

УДК 678.5:620.178.38.05

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОРИСТОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ

© 2011 В.И. Постнов, Е.А. Вешкин, П.А. Абрамов

Ульяновский научно-технологический центр, филиал ФГУП ВИАМ

Поступила в редакцию 12.05.2011

В статье рассмотрены методы снижения пористости в ПКМ на различных этапах их изготовления. Описан принцип дегазации эпоксидного связующего ЭДТ-69н от низкомолекулярных веществ. Показаны зависимости потери массы смол ЭД-20, ЭТФ, УП-631 и отвердителя №9 от времени термообработки. Приведена деривотограмма процесса термостатирования связующего ЭДТ-69н. Представлена микроструктура стеклопластика СТ-69нр изготовленного из дегазированного эпоксидного связующего ЭДТ-69н методом вакуумного формования. Показано, что подготовка полимерного связующего ЭДТ-69н снижает пористость стеклопластика в 2 и более раза.

Ключевые слова: полимерное связующее, пористость стеклопластиков, вакуумное формование, термообработка.

Область применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных сферах жизнедеятельности человека расширяется с каждым годом. Производство изделий из ПКМ состоит из ряда специфических технологических процессов: приготовление связующих, подготовка армирующего наполнителя, в большинстве случаев изготовление препрега, формование заготовок из ПКМ и др. Однако при всем многообразии все эти процессы взаимосвязаны в единый производственный процесс изготовления конкретного изделия.

Анализ процессов изготовления композиционных материалов различными видами формования (под вакуумным мешком, в автоклаве или в прессе и др.) показывает, что эксплуатационные свойства ПКМ в значительной степени определяются наличием и количеством пор. Таким образом, одним из важнейших условий получения качественных пластиков с заданным уровнем механических и эксплуатационных свойств является уменьшение их пористости, т.е. снижение до минимума факторов, влияющих на пористость деталей из ПКМ на всех этапах их изготовления.

Наиболее ответственной и важной в технологическом процессе изготовления изделий из ПКМ является операция отверждения, так как на этой стадии формируются основные физико-механические свойства, состав, структура и геометрические характеристики изделия.

Совместная работа полимерной матрицы и армирующих элементов в стеклопластиках обес-

печивается наличием качественной (без пор) границей раздела фаз. Взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью стекловолокна определяет особенности структуры граничного слоя, расположение макромолекул в граничных слоях, а также подвижность молекулярных цепей, их релаксационные и другие свойства, что в целом влияет на эксплуатационные свойства изделий из ПКМ. При изучении поверхностных явлений в макромолекулярных системах необходимо использование теоретических моделей, которые позволяют давать априорные оценки поведения молекулярных цепей в граничном слое и возможных способах управления процессами, происходящими на границах раздела в полимерных композитах с целью создания ПКМ с комплексом требуемых свойств [1].

В авиационной промышленности, в основном, применяют три вида формования изделий из ПКМ, по типу приложения внешнего давления: прессовый, вакуумный и автоклавный. Приложенное внешнее давление при формовании пакета должно выполнить следующие функции: формообразовать и уплотнить пакет последовательных слоёв армирующего материала, выложенных на форме; обеспечить качественную глубокую пропитку связующим волокон в межволоконном пространстве; удалить летучие вещества и пузырьки воздуха; выдавить избыток смолы из формируемого пакета. Кроме приложения к формируемому пакету внешнего давления, также используют дополнительные технологические приёмы при формовании, которые позволяют улучшить свойства получаемых изделий из ПКМ. Так, для снижения пористости при формовании вакуум-автоклавным методом изделий из ПКМ,

Постнов Вячеслав Иванович, заместитель начальника.
E-mail: untcviam@gmail.com.

Вешкин Евгений Алексеевич, начальник сектора.

Абрамов Петр Александрович, ведущий инженер.

