УДК 678.067.01

В.Н. Мосиюк[1], С.В. Ворвуль[1], О.В. Томчани[1]

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ВАКУУМНОЕ ФОРМОВАНИЕ КАК УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41

Традиционным способом изготовления высококачественных полимерных композиционных материалов (ПКМ) является автоклавное формование. Стремление производителей удешевить производство приводит к все более активному развитию неавтоклавных технологий формования. Наиболее простой и распространенной является технология вакуумного формования. Дифференциальное вакуумное формование – это усовершенствованный вид вакуумного формования, который позволяет избежать недостатков последнего.

Ключевые слова: *композиционные материалы, формование, стеклопластик.*

Autoclave moulding is the traditional method of manufacturing high quality polymer composite materials (PCM). Striving of manufacturers to make cheaper the production leads to the active development of out-of-autoclave moulding technologies. The most simple and famous technology is vacuum moulding. Differential moulding (or Double Vacuum Bag moulding) is an advanced form of vacuum moulding which allows avoiding drawbacks of the last one.

Keywords: *composite materials, molding, fiberglass reinforced plastic.*

[1]Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» Государственный научный центр Российской Федерации [Joint Stock Company «Obninsk Research Produce Enterprise «Technology» named after A.G. Romashin» State Research Center of Russian Federation]; e-mail: info@technologiya.ru

Введение

Использование неавтоклавных методов формования не является чем-то новым само по себе, однако лишь в последнее время их стали рассматривать как метод для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения.

Самый простой неавтоклавный метод формования – вакуумное формование. Традиционный вакуумный пакет представляет собой заготовку из требуемого числа слоев препрега, который определяется необходимой толщиной будущего пластика. В зависимости от типа связующего, соотношения «связующее/наполнитель», режима формования и ряда других факторов используются вспомогательные материалы, такие как фильтровальная ткань, перфорированная пленка и т. п. Сверху образца укладывают цулагу, а готовую сборку оборачивают дренажным материалом и упаковывают в вакуумный мешок, который герметизируют барьерным жгутом.

При создании вакуума ~1 ат (~0,1 МПа) во время режима формования пакет под действием атмосферного давления плотно прилегает к образцу, обеспечивая после расплавления связующего подпрессовку заготовки. Однако при этом плотное прилегание вакуумного пакета может затруднять выход летучих, а невозможность подачи давления выше атмосферного – способствовать увеличению пористости композита. Особое значение это имеет для связующих растворного типа.

Целью данной работы является разработка технологии дифференциального вакуумного формования высококачественных ПКМ на основе расплавного теплостойкого эпоксиимидного связующего.

Материалы и методы

Дифференциальное вакуумное формование или формование в двойном вакуумном мешке (Double Vacuum Bag – DVB или Double Vacuum Debulking – DVD) является модификацией традиционного вакуумного формования.

Традиционно собранный вакуумный пакет (далее – внутренний) помещается в еще один вакуумный пакет (далее – внешний). Между ними расположена жесткая перфорированная мембрана. Через вакуумные порты в пакетах создается вакуум. Вакуумные полости во внешнем и внутреннем пакетах не зависят друг от друга, так как вакуумные насосы не взаимосвязаны. Условия формования определяются разностью между значениями вакуума во внешнем и внутреннем пакетах. Вместо внешнего вакуумного пакета может использоваться вакуумный шкаф.

Возможны три принципиально разных варианта варьирования давления, представленные на рис. 1.

