

УДК 629.7.002.3; 678.7-416

А.В. ГАЙДАЧУК<sup>1</sup>, М.В. СЛИВИНСКИЙ<sup>2</sup>, Е.К. ОСТРОВСКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина*

<sup>2</sup> *ОАО «УкрНИИТМ», Украина*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СОТОВЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРНОЙ БУМАГИ «NOMEX»

На основе проведенных экспериментальных исследований изучен массоперенос компонентов в сложных составах аппретирования и пропитки при формировании слоя связующего на поверхности полимерной бумаги в процессе изготовления сотового заполнителя.

**связующее, полимерная бумага, сотовый заполнитель, аппретирование, пропитка, массоперенос**

### Введение

**Общая постановка проблемы и ее связь с научно-практическими задачами.** Вопросы развития композиционных материалов и их использование в изделиях авиационно-космического назначения привлекают внимание отечественных и зарубежных специалистов.

Часть конструкторов не решается применять композиционные материалы в ответственных элементах конструкций по причине большого разброса их физико-технических свойств. Это связано, на наш взгляд, с существенным отставанием технологий и отсутствием теории, обобщающей и систематизирующей накопленный экспериментальный и промышленный опыт.

Дальнейшее расширение областей применения тонкостенных конструкций, в которых в качестве материала сотовых заполнителей (СЗ) используется полимерная бумага, стекло- и углепластики, а также алюминиевые фольги, существенно зависит от совершенства технологии их изготовления.

**Обзор публикаций и анализ нерешенных проблем.** Производство изделий из композиционных материалов требует знания ряда специфических процессов и может быть реализовано только специалистами вполне определенной квалификации.

При всем своем многообразии эти процессы взаимно связаны в единый производственный процесс изготовления изделия.

Весь производственный процесс изготовления панелей СЗ разбит на этапы, которые выполняются на отдельных участках. На сегодняшний день целый ряд технологических процессов изготовления СЗ уже достаточно глубоко исследован [1 – 5].

В работе [6] впервые дана целенаправленная систематизация технологических дефектов сотовых конструкций. В соответствии с классификатором дефектов аппретно-пропиточная операция с последующей высокотемпературной полимеризацией связующего также является источником дефектов, связанных с неравномерным испарением летучих компонентов по длине сотового канала в процессе как воздушной (низкотемпературной), так и высокотемпературной сушки сотовых панелей, изготовленных из полимерной бумаги (ПБ) [7].

**Цель работы.** Для контроля качества панелей СЗ и исключения возможных дефектов необходимо экспериментально, весовым методом, установить массовый состав компонентов и толщину слоя связующего, формируемого на поверхности полимерной бумаги в процессе аппретирования, пропитки и термической сушки панелей СЗ.

## Результаты исследований и их обсуждение

Композиционная структура сотового заполнителя (полимерная бумага плюс связующее на основе фенолформальдегидной смолы) является причиной возникновения при его отверждении повышенных внутренних напряжений, вызванных термоупругими и усадочными явлениями.

Конструкция сотового заполнителя благоприятствует свободной усадке связующего, что не должно приводить к возникновению в слое связующего больших внутренних напряжений. Однако величина этих напряжений зависит от природы связующего, его эластичности и способности релаксировать напряжения, возникающие от разности физико-механических свойств связующего, и состояния поверхности полимерной бумаги при высокотемпературном отверждении. В ряде случаев, возникающие внутренние напряжения настолько велики, что приводят к появлению усадочных трещин. Такие трещины резко снижают физико-механические свойства СЗ.

### 1. Процесс аппретирования

Избежать образования трещин в связующем при его высокотемпературном отверждении возможно за счет применения операции аппретирования ПБ перед пропиткой панелей СЗ связующим. Аппретирующий состав должен обладать хорошей адгезией к ПБ и хорошей аутогезией (слипанием) со связующим, выполняя роль компенсатора усадочных деформаций на последующих стадиях как производственного процесса, так и при эксплуатации изделия. Наиболее полно указанным требованиям отвечает аппретирующий состав следующей рецептуры (в расчете на 1 кг раствора):

