



УДК 678.027.96

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-10-10

**ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ПОРИСТОСТИ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ БЕЗАВТОКЛАВНЫМИ
МЕТОДАМИ (обзор)**

М.И. Душин

кандидат технических наук

А.В. Хрульков

Р.Ю. Карavaев

Февраль 2015

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.

М.И. Душин¹, А.В. Хрульков¹, Р.Ю. Караваев¹

ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ БЕЗАВТОКЛАВНЫМИ МЕТОДАМИ (обзор)

Рассмотрены причины образования пористости в изделиях из полимерных композиционных материалов, изготовленных автоклавным и безавтоклавными методами, даны рекомендации по ее снижению.

Ключевые слова: пористость, автоклавное формование, безавтоклавное формование, инфузия, влага.

M.I. Dushin, A.V. Khrulkov, R.Yu. Karavaev

Parameters that influence the formation of porosity in the products made of polymer composite materials (PCM) produced by out-of-autoclave methods

Causes of porosity formation in the products made of polymer composite materials prepared by the autoclave and out-of-autoclave methods are discussed in the paper and recommendations for porosity reduction are given.

Keywords: porosity, autoclave molding, out-of-autoclave molding, infusion, moisture.

¹Федеральное 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

Быстрорастущие объемы применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях аэрокосмической отрасли, в транспорте, строительстве, судостроении и других областях промышленности потребовали поиска дешевых альтернативных автоклавному формованию способов изготовления. Такие способы были найдены, к ним относятся так называемые за рубежом методы жидкого формования LCM (Liquid Composite Molding): пропитка под давлением в жестких формах RTM (Resin Transfer Molding), вакуумная инфузия VaRTM (Vacuum Resin Transfer Molding) и пропитка пленочным связующим RFI (Resin Film Infusion). Кроме того, за рубежом разработана технология получения препрегов, которые могут формоваться вакуумным способом, называемых ООА (Out-of-autoclave) препрегами или препрегами для вакуумного формования VBO (Vacuum Bag Only). Важной проблемой для этих технологий является получение беспористых ПКМ как в процессе пропитки сухих армирующих наполнителей (преформ) жидкими связующими, так и при формовании разработанных ООА препрегов под вакуумом. Поры в изделиях из ПКМ, как известно, серьезно ухудшают механические свойства материала, особенно при действии сжимающих и сдвиговых нагрузок. Содержание пор $>1,5\%$ существенно сказывается на стабильности напряжений при сдвиге углепластиков. При пористости 3–4% прочность углепластика при межслоевом сдвиге снижается в 2 раза [1]. При содержании пор 5% внутрислоевая прочность при сдвиге снижается на 65% (с 0,063 до 0,042 МПа), а при продольном сжатии – с 1,12 до 0,773 МПа [2]. Согласно авиационного стандарта ASTM (США) изделие с пористостью $>2\%$ должно быть забраковано [3]. Поэтому большое значение для улучшения качества деталей из ПКМ имеет анализ механизма образования пор и путей снижения пористо-

сти. Особенно это касается изделий, изготавливаемых по безавтоклавным технологиям, когда давление формования обеспечивается только вакуумом.

Существует множество источников образования пор в изделиях из ПКМ. Основной механизм образования зависит от типа используемой технологии. При изготовлении изделий методом автоклавного формования поры, образуемые в процессе отверждения, вследствие высокого давления формования остаются в небольшом количестве в материале. Однако при вакуумном формовании препрегов давление существенно меньше, чем при автоклавном формовании, так что получение деталей с низкой пористостью становится непростой задачей и поэтому необходимо понять механизм образования пор. С точки зрения экономии переход от автоклавного формования к вакуумному позволяет значительно уменьшить капитальные вложения, увеличить энергоэффективность, избавиться от необходимости использования дорогостоящего азота, а также ограничений по размеру деталей [4–8].

