

УДК 678.8

*М.С. Иванов¹, Т.А. Нестерова¹, М.М. Платонов¹***ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ
ДЛЯ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ ПКМ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-7-7

Представлен обзор структур и составов мембранных тканей для изготовления полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии. Рассмотрены методы производства и материалы, применяемые при изготовлении мембранных тканей. Приведены также основные фирмы – производители мембранных тканей для вакуумной инфузии, и свойства выпускаемых ими мембранных тканей. Мембранная ткань, применяемая в процессе вакуумной инфузии, проницаема для газов, но не проницаема для связующего, поэтому дегазация пакета наполнителя происходит во время всего процесса инфузии, при этом снижается пористость до 0,2% и увеличивается объемное содержание волокна до 65%, что позволяет применять вакуумную инфузию с использованием полупроницаемой мембраны для производства элементов конструкции планера самолета. По данной технологии планируется производство цельнокомпозиционных изделий или так называемых «черных крыльев» самолета МС-21.

Ключевые слова: полупроницаемая мембрана, вакуумная инфузия, безавтоклавное формование, полимерные композиционные материалы.

In article the overview of structures and compositions of membrane fabrics for manufacturing of polymeric composite materials by method of vacuum infusion is provided. Production methods and materials for manufacturing membrane fabrics are considered. The main firms–manufacturers of membrane fabrics for vacuum infusion and properties of membrane fabrics produced by them are also presented. The membrane fabric applied in the course of vacuum infusion is permeable to gases but not permeable for binding, therefore decontamination of package of filler occurs during all process of infusion, porosity thus decreases to 0,2% and the volume content of fiber increases to 65% that allows applying vacuum infusion with the use of semipermeable membrane for production of elements of airframe structure. In accordance with this technology production of full composite products or so-called «black wings» of MS-21 airplane is planned.

Keywords: semipermeable membrane, vacuum infusion, out-of-autoclave molding, polymer composites.

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

Введение

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.6. «Тканепленочные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1]. Среди приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий существенная роль отведена разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) [2, 3], которые включают целый ряд материалов: стелопластики, углепластики, материалы с полимерным покрытием, материалы с дискретно распределенным наполнителем и другие. Свойства ПКМ определяются их назначением [4–6].

Традиционно в технологии производства высококачественных деталей конструкционного назначения из ПКМ применяют автоклавы. Однако использование автоклавных технологий – очень капиталоемкий и трудозатратный технологический процесс. Из-за этого в последние годы ведущие разработчики авиационной техники: Объединенная Авиастроительная корпорация в РФ, иностранные компании Boeing Company и EADS, активно проводят работы по внедрению безавтоклавных методов изготовления деталей из ПКМ [7]. С 2010 г. во ФГУП «ВИАМ» проводятся научно-исследовательские работы, направленные на отработку и совершенствование безавтоклавных технологий изготовления ПКМ с целью повышения технологичности, снижения стоимости и улучшения характеристик конечных изделий, а именно – пористости и объемного содержания волокна [8–10]. Содержание пустот в композитных элементах конструкции планера самолета не должно превышать 2%, а объемное содержание волокна должно быть не менее 65% [11]. Перспективной безавтоклавной технологией, позволяющей получать силовые композитные конструкции с такими свойствами, является вакуумная инфузия с использованием полупроницаемой мембраны (vacuum assisted process – VAP). При применении данного метода улучшается качество готового ПКМ за счет существенного снижения вероятности образования непропитанных зон наполнителя и уменьшения пористости ПКМ до 0,2%, а также создания равномерного распределения давления, снижающего разнотолщинность готового изделия [12–14]. Поскольку формование проходит в закрытом вакуумном мешке, снижается эмиссия вредных веществ, что повышает экологичность процесса [15, 16].

В настоящее время при изготовлении ПКМ методом VAP широкое применение находят импортные мембранные ткани фирм Trans-Textil GmbH и W.L. Gore & Associates (Германия). По технологии вакуумной инфузии с использованием полупроницаемой мембраны, запатентованной ЗАО «АэроКомпозит» [17, 18], на заводе в Ульяновске планируется производство цельнокомпозитных изделий или так называемых «черных крыльев» самолета МС-21. Поэтому разработка отечественной мембранной ткани для вакуумной инфузии является важной и актуальной задачей.

