



УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ОБШИВОК  
МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
И ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ**

М.М. Григорьев

А.В. Хрульков

Я.М. Гуревич

Н.Н. Панина

**Февраль 2014**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4

*М.М. Григорьев, А.В. Хрульков, Я.М. Гуревич, Н.Н. Панина*

## **ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ОБШИВОК МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ**

*Рассмотрен способ изготовления партии стеклопластиковых обшивок на основе эпоксиангидридного связующего методом инфузии с использованием полупроницаемой мембраны за один цикл формования. Приводятся результаты исследований свойств.*

**Ключевые слова:** *полимерные композиционные материалы, стеклопластики, безавтоклавное формование, инфузия, эпоксиангидридное связующее, полупроницаемая мембрана.*

*M.M. Grigoriev, A.V. Hrulkov, Y.M. Gurevich, N.N. Panin*

## **MANUFACTURE OF FIBERGLASS SKINS USING VACUUM INFUSION USING EPOKSIANGIDRID RESIN AND A SEMIPERMEABLE MEMBRANE**

*We consider a method of manufacturing a batch of fiberglass skins based on epoxy-anhydride resin by infusion using a semi-permeable membrane in a single molding cycle. The results of investigations of properties.*

**Keywords:** *polymer composites, fiberglass, out-of-autoclave molding, infusion, epoxy-anhydride resin, semi-permeable membrane.*

В настоящее время ведущие зарубежные и отечественные ученые активно ведут исследования, направленные на разработку материалов и технологий, позволяющих снизить затраты при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1–3].

Длительное время в технологии изготовления конструкционных ПКМ доминировал препрегово-автоклавный метод, который обеспечивал высокий уровень физико-механических свойств и низкую пористость получаемых пластиков, но он характеризуется повышенными энергоемкостью и стоимостью из-за использования дорогостоящего автоклава, а также металлоемкой оснастки [4].

Вторым традиционным методом получения изделий из ПКМ является пропитка под давлением (RTM). Как и автоклавный метод, RTM является достаточно дорогой технологией, так как необходимо использовать оснастку, состоящую из двух полуматриц, которые должны выдерживать напряжение, возникающее при подаче связующего под давлением, а также выдерживать температуру, необходимую для формования ПКМ. Для обеспечения требуемой точности оснастки необходимы расчет траектории движения инструмента и обработка на оборудовании с ЧПУ, что связано с необходимостью построения контура, эквидистантного к контуру детали. Поэтому такая форма – особенно для крупногабаритных деталей – получается дорогостоящей и трудоемкой в изготовлении [5].

Поиски альтернативных безавтоклавных технологий, которые смогли бы повысить технологичность, исключить большинство вспомогательных операций, привели к созданию различных методов формования при производстве ПКМ. К числу таких передовых безавтоклавных технологий, с помощью которых можно получать композиты с высокими физико-механическими характеристиками, относятся: вакуумно-инфузионный метод (VaRTM – Vacuum assisted resin injection) и пропитка с использованием пленочного связующего (RFI – Resin film infusion) [6].

Свойства создаваемых ПКМ в направлении нагружения (отличных от ориентации наполнителя), главным образом, зависят от используемого полимерного связующего, поскольку в процессе получения изделий в результате физических и химических процессов оно превращается в матрицу, которая и обеспечивает монолитность конструкционного материала. Многие характеристики ПКМ определяются именно полимерной матрицей: физико-механические свойства, деформационная устойчивость, тепло-, термо-, влаго-, атмосферостойкость и др. Кроме того, также важны технологические характеристики используемых связующих (время гелеобразования, экзотермичность реакции отверждения, исходные реологические характеристики и динамика их изменения в процессе переработки и др.), так как они лежат в основе выбора оптимальной технологии их переработки в ПКМ в соответствии с конструкционными и геометрическими особенностями изготавливаемой детали или изделия [7–11].

