактивными смолами: фенольными, эпоксидными, полиэфирными. В дальнейшем с распространением непрерывных процессов «мокрой» намотки стали использоваться крученые нити и жгуты (ровинги), выполненные из однонаправленных волокон.

Непрерывные стеклянные волокна получают путем вытягивания расплавленной стеклянной массы через платиновые фильерные доски – бушинги с диаметром фильер 0,8-3,0 мм и быстрым вытягиванием до диаметра 5-22 мкм. Отдельные волокна соединяются в пряжи, пропитывают замасливателем, сушат и сматывают в бобины. Так получают ровинги. Нити получают скруткой отдельных волокон. На рисунке 1.1 показан вид волокон в составе ровинга под большим увеличением.

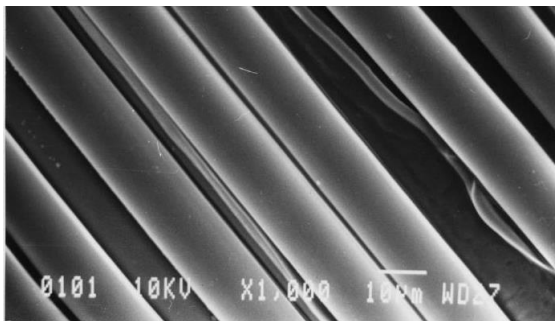


Рисунок 1.1 – Микрофотография волокон стеклянного ровинга РБН-17-10800-202. Диаметр волокна 17 мкм. Увеличено $\times 1000$

В таблице 1.1 приведены различные марки стекол для непрерывных волокон.

Таблица 1.1 – Свойства различных марок стеклянных волокон

Страна, марка стекла	Плот- ность, кг/м ³	Модуль упругости, Е	Средняя прочность на базе 10 мм	Предел дефор- мирова- ния, ε, %
		ГПа		
РФ				
Е-стекло	2540	73 – 75	3,5	4,8
Высокомо- дульное ВМ-1	2580	95	4,2	4,8
Кислотостой- кое 7а	2560	74	2,0	3,6
США				
Е-стекло	2540	73,5	3,5	4,8
А-стекло	2490	66	2,4	4,0
С-стекло	2490	70	3,15	4,5

Наиболее широко распространено стекло марки Е. Особую роль при изготовлении стеклянных волокон имеют замасливатели, наносимые на поверхность волокна. Используемые на раннем периоде применения стеклопластиков парафиновые замасливатели плохо сочетались с применяемыми смолами и по этой причине замасливатель удалялся прокаливанием или растворителями. Для лучшего сцепления со смолами на волокна наносились специальные аппреты. В настоящее время используются прямые замасливатели, приспособленные для того или иного связующего. Такие замасливатели обеспечивают адгезионную связь волокна и связующего без дополнительной обработки волокна

Базальтовые волокна. Базальтовые волокна – это волокна, полученные из расплавов базальтовых пород. Состоят, как и стекла, из окислов металлов, но не имеют постоянного химического состава, который меняется от применяемого природного сырья. Как правило базальты имеют повышенное содержание окислов железа и оттого имеют бурый цвет. Эти компоненты придают базальтопластикам черный цвет. Получение базальтовых волокон затруднено из-за более высокой температуры плавления -1600-1700 °С. Изготовителей волокон немного – это фирмы РФ, Украины, КНР, Австрии и Бельгии. Годовой объем выпуска в мире базальтовых непрерывных волокон 15000-20000 т. В таблице 1.2 приведено сравнение различных марок стеклянных и базальтовых волокон по химическому составу.

Таблица 1.2 – Отличия по составу и свойствам стеклянных и базальтовых волокон

Состав, %	Тип и назначение волокна			
	Стекло Е	Стекло S	Стекло высокомо- дульное	Базальтовое
	Общего назначения	Высокопрочное		
SiO ₂	54,0	65,0	53,7	50,0
Al ₂ O ₃	14,0	25,0	-	15
Fe ₂ O ₃	0,2	-	0,5	2
CaO	17,5	-	12,9	9
MgO	4,5	10,0	9,0	5
B ₂ O ₃	8,0	-	-	-
K ₂ O	0,6	-	-	1
Li ₂ O	-	-	3,0	-
BeO	-	-	8,0	-
TiO ₂	-	-	8,0	3
ZrO ₂	-	-	2,0	-
CoO	-	-	3,0	-
FeO	-	-	-	11
Na ₂ O	-	-	-	3
Плот- ность, кг/м ³	2540	2490	2580	-
Проч- ность, ГПа	3,45	4,59	3,45	2÷2,25
Модуль упруго- сти, ГПа	72,4	86,2	110	78÷90

Углеродные волокна. Одними из наиболее используемых волокон для получения высокопрочных полимерных композитов являются углеродные (графитовые) волокна. Это связано с особенностями кристаллической решетки графита. Теоретический предел прочности и теоретический модуль упругости кристалла графита вдоль плоскости слоев составляют соответственно 100 и 1000 ГПа. Технология получения углеродных волокон основана на термической обработке различных органических волокон природного и искусственного происхождения. Это гидратцеллюлозные волокна (ГТЦ), полиакрилонитрильные (ПАН), пеки, полиэферы, полиамиды, поливиниловый спирт, фенольные смолы и др. Наиболее технологичными и экономически привлекательными являются волокна из вискозы (ГТЦ), ПАН и пеки. Технология получения углеродного волокна связана с нагревом волокон полимера до 1000 °С в среде инертного газа. Для улучшения переработки на волокна наносят

специальные покрытия (замасливатели), способствующие лучшей адгезии волокон к связующему. В таблице 1.3 показаны свойства некоторых углеродных волокон. На рисунке 1.2 показана трехмерная структура углеродного волокна. Углеродные волокна имеют фибрилльное строение. Характерный признак структуры – закрытые поры, ориентированные вдоль волокна занимающие треть объема. На рисунке 1.3 показана структура углеродного волокна.

Таблица 1.3 – Свойства некоторых марок углеродных волокон

Марка волокна	Страна изготовитель	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, кг/м ³
Высокопрочные волокна				
T-300	Япония	3,6	235	1,76
T-1000	Япония	7,2	300	1,82
Элур-П	СССР, РФ	3,2	250	1,7
ВМН-4	СССР, РФ	2,2	343	1,71
Высокомодульные волокна				
M-30	Япония	3,92	300	1,72
НМ-50	Япония	2,8	500	
НМ-80	Япония	3,24	785	
P-100	США	2,2	690	2,2
Кулон-М	РФ	3,0	600	1,95



Рисунок 1.2 – Трехмерная структура ПАН волокна диаметром 8 мкм

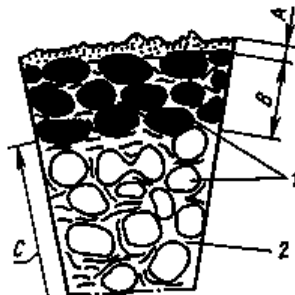


Рисунок 1.3 – Структура углеродного волокна:

- А – поверхностный слой;
- В – высокоориентированная зона;
- С – низкоориентированная зона;
- 1 – микрофибриллы;
- 2 – аморфный углерод

Органические волокна. Волокна из ароматических полиамидов (арамидов) используются для получения высокопрочных органопластиков. Из выпускаемых за год в мире более 60 тыс тонн арамидных волокон только около 4 % идет на получение ПКМ. Получают арамидные волокна методом поликонденсации диаминов и галогенангидридов дикарбоновых кислот в растворе при низкой температуре. Прядение осуществляется из растворов в сильных кислотах (концентрированная серная кислота). Впервые арамидные волокна получены под маркой «кевлар» фирмой «Дюпон», США в 1971 г. Свойства некоторых известных марок арамидных волокон приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Свойства некоторых марок арамидных волокон

Марка волокна	Страна изготовитель	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, кг/м ³
СВМ	Россия	4,4	125	1,43
Терлон СД		3,8	150	1,45
Руслан		5,0	155	
Русар-С		5,9	160	
Русар-НТ		5,7	183	1,48
Кевлар -29	США	3,3	70	1,44
Кевлар -49		3,8	140	1,45
Кевлар-149		4,1	184	1,47

Арамидные волокна отличаются высокой теплостойкостью, высокой удельной прочностью, приближаясь к удельной прочности углеродных волокон. Они легко перерабатываются текстильными методами, не теряя своей прочности. Но в силу своей жесткости они легко рвутся в узлах, теряя до 70 % своей прочности.

Текстильные формы непрерывных волокон. Отдельные волокна, предназначенные для армирования композитов, практически невозможно использовать в силу их небольшого диаметра (5- 25 мкм) и поэтому уже в процессе изготовления их объединяют в жгуты, содержащие несколько сотен волокон. Роль склеивающего агента выполняют замасливатели. Так называемые «прямые» замасливатели обеспечивают смачиваемость волокон связующим и хорошую адгезионную связь.

Ровинги. Элементарный жгут или первичная нить перерабатывается в нить из скрученных волокон или в ровницу (ровинг), который состоит из волокон, не имеющих крутки. Для придания толщины ровинг объединяют из отдельных жгутов, и он может быть рассыпающимся, со-

единенным из элементарных жгутов или подшлихованным, выполненный в виде склеек отдельных жгутов (рисунок 1.4). Ровинг, полученный сразу при формировании волокон, называют одностадийным (рисунок 1.5). Последний очень удобен для переработки, так как имеет вид отдельной сформированной ленты. Сборный ровинг не обеспечивает равномерное натяжение элементарных жгутов и соответственно имеет более низкую реализацию прочности в ПКМ.

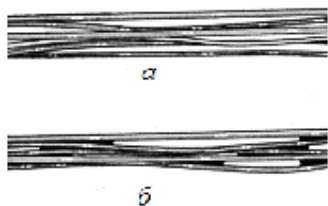


Рисунок 1.4 – Модель
стекловолокнистого жгута:
а – рассыпающийся;
б – подшлихованный

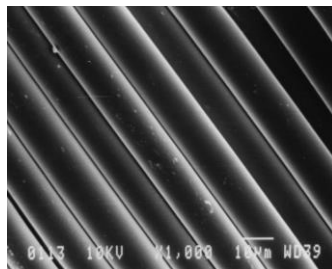


Рисунок 1.5 – Фотография
волокон одностадийного ровинга
РБН-17-2500, сделанная
сканирующим микроскопом.
Увеличение $\times 1000$

Крученые нити. Скрутка волокон является эффективным способом повышения коэффициента исходной прочности волокна в структуре ПКМ. Волокна в нити располагаются по винтовой линии, что обеспечивает непрерывный контакт их по всей длине нити. Учитывая склеивающий эффект замасливателя, имеют место два механизма взаимодействия волокон: когезионный и адгезионный. Близкое расположение волокон повышает способность волокон к пропитке связующим на всю глубину нити за счет капиллярных эффектов. Увеличение крутки от 50 до 400 кр/м вызывает увеличение коэффициента объемной плотности с 0,48 до 0,90. Нить незаменима в случае, когда необходимо повысить герметичность изделия без использования специальных материалов. Крученая нить также широко используется для выработки различных тканей и лент, необходимых для деталей оболочечной конструкции.

Ткани и ленты. Ткани и ленты различного переплетения, включая трикотажные, широко применяются в технологиях формирования ПКМ. Ткани используют в основном при формировании объемных коробчатых изделий и труб. Ленты используются в намоточных изделиях, например, в

спирально-рядных и ППН технологиях формования труб. Ленты также используются для поперечного армирования в пултрузионных процессах.

1.1.2 Рубленные волокна

Рубленные волокна используются при формировании оболочек методом напыления со смолой. Другое применение рубленных волокон при использовании в прессматериалах для получения деталей методом горячего прессования.

1.1.3 Нетканые материалы

Нетканые материалы получают из рубленных хаотично-уложенных волокон, склеенных между собой замасливателем-связующим. Применяют для дополнительного армирования в виде тонких полотен или матов. Могут быть различной плотности и используются в основном для набора толщины в изделиях, получаемых ручной выкладкой или методом инфузии.

1.2 Полимерные матрицы

Назначение и принципы подбора полимерных матриц. Полимерные матрицы (связующие являются одной из составляющей ПКМ как конструкции. Назначение матрицы обеспечить совместную работу волокон при воздействии эксплуатационных нагрузок. Основную роль при этом играет адгезионное взаимодействие волокна со связующим.

Адгезия волокно-матрица способствует передаче напряжений от волокна к волокну, обеспечивая совместную работу волокон. При этом передача напряжений происходит не непосредственно от волокна к волокну, а посредством промежуточного слоя, роль которого выполняет аппрет или замасливатель, нанесенный на поверхность волокна.

К связующим предъявляются следующие основные требования:

- хорошая смачиваемость в жидком виде к волокнам;
- низкая вязкость жидкого связующего при большом времени жизни;
- высокая скорость отверждения;
- хорошая адгезия заполимеризованного связующего к волокнам;
- высокие физико-механические характеристики;
- высокая термостойкость;
- стойкость к климатическим и эксплуатационным факторам.

Для полимерных композитов используют связующие из смесей олигомеров. Олигомеры (смолы) являются низкомолекулярными полимерами с молекулярной массой (400-2000 г/моль). Олигомеры могут быть линейными или разветвленными с активными группами внутри молекул или концевых звеньях. Для их отверждения (полимеризации) используют отвердители, ускорители или замедлители. Для улучшения технологических свойств используют также разбавители и загустители. Они позволяют регулировать жизнестойкость связующего и регулировать процесс полимеризации (время отверждения и температуру экзотермической реакции). Для повышения эксплуатационных свойств готового изделия вводят также антипирены, термо- и светостабилизаторы и др. добавки.

Процесс полимеризации происходит за счет реакций активных групп олигомера с активными группами отвердителя (смолами другого состава). Различают связующие, отверждаемые при комнатной температуре (холодного отверждения) и связующие горячего отверждения, когда для появления реакции полимеризации (поликонденсации) необходима высокая температура (80-100) и более градусов Цельсия. Температура отверждения определяет и термостойкость отвержденного полимера при эксплуатации. Чем выше температура отверждения, тем выше температура размягчения (стеклования), определяющая температурный диапазон эксплуатации.

Одним из основных параметров, определяющих технологические свойства связующих, является вязкость, связанная с давлением формования. В таблице 1.5 приведены рациональные значения вязкости для различных технологических процессов формования.

Таблица 1.5 – Рациональные значения вязкости η и давление p для разных методов формования

Метод формования	η , Па·с	p , МПа
Контактное формование	0,05 – 0,07	0 – 0,25
Вакуумное формование	2,0 – 5,0	0,06 – 0,1
Пропитка под давлением, инфузия	До 0,5	До 0,5
Намотка жидкофазная	0,1 – 1,0	0,05 – 1,0
Намотка твердофазная	0,8 – 2,0	1,0 – 3,0
Автоклавное формование	3,0 – 5,0	1,0 – 5,0
Пултрузия	0,4 – 0,8	0,2 – 5,0
Роллтрузия	0,5 – 1,0	До 30
Термокомпрессионное формование	0,5 – 1,0	1 – 100
Прессование	8,0 – 100	0,2 – 100
Спекание	$10^7 - 10^9$	До 100

Вид связующего определяет и его физико-механические характеристики. В таблице 1.6 приведены прочностные свойства связующих использующих различные смолы.

Для достижения высокой прочности необходимо, чтобы матрица обеспечивала прочные связи волокон друг с другом. При этом разрушение должно происходить по волокнам при достижении предельных напряжений. Если разрушение происходит по матрице или по границе раздела – это значит, что материал имеет нарушение монолитности.

Таблица 1.6 – Прочностные свойства различных типов связующих

Свойство	Смолы			
	Полиэфирные	Эпоксидные	Фенольные	Кремний-органические
Прочность при растяжении, МПа	42-70	28-91	42-63	28-35
Прочность при изгибе, МПа	60-130	91-147	77-119	63-98
Прочность при сжатии, МПа	91	105-150	84-105	63-105
Ударная вязкость, кДж/м ²	19,6-39,2	19,6-98,0	24,5-39,2	24,5-58,8
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,1-4,5	2,0-4,1	2,7 -3,4	-
Относительное удлинение, %	5	2-6	1,5-2,0	-
Коэффициент Пуассона	0,35-0,42	0,4	0,35	-
Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁵ /1°С	7-10	3,1-9,0	2,0-6,5	-

Виды связующих. Из двух известных классов связующих: термоактивных и термопластичных в деталях ответственных конструкций преобладают связующие на основе термоактивных смол. К ним относятся:

- 1) фенолальдегидные связующие;
- 2) олигоэфирные связующие;
- 3) эпоксидные связующие;
- 4) кремнийорганические связующие;

- 5) имидные связующие;
- 6) смолы на основе сложных диэфиров винилкарбоновых кислот;
- 7) полибутадиеновые смолы.

Фенолальдегидные смолы. Эти смолы наиболее ранние из известных смол сразу стали использоваться для получения стеклотекстолитов, намоточных изделий и изделий, получаемых прессованием с наполнителями из рубленных стекловолокон. Из-за своих уникальных свойств, в частности, высокой термостойкости, они получили значительное распространение в качестве изолирующих деталей в электротехнике.

В настоящее время они продолжают использоваться, например, для теплозащиты спускаемых космических аппаратов. В следствие того, что при их отверждении выделяется большое количество летучих, технология получения композитов с их применением основана на использовании большого давления (прессование, автоклавное формование). Это связано с необходимостью преодоления давления летучих продуктов. Реакция сшивки молекул идет по механизму поликонденсации.

Наибольшее распространение получили фенолформальдегидные резольные смолы, модифицированные поливинилацетатами. Существуют модификации с поливинилформалем, поливинилформальэтилатом или поливинилбутиратом и др.

Применение фенолальдегидных смол. Основное применение фенолальдегидных смол – в порошковых пресс-композициях для формования деталей методом прессования. Известны такие марки на основе новолачных и резольных смол: АГ-4 марок В, С, НС, В-10; ДСВ -2, ДСВ-4; П-5-2, П-5-17, П-5-20, аминопласты на основе меламиноформальдегидных смол МФВ и др.

Олигоэфирные связующие. Связующие на основе ненасыщенных полиэфирных смол получили широкое распространение вследствие невысокой цены и хороших технологических качеств, в частности, небольшой вязкости и короткого времени полимеризации. Регулирование вязкости производится введением растворителя (стирола), который участвует в сшивке полимерных цепей.

Ненасыщенные полиэфиры представляют собой линейные продукты поликонденсации двухосновных ненасыщенных и насыщенных кислот с двухатомными спиртами различного строения. Обычно получают ненасыщенные полиэфиры с молекулярной массой 500-3000, что соответствует степени поликонденсации 15-25. Такой полиэфир обладает хорошей растворимостью в винильных мономерях, позволяющей получать концентрированные растворы с вязкостью не выше 3000-5000 сПз.

Вторым необходимым компонентом полиэфирной смолы является мономер – растворитель, который играет двойную роль. С одной стороны, он снижает вязкость смолы до уровня, необходимого для переработки, с другой стороны мономер – растворитель активно участвует в сополимеризации с полиэфиром, обеспечивая приемлемую скорость полимеризации и высокую глубину отверждения материала (сами по себе полиэфирные отверждаются очень медленно). Чаще всего для этой цели используется стирол, который хорошо растворим, очень эффективен и дешев, однако имеет недостатки – токсичность и горючесть. Существуют также малотоксичные растворители, например, нелетучий диметакрилат триэтиленгликоля ТГМ-3 для марки ПН-609-21М.

Отверждение происходит за счет превращения двойных связей в простые в результате реакции присоединения мономера. Реакция происходит с экзотермическим эффектом без выделения побочных продуктов. Связующие на основе полиэфирных смол используют несколько компонентов, в состав которых входит смола, инициатор, наполнитель и активатор.

Благодаря использованию различных компонентов при получении смол разработаны марки смол общего назначения, эластичные полиэфирные смолы, упругие полиэфирные смолы, атмосферо- и химически стойкие смолы и смолы с повышенной огнестойкостью. Используются также малоусадочные смолы и смолы бесстирольные.

В чистом виде полиэфирная смола способна к самополимеризации, и по этой причине в неё добавляют ингибитор, например, гидрохинон. При хранении её на морозе ингибитор выпадает в осадок и при внесении смолы в теплое помещение смола может затвердеть. Поэтому к хранению таких смол предъявляются особые требования.

Ненасыщенные полиэфирные смолы отверждают введением инициатора. Инициатор является источником свободных радикалов, которые инициируют цепную реакцию. В качестве инициатора используют перекиси или другие нестабильные соединения. Количество инициатора определяется способностью его преодолеть действие ингибитора. Поскольку инициаторы, как правило, разлагаются в смоле медленно, дополнительно используется активатор. Активатор является реакционноспособным соединением и при прямом взаимодействии с инициатором способен вызывать взрыв. По этой причине их добавляют порознь, убедившись, что один из компонентов уже растворился. Общая скорость реакции определяется соотношением ингибитора, инициатора и активатора.

Как и в других видах связующих для полиэфирных смол используются системы горячего и холодного отверждения. Смолы горячего отверждения начинают полимеризоваться при температуре выше

80 °С. Смолы холодного отверждения полимеризуются при комнатной температуре.

В связующих горячего отверждения используется, в частности, бензоилпероксид, а при холодном отверждении пероксид метилэтилкетона. В качестве активатора применяют нафтенат кобальта или нафтенат марганца.

Одним из участвующих в реакции компонентов является мономер, например, стирол. Возможно применение различных мономеров. Следует отметить токсичность и огнеопасность стирола, который находится в смоле в качестве мономера-растворителя. Существуют марки смол, в которых стирол заменен на нелетучий малотоксичный растворитель, однако они значительно дороже, что сводит на нет одно из основных преимуществ – низкую стоимость. Вместо стирола применяют винилтолуол, μ -дивинилбензол, 2-винилпиридин, *N*-винилкарбазол, винилацетат, метилметакрилат и др. Применение винилтолуола позволяет уменьшить выделение летучих в сравнении со стиролом. Применение триаллилцианурата позволяет повысить термостойкость смолы до 250 °С. Сочетание мономеров позволяет получать стеклопластики с улучшенными характеристиками. Так, применяя стирол с метилметакрилатом, можно получить стеклопластик с высокой атмосферо- и светостойкостью в сочетании с большей прочностью.

К недостаткам полиэфирных смол следует отнести большую степень усадки при отверждении, достигающую 4...8 %. С усадкой борются добавкой мелкодисперсных полимеров, таких как полистирол, полиэтилен и др.

Другим недостатком является горючесть. Эта проблема может быть решена путем введения в состав связующего порошковых наполнителей или химической модификацией хлорорганическими соединениями.

Применение полиэфирных смол. Основное преимущество полиэфирных смол перед другими – низкая вязкость получаемого из них связующего, а также более низкая в сравнении с другими смолами цена. По этой причине они используются в основном для получения изделий большой массы и объема. К ним относятся: корпуса лодок и кораблей, емкости для хозяйственных нужд, а также массовый спортивный инвентарь: удилища, клюшки. Применяются эти смолы и для получения различных фасонных профилей, используемых в строительстве. Используются следующие способы формования:

- вакуумное формование и ручная выкладка;
- процесс инфузии для объемного формования (впрыск смолы в предварительно вакуумированный стекломатериал);

- напыление поверхностей рубленым волокном;
- центробежное литье труб большого диаметра;
- пултрузия;
- намотка;
- штамповка из листовых препрегов.

Эпоксидные связующие. Эпоксидные смолы являются одними из лучших связующих для формирования полимерных композитов. Это связано с их хорошими технологическими и физико-механическими характеристиками. Они имеют хорошую адгезию к основным видам волокнистых наполнителей. Использование различных модификаторов позволяет получить связующие с различным сочетанием свойств, как по прочности и пластичности, так и по стойкости к различным условиям эксплуатации. При достаточной для формирования живучести при полимеризации они не выделяют воду и побочные газы, имеют малую усадку при отверждении.

Эпоксидные смолы представляют собой вещества, содержащие в молекуле трехчленные гетероциклы с одним атомом кислорода, которые, обладая высокой реакционной активностью, способны вступать во взаимодействие со многими органическими соединениями. Превращение из жидкого (или термопластичного) состояния в твердое, с формированием трехмерной сшитой структуры, без образования побочных продуктов, происходит при добавлении химически активного соединения-отвердителя.

Наиболее широкое распространение получили эпоксидные диановые (ЭД) смолы, синтезируемые на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, которые составляют основную часть рынка эпоксидных соединений. Диановая смола представляет собой простой полиэфир с концевыми эпоксидными и вторичными гидроксильными группами. С увеличением степени поликонденсации эпоксидные смолы из вязких продуктов превращаются в полутвердые и хрупкие материалы.

Класс эпоксидных соединений весьма широк, в промышленности находят применение следующие группы смол:

- на основе ди- и полифенолов (эпоксидноволачные, как правило, высоковязкие, либо твердые, обладающие высокой термостабильностью).

Эпоксидноволачные смолы получают эпоксидированием новолачных смол. Из-за высокой термостойкости используют для изделий электротехнического назначения, например, в пазовых клиньях электромашин. Требуют повышенного давления для отверждения и по этой причине нашли применения в пултрузионных процессах. Кроме этого, их

используют в препрегах. В России выпускают новолачные смолы марок УП-643 и ЭН-6.

Алифатические смолы и моноглицидные соединения – низковязкие продукты, хорошо совмещающиеся с большинством эпоксидных смол, снижают вязкость композиций и пластифицируют.

Циклоалифатические эпоксидные смолы получают эпоксидированием ряда непредельных соединений представляют собой глицидиловые эфиры алифатических и ароматических полиолов и из-за низкой вязкости используются в качестве активных разбавителей диановых смол. Алифатические эпоксидные смолы, мало снижая прочность, улучшают пропитку волокон и тем самым повышают качество структурной монолитности. В России из алифатических смол известны марки ДЭГ-1 и ТЭГ.

Другие специальные эпоксидные смолы:

- аминоэпоксидные (невязкие продукты с высоким содержанием эпоксидных групп, в смеси с другими смолами улучшают теплостойкость, механические и адгезионные свойства);
- ациклические (позволяют получать жесткие полимеры с достаточно высокой теплостойкостью);
- олигоуретанэпоксиды (применяются для изготовления эпоксидных резин, имеют высокую стоимость);
- галогенсодержащие (содержат в цепи атомы галогенов, используются для создания негорючих и самозатухающих полимерных композиций).

Наиболее массовыми в использовании в России являются диановые эпоксидные смолы марки ЭД: ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22 и др. Используемые в полимерных композициях низкомолекулярные диановые смолы марки ЭД-20, ЭД-22 и их зарубежные аналоги представлены в таблице 1.7.

К достоинству эпоксидных смол можно отнести возможность их отверждения различными классами отвердителей: аминами, ангидридами кислот, амидами и др.

Различные сочетания пары смола-отвердитель позволяет в широком диапазоне регулировать технологические (вязкость, время жизни) и эксплуатационные свойства отверждённого связующего в готовом ПКМ.

Таблица 1.7 – Марки диановых смол, применяемых при формовании изделий из ПКМ

Изготовитель	Страна	Марка ЭС	Показатели качества	
			Эпокси-эквивалентная масса	Вязкость, Па·с
ФГУП «Завод им. Свердлова», Котовский ЛКЗ, ХК «Пигмент», «Колтек Интернешнл», Группа «Нитол»	РФ	ЭД-22, ЭД-20 (ГОСТ 10587-84)	175-195 195-216	7-12 12-18
«Dow Chemical» «Hexion»	США	DER 331 DER 330 Epicot 828 Epicot 827	182-192 176-185 185-190 178-184	11-14 7-10 12-14 8-10
«Leuna Harze»	Германия	Epilox 19-02 Epilox 19-03	185-190 178-184	14-18 10-14
«Nan Ya»	Тайвань	NPEL 128 NPEL 127	205-225 184-190	19-24 12-15
«KUKDO Chemical»	Корея	YD 128 YD 127	184-190 180-190	12-14 8-11
	Чехия	CHS Ероху 525; CHS Ероху 520 CHS Ероху 411; CHS Ероху 301		Аналог ЭД-22 Аналог ЭД-20

Связующее на эпоксидных смолах – это многокомпонентный состав, включающий, помимо эпоксидной смолы, ещё отвердитель, ускоритель, разбавители, наполнители и др. добавки для повышения технологических и эксплуатационных свойств.

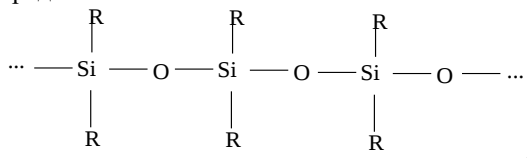
В таблице 1.8 приведены технические характеристики некоторых используемых при формовании стеклопластиков эпоксидных смол.

Таблица 1.8 – Технические характеристики эпоксидных смол

Показатель	Диановые смолы			Термостойкие смолы		Активные разбавители	
	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16	УП-610	УП-643	ДЭГ-1	ТЭГ-1
Массовая доля эпоксидных групп, %	22,1-23,6	20,0-22,5	16,0-18,0	33,0	22,0	24	20
Динамическая вязкость, Па·с, при температуре, °С							
20	7...12	12...18		1	≤90	0,1	0,15
25			3...20	0,4			
40							
50							

Кремнийорганические связующие. Кремнийорганические связующие применяют при производстве ПКМ благодаря их повышенным диэлектрическим свойствам, стойкостью к термоокислению, а также химической стойкостью к слабым кислотам и щелочам. Кремнийорганические полимеры наряду с органическими радикалами содержат атомы кремния.

Полимерные цепи органосилоксанов содержат чередующиеся атомы кремния и кислорода с присоединенными к атомам кремния органическими радикалами:

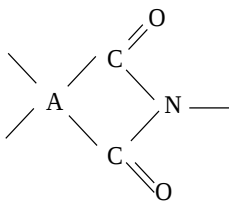


где R – алкил- или арилгруппа.

Полиорганосилоксаны обладают высокой термостойкостью (до 400-500 °С).

Полиорганосилоксаны получают методом гидролитической поликонденсации алкил(арил)хлорсиланов и алкил(арил)этоксисиланов, который основан на гидролизе этих соединений до органосиланолов с последующей конденсацией органосиланов.