В ВИАМ на протяжении ряда лет проводятся научно-исследовательские работы по созданию новых материалов и технологий их переработки, а также исследования их свойств в процессе эксплуатации в составе изделий авиационного и космического назначения. При этом важной задачей является разработка материалов и технологий для различных отраслей промышленности на долгосрочный период – вплоть до 2030 года [9–15]. Для этих целей специально разработаны безрастворные связующие как для получения препрегов, так и для трех методов совмещения связующих с армирующими наполнителями в закрытых жестких или полужестких формах [16–20].

Для выбора путей снижения пористости при изготовлении изделий с использованием вакуумного давления прежде всего необходимо понять причины ее образования. Для этого на основании имеющихся публикаций рассмотрим механизм образования пористости.

Ввиду отсутствия понимания причин образования пор в препрегах, в работе [21] исследовано образование пор в зависимости от содержания влаги в связующем для лучшего понимания и контроля образования дефектов в деталях, изготавливаемых из препрегов. В этой работе неотвержденный препрег был увлажнен при температуре 35°C и относительной влажности 70; 80 и 90%. Из увлажненного препрега сформировали 16-слойные плиты с квазиизотропной структурой армирования и отформовали их с помощью вакуумного формования и автоклавным методом. Изготовили также контрольные образцы, выдержанные при той же температуре, но без влагонасыщения – для исключения возможности образования пор при нагреве. Один набор плит отформовали в автоклаве при давлении 5 ат, а другие – только под вакуумом.

В работе также исследовали чистые пленки связующего, которые насыщали влагой и впоследствии исследовали потерю массы с помощью термогравиметрического анализа при скорости отслеживания 15°C/мин. Эту потерю массы связывали с содержанием влаги в связующем, измеренную с помощью кулонометрического анализа по методу Фишера на установке Mettler Toledo C-20 с сушильным шкафом DO308.

Экспериментальные измерения содержания пор, проведенные на полированных шлифах отвержденного пластика, сравнивали со значениями, полученными при помощи аналитической диффузионной модели роста пор, разработанной J.L Kardos и др. [22]. Рост пор в течение термореактивного процесса отверждения зависит от его продолжительности, что делает выбор данной модели естественным. Из-за природы препрегов, применяемых при вакуумном формовании, влага в связующем рассматривалась как главная причина образования пор.

Теоретически данная модель основывается на предположении, что поры растут посредством диффузии воды из окружающего препрег связующего. Движущими силами данного процесса диффузии являются температура и давление. Диффузия может способствовать как росту пор, так и их растворению в зависимости от растворимости

влаги в связующем и градиента концентрации [23]. Рост пор начинается тогда, когда давление внутри поры превосходит гидростатическое давление в окружающем связующем. Поры, содержащие воздух, разрушаются под воздействием давления, но, когда в них содержится вода, давление водяных паров будет возрастать по экспоненте при увеличении температуры, что вызовет стабилизацию и рост пор [21–24].

Для упрощения анализа авторы работы [21] предположили, что рост пор происходит в псевдооднородной среде [22]. В связи с этим использовали хорошо изученную модель масс-диффузии роста пузырьков [15, 16, 22, 24–27]. Основные уравнения для данной модели определяют диаметр пор d [20, 27–29] и движущую силу роста пор β :

$$d=4\beta\sqrt{D\cdot t} \text{ [мм]}; \quad (1)$$

$$\beta=\frac{C_1-C_2}{P_r}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии воды в связующем, мм²/с; t – продолжительность процесса, с; C_1, C_2 – концентрация воды внутри связующего и на поверхности пор соответственно, г/мм²; P_r – плотность газа, г/мм³.

Формула (2) показывает, что рост пор наблюдается только если $C_2 < C_1$, поэтому в качестве начальной точки по времени и температуре для аналитической модели принимается случай, когда $C_2 = C_1$.