Для изготовления изделий из ПКМ, к которым предъявляются высокие требования к упруго-прочностным характеристикам на рабочие температуры до 150°C, зачастую используют связующие на основе эпоксидных смол. Для получения эпоксидных связующих используются отвердители, введение которых в композицию, как правило, ограничивает технологическую жизнеспособность связующего, но в то же время перед раз-

работчиком открываются широкие возможности: применяя различные отвердители или их смеси, становится возможным направленно изменять свойства композиции и получать материалы с заданными характеристиками. Именно выбор отвердителя является определяющим фактором для обеспечения технологических и эксплуатационных характеристик материалов. В мировой практике до 80% эпоксидных связующих имеют в своем составе отвердители аминного типа различной структуры. По сравнению с аминами, в относительных объемах использование ангидридных отвердителей занимает более скромное место – на их долю приходится всего 16%, а остальное количество смол в своем составе содержит отвердители каталитического типа и олигомеры. Процесс отверждения аминными отвердителями сопровождается значительным экзотермическим эффектом, в результате чего связующее может саморазогреваться до температуры, значительно превышающей 80–100°C. Такой саморазогрев может не только превышать температуру термической деструкции матрицы связующего, но и приводить к самовозгоранию. В связи с этим отверждение эпоксиаминных композиций оптимально проводить в тонких слоях, что ограничивает их применение в толстостенных крупногабаритных изделиях. Процесс отверждения ангидридом сопровождается также выделением тепла, но протекает более медленно, чем в случае применения аминных отвердителей; не сопровождается значительным разогревом, что делает отвердители этого класса более технологичными и безопасными для процессов получения крупногабаритных и длинномерных изделий [11].

В ВИАМ проводятся научно-исследовательские работы, направленные на отработку и совершенствование безавтоклавных технологий изготовления ПКМ с целью снижения стоимости конечных изделий.

Все вышеперечисленные перспективные безавтоклавные технологии характеризуются тем, что процесс совмещения наполнителя со связующим происходит непосредственно в момент формования ПКМ, что позволяет использовать тканые преформы с различной схемой армирования.

Однако технологии, предполагающие совмещение полимерного связующего и наполнителя непосредственно на оснастке открытого типа, такие как вакуумная инфузия, имеют существенный недостаток – это сложность контролирования содержания связующего в готовом изделии, что может стать причиной разнотолщинности, существенного разброса прочностных свойств и способствовать значительному повышению коэффициента вариации физико-механических характеристик созданных материалов из ПКМ. С целью устранения такого недостатка, для контроля содержания связующего в

изделии, традиционно использовались две жесткие полуматрицы (технология RTM), что, как уже упоминалось ранее, приводит к существенному аппаратурному усложнению процесса [12, 13].

Метод RFI является компромиссным решением для устранения этого недостатка – он позволяет задавать и контролировать содержание связующего в получаемом ПКМ, но в то же время не требует использования сложной оснастки [14, 15]. Тем не менее вакуумная инфузия является одной из самых дешевых технологий получения ПКМ, особенно когда речь идет о изготовлении крупногабаритных изделий в малой серии, так как не требует практически никакого сложного и дорогостоящего оборудования [16].

Для получения бездефектных низкопористых ПКМ методом вакуумной инфузии, необходимо использовать гомогенные связующие, не содержащие в своем составе примеси низкомолекулярных легколетучих веществ, растворителей, а также воздух, инертные газы и частицы влаги. Содержание этих веществ ухудшает качество отвержденных материалов вследствие нарушения монолитности полимерной матрицы в процессе формования. Для уменьшения содержания данных веществ используют вакуумирование связующих, что способствует дегазации и удалению примесей летучих веществ. Эффективное вакуумирование легко осуществить, когда речь идет о получении малогабаритных изделий из ПКМ, так как не требует использования большого объема связующего, однако когда речь идет о крупногабаритных и толстостенных изделиях, то процесс подготовки связующего становится весьма затруднительным, малорезультативным и весьма энергоемким процессом [17].

Другим технологическим способом повышения качества изделий, получаемых методом вакуумной инфузии, является применение полупроницаемой мембраны, которая позволяет удалять газообразные продукты из пакета наполнителя непосредственно в процессе пропитки и в то же время выполняет барьерную функцию по отношению к связующему. Таким образом, используя мембрану, удастся создать равномерное давление на всю поверхность формируемого изделия, эффективно удалять из пакета наполнителя газообразные продукты, а также задавать весовое соотношение связующее/наполнитель в готовом изделии.

Использование полупроницаемой мембраны не только со стороны мешка, но и со стороны оснастки позволяет еще лучше осуществлять удаление газообразных продуктов из пакета наполнителя, однако такой метод сборки мешка не всегда приемлем, так как не позволяет получить точный оттиск от оснастки. Кроме того, высокая стоимость мембраны не позволяет говорить о достаточной экономической эффективности данного

метода, однако его целесообразно применять в случае изготовления ответственных конструкций, а также для изготовления небольшой серии изделий за единый цикл формования [18].