на первоначальном этапе нагрева пакета из слоёв препрега, находящегося в автоклаве, создается разряжение в пространстве между вакуумным мешком и поверхностью оснастки, что способствует выходу летучих веществ из связующего. В случае формования изделий из ПКМ прессовым методом используют так называемые «подпрессовки», когда на некотором этапе нагрева кратковременно сбрасывают внешнее давление, прикладываяемое к заготовке за счёт подъёма пуансона пресса, что обеспечивает разуплотнение пакета и выход летучих веществ из связующего, затем снова подают давление на формируемое изделие.

Для определённой номенклатуры крупногабаритных изделий из ПКМ сложной формы альтернативой автоклавному формованию является более дешёвое вакуумное формование. Получаемые таким образом изделия, ввиду приложения меньшего внешнего давления формования, проигрывают по эксплуатационным характеристикам пластикам, получаемым автоклавным и прессовым методами.

Для улучшения свойств пластиков, получаемых методом вакуумного формования, предложена схема формования ПКМ под двойным вакуумным мешком [2]. Схема данного процесса представляет собой следующее: на традиционно изготовленный вакуумный мешок ставится жёсткий короб, а поверх него делается еще один вакуумный мешок. На начальном этапе формования в обоих мешках создаётся разряжение. Это даёт возможность создать разряжение под нижним мешком, не прилагая давления на заготовку из ПКМ, что обеспечивает лучшую дегазацию полимерного связующего на первоначальной стадии формования.

Также для более эффективной дегазации выложенного пакета на стадии вакуумного формования ПКМ применяют «подформовки» [3]. Суть их в следующем: выложенный пакет подформовывается под вакуумным мешком, с разряжением 0,04-0,01 МПа не менее 2 ч, при 15-30 °С. В процессе выдержки дополнительно предлагается периодически 1-2 раза в час соединять полость под вакуумным мешком на несколько минут с атмосферой и повторно создавать разряжение. Далее проводится процесс отверждения.

К относительно недорогим способам изготовления деталей из ПКМ с пониженным содержанием пор относятся также технологии вакуумной инфузии связующего (VARTM, RFI), которые применяются в зарубежной авиакосмической промышленности.

VARTM-технология пропитки наполнителя связующим с последующим отверждением под вакуумным мешком. Заложённый в зазор между оснасткой и вакуумным мешком наполни-

тель, за счёт созданного под мешком разряжения, пропитывается жидким связующим поступающим под мешок из ёмкости по литевым трубкам с последующим формованием композиции. [4].

RFI процесс формования с использованием плёночного связующего разработан для изготовления крупногабаритных конструкций из ПКМ. При использовании метода RFI для пропитки наполнителя применяется расплав связующего в виде плёнки. Толщина плёнки зависит от массы смолы требующейся для пропитки заданного объёма наполнителя. На плёнку, уложенную на оснастку, помещается наполнитель. Заложённый между пуансоном и матрицей пакет помещают в вакуумный мешок для пропитки и отверждения с приложением давления. Пропитка наполнителя происходит в процессе нагрева за счёт снижения вязкости связующего и воздействия вакуумного давления [5,6].

В большинстве случаев изготовление ПКМ ведётся с использованием препрегов, поэтому снижение содержания летучих веществ на стадии изготовления препрега – весьма немаловажная задача.

Изготовление препрегов путём пропитки наполнителя окунанием в ванну с жидким пропитывающим составом (раствором или расплавом) – широко распространённая технологическая схема. Однако, с повышением вязкости раствора (особенно в расплаве) число воздушных включений, т.е. непропитанных каналов, возрастает. При некотором критическом значении воздушные каналы становятся непрерывными, т.е. сердцевина жгута остается непропитанной – сухой жгут оказывается в полимерной «рубашке». Для борьбы с данной проблемой применяются различные технологические решения: перегибы наполнителя в пропиточной ванне; некапиллярная пропитка (расширение жгута); отжим связующего через валы и др. [7].

Для получения препрега с минимальным содержанием летучих веществ используют вакуумную пропитку наполнителя расплавным методом. При этом весь процесс пропитки происходит в вакуумной камере, что обеспечивает удаление летучих веществ из препрега и сводит на нет риск захлопывания воздуха в жгуте наполнителя [8].