Коэффициент диффузии воды, используемый в данной модели, рассчитывается по формуле:

$$D=10,5\cdot\exp\left(\frac{-2817}{T}\right). \quad (3)$$

Плотность газа в порах была принята как плотность чистого водяного пара [27]:

$$P_r=M_{H_2O}\cdot P/RT, \quad (4)$$

где M_{H_2O} – молекулярная масса воды, г/моль; P – давление в связующем (приложенное давление при формовании), ат; R – газовая постоянная, мм²/(моль·К).

Концентрация воды на поверхности пор зависит от температуры и давления по формуле [30, 31]:

$$C_2=8,651\cdot 10^{-17}\cdot\exp\left(\frac{9784}{T}\right)\cdot P^2, \quad (5)$$

а значение C_1 определяют экспериментально.

Для проверки влажностной модели результаты термогравиметрического анализа сравнивали с содержанием влаги в связующем, измеренным титрованием по методу Фишера. Значения содержания массы влаги в связующем были эквивалентны значениям полной потери массы при проведении термогравиметрического анализа. Это подтвердило предположение о том, что в данном случае летучие вещества не оказывают существенного влияния на рост пор, а только влага в связующем.

Таким образом, любые летучие вещества содержатся в связующем в пренебрежимо малом количестве и их вкладом в образование пор можно пренебречь. К тому же с помощью вакуумных каналов, присутствующих в препреге, удаление воздуха происходит достаточно эффективно, и нет никаких признаков того, что образование обнаруженных пор может быть вызвано «запертым» воздухом.

Исключая эти два потенциальных источника пор, принимаем растворенную влагу их единственным источником образования, что оправдывает использование рассмотренной в статье модели для предсказания образования пор.

Хотя содержание влаги в препреге кажется относительно малым значением, когда выражается в весовом содержании, ее молярная доля гораздо выше, а водяной пар потенциально может занимать большой объем, что указывает на то, что растворенная влага может быть источником образования пор [32, 33], так как 1 литр воды под вакуумом превращается в 1000 литров пара. Поэтому чтобы получить беспористые детали вакуумным формованием препрегов необходимо тщательно контролировать влажность помещения в процессе выкладки слоев для предотвращения накапливания влаги в связующем. В работе [32] показана чувствительность вакуумного метода к содержанию влаги. Относительная влажность 45% соответствует весовому содержанию влаги в связующем ~0,25%. Обычно поставляемое связующее содержит (0,24±0,03)% влаги, что несколько выше, чем то количество, которое можно контролировать при формовании изделия при атмосферном давлении.

Если связующее находится в рабочем помещении при относительной влажности (50±5)% после вскрытия заводской упаковки в течение 24 ч, то содержание влаги в нем возрастает до (0,30±0,01)%. Производство больших деталей часто требует нескольких дней для нарезки и выкладки препрега. Следовательно, для получения качественных деталей безавтоклавным методом необходим контроль за влажностью внутри рабочего помещения, т. е. необходимо сборку проводить в так называемой «чистой комнате», где задается и поддерживается не только температура, но и относительная влажность.

Переход на безавтоклавные способы изготовления изделий посредством пропитки сухих армирующих наполнителей в форме (так называемые технологии жидкого формования), так же как и при формовании под вакуумом препрегов, потребовал исследования механизма образования пор в получаемых пластиках. При автоклавном или вакуумном формовании препрегов зарождение и рост пор происходит во время цикла отверждения, а при методах жидкого формования основным источником пористости считается запертый воздух [31–33]. Известно, что неоднородное течение связующего обусловлено гетерогенной микроструктурой волокнистой преформы и воздух запирается на протяжении фронта течения связующего в процессе пропитки. В микроструктуре таких текстильных форм можно обнаружить два типа пор с сильно отличающимися размерами: микропоры (внутри пучков волокон), которые занимают крошечное пространство между отдельными волокнами наполнителя, и макропоры, которые представляют собой пустое пространство между отдельными нитями.