Вакуумная инфузия с использованием полупроницаемой мембраны – это разновидность VARTM процесса, в котором на сухой наполнитель между жертвенным и дышащим слоем укладывается полимерная мембрана, которая образует первую вакуумную полость (вторая – ограничена вакуумным мешком) – рис. 1. Мембрана должна быть проницаема для газов, но не для связующего при перепаде давления 1 ат (0,1 МПа) и температуре до 200°C с забросом до 230°C. При создании вакуума связующее поступает в первую полость и равномерно пропитывает пакет наполнителя, при этом все связующее остается за мембраной и не засоряет вакуумные шланги [12–14, 17–19].

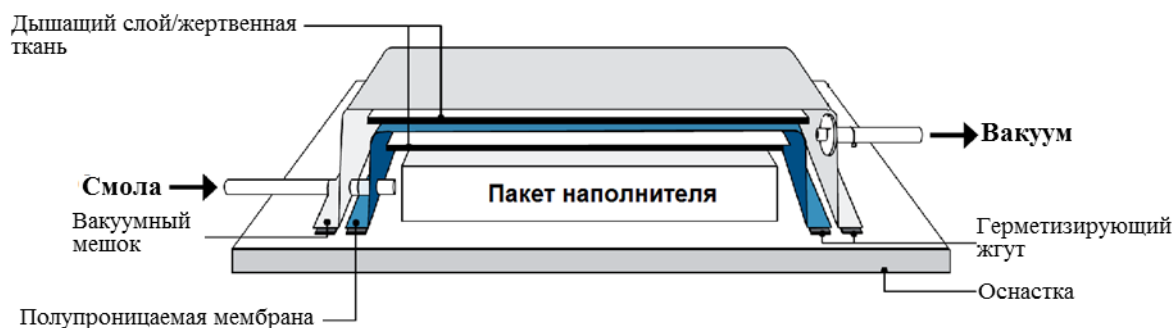


Рис. 1. Схема изготовления детали методом вакуумной инфузии с использованием полупроницаемой мембраны [19]

Полупроницаемая мембрана – это тонкая пленка толщиной от 10 до 80 мкм, состоящая обычно из политетрафторэтилена (ПТФЭ) или термопластичного полиуретана (ТПУ) [19, 20].

Разработкой мембранной ткани для VAP по заказу компании EADS занималась фирма W.L. Gore & Associates, которая еще в 1977 г. запатентовала процесс получения мембраны из растянутого ПТФЭ [21]. Для создания гидрофобной мембраны из растянутого ПТФЭ традиционно используют тонкодисперсный порошок ПТФЭ, который смешивают с органической смазкой – полиметилсилоксановой жидкостью. Из данной смеси с помощью экструзии через формующую оснастку получают сырую ленту, которую спекают и далее продольно ориентируют на каландре за счет разности скоростей валов на входе и приеме ленты при температуре 200–300°C до кратности вытяжки 2–10. Далее осуществляют поперечную вытяжку продольно-ориентированной ленты путем ее намотки на оправку с формированием рулона, после производят поперечную ориентацию ленты в рулоне при 250–327°C до кратности вытяжки 8–10. Затем проводят термофиксацию ленты в рулоне и удаляют смазку экстракцией, после мембрану сушат воздухом при 110–130°C. Механизм образования мембраны заключается в образовании структур узлов, соединенных фибриллами под воздействием напряжений последовательной вытяжки, вскрытию тупиковых пор, образовании дополнительных пор специальной эллипсоидной формы во всем объеме материала, позволяющих, в том числе, создавать проходные каналы (лабиринты), через которые проходят жидкости или газы при определенных условиях [21, 22]. Микроструктура мембраны фирмы Gore-Tex Albatros из растянутого ПТФЭ представлена на рис. 2. Волокна в мембране имеют диаметр от 10 до 60 нм, они расположены хаотично, структура мембраны гомогенна в объеме [20]. Мембрана фирмы Gore-Tex Albatros содержит более 1,4 млрд пор на квадратный сантиметр [23].