Известен способ ультразвукового воздействия на препрег, в результате которого происходит разогрев связующего энергией, переносимой УЗК, при этом уменьшается его вязкость, оно прогоняется через толщу материала на противоположную сторону, чем обеспечивается более качественная пропитка и интенсифицируется процесс удаления летучих веществ и воздуха из препрега [9].

Также описан метод [10] с дозированным посыпанием на поверхность армирующего на-

полнителя связующего в виде порошка, в котором минимальное количество летучих веществ, с последующей выкладкой слоёв в пакет и его формованием под прессом. Известен метод двухстадийного изготовления препрега [11] с использованием расплава связующего в виде плёнки, с пониженным содержанием летучих веществ. На первой стадии изготавливается плёночное связующее на разделительной бумаге. На второй – изготовленное плёночное связующее прикатывается к армирующему наполнителю.

В свою очередь, наполнители различных типов также имеют на поверхности включения веществ (замасливатели, примеси, сорбированную влагу), которые влияют на качество пластика. Для их удаления с поверхности волокон используется метод термообработки наполнителя перед пропиткой их связующим [7]. Этот процесс можно сочетать с действием ультразвука на волокно, что интенсифицирует процесс и активизирует поверхность волокон [9]. Также для большей эффективности применяют термовакуумирование наполнителя, то есть сушку в вакуумной камере. Цель вакуумирования и сушки заключается в удалении летучих веществ и влаги из микротрещин и межволоконного пространства в нитях наполнителя для свободного проникновения в них связующего [6, 8].

Кроме того, сами технические связующие (смолы) содержат примеси летучих веществ – не прореагировавших или побочных продуктов синтеза. Помимо летучих веществ от низкомолекулярных продуктов растворителей, смолы содержат воздух, растворенные инертные газы и частицы влаги, ухудшающие качество отвержденных материалов, вследствие нарушения монолитности полимерной матрицы. Для уменьшения содержания данных веществ используют термовакуумирование смол в термокамере, при постоянном перемешивании под вакуумом, что способствует дегазации и удалению примесей летучих веществ из смол [12].

Более эффективным является метод очистки смол от низкомолекулярных веществ в плёночном дистилляторе, при этом процесс дегазации и очистки смол от летучих веществ, происходит в тонких плёнках, при повышенных температурах под вакуумом, что способствует интенсификации процесса, удаляется 76-96 % примесей летучих веществ, в зависимости от количества раз перегонки [13].

Существует также метод ультразвуковой обработки эпоксидных связующих для интенсификации удаления летучих веществ, присутствующих в них. Кроме того, вибровоздействие на связующее в процессе обработки приводит к повышению адгезии связующего к арамидному волокну и к возрастанию прочности [14].

Для оптимизации процессов пропитки необходимо применение связующих с определёнными реологическими свойствами, обеспечивающие наилучшее смачивание волокон наполнителя. За счёт варьирования составов композиций, их молекулярных характеристик (молекулярной массы – ММ, молекулярно-массового распределения ММР, фракционного состава, средней молекулярной массы – $M_{M_{cp}}$) осуществляется изменение реологических (вязкостных) свойств связующих, что также даёт возможность регулировать процесс отверждения, усадку, структуру полимерной матрицы и свойства ПКМ на их основе [15].

Как отмечалось ранее, часть из низкомолекулярных веществ, содержащихся в связующем, в процессе формования ПКМ образуют поры в объёме отверждённой матрицы. Это особо заметно в ПКМ, формируемых вакуумным методом, где вследствие низкого остаточного давления под мешком объём выходящих из связующего летучих веществ увеличивается в несколько раз по сравнению с прессовым и автоклавным методами формованиями.

