

М.И. Душин¹, Р.Р. Мухаметов¹, А.А. Платонов¹, Ю.И. Меркулова¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И СВЯЗУЮЩИХ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ БЕЗАВТОКЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены особенности метода пропитки под давлением при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов, представлены данные исследования свойств углеродных наполнителей в зависимости от прикладываемого давления уплотнения и связанного с ним объемного наполнения волокном, а также характеристики проницаемости наполнителей и вязкости связующего, использованных в работе.

Ключевые слова: пропитка, давление, продолжительность пропитки, проницаемость, вязкость, свойства.

M.I. Dushin¹, R.R. Mukhametov¹, A.A. Platonov¹, Yu.I. Merkulova¹

STUDY OF FILTRATION CHARACTERISTICS OF REINFORCING FILLERS AND BINDERS IN THE DEVELOPMENT OF NON-OUT-OF-AUTOCLAVE TECHNOLOGY FOR POLYMER COMPOSITE MATERIAL

Features of impregnation under pressure for manufacturing products from polymer composite material are described; data on study of properties of carbon fillers depending on the applied compacting pressure and associated volumetric filling with fibers and also permeability characteristics of fillers and viscosity of binders used in this work are given.

Keywords: impregnation, pressure, time of impregnation, permeability viscosity, properties.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Для удешевления процесса изготовления изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) используется метод пропитки под давлением (за рубежом это метод RTM – Resin Transfer Molding), который осуществляется путем пропитки жидким связующим (при комнатной или повышенной температуре) пакета сухого армирующего наполнителя, находящегося в герметично закрытом объеме под избыточным давлением. Давление может быть осуществлено с помощью вакуума или избыточного давления, созданного дополнительно, или с помощью давления и вакуума одновременно. Наличие избыточного давления требует использования жесткой герметично закрываемой формы, состоящей из пуансона и матрицы. При этом пропитка пакета сухого армирующего наполнителя осуществляется вдоль уложенных слоев ткани. При использовании же только вакуума отпадает необходимость в жесткой форме, одна из частей которой (матрица) заменяется эластичным пуансоном – пленкой, герметично закрывающей сухой пакет наполнителя. Пропитка в этом случае может осуществляться не вдоль уложенных слоев наполнителя, а в поперечном направлении, т. е. по толщине изделия, что резко сокращает продолжительность пропитки и практически позволяет изготавливать весьма крупногабаритные конструкции.

Пропитка в поперечном направлении может осуществляться двумя способами: или распределением жидкого связующего по поверхности армирующего пакета с помощью распределительной сетки с одновременной пропиткой в трансверсальном

направлении, или с помощью пленочного связующего, укладываемого под пакет армирующего наполнителя, расплавляемого разогревом до получения вязкости, необходимой для осуществления пропитки. В первом случае пропитка происходит сверху вниз, а во втором – снизу вверх. Эти методы получили за рубежом название VaRTM (Vacuum resin transfer molding или инфузия) и RFI (Resin Film Infusion).

Пропитка под давлением подчиняется закону фильтрации, разработанному в 1856 г. французским инженером Дарси на основании экспериментальных исследований течения воды через песчаные грунты (фильтры). Его классические эксперименты позволили сделать весьма простой вывод, в настоящее время называемый законом Дарси, а именно: дебит Q воды через слой фильтра прямо пропорционален площади поверхности песка S и разности между давлением жидкости ΔP при входе и выходе из слоя и обратно пропорционален толщине H слоя [1]. Выражая эту зависимость аналитически, имеем:

$$Q = \frac{K \cdot \Delta P \cdot S}{H}, \quad (1)$$

где K – константа, характеризующая песок.

Общая постоянная, которая определяет собой в динамической форме полностью пористую среду как носителя однородной жидкости при ламинарном течении, обозначается символом K и выражает собой проницаемость, известную под названием «коэффициент проницаемости», и входит в формулу скорости течения

$$V = - \frac{K}{\mu} \cdot \frac{dp}{dx}, \quad (2)$$

где μ – вязкость жидкости; $\frac{dp}{dx}$ – градиент падения давления.

На этом основании проницаемость пористой среды равна объему жидкости с вязкостью, равной 1, проходящей через поперечное сечение пористой среды, равное 1, в единицу времени под действием перепада давления, также равного 1. Эта постоянная определяется, несомненно, только структурой среды и совершенно не зависит от природы жидкости. Размерность проницаемости соответствует размерности поверхности, или

$$K = [S^2]. \quad (3)$$

Иногда K выражается в дарси (в системе СИ: $1 \text{ Д} \approx 1 \text{ мкм}^2 \approx 10^{-12} \text{ м}^2$).

Физический смысл размерности коэффициента проницаемости заключается в том, что он характеризует величину площади сечения каналов пористой среды, по которым в основном происходит фильтрация.

