

УДК 679.056:66.011

В.Н.Кобрин, д-р техн. наук,  
 А.В.Гайдачук, канд. техн. наук,  
 О.Б.Кивиренко,  
 Е.П.Цилюрик

### АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные композиционные материалы (КМ) в настоящее время широко применяются для изготовления не только мало- и средненагруженных, но и высоконагруженных ответственных элементов конструкций авиационно-космической техники [ 1, 2 ].

Прочность, долговечность и несущая способность таких конструкций в реальных условиях эксплуатации непосредственно зависят от технологии их изготовления.

Важным и ответственным этапом изготовления изделий из КМ является технологический процесс (ТП) получения пропитанных связующим армирующих материалов - препрегов, применение которых позволяет повысить культуру основного производства, его экологический уровень, обеспечить регламентированные значения характеристик препрегов - нанос связующего, содержание летучих, соотношение растворимой смолы и сухого остатка.

ТП изготовления препрегов в настоящее время включает в себя три стадии: нанесение связующего на арматуру, фильтрацию его в структуру материала и сушку препрега. Наличие последней стадии объясняется необходимостью удаления из препрега легколетучих растворителей, которые вводят в рецептуру современных связующих для снижения их вязкости. Продолжительность первых двух стадий - наноса  $\tau_n$  и фильтрации  $\tau_\phi$ , обеспечивающая качественную пропитку и регламентированную величину наноса связующего, определяется выражениями [ 3 ]

$$\tau_n = \frac{0,91\mu_c}{\rho_c^{1/4} \sigma^{1/4} Q^{1/2} g^{3/4} (1 + \cos \alpha)^{3/4}}, \quad (1)$$

$$\tau_\phi = \frac{100\mu_c t^2}{\Delta p d_3^2}, \quad (2)$$

где  $Q$  - заданный нанос связующего;  $\sigma$  - поверхностное натяжение связующего;  $\rho_c$  - плотность связующего;  $\mu_c$  - динамическая вязкость связующего;  $\alpha$  - угол наклона выходящей ветви арматуры из пропиточного узла к горизонту;  $g$  - ускорение свободного падения;  $t$  - толщина пропитываемого материала;  $\Delta p$  - потери напора при фильтрации;  $d_3$  - эквивалентный диаметр капилляров в пропитываемом материале.

Как видно из (1) и (2), выведение из рецептуры связующего растворителя повлечет за собой увеличение продолжительности изготовления препрега за счет повышения значений  $\rho_c$ ,  $\mu_c$ ,  $\sigma$ , тогда как остальные параметры (кроме величины  $\Delta p$ , которая в неявном виде зависит от вязкости  $\mu_c$ ) останутся неизменными.

Изменение плотности  $\rho_c$  составляет не более 10...20 %, и происходит в

основном вследствие изменения вязкости [ 4 ]. Изменение величины поверхностного натяжения  $\sigma$  находится в пределах 10...30 % [ 5 ]. Вязкость связующего при нормальной температуре от исходной до необходимой для качественной пропитки должна быть уменьшена в 20...100 раз [ 2, 6 ]. Поэтому зависимости (1) и (2) могут быть объединены в одну, которая для принципиального анализа влияния вязкости  $\mu_c$  на суммарную продолжительность пропитки  $\tau_{\Sigma}$  с полным основанием может рассматриваться как линейная с интегральным коэффициентом  $k$

$$\tau_{\Sigma} \approx k \mu_c \quad (3)$$

Вязкость исходных связующих чрезмерно высока, однако растворители, существенно снижающие ее, являются дорогостоящим расходным материалом и обуславливают наличие стадии сушки препрега, по энергозатратам превышающую первые две стадии на порядок.

В связи с этим актуальным является поиск других технологических воздействий, обеспечивающих потребную вязкость без введения растворителей или с их минимальной концентрацией. Одновременно возникает вопрос о критериальной оценке эффективности тех или иных внешних технологических воздействий и целевой функции их оптимизации.