Имидные связующие. Имидные связующие используют полиимиды- полимеры с циклическими имидными группами



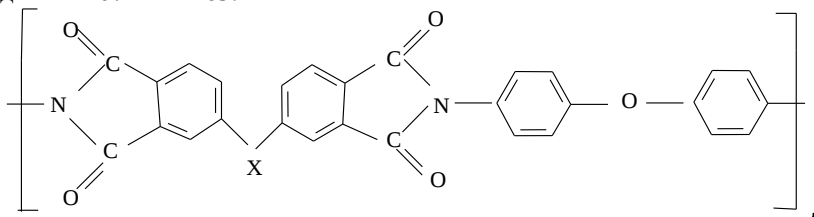
где А – четырехвалентный органический радикал.

Из-за различия химического строения радикалов полиимиды подразделяются на ароматические, алифатические и алициклические. Полимерные цепи могут быть как линейными, так и трехмерными.

Применение полиимидов. Полиимиды применяют в авиационной и космической технике, в электротехнике для высокотемпературной электроизоляции электродвигателей, в общем машиностроении. Интерес к применению связан с их способностью сохранять физико-механические свойства в широком диапазоне температур (от минус 270°С до плюс 300°С). Они обладают высокой радиационной и химической стойкостью. Применяют полиимиды в виде лаков, пленок и как связующие волокнистых композитов

Существуют полиимиды конденсационного и полимеризационного типа. Широкое распространение получили ароматические полиимиды конденсационного типа. Их получают реакциями ароматических диаминов с тетракарбонowymi ароматическими кислотами, а также с их диангидридами или симметричными диалкиловыми эфирами.

По химическому строению и свойствам, способностью к размягчению и плавлению линейные ароматические полиимиды делятся на четыре группы, из которых лишь одна используется в качестве матрицы для композиционных материалов. В России известны марки полиимидов ПМ-67 и ПМ-69:



где X=O (ПМ-67); или X= -CO- (ПМ-69).

Из-за особенностей полиимидов, в частности, связанной с высокой температурой плавления и газовой выделением, в полимерных композитах для формования используют в основном либо прессование под большим

давлением, либо способы получения препрегов из растворов для последующего «сухого» формования. Для пропитки волокнистой основы используют растворы смеси диалкилового эфира тетракарбоновой кислоты с ароматическим диамином в высокополярном апротонном растворителе (в частности, в N- метилпирролидоне) или его смеси со спиртом (этанолом).

В США используют термопластичный полиимид *NR-150*, который используют для переработки выше температуры размягчения (270-370 °С).

Конденсационные полиимиды при формовании выделяют воду и спирт, и, по этой причине ПКМ из них содержат большое количество пор, существенно снижающих физико-механические характеристики.

Существенно лучшие характеристики имеют полиимиды полимеризационного типа. В США это полиимиды марок *PMR-15* и *LARC-160*. В России известна система АПИ-Э. В этих полимерах образование имида из мономеров и его полимеризация происходит на поверхности наполнителя. Вместо высококипящих токсичных растворителей применяют низкокипящие алифатические спирты (этиловый, метиловый и др.).

При формовании ПКМ наполнитель пропитывают смесью мономеров в спирте, после чего материал препрега сушат, ступенчато повышая температуру до 320-350 °С. Отверждение осуществляют в разогретых формах под давлением либо в автоклавах. Время отверждения при температуре 315 °С составляет 1...2 часа с последующей выдержкой на воздухе при 315 °С в течение 4...16 ч. Наиболее известное применение полиимиды получили при формовании ответственных деталей из углепластиков и органопластиков, работающих в условиях повышенных эксплуатационных температур.

Отвердители эпоксидных смол. Вследствие высокой активности функциональных групп эпоксидных смол в качестве отвердителей можно использовать большое количество различных классов органических соединений.

Ассортимент отвердителей, представленный на рынке, позволяет варьировать в широких пределах технологические свойства (вязкость, жизнеспособность, время отверждения, пропитывающую способность) эпоксидных связующих, а также осуществлять целенаправленное регулирование прочностных, диэлектрических, теплофизических и других показателей полимерных композитов на основе эпоксидных смол.

Для намоточных пластиков в основном применяются следующие типы отвердителей:

- аминные: низкоактивные и ароматические (Этал, Диамет Х (Куамин), 4,4-диаминодифенилметан (Тонокс);

- металлоорганические: триэтаноламинтитанат – ТЭАТ-1;

- ангидридные: изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА), метилгексагидрофталевый ангидрид (МГТФА), метилэндиковый ангидрид (МЭА-610), хлорэндиковый ангидрид (ХЭТ-ангидрид) и др.

При изготовлении намоточных композитов одним из важных технологических параметров, определяющих массово-геометрические и эксплуатационные характеристики изделий, является вязкость связующего. В процессе намотки необходимо, чтобы вязкость находилась в интервале, обеспечивающем качество пропитки армирующего материала и требуемое содержание связующего в формуемой ленте.

До настоящего времени не существует единой общепринятой методики выбора оптимальных условий переработки, однако накопленный опыт и анализ литературных данных позволяет утверждать, что при вязкости связующего более чем 1,5-2 Па·с ухудшаются условия пропитки, а, соответственно, и качество композита. Величина вязкости зависит от температуры и времени переработки. Поэтому наиболее важными технологическими требованиями, предъявляемыми к связующему, является низкая вязкость и способность сохранять ее на приемлемом уровне в течение длительного (несколько часов) процесса намотки, а также быстро желатинизироваться (терять текучесть) при нагреве. При этом применение разного рода нерекционноспособных (инертных) растворителей в рецептуре связующего крайне нежелательно, поскольку в процессе намотки они практически не удаляются и негативно влияют на свойства отвержденного композита.

Для отверждения эпоксидных смол применяются алифатические и ароматические амины, ангидриды карбоновых кислот, кислоты Льюиса, смолы (фенолформальдегидные резольные, аминокформальдегидные и др.). В качестве катализаторов отверждения используются третичные амины, фенольные основания Манниха и их соли, имидазолы, а также различные кислоты Льюиса.

Все отвердители обычно делят на: отвердители «сшивающего действия» и отвердители-катализаторы процесса отверждения.

К сшивающим отвердителям относятся соединения, вступающие в реакцию полимеризации с функциональными группами эпоксидных смол. К ним относятся алифатические и ароматические амины, ангидриды кислот, амидные, изоцианатные и др. соединения.

Катализаторы процесса отверждения ускоряют реакцию сополимеризации. К ним относятся третичные амины, кислоты Льюиса и др. Катализаторы вызывают сшивку эпоксидных групп, образуя сетчатую пространственную структуру.

Стехиометрическое соотношение функциональных групп сшивающих отвердителей рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{\mathcal{E} \cdot M_{om}}{N \cdot M_{\text{эз}}},$$

где $\mathcal{E}$ – содержание эпоксидных групп в смоле, % (масс); $M_{от}$ – молекулярная масса отвердителя; N – число функциональных групп в молекуле отвердителя, эквивалентных эпоксидным группам; $M_{\text{эз}}=43$ – молекулярная масса эпоксидной группы.

Поскольку избытком или недостатком отвердителя можно регулировать технологические и эксплуатационные свойства заполимеризованной смолы, стехиометрическое соотношение может отклоняться от оптимального в ту или иную сторону от $X = 1$.

Ангидридные отвердители. Ангидриды – отвердители горячего отверждения. От строения ангидрида зависят его реакционная способность и структура получаемого эпоксиполимера, и соответственно, механические свойства, термостабильность, теплостойкость.

Индивидуальные ангидриды – это, как правило, кристаллические соединения с невысокой температурой плавления, некоторые из них достаточно токсичны. В расплавленном состоянии хорошо совмещаются с эпоксидными смолами, при этом сильно понижают вязкость композиций. Однако индивидуальные ангидриды чаще используют для изготовления жидких отвердителей. Преимущества жидких ангидридных отвердителей очевидны: они сохраняют физико-химические, технологические показатели и отверждающую способность и в смеси со смолами дают низковязкие агрегативно-устойчивые композиции.

Жидкие ангидриды получают каталитической изомеризацией тетрагидрофталевого ангидрида. Наибольший интерес представляют изомеры тетрагидрофталевого, метилтетрагидрофталевого ангидрида, их смеси, метилгексагидрофталевого, метилэндикового и др. ангидриды.

Чаще всего ангидридные отвердители применяются совместно с ускорителями, оказывающими влияние не только на технологические свойства, но и на эксплуатационные характеристики.

Ангидриды кислот в нормальных условиях слабо реагируют с эпоксидными смолами. При повышении температуры скорость реакции увеличивается. Для быстроты реакции необходимо раскрытие ангидрид-

ного цикла, которое можно осуществить при помощи третичных аминов, фенолов или воды. Добавка аминных катализаторов отверждения составляет 0,5-3 %.

Аминные отвердители. Наиболее широкое применение в производстве эпоксидных ПКМ – 85 % всех используемых в мире отвердителей ЭС, получили аминные отвердители. В процессах «холодного» отверждения используются алифатические амины, а в процессах «горячего» отверждения – ароматические амины. Третичные амины используются в качестве катализаторов отверждения. К третичным аминам относятся 2,4,6-трис (диметиламинометил)фенола, триэтаноламин, метилдиэтаноламин и др.

Для систем горячего отверждения используются ароматические амины с температурой отверждения связующего от 80 до 250 °С. Из отечественных марок аминных отвердителей известны марки УП-0638, Бензам АБА, Бензамин, Этал, Полиам и др.. Неудобством применения некоторых аминных отвердителей является их высокая вязкость, что требует их разогрева перед добавлением в связующее, а часто и добавления разбавителей типа ДЭГ-1. Из других недостатков следует отметить резкий неприятный запах.

Таким образом, исходя из всестороннего анализа рассмотренных эпоксидных систем, применяемых для мокрой намотки армированных композитов, как то: технологичность, экологичность, комплекс свойств отвержденных продуктов, а также принимая во внимание стоимость компонентов связующего, наиболее предпочтительным, по нашему мнению, является эпоксиангидридное связующее.

Контрольные вопросы по главе 1

1. Из чего состоит полимерный композит?
2. Дайте определение текстуре и структуре ПКМ.
3. Что такое изотропный и анизотропный материал?
4. Расскажите о видах армирующих волокон.
5. Что такое полимерная матрица и ее роль в структуре ПКМ?
6. Что такое термореактивное связующее и каким образом оно связывает волокно в единый монолитный материал?
7. Что такое полимеризация?
8. Какие виды термореактивных смол Вам известны?
9. Какие виды органических и неорганических волокон используют в ПКМ?
10. Какие виды отвердителей эпоксидных смол Вам известны?

ГЛАВА 2 ФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

2.1 Формование оболочечных изделий

2.1.1 Ручная выкладка

Ручная выкладка один из самых распространенных способов контактного формования коробчатых и объемных деталей сложных конфигураций. Используется для получения корпусов лодок, макетов автомобилей, различных емкостей, защитных кожухов, технологической оснастки для формования и т.п. Не требует сложного оборудования, но для получения качественного изделия требуется высокая квалификация формовщика. Способы ручной выкладки незаменимы при единичном или мелкосерийном производстве оригинальных изделий. Для формования используются обычно смолы холодного отверждения: полиэфирные или эпоксидные. На рисунке 2.1 показан вариант ручной выкладки на матрице.

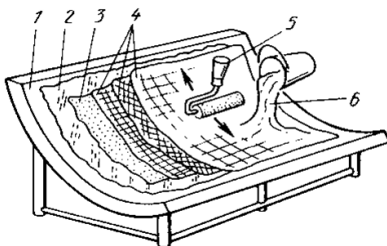


Рисунок 2.1 – Ручная выкладка: 1 – форма; 2 – разделительная пленка (антиадгезив); 3 – наружный декоративный смоляной слой (гелькоат); 4 – армирующие слои (ткань, нетканые маты и т.п.); 5 – валик для прикатки армирующих слоев; 6 – смола с отверждающим агентом

Технологическая оснастка. Технологическая оснастка при ручном формовании связана с серийностью изделия. При мелкосерийном производстве (десятки, сотни изделий) выгодно изготовление постоянной оснастки, что позволяет окупить ее производство. С этой целью изготавливают модель изделия из дерева, фанеры, пенопласта. Твердость и жесткость поверхности обеспечивают путем укладки необходимого количества слоев стеклоткани пропитанной смолой (полиэфирной, эпоксидной). Для получения качественной поверхности её шпаклюют, полируют, покрывают лаком. Поверхность модели повторяет поверхность готового изделия со всеми особенностями покрытия (имитация

кожи и т.п.). С модели далее снимают формующую матрицу. На рисунке 2.2 показана мастер-модель лодки.

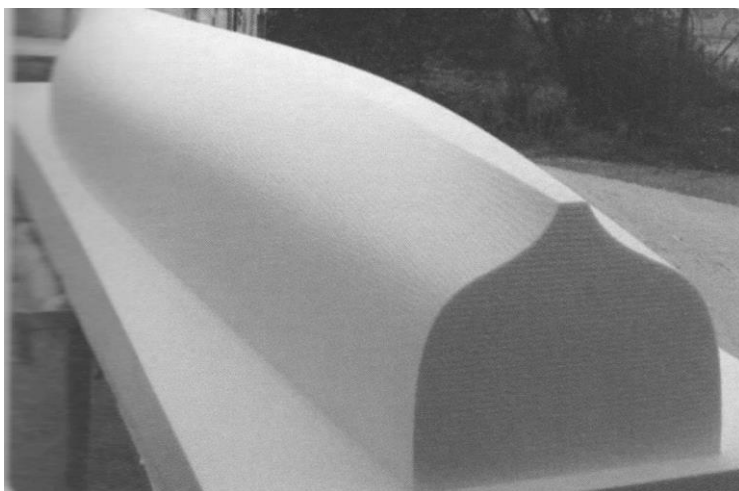


Рисунок 2.2 – Мастер-модель лодки предназначенная для снятия с нее матрицы

В случае единичного изделия делается одноразовая оснастка из дешевых материалов (фанеры, гипса, пенопласта). Это целесообразно, если размер изделия, например, корпус яхты очень большой. В этом случае размер модели увязывается с толщиной оболочки, которая будет наращиваться на модель. После формования оснастка удаляется, часто с разрушением отдельных ее частей. Наружная поверхность дорабатывается шпаклевкой, шлифовкой, полировкой с последующей окраской.

Технология формования при ручной выкладке. Технология формования состоит из следующих операций.

1) Нанесение антиадгезива на формующую оснастку. В качестве антиадгезива в зависимости от марки смолы и наличия в ней растворителей могут быть использованы различные воски, кремнийорганические смазки, раствор мыла, поливиниловый спирт, разделительные пленки из инертного к смоле материала (полиэтилен и т.п.). Кремнийорганические смазки нежелательно использовать, если декоративный смоляной слой в дальнейшем окрашивается, т.к. полное удаление такой смазки представляет большую проблему. Использование восков предпочтительно, т.к. поверхность оснастки можно дополнительно отполировать, исправив мелкие дефекты.

2) Нанесение наружного смоляного слоя (гелькоута). Гелькоут образует наружный декоративный слой. В случае использования в смоле пигментов можно подобрать любой желательный цвет, исключив последующую окраску. Для придания прочности этому слою можно использовать специальные марки смол с повышенными физико-механическими характеристиками.

3) Формование. Формование заключается в последовательном нанесении на отвержденный («до отлипа») слой гелькоута различных армирующих слоёв: от тонкой ткани, армирующей гелькоут, до слоев из ровинговой ткани и слоев мата из нетканых рубленых волокон для набора толщины. Каждый слой смачивается связующим и прикатывается с целью уплотнения и удаления пузырей воздуха.

Ручная выкладка не позволяет получить материал с высокой прочностью из-за излишков смолы. Коэффициент армирования получается невысоким. От этого недостатка можно избавиться при использовании технологии «вакуумного мешка» или автоклавной технологии.

4) Извлечение изделия из формы. После полимеризации и отверждения материала готовая деталь извлекается из формы при помощи клиньев и (или) подачи воздуха в специальные отверстия формы.

5) Обрезка. Готовая деталь имеет по краям облой, который удаляется обрезкой на станке или вручную.

6) Финишные операции. Финишные операции состоят из заделки дефектов поверхности, приклейке дополнительных деталей, например, узлов крепления, шлифовки, полировки и окраски.

2.1.2 Технология формования оболочек напылением

Данная технология похожа на технологию окраски пульверизатором. В специальное распылительное устройство подается непрерывно ровинг, который рубится на отдельные куски специальным ножом. Волокна вместе с распыляемым связующим подаются на поверхность формы. Используются связующие низкой вязкости, в основном – полиэфирная смола. Для полиэфирной смолы используют головку с двумя форсунками: по одной подается смола с катализатором, по второй смола с ускорителем. После их смешения на форме начинается процесс полимеризации. Используют как форсунки с воздушным распылением, так и форсунки безвоздушного типа. На рисунке 2.3 показана схема формования напылением.

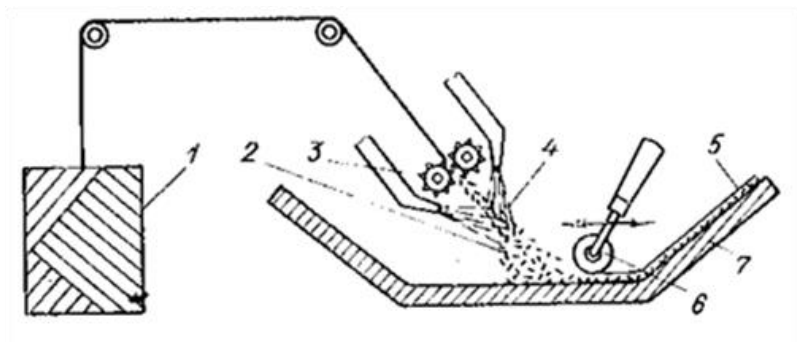


Рисунок 2.3 – Схема формирования рубленными волокнами с распылением связующего:

1 – ровинг; 2 – смола с катализатором; 3 – рубильное устройство; 4 – смола с ускорителем; 5 – уплотненный слой; 6 – валик; 7 – форма

Для работы по этой технологии различными фирмами изготавливается передвижное и стационарное роботизированное оборудование. Установки содержат баки с компонентами связующего, датчики расхода, растворители для промывки магистралей, головку с форсунками и рубильным устройством. На рисунке 2.4 показана такая установка. На рисунке 2.5 показан процесс формирования.

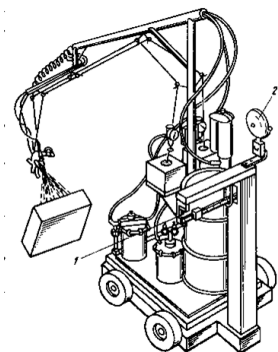


Рисунок 2.4 – Установка для напыления связующим с волокнами ровинга



Рисунок 2.5 – Напыление детали связующим с рубленными волокнами ровинга

Технология напыления используется для получения оболочек большого размера (корпуса лодок, емкостей и др.). Также способ используется для усиления конструкции, в частности, при изготовлении акриловых ванн: таким образом армируется тыловая сторона ванны.

Прочностные характеристики таких изделий невысокие из-за слабого армирования. Но способ обладает высокой производительностью при невысоких затратах. Предварительное нанесение цветного гелькоута позволяет получать изделия с поверхностью не требующей окраски.

2.1.3 Вакуумное формование

Недостатком ручной выкладки является низкая плотность получаемого материала с наличием большого количества воздушных пустот и пор. Это связано с низким удельным давлением при прикатке роликом. Этих недостатков можно избежать, прикладывая дополнительное давление. Самым известным универсальным способом является метод «вакуумного мешка» или вакуумной мембраны (рисунок 2.6). Способ основан на приложении атмосферного давления ($P \approx 1$ атм (0,1 МПа) получаемого путем откачки воздуха из-под вакуумного мешка (вакуумной мембраны). Применение мембраны выгодно при наличии жестких пресс-форм.

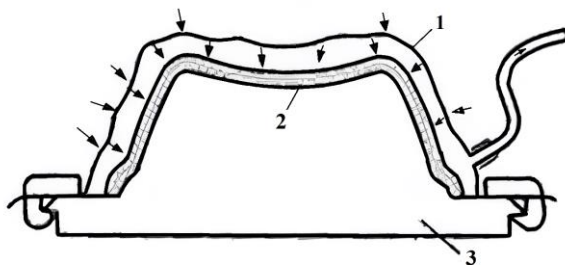


Рисунок 2.6 – Схема формования детали с использованием вакуумной мембраны: 1 – резиновая мембрана; 2 – укладываемая заготовка из пропитанных связующим армирующих материалов; 3 – пресс-форма

Применение вакуумных мешков выгодно при формовании изделий сложной конфигурации при нежесткой форме. В этом случае усилия от давления воздуха при создании вакуума в мешке уравниваются при воздействии на обе стороны формы-матрицы. Порядок укладки слоев и вспомогательных материалов показан на рисунке 2.7.

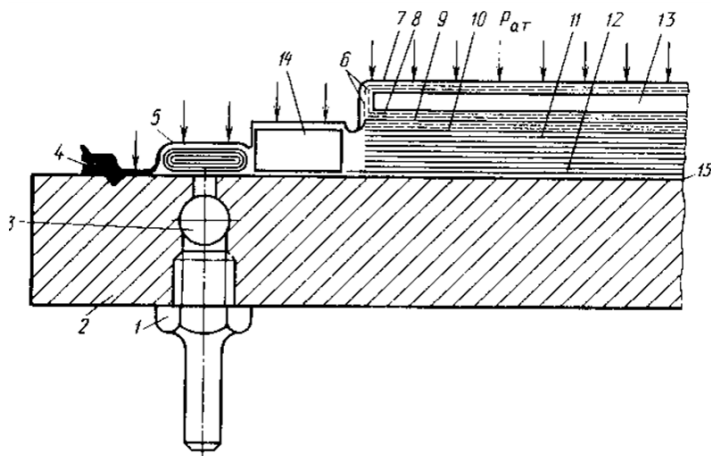


Рисунок 2.7 – Формование с эластичной мембраной:

- 1 – штуцер подвода вакуума; 2 – форма; 3 – коллектор для отсоса воздуха; 4 – уплотнение диафрагмы; 5 – боковое выпускное отверстие (вакуум-провод; 6 – слой с вентиляционными отверстиями); 7 – диафрагма; 8 – перфорированные слои; 9 – впитывающие слои; 10 – разделительная ткань; 11 – слоистый пластик; 12 – внешний слой; 13 – промежуточная плита (цулага); 14 – эластичная перегородка; 15 – выбрасываемый слой

Порядок укладки слоев. На форму наносят слой антиадгезива. Укладывают выбрасываемый слой фильтроткани 15. Выкладывают набор армирующих слоев 11,12 из пропитанных связующим ткани, матов и т.п. укладывают разделительную перфорированную пленку 10. Выкладывают впитывающие слои для сбора излишков связующего. Укладывают перфорированные слои 8. Устанавливают цулагу, назначение которой выравнивание поверхности. Выкладывают слой с вентиляционными отверстиями (нетканая ткань) 6. Укладывают ленту вакуум-провода 5 и эластичную перегородку. Укладывают эластичную резиновую мембрану 7 или пленку, закрепляемую по контуру герметиком, липкой лентой или зажимами.

В зависимости от требований к качеству детали, некоторые элементы, показанные на рисунке 2.7, можно не использовать. Так, вместо впитывающей ткани можно использовать один сухой армирующий слой, который остается на детали после формования. В этом случае недопропитанные места этого слоя покрывают связующим после поли-

меризации детали. Полимеризацию проводят либо в помещении (холодное отверждение), либо в печи. Возможна полимеризация за счет нагрева формы (электричеством, паром и др.), а также нагрева цулаги.

2.1.4 Автоклавное формование

Автоклавное формование отличается от вакуумного тем, что давление прессования может быть более высоким (до 1...5 МПа). Это обеспечивается тем, что помимо применения вакуума, необходимого для удаления воздуха и отсоса излишков связующего, используется внешнее давление, прижимающее мембрану к изделию. На рисунке 2.8 показан принцип автоклавного формования.

Способ применим для связующих поликонденсационной полимеризации (фенолальдегидные, полиимидные, термостойкие эпоксидные смолы). При отверждении этих смол выделяются побочные продукты (вода, газы), которые вызывают пористость ПКМ. Давление с применением вакуума способствует их удалению.

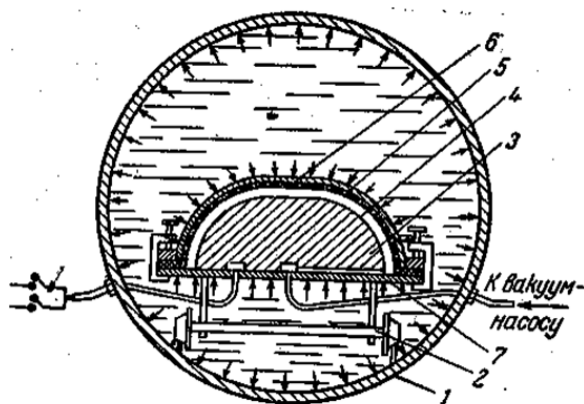


Рисунок 2.8 – Способ формования оболочек в автоклаве:

- 1 – автоклав; 2 – тележка; 3 – прессформа; 4 – пакет стеклоткани;
- 5 – цулага с электрообогревом; 6 – гибкая мембрана;
- 7 – плита основания

В качестве рабочей среды нагружения применяют либо жидкость (вода, глицерин), либо при небольших давлениях воздух. Выбор рабочей среды связан как с конструктивными возможностями автоклава, так и

способом полимеризации. При горячем отверждении фенолальдегидных и полиимидных смол применяют высокотемпературные теплоносители, например, глицерин.

Разновидностью автоклавного формования можно считать формование эластичной мембраной в закрытых формах, как показано на рисунке 2.9.

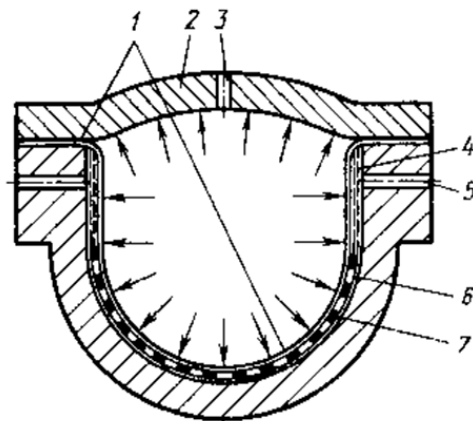


Рисунок 2.9 – Формование детали под давлением в закрытой форме:

- 1 – эластичная мембрана; 2- крышка формы;
- 3 – канал для подачи сжатого газа;
- 4 – боковое выпускное отверстие;
- 5 – канал вакуумирования или соединения с атмосферой;
- 6 – полуфабрикат детали из ПКМ;
- 7 – вертикальное выпускное отверстие

2.1.5 Способ формования путем насыщения связующего в армирующий материал (инфузия)

Этот метод известен со середины XXв., например, для закрытых прессформ способ был предложен в СССР В.П. Фроловым. На рисунке 2.10 показана схема формования таким способа. На рисунке 2.11 показана демонстрация способа.

На внутреннюю форму укладывается пакет заготовок из армирующей ткани. Форма закрывается, подается вакуум и впрыскивается связующее до полной пропитки армирующих волокон. После заполнения форма отправляется на полимеризацию детали.

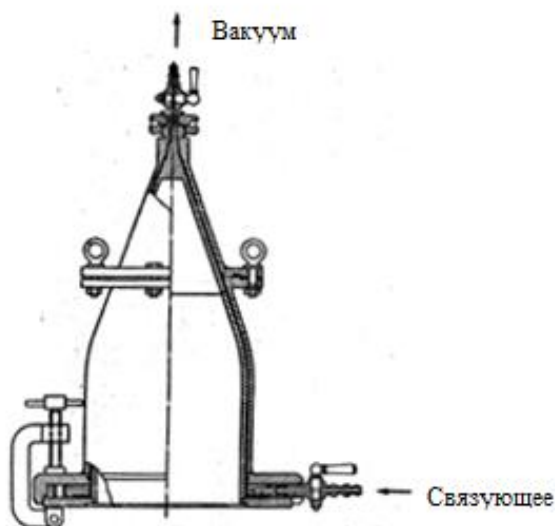


Рисунок 2.10 – Формование изделия насасыванием связующего в закрытой форме



Рисунок 2.11 – Демонстрация способа инфузии

В конце XX в. способ получил широкое распространение для формования крупных оболочек (оболочек корпусов лодок, кораблей и др.). В этом случае он похож на вакуумное формование с гибкой мембраной. В качестве мембраны используется полимерная пленка, закрепленная

герметично по краям формы. Для создания вакуума и равномерной подачи связующего, по всей поверхности формы расположена система вакуумных и подающих смолу трубок. Применяют связующие малой вязкости холодного отверждения, такие как полиэфирная смола. Смола подается в форму при помощи вакуума и после полного заполнения волокнистого материала смолой подача смолы прекращается. Выпускается оборудование для автоматического дозирования и управления впрыском связующего (рисунок 2.12). Метод получил за рубежом название способа вакуумной инфузии.



Рисунок 2.12 – Устройство управления впрыском связующего

2.1.6 Прессование волокнистых композитов.

Прессование наиболее ранний из всех способов получения полимерных композитов. Используется как для получения листовых материалов, так и для формования сложных деталей конструкционного назначения. Большие давления при прессовании позволяют использовать смолы поликонденсационного типа. Начало активного распространения прессованных композитов получило в электротехнике, где проблема замены фарфоровых деталей для изоляции на более дешевые и менее хрупкие всегда была актуальной задачей. Появление фенольных смол совместно с наполнителями из стеклянных порошков и волокон позволило быстро решить эту проблему.

Технология основана на силовом смыкании подготовленной смеси термореактивной (термопластичной) смолы и волокнистого (порошкового) наполнителя с высокой степенью армирования. Для листов используются плиты пресса, а для детали – закрытая форма, состоящая из матрицы и пуансона. При этом материал подогревается путем разогрева плит или деталей формы. Используется как паровой, так и электрический способ подогрева. На рисунке 2.13 показана схема прямого прессования объёмных деталей.

