

УДК 678.067.5

В.Н. Мосиук¹, О.В. Томчани¹**ОЦЕНКА СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИБИСМАЛЕИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗЛИЧНЫМ НЕАВТОКЛАВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ФОРМОВАНИЯ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-47-52

Стремление производителей полимерных композиционных материалов (ПКМ) к уменьшению трудоемкости процесса формования и удешевлению конечного продукта приводит к необходимости перехода от традиционного автоклавного формования к альтернативным технологиям. В настоящее время существует ряд связующих, разработанных для некоторых неавтоклавных технологий формования. При этом в перспективе возможна разработка связующего, на основе которого можно будет получать высококачественные ПКМ по различным методам формования.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, связующее, неавтоклавное формование.

V.N. Mosiyuk¹, O.V. Tomchani¹**EVALUATION OF PROPERTIES OF GLASS-FIBRE-REINFORCED PLASTICS BASED ON EPOXYBISMALEIMIDE RESIN, PRODUCED BY DIFFERENT NON-AUTOCCLAVE MOLDING TECHNIQUES**

The polymer composite materials producers strive to reduce the labour intensity of production process and thus to reduce the final cost of the products. It leads to the refusal from using the traditional autoclave molding in favor of alternative technologies. At present there is a number of resins developed for certain non-autoclave moulding techniques. We find it promising to develop the binder on the basis of which it will be possible to produce the high-quality composite polymer materials by various formation techniques.

Keywords: polymer composite materials, resin, non-autoclave moulding

¹Акционерное 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

Для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения традиционно используется автоклавное формование. В настоящее время компании, занимающиеся разработкой и изготовлением связующих, включают в ассортимент своей продукции и связующие для неавтоклавных технологий формования ПКМ, прогнозируя высокие физико-механические характеристики конечных изделий, сравнимые со свойствами изделий, полученных в автоклаве. Каждое связующее при этом, как правило, предназначено для переработки по одной конкретной технологии формования, что в большей степени определяется его реологическими особенностями.

Целью данной работы является отработка режимов различных технологий формования высококачественных ПКМ на основе расплавленного теплостойкого эпоксиимидного связующего и сравнение свойств полученных материалов.

Материалы и методы

В настоящее время существует большое количество различных неавтоклавных технологий формования ПКМ, часто имеющих различное название, но при этом дублирующих друг друга по сути. Для упрощения классификации все технологии условно можно разделить на две группы (рис. 1) в зависимости от того, требуется ли предварительное изготовление препрега или совмещенной с наполнителем без объемной пропитки пленки связующего контролируемой толщины (далее – армированная пленка связующего) [1].

Самой распространенной препреговой технологией изготовления ПКМ является вакуумное формование (рис. 2, а). Несмотря на то что технология считается довольно простой, вакуумное формование требует предварительного изготовления препрега или армированной пленки связующего, что само по себе является трудоемкой технологической операцией. Кроме того, и препрег, и армированная пленка связующего обладают



Рис. 1. Классификация технологий изготовления полимерных композиционных материалов

ограниченной жизнеспособностью, к условиям их хранения предъявляются строгие требования [2]. Использование вспомогательных материалов при сборке пакета может оказать негативное влияние на качество поверхности пластика. При создании вакуума (~0,1 МПа) во время режима формования пакет под действием атмосферного давления плотно прилегает к образцу, обеспечивая подпрессовку заготовки. Однако при этом плотное прилегание вакуумного пакета может затруднять выход летучих продуктов, а невозможность подачи давления более атмосферного – способствовать увеличению пористости композита.

Усовершенствованный вариант вакуумного формования – дифференциальное вакуумное формование (или формование в двойном вакуумном пакете) (рис. 2, б). Условия формования определяются разностью между значениями вакуума во внешнем и внутреннем вакуумных пакетах. Возможность варьировать уровень вакуума в обоих пакетах позволяет более точно

подобрать режим формования для получения высококачественных ПКМ [3].