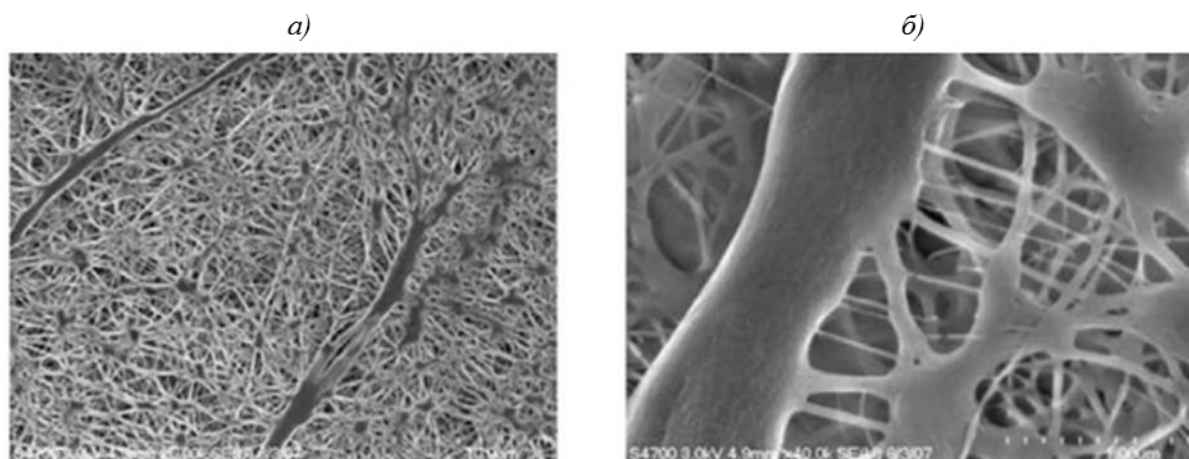


Рис. 2. Микроструктура (*a* – $\times 5000$; *б* – $\times 40000$) мембраны фирмы Gore-Tex Albatros [20]

Первоначально мембрана и дышащий (текстильный) слой при сборке вакуумного мешка укладывались отдельно [12], но это занимало много времени и могло сказаться на качестве процесса вакуумной инфузии, так как их укладка должна производиться очень точно (слои должны быть совмещены друг с другом без натяжения и складок), а мембрана очень тонкая и нежная [14]. В связи с этим был разработан ламинат, в котором полупроницаемая мембрана из растянутого ПТФЭ нанесена на тканую основу из полиэфира. Для соединения мембраны с подложкой используют полиуретановый клей, который наносят на мембрану методом гравюрного точечного печатания клеевого рисунка (поверхность клеевых точек составляет 25–30% от поверхности соединяемых материалов). Дублирование производят на ленточном прессе (каландре) при 115–125°C [22, 24]. Одним из примеров такого ламината является мембранная ткань для вакуумной инфузии фирмы Gore-Tex Albatros [14, 19, 20]. Однако технологический процесс получения основного элемента ламината – ПЭТФ мембраны – сложен и трудоемок.

Кроме того, нельзя точно установить желаемые механические свойства ламината, а также свойства в отношении газопроницаемости и непроницаемости для смолы, термостойкости мембраны и текстильного слоя. Причиной является то, что свойства мембраны и текстильного слоя могут значительно изменяться в процессе ламинирования (соединения) в зависимости от способа нанесения и количества клея, используемого между мембраной и текстильным слоем при ламинировании. Мембрана также может растянуться в процессе инфузии, при этом увеличивается размер пор и таким образом снижается способность удерживать связующее [19, 25]. Поэтому фирмой Trans-Textil по заказу компании EADS разработан гибкий листовой материал для ограничения пространства подачи связующего и способ его получения. Гибкий листовой материал содержит текстильный слой, который покрыт газопроницаемым, но не проницаемым для связующего функциональным слоем и получен методом прямого нанесения слоя полимерной пены или пасты на текстильную основу. В качестве основы используют полиэфирную ткань полотняного переплетения, в качестве покрытия – пасту на основе дисперсии ПТФЭ или раствора ТПУ в органическом растворителе с добавлением сшивателя и воды в качестве порообразователя. Для гидрофобизации текстильной полиэфирной основы ее могут дополнительно обработать фторуглеродом или полиэфирной смолой [25]. В результате разработан материал марки VAP C2003 – это термостойкая (до 190°C) и практически прозрачная мембранная ткань, широко применяемая для вакуумной инфузии в аэрокосмическом секторе. Применение этого материала обеспечивает надежное удаление воздуха по всей площади формируемого элемента и формирует стабильный барьер для смолы. Фирма Trans-Textil также выпускает следующие материалы: ленту VAP strips для применения в труднодоступных местах типа краев и углов; многослойный ламинат VAP multilayer с множеством выпуклостей, которые улучшают отвод газов от мембраны, и трехмерную мембранную систему VAP 3D, форма которой соответствует очертаниям изделий сложной формы. VAP-мембраны пригодны к применению с эпоксидными винилэфирными, полиэфирными и фенольными смолами [26]. Немецкая фирма Composist при содействии компании EADS производит мембранные ткани для вакуумной инфузии с покрытием на основе вспененного полиуретана – свойства таких тканей представлены в таблице [27].