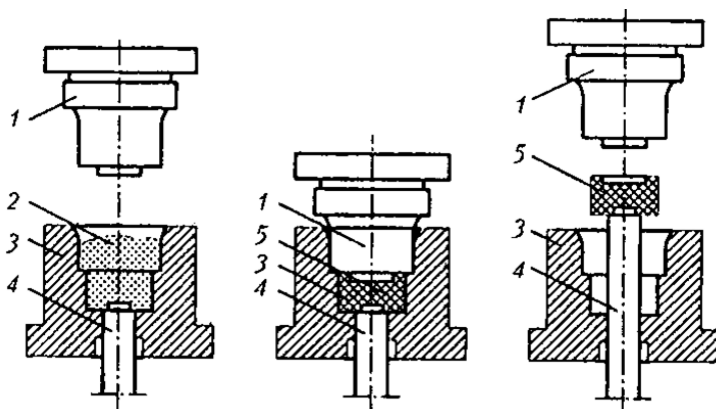


Рисунок 2.13 – Схема прямого прессования детали из ПКМ:
1 – пуансон; 2 – пресс-материал; 3 – матрица; 4 – толкатель;
5 – готовое изделие

Пресс-материал и полуфабрикаты для компрессионного прессования. Для прессования используют различное сырье в виде порошков или гранул различной зернистости от 3 до 5 мм. Используются также различные волокниты из рубленных волокон. Волокниты бывают крупно-комковатые, трудно-измельчаемые (АГ-4В) и склонные к слеживанию. Полуфабрикаты готовят к прессованию, предварительно просушив до необходимой влажности и при необходимости измельчив.

Поскольку пресс-материалы и волокниты представляют собой наполнитель с частично отвержденным связующим (препреги с дисперсным наполнителем), подготовку их ведут при температурах, не допускающих их отверждения. В противном случае вязкость при прессовании возрастает.

Для удобства дозирования гранулы и порошки часто таблетуют при помощи холодного прессования. В этом случае таблетка должна

быть близка по массе готового изделия. Таблетирование таблеток от 10 до 200 мм осуществляют на специальных гидравлических или механических роторных таблеточных машинах.

Дозировка осуществляется либо по объему, массе или штучно (при таблетировании).

Для улучшения прессования полуфабрикаты предварительно подогревают до температуры 90 -110 °С

Для этой цели используют шкафы с циркуляцией воздуха, термостаты, инфракрасные нагреватели и высокочастотный нагрев.

Прессование. Задача прессования- расплавить материал-полуфабрикат в нагретой форме, заполнить им весь объем формы и выдержать при температуре до полного отверждения.

Поскольку в основном для прессования используются полимеры поликонденсационного типа на основе фенолформальдегидных и резольных смол, процесс поликонденсации протекает с выделением паров воды и непрореагировавших мономеров. Для исключения образования пор используют подпрессовки. Это кратковременное смыкание- размыкание формы. Температура прессования 160-180 °С. Охлаждение как правило осуществляют после выемки детали из формы.

Для снятия температурных напряжений и завершения процессов сшивки полимера крупногабаритные детали дополнительно подвергают термообработке (нормализации) при температурах 120-150 °С в течение 2-4 часов.

2.1.7 Центробежное формование труб

Центробежное формование труб известно с 50-х г.г. XX в. Для формования используется центробежный принцип уплотнения полуфабриката на внутренней поверхности трубчатой матрицы-оправки.

В основном известно два способа нанесения волокнистого материала на оправку:

1) способ нанесения рубленого волокна со смолой с использованием оборудования, аналогичного приведенному в разделе п.2.1.2. Возможно горизонтальное и вертикальное расположение оси оправки. Скорость вращения формы с вертикальной осью вращения по первому способу 280-1000 об/мин. Уплотнение в этом случае с последующим отверждением осуществляется при помощи резинового вакуумного чехла аналогично применяемому в способе п. 2.1.3;

2) способ предварительной укладки тканого волокнистого материала, приведенного на рисунке 2.14.

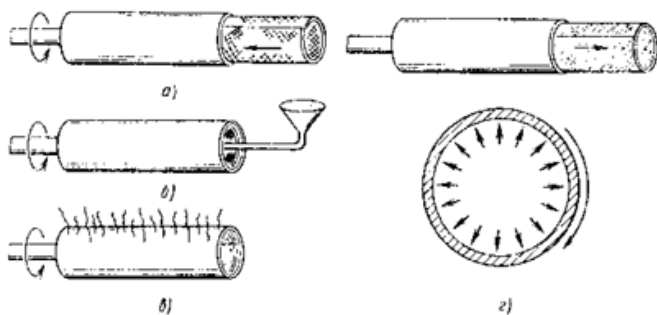


Рисунок 2.14 – Схема центробежного формования труб с применением листовых (тканых и нетканых) волокнистых материалов:

- а – укладка материала на оправку; б – нанесение связующего;
в – полимеризация;
г – извлечение готового изделия методом распрессовки

2.2 Методы формования стержней непрерывными волокнами

2.2.1 Способ пултрузии

Для формообразования стержней однонаправленного армирования наиболее распространен и известен способ непрерывного получения стержней из полимерных композитов, основанный на протягивании через фильеру стекловолокнистого или т.п. материала, предварительно пропитанного в связующем. Этот способ известен как пултрузия, когда предварительно пропитанный жгут формируется и отверждается в фильере или в системе фильер. Технология обеспечивает получение стержней различной формы сечения.

Сечение стержня, полученного пултрузией, в диаметральном плане остается постоянным по форме и площади.

В настоящее время способ пултрузия – наиболее распространён для получения разнообразных профильных изделий непрерывной длины. Получают, как профили сплошные круглого, квадратного и т.п. сечений, так и полые круглого, прямоугольного с наличием перегородок, сечений. Всё большее распространение в строительстве получают профили типа швеллер, двутавр, уголок и др.

По факту применения фильеры к пултрузии можно отнести и способ, когда сформированная в фильере паковка смоченных нитей затем фиксируется кольцевой нитью и отверждается в тоннельной печи.

На рисунке 2.15 показана схема пултрузионной линии для получения стержней из стеклопластика постоянного сечения.

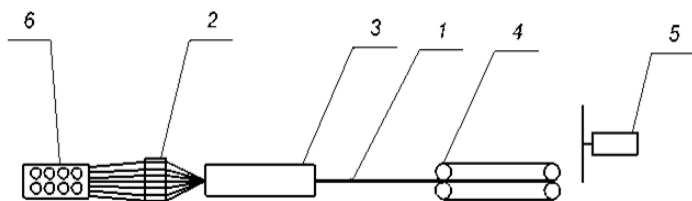


Рисунок 2.15 – Схема технологической линии пултрузии:
1 – стержень; 2 – ванна пропитки; 3 – фильера – полимеризатор;
4 – тянущее устройство; 5 – отрезное устройство; 6 – шпулярник

Формообразование стержня и его полимеризация выполняется в обогреваемой фильере поз. 3. Способом пултрузии выпускается около 40% всей номенклатуры стеклопластиковых изделий в мире. Скорость процесса ограничена временем полимеризации в фильере. Для ускорения процесса используется высокочастотный нагрев.

Вместо одной фильеры используются также фильерные системы из двух или более последовательно расположенных фильер. Межфильерное пространство в таких системах используется для ступенчатого нагрева. Последняя фильера является формующей и обеспечивает полимеризацию и получение окончательных размеров сечения. В настоящее время способ пултрузия – наиболее распространён для получения разнообразных профильных изделий непрерывной длины.

На рисунке 2.16 показана промышленная пултрузионная линия для получения изделий большого сечения.

Прочность ПКМ однонаправленного армирования, как и других, в основном зависит от плотности укладки и ориентации армирующих волокон. Это обеспечивает основное преимущество стеклопластиков – высокую удельную прочность в направлении армирования.

Плотность укладки является определяющим фактором в обеспечении прочности. Имеется оптимум плотности ПКМ (коэффициент армирования), при котором прочность максимальна. Поскольку при разных технологиях и используемых материалах он различен (70-88% по массе), без исследования технологии сложно дать рекомендации по плотности укладки волокон в однонаправленном стеклопластике.



Рисунок 2.16 – Вид промышленной пултрузионной линии для получения профилей большого сечения. На заднем плане шпулярник
На переднем плане отрезное устройство и тянущий механизм перехватывающего типа

При этом при переходе к толстостенным конструкциям наблюдается тенденция снижения сопротивления к межслойному сдвигу и поперечному отрыву. Основная причина этого – технологическая сложность уплотнения материала композита в процессе формования и пропитки волокон связующим. При объемном деформировании происходит захлопывание пузырьков воздуха, что ведет к образованию пор. Поэтому в настоящее время ведутся исследования по улучшению радиальной пропитки волокон под воздействием внешнего давления.

На рисунке 2.17 показан фильерный узел пултрузионной линии для получения трубчатых изделий.

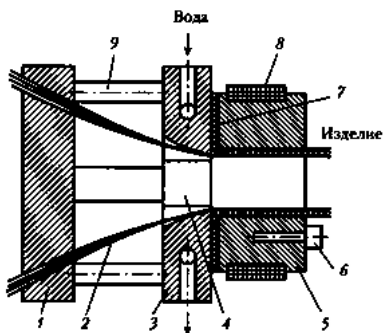


Рисунок 2.17 – Схема формующего фильерного узла установки пултрusion:
 1 – фильерная гребенка;
 2 – пропитанные жгуты волокон;
 3 – охлаждаемая плита с входной фильерой;
 4 – дорн для формирования полости изделия;
 5 – нагретая фильерная матрица;
 6 – термopар;
 7 – теплоизоляция;
 8 – нагреватели;
 9 – колонны

Подача армирующих компонентов осуществляется из шпулярников как показано на рисунке 2.18. Пропитка волокон производится при помощи обычных ванн пропитки. Распределение волокон равномерно по сечению изделия осуществляется фильерной гребенкой (см. рисунок 2.17).



Рисунок 2.18 – Внешний вид шпулярника для подачи армирующих материалов к пултрusionной линии для получения изделий большого сечения. Используются ленты и ровинги

Полимеризация изделий, получаемых методом пултрusion, имеет свои особенности. В отличие от способов полимеризации намоточных

изделий, в этом способе осуществляется контактный нагрев пропитанной волокнистой заготовки. Полимеризация осуществляется на коротком отрезке фильеры. Нагрев фильеры осуществляется обычно электрическими нагревательными элементами, что позволяет в некоторых случаях осуществлять нагрев по зонам нагрева с учетом механизма полимеризации изделия. Изделие выходит из фильеры отвержденным. Продвижение изделия по фильере осуществляется тянущим механизмом гусеничного или другого типа. На рисунке 2.19 показан принцип действия механизма протяжки перехватывающего типа возвратно-поступательного действия.

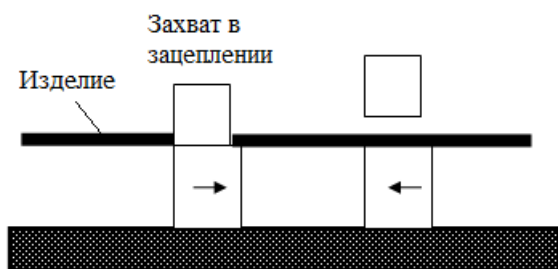


Рисунок 2.19 – Принцип действия механизма протяжки возвратно-поступательного действия

Охлаждение изделия. Для снижения повреждаемости готового изделия его после фильеры охлаждают водой или струями воздуха. Кроме непрерывных волокон для армирования поверхности изделий, испытывающих при работе изгибные поперечные нагрузки, применяют подачу в фильеру тканых лент. Кроме того, при качании вокруг оси изделия при помощи специального механизма части армирующих волокон возможно получение поперечного армирования (синусоидальное армирование).

Отрезка изделия. Отрезка изделия в размер осуществляется после тянущего устройства при помощи программного отрезного механизма.

Поскольку уплотнение полуфабриката в фильере установки пул-трузии происходит в условиях всестороннего сжатия, формообразование можно сравнить с прессованием ПКМ в форме. Повышенные давления позволяют использовать не только полиэфирные и эпоксидные смолы, отверждение которых происходит по механизму полимеризации, но и смолы поликонденсационного типа, выделяющие при реакции жид-

кие и газообразные продукты. Протяжка через фильеру позволяет избавиться от большинства захваченных при пропитке волокон пузырьков воздуха. Выделяемые при реакции поликонденсации газы под большим давлением образуют небольшие микропоры, распределенные по массе материала.

Как показывает практика, для эпоксидных стеклопластиков однонаправленные профильные изделия сложно получить с содержанием стекловолокна свыше 66 %_{об}. Для полиэфирных стеклопластиков это соотношение колеблется от 53 до 65 %_{об} или 1 ровинг 2520 текст на 1,75-2,0 мм² сечения профиля. Сложности получения большей плотности связаны с большим трением полуфабриката о стенки фильеры. Дополнительные усилия протяжки создают процессы залипания.

Для снижения трения используют полировку фильер до зеркального блеска, а также использование внутренних антиадгезивов. В качестве последних используют стеараты металлов, применение олеиновой кислоты, лаурола и др. С возникшими залипаниями борются и технологическими методами: временной остановкой протяжки на 30 с, обмоткой жгута ровинга медной проволокой или сухим ровингом. При окончании работы фильеру для исключения разборки прочищают протяжкой сухого жгута ровинга. Для снижения износа фильеры хромируют.

Имеются различные варианты исполнения технологии формования. Так, используют камеры для внутреннего впрыска связующего. Для улучшения прогрева используют керамические (из окислов металлов) фильеры, что позволяет снизить тепловые потери и использовать высокочастотный нагрев.

Повышение производительности возможно за счёт увеличения скорости протяжки, которая ограничивается длиной фильеры, скоростью пропитки арматуры и временем полимеризации. При правильно подобранной рецептуре связующего с использованием специальных катализаторов скорость протяжки возможно поднять с 0,6...0,9 м/с до 4...6 м/с.

Скорость протяжки является основным технологическим фактором, влияющим на качество. От скорости протяжки при остальных заданных параметрах зависят:

- скорость пропитки;
- скорость нагрева и охлаждения;
- качество поверхности профиля.

Достоинством метода пултрузии является получение профилей постоянного сечения различного вида: труб, швеллеров, двутавров, трапеций с хорошим качеством поверхности, практически не требующей дополнительной механической обработки. Способ не нуждается в больших затратах энергии, поскольку потери её при формовании не высоки.

Из-за высокой стоимости оснастки (фильер) способ выгоден при больших объемах выпуска однотипной продукции. На рисунке 2.20 показаны некоторые виды изделий, получаемые способом пултрузии.

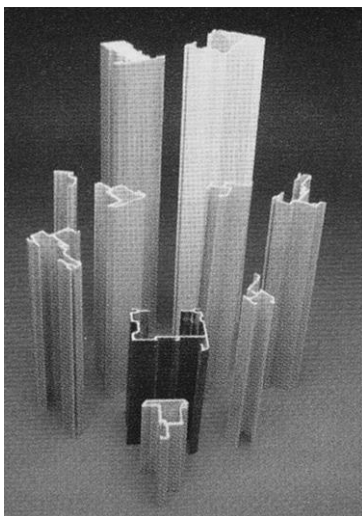


Рисунок 2.20 – Виды изделий, получаемые методом пултрузии

2.2.2 Протяжка через короткую фильеру с полимеризацией в тоннельной печи

В настоящее время это один из основных способов получения качественных стержней сплошного сечения, а также строительной композитной арматуры с периодическим профилем. Схема установки приведена на рисунке 2.21. Способ позволяет использовать дополнительное кольцевое армирование.

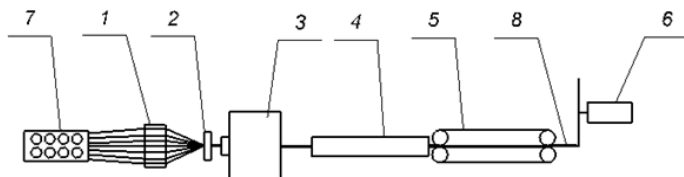


Рисунок 2.21 – Схема линии для получения круглых стержней с армирующей нитью:

- 1 – ванна пропитки; 2 – формообразующая фильера;
3 – вертлюг; 4 – тоннельная печь; 5 – тянущее устройство;
6 – устройство отрезки; 7 – шпулярик; 8 – готовый стержень.

Кольцевая гребенка не показана

Способ состоит из следующих основных операций. Ровинги со шпулярика 7 проходят через ванну пропитки 1, собираются на кольцевой гребенке, проходят через сборную фильеру, на которой удаляется избыток связующего. Далее после фильеры производится обмотка полуфабриката стержня кольцевой нитью с помощью вертлюга 3, после чего производится полимеризация стержня в тоннельной печи 4. Протяжка осуществляется тянущим устройством гусеничного типа 5, после чего готовый стержень обрезается отрезным устройством 6. Использование в качестве кольцевой нити с термоусаживаемыми свойствами позволяет дополнительно уплотнить материал стержня в процессе полимеризации. Таким образом можно получить без использования дорогих пултрузионных фильер стержни различного диаметра. На рисунке 2.22 показаны стержни, полученные по этой технологии, изготовленные на Бийском заводе стеклопластиков.



Рисунок 2.22 – Стержни из стеклопластика диаметром 10-80 мм полученные на линии по схеме рисунка 2.21. Кольцевая оплетка снята

Недостатки этого способа в больших энерго-затратах в тоннельной печи на полимеризацию превышающие энерго-затраты классической пултрузии в 8-10 раз.

Способ получил развитие в технологии радиального обжатия, о котором будет рассказано ниже.

2.2.3 Получение стержней строительной арматуры периодического профиля

Используя различные варианты линии (схема рисунка 2.21) можно получать стержни периодического профиля. В этом случае вместо кольцевой нити используется жгут, с помощью которого формируют канавки, как на рисунке 2.23 или наложенные перекрестно выступы по технологии, представленной на рисунке 2.24.



Рисунок 2.23 – Винтовая арматура из стеклопластика производства Бийского завода стеклопластиков

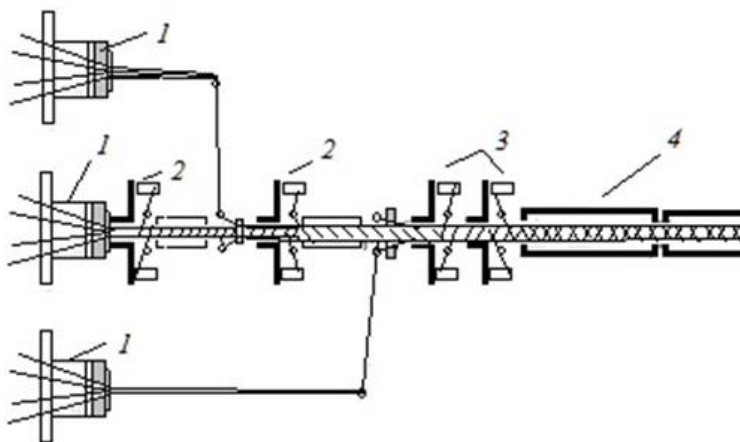


Рисунок 2.24 – Технологическая линия для создания композитной арматуры по патенту РФ № 2417889:

1 – укладчик осевой арматуры; 2 – укладчик кольцевой арматуры;
3 – укладчик жгутов, формирующих выступы; 4 – печь полимеризации

2.2.4 Способ получения стержней переменного диаметра методом радиального обжатия

В конце 90-х годов XXв. в Бийске на Заводе стеклопластиков был разработан для получения анкерных строительных стержней способ радиального обжатия. Суть способа заключалась в использовании вкладышей вставляемые в формируемый из непрерывных волокон стержень. Об-

разец такого анкерного стержня представлен на рисунке 2.25. Использование стальных вкладышей позволяет получить соединение стеклопластик-металл (рисунок 2.26).



Рисунок 2.25 – Анкерные стержни (гибкие связи) производства ООО Бийский завод стеклопластиков. Стержень из стеклопластика.
Опорные элементы – полиамид

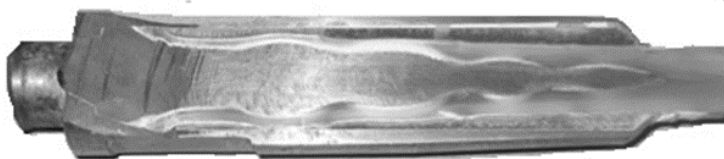


Рисунок 2.26 – Замотанное соединение стеклопластиковой насосной штанги в сборе со стальной гильзой.

Полость между гильзой и стержнем заполнена компандумом

Схема линии с устройством радиального обжатия представлена на рисунке 2.27.

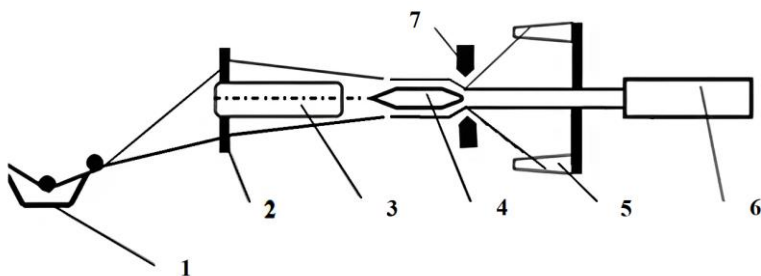


Рисунок 2.27 – Схема линии получения изделий методом радиального обжатия для стержней с анкерными утолщениями и заматываемыми узлами соединений:

1 – ванна пропитки; 2 – кольцевая раскладочная гребёнка;

- 3 – устройство подачи вкладышей; 4 – вкладыш;
 5 – вертлюг–укладчик кольцевых нитей; 6 – печь полимеризации;
 7 – устройство обжатия (утяжка)

Формование утолщений ведется укладкой специальных вкладышей в трубку, предварительно сформированную из пропитанных связующим волокнистых материалов. Фиксация формы стержня осуществляется кольцевой нитью. Для радиального обжатия пропитанного жгута в зоне фиксации кольцевой нитью используется устройство, которое получило термин «утяжка». Место воздействия утяжки на формуемый стержень показано на рисунке 2.27 поз. 7.

Центральным элементом конструкции утяжки является рабочий элемент – элемент, непосредственно контактирующий с формуемым стержнем. Функционирование утяжки обеспечивается благодаря контактному скольжению рабочих элементов по периметру формуемого стержня. Рабочие элементы конструктивно могут быть выполнены в форме стержней или пластин, прижимаемых к поверхности формуемого жгута. Возможна также петлевая схема обжатия. Контакт рабочих элементов утяжки – точечный или линейный. Усилие прижатия не должно превышать сил перерезывания волокон при контакте. Количество прилагаемых к стержню контактных рабочих элементов определяется равновесием прилагаемых сил (рисунок 2.28). Место укладки кольцевой фиксирующей нити показано на рисунке 2.29. На рисунке 2.30 показаны схемы возможного расположения рабочих элементов утяжки в случае линейного контакта. Возможно однорядное и многорядное расположение утяжек. Последний вариант позволяет обжимать жгут пропитанных волокон в глубоких впадинах без повреждения волокон.

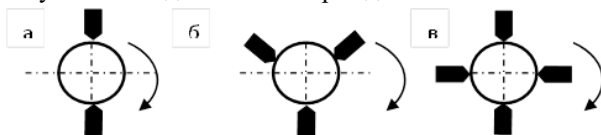


Рисунок 2.28 – Схемы утяжек с точечным контактом рабочих элементов: а) – двухточечная схема, б) – трехточечная схема, в) – четырехточечная

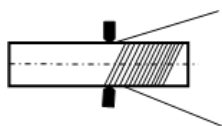


Рисунок 2.29 – Схема укладки фиксирующей кольцевой нити

при обжатии стержня утяжкой

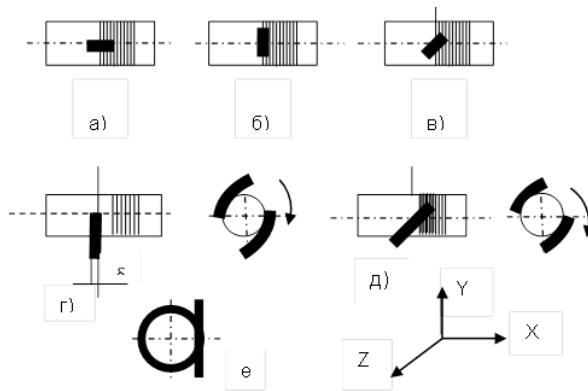


Рисунок 2.30 – Схемы с линейным контактом рабочих элементов:

- а) контакт параллельно оси X; б) контакт параллельно оси Y;
- в) контакт диагонально параллельно плоскости Z -Y;
- г) криволинейный контакт в плоскости Y - Z ;
- д) с косым расположением рабочих элементов; е) петлевая схема

Скорость вращения утяжки относительно стержня обеспечивается автономно от независимого привода или за счет размещения утяжки на вертлюге (рисунок 2.31).

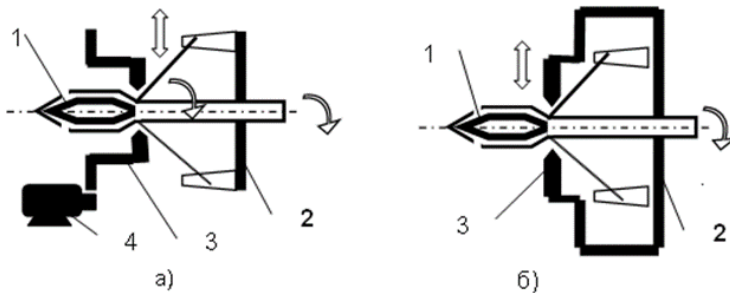


Рисунок 2.31 – Схемы передачи энергии вращения на утяжку:

- а) с независимым приводом; б) с установкой на вертлюге;
- 1 – закладной элемент; 2 – вертлюг; 3 – утяжка;
- независимый привод

На рисунке 2.32 показана опытная утяжка, обеспечивающая силы прижатия за счет пружин кручения.

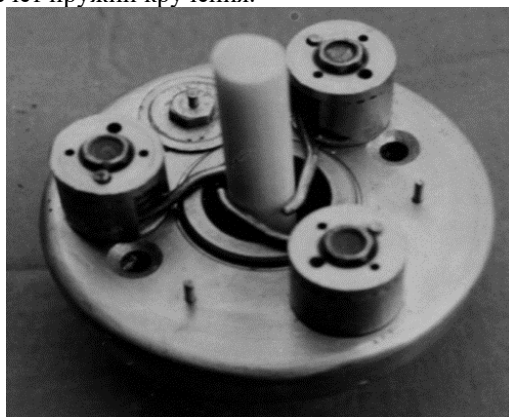


Рисунок 2.32 – Внешний вид опытной утяжки. В качестве рабочих элементов используются полированные свободные концы пружин кручения. Другой конец пружины размещен в крышке пружинного блока. Настройка натяжения осуществляется поворотом крышки в зубчатых пазах корпуса блока

Особое место при использовании утяжек имеет центрирование закладных элементов. На рисунке 2.33 показана схема центрирования закладного элемента стеклопластиковой насосной штанги.

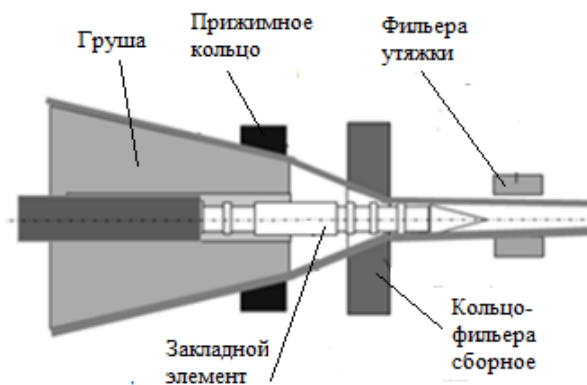


Рисунок 2.33 – Схема подачи закладного элемента при помощи утяжки для формования насосной штанги

2.3 Формование труб непрерывными волокнами

Рынок труб из композиционных полимерных материалов, пожалуй, наиболее развивающийся сектор экономики. Это связано с тем, что полимерные трубы из полиэфиров имеют ряд эксплуатационных ограничений, связанных, в частности, с низкой прочностью, ограничивающих давление 1-1,5 МПа и малой теплостойкостью, что не позволяет транспортировать по ним жидкости с температурой свыше 80-100 °С.

В то же время трубы из реактопластов на основе полиэфирных и эпоксидных смол позволяют поднять рабочие давления до 5-25 МПа. Температура транспортирующей жидкости может достигать до 200-250 °С и определяется только теплостойкостью выбранного связующего.

Способы формования труб. По виду волокнистого материала технологии делятся на технологии тканевой намотки и на технологии намотки волокнистыми материалами в форме нитей, ровингов и др.

Эта технология использует способы «мокрой» намотки и применяет непрерывные волокна в виде крученых нитей или ровингов.

К способам намотки труб относятся:

- 1) спирально-винтовая, спирально-перекрестная намотка намотка;
- 2) продольно-поперечная намотка;
- 3) метод орбитальной намотки;
- 4) косослойная продольно-поперечная намотка.

2.3.1 Спирально-винтовая и спирально-перекрестная намотка (СН)

СН наиболее известна среди других способов формования для получения труб периодическим способом. Является универсальной технологией, позволяющей получать трубы разной степени анизотропии в осевом и тангенциальном направлении. Позволяет получить качественные изделия высокой степени герметичности. В настоящее время эта технология широко применяется для изготовления различных напорных труб в нефтяной промышленности, включая внутривидовые, насосно-компрессорные, нагнетательные и др.

Спирально-винтовая (спирально- рядная) намотка в простейшем варианте осуществляется одной нитью. При этом нить укладывается виток к витку. Но для повышения производительности используют

укладку кольцевой арматуры в виде сформированной гребенкой системы параллельно расположенных нитей (жгутов ровинга). Уложенные виток к витку нити образуют плотную текстуру. При одном проходе укладчика образуется одинарный сплошной слой. Для набора толщины необходимо сделать несколько проходов туда и обратно. Используются также многоместные укладчики. Этот способ используется как правило для получения кольцевого армирующего слоя в других способах намотки и как самостоятельный способ при непрерывных технологиях с продольным перемещением оправки.

Следует сказать, что увеличение толщины жгута может приводить к ухудшению характеристик КВМ, поэтому предпочтительно многослойная укладка узкой лентой. Для увеличения производительности используют увеличение скорости укладки, вплоть до десятков метров в минуту.

Намотка осуществляется пропитанной тканой лентой или сформированным жгутом ровингов (рисунок 2.34).