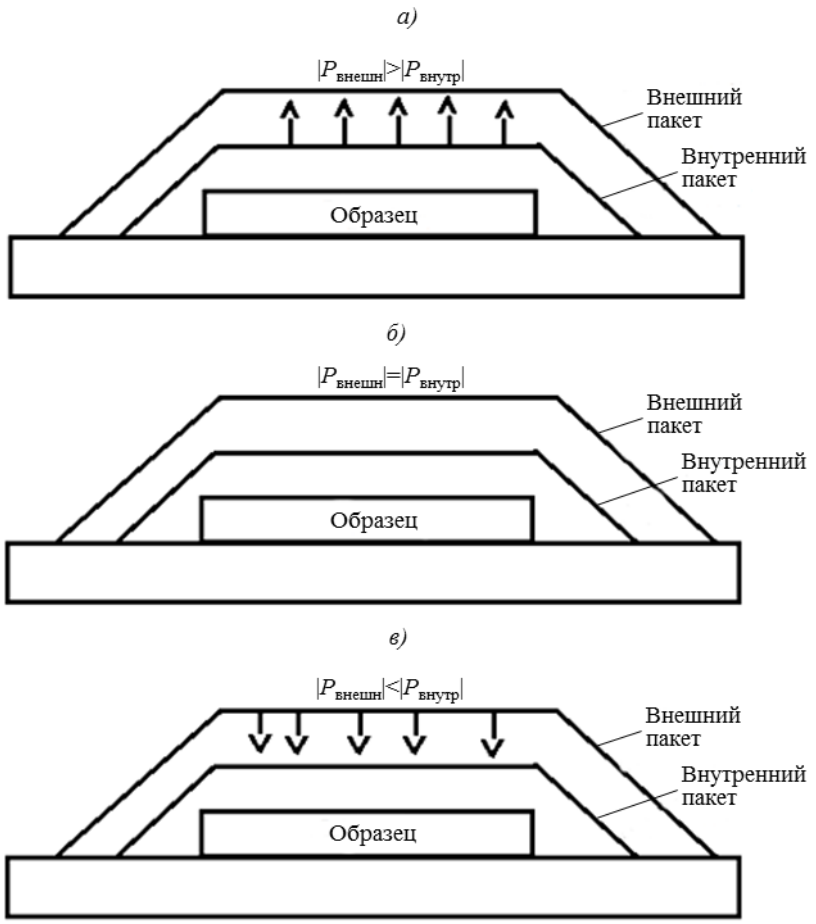

Рис. 1. Варианты приложения вакуума при дифференциальном вакуумном формовании

В *первом* (наиболее часто используемом) варианте значение вакуума во внешнем пакете превышает значение вакуума во внутреннем пакете ($|P_{внешн}|>|P_{внутр}|$). Атмосферное давление заставляет внешний вакуумный пакет опуститься на перфорированную мембрану. Внутренний пакет также стремится к перфорированной мембране или прилегает к ней, если это позволяет его геометрическая форма. Таким образом, внутренний пакет не прилегает к образцу и не затрудняет выход летучих – как при традиционном вакуумном формовании. При этом значение вакуума в нем может достигать достаточно высоких значений, способствуя качественному отводу летучих. В случае использования препрегов на основе высокотекучих расплавных связующих отсутствие давления на образец на первом этапе формования позволяет минимизировать отток связующего и, соответственно, пористость композита.

Во *втором* варианте значения вакуума во внутреннем и внешнем пакетах равны ($|P_{внешн}|=|P_{внутр}|$). Внешний вакуумный пакет плотно прилегает к перфорированной мембране. Внутренний пакет находится в свободном состоянии – опущен на образец, но не создает на него давления. Этот вариант очень близок к первому и является, по сути, его предельным видом, хотя достичь одинаковых значений вакуума в двух пакетах довольно непросто.

В *третьем* варианте значение вакуума во внешнем пакете может быть ниже, чем значение вакуума во внутреннем пакете ($|P_{внешн}|<|P_{внутр}|$). В этом случае внешний вакуумный пакет также плотно прилегает к перфорированной мембране. Внутренний пакет, как и при вакуумном формовании, прилегает к образцу, обеспечивая его подпрессовку. Однако в отличие от вакуумного формования:

– оказываемое на образец давление может быть небольшим при высоком разрежении внутри пакета и, соответственно, активном отводе летучих компонентов;

– разрежение в пакете можно регулировать в достаточно широком диапазоне при одном и том же давлении на пакет.

Результаты и обсуждение

Достижение требуемых свойств композиционных материалов возможно только при правильном выборе как давления, так и температурно-

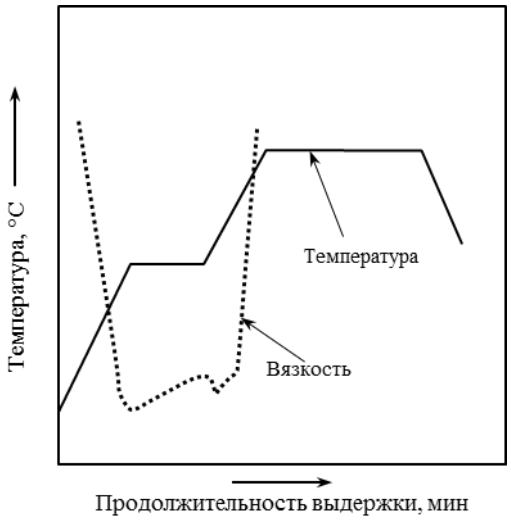

Рис. 2. Типичный температурный режим отверждения препрегов [1]