Свойства мембранных тканей с текстильной основой из полиэфира

Марка мембранной ткани VAP Membrane	Метод нанесения	Вид мембраны	Поверхностная плотность, г/м ²	Воздухопроницаемость, л/м ² /с	Термостойкость, °С
CS/A	Прямое нанесение	Полимерная пена	115±10	0,1–1,0	150
CS/B	Ламинация	Микропористый полиуретан	110±10	0,2–0,8	120
CS/D	Прямое нанесение	То же	113±10	0,2–0,8	120
CS/E	То же	Полимерная пена	140±20	0,2–0,8	140

Мембранные ткани, пригодные для вакуумной инфузии ПКМ, также производят компании: Saertex, PIL Membranes, Donaldson и Airtech Advanced Materials Group [28].

Поскольку вакуумная инфузия с использованием полупроницаемой мембраны является довольно новым методом переработки ПКМ, в России еще не налажено производство мембранных тканей для вакуумной инфузии, а выпускаются полупроницаемые мембраны на основе растянутого ПТФЭ и вспененного полиуретана, используемые при производстве одежды и обуви для активного отдыха и экипировки военных. Мембраны из растянутого ПТФЭ также применяют для производства различных фильтров и эндопротезов.

Мембрана из растянутого ПТФЭ обладает сверхгидрофобностью (краевой угол смачивания – до 165 град [29]) и имеет пористость до 86% [20]. Размер пор в ~20000 раз меньше

размера капли воды, но в 700 раз больше размера молекулы водяного пара, что обеспечивает свободное прохождение через мембрану газообразных включений, но не воды и ветра [23].

Мембрана имеет очень маленькую толщину, не позволяющую использовать ее в виде отдельного слоя, поэтому ее наносят на подложку в виде ткани или нетканого материала. Основной функцией подложки является создание воздухопроводящего слоя, позволяющего откачивать воздух и газообразные включения в вакуумный канал равномерно по всей поверхности полупроницаемой мембраны. Это позволяет уменьшить процент пористости в готовом изделии за счет постоянной дегазации внутренней полости, образуемой полупроницаемой мембраной. При этом уменьшается количество дополнительных технологических материалов, поскольку воздухопроводящая подложка позволяет исключить использование вентиляционных тканей и уменьшить количество вакуумных каналов, особенно для изделий сложной геометрической формы, в том числе интегральных. Как следствие, это приводит к частичному снижению трудоемкости сборки вакуумного мешка и установки каналов для подачи связующего и вакуумирования [17, 18].

Заключения

Применение метода вакуумной инфузии с использованием мембранной ткани в производстве одиночных или малосерийных изделий из ПКМ позволяет решить три основные задачи: избежать применения дорогостоящей автоклавной технологии, упростить производственный процесс и добиться высоких физико-механических показателей готовых изделий.

Благодаря тому, что мембранная ткань обеспечивает создание равномерного значения вакуума по всей площади контакта мембраны с волокнистой заготовкой, соответственно происходит равномерная пропитка заготовки связующим и улучшается отвод газообразных включений из заготовки во время всего процесса инфузии. Результатом является достижение оптимального объемного содержания волокна, снижение пористости до минимальных значений, обеспечение пропитки связующим изделий любой геометрической формы из различных волокнистых заготовок, а также снижение трудоемкости сборки вакуумного мешка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
4. Нестерова Т.А., Барботько С.Л., Николаева М.М., Гертер Ю.А. Многослойный защитно-декоративный материал для декорирования деталей в салонах самолетов и вертолетов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2013. №8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2016).
5. Платонов М.М., Нестерова Т.А., Назаров И.А., Бейдер Э.Я. Пожаробезопасный материал на текстильной основе с полиуретановым покрытием для надувной оболочки спасательного трапа // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 50–54.
6. Нестерова Т.А., Платонов М.М., Назаров И.А., Гертер Ю.А. Пожаробезопасный тканепленочный материал для дорожки скольжения спасательного трапа // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2014. №6. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-11-11.
7. 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. №1. С. 63–66.
8. 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. №S. С. 260–265.