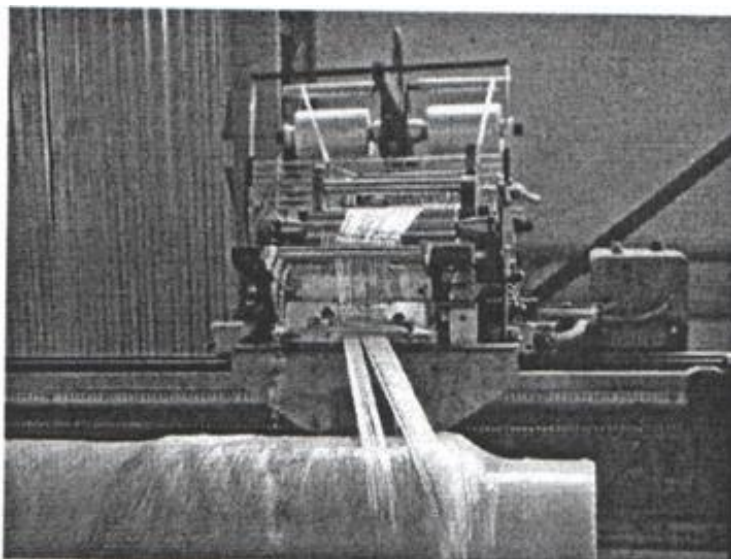


Рисунок 2.34 – Спиральная намотка на оправку пропитанных жгутов ровинга

При спирально-перекрестной намотке лента или отдельная прядь укладывается по спирали, но не встык виток к витку, а с расчетным зазором, заполняя плоскость поверхность за несколько проходов. При этом сразу формируется комплексный слой двух направленных с перекрещиванием волокон. Схема спирально-перекрестной намотки представлена на рисунках 2.35, 2.36.

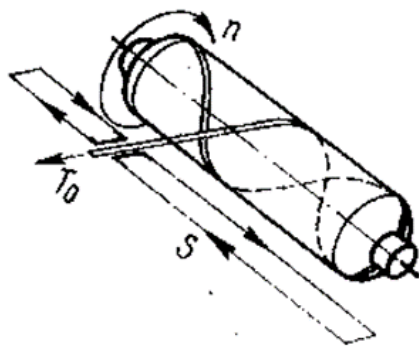


Рисунок 2.35 – Схема формирования труб способом спирально-перекрестной намотки, n – частота вращения оправки, S – подача за один оборот, T_0 – усилие натяжения ленты

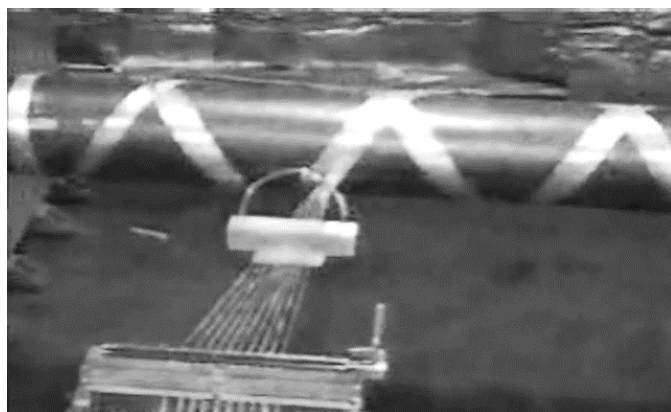


Рисунок 2.36 – Процесс формирования изделия методом спирально-перекрестной намотки

На рисунке 2.37 показана схема совмещенной спирально-кольцевой намотки.

В случае возврата каретки с укладчиком в исходное положение для увеличения толщины слоя способ называется спирально-перекрестным (рисунок 2.38).

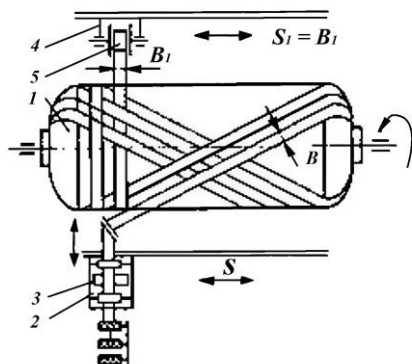


Рисунок 2.37 – Схема совмещенной спирально-кольцевой намотки:
1 – оправка; 2 – ванна пропитки; 3 – отжимные ролики; 4 – укладчик тангенциальной ленты; 5 – лента; B – ширина ленты, S – подача за один оборот

На рисунке 2.38 показана намотка при помощи устройства, совмещающего пропитку ровингов с их подачей на оправку. Скорость подачи задается скоростью вращения оправки, угол укладки арматуры определяется скоростью движения каретки с размещенной на ней ванной пропитки.



Рисунок 2.38 – Перекрестно-спиральная намотка трубы при помощи пропиточно-укладочного устройства (ООО «Спецмашстрой», г. Пермь)

Способ СН также применяется для усиления стальных труб и баллонов различного назначения.

Для создания плотной структуры материала изделия при изготовлении сформированная из жгутов ровинга лента укладывается виток к витку или с небольшим нахлестом. Полимеризация сформированного изделия осуществляется в специальной печи на оправке. Распрессовка готовой трубы производится после полного отверждения полимерной матрицы. Для набора толщины используется многократное прохождение каретки с укладчиком воль оправки. Одним из достоинств спиральной намотки является небольшая площадь, занимаемая шпулярником, что, хотя и увеличивает время намотки за счет увеличения количества проходов укладчика ленты, но позволяет сделать процесс более универсальным в отношении различных изделий

Для специализированных станков технология, представленная на рисунке 2.38, позволяет сократить время намотки за счет набора за один проход большей толщины изделия. При этом наблюдаются увеличенные потери связующего. Это связано с тем, ровинги проходят через размещенную сверху ванну пропитки и выходят через отверстия в дне ванны.

На рисунках 2.39, 2.40 показаны процессы получения изделий различной конфигурации.

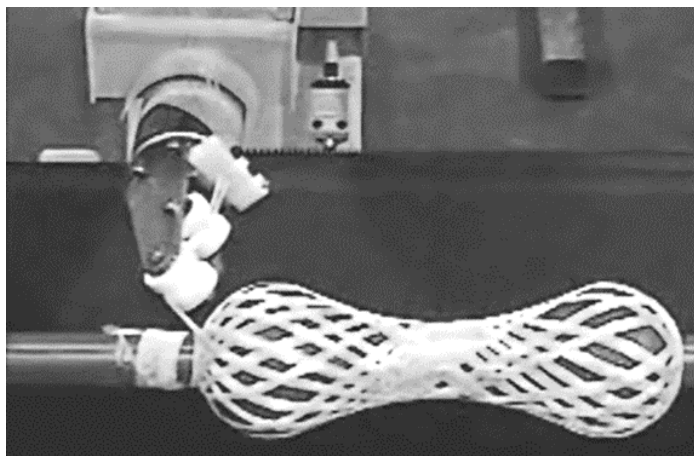


Рисунок 2.39 – Процесс спиральной намотки изделия сложной конфигурации

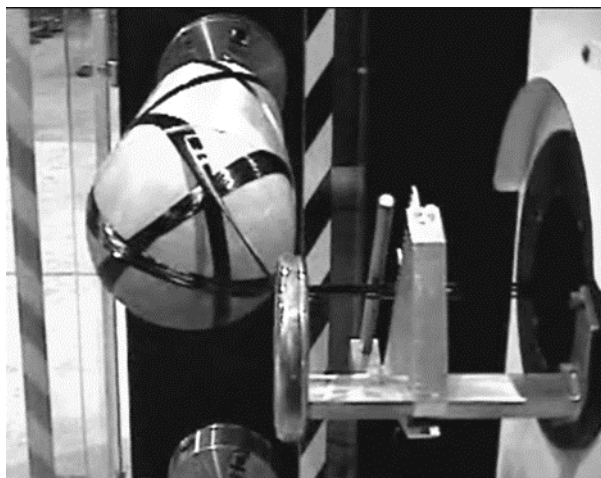


Рисунок 2.40 – Процесс спиральной намотки по геодезической линии изделия типа «баллон»

Застилание технологической поверхности осуществляется с использованием подачи каретки. Кинематика подачи имеет три разновидности:

- дискретно-шаговая орбитальная намотка;
- непрерывно-рядовая;
- планетарная намотка.

Застилка технологической поверхности при дискретно-шаговой подаче осуществляется за счет резкого поворота оправки на величину заданной подачи S в момент завершения раскладчиком полного (половинного) оборота. Размерность шаговой подачи мм/об.

Непрерывно-рядовая орбитальная намотка отличается равномерной или неравномерной, но непрерывной круговой подачей (при медленном повороте оправки) в течение всего времени технологического перехода. Нити укладываются с некоторым отклонением от базовой плоскости намотки. Укладка нити осуществляется по программе, позволяющей за счет круговой подачи осуществить плотное покрытие технологической поверхности оправки (см. рисунки 2.43, 2.44).

При планетарной намотке поверхность застилается нитью за счет продольной подачи оправки, а не за счет ее поворота (см. рисунок

2.3.2 Продольно-поперечная намотка

Продольно-поперечная намотка (ППН) позволяет наиболее рациональным образом сформировать структуру композиционного материала, поскольку позволяет ортогонально уложить однонаправленные ленты согласно действующим рабочим напряжениям. Это позволяет достичь наибольшей реализации прочности волокон в ПКМ. Используются как жгуты ровингов, так и тканые ленты. Процесс требует сложной кинематики механизмов для укладки армирующих слоев. Технология позволяет получать прочные изделия высокого массового совершенства.

Схема процесса показана на рисунке 2.41.

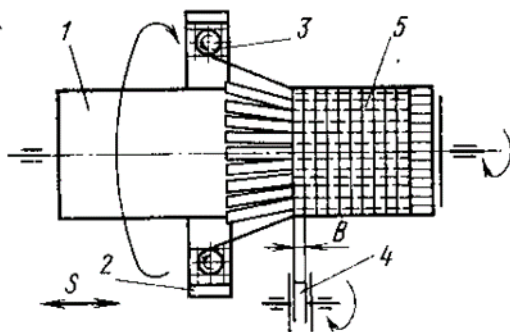


Рисунок 2.41 – Схема продольно-поперечной намотки:

- 1 – оправка; 2- вертлюг-укладчик продольной арматуры;
3 – шпули с продольной арматурой; 4 – укладчик кольцевой арматуры;
5 – изделие

В технологии ППН сначала формируется слой осевого направления, который затем закрепляется на технологической поверхности оправки текстурным слоем тангенциального направления. Уплотнение структуры происходит за счет натяжения осевых нитей.

Существенным недостатком способа является маленькая емкость укладчиков осевой арматуры, что требует регулярные остановки линии на перезарядку.

Способ ППН получил распространение также для изготовления трубчатых стержней для товаров народного потребления. На рисунке 2.42 показана линия намотки удилиц и лыжных палок, а также полых

стержней прямоугольного сечения. На линии используются два укладчика осевой арматуры с пропиткой связующим и два вертлюга для укладки кольцевой арматуры.

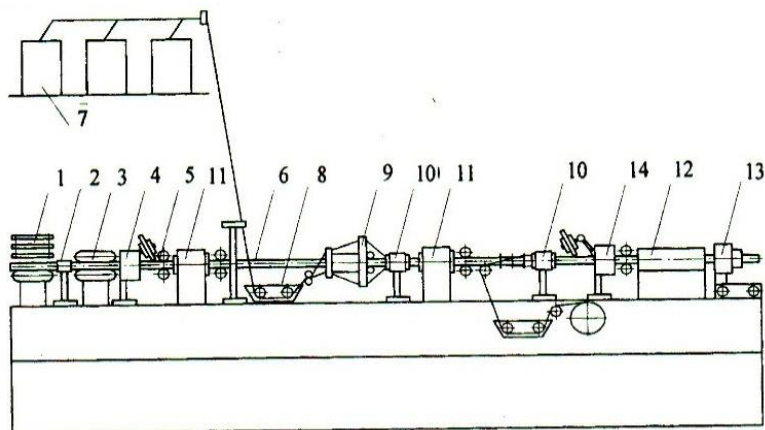


Рисунок 2.42 – Технологическая схема намотки полых изделий:
 1,2 – узлы загрузки и стыковки оправок; 3 – тянущее устройство;
 4 – укладчик плёнки; 5 – центрирующее устройство; 6 – оправка;
 7 – шпулярник; 8 – пропиточная ванна; 9 – узел раскладки ровинга;
 10 – формующая фильера; 11 – вертлюг; 12 – тоннельная печь
 полимеризации; 13 – отрезное устройство;
 14 – укладчик наружной плёнки

2.3.3 Орбитальная и планетарная намотка

Орбитальная намотка (ОН) получила широкое распространения для формирования емкостей закрытого типа. Этим способом получают цистерны, ресиверы, баллоны для хранения сжатых газов. В военной области используется для получения корпусов ракетных двигателей. На рисунке 2.43 показана схема укладки ленты при орбитальной намотке. Особенностью орбитальной намотки является орбитальное движение раскладчика нити в базовой плоскости намотки. Это движение описывается уравнением (см. рисунок 2.43):

$$V = r(\varphi)\omega(t) = \dot{\varphi}r(\varphi),$$

где: $\omega(t)$ – угловая скорость переменного вращения орбитального раскладчика; $r(\varphi)$ – текущее расстояние очка раскладчика от точки примыкания нити к технологической поверхности.

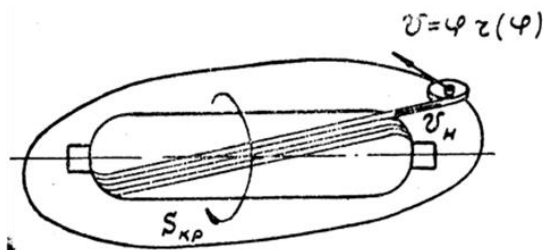


Рисунок 2.43 – Схема формирования при орбитальной намотке

При $r(\varphi) = \text{const}$ и $\omega = \text{const}$ орбитальная намотка вырождается в планетарную (рисунок 2.44).

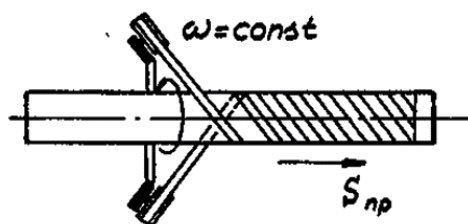


Рисунок 2.44 – Схема планетарной намотки

2.3.4 Спирально-ленточные или кровельные методы намотки

Эти методы отличаются тем, что формирование структуры ПКМ осуществляется текстурами ленточного типа. Способ можно охарактеризовать как вариант спирально-рядной намотки, при котором слои готовой тканой или специально сформированной ленты укладываются внахлест с целью набора полной толщины изделия за один технологический переход. При этом осевая арматура находится под некоторым углом к изделию, определяемым только шириной ленты.

2.3.4.1 Способ косослойной продольно-поперечной намотки (КППН)

Сочетание продольного (под некоторым малым углом к оси изделия) армирования и поперечного кольцевого армирования приближает этот способ намотки к способу ППН.

Способ КППН представляет собой намотку на оправку нетканой ленты (рисунок 2.45), формируемой в процессе намотки изделия, состоящей из продольных (тангенциальных) и поперечных (осевых) нитей.

Тангенциальные нити собираются в однонаправленную ленту шириной B , состоящую из отдельных пряжей, равноотстоящих друг от друга на расстоянии g , зависящем от ширины B , которая определяется прочностью оболочки в осевом направлении; колеблется в пределах от 100 до 300 мм. Осевые нити укладываются в структуру ленты либо по плоской спирали путём орбитальной обмотки, либо по периодической кривой, путём возвратно-поступательного движения укладчика с углом $\pm \alpha_0$.

Полученная таким образом нетканая лента с продольно-поперечной структурой наматывается на оправку с небольшим продольным смещением (подачей) S на величину не менее ширины пряжи. Поэтому осевые нити располагаются не параллельно образующей оправки, а под углом γ , пронизывая всю толщину стенки, наматываемой за один проход. Таким образом, нити занимают в структуре стеклопластика пространственную ориентацию, определяемую параметрами B, γ и α_0 , обеспечивая тем самым объёмное армирование.

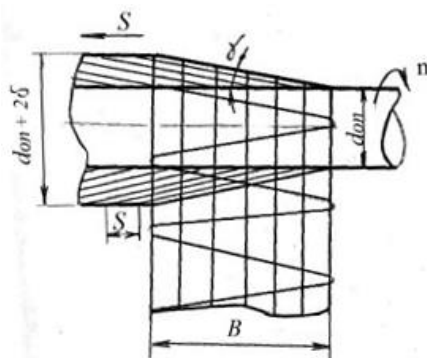


Рисунок 2.45 – Схема наложения слоёв при КППН

Из всего разнообразия методов КППН практическое в настоящее время значение получили два способа:

- 1) укладка способом орбитальной обмотки с охватом крайних несущих пряжей – харьковский способ;
- 2) с охватом всех тангенциальных нитей – бийский способ.

Способ КППН орбитальной намотки с охватом крайних несущих прядей (харьковский способ).

Метод представлен на рисунках 2.46, 2.47.

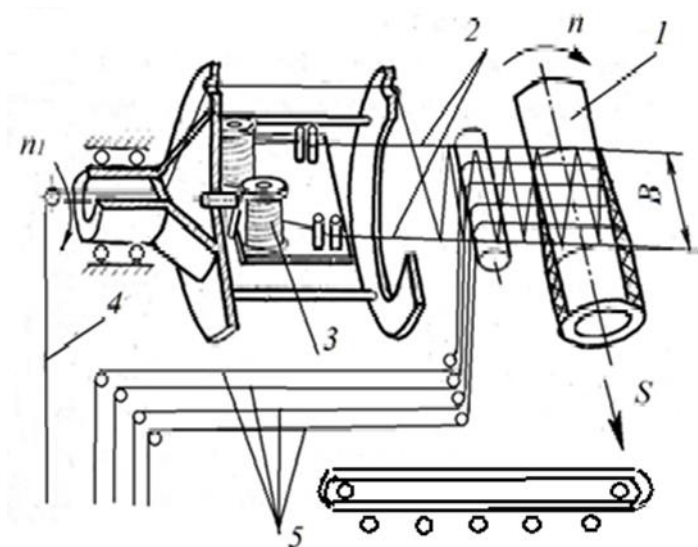


Рисунок 2.46 – Метод орбитальной намотки с охватом несущих прядей
Внизу сечение формируемой псевдоленты

Описание технологии. Осевые нити (рисунок 2.46) укладываются только на две крайне-несущие пряди 2, сматываемые с двух сторон катушек 3, укрепленных на платформе внутри вращающегося укладчика 10. Натяжение несущих прядей 5 регулируется специальным устройством.

При вращении укладчика, платформа 4 за счёт натяжения несущих прядей 2 остаётся неподвижной, вследствие того, что она установлена в основании укладчика на подшипнике. Нить осевой укладки, огибая ролики внутри укладчика, проходит в периферийное отверстие двух дисков и укладывается на прядях 2 в виде плоской спирали.

Тангенциальные нити огибают направляющие ролики, соединяются с ранее полученной продольно-поперечной лентой, и вся лента наматывается на оправку 1. Крайние несущие пряди, воспринимающие нагрузки от натяжения осевых нитей, имеют достаточное натяжение для сохранения ширины ленты.

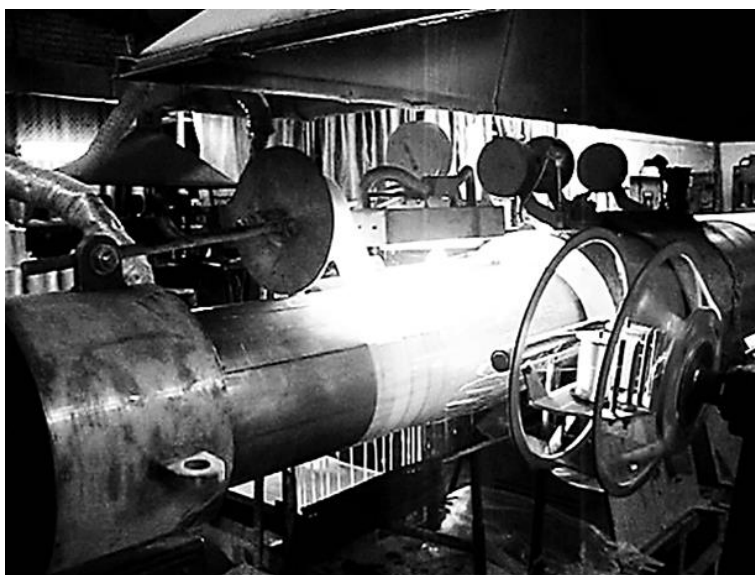


Рисунок 2.47 – Установка получения труб по методу орбитальной намотки с охватом крайних несущих прядей

Пропитка нитей связующим осуществляется на оправке, барабаном или лотком.

Преимуществами этого метода являются:

- 1) компактность укладчика.
- 2) равномерное распределение осевых нитей.
- 3) имеется возможность подматывания осевых нитей.

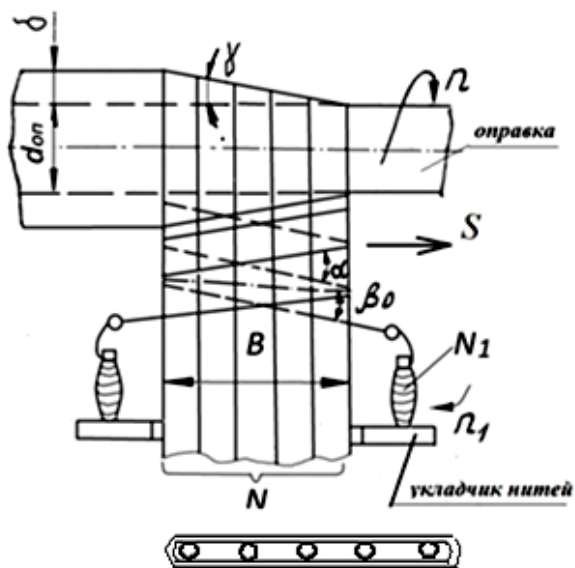
К недостаткам метода относятся:

- 1) повреждение волокон осевых нитей при укладке.
- 2) необходимость операции подготовки катушек несущих прядей – перемотки.
- 3) невозможность формирования осевой арматуры из нескольких нитей.
- 4) частые остановки для замены шпули осевой нити.
- 5) большое натяжение тангенциальных нитей из-за большого количества перегибов и в связи с этим недостаточная пропитка связующим.
- 6) зависимость ширины ленты от натяжения осевых нитей и несущих прядей.

Бийский способ КППН

Бийский способ основан на кинематике, учитывающей положительные качества прототипа.

Схема метода представлена на рисунку 2.48.



Здесь B – ширина ленты; N – количество жгутов (нитей) кольцевой арматуры; N_1 – количество нитей (катушек) осевой арматуры;
 β – угол укладки нитей осевой арматуры в ленту
 (зависит от отношения угловых скоростей укладчика n_1 и оправки n);
 γ – угол укладки ленты к поверхности оправки.

Внизу схема укладки волокон

Способ заключается в следующем: тангенциальные нити собираются в ленту, пропитываются в ванне связующим, натягиваются устройством натяжения до заданной величины и после раскладки на укладочной гребёнке на ширину B обматываются нитями осевой ориентации со шпуль, расположенных на вращающемся укладчике. Полученная в результате нетканая лента продольно-поперечной арматуры, наматывается на вращающуюся оправку с продольным смещением S .

Отличия способа от прототипов в следующем:

1. Вместо ротора с катушками применён вертлюг-укладчик, позволяющий использовать шпули (паковки). Схема заправки нитей и обслуживание установки значительно упрощаются. Появляются благоприятные условия контроля и регулирования натяжения тангенциальных нитей.

2. Применена раздельная пропитка по схеме: тангенциальные нити пропитываются связующим в подогреваемой ванне, затем обматываются нитями осевой укладки, которые, в свою очередь, пропитываются на пути движения до оправки. Далее на оправке идёт пропитка осевой арматуры избытком связующего с силовым воздействием на них тангенциальной арматуры.

3. Для улучшения пропитки осевых нитей на оправке в зоне формирования стеклопластика производится интенсивный разогрев связующего инфракрасными лампами для снижения его вязкости и ускорения времени пропитки.

4. При пропитке осевых нитей для уплотнения обогащённых воздухом слоёв нетканой ленты, применяется прикатной ролик.

5. Наличие перегибов осевых нитей в структуре КППН имеет свою положительную сторону, а именно за счёт их создаётся дополнительное натяжение осевых нитей, что положительно сказывается на реализации прочности. Кроме того, перегибы обеспечивают связь слоёв и увеличение $\tau_{ск}$.

На рисунке 2.49 показан процесс намотки на установке, работающей по бийскому способу. Поскольку метод КППН мало распространен, ниже приводится методика расчета технологических параметров.

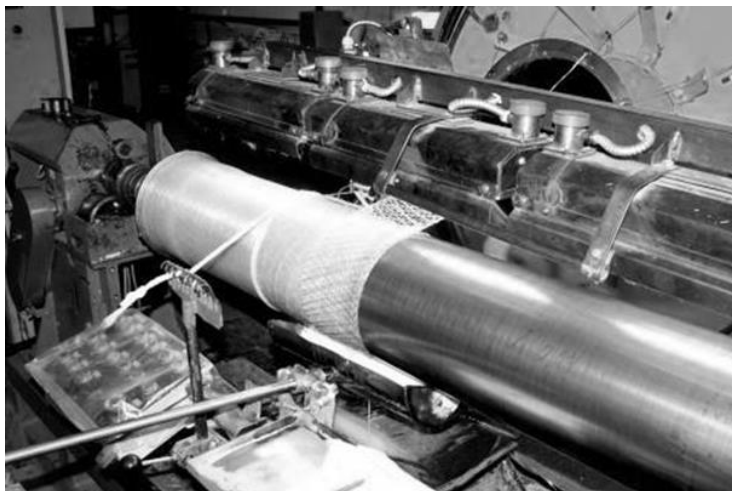


Рисунок 2.49 – Процесс намотки трубы на установке ЗАО «Алтик», по бийскому способу КППН (период запуска – нити не смочены связующим)

Методика расчёта кинематических параметров процесса КППН

Расчетная схема намотки представлена на рисунке 2.50.

Из соотношения скоростей движения тангенциальных и осевых нитей при формировании нетканой ленты имеем:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{V_{\tau}}{V_{\text{ос}}},$$

где:

β – угол укладки осевых нитей, град;

V_{τ} – скорость протягивания тангенциальных нитей

$V_{\text{ос}}$ – усреднённая на один оборот вертлюга-укладчика скорость наложения нити на ленту.

Ввиду того, что укладка осевых нитей происходит по плоской спирали, крайние пряди ленты являются несущими. Угол β будет определяться скоростями движения этих прядей. Из-за того, что крайние пряди наматываются на разные диаметры, определяемые толщиной оболочки, углы укладки верхней и нижней ветвей (нитей) спирали будут разными.

$$m = NT^{\wedge} \pi D_{\text{cp}} n; \quad (3)$$

$$m_1 = N_1 T_1^{\wedge} 2 B n_1 \frac{1}{\cos \beta} \quad (4)$$

По аналогии с методами расчёта ППН для КППН массовый коэффициент соотношения арматуры

$$K_m = \frac{m}{m_1} \quad (5)$$

или

$$K_m = \frac{NT^{\wedge} \pi D_{\text{cp}} n \cos \beta}{N_1 T_1^{\wedge} 2 B n_1}, \quad (6)$$

где N – количество нитей тангенциальной укладки (шпульт в шпультнике);

N_1 – количество одновременно сматываемых осевых нитей (шпульт в вертлюге);

$T^{\wedge}, T_1^{\wedge}$ – толщина нитей тангенциальной и осевой укладки, текс

Подставим выражение (2) в формулу (6), тогда

$$\frac{N}{N_1} = \frac{T_1^{\wedge}}{T^{\wedge}} \cdot \frac{K_m}{\sin \beta} \quad (7)$$

Массовая производительность установки равна

$$A = \pi \cdot D_{\text{cp}} \delta \cdot \gamma \cdot S, \quad (8)$$

и приравняем её к массовому расходу материалов

$$A = \frac{m + m_1}{k_c} = \frac{m_1 (K_m + 1)}{k_c}, \quad (9)$$

здесь δ – толщина наматываемой оболочки, мм;

γ – плотность материала трубы, г/см³;

S_1 – минутная подача трубы, мм/мин;

k_c – степень наполнения (отношение массы стекловолокна к массе стеклопластика).

Подставив выражение (3) – (5) в равенства (8) и (9), получим

$$n = \frac{S_1 \delta k_c}{NT^{\wedge} (1 + \frac{1}{K_m})}$$

отсюда подачу трубы на оборот оправки (мм/мин)

$$S = \frac{NT \left(1 + \frac{1}{K_m} \right)}{k_c \delta \gamma} \quad (10)$$

В уравнении (7) коэффициент соотношения арматуры K_m выра-
зится

$$K_m = \frac{m}{m_1} = \frac{N_r}{N_{oc}} = k ,$$

где N_r – полное усилие, действующее на отрезок оболочки в кольцевом направлении;

N_{oc} – полное усилие, действующее на отрезок оболочки в осевом направлении.

Вследствие того, что осевые нити в стеклопластике КППН уложен-
ные под углом β частично воспринимают и тангенциальную нагрузку
 $k_m \neq k$. Если не учитывать этой особенности способа КППН, то обо-
лочка будет упрочнена в тангенциальном направлении больше расчёт-
ного, а в осевом наоборот прочность будет меньше расчётной.

Величина ошибки будет пропорциональна углу β .

$$k_m = k(\cos^2 \beta - \sin^2 \beta \cdot \cos \beta),$$

где $k = \frac{T_r}{T_{oc}}$;

$$T_r = Q_r \frac{N}{S} + Q_{oc} \cdot \frac{2N_1 \frac{n_1}{n} \cdot \frac{B}{S}}{\pi D_{cp}} \cdot \sin^2 \beta;$$

$$T_{oc} = Q_{oc} \frac{2N_1 \frac{n_1}{n} \cdot \frac{B}{S}}{\pi D_{cp}} \cos^2 \beta;$$

Q_{oc} – разрывное усилие осевых нитей;

Q_r – предельное разрывное усилие стеклоленты.

Ошибка определения k при $\beta = 10^\circ$ составит 7-8 %.

Плотность получаемого стеклопластика определяется зависимо-
стью

$$\gamma = \varphi_a \rho_a + \varphi_{cв} \rho_{cв},$$

где $\varphi_a, \varphi_{cв}$ – объёмное содержание арматуры и связующего в ПКМ со-
ответственно;

$\rho_a, \rho_{cв}$ – плотность арматуры и связующего соответственно, г/см³.

$$\gamma = (1 + k) \cdot \frac{N_1}{\delta \cdot S \cdot \sin \beta \cdot l} \left(1 - \frac{\rho_{св}}{\rho_a} \right) + \rho_{св} (1 - \varphi_{пор}),$$

где: $\varphi_{пор}$ – объёмное содержание пор.