временно́го режима формования. На рис. 2 приведен типичный температурный режим формования композитных изделий. Как правило, он состоит из двух линейных нагревов и двух изотермических выдержек. Первые нагрев и выдержка используются для растекания связующего, отбора его избытка и удаления летучих. При нагревании связующее расплавляется, его вязкость при этом резко снижается. Именно во время первой низкотемпературной выдержки происходит выделение летучих. Вторые нагрев и выдержка соответствуют полимеризационной части цикла отверждения. В процессе второго нагрева вязкость связующего сначала незначительно снижается за счет повышения температуры, а затем с началом отверждения связующего стремительно нарастает. Связующее проходит точку гелеобразования и в процессе второй изотермической выдержки (обычно при температуре 170–190°С для теплостойких эпоксидных связующих) отверждается. Продолжительность выдержки для завершения процесса отверждения обычно составляет 4–6 ч. При традиционном вакуумном формовании значение давления на протяжении всего процесса составляет 1 ат (~0,1 МПа). Плотное прилегание пакета к заготовке и оказываемое им давление на пакет может, с одной стороны, привести к закупориванию летучих, с другой – к сильному оттоку связующего.

Для дифференциального вакуумного формования характерен несколько иной режим формования. Значения вакуума во внутреннем и внешнем пакетах подбираются таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить выход летучих, а с другой – не допустить чрезмерного выхода связующего в процессе формования. По окончании первой низкотемпературной выдержки вакуум во внешнем вакуумном пакете снимается полностью, а во внутреннем пакете поднимается до 1 ат, что обеспечивает подпрессовку образца.

История технологии вакуумного формования развивается около трех десятилетий. В 1980–1990-х годах ее впервые использовали для ремонта композитных изделий на основе растворных связующих. Сообщалось, что технология дифференциального вакуумного формования позволила уменьшить пористость получаемых композитов с 6–7% (при вакуумном формовании) до 1–3%. Межслойный сдвиг ПКМ на основе связующего Hysol EA 9396 увеличился на 30%, ПКМ на основе связующего Hysol EA 9330 – на 64% [2].

С 2000-х годов, исходя из данных научно-технической и патентной литературы, NASA и компания Boeing [3–5] используют эту технологию – в частности, для получения ПКМ на основе фенольных и полиимидных связующих, процесс отверждения которых сопровождается выделением летучих.

Следует отметить, что в последние годы использование технологии дифференциального формования стало находить применение и для так называемых «прямых» технологий формования – в частности, инфузионных [6, 7], что свидетельствует о перспективности этого направления.

В качестве отдельной области применения технологии дифференциального формования следует отметить изготовление ПКМ из связующих, обладающих низкой вязкостью. При традиционном вакуумном формовании такие ПКМ подвергаются опасности чрезмерного оттока связующего, что приводит к появлению высокой пористости. Возможность управления давлением при дифференциальном вакуумном формовании позволяет сократить риск образования пор, обусловленный высокой текучестью связующего и, соответственно, низким содержанием связующего в ПКМ.

Для исследования возможностей дифференциального вакуумного формования изготовили стеклопластики на основе стеклянной конструкционной

Таблица 1

Физико-механические свойства связующего ТЭИС-53

Показатель	Значения показателя	
	фактические	требования по ТУ
Внешний вид и цвет	Однородная вязкая масса красно-коричневого цвета	
Динамическая вязкость при 100±5°С, Па·с	0,30	≤1,5
Время желатинизации при 170±1°С, мин	29	≥5
Температура стеклования отвержденного связующего по методу ДМА, °С	232	≥210
Температура стеклования отвержденного связующего по методу ТМА, °С	224	≥210
Плотность отвержденного связующего, г/см^3	1,33	1,30±0,05
Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1c}, МПа $\sqrt{м}$	2,07	–

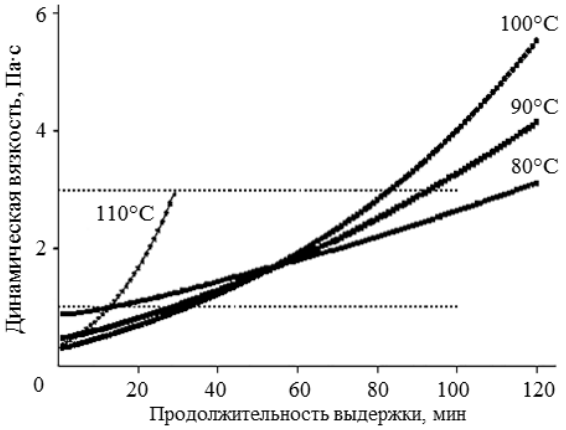

Рис. 3. Изменение динамической вязкости связующего ТЭИС-53 при различных температурах