– полиамидная смола – ПА 6/66-601, высокомолекулярное соединение, имеющее рабочую температуру 150 °С и допускающее нагрев до 180 °С,  $\rho = 920 \text{ кг/м}^3$ , – 0,02 кг (1,96 мас. %);

– диметилформамид – HCON (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $t_{\text{кип}} = 153 \text{ °С}$ ,  $\rho = 950 \text{ кг/м}^3$  (25 °С), – 0,05 кг (4,9 мас. %);

– спирт этиловый (растворитель) – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,  $t_{\text{кип}} = 78,4 \text{ °С}$ ,  $\rho = 790 \text{ кг/м}^3$ , – 0,75 кг (73,52 мас. %);

– дистиллированная вода (растворитель) – H<sub>2</sub>O,  $t_{\text{кип}} = 100 \text{ °С}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ , – 0,2 кг (19,6 мас. %);

– краситель родамин Ж, – 0,0002 кг (0,02 мас. %).

Входящие в аппретирующий состав этиловый спирт и вода являются легколетучими компонентами и составляют 93 мас. % состава аппрета. Остальные 7 мас. % приходятся на трудноиспаряемые полиамидную смолу и диметилформамид.

Для замера массы нанесенного аппрета на одну сотовую панель были отобраны 3 сотовые панели ПСП-2,5 (2,5 мм – грань шестигранных ячеек сот) по 300 полных ячеек в длину и 87,1 ячеек в ширину. Толщина панелей СЗ  $\ell = 0,02 \text{ м}$  (рис. 1). Средняя масса одной панели, взвешенной до аппретирования,

$$m_1 = 0,220070 \text{ кг.}$$

Нанесение аппрета проводится окунанием нерастянутых панелей СЗ в ванну с раствором. Лишний раствор отжимается с панелей вручную. Затем проводится растяжка панелей до конечных размеров.

После операции аппретирования проводится воздушная технологическая сушка растянутых сотовых панелей в течение 24 часов при комнатной температуре 20 °С без принудительной вентиляции с целью удаления из состава аппрета части лишнего растворителя (этилового спирта и воды).

Как показывает анализ, воздушная сушка сотовых панелей после аппретирования представляет собой довольно сложный нестационарный термодинамический процесс массопереноса легколетучих компонентов аппрета.

Этот процесс включает в себя испарение спирта и воды из тонкого слоя аппрета на внутренней поверхности сот в объеме сотового канала длиной  $\ell$  с их последующей диффузией из протяженного канала через открытые торцы сот.