Содержание арматуры (весовое) будет равно

$$k_c = \frac{\rho_a}{\gamma} \varphi_a$$

Содержание связующего равно

$$\varphi_{св} = 1 - \varphi_a - \varphi_{пор}$$

2.3.5 Непрерывная технология получения труб методом КППН

Метод КППН как никакой другой может быть применен в технологиях непрерывной намотки. Используется два способа:

1) Способ получения труб на оправках мерной длины, состыкованных в единую плетть с последующей разрезкой готовой трубы по плоскостям стыка.

2) Технология КППН для изготовления труб непрерывной длины со самосталкивающей оправкой.

2.3.5.1 Способ получения труб на оправках мерной длины состыкованных в единую плетть

Этот способ позволяет получить мерные трубы высокого рабочего давления $P_{разр} = (35 \dots 100 \text{ МПа})$ используемые, в частности, в корпусах реактивных снарядов. На рисунке 2.51 показан ручной противотанковый гранатомет «Вампир», корпус двигателя которого изготовлен по технологии КППН.



Рисунок 2.51 – Корпус двигателя гранатомёта РПГ-29 из стеклопластика, изготовленный в НПО «Алтай» по технологии КППН

Этот способ наилучшим образом подходит для массового производства. На рисунке 2.52 показана автоматизированная линия получения корпусов двигателей противораковых ракет «Облако».



Рисунок 2.52 – Поточная линия изготовления корпусов для противораковых ракет «Облако» в НПО «Алтай». На переднем плане механизм распрессовки и возврата оправок

2.3.5.2 Технологии КППН для изготовления труб непрерывной длины со самосталкивающей оправкой

Технология КППН использующая самосталкивающую (самоподающую) оправку позволяет получать трубы общехозяйственного назначения для перекачки воды, нефти и др. сред с давлением до 5 МПа, что превышает полимерные полипропиленовые трубы по рабочему давлению в пять раз. При этом возможно создание труб, выдерживающих температуру рабочей среды до 150 °С за счёт применения термостойких связующих. Технология применяется в нашей стране в г. Королёв, пермском кусте предприятий и имеет тенденцию к расширению. На Украине такая технология, отличающаяся своими особенностями, применяется в Харьковской области.

Так вместо бийского способа используется харьковский способ орбитальной намотки КППН с охватом несущих пряжей (рисунок 2.46, 2.47).

Вид участка линий непрерывной намотки со самосталкивающей оправкой на харьковском предприятии показан на рисунке 2.53.



Рисунок 2.53 – Участок изготовления труб способом КППН со самосталкивающей оправкой

Основная проблема при изготовлении труб непрерывным способом со самосталкивающей оправкой – недостаточная герметичность, являющаяся следствием нарушения структуры материала при перемещении секторов подвижной оправки.

Технология предусматривает изготовление первого несущего слоя трубы, его отверждение, шероховку, нанесение герметизирующего смоляного слоя и верхнего несущего слоя. Установка для получения таких труб показана на рисунке 2.49. Применяют также после нанесения первого конструкционного слоя нанесение тканых лент, пропитанных связующим. Намотка разделительного герметизирующего слоя позволяет повысить давление разгерметизации на 18 %, что равносильно увеличению герметичности трубы с 4,54 МПа до 6 МПа. Оба вышеописанных способа предполагают нанесение конструкционных слоёв при помощи укладчика КППН, причём внешний конструкционный слой наносится после твердения первого конструкционного слоя и нанесения герметизирующего (барьерного) слоя. Второй вертлюг располагается после конца оправки.

Одной из проблем установок намотки со самосталкивающей оправкой является удержание пространственного положения оправки с обеспечением прямолинейности её оси, а также обеспечение движения готовой трубы относительно оправки. Первая опора располагается у конца оправки, другие поддерживают готовую трубу.

Способы относятся к способам непрерывного изготовления труб. Длина трубы определяется только возможностями длины станка транспортировки. На рисунке 2.54 показана схема линии получения труб непрерывной длины.

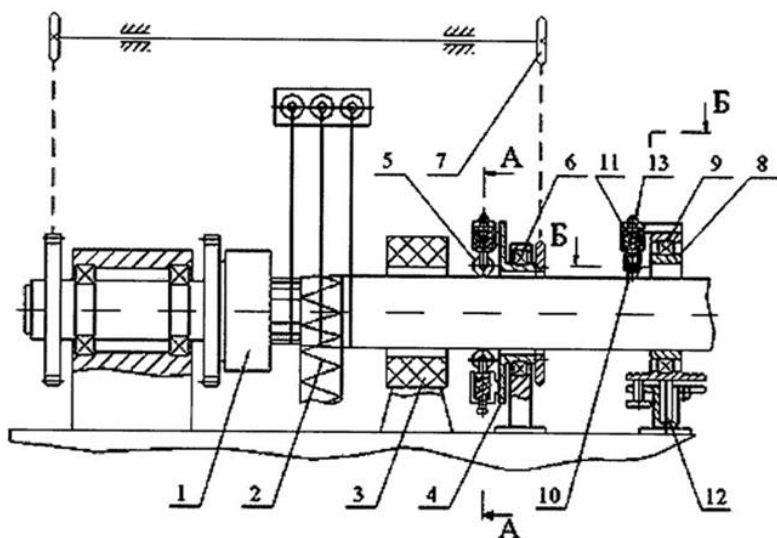


Рисунок 2.54 – Установка намотки труб со самосталкивающей оправкой с опорой, подающей трубу на съём с оправки

Конструкция самосталкивающей (самоподающей) оправки

Основной принцип работы самосталкивающей оправки для намотки труб до 300 мм диаметром состоит в том, что оправка, состоящая из секторов, имеет возможность выдвижения секторов с возвратно-поступательным движением, что позволяет намотанному неотверждённому изделию пошагово перемещаться. Одним из желательных условий работы такой оправки является предварительное нанесение на оправку подслоя из ткани или полимерной ленты. На рисунке 2.55 показана запатентованная конструкция такой оправки.

Оправка для непрерывной намотки труб содержит пустотелый вал 1 и секторные планки 9,10. Пространственно разнесённые секторные планки соединены в три блока, из которых один – блок 2 скреплён с валом 1 винтами, а другие блоки 3 и 4 имеют подвижные планки, разме-

щенные между планками блока 2. Планки блоков 3,4 скреплены с толкателями 7,8, что позволяет обеспечить им возвратно-поступательное движение.

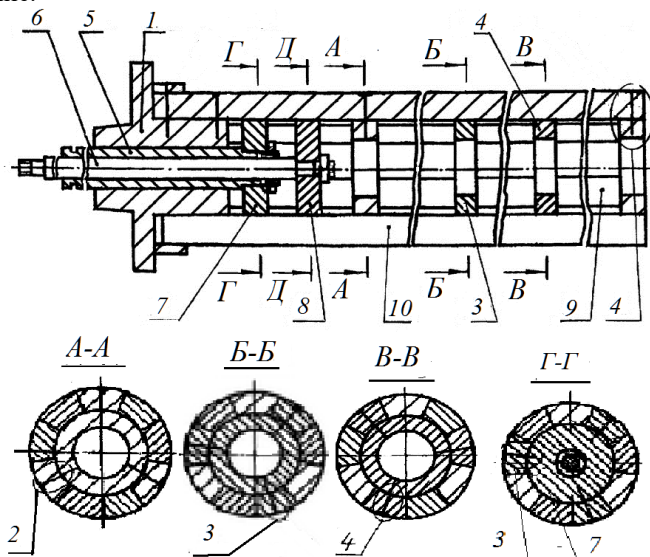


Рисунок 2.55 – Конструкция самосталкивающей оправки

2.4 Методы тканевой намотки

Методы тканевой намотки включают кроме намотки тканью по ширине рулона также намотку узкими лентами. К методу тканевой намотки можно отнести также «сухую» намотку препрегами, т.е. пропитанным и частично отвержденным материалом. Метод прямой намотки представлен на рисунке 2.56. Метод использует оправку, на которую наматывается пропитанная предварительно ткань. Отжим излишков связующего и уплотнение осуществляется прижимным валом. Вместо ткани может использоваться узкая лента. Намотка тканью обеспечивает ортогональное армирование с равным отношением продольных и поперечных нитей, что для труб не всегда является оптимальным решением.

Для получения изделий коробчатого сечения используют метод трансмиссионной намотки (рисунок 2.57).

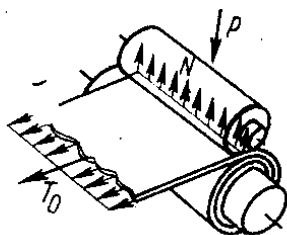


Рисунок 2.56 – Метод прямой намотки

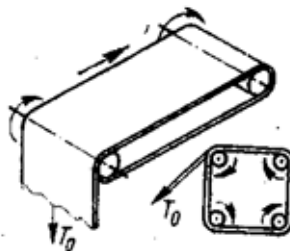


Рисунок 2.57 – Метод трансмиссионной намотки

2.5 Способ ППН получения непрерывной трубки со стягиванием изделия с оправки

Конструктивно-технологические особенности процесса

Для получения стержневых трубчатых изделий непрерывной длины интересен, как перспективный, метод получения изделий способом ППН при использовании неподвижной оправки-дорна. Способ применим при горизонтальном и вертикальном расположении оправки. Вертикальная установка неудобна из-за больших габаритов по высоте, но имеет ряд преимуществ, недоступных для горизонтальной установки. Принципиальная схема установки с горизонтальным расположением оправки показана на рисунке 2.58. Используют также другие схемы формирования с использованием ровингов, тянущих устройств гусеничного типа, расположенных после тоннельной печи и охлаждающего устройства по аналогии с рисунком 2.15.

Основным формообразующим инструментом является оправка-дорн из полированного калиброванного прутка. Задача технологии – сформировать трубку из сухих армирующих волокон (нити, ровинг), пропитать их связующим, отвердить с точкой начала стеклования вблизи конца оправки, дополимеризовать отверждённую трубку и нарезать её на куски необходимой длины.

Перед набором армирующих нитей на оправку наносится лента с антиадгезионным со стороны оправки покрытием. В качестве материала ленты используется фольга, бумага, полимерные материалы (фторопластовая лента). Набор армирующей структуры осуществляется последовательной укладкой кольцевых и осевых нитей. Практикуется также применение внутренних антиадгезивов (стеаратов металлов и др.).

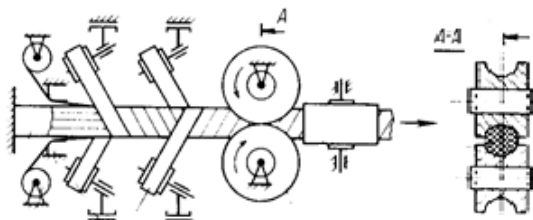


Рисунок 2.58 – Схема установки со стягиванием готового изделия с оправки

Особенность технологии не позволяет получить достаточно плотное изделие из-за малой толщины кольцевого слоя. Поэтому эти трубки нельзя использовать для работы под давлением, но возможно их применение в стержневых конструкциях, ограниченной длины (стойки для палаток и т.п.) и длинных (десяtkи метров длины стержней), например, в устройствах затягивания кабелей (УЗК). Применение полого стержня УЗК взамен сплошного стержня выгодно, поскольку трубка обладает примерно вдвое меньшим весом, что улучшает условия проталкивания его в узких кабельных каналах.

Трубка теоретически может быть изготовлена бесконечной длины. Длина ограничена возможностями техпроцесса, связанными с объёмами расходных материалов, возможным залипанием трубки на оправке и т.п. Диаметр трубки ограничен характеристиками оборудования (прогиб консольной оправки, усилиями тянущего устройства, характеристикой полимеризационного тракта).

Тянущее устройство не должно деформировать трубку, но должно иметь контактные усилия достаточные для стягивания трубки с оправки. Для того, чтобы снизить возможность деформации трубки перед тянущим устройством размещают устройство охлаждения. В качестве такового может быть использовано воздушное или водяное охлаждение.

Основные ограничения и сложности в использовании данной технологии связаны:

- с необходимостью поддержания в горизонтальном положении оправки. Прогибы оправки осложняют распрессовку готового изделия;
- с перегревом оправки в зоне полимеризации. Этот недостаток можно снизить подачей охлаждающего агента через осевое отверстие в оправке;
- с возможностью тянущего устройства транспортировать тонкостенную трубку;

- с необходимостью использования надёжного антиадгезионного покрытия оправки, обеспечивающей свои функции вплоть до зоны за-
твердевания трубки; попавшее и заполимеризованное на оправке связу-
ющее может привести к остановке процесса распрессовки;
- с системой пропитки сухих волокон сформированной трубки.

Контрольные вопросы по главе 2

1. Расскажите, какой порядок укладки армирующей ткани и нанесе-
ния связующего при ручной выкладке?
2. Как изготавливается оснастка для формирования объемных де-
талей?
3. Расскажите о технологии напыления рубленым ровингом со
связующим.
4. Чем отличается вакуумное формование от автоклавного? В чем
их схожесть?
5. Способ формования насасыванием связующего на армирующий
слой (инфузия). Для чего он используется и в чем его особенность?
6. Для каких деталей применяют метод прессования и какой вид
наполнителей и смол при этом используют?
7. Что такое пултрузия и для каких изделий ее используют?
8. Что такое спиральная и продольно-поперечная намотка труб?
Их отличия.
9. Способ косослойной продольно-поперечной намотки. Его осо-
бенности при укладке армирующих волокон.

ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

3.1 Монолитность ПКМ и меры по её обеспечению

Монолитность ВКМ предполагает в идеальном случае наличие однородности системы наполнитель-матрица, целостность всех связей между компонентами, сплошности структуры.

В реальности эта картина нарушается наличием расслоений, пор, разрывами волокон и т.п.

Технология изготовления ставит своей задачей минимизировать все нарушения монолитности с целью максимально возможной реализации заложенной в исходных материалах прочности. С этой целью предстоит обеспечить:

- 1) возможно более плотную укладку волокон;
- 2) сплошность полимерной матрицы после полимеризации связующего;
- 3) полные адгезионные связи между волокнами и матрицей;
- 4) отсутствие посторонних включений, в том числе газовых и воздушных.

Плотная укладка обеспечивается приемами уплотнения при формовании. Предпочтение в этом случае отдается использованием однонаправленных волокон (ровингов, однонаправленных лент) с ориентацией обеспеченной натяжением волокон при укладке. Этому служит также ортогональное послойное армирование (ППН) или косо-перекрестное (СН).

Сплошность полимерной матрицы определяется ее структурой. Полимерная матрица имеет три уровня структурной организации: молекулярную, топологическую и надмолекулярную.

Молекулярная структура, обеспечивая ФМХ и др. свойства, зависит в основном от выбора олигомера. Модифицирующие добавки влияют на изменение свойств, таких как прочность, теплостойкость, водостойкость и др.

Топологическая структура определяет густоту сшивки трехмерного сетчатого полимера связующего. Густота сшивки определяет модуль упругости и прочностные характеристики сшитого полимера.

Надмолекулярная структура определяет взаимное расположение цепей полимера, которое количественно определяет уровень межмолекулярного взаимодействия и степень упорядоченности. Она выражает свободный объем и плотность упаковки полимерных цепей.

Адгезионные связи зависят от взаимодействия вида мономера и типа волокна и регулируются использованием специальных замасливателей, обеспечивающих промежуточный слой свойствами смачиваемости, гидрофобности и др.

Посторонние **газовые и воздушные включения** возникают в основном при двух важнейших операциях: пропитке и полимеризации. При пропитке, если она не проводится в условиях вакуума, со связующим поступает большое количество воздушных пузырьков, большая часть которых удаляется при отжиге излишков связующего. При этом остаются трудноудаляемые из капилляров внутри-волоконные воздушные пузырьки. Выделяемые при полимеризации некоторых смол (например, поликонденсационного типа) газы, а также растворители также являются источниками пор.

Большое значение для получения монолитной структуры имеет взаимосвязь ФМХ наполнителя и матрицы. Низкая прочность связующего приводит к образованию трещин. Одно из условий сохранения монолитности требует, чтобы прочность связующего при сдвиге была не ниже адгезионной прочности. Имеет значение и соотношение предельной деформации волокна и связующего. Если предельная деформация связующего меньше предельной деформации волокна, то разрушение ВКМ произойдет из-за образования трещины, если больше, то разрушение начнется с разрыва волокон. Рогинский считал ВКМ монолитным, когда разрушение материала возникает в случае полной реализации прочности волокна, без потери его устойчивости и потери адгезионных связей. Исходя из решения расчетной модели им были предложены следующие соотношения прочностных характеристик волокна и связующего для обеспечения монолитности

$$\frac{E_c}{E_a} \geq 0,06; \frac{\tau_{адг}}{\sigma_a} \geq 0,04; \frac{\sigma_c}{\sigma_a} \geq 0,06; \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \geq 1,5,$$

где E_c , E_a , σ_c , σ_a , ε_c , ε_a – модули упругости, прочность и относительное удлинение связующего «с» и арматуры «а» соответственно. $\tau_{адг}$ – напряжение сдвига. Данные соответствуют объемной прочности $F_a = 0,7$ и коэффициенту реализации прочности арматуры $K_u = 0,9$. В таблице 3.1 даны рекомендации к характеристикам связующего для разных типов стекловолокна.

Таблица 3.1 – Упруго-прочностные показатели связующего в стеклопластике для разных марок волокон

Показатели	Бесщелочное стекло	Требования к связующему	Стекло ВМ-1	Требования к связующему
1	2	3	4	5
σ , МПа	2350	140	4200	250
$E \cdot 10^{-4}$, МПа	7,5	0,45	9,5	0,57

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5
ε, %				
τ _{сдв} , МПа	3	4,5	3,5	5,25
τ _{адг} , МПа	-	94	-	168
	-	94	-	168

3.2 Пропитка

3.2.1 Теоретические основы пропитки

Пропитка является технологической операцией введения полимерного связующего в волокнистый наполнитель. Физико-химия связующего различается природой полимера, используемого в нем и его физическими свойствами.

Термореактивные связующие при низкой вязкости используются в жидком состоянии без разжижающих добавок. Высоковязкие смолы разбавляются жидкими смолами других марок или вводятся растворители.

Термопластичные полимеры в композиционные материалы при пропитке вводятся в виде расплавов.

Операцию пропитки можно разделить на две стадии. На первой стадии на волокнистый жгут, ткань, или крученую нить наполнителя наносится слой связующего. На второй стадии связующее проникает в межволоконное пространство, смачивая элементарные волокна.

Первая стадия определяет содержание связующего в композите.

Вторая стадия определяет качество пропитки, глубину проникновения связующего и равномерность его распределения.

Нанос связующего зависит от типа наполнителя, от вязкости μ , плотности ρ , поверхностного натяжения σ и скорости движения наполнителя v . Толщина нанесенного связующего может быть описана функцией

$$\delta = f\left(\mu, v, \frac{1}{g \cdot \rho}, r\right),$$

где g – ускорение сил тяжести,

r – радиус волокна, нити или ровинга.

Пренебрегая силами тяжести из-за малой толщины слоя связующего на волокне толщину наноса можно выразить по формуле Бокина-Цыплакова как

$$\delta = a \frac{\mu v r}{\sigma}, \quad (3.1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально для каждого вида наполнителя.

Из зависимости следует, что нанос связующего растёт с повышением вязкости и скорости протяжки наполнителя.

При вертикальном вытягивании наполнителя из ванны как показано ниже на рисунке 3.4 толщина наноса уменьшается вследствие сил тяжести

$$\delta_t = \sqrt{\frac{3\delta^2\mu h}{3h\mu + 2\delta^2\rho g t}}, \quad (3.2)$$

где δ_t – толщина пленки наноса через время t после выхода наполнителя из ванны; h – высота над уровнем связующего в ванне.

$$\delta = 1,32r \left(\frac{\mu v}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.3)$$

а при пропитке лент и стеклотканей

$$\delta = \frac{0,94}{\sqrt{1+\cos\alpha}} \cdot \frac{(\mu v)^{\frac{2}{3}}}{\rho^{1/2} g^{1/2} \sigma^{1/6}}, \quad (3.4)$$

где α – угол наклона выходящей стеклоленты к горизонту.

Вторая стадия операции пропитки заключается в распределении связующего по поверхности волокон вглубь армирующего материала. Основное значение при этом выполняют капиллярные процессы. Объем капилляров относительно объема наполнителя можно выразить через коэффициент капиллярности

$$k = \frac{v_k}{v_a},$$

где v_a – единичный объем наполнителя;

v_k – объем капилляров

В таблице 3.2 представлены эмпирические значения коэффициентов капиллярности для разных форм стекло-наполнителя.

Таблица 3.2 – Коэффициенты капиллярности стекло-наполнителя

Стеклонаполнитель	k
Непрерывное моноволокно	0
Нить № 80	0,1-0,2
Нить штапельная	0,2-0,3
Ровинг	0,3-0,4
Ленты и ткани кордные	0,3-0,5

Течение связующего по стекло-наполнителю возникает от действия напора

$$P = P_1 + P_2 - P_3, \quad (3.5)$$

где P_1 – внешнее давление на связующее;

P_2 – давление абсорбционных сил;

P_3 – давление воздуха в порах наполнителя

Давление абсорбционных сил связано с капиллярными эффектами, которые обусловлены действием межфазного поверхностного натяжения. На рисунке 3.1 показан вид капилляров при пропитке волокнистых материалов.

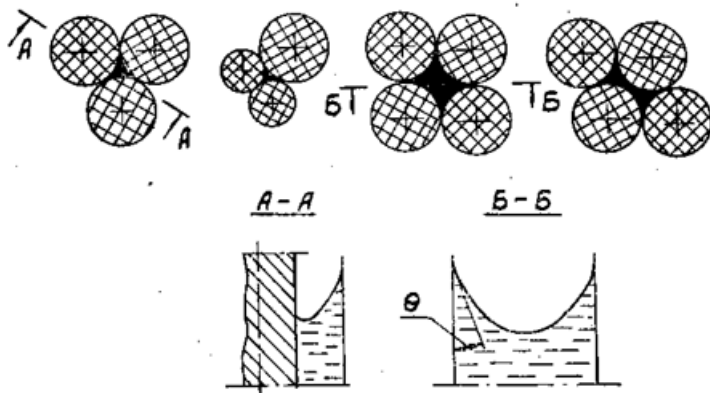


Рисунок 3.1 – Формы поперечных и продольных капиллярных каналов волокнистого наполнителя

Поскольку скорость пропитки в осевом направлении волокон на порядок выше скорости радиальной пропитки, то создание условий для радиальной пропитки является приоритетной задачей технолога.

Проникновение связующего в межволоконный зазор для заполнения капилляров может быть обусловлено внешним давлением P_0 и давлением капиллярных сил P_k . Капиллярное давление равно

$$P_k = \frac{2\sigma \cos \theta}{H}, \quad (3.6)$$

где σ – поверхностная энергия связующего; θ – угол смачивания им поверхности волокон; H – расстояние между волокнами.

Для полиэфирных и эпоксидных связующих $\sigma = (75-100) \cdot 10^{-3}$ Н/м. На рисунке 3.2 показана схема движения связующего между волокнами под действием давления.

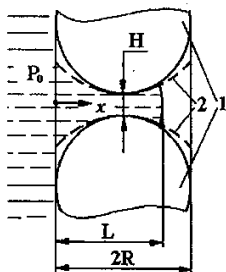


Рисунок 3.2 – Расчетная схема затекания связующего между волокнами

Уравнение движения жидкости под действием давления выразится как

$$v_x = \frac{dx}{dt} = - \frac{H_x^2}{dx\eta} \cdot \frac{dP}{dx}, \quad (3.7)$$

где v_x – средняя скорость движения связующего в зазоре.

Анализируя формулу (3.7) можно сделать вывод о том, что проникновение связующего между жгутами вследствие больших на порядок зазоров будет на 2-3 порядка быстрее чем в межволоконный зазор. Анализируя формулу (3.5), следует сказать, что скорость пропитки для разных технологий будет определяться соотношением входящих в формулу внешнего и капиллярного давлений P_0 и P_k . Так, при технологии прессования скорость пропитки определяется давлением прессования, а при операциях намотки при атмосферном давлении играют роль капиллярные силы. При пултрузии пропитка имеет две стадии: пропитка в ванне и пропитка от сил давления в фильере.

Выше в таблице 1.5 приведены соотношения необходимой вязкости и давления для разных способов формования. Кроме капиллярных сил и внешнего давления на пропитку влияют также локальные давления, возникающие на перегибах в отжимных валках, а также изменение вязкости связующего при его нагреве, включая подогрев в ванне и нагрев в полимеризационном тракте вплоть до начала гелеобразования. Улучшению смачиваемости способствует подогрев волокон до входа их в ванну. В этом случае удаляется влага и воздух.

Снижению вязкости и улучшению пропитки способствует применение пассивных и активных растворителей.

Интенсификации пропитки способствуют физические методы, в частности, низкочастотная и ультразвуковая обработка связующего и волокон при пропитке.

Рекомендации по улучшению пропитки

1) Желателен нагрев волокнистого наполнителя до 150-200 °С для удаления влаги из наполнителя. Температура нагрева должна превышать температуру связующего в ванне.

2) Удалению влаги и воздушных включений способствует вакуумирование волокнистого материала, что улучшает при пропитке проникновение связующего.

3) Улучшению пропитки за счет появления локальных давлений способствуют технологические перегибы волокнистых наполнителей на валках.

4) Улучшению пропитки и удалению воздушных включений способствует применение ножей, упругих фильер (утяжек), а также профилированных обжимных фильер.

5) Применение вибрационной обработки способствует снижению вязкости связующего, что улучшает пропитку и уменьшает пористость формируемого изделия.

3.2.2 Пропиточные устройства

Как уже сказано выше пропитка волокнистых наполнителей для последующего формования возможна различными способами. Опуская способ пропитки при прессовании, рассмотрим способы пропитки при использовании непрерывных волокон.

3.2.2.1 Пропитка в ванне

Общее для всех непрерывных процессов «мокрого» формования является то, что обычно используются классические способы смачивания сухих армирующих непрерывных волокон (нитей, ровингов) путём окунания в ванну со связующим или нанесения связующего при помощи облива, смачивающим барабаном и др. способами. В пултрузии используется также схема впрыска связующего непосредственно в сухую паковку.

В технологии формования волокнистых полимерных композитов можно выделить две основные конструктивные схемы пропиточных ванн:

1. Ванна с окунанием в связующее с протяжкой под валиками;
2. Ванна с пропиткой на барабане.

На рисунках 3.3а, б и 3.4 показаны основные типы пропиточных ванн.

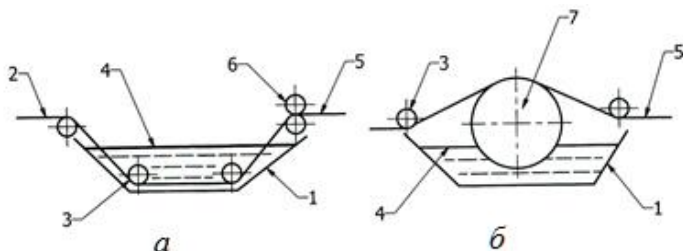


Рисунок 3.3 – Ванны пропитки:

а – с окунанием под валиками; б – на смачивающем барабане

Показанная на рисунке 3.4 схема пропитки используется при больших объёмах пропитываемого материала, когда отжим излишков связующего затруднителен. Использование ножей приводит не только к снятию излишков связующего, но и удаляет большую часть захватываемых пузырьков воздуха.

При изготовлении стержней с большой площадью сечения ширина ванны может быть достаточно большой (до 1 м и более). Поэтому иногда целесообразно применять двухванную схему пропитки. Эта схема также выгодна при укладке закладных элементов в технологии радиального обжаривания и получения непрерывной трубки.

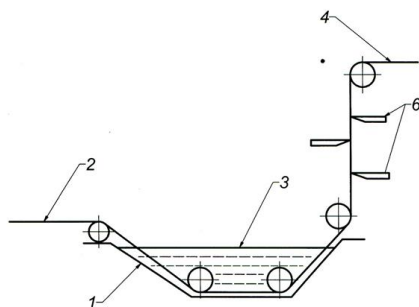


Рисунок 3.4 – Ванна с окунанием нитей под валиками и вертикальным выходом нитей со сбором излишков связующего ножами

На рисунке 3.5 показана схема пропитки с одинарной ванной. На рисунке 3.6 показана двухванная схема пропитки.

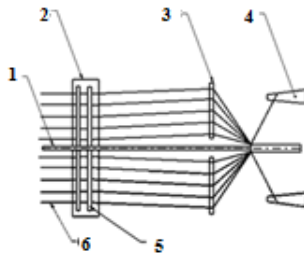


Рисунок 3.5 – Однованная схема пропитки арматуры:
1 – оправка; 2 – ванна пропитки; 3 – кольцевая гребёнка; 4 – укладчик
кольцевых нитей; 5 – прижимные валики; 6 – сухие ровинги

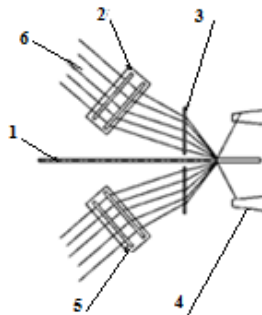


Рисунок 3.6 – двухванная схема пропитки арматуры:
1 – оправка-дорм или закладной элемент; 2,5 – ванны;
3- кольцевая гребёнка; 4 – укладчик кольцевой арматуры;
6 – лента осевой арматуры

Ультразвуковая интенсификация пропитки. Ультразвуковая (УЗ) обработка пропитанного ровинга позволяет модифицировать структуру ПКМ путём воздействия на все её компоненты. Эффект улучшения связан:

- с модифицированием связующего;
- с дегазацией волокнистого наполнителя;
- с кавитационными явлениями.

Ультразвуковая обработка олигомеров как чистых, так и с наполнителями может осуществляться на частотах (18 – 100) кГц. На рисунке 3.7 показаны два варианта ультразвуковой обработки при пропитке волокон связующим.

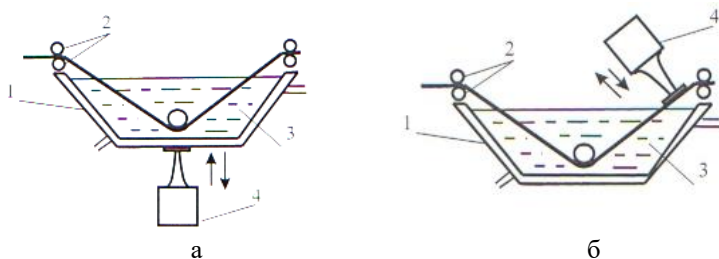


Рисунок 3.7 – Ультразвуковая интенсификация пропитки:
а) связующего в ванне; б) пропитанных жгутов волокон

Пропитка в ванне с кольцевым уплотнением. Схема пропитки показана на рисунке 3.8. При этой схеме сложно обеспечить достаточное уплотнение зазора трубки с ванной. Поэтому неизбежно вытекание части связующего через кольцевые зазоры. Аналогичная схема для одновременной пропитки десятков жгутов представлена на рисунке 2.36 для спиральной намотки труб.