Наиболее распространенная неавтоклавно-технология формования, не требующая предварительного изготовления препрега (так называемый прямой метод), – пропитка под давлением (рис. 3, а) [4, 5]. Для реализации технологии пропитки под давлением требуется недешевое оборудование, стоимость которого, однако, несравнимо ниже стоимости и монтажа автоклава. Изготовление ПКМ по технологии пропитки под давлением максимально оправдывается при серийном производстве. Отсутствие вспомогательных материалов обеспечивает высокое качество поверхности пластика. Отпадает необходимость в хранении предварительно изготовленных полуфабрикатов.

Упрощенной версией пропитки под давлением можно считать вакуумную инфузию (рис. 2, б). При этом значительно упрощаются требования к оснастке – верхняя часть представлена вакуумным пакетом. Связующее вводится в форму за

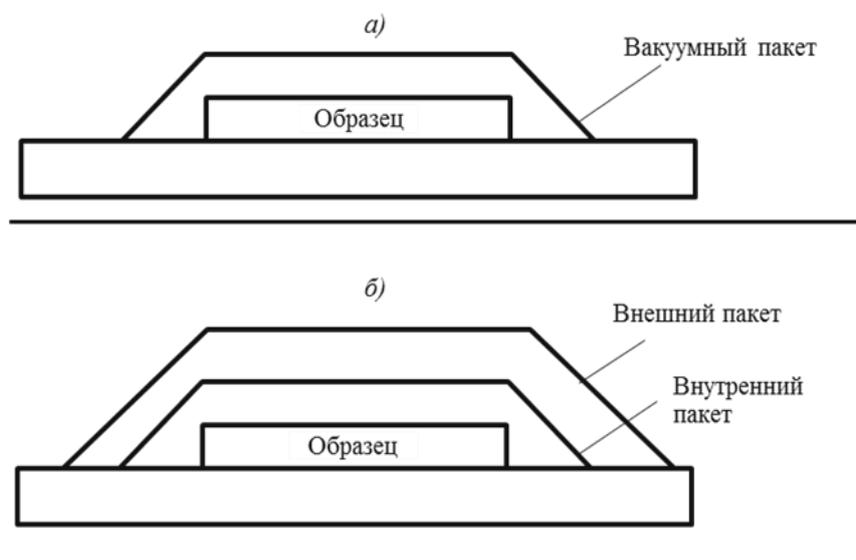


Рис. 2. Схемы сборки пакетов при вакуумном (а) и дифференциальном вакуумном формовании (б)