Согласно уравнению (2), скорость течения определяется коэффициентом фильтрации, вязкостью связующего и величиной перепада давления. Проницаемость или пропускная способность пористой среды, к которой относятся армирующие наполнители ПКМ, обусловлена особенностью строения их порового пространства, состоящего в основном из двух видов пористости: поры между нитями основы и утка (макропоры) и поры в самих нитях, образованные между отдельными моноволокнами (микропоры). Диаметр моноволокон углеродных и стеклянных тканей колеблется от 7 до 10 мкм, поэтому между ними, вследствие неплотного прилегания друг к другу, образуются мельчайшие каналы – микропоры.

Приступая к разработке технологии изготовления из ПКМ одним из описанных методов, необходимо иметь сведения о коэффициентах проницаемости используемых тканей, а также о вязкости и жизнеспособности связующих.

Принцип измерения проницаемости пористой среды в лабораторных условиях состоит в непосредственном определении расхода жидкости или газа определенной вязкости через единицу площади образца среды и градиента давления, вызывающего это течение, а также в подсчете коэффициента проницаемости K из выражения [1]:

$$K = \frac{\mu \cdot Q \cdot H}{S \cdot (P_1 - P_2)}, \quad (4)$$

где μ – вязкость жидкости, мПа·с; Q – расход жидкости, см³/с; H – длина испытуемого образца, см; S – площадь поперечного сечения образца, см²; P_1 и P_2 – величина давления на входе и выходе жидкости, МПа.

Проницаемость является основной физической характеристикой пористых материалов (в данном случае – армирующих наполнителей), которая, в свою очередь, зависит от открытой (эффективной) пористости и особенно от размера самих пор.

Весьма существенное значение для правильной оценки коэффициента проницаемости имеет способ крепления образца, предусматривающий исключение образования обходного канала из-за осыпаемости кромок углеродных и стеклянных тканей.

Для определения коэффициентов проницаемости в двух направлениях – в плоскости укладки и в поперечном направлении – были изготовлены два приспособления (герметичные формы). Конструкция форм исключает образование обходных каналов. Схема одного из них (для измерения в трансверсальном направлении) представлена на рис. 1. В качестве жидкости использовалась вода, давление создавалось за счет вакуума, продолжительность наполнения определенного объема водой определялась по секундомеру. Расчет коэффициента проницаемости проводился по формуле (4).

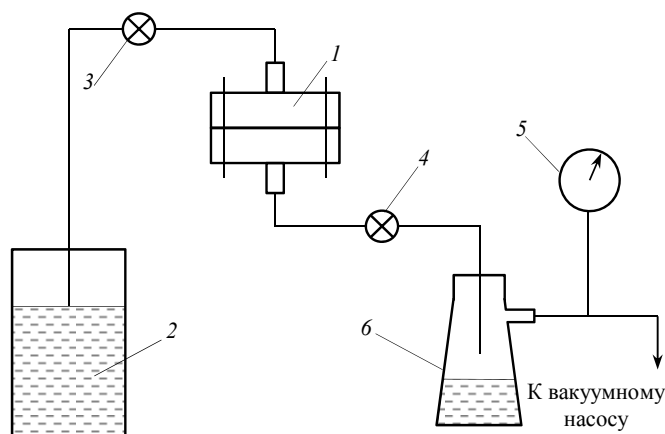


Рис. 1. Схема установки для определения коэффициента проницаемости армирующих наполнителей в трансверсальном направлении: 1 – форма с фиксируемым рабочим зазором; 2 – емкость с рабочей жидкостью; 3, 4 – выпускной и впускной краны; 5 – вакуумметр; 6 – колба

Тканые армирующие наполнители в исходном (не уложенном) состоянии имеют пористость >60% от общего объема. Однако при приложении давления толщина ткани быстро уменьшается, и при давлении порядка 0,05–0,06 МПа пористость уменьшается до 35–40%, что влияет на величину коэффициента проницаемости. При определении авторами коэффициентов проницаемости тканей пористость их изменялась посредством изменения количества укладываемых слоев в фиксированный зазор формы. Определение проницаемости проводили начиная с минимального количества слоев, обеспечивающих пористость пакета ~60%, затем добавлялись дополнительно слои и при пористости ~35–40% (объемное содержание связующего в пластике) оценку про-

ницаемости прекращали. Авторами проведены исследования проницаемости в поперечном направлении импортных тканей фирмы «Porcher» арт. 3692 и 3673. На основании полученных данных измерения проницаемости этих тканей построены кривые изменения коэффициента проницаемости (K) от пористости ткани (m), представленные на рис. 2. Видно, что с уменьшением пористости значительно снижается коэффициент проницаемости, причем для ткани арт. 3692 при изменении пористости с ~53 до 43,5% проницаемость снизилась с 1,075 до 0,44 дарси, а при пористости 37% коэффициент проницаемости $K=0,08$ дарси. При почти одинаковой пористости обеих тканей (~53%) проницаемость ткани арт. 3692 в 5,5 раз выше, чем у ткани арт. 3673. Это объясняется структурой использованных тканей: ткань арт. 3692 равнопрочная двунаправленная, имеющая достаточно большие поры в зонах пересечения нитей основы и утка, а ткань арт. 3673 практически однонаправленная, имеющая всего 3% объемных тонких стеклянных уточных нитей, не создающих значительных пор в зонах пересечения с нитями основы.