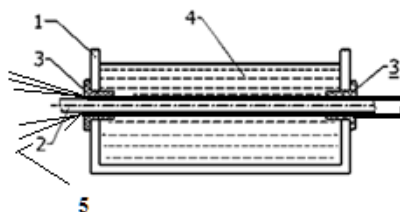


Рисунок 3.8 – Ванна пропитки с кольцевым уплотнением:
1 – ванна; 2 – оправка; 3 – уплотнение; 4 – связующее, 5 – сухие нити

Кроме пропитки в открытых ваннах используются закрытые схемы пропитки: пропитки в камерах с вакуумированием, а также впрыск связующего в сухой жгут ровингов в фильере.

Так для улучшения пропитки можно использовать предварительное вакуумирование сухого ровинга в вакуумной камере, примыкающей к пропиточной ванне по схеме рисунка 3.9.

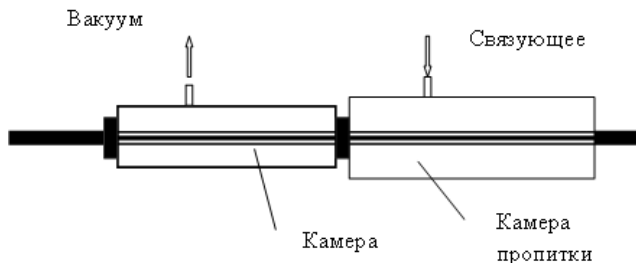


Рисунок 3.9 – Схема пропитки сухой паковки ровингов перед подачей в формующую фильеру

Опробованная авторами эта схема показала недостаток такой пропитки, связанный с недостаточным удалением воздуха из жгута при его вакуумировании из-за запирания воздуха вблизи оси жгута вследствие уплотнения волокон. Пропитка улучшается при разделении жгута в камере пропитки кольцевой гребёнкой. При этом существенно ухудшается контроль за протяжкой и обрывностью жгута.

3.2.2.2 Безваннные схемы пропитки

Пропитка на «груше» с возвратом связующего

Данная пропитка заключается в подаче на раскладочную гребёнку сухих осевых нитей (ровингов), подачу их на грушу, обливка нитей сверху струёй связующего и отжим его излишков отжимным кольцом (рисунок 3.10).

Связующее перемещается по груше за счёт протягивания ровингов и стекая по периметру конуса груши, собирается у отжимного кольца. Пропитка идёт в зазоре кольцо-груша. Излишки связующего, стекают в поддон и возвращаются в подающую ёмкость при помощи перистальтического насоса или вручную. Способ используется в технологии получения трубки со стягиванием ее с оправки и в способе радиального обжатия при осевой подаче закладного элемента.

Схема пропитки методом пульверизации. Данная схема используется для пропитки тканых армирующих материалов, в частности при получении препрегов. Аналогичный метод используется при напылении рубленными ровингом и при ручной выкладке.

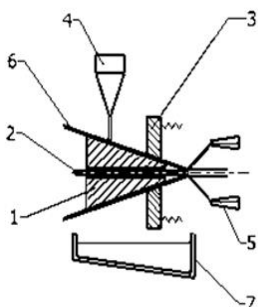


Рисунок 3.10 – Схема безванной пропитки арматуры при получении полых стержней на «груше»:

- 1 – груша; 2 – оправка;
- 3 – отжимное кольцо;
- 4 – ёмкость для подачи связующего;
- 5 – укладчик кольцевых нитей;
- 6 – сухие ровинги для осевого армирования;
- 7 – поддон для сбора излишков связующего

Схема представлена на рисунке 3.11.

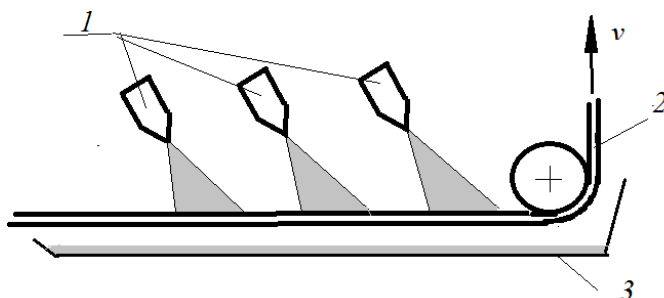


Рисунок 3.11 – Схема пропитки арматуры напылением:

- 1 – форсунки; 2- армирующая ткань;
- 3 ванна для сбора излишков связующего

3.2.2.3 Получение препрегов пропиткой связующим армирующей основы

Препреги, используемые при сухом формовании (намотке) получают пропиткой тканевого или другого материала жидким связующим с последующей частичной полимеризацией («до отлипа»). При формовании препреги подлежат операциям раскроя, укладки, прикатки и термообработки. При термообработке полученного полуфабриката связующее разжижается, смежные слои препрега сшиваются химически друг с другом в монолитный материал. Препреги способны длительно храниться при низкой температуре. Приготовление их возможно в заводских условиях на установках большой производительности, что снижает

их себестоимость и позволяет применять в различных производствах с упрощенными технологиями. Возможно применение широкого спектра связующих холодного и горячего отверждения. Для лучшей пропитки в этих связующих целесообразно использование летучих растворителей. Для исключения слипания слоев между собою используют антиадгезионную полимерную ленту.

Пропиточные машины. Препреги получают на пропиточных машинах, которые совмещают пропитку и частичную полимеризацию в едином устройстве. На рисунке 3.12 показана пропиточная машина для пропитки рулонной ткани.

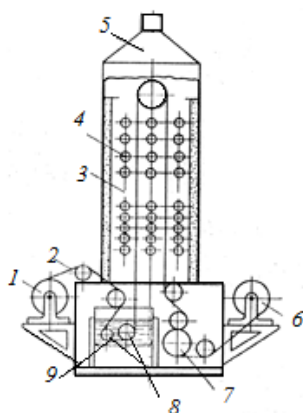


Рисунок 3.12 – Пропиточная машина для получения препрега:

- 1 – рулон;
- 2 – сматываемая сухая ткань;
- 3 – сушильная шахта;
- 4 – нагреватели;
- 5 – вытяжной зонт;
- 6 – приемная шпуля;
- 7 – натяжное устройство;
- 8 – ролики;
- 9 – пропиточная ванна.

3.3 Отверждение

Под отверждением понимаются технологические приемы химической сшивки молекул полимерного связующего методами полимеризации или поликонденсации. В случае использования в качестве связующего термопластов отверждение происходит после остывания расплава полимера ниже точки плавления.

3.3.1 Механизмы отверждения термореактивных смол отверждающими агентами

3.3.1.1 Полиэфирные смолы

Поскольку полиэфирные смолы склонны к самополимеризации в них добавляют ингибитор. Отверждение их осуществляют добавлением

инициатора, который служит источником свободных радикалов. Перекисные инициаторы расщепляются на радикальные фрагменты при нагревании или при действии других энергетических полей. Реакция начинается при преодолении действия ингибитора, который является улавливателем свободных радикалов. Активной фазе реакции предшествует инкубационный период. Для увеличения скорости реакции используют активатор (нафтенат кобальта и др.). Процесс гелеобразования сопровождается экзотермической реакцией величиной температуры, которой можно управлять, изменяя количество инициатора.

3.3.1.2 Эпоксидные смолы

Трёхмерную пространственную структуру эпоксидные смолы образуют за счёт присоединения к эпоксидным группам других молекул, содержащих реакционноспособные группы. Их содержат отвердители из ароматических и алифатических аминов. Алифатические амины отверждают при комнатной температуре, а жесткие ароматические амины используются при «горячем» отверждении. Другими веществами, вступающими в реакцию сополимеризации с эпоксидными смолами катализаторами, являются ангидриды кислот. Для ускорения реакции к ним добавляют третичные амины.

3.3.2 Режимы отверждения

Полимеризация связующего в сформированном полуфабрикате изделия является операцией, определяющей облик и физико-механические характеристики готового изделия. Задача полимеризации связать разрозненные элементы структуры в единый композиционный материал с совокупными свойствами армирующих элементов и полимерной матрицы. Особое значение при этом имеет переходный слой между жёстким наполнителем и пластичной матрицей. Его роль кроме адгезии состоит в релаксации скачков напряжений на границе этих разнородных структур.

Олигомеры на основе смол-реактопластов дают усадку при полимеризации. Этому способствует как перестройка структуры при переходе из жидкого состояния в твёрдое, так и наличие растворителей, свойственных, в частности, полиэфирным смолам. Некоторые смолы при реакции поликонденсации (связующие отверждаемые при высоком давлении) выделяют воду. Наименьшую усадку имеют эпоксидные смолы. Так по данным усадка при полимеризации составляет для диановых смол типа ЭД-20 от 5,0 до 5,4 %.

Операция отверждения состоит из трех основных режимов:

- нагрев жидкого полимерного связующего до перехода в гелеобразное состояние с последующей быстрой полимеризацией;
- охлаждение;
- отжиг или дополимеризация.

3.3.2.1 Полимеризационный нагрев

Режимы нагрева зависят от разных факторов, таких как толщина изделия, физический вид нагрева: контактный, конвекционный, индукционный, ТВЧ, радиационный и др. Кроме того могут быть использованы дополнительные физические поля – магнитное поле и т.п.

Полимеризация – важнейшая операция получения монолитной структуры из разрозненных армирующих элементов пропитанных жидким связующим. При превращении связующего в твёрдый полимер происходят процессы сшивки сетчатой структуры. Важным свойством связующего является его жизнеспособность (время гелеобразования). Короткий период гелеобразования затрудняет технологическую переработку. Длинный период, наоборот, увеличивает время полимеризации. Другим определяющим удобство технологии фактором является экзотермический эффект. Слишком высокая температура экзотермической реакции может привести к появлению значительных термических напряжений, появлению трещин и даже деструкции полимерной матрицы. Регуляторами процесса желатинизации и экзотермическим процессом служат добавки в систему отверждения ускорителей, например, третичных аминов как добавку к ангидридным отвердителям эпоксидных смол. Способ получения ПКМ определяет и режимы полимеризации. На рисунке 3.13 показаны отличия циклограмм при разных видах формования.

Основные физико-механические свойства определяются химической структурой полимера, т.е. подбором рецептуры связующего, составом, видом отвердителя, ускорителя пластифицирующих добавок и пр. Согласно работе влияние режимов процесса полимеризации приводит к изменению физико-механических свойств изделия не более, чем на 20%. Остальное зависит от химической структуры связующего и от воздействия механических сил прикладываемых к стеклопластику в период его отверждения до (30-40 %) степени полимеризации.

Основной способ полимеризации стеклопластиковых изделий (стержней и труб на оправках) – инфракрасное излучение.

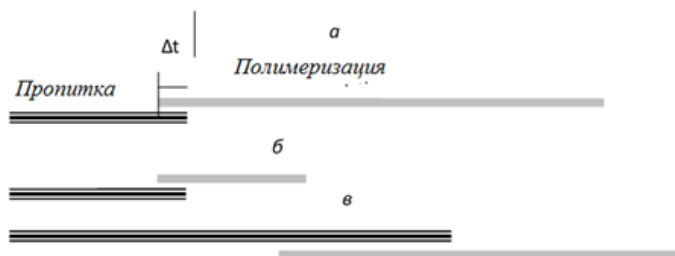


Рисунок 3.13 – Циклограммы при «мокром» формовании
 Δt – период желатинизации: а – обычная схема; б – схема с коротким временем пропитки и быстрой полимеризацией (например, в поле ТВЧ или контактом нагреве (пултрузия); в – схема с растянутым участком желатинизации

Толщина изделия вносит существенный вклад в неоднородность температурного поля по глубине и поэтому существует режим нагрева, при котором время прогрева можно существенно уменьшить, а температурные напряжения, вызванные неоптимальным режимом охлаждения значительно снизить. На рисунке 3.14 показано отличие расчётного оптимального режима нагрева от принятого технологами ступенчатого режима.

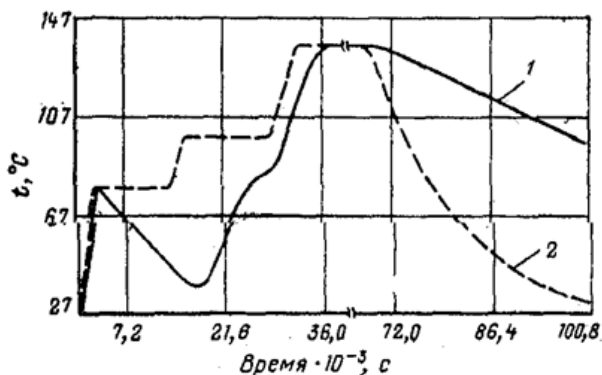


Рисунок 3.14 – Расчётный (1) и ступенчатый (2) режимы отверждения стеклопластиков

При определении режимов отверждения следует учитывать выделение летучих компонентов. Это бывает важно при использовании растворителей. Влияние степени полимеризации от температурно-временного фактора показано на рисунке 3.15.

Важную роль при полимеризации играют режимы нагрева. Увеличение скорости нагрева эпоксидных связующих приводит к увеличению экзотермического эффекта.

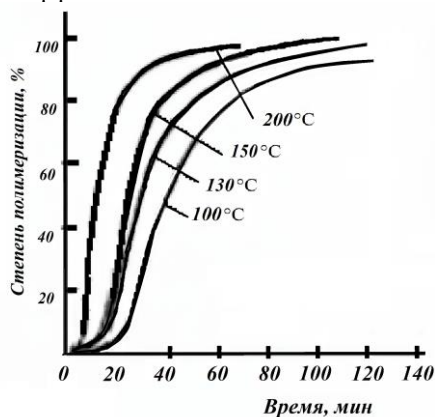


Рисунок 3.15 – Характер изменения степени отверждения связующего при различных температурах

3.3.2.2 Охлаждение

Режимы охлаждения определяют величину остаточных напряжений и также зависят от толщины слоя композита, охлаждающей среды – воздушная, водяная и могут иметь принудительный характер охлаждения или естественный.

Охлаждение как составная часть процесса полимеризации и дополимеризации играет важную роль в создании монолитной равновесной полимерной структуры связующего в её взаимодействии с армирующей частью ПКМ. При правильном охлаждении можно добиться существенной релаксации температурных напряжений.

Особое место занимает процесс охлаждения готового стержня после полимеризационной печи при изготовлении стержней. Это связано с двумя причинами:

1. Обеспечить монолитность стержня при прохождении тянущего устройства, располагаемого обычно в конце линии.
2. Остудить стержень до приемлемой температуры для последующей обрезки и складирования.

Охлаждение может быть осуществлено естественным путём, обдувом воздушным потоком или при помощи ванны с водой.

Для труб большой относительной толщины правильный выбор режимов охлаждения необходим для снижения температурных напряжений. При этом, чем больше время охлаждения, тем большей релаксации напряжений можно добиться. При этом длительность охлаждения влияет на время изготовления изделий, существенно удлиняя цикл производства. Не маловажное значение имеет и ограниченность объёма печей полимеризации и инерционность их охлаждения. Поэтому в работах исследователей предложено охлаждение намотанных изделий на оправке предлагается проводить на открытом воздухе. При охлаждении, когда наружные слои охлаждаются быстрее внутренних могут создаваться условия, когда остаточные температурные напряжения не только не уменьшаются, но даже могут поменять свой знак. Принудительное охлаждение воздушным потоком со скоростью до 8 м/с существенно сокращает время охлаждения более чем втрое без снижения длительной прочности. Релаксационные процессы при охлаждении цилиндров, получаемых намоткой, существенно зависят от толщины изделия. В толстых цилиндрах релаксация приводит к значительному уменьшению максимальных радиальных макронапряжений. В тонких цилиндрах, наоборот, к их возрастанию. При этом в тонких цилиндрах наблюдается уменьшение микронапряжений. Таким образом, в каждом конкретном случае общая задача охлаждения должна быть увязана с системой оправка-труба, относительной толщиной трубы и режимами охлаждения.

3.3.2.3 Операция дополимеризации. Отжиг и закалка

Термическая обработка изделий, прошедших полимеризацию (отжиг), необходима для увеличения степени полимеризации, а также, для снятия внутренних термических и усадочных напряжений.

Окончательная термообработка необходима для завершения процессов полимеризации (полной сшивки молекул связующего), а также снятия внутренних термических напряжений способных привести к образованию трещин и расслоений. Другая задача дополимеризации распараллелить процессы технологии, повысив скорость намотки.

Некоторые ученые делят процесс дополимеризации на «отжиг» и «закалку». Под *отжигом* они понимают процесс с медленным охлаждением. Под *закалкой* понимают процесс с быстрым охлаждением. Отжиг образцов приводит к увеличению в среднем энергии межмолекулярных водородных связей. В целом уменьшаются вариационный коэффициент

разбросов прочностных характеристик. На рисунке 3.16 показано различие кривых диаграмм σ - ϵ для отожжённого и закалённого образцов. Факторы охлаждения важно учитывать в пултризионных процессах, где часто используется водяное охлаждение перед узлом тянущего устройства. При сравнении закалённых и отожжённых образцов сетчатых полимеров, зафиксировано, что при температуре стеклования более плотную структуру имеют отожжённые образцы.

Скорость намотки, в основном, определяется временем первичной полимеризации, что в непрерывных процессах очень важно. Производительность этой фазы зависит от объема и мощности печи. В способах КППН эта фаза не является существенной, но очень важна при получении толстостенных изделий.

Окончательную термообработку проводят в печах. Наиболее распространён электрический нагрев.

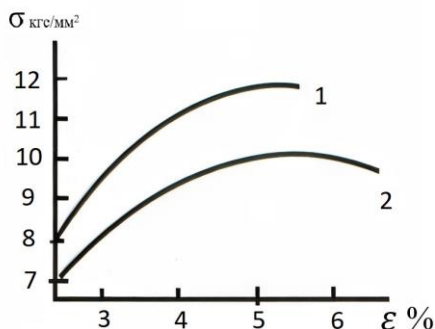


Рисунок 3.16 – Характер кривых σ - ϵ для отожженного (1) и закалённого образцов (2). Эквивалентная смесь диглицидилового эфира резорцина и диаминопиридина

3.3.3 Влияние физических полей на отверждение

Применение различных физических полей при операциях полимеризации позволяет сократить процесс или привести к улучшению свойств полимерного композита. В процессе полимеризации используются СВЧ поле, ТВЧ обработка, магнитное поле, радиационные поля.

ТВЧ широко используются в пултризлии для интенсификации нагрева.

Известен способ отверждения труб облучением параллельным пучком электронов на вращающейся оправке. Основная проблема такой

технологии в неравномерности теплового поля по толщине изделия. Такая же проблема при отверждении в поле СВЧ толстых стержней из стеклопластика. Возможно появление локальных зон деструкции полимерного связующего.

Обработка стеклопластика во время полимеризации магнитным полем повышает его термостойкость, сдвигая область деструкции в область более высоких температур.

3.3.3.1 Полимеризация стержней в поле СВЧ

СВЧ нагрев наиболее эффективен при использовании для полимеризации стержней небольшого диаметра (до 10 мм).

При отверждении в поле СВЧ толстых стержней из стеклопластика возможно появление локальных зон деструкции полимерного связующего. На рисунке 3.17 приведена схема установки с полимеризацией арматурных стержней методом СВЧ. Излучение СВЧ частотой 2450 МГц подаётся на три зоны полимеризации. В первой зоне происходит подогрев связующего, во второй зона желатинизации, в третьей зоне окончательная полимеризация.

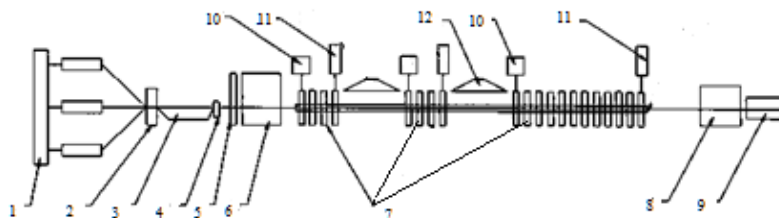


Рисунок 3.17 – Схема установки непрерывного изготовления арматурных стержней по технологии СВЧ отверждения:

- 1 – шпулярник; 2 – сборная гребёнка; 3 – ванна;
- 4 – отжимное устройство; 5 – фильера, 6 – кольцевой укладчик;
- 7 – волноводы СВЧ; 8 – тянущее устройство, 9 – отрезное устройство,
- 10 – магнетрон, 11 – водяная нагрузка, 12 – зонт вентиляции

Согласно описания к патенту РФ № 2407759 мощность, необходимая для полимеризации стержня диаметром 5-8 мм составляет 3 кВт. Длина тракта 3,5 м. Для сравнения мощность тоннельной печи составляет 30-50 кВт, а длина печи 10 м.

Для получения стержня армирующее волокно (например, ровинг из стеклянных или из базальтовых волокон) после шпулярика 1 и гребёнки 2 пропускают через пропиточную ванну с термореактивным связующим. Пропитанные связующим волокна пропускают через отжимное устройство 4, затем через фильеру 5, где формируют профиль стержня. Затем в устройстве 6 фиксируют геометрию стержня и направляют в трубу, проходящую через камеры 7, в которые подают СВЧ-излучение от источника (источников) 10. Образующиеся в процессе полимеризации капли связующего выносят из камер 7 ленточным транспортером (условно не показан), расположенным в трубе. Газообразные продукты полимеризации удаляют вытяжной вентиляцией 12. Движение изготавливаемого стержня осуществляют тянущим механизмом 8, после которого изготавливаемый стержень направляют на отрезной механизм 9.

3.3.4 Печи полимеризации

Нагрев сформированных, но ещё незаполимеризованных изделий осуществляется за счёт воздействия энергетических полей: температурных, радиационных, электромагнитных и др. Основное распространение получил температурный нагрев. Он может осуществляться способом контактного нагрева (пултрузия классическая), конвективным нагревом или инфракрасным излучением (тоннельные печи и печи камерного типа).

3.3.4.1 Тоннельные печи

Тоннельные печи полимеризации наиболее распространены при получении изделий непрерывными способами. В качестве источников тепла используются электрические нагреватели (ТЭНы), а также лампы инфракрасного излучения. Применяются также керамические нагреватели, излучающие волны определённой длины, необходимые для эффективной сшивки полимерных молекул связующего.

3.3.4.2 Печи камерного типа

Печи камерного типа могут использовать любые источники тепла, кроме открытого пламени. Они используются в процессах отжига (дополимеризации) и охлаждения, как стержневых, так и трубчатых изделий.

Рабочая печь камерного типа представлена на рисунке 3.18.



Рисунок 3.18 – Печь для полимеризации труб спиральной намотки на оправках

3.3.4.3 Аэродинамические печи

При больших нагрузках эффективно применение печей аэродинамического нагрева. Такие печи дают равномерный прогрев по всему объёму штабеля продукции. Неравномерность прогрева по объёму печи не превышает 0,5 градуса Цельсия. Охлаждение возможно с печью или на воздухе. На рисунке 3.19 показана схема устройства печи.

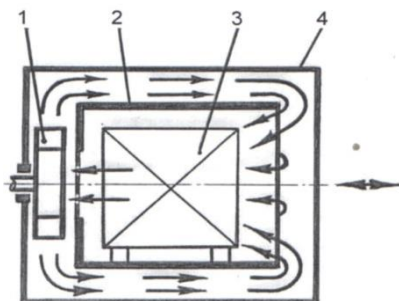


Рисунок 3.19 – Схема устройства аэродинамической печи:
1 – ротор; 2 – экран; 3 – нагреваемые изделия; 4 – корпус печи [16]

Нагрев происходит при вращении ротора центробежного вентилятора с серповидными лопастями, расположенными поперёк потока.

Нагрев происходит за счёт трения воздуха. Схема движения потока видна на рисунке. Мощность ротора в несколько десятков киловатт зависит от объёма печи. Загрузка-выгрузка продукции осуществляется со стороны показанной стрелками. При работе печь должна быть герметична.

Например, мощность двигателя вентилятора для печи объёмом 9 м³ составляет 45 кВт. За 6 часов работы фактический расход электроэнергии 70 кВт·час.

Применение аэродинамических печей является эффективным способом равномерного нагрева полимерных композитов для больших партий изделий.

3.4 Распрессовка

Распрессовка – это операция разъединения формообразующей оснастки (прессформы, оправки и др.) от заформованного и прошедшего операцию затвердевания изделия. В некоторых непрерывных технологиях распрессовка совмещена с процессом формования. К ним относятся пултрузия, способ получения труб на самосталкивающей оправке, получение трубчатых стержней способом стягивания с дорна. При прессовом формовании распрессовка происходит при раскрытии формы толкателем.

3.4.1 Операция распрессовки оболочечных деталей при ручной и машинной выкладке

Как показано в разделе 2.1 после формования детали на матрице и её отвердевании необходимо отделить оболочку от формы. Предварительно для лучшего отделения изделия перед формованием и нанесением гель-слоя форма покрывается антиадгезивом. При хорошем качестве нанесения антиадгезива готовая деталь легко отделяется при помощи подачи воздуха в специальные отверстия формы. В некоторых случаях приходится использовать клинья, вставляемые между оболочкой и формой. Возникающие по разным причинам залипания детали и формы – основной источник брака, возникающий при распрессовке. Причина этому неправильно выбранный антиадгезив или плохая обработка прессформы антиадгезивом.

3.4.2 Распрессовка намотанных на оправке труб

Распрессовка труб с оправок производится на специальных стапелях-съемниках. Оправка извлекается при помощи гидравлического пресса. Труба, упёртая в торец стапеля, снимается после сдвигания оправки.

На рисунке 3.20 показан стапель – съёмник мощностью гидроцилиндра – 40 тс.



Рисунок 3.20 – Стапель-съёмник для распрессовки изделий с оправки

3.5 Механическая обработка

3.5.1 Обработка металлорежущим инструментом

Механическая обработка волокнистых композитов требуют особого подхода к выбору оборудования и режущего инструмента.

Это связано со следующими причинами.

1. Наполнитель, в частности, стеклянные волокна являются материалом высокой твёрдости, что требует применение инструмента с высокой износостойкостью и твёрдостью.

2. Полимерная матрица, как на основе термопластов, так и на основе реактопластов (полиэфирные, эпоксидные и др. смолы) имеют невысокую температуру стеклования ($\sim 100 - 200$ °C). Разогретый до $300 - 400$ °C до пластичного состояния полимер начинает налипать на инструмент, затрудняя процесс резания.

3. Волокнистая структура ВКМ при обработке, как вдоль волокон, так и поперёк их, приводит к вырыву волокон из матрицы, разломачиванию структуры поверхности.

4. Малая жёсткость материала детали требует учёта упругой податливости поверхности.

Даются следующие рекомендации по обработке ВКМ:

- избегать нагрева материала заготовки;
- свести к минимуму расслоение материала в процессе резания;
- затачивать режущий инструмент, как для обработки латуни;
- использовать свёрла, разработанные специально для слоистых пластиков (с малым углом наклона винтовой линии режущей кромки, полированные канавки на сверле, с подточкой поперечной кромки);
- применять малую подачу сверла;
- контролировать стойкость режущей кромки инструмента (менять при превышении износа).

Материалы режущих инструментов

Рекомендуется для черновой обработки использовать твёрдые сплавы ВК6М, ВК8, ВК6. Для чистовой обработки ВК8 и ВК3М. Рекомендуется также применение алмазного инструмента.

Углы резания

Рекомендуются следующая геометрия резцов: задний угол $\alpha = 8 - 30^\circ$; передний угол $\gamma = 5 - 25^\circ$; главный угол в плане $\varphi = 45^\circ$. Фрезы затачивают на углы $\gamma = 0 - 10^\circ$ и $\alpha = 5 - 10^\circ$. Для свёрл рекомендуются углы: $2\varphi = 118 - 180^\circ$; $\gamma = 0 - 5^\circ$ и $\alpha = 15 - 20^\circ$.

Для обработки стеклопластиков предлагаются следующие марки твёрдых сплавов и геометрии режущих инструментов (см. таблицу 3.3).

Таблица 3.3 – Материал и геометрические параметры режущей части инструмента для точения стеклопластиков

Способ отвержде- ния	Материал режущей части	Параметры заточки					
		γ°	α°	φ°	φ_1°	λ°	r, мм
Термиче- ский	ВК2, ВК3М, ВК4	0...10	20...25	45	45	0	0,5...2
Радиаци- онный	ВК2 – ВК8, СКМ-Р	0	10...25	45	45	0	0,5...1

Влияние заточки на качество обработки и стойкость инструмента

При заточке инструмента нежелательно скругление острия лезвия. Наличие на передних и задних поверхностях инструмента «ленточек» нежелательно из-за увеличения площади контакта. Шероховатость передней и задней поверхности также влияет на качество обработки КВМ. Шероховатость порядка $Rz\ 3,2 - 6,3$ уже способна привести к появлению брака (сколы, разломачивание и пр.).

Вид заточки показан на рисунке 3.21.

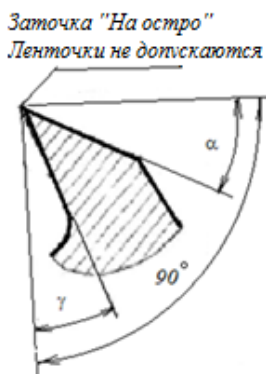


Рисунок 3.21 – Заточка режущего клина инструмента для обработки стеклопластика

Износ инструмента

Характер износа следующий:

1. Наибольший износ всегда наблюдается по задней грани.
2. При одинаковом характере износа степень износа для разных элементов инструмента всегда зависит от геометрии и вида материала инструмента.

На рисунке 3.22 показаны сравнительные характеристики стойкости различных марок твёрдых сплавов при обработке точением стеклопластика.