В данной работе рассматривается технологический процесс изготовления десяти обшивок методом вакуумной инфузии за один цикл формования с использованием эпоксиангидридного связующего.

### Экспериментальная часть

Для изготовления обшивок на основе стеклорогожи с поверхностной плотностью  $570 \text{ г/м}^2$  и толщиной монослоя  $0,6 \text{ мм}$  использовалось эпоксиангидридное связующее марки ВСЭ-33, обладающее пониженной вязкостью и незначительным тепловыделением в процессе отверждения, реологические характеристики которого приведены на рис. 1.

Было собрано 10 пакетов наполнителя размером  $1000 \times 1000 \text{ мм}$ , каждая обшивка состояла из четырех слоев стеклорогожи. Обшивки были уложены друг на друга через жертвенную ткань. С каждой стороны полученного пакета через жертвенную ткань было уложено по одному слою стеклоткани размером  $1000 \times 1000 \text{ мм}$  в качестве технологического припуска для устранения пропечатывания на поверхности обшивки следов от распределительной сетки. На оснастку уложена жертвенная ткань размером, соответствующим размеру оснастки, но с отступом от ее краев на  $25 \text{ мм}$  – с целью обеспечения дренажа воздуха с нижней стороны собранного технологического пакета (рис. 2).



Рисунок 1. Зависимость кажущейся вязкости эпоксиангидридного связующего марки ВСЭ-33 от продолжительности выдержки при температуре  $50^\circ\text{C}$  (изотермический режим)



Рисунок 2. Вакуумирование технологического пакета в процессе вакуумной инфузии

Технологический пакет был отвакуумирован, затем в него было подано расчетное количество связующего, после чего был начат процесс отверждения. После формования технологический пакет был разобран, сборка отторцована на отрезном станке с алмазным кругом, после чего ее расслоили на готовые обшивки и два технологических припуска. Из верхнего и нижнего технологических припусков изготовлены образцы для определения объемных характеристик полученного ПКМ с использованием метода гидростатического взвешивания (размер образцов  $15 \times 15 \text{ мм}$ ) [20].

### Результаты и их обсуждение

Полученные обшивки визуально не содержат дефектов в виде газовых включений или непропитанных областей, что говорит об отсутствии макропористости, которая может быть вызвана использованием невакуумированного связующего и слишком высокой скоростью его подачи [4, 19]. Исследование методом выжигания образцов полученного ПКМ показало незначительную микропористость (см. таблицу), что говорит о пригодности эпоксиангидридного связующего марки ВСЭ-33 для получения толсто-стенных конструкций по безавтоклавной инфузионной технологии.

#### Объемные характеристики ПКМ на основе связующего ВСЭ-33

Показатели	Значения показателей	
	для верхнего припуска	для нижнего припуска
Толщина, мм	0,56	0,60
Плотность стеклопластика, г/см <sup>3</sup>	1,92	1,93
Содержание связующего, % (по массе)	31,0	31,2
Объемное содержание пор, %	0,3	0,3

Предложенная технология позволяет изготавливать за один технологический процесс толсто-стенные и крупногабаритные конструкции из ПКМ с использованием эпоксиангидридного связующего марки ВСЭ-33 по низкочувствительной безавтоклавной технологии с достаточно стабильными объемными характеристиками, а также низкой пористостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Петрова А.П. Полимерные композиционные материалы, полученные путем пропитки пленочным связующим //Композиционные материалы. 2011. №11. С. 2–6.
4. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании //Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №4 (3). С. 831–838.

5. Минаков В.Т., Постнов В.И., Хрульков А.В., Постнов А.В., Плетинь И.И. Особенности склеивания деталей из ПКМ с использованием полимерной оснастки //Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №5. С. 24–29.
6. 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.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: НОТ. 2008. 820 с.
8. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
9. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: Учеб. пособ. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. 69 с.
10. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 260–265.
11. Химическая промышленность: Обзорная информация. Сер. «Эпоксидные смолы и материалы на их основе». «Отвердители для эпоксидных смол». М.: НИИТЭХИМ. 1983. 39 с.
12. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 1998. 513 с.
13. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 460 с.
14. Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И., Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. Вып. «Материалы для авиакосмической техники». С. 63–67.
15. Коган Д.И. Технология изготовления полимерных композиционных материалов способом пропитки пленочным связующим: Автореф. дис. к.т.н. М.: ВИАМ. 2011. 26 с.
16. Афанасьев Д.В., Ощепков М.Ю. Безавтоклавные технологии //Композитный мир. 2010. №9–10. С. 28–37.
17. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 292–301.