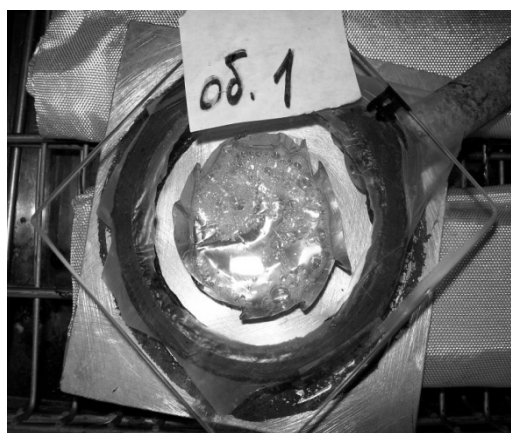
Так, при вакуумном формовании стеклопластиков СТ-69нр пористость в них находится на уровне 3%. Стеклопластики СТ-69нр формируют из препрега на стеклоткани Т-10-14 и связующем ЭДТ-69нр. В связи с этим объектом исследований возможности подготовки (дегазации) выбрано данное полимерное связующее как наиболее широко применяемое в авиационном производстве. Связующее ЭДТ-69нр готовится из следующих компонентов: ЭД-20, ЭТФ, УП-631 и отвердителя №9. В табл. 1 приведены допустимые нормы массовой доли летучих веществ установленные производителями этих компонентов для изготовления данного связующего, а также количество летучих веществ, содержащихся в препреге на основе стеклоткани Т-10-14 и связующего ЭДТ-69нр.

Для визуализации процесса поведения связующего под вакуумным мешком в процессе формования была изготовлена ячейка с окошком для наблюдения за поведением связующего при вакуумном давлении и температуре (рис. 1).

Основными побочными продуктами синтеза эпоксидных смол является эпихлоргидрин и толуол. Эти летучие вещества при температуре близкой к температуре полимеризации связующего, при остаточном давлении 0,01 МПа под вакуумным мешком, начинают интенсивно выделяться, создавая эффект кипения. Во время реакции полимеризации после прохождения точки гелеобразования происходит повышение вязкости связующего и образовавшимся газам сложно покинуть его объём. В результате они фиксируются в виде пор в пластике. На рис. 2 приведена микрострук-

Таблица 1. Массовая доля летучих веществ в компонентах и расплавном связующем ЭДТ-69нр

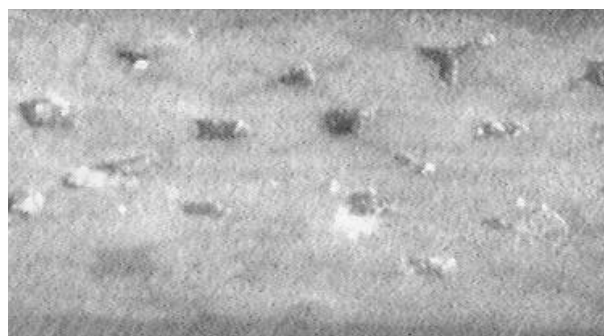
Наименование материала	Массовая доля летучих веществ, %, не более
Смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84)	0,5-0,9
Смола ЭТФ (ТУ 2225-316-09201208-94)	1
Смола УП-631 (ТУ 6-05-1689-79)	0,5
Отвердитель №9 (ТУ 2494-480-04872688-2006)	1
Стеклоткань Т-10-14 (ГОСТ 19170-2001)	0,3
Связующее ЭДТ-69нр расплавное (ТУ 1-595-12-672-2002)	1,0
Препрег из стеклоткани Т-10-14 и связующего ЭДТ-69нр (ТУ 1-595-УНПЦ-815-2004)	1,0

**Рис. 1.** Визуализация процесса газообразования в полимерном эпоксидном связующем при остаточном давлении 0,01 МПа и температуре 100 °С

тура стеклопластика СТ-69нр, полученного вакуумным формованием в серийном производстве, с наличием пор в структуре (до 3% об).

Для устранения повышенной пористости в ПКМ необходимо удаление летучих веществ из полимерного связующего до процесса формования изделий из ПКМ. Для этого была изучена динамика изменения массы различных видов смол при термообработке, составляющих связующее ЭДТ-69нр. На рис. 3 приведены в графическом виде изменения массы компонентов связующего ЭДТ-69нр при температуре 130 °С и давлении 1 атм. Установлено, что наибольшее количество летучих веществ выделяется из смолы ЭТФ. Процесс дегазации смолы ЭТФ продолжается в течение 14 часов.