В [ 7 ] в качестве такой функции предложена функция удельной энергоемкости процесса, представляющая собой величину энергопотребления, необходимого для выпуска единицы продукции (препрега)

$$\Phi = \frac{\sum_{i=1}^n P(\varphi_{ij})}{N/\tau_{\Sigma}(\varphi_{ij})} \rightarrow \min \quad \text{при} \quad \varphi_{ij} \leq [\varphi_{ij}], \quad (4)$$

где  $P(\varphi_{ij})$  - энергозатраты, связанные с реализацией  $\varphi$ -го воздействия на  $i$ -й стадии процесса посредством изменения  $j$ -го параметра, кВт;  $\tau_{\Sigma}(\varphi_{ij})$  - время цикла изготовления препрега при реализации  $\varphi$ -го воздействия на  $i$ -й стадии процесса посредством изменения  $j$ -го параметра, ч;  $N/\tau_{\Sigma}(\varphi_{ij})$  - производительность процесса, м<sup>2</sup>/ч.

Сформулированная задача решается минимизацией целевой функции по  $j$  параметрам обычными методами.

Продолжительность ТП изготовления препрега зависит от вида, характера и эффективности внешних воздействий, обеспечивающих снижение вязкости  $\mu_c$  и требует их анализа.

Одним из таких внешних воздействий является введение растворителя. Анализ зависимости вязкости связующего  $\mu_c$  от содержания растворителя  $C$  для различных связующих показывает, что она хорошо описывается выражением

$$\mu(C) = \frac{a}{(C + A_1)^n} - B_1, \quad (5)$$

где  $a, A_1, B_1, n$  - экспериментально определяемые константы, причем  $n$  - целое положительное число.

Выражение (5) удовлетворительно описывает экспериментальные графики при следующих значениях констант

$$a = C_0 + \frac{C_0 + RC_k}{R-1}, \quad A_1 = \frac{C_0 - RC_k}{R-1}, \quad n = 3, \quad B_1 = 0 \quad \left( R = \sqrt[3]{\frac{\mu_k}{\mu_0}} \right),$$

где  $C_0$  - начальное содержание растворителя, при меньшем значении которого связующее не отвечает технологическим требованиям;  $C_k$  - конечное содержание растворителя, при увеличении которого не происходит технологически значимого снижения вязкости или невозможно обеспечить заданный при нормальной температуре.

При указанных значениях констант (5) примет вид

$$\mu(C) = \mu_0 \left( \frac{C_0 + \frac{C_0 - RC_k}{R-1}}{C_0 + \frac{C - RC_k}{R-1}} \right)^3, \quad (6)$$

Анализ зависимости вязкости от температуры (рис. 1) для различных связующих показывает, что она удовлетворительно описывается выражением

$$\mu(T) = A_2 \exp\left(-B_2 \frac{T}{T_0}\right), \quad (7)$$

где  $A_2, B_2$  - экспериментально определяемые константы.

Для определения этих констант необходимо иметь две экспериментальные точки  $\mu(T_0)$  и  $\mu(T_{дон})$ , соответствующие вязкости при нормальной и допустимой температуре (определяемой допустимой степенью полимеризации связующего при пропитке или началом экзотермической реакции) для конкретного связующего. При таких граничных условиях выражение (7) примет вид

$$\mu(T) = \mu(T_0) \exp\left[ \frac{1 - \frac{T}{T_0}}{1 - \frac{T_{дон}}{T_0}} \ln \frac{\mu(T_{дон})}{\mu(T_0)} \right]. \quad (8)$$

Подстановка в (8) вместо  $\mu(T_0)$  значения  $\mu(C)$  из (6) приводит к выражению для определения вязкости при любой температуре и содержании растворителя в технологически допустимом диапазоне.