18. 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.
19. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).

#### References list

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [Strategy of development of composite and functional materials] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Kogan D.I., Chursova L.V., Petrova A.P. Polimernye kompozicionnye materialy, poluchennye putem propitki plenochnym svjazujushhim [The polymeric composite materials received by impregnation by the film binding] //Композиционные материалы. 2011. №11. С. 2–6.
4. Veshkin E.A., Postnov V.I., Abramov P.A. Puti povyshenija kachestva detalej iz PKM pri vakuumnom formovanii [Ways of improvement of quality of details from PKM at vacuum formation] //Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №4 (3). С. 831–838.
5. Minakov V.T., Postnov V.I., Hpul'kov A.V., Postnov A.V., Pletin' I.I. Osobennosti skleivanija detalej iz PKM s ispol'zovaniem polimepnoj osnastki [Features of pasting of details from PKM with use of polymeric equipment] //Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №5. С. 24–29.
6. Muhametov P.P., Ahmadijeva K.R., Chursova L.B., 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] //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
7. Mihajlin Ju.A. Konstrukcionnye polimernye kompozicionnye materialy [Constructional polymeric composite materials]. SPb.: NOT. 2008. 820 s.
8. Kerber M.L., Vinogradov V.M. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tehnologija [Polymeric composite materials: structure, properties, technology]. SPb.: Professija. 2009. 560 s.

9. Alent'ev A.Ju., Jablokova M.Ju. Svjazujushhie dlja polimernyh kompozicionnyh materialov [Binding for polymeric composite materials]: Ucheb. posob. M.: MGU im. M.V. Lomonosova. 2010. 69 s.
10. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Rasplavnye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija PKM novogo pokolenija [Rasplavny binding for perspective methods of production of PKM of new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 260–265.
11. Himicheskaja promyshlennost': Obzornaja informacija. Ser. «Jepoksidnye smoly i materialy na ih osnove». «Otverditeli dlja jepoksidnyh smol» [Chemical industry: Survey information. It is gray. "Epoxyes and materials on their basis". "Hardeners for epoxyes"]. M.: NIITJeHIM. 1983. 39 s.
12. Bulanov I.M., Vorobej V.V. Tehnologija raketnyh i ajerokosmicheskikh konstrukcij iz kompozicionnyh materialov [Technology of rocket and space designs from composite materials]. M.: MGTU im. N.Je. Baumana. 1998. 513 s.
13. Kryzhanovskij V.K. Proizvodstvo izdelij iz polimernyh materialov [Production of products from polymeric materials]. SPb.: Professija. 2008. 460 s.
14. Chursova L.V., Dushin M.I., Kogan D.I., Panina N.N., Kim M.A., Gurevich Ja.M., Platonov A.A. Plenochnye svjazujushhie dlja RFI-tehnologii [Film binding for RFI technology] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. Vyp. «Materialy dlja aviakosmicheskij tehniki». S. 63–67.
15. Kogan D.I. Tehnologija izgotovlenija polimernyh kompozicionnyh materialov sposobom propitki plnochnym svjazujushhim [Manufacturing techniques of polymeric composite materials in the way of impregnation by the film binding]: Avtoref. dis. k.t.n. M.: VIAM. 2011. 26 s.
16. Afanas'ev D.V., Oshhepkov M.Ju. Bezavtoklavnye tehnologii [Bezavtoklavny technologies] //Kompozitnyj mir. 2010. №9–10. S. 28–37.
17. Hrul'kov A.V., Dushin M.I., Popov Ju.O., Kogan D.I. Issledovanija i razrabotka avtoklavnyh i bezavtoklavnyh tehnologij formovanija PKM [Researches and development autoclave and bezavtoklavnykh of technologies of formation of PKM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 292–301.
18. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov P.P. Vybore tehnologicheskikh parametrov avtoklavnogo formovanija detalej iz polimernyh kompozicionnyh materialov [Choice of technological parameters of autoclave formation of details from polymeric composite materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 20–26.
19. GOST 15139–69. Plastmassy. Metody opredelenija plotnosti (ob'emnoj massy) [GOST 15139-69. Plastic. Methods of determination of density (volume weight)].