Из проведённого термического анализа связующего ЭДТ-69нр на приборе «Дериватограф Q1000» видно, что при длительной его выдержке на ступеньке 100 °С за 46 мин (в промежутке вре-

**Рис. 2.** Структура стеклопластика СТ-69нр полученного вакуумным формованием. (X 50)

мени от 900 с до 3650 с) изменение массы связующего составило 1,5 % от общей массы образца.

В вакуумной камере при создании разрежения, равного 0,01 МПа, процесс дегазации полимерного эпоксидного связующего интенсифицируется. Тем не менее, дегазация из толстого слоя связующего очень длительный процесс, который занимает большое количество времени и является весьма энергозатратным. В этой связи процесс дегазации полимерного связующего необходимо исследовать в период изготовления препрега. Для исследования препрег (Т-10-14 + ЭДТ-69нр) помещался в вакуумную камеру и подвергался термообработке с определённой временной выдержкой. При этом предполагалось, что удаление летучих веществ идёт из тонкой плёнки связующего на поверхности волокон стеклянного наполнителя. Из-за продолжительной термообработки препрега в нём проходит частичная полимеризация связующего, так называемая форполимеризация, которая приводит к повышению вязкости связующего и, как следствие, к увеличению толщины монослоя в отформованном стеклопластике (с 0,23 мм до 0,28 мм). В процессе вакуумного