Экспериментально установлено [ 8 ], что в процессе периодического деформирования упруго-вязкие свойства полимеров не зависят от вибраций только в небольшой линейной области при малых деформациях или малых скоростях деформирования. При повышении амплитуды или частоты наблюденияется область нелинейного деформирования, где упруго-вязкие характеристики системы изменяются в зависимости от параметров вибрационного воздействия. При увеличении амплитуды происходит уменьшение вязкости связующего за счет разрушения определенного типа структурных связей. (рис.2). Кроме того, наблюдается снижение динамической вязкости полимеров и при увеличении частоты вибрации. Это изменение не является необратимым, а носит тиксотропный (восстанавливающийся после прекращения вибровоздействий) характер, причем уменьшение вязкости происходит до вполне определенной величины, зависящей от природы полимера.

При многократно повторяющемся вибровоздействии зависимость вязкости олигомера от количества циклов носит затухающий характер и после

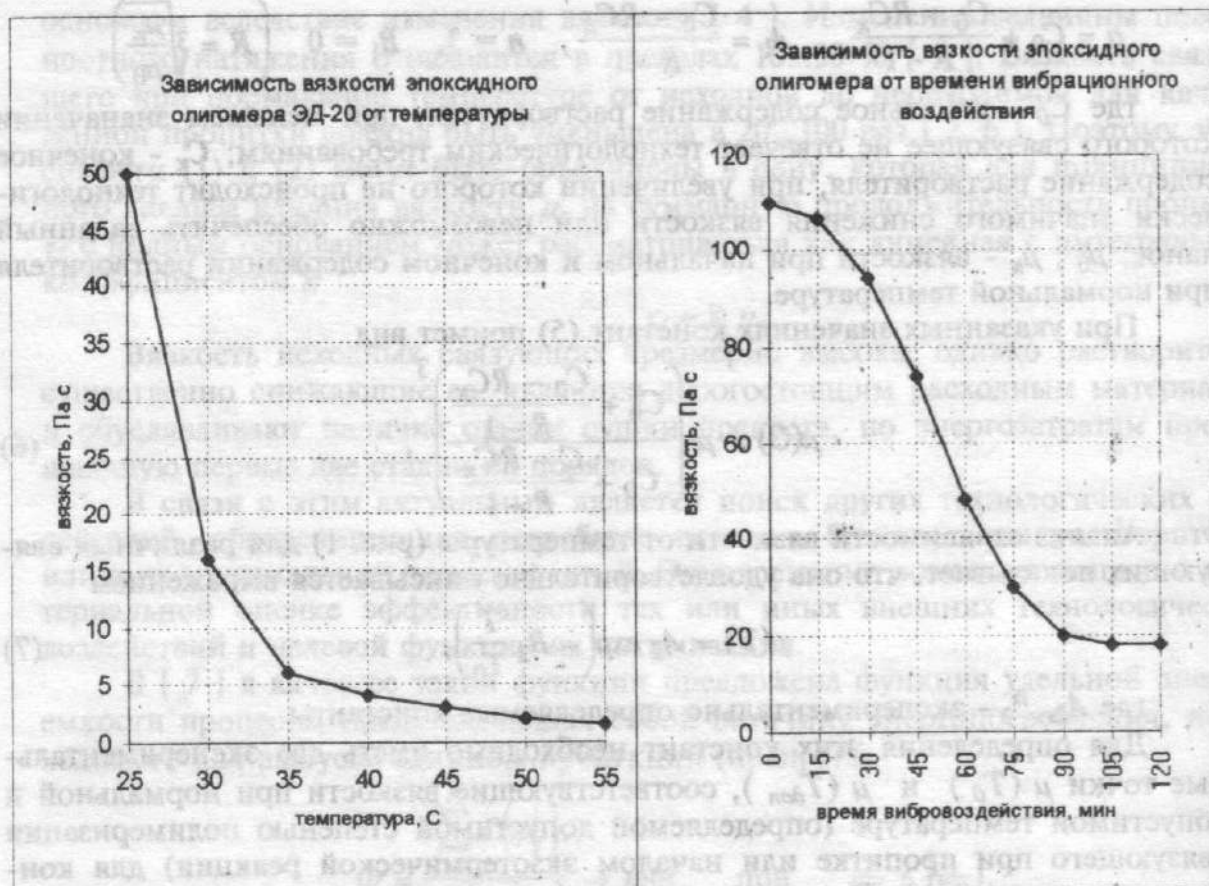


Рис.1.