Капиллярную структуру волокнистых материалов следует отнести к важнейшим факторам, влияющим на скорость и полноту пропитывания, так как поступление в эти материалы жидкости является процессом, которым в основном управляют законы капиллярности и вязкости. Таким образом, наполнитель рассматривается как пористая среда с бимодальным распределением размера пор [34, 35]. В макропорах происходит течение связующего за счет созданного вакуумного давления согласно закону Дарси, а в микропорах течение связующего происходит за счет капиллярного давления, которое, согласно Уошбурну, обратно пропорционально размеру радиуса капилляра – поры. Радиус поры является условным понятием, используемым для оценки размера пор. Под радиусом поры понимают либо условный радиус цилиндрической поры, либо отношение объема поры к ее поверхности (гидравлический радиус) [36].

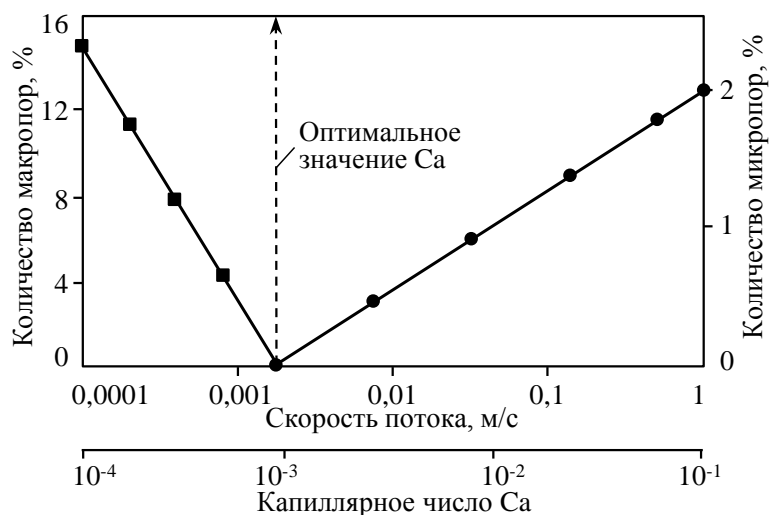
В работах [35, 37–40] экспериментально установлено, что формирование пор по фронту течения коррелирует с безразмерной величиной, называемой капиллярным числом (Ca), которое является отношением вязкости связующего к его поверхностному натяжению:

$$Ca = \frac{\mu \cdot u}{m \cdot \gamma \cdot \cos Q'}, \quad (6)$$

где μ – вязкость связующего; u – скорость течения связующего; γ – поверхностное натяжение связующего; Q' – угол смачивания; m – пористость армирующего наполнителя.

Если скорость течения связующего велика (большое капиллярное число), то скорость течения в макропорах опережает течение в микропорах и в них запирается воздух. Если скорость течения мала, то пузырек воздуха запирается в макропорах, откуда связующее после заполнения отводится за счет капиллярных сил в микропоры. Если связующее подается под постоянным давлением, то поры образуются внутри жгутов между элементарными волокнами в зоне впрыска связующего, так как там самая высокая скорость потока (большое капиллярное число). С другой стороны, поры, образующиеся между пучками волокон, формируются на отдалении от места впрыска, т. е. там, где скорость потока минимальна и пропитка осуществляется за счет капиллярных сил. После того, как пузырьки воздуха образуются по фронту течения связующего, их размеры и местоположение во времени меняются. Если давление вокруг воздушного пузырька увеличивается, то он сжимается. Если пучок волокон недостаточно пропитан, то связующее за счет капиллярных сил продолжает пропитывать его даже после прохождения фронта связующего. Некоторые пузырьки могут перемещаться совместно с потоком связующего.

На рисунке представлена зависимость макро- и микропористости от скорости потока связующего. Видно, что для получения минимальной как микро-, так и макропористости следует добиваться скорости течения связующего, близкой к 0,002–0,003 м/с (2–3 мм/с), т. е. практически это скорость течения связующего за счет капиллярных сил.