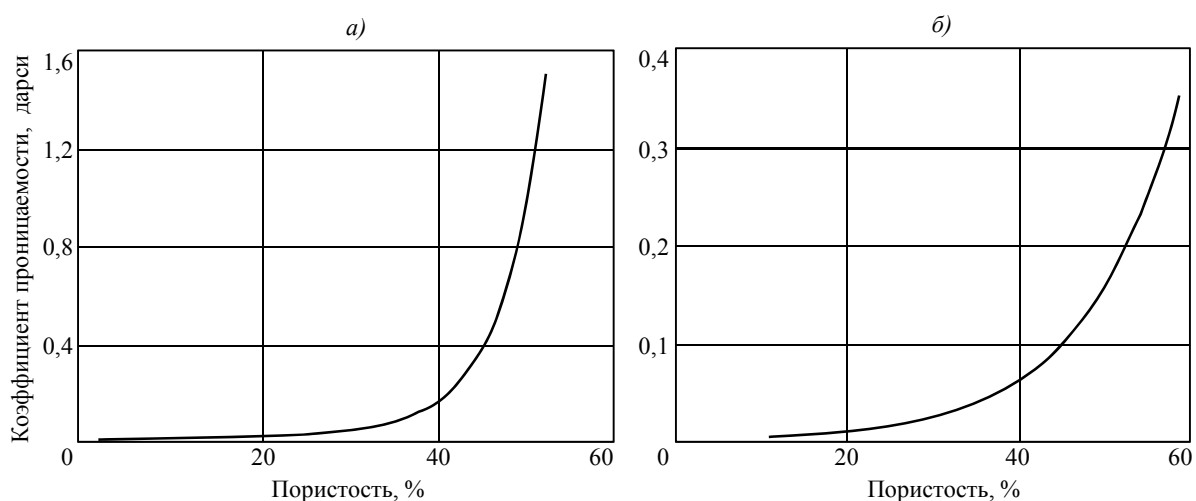


Рис. 2. Изменение коэффициента проницаемости тканей фирмы «Porcher Ind.» арт. 3692 (а) и 3673 (б) в зависимости от их пористости

Из данных рис. 2 видно, что скорость пропитки будет тем больше, чем больше коэффициент проницаемости. Однако воспользоваться повышенной проницаемостью можно только при изготовлении методом пропитки под давлением, что на практике и имеет место: при изготовлении антенных обтекателей для ускорения процесса пропитки осуществляют на так называемых пропиточных упорах, позволяющих увеличить рабочий зазор жесткой металлической формы, а после пропитки пропиточные упоры заменяются на формующие. При этом происходит удаление излишков связующего из рабочего объема формы и, как следствие, более полная пропитка межволоконных зазоров в нитях тканей.

При изготовлении изделий методами инфузии или с помощью пленочного связующего сухой пакет армирующего наполнителя уплотняется до начала пропитки за счет созданного вакуумного давления до пористости ~0,4–0,45, в зависимости от вида ткани, что показано авторами в работе [2], поэтому сама пропитка происходит при этом уплотнении. Однако из-за малой длины пропитки (толщины изделия) продолжительность пропитки резко сокращается несмотря на малый коэффициент проницаемости.

На скорость пропитки, согласно формулы (2), влияет вязкость связующего (в обратной пропорциональности). Поэтому для повышения скорости пропитки необходимо использовать связующее с минимальной вязкостью. Однако вязкость связующего

не является величиной постоянной, поэтому необходимо знать, как она меняется в зависимости от температуры и времени. При этом желательно, чтобы в процессе пропитки вязкость связующего, во-первых, была минимальной и, во-вторых, сохранялась бы постоянной.

Связующие, используемые в методах пропитки под давлением, должны удовлетворять ряду специфических требований. Состав связующего необходимо подбирать таким образом, чтобы отверждение прошло в минимальные сроки, без неблагоприятного саморазогрева, вызывающего дефекты и деформацию изделия. Особенно важным требованием является обеспечение прогнозируемого уровня реологических свойств связующего, позволяющих эффективно инжектировать его в форму, а также сохранение требуемой вязкости в ходе пропитки пакета. Помимо обеспечения требуемых реологических свойств, при разработке матриц для композиционных материалов учитывается сложный комплекс требований к ним: деформативность в сочетании с высокой прочностью, трещиностокость, тепло- и термоустойчивость, низкое водопоглощение, огнестойкость и др. [3].