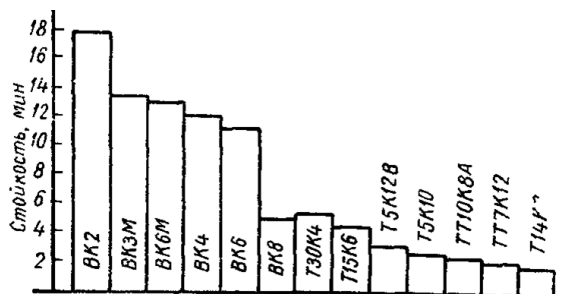


Рисунок 3.22 – Сравнительная диаграмма стойкости различных марок твердых сплавов при точении стеклотекстолита

На фотографиях рисунка 3.23 на показано влияние величины угла при вершине сверла на характер брака. Имеются следующие характерные виды брака:

- 1) при $2\varphi < 90^\circ$ – происходит интенсивное разлохмачивание стеклоткани и выпучивание кромки со стороны входа сверла;
- 2) при $2\varphi = 90^\circ \div 100^\circ$ – разлохмачивание стеклоткани и без выпучивания кромки со стороны выхода сверла;
- 3) при $2\varphi > 100^\circ$ образование отслоения нижнего слоя текстолита вокруг обрабатываемого отверстия.

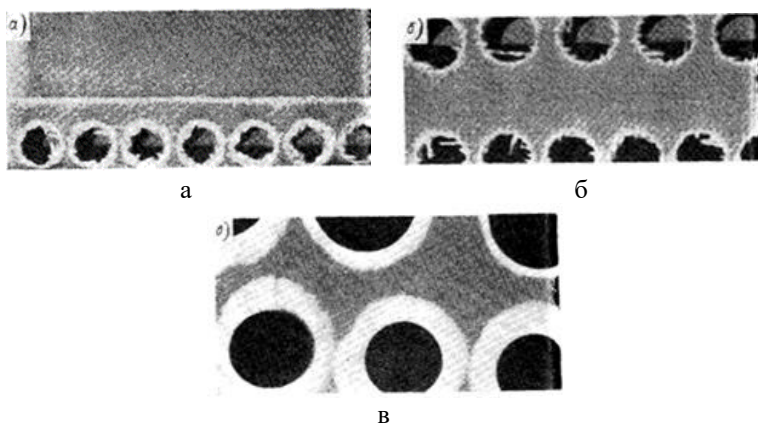


Рисунок 3.23 – Характерный брак при сверлении стеклотекстолита сверлами с различными углами при вершине:

- а) – $2\varphi < 90^\circ$; б) – $2\varphi = 90^\circ \div 100^\circ$; в) – $2\varphi > 100^\circ$

Параметры резания

Скорости резания стеклопластиков должны быть: (30 – 40 м/мин) при черновом точении, сверлении и фрезеровании, (150- 350 м/мин) при чистовом точении и фрезеровании и до 800 м/мин при тонком точении и шлифовании с малыми подачами (0,03 – 0,3 мм/об и редко до 0,5 мм/об). Глубина резания в пределах 0,1- 3 мм/об и до 5 мм/об.

Рекомендуемая глубина резания:

- при черновых проходах $t=0,3\ldots 1$ мм;
- при чистовых проходах $t=0,1\ldots 0,3$ мм;
- при отделочных (зачистных) проходах $t=0\ldots 0,05$ мм.

Для обработки стеклопластика скорости резания $V=30\ldots 300$ м/мин при подаче $S=0,1\ldots 1$ мм/об и глубину резания $t=0,5\ldots 4$ мм.

Для токарной обработки стеклопластика типа резцом из ВК2 предлагается зависимость

$$V = \frac{436}{T^{0.35} \cdot t^{0.38} \cdot S^{0.46}},$$

где V – скорость резания, м/мин;

T – стойкость инструмента, мин;

t – глубина резания, мм;

S – подача, мм/об.

Общая рекомендация при выборе скорости: чем выше скорость, тем меньше подача и глубина резания.

Рекомендации по повышению качества стеклопластика при механической обработке

1. Направление вращения детали при токарной обработке должно совпадать с направлением вращения оправки при намотке. Это позволяет избежать возможного скалывания слоёв.

2. Работа с изношенным сверх установленного предела инструментом не допускается.

3. Охлаждение режущей кромки проводить воздушной струёй или по каналам в теле сверла. Охлаждение при помощи СОЖ можно проводить только при черновой обработке.

4. Предпочтение отдавать обработке абразивным инструментом методами шлифования, в том числе инструментом с алмазным напылением.

5. Для удаления абразивной и токсичной пыли рекомендуется использование пылеотсасывающих устройств.

6. Не допускается нагрев зоны контакта свыше 300 °.

Специальные инструменты. В настоящее время широко используется специализированный для полимерных композитов инструмент специальной конфигурацией режущей кромки и заточки. На рисунке 3.24 показан специальный инструмент для обработки стекло- и углепластиков.



Рисунок 3.24 – Специализированные фрезы для обработки стекло- и углепластиков

3.5.2 Абразивная обработка

Полимерные композиты можно эффективно обрабатывать абразивным инструментом. Возможна как грубая шлифовка, так и полирование. В качестве инструмента применяют абразивные круги и шлифовальные шкурки. Зернистость инструмента 30...240 ед. Предпочтителен инструмент с абразивными зёрнами на основе карбида кремния. Скорость шлифования от 900 до 2500 м/мин. Применение СОЖ или воды рекомендуется при инструменте с малой зернистостью для исключения засаливания лент и кругов. Абразивная обработка эффективна на ленточных и барабанных шлифовальных станках. Шлифовальные круги используют для получения канавок, нарезания резьб на трубах и стержнях.

3.6 Соединения ПКМ с другими материалами

Получение конструкций с применением ПКМ предполагает использование различных соединений элементов ПКМ как с подобными

детальями, так и с деталями из разнообразных других материалов выполненных из металла. Это могут быть разъемные соединения резьбового типа, адгезионные соединения, соединения листовых материалов при помощи заклепок, а также соединения получаемые в процессе формования.

3.6.1 Соединения получаемые в процессе формования

Эти соединения предполагают применение полимерного композиционного полуфабриката, т.е. сырого неотвержденного полимера с наполнителем. Наиболее известны такие соединения получаемые методом прессования пресспорошков с закладными металлическими деталями. Известны также соединения получаемые при мокром формовании стержней – методом радиального обжатия (см. раздел 2.2.4).

3.6.1.1 Соединения для «мокрого» способа формования

Для получения стальных законцовок в стержневых деталях из ПКМ используется метод радиального обжатия (см. раздел 2.2.4, рисунок 2.26), позволяющий при «мокром» формовании получить надежное соединение. Способом КППН получают соединения, заформовывая на оправке в композитную трубу стальные или алюминиевые закладные резьбовые втулки (рисунок 3.25).

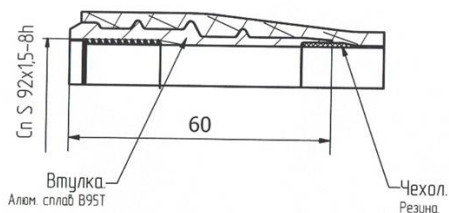


Рисунок 3.25 – Чертеж соединения с резьбовой алюминиевой втулкой заформованной в стеклопластиковую трубу способом КППН.
Резиновый чехол обеспечивает герметичность стыка

3.6.1.2 Соединения для «сухого» способа формования

Поскольку при работе с препрегами возможно деформировать полуфабрикат до окончательного его отверждения, то технологией получают соединения различного вида. Так можно получить соединение

трубы с охватываемой стальной деталью как показано на рисунке 3.26. Отверждение происходит до снятия нагрузки с полуфабриката.

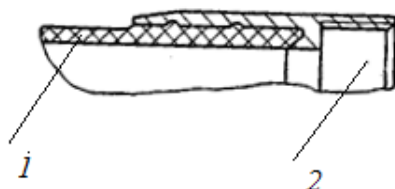


Рисунок 3.26 – Стеклопластиковая труба 1 из препрега приформованная к стальной втулке 2

Адгезионные клеевые соединения имеют ограничения по прочности связанные с низкой прочностью на сдвиг. По этой причине прочность такого соединения возможно увеличить за счет повышения сцепления между слоями ткани. Для препрега это возможно используя крепежные микроэлементы как показано на рисунке 3.27.

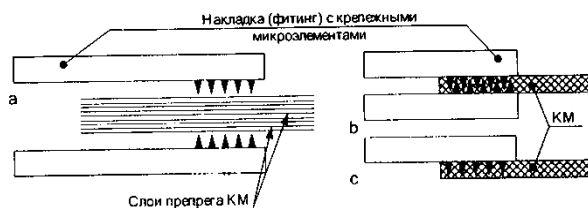


Рисунок 3.27 – Соединение из листового препрега с использованием жестких внедряемых микроэлементов

3.6.2 Клеевые соединения

Клеевые соединения относятся к классу адгезионных и поэтому основанию прочность их определяется прочностью клеевого шва. Характеристики клеевого шва определяются свойствами полимера используемого в качестве адгезива. Поскольку соединяемые материалы могут иметь разные ФМХ, то клеевой шов должен удовлетворять не только хорошему сцеплению, но и играть роль компенсатора опасных контактных напряжений.

На рисунке 3.28 показаны виды нахлесточных соединений. Для получения соединений металл-композит используют клино-клеевые соединения, показанные на рисунке 3.29.

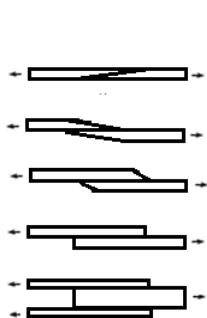


Рисунок 3.28 – Виды адгезионных нахлесточных соединений.

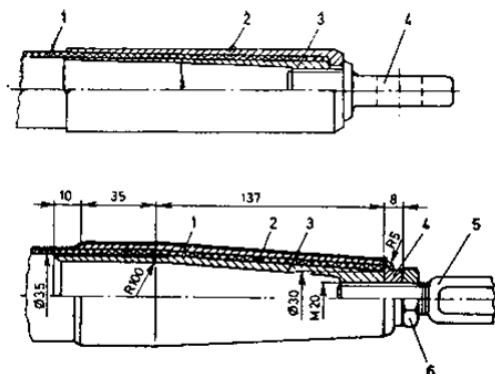


Рисунок 3.29 – Варианты клиноклеевых соединений трубчатых стержней с использованием металлических деталей

3.6.3 Механические соединения

Под механическими соединениями понимаются такие соединения, которые для передачи усилий от композита к металлу используют вспомогательные детали, такие как болты, заклепки, цанги и т.п.

3.6.3.1 Штифто-болтовые и штифто-шпилечные соединения

Эти соединения используются для стыковки толстостенных труб, баков и др. изделий ответственного назначения. Вид такого соединения показан на рисунке 3.30.

3.6.3.2 Заклепочные соединения

Заклепочные соединения ПКМ с другими материалами используются для получения прочной связи листовых материалов. При использовании клеевого шва получается клеезаклепочное соединение. Учитывая близкие модули упругости алюминиевых сплавов и стеклопластиков наиболее распространены заклепки из алюминиевых сплавов. Для конструкторских расчетов закладывается прочность соединения равная 0,75

от прочности заклепки. Толщина расклепанной части должна составлять не менее 30% от диаметра отверстия и должна быть соизмерима с толщиной головки заклепки. Диаметр отверстия под заклепку должен быть больше диаметра заклепки на $0,2 \dots 0,4$ мм. В последнее время технологиям предлагаются варианты заклепочных соединений с применением заклепок из полимерных композитов. В качестве таковых возможно использовать заклепки с термопластичным связующим. На рисунке 3.31 показаны виды головок таких заклепок и расположение армирующих волокон после образования головки.

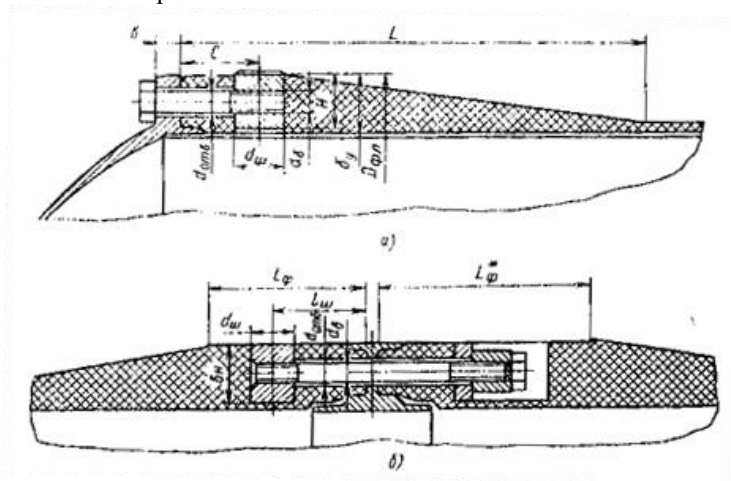


Рисунок 3.30 – Конструкция штифтоболтового (а) и штифто-шпилечного соединения (б)

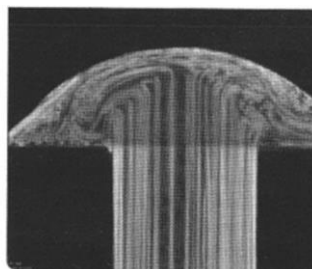
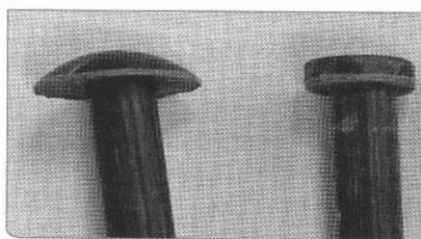


Рисунок 3.31 – Заклепки из термопластичного полимерного композита

3.6.3.3 Разъемные металло-полимерные соединения

При использовании в силовых конструкциях трубчатых и сплошных стержней возможно применение конструкций соединений с использованием цанговых зажимов и соединений с накидной гайкой. На рисунке 3.32 показаны такие соединения для трубчатых стержней, а на рисунке 3.33 соединения для анкерных стержней с утолщенной головкой полученных способом радиального обжатия.

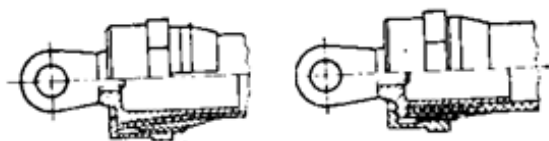
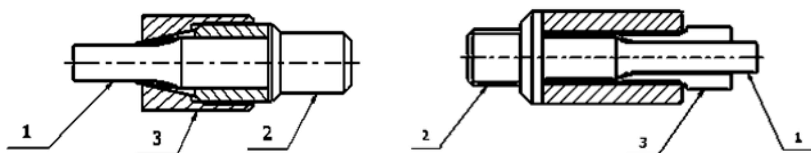


Рисунок 3.32 – соединение трубчатого стержня:
а – цанговое; б – с накидной гайкой



а:
1 – стержень, 2 – гайка;
3 – цанга

б:
1 стержень; 2 – корпус;
3 – разрезная гайка

Рисунок 3.33 – соединение анкерного стержня:
а – цанговое; б – с накидной гайкой

Контрольные вопросы по главе 3

1. Что понимается под термином «монолитность ПКМ»? Какой материал можно считать монолитным?
2. Что такое пропитка? Какую роль она играет в формировании структуры ПКМ?
3. Какие виды пропиточных устройств Вы знаете?
4. Что такое полимеризация?

5. Какую роль выполняет полимеризация при формировании структуры ПКМ?
6. Какие виды режимов полимеризации Вы знаете?
7. Какие виды полимеризационных печей Вы знаете?
8. Какие особенности механической обработки изделий из ПКМ в отличие от обработки металлов?
9. Какие виды соединений металл-ПКМ используются при сборке составных изделий?
10. Чем отличаются разъемные и неразъемные соединения?

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА И СТАРЕНИЯ СЫРЬЯ НА КАЧЕСТВО ФОРМОВАНИЯ ПКМ

4.1 Влияние климатических факторов производства ПКМ на качество продукции

Вторым, после выбора компонентов сырья, параметром обеспечения качества является обеспечение стабильных технологических параметров, таких как *климатические условия* в цехе. Особенно это важно в неотапливаемый период. Приведем пример. Средняя относительная влажность 2006 г. в г. Бийске составила в мае 61%, в июне 71%, июле 62%. Эти же месяцы явились основными, где проявилось снижение качества стержней полимерных изоляторов (СПС) по пористости («фуксину») (рисунок 4.3). На рисунках 4.1, 4.2 показаны графики изменения влажности в цехе в мае-июне и в октябре 2007 г. Видно, что стабильность влажности в цехе в отопительный период значительно выше, чем в весенне-летний период.

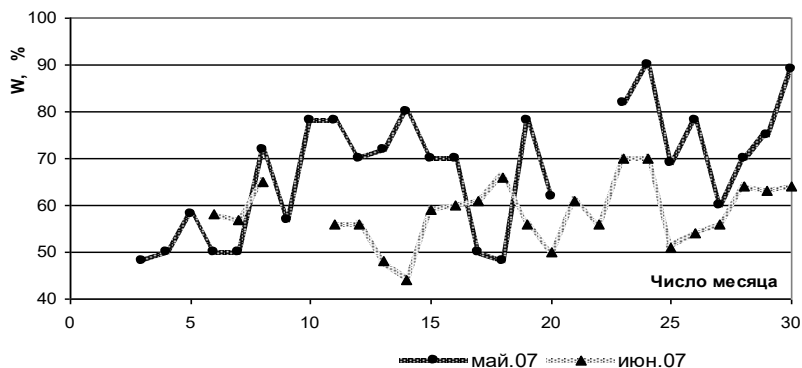


Рисунок 4.1 – График изменения относительной влажности воздуха в цехе в зоне шпальника в мае-июне 2007 г.

Исследования показали прямую зависимость качества СПС от климатических условий в цехе. Выявлено, что снижение относительной влажности на ~10% (до 54 – 56%) приводит к улучшению показателей качества по «фуксину» и росту значения электрического пробоя. Другим положительным фактором благоприятных температурно-влажностных условий является снижение коэффициента вариации электрической

прочности. Отмечено влияние влаги, как на стеклянные волокна в составе ровингов и бобин, так и на жидкое связующее, контактируемое с атмосферой в процессе пропитки волокон.

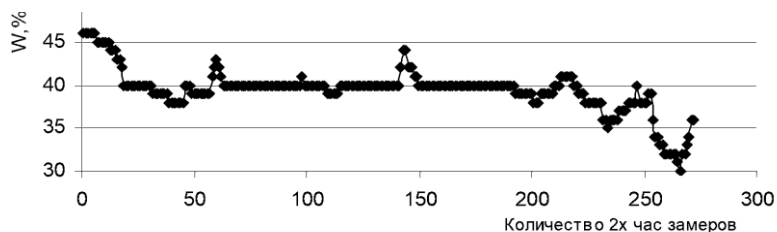


Рисунок 4.2 – График изменения относительной влажности воздуха в цехе в зоне шпулярника в отопительный период в октябре 2007 г.

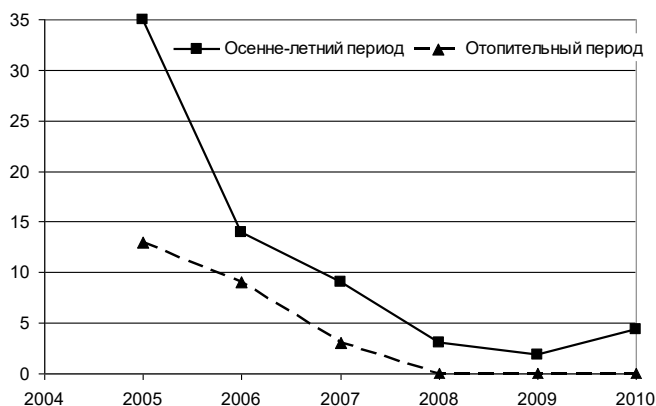


Рисунок 4.3 – Количество брака СПС в отопительный и весенне-летний период 2005-2010 гг.

Рассмотрим, как климатические условия цеха влияют на качество СПС. Производство СПС осуществляется на линии, представленной на рисунке 4.4.

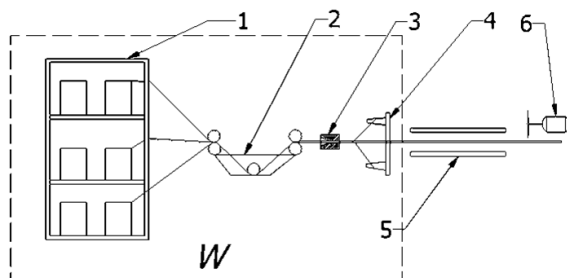


Рисунок 4.4 – Аппаратурная схема производства СПС:
 1 – шпулярник, 2 – ванна пропитки; 3 – формующая фильера;
 4 – вертлюг; 5 – тоннельная печь; 6 – узел отрезки,
 W – зона влияния влаги

Из рисунка 4.5 видно, что влагонасыщение связано с набором влаги стеклонаполнителем в зоне шпулярника и поглощением влаги связующим в пропиточной ванне. Характер влагонасыщения связующего в зависимости от влажности показан на рисунке 4.5.

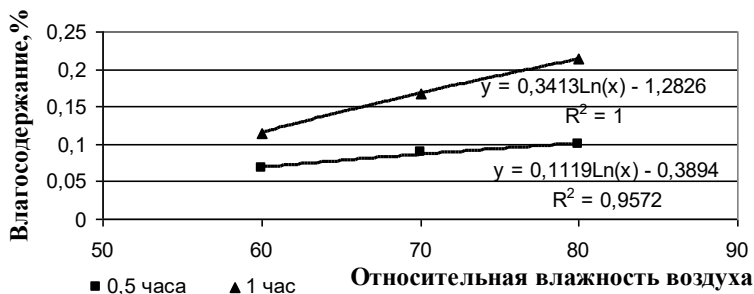


Рисунок 4.5 – Влагонасыщение эпоксиангидридного связующего ЭДИ при разной относительной влажности

Показано также, что при относительной влажности 98 % в течение 4 часов прирост массы связующего составил 0,22 %. При этом влияния влагонасыщения связующего на электрический пробой не выявлено.

Возможно, причиной этому является удаление влаги при полимеризации связующего и вовлечения части её в процесс химической сшивки молекул. Вопрос о влиянии влаги жидкого связующего на армирующие волокна остаётся открытым. Известно, что разделительный

слой (замасливатель) сорбирует влагу в микродефектах, ухудшая качество ПКМ.

Исследования увлажнения ровинга на шпулярнике показали, что влагонасыщение бобины в целом и отдельного жгута ровинга отличаются. Так при 98 % влажности влагонасыщение бобины за 7 суток повысилось на 0,16 %, а отдельного жгута при этих же условиях всего на 0,036 %. Вывод о малом влагонасыщении отдельного пучка ровинга подтверждаются проведёнными в лабораторных эксикаторах опытах в диапазоне относительной влажности 40-70 %. Влагонасыщение ровинга мало зависит от величины относительной влажности и за 5 суток не превышает 0,02 %, что ненамного превосходит влагонасыщение ровинга в состоянии заводской поставки (0,01-0,015).

Следует отметить, что качество поставляемого от изготовителя ровинга тоже носит неравномерный по времени года характер. На рисунке показан характер изменения влажности ровинга одного изготовителя в течение 2005-2007 гг.

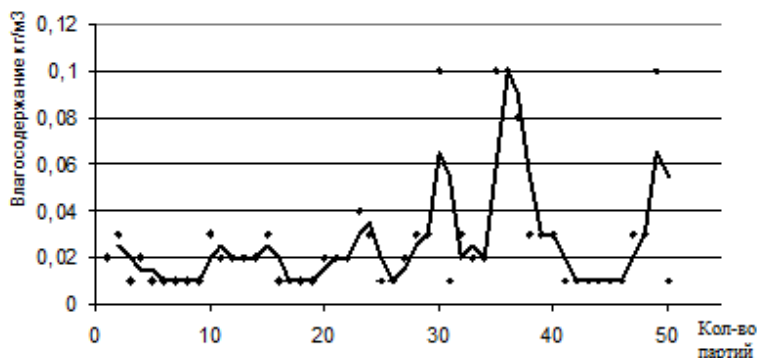


Рисунок 4.65 – Влагосодержание ровинга поставочных партий одного изготовителя за 2005-2007 г.г.

Бобина ровинга способна к влагонасыщению из-за макрокапиллярных явлений, откуда влага при формировании может попадать в формуемое изделие.

Химико-физические процессы в процессе полимеризации матрицы СПС также существенным образом сказываются на появлении дефектов структуры, включая появление трещин, капилляров и т.п.

Так формование образцов СПС при сниженной с 78 до 56 %, относительной влажности в цехе создаваемой искусственно при помощи осушителей воздуха, показало улучшение электрических показателей по пробою с 4,78 до 5,45 кВ/мм.

4.2 Влияние на качество изделий факторов старения сырьевых компонентов

Практическое использование сырьевых компонентов не всегда позволяет применять сырье ГСХ которого не истекло. Поэтому важно знать, как процессы старения в условиях хранения влияют на качество получаемого изделия из ПКМ. Ниже мы рассмотрим влияние условий хранения на эпоксидные связующие на основе ангидридного и аминного отвердителей.

Связующее ЭДИ. Рецептура связующего содержит на 100 частей смолы ЭД-20 (ЭД-22) 80 частей отвердителя Изо-МТГФА и 0,3 % ускорителя 2,4,6 – трис (диметиламино) метил/фенол (УП-606/2)

Смола ЭД-20 (ЭД-22). Диановые смолы ЭД-20 и ЭД-22 в силу своей низкой вязкости широко используются при формировании полимерных композитов на основе стеклянных, базальтовых, арамидных и угольных волокон.

Характеристики смолы ЭД-20 представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристики смолы 1 сорта ЭД-20 по ГОСТ 10587-84

Цвет по железобальтовой шкале, не более	Массовая доля эпоксидных групп, %	Массовая доля летучих веществ, %, не более	Массовая доля ионов хлора, %, не более	Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	Динамическая вязкость, Па·с, при 25 °С	Время желатинизации с отвердителем, час, не менее
12	19,9-22,0	0,9	0,006	0,9	12-25	4

Гарантийный срок хранения смолы 1,5 года.

Исследования показывают, что хранение смолы в течение 3-х лет (с учетом ГСХ) практически не сказывается на свойствах смолы и связующего на ее основе. При длительном хранении смолы в условиях повышенной влажности (75%) влагосодержание смолы увеличивается до 0,5-0,6 %. Вязкость смолы остается на одном уровне, а время гелеобразования вырастает до предельных по ТУ значений. Хранение смолы в

течение 15 суток в подогретом до 30 °С состоянии не сказывается на технологических свойствах связующего.

Отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА). Выпускаемый разными заводами-изготовителями этот отвердитель имеет разный изомерный состав включающий в частности в себя смесь: 4-метилтетрагидрофталевый ангидрид, 4- метилгексагидрофталевый ангидрид, 4- метилфталевый ангидрид (Киев) – вид III; цис- и транс-изомеры 3-метилтетрагидрофталевый ангидрида с 5 % 4-метилтетрагидрофталевый ангидрида (Стерлитамак) – вид II.

Различие изомерного состава связана с различием технологий их изготовления. Это приводит к существенным различиям хроматограмм и ИК-спектров. При этом технологические свойства разных отвердителя изо-МТГФА разных поставщиков мало различаются. Следует отметить, что изо-МТГФА типа II позволяет получить более низкую вязкость связующего ЭДИ и меньшую температуру желатинизации за счет большей активности, чем изо МТГФА типа III. При этом физико-механические характеристики отвержденных смол близки по своим значениям.

ГСХ изоМТГФА различных изготовителей определяются ТУ заводов-изготовителей в пределах 1-2 года.

Длительное хранение изоМТГФА разного типа (II, III) из-за различия изомерного состава приводит к различным изменениям свойств. При хранении в течении 3-4 лет изоМТГФА III типа кислотное число практически не изменяется, но содержание свободных карбоксильных групп возрастает до превышения требований ТУ. При хранении в течении 1 года изоМТГФА II типа за счет большей активности снижается доля основного вещества, при этом возрастает кислотное число. Технологические и физико-механические характеристики обоих типов отвердителя практически не меняются. Хранение отвердителя в течение 15 суток в подогретом до 30 °С состоянии не сказывается на технологических свойствах связующего ЭДИ.

Ускоритель 2,4,6 – трис (диметиламино) метил/фенол (УП-606/2). Ускоритель 2,4,6 – трис (диметиламино) метил/фенол (УП-606/2). Ускоритель УП -606/2 используется в различных связующих: ЭДИ, ЭДА, УП-318, ЛИ-1 и др. ГСХ его составляет 1 год. При длительном хранении постепенно снижается содержание основного вещества до уровня ниже нормы, через 1-2 года на 3-10 %. При этом время желатинизации не зависит от длительности хранения.

Связующие аминного отверждения.

Связующие аминного отверждения используют аминные отвердители – низкоактивные и ароматические (Этал, Диамет Х (Куамин), 4,4-диаминодифенилметан (Тонокс), а также металлоорганические

(ТЭАТ-1). Они пригодны для намоточных полимерных компози- тов, как стекло-базальтопластиков, так и органопластиков.

Отвердитель ТЭАТ-1. Отвердитель ТЭАТ-1 используется в связу- ющем УП-318 для органопластиков. Состав связующего:

- эпоксидная смола УП-343 – 100 масс. ч.;
- отвердитель ТЭАТ-1 – 10 масс. ч.;
- ускоритель УП-606/2 – 1,5 масс.ч.

Как все аминные отвердители ТЭАТ-1 очень гигроскопичен, пол- ное насыщение его влагой при 75 % влажности воздуха достигает за 45 суток с привесом влаги 30-32 %. Сушка ТЭАТ-1 при 110 °С приводит к снижению влаги до 2,6 %. Увлажнение до насыщения снижает вяз- кость в два раза и увеличивает время желатинизации. ФМХ ПКМ ухуд- шаются. Высушенный отвердитель позволяет получить характеристики отвержденного связующего сравнимого с использованием свежего отвердителя.

Отвердитель триэтанолламин (ТЭА). ТЭА используется для по- лучения стекло- и органопластика в составе связующего ЭДА состава:

- эпоксидная смола ЭД-20 – 100 масс. ч.;
- алифатическая смола – разбавитель ДЭГ-1 – 20 масс.ч.;
- отвердитель ТЭА – 20 масс.ч.;
- ускоритель отверждения УП 606/2 – 1 масс.ч.

Отвердитель ТЭА также как и ТЭАТ является гигроскопичным продуктом. Насыщение его влагой при влажности 75 % достигает до привеса 37-42 % за 45-50 суток. При сушке 110 °С за 8,5 часа остаточный привес влаги составляет 0,4 %. Полученный на увлажненном ТЭА стек- лопластик имеет прочность ниже эталонного на 30%. Связующее полу- ченное на высушенном отвердителе имеет близкие с эталонным образ- цом ФМХ.