Внутренняя поверхность одной сотовой ячейки (рис. 1, в), находится как

$$s = 6R \ell.$$

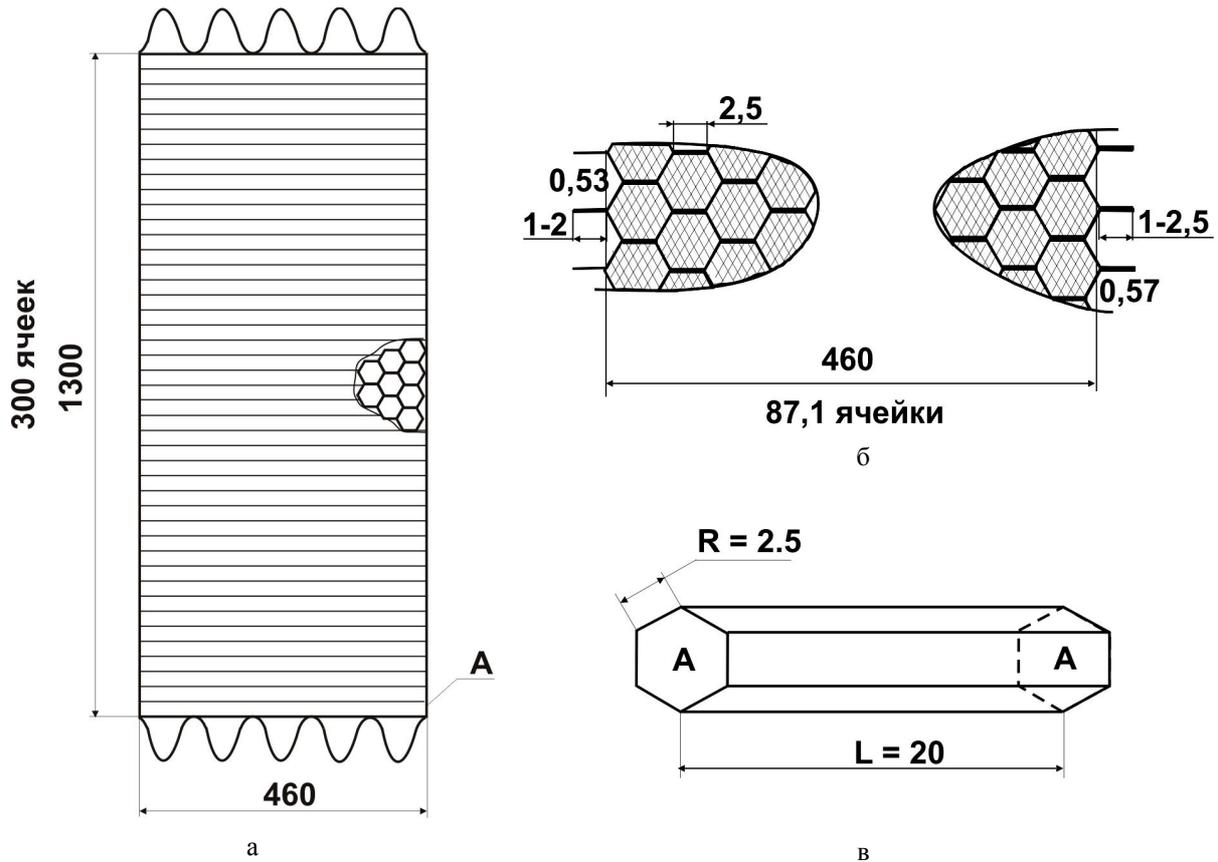


Рис. 1. Сотопанель с приклеенными петлями:  
 а – габаритные размеры; б – сотовая структура панели; в – размеры одной сотовой ячейки

Для исследуемых сотопанелей  $s = 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ .

При числе ячеек на одной панели  $N = 26130$  полная поверхность ПБ с нанесенным слоем аппрета на одной сотопанели

$$S = N \cdot s.$$

В нашем случае  $S = 7,839 \text{ м}^2$ .

Зная полную массу аппрета на поверхности СЗ после воздушной сушки, можно определить толщину слоя аппрета на ПБ

$$\tau_A = \frac{m_2 - m_1}{\rho_A \cdot S}, \quad (1)$$

где  $\rho_A$  – средняя плотность аппрета на поверхности ПБ после воздушной сушки.

Учитывая близкие значения плотностей компонентов состава аппрета примем  $\rho_A = 900 \text{ кг/м}^3$ .

Средняя масса панели, прошедшей воздушную сушку после аппретирования,  $m_2 = 0,230000 \text{ кг}$ . Разность масс на одну панель  $m_2 - m_1 = 0,01 \text{ кг}$  опреде-

ляет массу аппретирующего состава на поверхности панели СЗ после сушки.

За время воздушной технологической сушки в течение 24 часов после аппретирования легколетучие компоненты (спирт + вода) только частично испаряются из аппрета. За счет этого в слое аппрета на поверхности сот возрастает процентное содержание труднолетучих компонентов (полиамидной смолы и диметилформаида) с 7 до 25 мас. %. Остальные 75 мас. % слоя составляют вода и спирт.

Согласно расчетам по формуле (1), толщина слоя аппрета после воздушной сушки составляет  $\tau_A = 1,43 \text{ мкм}$ .

## 2. Пропитка панелей СЗ раствором связующего

Связующее для пропитки полимерной бумаги представляет сложный композиционный состав, со-

стоящий из следующих компонентов (на 1 кг массы раствора):

- бакелитовый лак (фенолоформальдегидная смола) марки ЛБС-1 ГОСТ 901-78,  $C_6H_5OH + CH_2O$  – высокомолярное органическое соединение с рабочей температурой  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 920\text{ кг/м}^3$ , – 0,252 кг (25,2 мас. %);

- фосполиол оксипропилированный с температурой полимеризации  $t = 183\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 980\text{ кг/м}^3$ , – 0,033 кг (3,3 мас. %);