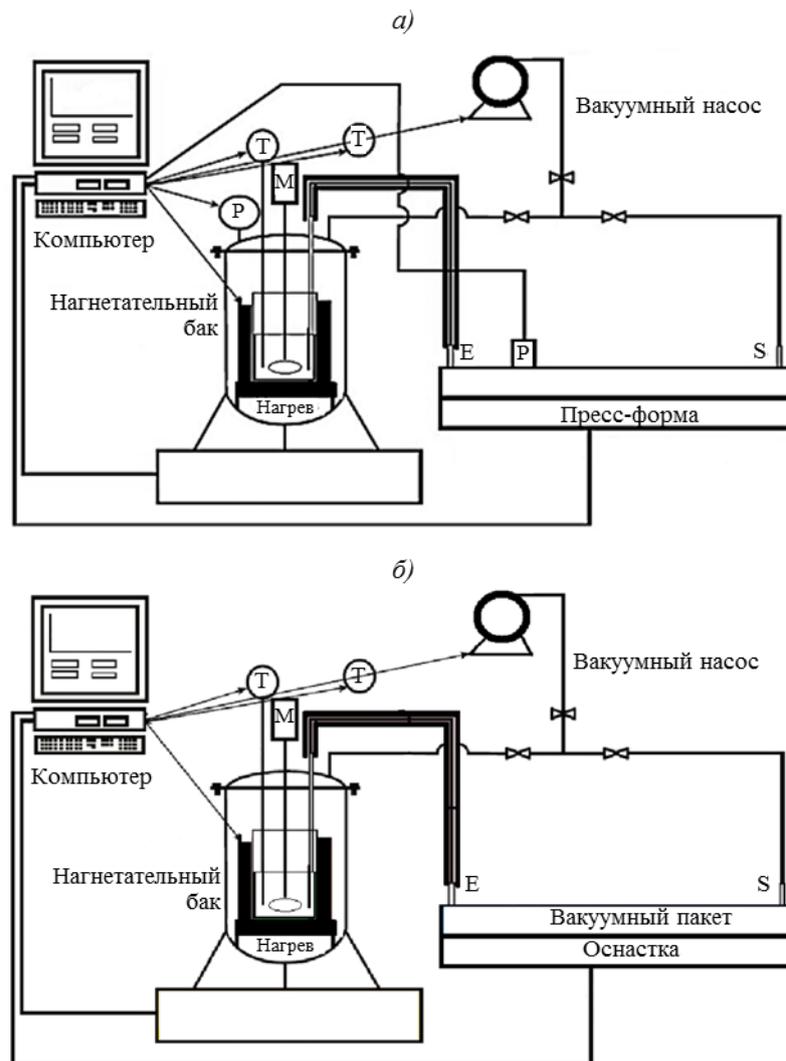


Рис. 3. Технологические схемы пропитки под давлением (а) и вакуумной инфузии (б)

счет создаваемого под вакуумным мешком разрежения без приложения дополнительного давления. В последние годы возможности этого метода активно исследуются для изготовления высококачественных изделий из ПКМ [6–9]. Однако необходимость применения вспомогательных материалов может отрицательно сказаться на качестве изделия.

Результаты и обсуждение

В данной работе рассмотрена возможность изготовления высококачественных ПКМ на основе разработанного в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» расплавленного эпоксидбисмалеимидного связующего ТЭИС-53. В табл. 1 приведено сравнение физико-механических свойств связующего ТЭИС-53 с отечественными и зарубежными аналогами – связующими ВСЭ-1212 производства ФГУП «ВИАМ», HexPly M36 и Sycor 934 фирм Hex-

cel и Cytec (США). Сочетание эпоксидной и бисмалеимидной составляющих в составе разработанного связующего позволяет получать теплостойкий трещиностойкий материал с температурой стеклования $>210^{\circ}\text{C}$.

Определяющими факторами возможности использования связующего для тех или иных технологий формования являются его реологические характеристики. Для реализации технологий пропитки под давлением и вакуумной инфузии вязкость связующего должна быть минимальна. В то время как при изготовлении препрега низкая вязкость нежелательна, так как может стать причиной излишнего оттока связующего и возникновения вследствие этого пористости.

Для получения высококачественных ПКМ по всем описанным ранее технологиям формования на основе одного связующего последнее должно удовлетворять жестким требованиям в части

Сравнение физико-механических свойств различных связующих

Свойства	Значения свойств для связующих					
	ТЭИС-53	ВСЭ-1212	HexPly M36	HexPly 8552	Cycom 934	Cycom 5250-4
Тип связующего	ЭБМИ	Эпоксидное				БМИ
Плотность, г/см ³	1,33	1,29	1,17	1,30	1,30	1,25
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	106,2	153	–	–	68,9	163
Температура стеклования, °С	>210	>160	211	200	194	270
Критический коэффициент интенсивности напряжений, МПа√м	2,07	–	0,9	1,6	–	0,85
Технология формования ПКМ	Неавтоклавно	Вакуумная/автоклавно	RFI/вакуумная	Автоклавно		RTM

Примечание. ЭБМИ – эпоксибисмалеимидное; БМИ – бисмалеимидное; RFI (Resin Film Infusion) – пропитка пленочным связующим; RTM – Resin Transfer Moulding.

реологических свойств. На рис. 4 представлен график изменения вязкости связующего ТЭИС-53 при различных температурах. Видно, что при 80°С нарастание вязкости связующего происходит довольно медленно – в течение 1,5 ч вязкость соответствует требуемым для изготовления препрега значениям (1–3 Па·с). При этом при более высоких температурах (100°С) вязкость достаточно низкая для качественной пропитки наполнителя по технологиям пропитки под давлением и вакуумной инфузии. При этом начало реакции отверждения происходит при значительно более высоких температурах, что подтверждают исследования связующего методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5).

Возможность применения связующего для получения ПКМ по различным технологиям возникает благодаря различным тщательно подобранным для каждой технологии режимам формования. Для вакуумного и дифференциального вакуумного формования также большую роль играют типы и количества

применяемых вспомогательных материалов: дренажной и жертвенной тканей, разделительных пленок и т. д. [10–15].