Зависимость образования макро- (■) и микропористости (●) от скорости подачи связующего

На образование пор в пластиках, изготавливаемых инфузионными методами (VaRTM и RFI) или пропиткой под давлением, влияет не только воздух, оставшийся в наполнителе, но и влага, содержащаяся в них и в связующих, о чем упоминалось ранее при рассмотрении вакуумного формования из препрегов.

Ткани, используемые для изготовления изделий по технологии жидкого формования, если они находятся в обычных условиях рабочего помещения, всегда содержат так называемую капиллярную влагу в зонах переплетения моноволокон в жгутах, где радиус поры $<10^{-5}$ см. Капиллярная влага, удерживаемая тканью, удаляется тем сложнее, чем меньше радиус капилляра [41].

Сила связи капиллярной влаги в пористом материале пропорциональна высоте поднятия влаги (h_{\max}) в капиллярах, зависящей от радиуса капилляра следующим образом:

$$h_{\max} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V \cdot \cos Q}{M \cdot r \cdot g}, \quad (7)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; V – мольный объем; Q – краевой угол, образуемый жидкостью на веществе стенки капилляра; M – молекулярная масса жидкости; r – радиус капилляра; g – ускорение силы тяжести.

На удаление капиллярной влаги, по данным работы [41], требуется дополнительный расход энергии. Поэтому необходимо от нее избавиться до процесса пропитки с помощью сушки при повышенной температуре. Воздух, находящийся в тканях, удаляется вакуумом, а удаление капиллярной влаги требует еще и нагрева до 70°C для превращения ее в пар. Поэтому перед проведением процесса пропитки ткань должна быть просушена до сборки пакета, а затем хорошо откакуумирована под герметизирующей пленкой перед пропиткой. Для удаления влаги и летучих продуктов из связующих их необходимо дегазировать до начала пропитки. На методы вакуумной инфузии имеется большое количество патентов, направленных на повышение качества получаемых изделий, в том числе и снижение пористости [42–45].

В российском патенте [46] для снижения образования пористости и удаления излишков связующего предлагается использование полупроницаемых мембран, обеспечивающих вакуумирование по всей поверхности соприкосновения с преформой, и дополнительного вакуумного канала, связывающего рабочую полость с источником вакуумирования.

На основании проведенного анализа научных литературных данных можно констатировать, что основным источником образования пористости при изготовлении изделий из ПКМ является влага, содержащаяся как в связующих, так и в армирующих наполнителях, а также легколетучие продукты и воздух.

Снижение пористости при формовании изделий из препрегов достигается обязательной сушкой армирующих наполнителей перед изготовлением препрегов и проведением процесса сборки пакета препрегов в условиях рабочего помещения с относительной влажностью в пределах 45–50%, в так называемой «чистой комнате», а также использовать полупрепреги при формовании изделий под вакуумным давлением.

Снижения пористости ПКМ при изготовлении методом VaRTM или RFI можно достичь при использовании сухих армирующих и дегазированного наполнителей до пропитки связующего, а также обеспечив удаление воздуха из зоны пропитки заготовки с помощью полупроницаемых мембран при высоком вакууме или регулируя скорость подачи связующего, для того чтобы не создавать эффект так называемого двойного течения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
2. Браутман Л. Разрушение и усталость. М.: Мир. 1978. 153 с.
3. Стандарт ASTM D/Void Content of Reinforced Plastic [Определение содержания пустот в армирующих пластиках].
4. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Through thickness air permeability of prepregs during cure //Composites. A. 2009. V. 40. P. 1587–1596.
5. Thomas S., Nutt S.R. In situ estimation of through-thickness resin flow using ultrasound //Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. P. 3093–3098.
6. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Assessment of semi-impregnated fabrics in honeycomb sandwich structures //Composites. A. 2010. V. 41. P. 8–15.
7. Jackson K., Crabtree M. Autoclave quality composites tooling for composite from vacuum bag only processing /In: 47-th International SAMPLE symposium. 2002. P. 800–807.
8. Repecka L., Boyd J. Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts /In: 47-th International SAMPLE symposium. 2002. P. 1862–1875.
9. 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.

10. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
11. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
12. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
13. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
14. 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.
15. 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.
16. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. 2424259 Рос. Федерация; опубл. 22.10.2009.
17. 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.
18. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструктивных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
19. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
20. 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.
21. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Void formation in composite prepregs – effect of dissolved moisture //Composites Science and Technology. 2010. V. 70. P. 2304–2309.
22. Kardos J.L., Dudukovic M.P., Dave R. Void growth and resin transport during processing of thermosetting-matrix composites //Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 102–123.
23. Olivier P., Cottu J.P., Ferret B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates //Composites. 1995. V. 26 (7). P. 509–515.
24. Costa M.L., Almedia S.F.M., Rezende M.C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates //Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 2101–2108.
25. Campbell F.C., Mallow A.R. Porosity in carbon fiber composites, an overview of causes //J. Adv. Mater. 1994. P. 18–23.
26. Wood J.R., Bader M.G. Void control for polymer-matrix composites (1) theoretical and experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles //Compos. Manuf. 1994. №5(3). P. 149–158.
27. Scriven L.E. On the dynamics of phase growth //Chen. End Sci. 1959. №10 (1/2). P. 1–13.
28. Subramanian R.S., Weinberg M.C. The role of convective transport in the dissolution or growth of a gas bubble //J. Chem. Phys. 1980. V. 72(12). P. 6811–6813.
29. Liu L., Zhang B., Wu Z., Wang D. Effects of cure pressure induced voids on the mechanical strength of carbon/epoxy laminates //J. Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21(1). P. 87–91.
30. Boey F.Y.C., Lye S.W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites part 1: high pressure effects on void reduction //Composites. 1992. V. 23(4). P. 261–265.
31. Hayward J.S., Harris B. Effect of process variables on the quality of RTM mouldings //Sampe J. 1990. V. 26(3). P. 39–46.
32. Hayward J.S., Harris B. Effect of vacuum assistance in resin transfer moulding //Compos. Manuf. 1990. №1(33). P. 161–166.

33. Lundstrom T.S., Gebart B.R., Lundemo C.Y. Void formation in RTM /In: The 49-th annual conference. Composite Institute of the Society of the Plastics Industry. 1992. Session 16-F.
34. Patel N., Lee L.J. Effect of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding //Polym. Compos. 1995. V. 16(5). P. 386–399.
35. Greszczuk L.B. Effect of voids on strength properties of filamentary composites /In: Proceedings of 22-nd annual meeting of the reinforced plastics. Division of the Society of the Plastics Industry. 1967. P. 20(A-1)–20(A-10).
36. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.
37. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II. Model development //Polym. Compos. 1996. V. 17(1). P. 104–114.
38. Chen Y.T., Davis H.T., Macosko C.W. Wetting of fiber mats for composite manufacturing. Part I. Visualization experiments AIChE //Polym. Compos. 1995. V. 41(10). P. 2261–2273.
39. Rohatgi V., Patel N., Lee L.J. Experimental investigation of flow induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat //Polym. Compos. 1996. V. 17(2). P. 161–170.
40. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass //Mat. Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35(10). P. 837–851.
41. Котов В., Пащенко Е. Комплекс для разработки и оптимизации технологий пропитки композитных конструкций //Аэрокосмический курьер. 2010. №3–4. С. 75.
42. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. М.: Химия. 1969. 334 с.
43. Vacuum resin impregnation process: pat. 4942013 US; publ. 17.07.1990.
44. Double bag vacuum in fusion process: pat. 7413694 US; publ. 07.12.2000.
45. Method and device for producing fiber – reinforced components am injection method: pat. 68353 WO; publ. 20.09.2001.
46. Способ изготовления волокнистых композитов вакуумной инфузией и устройство для осуществления способа: пат. 2480335 Рос. Федерация; опубл. 2006.