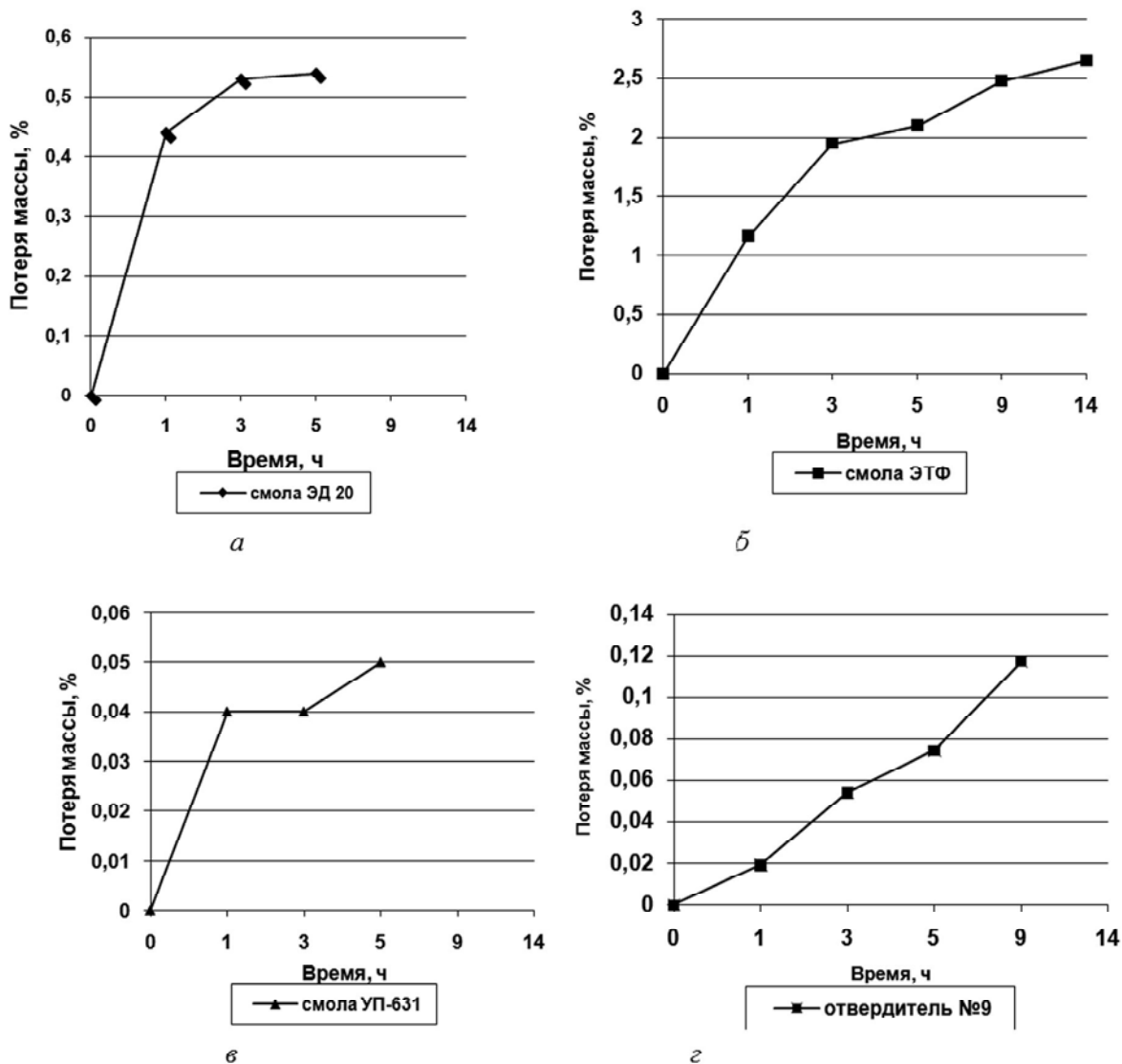


Рис. 3. Зависимости потери массы смол от времени термообработки:
 а – ЭД-20, б – ЭТФ, в – УП-631, г – отвердителя №9

формования, в данном случае, давление от вакуумного мешка недостаточно для уплотнения формируемых слоёв в пакете и вытеснения излишков связующего из слоёв наполнителя за пределы образца до необходимых величин, задаваемых в конструкторско-технологической документации.

Для устранения такого явления, как форполимеризация, дегазирование компонентов связующего ЭДТ-69нр проводилось при постоянном его перемешивании и нагреве для снижения вязкости, без добавления отвердителя №9, который добавлялся на последнем этапе термовакуумирования. Для этой цели использовалась диспергирующая установка (рис. 5), подключенная к вакуумной линии и имеющая обогреваемую рубашку. Теплоносителем в рубашке обогрева установки является вода, поэтому максимальная температура термовакуумной обработки связующего была в пределах до 95 °С (вязкость связующего ЭДТ-69нр при данной температуре менее 1 Па*с).

При данной температуре проводилась дегазация компонентов полимерного эпоксидного связующего с постоянным перемешиванием под вакуумом (остаточное давление 0,01 МПа) в течение 5 часов. После чего вводился в связующее отвердитель №9.

Время желатинизации приготовленного таким образом связующего ЭДТ-69нр при температуре 95 °С составляет 165 мин (рис. 6). Исходя из этого, время дегазации готового полимерного связующего выбрано равным 80 мин, при котором сохраняются его технологические свойства обеспечивающие высокое качество пропитки наполнителя.

Изготовление препрега из термообработанной стеклоткани Т-10-14 и дегазированного связующего ЭДТ-69нр осуществлялась под вакуумным мешком следующим образом: изготавливалась плёнка из связующего ЭДТ-69нр, сверху на неё укладывалось расчётное количество стекло-