Рис.2

восьми циклов вязкость остается практически постоянной. При этом образуется предельно уплотненная структура полимера.

Таким образом, для использования эффекта снижения вязкости полимерного связующего под действием вибрации в процессе изготовления препрегов, необходимо, чтобы вибровоздействие было однократным, причем параметры вибрации должны обеспечивать наименьшее время снижения вязкости до ее минимального значения.

Анализ экспериментальных зависимостей начальной вязкости связующего  $\mu(\nu)$  от вибрационных воздействий с частотой  $\nu$  при нормальной температуре позволяет удовлетворительно описать такую зависимость выражением

$$\mu(\nu) = A_3 \cos(B_3 \tau_\nu), \quad (9)$$

где  $A_3$ ,  $B_3$  - экспериментально определяемые константы.

Для определения этих констант необходимо иметь два экспериментальных значения вязкости  $\mu(\tau_0)$  при  $\tau = 0$  и  $\mu(\tau_{\text{вк}})$  при  $\tau = \tau_{\text{вк}}$  (при котором значение вязкости будет минимальным). При таких значениях констант выражение (9) примет вид

$$\mu(\nu) = \mu(\tau_0) \cos \left[ \frac{\tau}{\tau_{\text{вк}}} \arccos \frac{\mu(\tau_{\text{вк}})}{\mu(\tau_0)} \right] \quad (10)$$

Для оценки влияния концентрации, температуры и вибрации на снижение вязкости связующего необходимо воспользоваться выражением (8) с учетом (6) и (10).

Таким образом, использование рассмотренных выше технологических внешних воздействий, как и новых, пока не выявленных, в совокупности с функцией (4) позволяет ставить задачу о реализации новой концепции синтеза оптимальных ТП изготовления препрегов.

Отсутствие экспериментальных данных для ряда новых и модифицированных связующих требует хотя бы качественной оценки эффективности использования той или иной комбинации внешних воздействий для последующего решения оптимизационной задачи (4).

Возможность такой оценки дает использование синергического неравенства [ 7 ]

$$\prod_{i=1}^n \bar{\mu}_i \geq \bar{\mu}_p > \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i, \quad (12)$$

где  $\bar{\mu}_i$ ,  $\bar{\mu}_p$  - относительное изменение вязкости связующего при раздельной реализации  $i$ -го воздействия и совместной реализации  $p$  воздействий соответственно.

Нарушение этого неравенства физически означает отсутствие синергического эффекта или отрицательный эффект.

Проведенный анализ технологических внешних воздействий совместно с предложенными зависимостями и реализацией новой концепции оптимизации ТП изготовления препрегов позволит решить важную научную и практическую проблему повышения качества элементов конструкций авиационно-космической техники из КМ.

#### Список литературы

1. Забашта В.Ф., Кривов Г.А., Бондарь В.Г. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения. Киев, 1993, 160с.
2. Бичков С.А., Гайдачук О.В., Гайдачук В.Є., Кобрин В.М. Технологія виробництва літальних апаратів із композиційних матеріалів. Київ: ІСДО, 1995, 376 с.
3. Кобрин В.Н., Гайдачук А.В., Кивиренко О.Б., Цилюрик Е.П. Определение технологических параметров процесса изготовления полуфабрикатов для полимерных композиционных материалов //Авиационно-космическая техника и технология. Харьков, 1996, с.374-376.
4. Композиционные материалы. Справочник под ред. Д.М.Карпиноса. Киев, 1995, 593с.
5. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества // Под ред. А.А. Абрамова и Е.Д.Щукина. Л.: Химия, 1984, 392с.
6. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционно-волоконистых материалов. Часть 1. Пермь, 1974, 316с.
7. Гайдачук А.В. Новая концепция синтеза оптимальных технологических процессов формирования препрегов для изделий из композиционных материалов // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. Харьков, 1996,с
8. Каспаров С.Г., Агутин М.С. Влияние вибрации на структуру и свойства сшитых полимеров. Пластические массы, N2, 1977, с. 54-55.