9. Григорьев М.М., Хрульков А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксиангидридного связующего и полупроницаемой мембраны // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2014. №2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4.
10. 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.
11. Хрульков А.В., Григорьев М.М., Язвенко Л.Н. Перспективы внедрения безавтоклавных технологий для изготовления конструкционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2016. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-6-6.
12. Vacuum injection process for manufacturing fiber reinforced composite products involves evacuating second chamber causing resin to flow into preform in adjacent evacuated first chamber: pat. 10013409 DE; appl. 17.03.00; publ. 23.11.00.
13. Джоган О.М., Костенко О.П. Практическая классификация методов изготовления деталей из полимерных композиционных материалов пропиткой в оснастке // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. Харьков: ХАИ, 2013. Вып. 1 (73). С. 21–32.
14. Li W., Krehl J., Gillespie J.W., Heider D. Process and Performance Evaluation of the Vacuum-Assisted Process // Journal of Composite Materials. 2004. Vol. 38. No. 20. P. 1803.
15. Раскутин А.Е., Гончаров В.А. Компьютерное моделирование технологического процесса изготовления ПКМ методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 286–291.
16. Amouroux S.C., Heider D., Gillespie Jr. J.W. Membrane-based VARTM: membrane and resin interactions // JEC Magazine. 2006. No. 24. URL: <http://www.jeccomposites.com/knowledge/international-composites-news/membrane-based-vartm-membrane-and-resin-interactions> (дата обращения: 21.10.2016).
17. Способ изготовления изделий из волокнистого полимерного композиционного материала поверхностным инфузионным процессом и устройство для осуществления способа: пат. 2480334 Рос. Федерация; заявл. 07.02.12; опубл. 27.04.13.
18. Способ изготовления волокнистых композитов вакуумной инфузией и устройство для осуществления способа: пат. 2480335 Рос. Федерация; заявл. 07.02.12; опубл. 27.04.13.
19. Gardiner G. Semipermeables: Next trend in infusion? // Composites technology. 2014. URL: <http://www.compositesworld.com/articles/semipermeables-next-trend-in-infusion> (дата обращения: 21.10.2016).
20. Amouroux S.C., Heider D., Gillespie Jr. J.W. Characterization of membranes used in pressure driven composite processing // Composites: Part A. 2010. Vol. 41. P. 207–214.
21. Porous products and process therefor: pat. 4187390 US; appl. 21.07.77, publ. 5.02.80.
22. Способ получения пористой мембраны и слоистый материал на ее основе: пат. 2167702 Рос. Федерация; заявл. 20.08.00; опубл. 27.05.01.
23. Компания W.L. Gore & Associates: офиц. сайт. URL: <http://www.gore-tex.ru/ru-ru/tehnologii/membrana-gore-tex> (дата обращения: 21.10.2016).
24. Laminated articles having discontinuous bonded regions: pat. WO 2014/151223; appl.13.03.14, publ. 25.09.14.
25. Гибкий листовый материал для ограничения пространства подачи матричного материала и способ его получения: пат. 2532573 Рос. Федерация; заявл. 09.03.11, опубл. 20.04.14.
26. VAP-технология [Электронный ресурс]. URL: www.vap-info.com (дата обращения: 21.10.2016).
27. Компания Composyst GMBH: офиц. сайт. URL: www.composyst.com/download-en/ (дата обращения: 21.10.2016).
28. George A. Optimization of Resin Infusion Processing for Composite Materials: Simulation and Characterization Strategies. Institute of Aircraft Design, University of Stuttgart, 2011. 243 p.
29. Zhang J., Li J., Han Y. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension // Macromol. Rapid Commun. 2004. Vol. 25. P. 1105–1108.