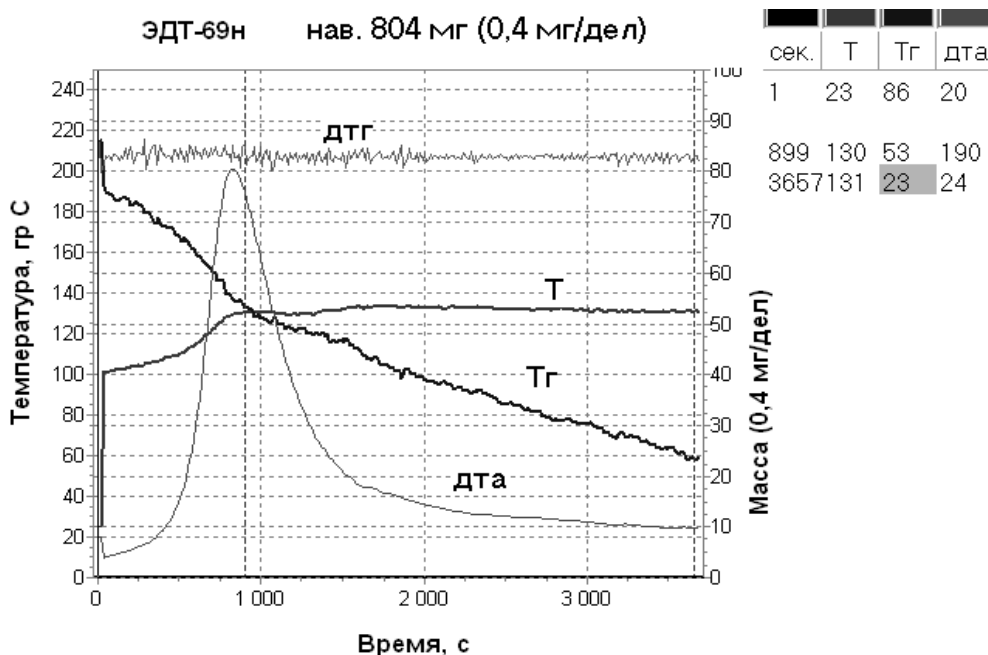


Рис. 4. Деривотограмма процесса термостатирования связующего ЭДТ-69нр при 100 °С:
 T_г – изменение массы связующего; ДТГ – скорость изменения массы;
 ДТА – дифференциальный термический анализ; T – температура



Рис. 5. Установки для дегазации связующего

ткани Т-10-14, всё размещалось под вакуумным мешком, где после создания разряжения проходила пропитка.

Формование выложенного из данного препрега образца осуществлялось вакуумным методом в термопечи, по стандартному режиму.

Анализ микроструктуры отформованного стеклопластика (рис. 7) подтверждает, что проведённые процессы дегазации полимерного эпоксидного связующего ЭДТ-69нр позволяют получать ПКМ с пониженной пористостью (1-1,5%), методом вакуумного формования. На основании проведенных исследований установлено, что предварительная подготовка (дегазация) эпоксидного связующего позволяет снизить содержание пор в стеклопластике, изготовленных методом вакуумного формования, в 2 и более раза и обеспечить стабильность упруго-прочностных свойств в процессе его эксплуатации в составе авиационных изделий.

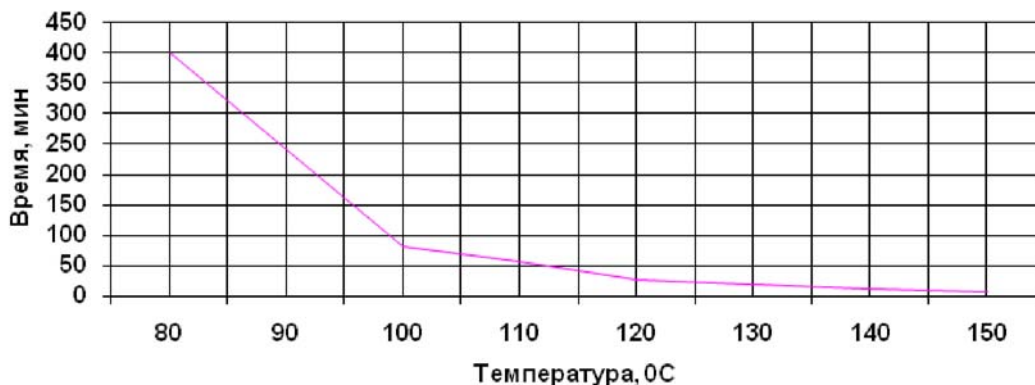


Рис. 6. Зависимость времени желатинизации от температуры термообработки связующего ЭДТ-69нр