В ВИАМ разработаны состав и способ получения полимерных связующих, перерабатываемых методами пропитки под давлением и эксплуатируемых в широком температурном интервале – от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$ [4]. Разработанные эпоксидные связующие для RTM и VaRTM технологий представляют собой двухупаковочные составы, образующие после смешения гомогенные низковязкие расплавы с требуемыми реологическими свойствами. Разработанные эпоксидные связующие обладают вязкостью от $0,05$ до $0,5$ Па·с при температуре переработки от 60 до 120°C (рис. 3, а). В зависимости от температуры переработки продолжительность сохранения вязкости варьируется от 30 до 300 мин (рис. 3, б). В таблице приведены физико-химические свойства разработанных эпоксидных связующих.

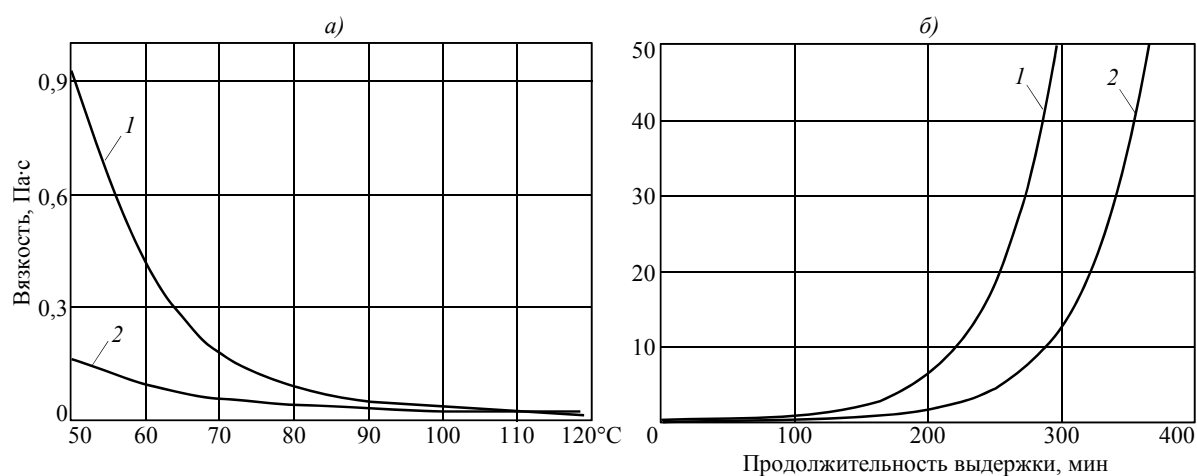


Рис. 3. Зависимости изменения вязкости от температуры (а) и продолжительности выдержки при температуре 60°C (б) эпоксидных связующих для RTM (1) и VaRTM (2) технологий

Физико-химические свойства связующих для RTM и VaRTM технологий

Показатель	Значения показателей связующего для технологии	
	RTM	VaRTM
Внешний вид	Низковязкая смола темно-вишневого цвета	
Время гелеобразования при температуре $(120\pm 2)^{\circ}\text{C}$, мин	22	24
Вязкость при температуре $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$, Па·с	0,4	0,1
Плотность отвержденного связующего, $\text{г}/\text{см}^3$	1,218	1,252
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	174	162
Температура стеклования после влагонасыщения, $^{\circ}\text{C}$	154	148

Температура стеклования отвержденного образца на основе связующих для RTM и VaRTM технологий, определенная методом термомеханического анализа, составляет 174 и 162°C соответственно, что подтверждает возможность создания на основе разработанных связующих ПКМ с рабочей температурой до 150°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. Гостоптехиздат. 1949. 358 с.
2. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43–48.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
4. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.

REFERENS LIST

1. Masket M. Tечenie odnorodnyh zhidkostej v poristoj srede [Flowing of uniform liquids in the porous environment]. Gostoptehizdat. 1949. 358 s.
2. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Platonov A.A., Ahmadiеva K.R. Bezavtoklavnoe formovanie ugleplastikov na osnove prepregov, poluchennyh po rastvornoj tehnologii [Non-autoclave molding carbon fiber based prepregs obtained by mortar technology] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 43–48.
3. Mihajlin Ju.A. Konstrukcionnye polimernye kompozicionnye materialy [Constructional polymeric composite materials]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2008. 822 s.
4. Muhametov R.R., Ahmadiеva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija konstrukcionnyh voloknistyh PKM [New polymeric binding for perspective methods of production of constructional fibrous PKM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.