Даже с учетом данных исследований реологических свойств связующего, отработка каждой технологии занимала не один месяц. Так, для отработки технологии вакуумного формования изготовлено более 20 образцов по различным режимам, а пористость первых образцов достигала 15%.

После подбора режимов формования (табл. 2 и 3) на основе связующего ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10 изготовлены ПКМ по четырем неавтоклавному технологиям формования.

Для изготовленных образцов определен компонентный состав – средние значения, определенные для трех партий стеклопластиков, изготовленных по каждой из технологий. Результаты сравнения (табл. 4) показывают, что пористость всех образцов невысокая и соответствует предъявляемым

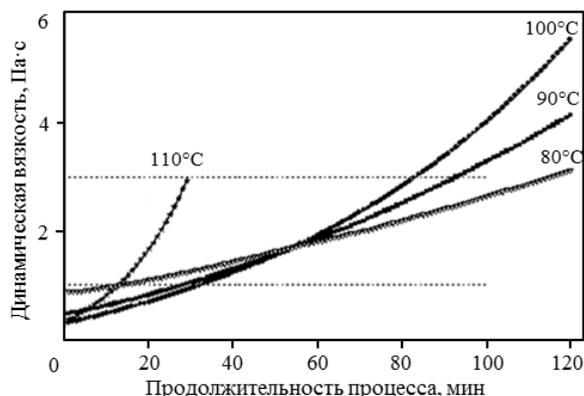


Рис. 4. Изменение динамической вязкости связующего ТЭИС-53 при различных температурах

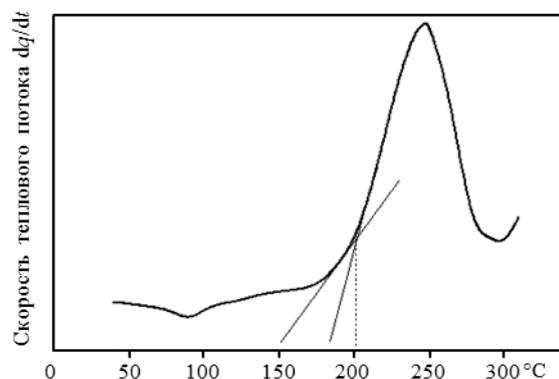


Рис. 5. Кривая ДСК для связующего ТЭИС-53

Таблица 2

Режимы формования стеклопластиков по технологиям вакуумного и дифференциального вакуумного формования

Параметры технологической операции	Значения параметров для	
	вакуумного формования	дифференциального вакуумного формования
Продолжительность вакуумирования при комнатной температуре, мин	40	40
Скорость подъема температуры, °С/мин	2	2
Давление вакуума, МПа:		
внешнего	–	-0,08
внутреннего	-0,1	-0,1
Температура при первой выдержке, °С	120	120
Длительность первой выдержки, мин	35	35
Температура при второй выдержке, °С	170	170
Длительность второй выдержки, мин	240	240
Дополнительная термообработка	При 200°С в течение 2 ч	

Таблица 3

Режим формования стеклопластиков по технологиям пропитки под давлением и вакуумной инфузии

Технологическая операция	Длительность, мин	Температура, °С		
		связующего	оснастки	воздуха в печи
Дегазация	5	100±10	95±10	110±10
Пропитка	–	100±10	95±10	110±10
Температурная выдержка	240	170		
Дополнительная термообработка	При 200°С в течение 2 ч			

Таблица 4

Компонентный состав изготовленных стеклопластиков

Технология формования	Компонентный состав, % (объемн.)		
	наполнитель	связующее	поры
Вакуумное формование	48,3	51,2	0,5
Дифференциальное вакуумное формование	49,3	50,4	0,3
Вакуумная инфузия	38,9	59,6	1,5
Пропитка под давлением	45,2	54,6	0,2

Таблица 5

Сравнительные свойства стеклопластиков на основе связующего ТЭИС-53, изготовленных по различным неавтоклавным технологиям формования

Связующее	Технология формования	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	при изгибе
ТЭИС-53	Вакуумное	450	783
	Дифференциальное вакуумное	442	822
	Пропитка под давлением	515	750
Hexcel F650	Вакуумное	480	637
Sycor 950-1	Автоклавное	544	681

к конструкционным ПКМ требованиям, хотя значение пористости стеклопластиков, полученных методом вакуумной инфузии, больше остальных. Следует отметить также, что из всех образцов именно полученные вакуумной инфузией образцы имели наихудшее качество поверхности. Это связано с тем, что в процессе подачи связующего происходило смещение слоев наполнителя отно-

сительно друг друга. Все указанные факторы обусловили переход от данной технологии к оставшимся трем для получения высококачественных ПКМ на основе разработанного связующего ТЭИС-53.