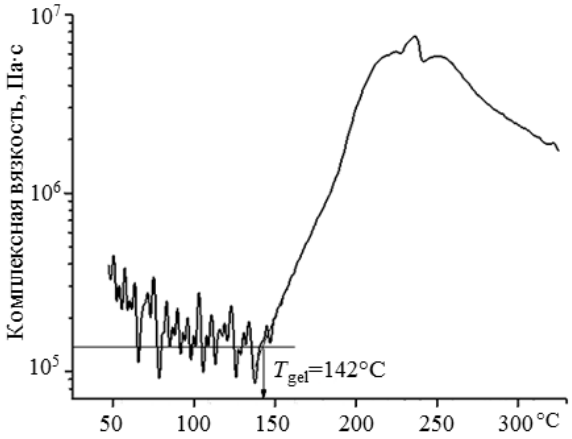

Рис. 4. Температурная зависимость комплексной вязкости препрега на основе ТЭИС-53/Т-10

Таблица 2

Режимы формования стеклопластиков по технологиям вакуумного и дифференциального вакуумного формования

Технологическая операция	Вакуумное формование	Дифференциальное вакуумное формование
Вакуумирование при комнатной температуре, мин	40	40
Скорость подъема температуры, °С/мин	2	2
Внешний вакуум, МПа	–	0,08
Внутренний вакуум, МПа	0,1	0,1
Температура первой выдержки, °С	120	120
Длительность первой выдержки, мин	35	35
Температура второй выдержки, °С	170	170
Длительность второй выдержки, мин	240	240
Дополнительная термообработка	При 200°С в течение 2 ч	

ткани Т-10 и разработанного расплавного эпоксиимидного связующего ТЭИС-53. Физико-механические свойства связующего представлены в табл. 1.

Для выбора оптимального температурно-временно́го режима отверждения исследованы реологические характеристики связующего (рис. 3) и препрега на основе связующего ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10 (рис. 4).

На основании анализа полученных данных опробовано несколько режимов формования, по самому оптимальному из них (табл. 2) изготовлены образцы размерами 300×300×1 мм по технологии

Таблица 3

Компонентный состав изготовленных стеклопластиков

Технология формования	Условный номер образца	Компонентный состав, % (объемн.)		
		наполнителя	связующего	пор
Вакуумная	*2*	49,2	49,7	1,1
	5	47,2	52,7	0,1
	6	48,6	51,3	0,1
	7	59,2	39,4	1,4
	9	56,5	42,6	0,9
	10	61,1	37,2	1,7
	11	61,6	37,1	1,3
	12	61,2	38,1	0,7
	13	59,3	39,9	0,8
Дифференциальная вакуумная	*1*	50,5	49,2	0,3
	3	48,4	51,0	0,6
	4	49,0	51,0	0
	8	47,4	52,5	0,1
	14	49,3	50,3	0,4
	15	49,9	49,9	0,2
	16	49,3	50,6	0,1

вакуумного и дифференциального вакуумного формования. При реализации дифференциального вакуумного формования выбран третий вариант приложения давления (рис. 1).

Для изготовленных образцов стеклопластика определен компонентный состав (табл. 3).

Одной из наиболее важных характеристик композиционных материалов, оказывающих влияние на прочностные свойства материала, является пористость. Среднее значение пористости для образцов из ПКМ, полученных вакуумным формованием, выше значения пористости образцов, полученных дифференциальным вакуумным формованием. Кроме того, минимальным значением пористости обладает образец, полученный дифференциальным вакуумным формованием, а максимальным – образец, полученный вакуумным формованием. Хотя для изготовленных образцов разница значений пористости невелика, необходимо учесть, что образцы изготовлены на основе расплавного связующего. Для связующих растворного типа, где проблема пористости стоит более серьезно, разница может оказаться более значимой.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно рекомендовать технологию дифференциального вакуумного формования для тех случаев, когда не удается достичь требуемого уровня пористости традиционным вакуумным формованием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Campbell F.C. Manufacturing Processes For Advanced Composites. New-York: Elsevier Inc., 2004. 517 p.
2. Double vacuum bag process for resin matrix composite manufacturing: pat. 7186367 B2 US; publ. 06.03.07.
3. Double Bag Vacuum Infusion Process: pat. 7413694 B2 US: publ. 19.08.08.
4. Integral Double Bag for Vacuum Bagging a Composite Part and Method of Using the Same: pat. 7862679 B2 US; publ. 04.01.11.
5. Development Protocol and Vacuum Bag Process for Carbon-Epoxy Prepreg Production: pat. 935200 B1 US; publ. 03.03.11.
6. Gardiner G. Double bagging through three decades // Composites world. URL: http://compositesworld.com/articles/double-bagging-through-three-decades (дата обращения: 02.09.2017).
7. Double bag vacuum infusion process and system for low cost, advanced composite fabrication: pat. 2002/0022422 A1 US; publ. 21.02.02.