Контрольные вопросы по главе 4

1. Как влияют климатические факторы на качество получаемых формованием изделий из ПКМ?
2. Как влияет влажность на качество армирующих материалов и связующих?
3. Роль факторов сроков хранения компонентов связующего на ка- чество.

ГЛАВА 5 ХИМИЧЕСКАЯ И КЛИМАТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПО ИХ ПОВЫШЕНИЮ

5.1 Проблемы химической стойкости стеклопластиков

Воздействие агрессивной среды на полимер сводится к трём основным процессам: диффузии, набуханию и химическим реакциям. Наполнители, особенно неорганические, увеличивают химическую стойкость. Воздействие водосодержащих агрессивных сред на эпоксидные полимерные композиционные материалы определяется процессом диффузии жидкости в объём материала и адсорбцией молекул воды на поверхности волокон. Причиной этого являются нарушения сплошности между матрицей и армирующими волокнами. Основным в химической стойкости стеклопластиков к агрессивным средам считается способность стеклопластиков сопротивляться проникновению влаги в поры, капилляры и другие дефектные места материала.

Эпоксидная смола, хотя и способна поглощать довольно большое количество влаги, обладает химическими связями, устойчивыми к гидролизу. Поэтому снижение прочности ее незначительно даже после длительного кипячения в воде.

Коррозионная же стойкость наполнителей, в частности, стекла, даже в воде, составляет серьезную проблему. Стекло Е имеет малое содержание щелочных металлов и лучше, чем другие стекла, противостоит коррозионному действию воды. В то же время, химическое взаимодействие находящихся на поверхности стекла групп Si-O-Na с водой приводит к образованию путем гидролиза свободной щелочи. Стекло от щелочи корродирует по поверхности или растворяется в связующем. Особенно это сказывается при температурах 65–95 °С. Для увеличения химической стойкости стекла на него наносят замасливатель, одной из задач которого служит снижения сорбции влаги к стеклу. Имеется положительное влияние аппретирования стеклянных волокон на химическую стойкость стеклопластика в кислой среде, особенно в начальный период её воздействия. Замасливатель не покрывает стекло сплошной пленкой, а имеет разрывы, и поэтому коррозии стекла избежать не удается.

Вид замасливателя (аппрета) и технология его нанесения влияет на сорбцию воды в ПКМ. Чем прочнее связь замасливателя со связующим, тем выше стойкость композита к влиянию среды. Вымывание с поверхности стекла катионов приводит к образованию микроскопических по-

лостей, заполненных щелочной средой, с высоким осмотическим давлением (более 10 МПа), что приводит к разрыву адгезионных связей волокно-связующее. Явление сорбции связано с замасливателем и с качеством нанесения его на волокна, его химической структурой. Диффузия зависит и от микроразрушений волокон при нагружении уже свыше 0,1 от разрушающей нагрузки. Влияние агрессивных сред на ПКМ зависит также от степени полимеризации. Этому способствует зависимость химической стойкости от многих факторов, взаимосвязанных с собой. Скорость диффузии связана с технологическими факторами. С увеличением давления формования скорость диффузии падает.

Стойкость ПКМ зависит от химической структуры смолы и природы отвердителя. Диановые смолы, к которым относятся смолы ЭД-20 и ЭД-22, имеют в молекуле не более двух эпоксидных групп, что не позволяет получить теплостойкость связующего на их основе выше 120 °С. Более высокой теплостойкостью отличаются полиэпоксидные смолы (ЭН, ЭЦ, ЭТФ), содержащие в молекуле более двух эпоксидных групп. Влияние вида отвердителя на теплостойкость определяется следующим образом. Связующее с системой горячего отверждения на ангидридном отвердителе менее теплостойко, чем на аминном.

Стойкость к агрессивным средам при эксплуатации ПКМ в условиях температур эксплуатации, превышающих температуру стеклования, резко снижается.

Отмечено влияние на химическую стойкость неоднородности структуры пространственно сшитых полимеров. Неполнота сшивки также оказывает свое влияние на химическую стойкость ПКМ. Наиболее вероятной причиной диффузии жидкости – считается локализация её в дефектах структуры, где происходит агрегатизация агрессивной среды, что и является причиной упрочнения полимера на определенной стадии воздействия агрессивной среды. Это также приводит к охрупчиванию и увеличению твердости полимера]. Такое возможно как за счёт пластификации в зоне предразрушения, так и в результате роста плотности молекулярной упаковки. Влага при комнатной температуре вызывает растрескивание, в основном, на границе наполнитель-матрица. Основной причиной растрескивания являются остаточные микронапряжения набухания, имеющих место вследствие неоднородности набухания по толщине образца. Отмечается факт аномального увеличения трансверсального коэффициента диффузии при высоком объемном содержании волокон. При увеличении контакта полимера с агрессивной средой свыше 10-15 суток типичным для эпоксидных полимеров является снижение прочностных характеристик вследствие развития деструктивных

процессов. Коэффициент диффузии воды в эпоксидные полимеры разной природы при температуре ниже температуры стеклования практически одинаков. При превышении температуры стеклования при температуре выше 80 °С для полиэфирных стеклопластиков происходит резкое изменение водопоглощения.

К основным технологическим параметрам качества относятся:

- плотность укладки волокон;
- наличие пор;
- наличие микронапряжений;
- незаполимеризованные низкомолекулярные звенья смолы и т.п.

Особое влияние этих факторов оказывается при приложении нагрузки в агрессивной среде. На кинетику влагонасыщения стеклопластика оказывают влияние сорбционные, механические и реологические свойства структурных компонентов материала, а также объемный коэффициент армирования и толщина материала». Следует заметить, что используемый в ШНС однонаправленный стеклопластик имеет более плотную, чем в стеклотекстолитах, структуру, что способствует его более высокой химической стойкости. Основной причиной снижения прочности авторы считают диффузию влаги. Это происходит из-за ослабления адгезии на границе раздела эпоксидная матрица-волокно. Кроме того, сорбция воды матрицей ПКМ приводит к изменению её линейных размеров (набуханию), что сказывается на распределении внутренних напряжений в армированном пластике.

Долговечность материала τ при совместном действии агрессивной среды, температур и нагрузки является сложной функцией пяти аргументов:

- природы материала – M ;
- природы агрессивной среды – D ;
- концентрации агрессивной среды – C ;
- температуры t ;
- напряжения σ .

$$\tau = \psi(M, C, D, t, \sigma)$$

Из-за многофакторности процесса химического взаимодействия среды и композита, проведение экспериментов для определения всех зависимостей представляет большие трудности. Долговечность τ можно представить зависимостью

$$\tau = A \cdot e^{-\alpha \sigma},$$

где σ – напряжение; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура в °K; u_0 , τ_0 , γ – константы;

$$\alpha = \frac{\gamma}{kT}$$

В таблицах 5.1 показано влияние некоторых агрессивных сред на стеклопластик.

Таблица 5.1 – Снижение прочности стеклотекстолита в агрессивной среде

№ п/п	Среда	Прочность при изгибе, МПа	Снижение прочности, %
1	До испытания	496	
2	Дистиллированная вода	489	1,4
3	20% р-р NaCl	488	1,6
4	10% р-р HCl	345	30,4
5	Бензин	479	3,4

5.2 Изменение прочности ПКМ после воздействия агрессивной среды

Результаты исследований проведенные в течение 3-х месяцев при температурах 20, 55 и 80 °С показали следующие характеристики воздействия агрессивных сред.

В период 10 -15 суток изменение прочности стекло и базальтопластиков носит резко изменчивый характер, для разных сред разный. Для одних идёт упрочнение (дизельное топливо), для других (водосодержащих)- резкое падение прочности. Характер и градиент изменения зависит от температуры среды.

Воздействие водопроводной воды на снижение прочности ПКМ показывают лучшую стойкость стеклопластика на связующем ЭДИ, чем базальтопластика на аминном отвердителе. Градиент снижения значения прочности при росте температуры эксплуатации у базальтопластика ниже чем стеклопластика.

Экспозиция стержней из стекло- и базальтопластика в воде и в водных растворах HCl и NaCl показала, что прочность при нормальных температурах в течение до трёх месяцев снижается незначительно. При повышенных температурах наличие воды в среде приводит к существенному падению прочности. При малом содержании солей в воде (2 %) изменение прочности композита по сравнению с водопроводной водой незначительно.

В кислотной среде 10 % HCl снижение прочностных свойств зависит от системы отверждения эпоксидных смол дианового типа. Система на ангидридном отвердителе (Изо МТГФА) более стойкая к кислоте, чем на аминном отвердителе. При сравнении базальтопластиков на

аминном и ангидридном отвердителях показана большая стойкость к влиянию соляной кислоты у базальтопластика с системой ангидридного отверждения.

Влияние дизельного топлива на изменение прочности ПКМ носит для разных материалов неоднозначный характер. Изменения прочности у стеклопластика носят плавный характер, имея тенденцию к понижению коэффициента старения при росте температуре эксплуатации. Для базальтопластика на аминном отвердителе при комнатной температуре изменения незначительны. Дизельное топливо за время 90 суток не оказывает существенное влияние на снижение прочности вплоть до 55°C. При дальнейшем росте температуре эксплуатации идет резкое понижение прочности.

Замасливатель влияет на химическую стойкость при получении изделий для разных сред эксплуатации. Различие в марке замасливателя и качестве его нанесения на волокно приводит к различной стойкости ПКМ к влиянию агрессивной среды.

Температура стеклования является пороговым значением, после которого стойкость ПКМ в агрессивной среде резко падает.

На рисунке 5.1 показан внешний вид базальтопластикового стержня после испытаний при воздействии соляной кислоты.



Рисунок 5.1 – Вид образцов эпоксидного базальтопластика аминного отверждения после испытаний на продольный изгиб при выдержке в 10 % HCl при 55 °C в течении 90 суток

На микрофотографиях рисунков 5.2 и 5.3 показан вид образца стеклопластикового стержня до и после воздействия воды при температуре близкой к температуре стеклования (80 °C).

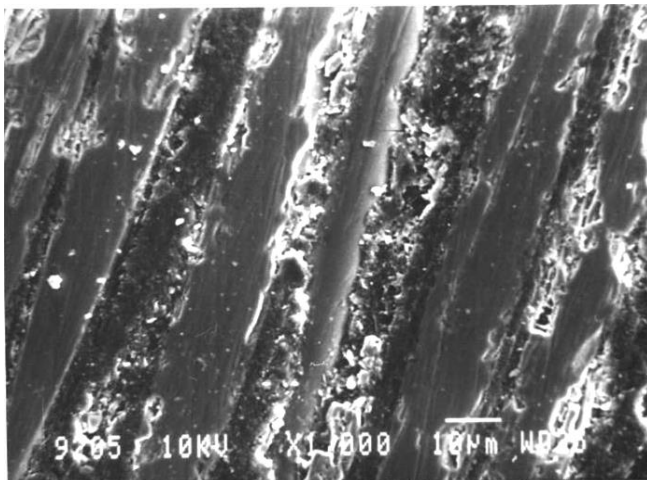


Рисунок 5.2 – Микрофотография шлифа исходного стеклопластикового образца. Увеличение в 1000 раз.
Вне поверхности шлифа чистые

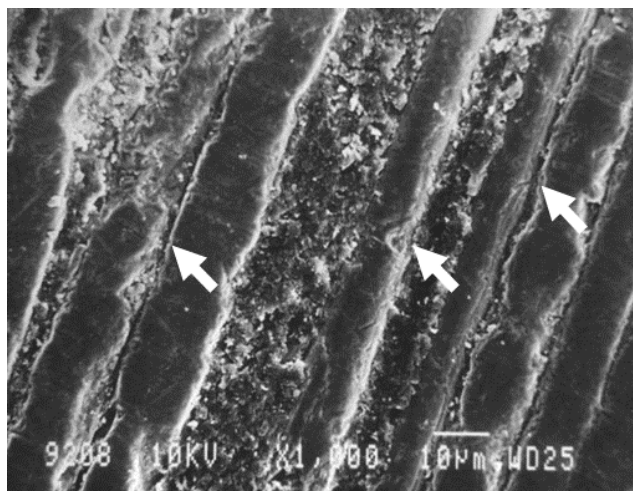


Рисунок 5.3 – Микрофотография шлифа стеклопластикового образца после экспозиции в воде при температуре 80 °С в течение 90 суток.
Стрелками показаны места разрушений стеклянного волокна и нарушение связей на границе волокно – матрица

Контрольные вопросы по главе 5

1. Какие факторы окружающей среды снижают качество изделий из ПКМ?
2. Какие технологические дефекты снижают стойкость ПКМ при эксплуатации?
3. Как влияют на прочность ПКМ агрессивные жидкости (вода, кислоты, щелочи)?
4. Какие технологические приемы позволяют увеличить стойкость ПКМ к агрессивным средам?

ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

6.1 Области использования ПКМ

В настоящее время полимерные композиты нашли широкое применение во всех областях экономики.

Сюда относят:

- строительство;
- авиа- и ракетостроение;
- транспорт;
- энергетику;
- товары народного потребления (спортивный инвентарь и др.).

В настоящее время выпуск полимерных композитов превысил 10 млн тонн в год. При этом 43 % товаров из ПКМ производится в Азии. Используется более 5 млн тонн стеклянного и базальтового ровинга, более 1 млн тонн стеклянных нитей, 40 тыс.т угольных волокон и 70 тыс. тонн арамидных волокон. На рисунке 6.1 показана диаграмма производства ПКМ в 2012 г. товаров из ПКМ по отраслям экономики. На рисунке 6.2 показана распределение процессов получения полимерных композитов по видам технологий в Северной Америке в 2008 г. За последние годы структура распределения товарной продукции из ПКМ по отраслям практически не изменилась.

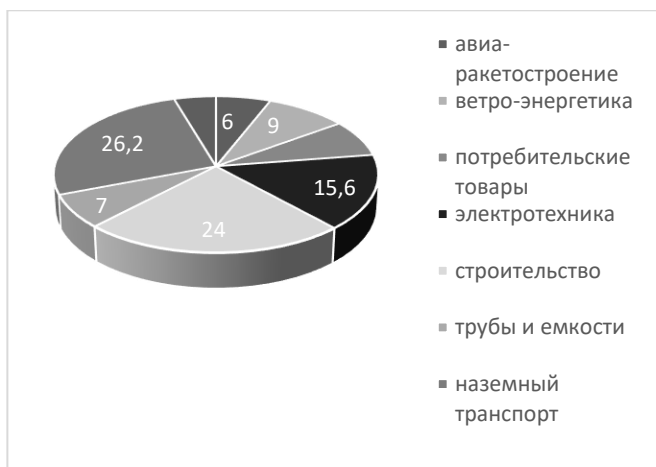


Рисунок 6.1 – Распределение товаров из ПКМ в мире в 2012 г. по отраслям промышленности

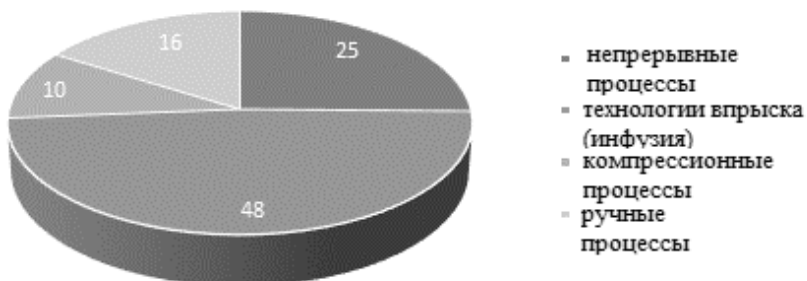


Рисунок 6.2 – Соотношение разных технологий используемых при получении ПКМ в Северной Америке в 2008 г.

6.2 Применение ПКМ в авиа- и ракетостроении

Применение Полимерных композитов началось со времени II мировой войны, когда США начало использовать стеклопластики для изготовления различных обтекателей боевых самолетов. В настоящее время ПКМ получили широкое применение для конструктивных элементов планера боевых и пассажирских самолетов. Большое значение имеет применение углепластика, как материала высокой жесткости и удельной прочности. На рисунке 6.3 показан процесс погрузки в транспортный самолет секции фюзеляжа из углепластика для пассажирского самолета Боинг 787. На рисунке 6.4 показана стойка шасси легкого самолета выполненная из углепластика.



Рисунок 6.3 – Погрузка секции фюзеляжа из углепластика для самолета Боинг 787 в транспортный самолет



Рисунок 6.4 – Стойка шасси из углепластика для легкого самолета

С начала работ с твердотопливными ракетами началась эра применения ПКМ в корпусах и соплах этих ракет. Стеклопластик в настоящее время заменен угле- и органопластиком на основе высокопрочных арамидных волокон. На рисунке 6.5 показана морская ракета стратегического назначения Р-39 с корпусом из органопластика изготовленного на основе арамидного волокна СВМ.



Рисунок 6.5 – Стратегическая твердотопливная ракета Р-39 с корпусом из органопластика и сопловым блоком из материала углерод-углерод

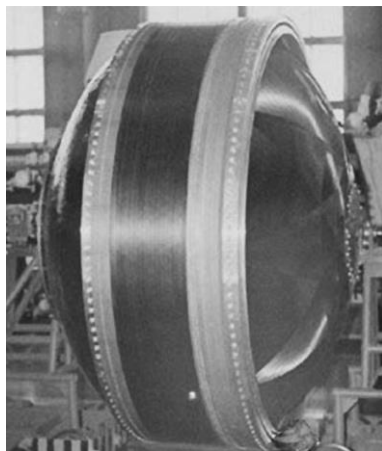


Рисунок 6.5.1 – Корпус двигателя 3 ступени ракеты Р-39
УТТХ выполненный из органопластика

6.3 Товары народного потребления

Наибольшее применение ПКМ получили в спортивных товарах. В настоящее время их использование разнообразно. Начиная от стеклопластиковых шестов для прыжков в высоту, лыжных палок и клюшек для хоккея и кончая применением их в гоночных велосипедах. На рисунке 6.6 представлен велосипед с рамой из углепластика. На рисунке 6.7 показана рама, извлеченная из прессформы. На рисунке 6.8 показано колесо из углепластика для спортивного велосипеда.



Рисунок 6.6 – Велосипед с рамой изготовленной из углепластика

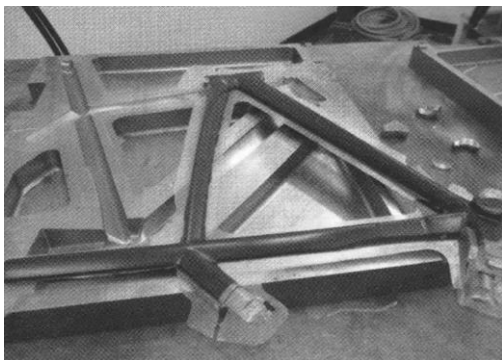


Рисунок 6.7 – Рама велосипеда из углепластика после извлечения из прессформы



Рисунок 6.8 – Колесо велосипеда из углепластика

6.4 Применение ПКМ в ветроэнергетике

В рамках создания возобновляемой энергетики композиционные материалы получили широкое распространение при изготовлении ветроагрегатов. На рисунках 6.9 и 6.10 показаны лопасти ветроагрегатов изготовленные из стеклопластика.

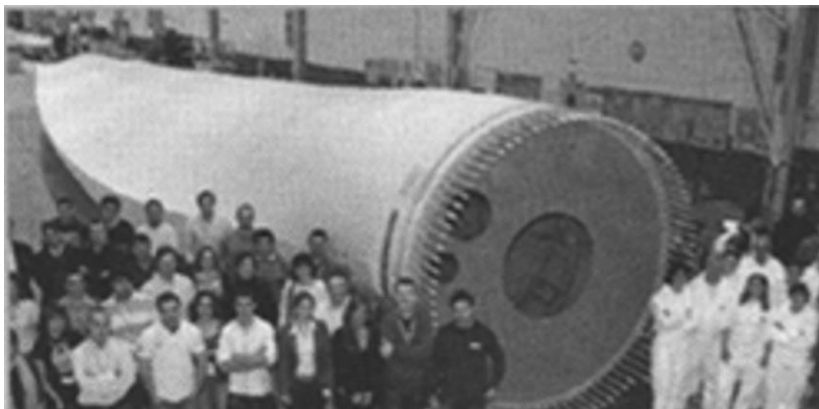


Рисунок 6.9 – Лопасть для ветроагрегата большой мощности



Рисунок 6.10 – Лопасти для ветроагрегата с вертикальной осью вращения

На рисунке 6.11 показана ветро-электростанция с агрегатами, изготовленными из полимерных композитов.



Рисунок 6.11 – Ветро-электростанция со стойками и лопастями изготовленными из полимерных композитов

6.5 Применение ПКМ в строительстве

Строительство потребляет около четверти всех произведенных композитов. В основном они используются в силовых элементах конструкций и в производстве декоративных панелей. Имея в 4 раза меньший вес, чем стальные балки, балки из стеклопластиков полученные методом пултрузии используются для возведения зданий и мостов. На рисунке 6.12 показан двутавр из стеклопластика. На рисунке 6.13 показан мост, выполненный из стеклопластика.

Широкое применение стеклопластики нашли в химической промышленности, где их применение обусловлено их высокой химической стойкостью к агрессивным средам. На рисунке 6.14 показана перевозка скруббера, выполненного из стеклопластика.

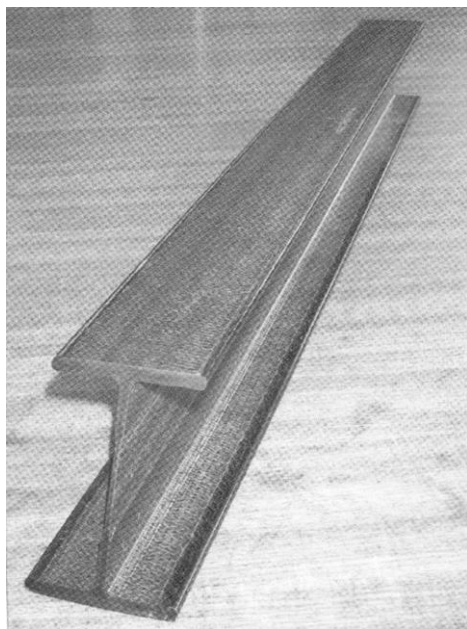


Рисунок 6.12 – Внешний вид двутавра из стеклопластика размером 100×80 мм



Рисунок 6.13 – Мост из стеклопластика.
Выполнен из панелей 2,5×4,7 м



Рисунок 6.14 – Перевозка скруббера, выполненного из стеклопластика
диаметром 5,6 м и длиной 18,9 м

6.6 Применение ПКМ в наземном транспорте

Наземный транспорт является одним из крупных потребителей полимерных композитов. С целью экономии топлива и снижения общей массы стекло и углепластики получили широкое распространение для изготовления корпусов и отдельных деталей автомобилей всех классов. На рисунке 6.15 показан корпус автобуса, выполненный из стеклопластика.



Рисунок 6.15 – Автобус с корпусом из стеклопластика

На рисунке 6.16 показан скоростной поезд с корпусом из полимерных композитов. На рисунке 6.17 показан силовой корпус из углепластика для электромобиля.



Рисунок 6.16 – Скоростной поезд с корпусом из полимерных композитов



Рисунок 6.17 – Блок корпуса электромобиля, выполненный из углепластика

6.7 Трубы и емкости из ПКМ

Трубы и емкости из полимерных композитов получили широкое распространение в экономике развитых стран. Обладая высокой коррозионной и химической стойкостью, они конкурируют с трубами из нержавеющей стали, а благодаря малому весу их легко транспортировать и монтировать по месту применения.

На рисунке 6.18 показана укладка трубопровода из стеклопластика выполняемая в Турции. На рисунке 6.19 – готовые к отправке модули трубопроводной арматуры из стеклопластика для химической промышленности. На рисунке 6.20 показаны стеклопластиковые трубы на химическом производстве.



Рисунок 6.18 – Укладка в Турции трубопровода из стеклопластиковых труб

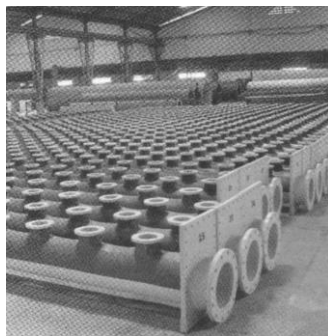


Рисунок 6.19 – Готовые к отправке блоки трубопроводной арматуры из стеклопластика

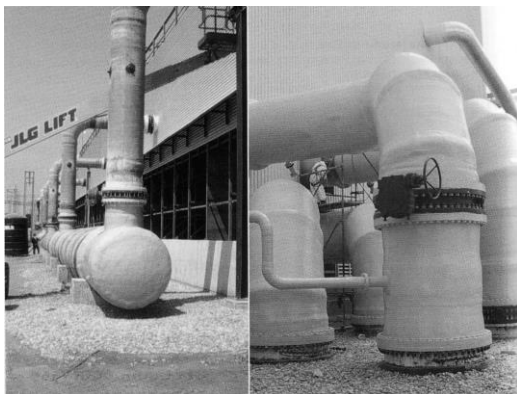


Рисунок 6.20 – Стеклопластиковые трубы на химическом производстве

Контрольные вопросы по главе 6

1. Расскажите, в каких отраслях экономики применяют ПКМ?
2. Каким образом используют стеклопластики в электроэнергетике?
3. Назовите примеры применения ПКМ в строительстве и наземном транспорте.
4. Применение ПКМ в химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыплаков, О.Г. Научные основы технологии композиционно-волокнистых материалов. Ч.1. – Пермь: Кн. изд-во, – 1974. – 317с., – Ч.2, – Пермь: Кн. Изд-во, 1975. – 274с.

2. Цыплаков, О.Г. Конструирование изделий из композиционно-волокнистых материалов. Л.: Машиностроение, Ленинг. отд-ние, 1984. – 140 с.

3. Справочник по композиционным материалам. В двух книгах / Под ред. Дж. Любина, пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1988, – кн. 1 – 448 с., кн. 2 – 581 с. Кн.2 / Под ред. Дж. Любина, пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1988, – 584с.

4. Тарнопольский Ю.М., Скудра А.М. Конструкционная прочность и деформативность стеклопластиков,- Рига,- Зинатне, 1966. – 260 с.

5. Рогинский, С.Л. Высокопрочные стеклопластики/ С.Л. Рогинский, М.З. Канович, М.А. Колтунов. – М: Химия, 1979. – 144 с.

6. Михайлин Ю.А. Термореактивные связующие ПКМ/ Полимерные материалы, 2008. – № 10. – С. 14-19.

7. Киселёв Б.А. Стеклопластики. – М.: Гос. научн. техн. изд-во, 1961. – 240с.

8. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе. Каталог. – Черкассы, 1989. – 26 с.

9. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология; учебное пособие/ М.А. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.: под ред. А.А. Берлина, – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.

10. Русских Г.И., Башара В.А., Блазнов А.Н. Технология непрерывного формования стеклопластиков: монография,- Алт. гос. техн. ун-т, БТИ,- Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2016. – 178с.

11. Степанов, А.А. Влияние механической обработки на прочность изделий из стеклопластика / А.А. Степанов // Пластические массы. – 1981. – № 6. – С. 39–40.

12. Вerezub, Н.В. Особенности разрушения полимерных композитных материалов при механической обработке / Н.В. Вerezub, С.Н. Лавриненко // Механика композитных материалов. – 1984. – № 4. – С. 741–743.

13. Калинин, В.А. Намотанные стеклопластики / В.А. Калинин, В.С. Макаров. – М.: Химия, 1986. – 272 с.

14. Пустовойтов, В.П. Стеклопластики в строительстве / В.П. Пустовойтов, С.Л. Килимов, В.С. Черномаз; под ред. В.А. Телешова. – М.: Стройиздат, 1978. – 212 с.

15.Мордвин, М.А. Рекомендации по механической обработке композиционных материалов / М.А. Мордвин, С.В. Якимов, С.М. Баклушин // Вестник ИжГТУ. – 2010. – № 2 (46).

16.Буловский, П.И. Механическая обработка стеклопластиков / П.И. Буловский, Н.А. Петрова. – Л.: Машиностроение, 1969. – 152 с.

17. Шавырин В.Н., Андреев Н.Х., Ицкович А.А. Клее-механические соединения в технике. – М: Машиностроение, 1968. – 230 с.

18 . JEC magazine, 2010-2015 г.г.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ

Поликонденсация. Поликонденсация – это химическая реакция сшивки двух или более молекул полимера с выделением молекулы воды или другой простой молекулы.

Полимер. Соединение с химической структурой, образуемой ковалентным связыванием большого числа простых молекул. Пример: каучук, целлюлоза, полиэтилен.

Полимеризация. Полимеризация – это химическая реакция сшивки молекул полимера с образованием длинной молекулярной цепи.

Полимеризация радикальная. Это полимеризация с цепной химической реакцией с сопутствующим ростом макромолекулы. Иницирование реакции происходит с введением свободно-радикальных частиц с энергетическим воздействием на мономер нагревом, фотолизом и др. или применением соединений способных к распаду на свободные радикалы.

Пултрузия – способ формования преимущественно однонаправленных изделий путем протяжки через фильеру с полимеризацией пропитанных связующим непрерывных волокон.

Ровинг – жгут однонаправленных волокон собранных вместе при помощи клеевого состава (замасливателя).

Гелькоут (гелькоат) – декоративный лаковый слой наносимый на матрицу перед укладкой волокнистых слоев полимерного композита.

Текстура – слоистая архитектура КВС.

Цулага – специальная деталь формирующей оснастки для выравнивания нелицевой поверхности при вакуумном формовании.

ВКМ – волокнистый композиционный материал.

ГТЦ – гидратцеллюлозные углеродные волокна.

КВС – конструктивно-волокнистая система.

КППН – косослойная продольно-поперечная намотка.

КТР – конструктивно-технологическое решение.

ОН – орбитальная намотка

ПАН – полиакрилонитрильные углеродные волокна.

ПКМ – полимерный композиционный материал.

ПН – перекрестная намотка.

ППН – продольно-поперечная намотка

СН – спиральная намотка.

Электронное учебное издание

Русских Геннадий Иванович
Блазнов Алексей Николаевич

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Учебное пособие

для студентов, обучающихся по направлениям подготовки «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», «Механика и робототехника», «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств»

Издано в авторской редакции

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46.

Оригинал-макет подготовлен на кафедре
Машин и аппаратов химических и пищевых
производств БТИ АлтГТУ.

[В начало](#)