REFERENCES LIST

1. Mihajlin Ju.A. Konstrukcionnye polimernye kompozicionnye materialy [Structural polymer composite materials]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2008. 822 s.
2. Brautman L. Razrushenie i ustalost' [Destruction and fatigue]. М.: Mir. 1978. 153 s.
3. ASTM D/Void Content of Reinforced Plastic.
4. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Through thickness air permeability of prepregs during cure //Composites. A. 2009. V. 40. P. 1587–1596.
5. Thomas S., Nutt S.R. In situ estimation of through-thickness resin flow using ultrasound //Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. P. 3093–3098.
6. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Assessment of semi-impregnated fabrics in honeycomb sandwich structures //Composites. A. 2010. V. 41. P. 8–15.
7. Jackson K., Crabtree M. Autoclave quality composites tooling for composite from vacuum bag only processing /In: 47-th International SAMPLE symposium. 2002. P. 800–807.
8. Repecka L., Boyd J. Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts /In: 47-th International SAMPLE symposium. 2002. P. 1862–1875.
9. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
10. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Jurkov G.Ju. Perspektivy ispol'zovaniya uglerodsoderzhashhih nanochastic v svjazujushhih dlja polimernyh kompozicionnyh materialov [Prospects for the use of carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites] //Rossijskie nanotehnologii. 2013. T. 8. №3–4. S. 24–42.
11. Kablov E.N., Starcev O.V., Deev I.S., Nikishin E.F. Svoystva polimernyh kompozicionnyh materialov posle vozdejstvija otkrytogo kosmosa na okolozemnyh orbitah [Properties of polymer composition-tional materials after exposure to the open space in Earth orbits] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2012. №11. S. 2–16.

12. Kablov E.N. Materialy i himicheskie tehnologii dlja aviacionnoj tehniki [Materials and chemical technologies, aircraft] //Vestnik Rossijskoj akademii nauk. 2012. T. 82. №6. S. 520–530.
13. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [The development strategy of composite and functional materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
14. Hrul'kov A.V., Dushin M.I., Popov Ju.O., Kogan D.I. Issledovanija i razrabotka avto-klavnyh i bezavtoklavnyh tehnologij formovanija PCM [Research and development autoclave and non-autoclave molding technology PCM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 292–301.
15. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R. Vybory tehnologicheskikh parametrov avtoklavnogo formovanija detalej iz polimernyh kompozicionnyh materialov [The choice of process parameters autoclave molding parts from polymeric composite materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 20–26.
16. Jepoksidnoe svjazujushee, prepreg na ego osnove i izdelie, vypolnennoe iz nego [Svyazuyushee epoxy prepreg at its base and a product made therefrom]: pat. 2424259 Ros. Federacija; opubl. 22.10.2009.
17. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Rasplavnyje svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija PCM novogo pokolenija [Melt binders promising methods of manufacture of a new generation of PCM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 260–265.
18. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija konstrukcionnyh voloknistyh PCM [New polymeric binders for advanced manufacturing methods of structural fiber PCM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.
19. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PCM metodom propitki pod davleniem [Especially the manufacture of PCM by pressure impregnation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 18–26.
20. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Platonov A.A., Ahmadijeva K.R. Bezavtoklavnoe formovanie ugleplastikov na osnove prepregov, poluchennyh po rastvornoj tehnologii [Bezavtoklavnogo molding CFRP-based prepregs obtained by mortar technology] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 43–48.
21. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Void formation in composite prepregs – effect of dissolved moisture //Composites Science and Technology. 2010. V. 70. P. 2304–2309.
22. Kardos J.L., Dudukovic M.P., Dave R. Void growth and resin transport during processing of thermosetting-matrix composites //Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 102–123.
23. Olivier P., Cottu J.P., Ferret B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates //Composites. 1995. V. 26 (7). P. 509–515.
24. Costa M.L., Almedia S.F.M., Rezende M.C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates //Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 2101–2108.
25. Campbell F.C., Mallow A.R. Porosity in carbon fiber composites, an overview of causes //J. Adv. Mater. 1994. P. 18–23.
26. Wood J.R., Bader M.G. Void control for polymer-matrix composites (1) theoretical and experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles //Compos. Manuf. 1994. №5(3). P. 149–158.
27. Scriven L.E. On the dynamics of phase growth //Chen. End Sci. 1959. №10 (1/2). P. 1–13.
28. Subramanian R.S., Weinberg M.C. The role of convective transport in the dissolution or growth of a gas bubble //J. Chem. Phys. 1980. V. 72(12). P. 6811–6813.
29. Liu L., Zhang B., Wu Z., Wang D. Effects of cure pressure induced voids on the mechanical strength of carbon/epoxy laminates //J. Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21(1). P. 87–91.
30. Boey F.Y.C., Lye S.W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites part 1: high pressure effects on void reduction //Composites. 1992. V. 23(4). P. 261–265.
31. Hayward J.S., Harris B. Effect of process variables on the quality of RTM mouldings //Sampe J. 1990. V. 26(3). P. 39–46.
32. Hayward J.S., Harris B. Effect of vacuum assistance in resin transfer moulding //Compos. Manuf. 1990. №1(33). P. 161–166.