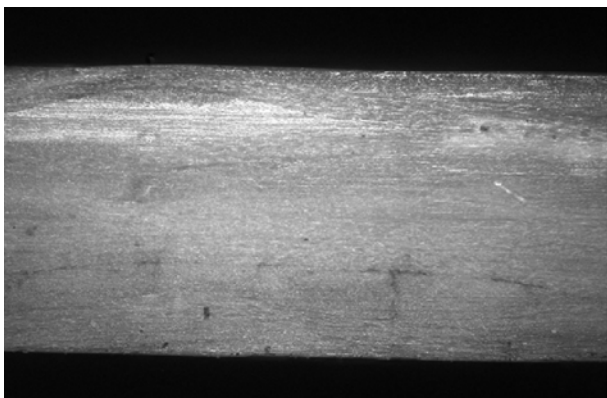


Рис. 7. Микроструктура стеклопластика СТ-69нр (X50)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Формирование граничных слоёв в стеклопластиках на основе эпоксидных смол / А.Н. Трофимов, В.С. Копытин, В.М. Комаров, Г.А. Симакова, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. 2009. №4. С. 16-19.
2. Hou Tan-Hung; Jensen Brian J. Double vacuum bag process for resin matrix composite manufacturing, US 7186367, 2007-06-03.
3. Попов А.Г., Аминов И.А., Лебедев С.А., Ривин Г.Л. Патент RU 95109951 A1. Способ изготовления многослойной панели из композиционного материала.
4. Schindler Guy. High quality, cost effective, high-temperature molds utilizing the vacuum assisted, resin transfer molding process (VARTM). Airtech International, Inc.
5. Loos A.C. Low cost fabrication of advanced polymeric composites by resin infusion process // Composite Mater. 2001. №10.
6. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М.: МГТУ, 1998.
7. Цылаков О.Г. Научные основы технологии композиционно-волоконистых материалов. Пермь, 1974. 8 РТМ 1.4.401-82. Изготовление деталей и агрегатов из полимерных композиционных материалов.
8. Постнов В.И., Залевский Н.Г., Сатдинов А.И. Способ пропитки длинномерного наполнителя и установка для его осуществления. Пат. РФ № 2145922. 2000. Бюл. №6.
9. Кудряченко В.В., Федоткин И.М., Колосов А.Е., Сивецкий В.И. Использование ультразвука в технологии формования тканых полимерных композитов // Эко-технологии и ресурсосбережение. 2001. № 6.
10. ARUDERUTO SHIMON BUERUHOISU; FURANSHISUKUSU PETORUSU MARIA; YAN BUAN TSURUNHOUTO; Manufacture of composite material, composite material, and molded article made therefrom, JP2255838, 1990-10-16.
11. Prepreg Technology, Hexcel Registered Trademark, Hexcel Corporation Publication No. FGU 017b, March 2005
12. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. Пер. с нем. [под ред. В.М. Олевского]. М.: Химия, 1980.
13. Бондаренко А.А., Харахаш В.Г., Скринник Н.И. Очистка эпоксидных смол и отвердителей от летучих веществ на пленочном дистилляторе // Пластические массы, 1986. №1.
14. Сидоров О.И., Милехин Ю.М. Модификация связующего ЭДТ-10 // Пластические массы. 2009. №10.
15. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан, И.Д. Симонов-Емельянов, Л.К. Щецлова, Л.Б. Кандырин // Пластические массы. 2009. №9.

FEATURES OF PREPARATION POLYMERIC BINDING FOR DECREASE IN POROSITY OF FIBREGLASSES RECEIVED BY THE METHOD OF VACUUM FORMATION

© 2011 V.I. Postnov, E.A. Veshkin, P.A. Abramov

Ulyanovsk Science-Technological Centre, Branch of VIAM

In article methods of decrease in porosity in composite materials at various stages of their manufacturing are considered. The decontamination principle epoxy binding EDT-69n from low-molecular substances is described. Dependences of loss of weight of pitches ED-20, ETF, UP-631 and a hardener №9 from heat treatment time are shown. It is resulted the schedule process temperature endurance binding EDT-69n. The microstructure of fiberglass ST-69nr made of decontaminated epoxy binding EDT-69n is presented by a method of vacuum formation. It is shown, that preparation polymeric binding EDT-69n reduces porosity of fiberglass in 2 and more times.

Key words: polymeric binding, porosity of Fibreglasses, vacuum formation, heat treatment.