- спирт этиловый –  $C_2H_5OH$ ,  $t_{\text{кип}} = 78,4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 790\text{ кг/м}^3$ , – 0,715 кг (71,5 мас. %)

Для придания связующему необходимой вязкости в бакелитовый лак вводится фосполиол. Его разогревают, перемешивая, до текучего состояния при температуре  $60\div 75\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов и доливая расчетное значение спирта до плотности  $\rho = 880\text{ кг/м}^3$ . Такая технология введения растворителя в бакелитовый лак, находящийся в термопластичном состоянии, способствует качественному перемешиванию его компонентов и размыванию надмолекулярных образований. Благодаря этому молекулы связующего приобретают большую подвижность. Основными характеристиками связующих являются их смачивающая способность и текучесть, что обеспечивается соответствующим выбором природы растворителя и концентрацией раствора.

При контакте панелей СЗ с жидким раствором связующего происходит заполнение всех углублений и микропор на поверхности ПБ. Макромолекулы связующего попадают в них без труда, образуя хороший контакт. Прочность сцепления связующего с поверхностью ПБ, прошедшей аппретирование, увеличивается за счет чисто механической адгезии, вызванной затеканием макромолекул в углубления.

Процесс пропитки осуществляется окунанием растянутых панелей СЗ в ванну с пропиточным раствором. При этом в ванне их располагают друг на друге насколько позволяет уровень раствора. Время выдержки панели в ванне зависит от толщи-

ны панели и составляет: для  $\ell = 3\text{ мм}$  –  $30\div 40\text{ с}$ ; для  $\ell = 5\text{ мм}$  –  $40\div 60\text{ с}$ ; для  $\ell = 8\text{ мм}$  –  $1\div 1,5\text{ мин}$ ; для  $\ell = 10\text{ мм}$  –  $2\div 3\text{ мин}$ ; для  $\ell = 15\text{ мм}$  –  $3\div 5\text{ мин}$ ; для  $\ell \geq 20\text{ мм}$  – 5 мин.

После первой выдержки в пропиточной ванне панели извлекали и затем помещали их на сушильные рамки.

Слой жидкого связующего, которым пропитана сотопанель, должен иметь вязко-пластичное состояние на внутренней поверхности сотовых каналов. Это необходимо для сохранения равномерной толщины слоя пропитки при возможных механических перемещениях. С этой целью сотопанели проходят промежуточное технологическое отверждение с помощью воздушной сушки при комнатной температуре с выключенной вентиляцией. После сушки в течение трех часов после первой пропитки связующее уже не липнет.

После второй выдержки сотопанелей в пропиточной ванне осуществлялась вторая промежуточная сушка, которая длится уже  $12\div 16\text{ часов}$ .

Третью пропитку проводили окунанием сотопанелей без выдержки в растворе с последующей растяжкой их до номинальной длины  $1,3\text{ м}$ .

Сушка с технологическим отверждением после третьей пропитки проходит в закрытом помещении при выключенной вентиляции в течение  $12\div 14\text{ часов}$ . Определенная взвешиванием масса сотопанели составила  $m_3 = 0,389403\text{ кг}$ .

После каждой пропитки сотопанель на рамке переворачивают, верх меняют на низ, для более равномерного нанесения связующего.

Изучение механизма технологической воздушной сушки сотопанелей на этапах аппретирования и пропитки связующим имеет исключительное значение для оптимизации технологических режимов, позволяющих улучшить равномерность полимеризации связующего по всей площади сотопанели. За счет этого существенно удастся повысить качество изделий.

Обычно в производстве композиционных материалов воздушная сушка связующего используется, когда слой пропитки мал. При этом воздушная сушка имеет 3 этапа.

Сначала, в процессе сушки, с наружной поверхности начинается испарение летучего растворителя. С уменьшением концентрации растворителя в поверхностном слое вязкость в слое пропитки повышается и происходит усадка связующего. На этом 1-й этап с постоянной скоростью испарения заканчивается.

2-й этап (переменной скорости испарения) начинается с момента, когда происходит усадка связующего. Это приводит к уменьшению скорости испарения, пропорционально уменьшению растворителя в связующем.