33. Lundstrom T.S., Gebart B.R., Lundemo C.Y. Void formation in RTM /In: The 49-th annual conference. Composite Institute of the Society of the Plastics Industry. 1992. Session 16-F.
34. Patel N., Lee L.J. Effect of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding //Polym. Compos. 1995. V. 16(5). P. 386–399.
35. Greszczuk L.B. Effect of voids on strength properties of filamentary composites /In: Proceedings of 22-nd annual meeting of the reinforced plastics. Division of the Society of the Plastics Industry. 1967. P. 20(A-1)–20(A-10).
36. Rudobashta S.P. Massoperenos v sistemah s tverdoj fazoj [Mass transfer systems with a solid phase]. M.: Himija. 1980. 248 s.
37. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II. Model development //Polym. Compos. 1996. V. 17(1). P. 104–114.
38. Chen Y.T., Davis H.T., Macosko C.W. Wetting of fiber mats for composite manufacturing. Part I. Visualization experiments AIChE //Polym. Compos. 1995. V. 41(10). P. 2261–2273.
39. Rohatgi V., Patel N., Lee L.J. Experimental investigation of flow induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat //Polym. Compos. 1996. V. 17(2). P. 161–170.
40. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass //Mat. Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35(10). P. 837–851.
41. Kotov V., Pashhenko E. Kompleks dlja razrabotki i optimizacii tehnologij propitki kompozitnyh konstrukcij [Complex for the development and optimization of composite structures technology impregnation] //Ajerokosmicheskij kur'er. 2010. №3–4. S. 75.
42. Vojuckij S.S. Fiziko-himicheskie osnovy propityvanija impregirovanija voloknistyh materialov dispersijami polimerov [Physico-chemical basis impregnation impregnation of fibrous materials polymer dispersions]. M.: Himija. 1969. 334 s.
43. Vacuum resin impregnation process: pat. 4942013 US; pabl. 17.07.1990.
44. Double bag vacuum in fusion process: pat. 7413694 US; pabl. 07.12.2000.
45. Method and device for producing fiber – reinforced components am injection method: pat. 68353 WO; pabl. 20.09.2001.
46. Sposob izgotovlenija voloknistyh kompozitov vakuumnoj infuziej i ustrojstvo dlja osushhestvlenija sposoba [A method of manufacturing fiber composites vacuum infusion and apparatus for wasp-out the process]: pat. 2480335 Ros. Federacija; opubl. 2006.