В табл. 5 представлено сравнение механических свойств изготовленных вакуумным формованием, дифференциальным вакуумным формованием

и пропиткой под давлением стеклопластиков со свойствами зарубежных аналогов фирм Hexcel и Cytec Industries (США). Связующее Hexcel F650 представляет собой бисмалеимидное связующее, а стеклопластик на его основе изготовлен методом вакуумного формования. Связующее Sусом 950-1 является эпоксидным связующим, а стеклопластик на его основе изготовлен методом автоклавного формования. Предоставляемые в открытом доступе данные по прочностным свойствам композитов касаются, как правило, углепластиков, а в данной работе ПКМ изготовлены на основе стеклянной конструкционной ткани. Выбор зарубежных аналогов обусловлен наиболее близкими свойствами их наполнителей к свойствам наполнителя, использованного в работе.

Заключения

Как видно из представленных данных, прочностные свойства изготовленных ПКМ при сжатии и изгибе сравнимы со свойствами аналогичных зарубежных композитов автоклавного и неавтоклавного формования.

Анализ полученных данных подтверждает возможность изготовления высококачественных ПКМ на основе эпоксидного связующего ТЭИС-53 по трем технологиям неавтоклавного формования – вакуумной, дифференциальной вакуумной и пропиткой под давлением. При этом, несмотря на то что используется одно и то же связующее, для каждой конкретной технологии требуется свой режим формования, позволяющий реализовать необходимые характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Душин М.И., Донецкий К.И., Тимошков П.Н., Караваев Р.Ю. Исследование процесса безавтоклавного формования семипрегов на основе углеродных наполнителей (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №9 (69). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-21-31.
2. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Оценка влияния длительности и условий хранения на свойства препрега и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №8 (56). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-10-10.
3. Campbell F.C. Manufacturing Processes For Advanced Composites New York: Elsevier Inc., 2004. 517 p.
4. Double vacuum bag process for resin matrix composite manufacturing: pat. 7186367 B2 US; publ. 06.03.07.
5. Gravity Feed Resin Delivery System for VARTM Fabrication: pat. 6216752 B1 US; publ. 05.10.2000.
6. Kuentzer N., Simacek P., Advani S.A., Walsh S. Correlation of Void Distribution to VARTM Manufacturing Techniques // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007. Vol. 38. P. 802–813.
7. Hsiao K.T. Intelligent RTM and VARTM for Polymer Composites Manufacturing. URL: http://www.southalabama.edu/engineering/mechanical/faculty/hsiao_intel-comp-manu.pdf (дата обращения: 22.04.2019).
8. Song X., Loos A.C., Grimsley B.W., Cano R.J., Hubert P. Molding the VARTM Composite Manufacturing Process. URL: http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.gov/20040073448_2004074095.pdf (дата обращения: 22.04.2019).
9. Yamashita M., Takeda F., Sakagawa T., Kimata F., Komori Y. Development of Advanced Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding Technology for Use in an MRJ Empennage Box Structure // Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review. 2008. Vol. 45. No. 4. P. 1–12.
10. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-37-48.
11. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
12. Душин М.И., Хрульков А.В., Караваев Р.Ю. Параметры, влияющие на образование пористости в изделиях из полимерных композиционных материалов, изготавливаемых безавтоклавными методами (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №2. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-10-10.
13. Генералов А.С., Мурашов В.В., Далин М.А., Бойчук А.С. Диагностика полимерных композитов ультразвуковым реверберационно-сквозным методом // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 42–47.
14. Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю. Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №6 (42). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8.
15. Гусев Ю.А., Григорьев М.М., Тимошина Л.Н. Изготовление эталонных образцов из ПКМ с заданной пористостью методом вакуумной инфузии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-6-6.