3-й этап сушки характеризуется тем, что при нормальной комнатной температуре испарение происходит очень медленно и его скорость определяется диффузионным механизмом доставки растворителя на поверхность. При воздушной сушке содержание растворителя в связующем к концу операции остается по-прежнему достаточно высоким.

### 3. Высокотемпературная сушка пропитанных сотовых панелей

По окончании пропитки растворитель как в составе аппрета, так и в связующем свои технологические функции исчерпывает и его следует удалить. В нашем случае это реализуется испарением летучего растворителя способом термической сушки в аэродинамической печи для нагрева изделий больших габаритов. Удалить растворитель из слоя связующего на поверхности ПБ сотового наполнителя следует и потому, что его избыток снижает механическую прочность слоя связующего. При высокотемпературной сушке по мере удаления растворителя из слоя пропитки возрастает его вязкость.

Термообработка отобранных для эксперимента трех сотовых панелей проводилась в соответствии с ТУ

№923.06060.00018 на технологический процесс по следующему режиму:

- подъем температуры до 80 °С; выдержка в течение 0,5 час;
- подъем температуры до 100 °С; выдержка – 1 час;
- подъем температуры до 150 °С; выдержка – 1 час;
- подъем температуры до 190 °С; выдержка – 3 часа;
- охлаждение до 40 °С в течение 15 часов.

Указанное время выдержки на каждом этапе сушки отсчитывается с момента прогрева печи до указанных температур: 80, 100, 150, 190 °С. Скорость роста температуры зависит от скорости разогрева печи и не регламентируется. Охлаждение происходит при закрытых дверях и отключенной печи в течение 15 часов. Общее время пребывания панелей в печи на этапе подъема температуры и на этапе ее охлаждения составляет 23 часа.

Средняя масса сотовой панели после отверждения в печи составляет  $m_4 = 0,344300$  кг.

Для расчета общей толщины слоя аппретирования и пропитки внутри сотовых каналов воспользуемся формулой (1), которая для этого случая должна быть записана как

$$\tau_c = \frac{m_4 - m_1}{\rho_c \cdot S}, \quad (2)$$

где  $\rho_c$  – средняя плотность связующего в слое пропитки после высокотемпературной сушки. Как и в случае с аппретом среднее значение плотности связующего после высокотемпературной сушки приближается к значению  $\rho_c = 920$  кг/м<sup>3</sup>.

Расчеты по формуле (2) дают значение толщины слоя пропитки  $\tau_c = 17,2$  мкм.

На стадии высокотемпературной сушки сотовых панелей процесс миграции молекул растворителя в вязкопластичном слое связующего на поверхности полимерной бумаги носит характер объемной диф-

фузии. Скорость этой диффузии и определяет скорость испарения растворителя с поверхности полимерной бумаги.

### Заключение

1. Анализ теплофизических свойств компонентов, входящих в состав аппрета и в состав пропитки связующим, показывает, что в процессе промежуточных технологических воздушных сушек и окончательной высокотемпературной сушки в аэродинамической печи в основном происходит испарение легколетучих компонентов из растворов аппрета и пропитки.

2. Весовой метод исследования массопереноса компонентов в сложных составах аппрета и пропитки, используемый в работе, позволяет с достаточной для практических целей точностью определить толщину формируемого слоя как аппрета, так и связующего на поверхности полимерной бумаги СЗ.

3. Обсуждается особенность механизма массопереноса при воздушной сушке сотопанелей, связанная с испарением и последующей диффузией растворителя в протяженных сотовых каналах.

### Литература

1. Иванов А.А., Кашин С.М., Семёнов В.И. Новое поколение сотовых наполнителей для авиационно-космической техники. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 436 с.

2. Гайдачук А.В., Сливинский В.И. О концепции квалиметрии и управления качеством производства сотовых наполнителей и конструкций // Вопросы проектирования и производства конструкции летательных аппаратов: Темат. сб. научн. трудов. – Х.:

Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», 2000. – Вып. 23 (6). – С. 59-65.

3. Гайдачук А.В., Островский Е.К., Сливинский М.В. Накопление электростатического заряда при производстве сотового наполнителя из полимерной бумаги «NOMEX» // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 2 (10). – С. 43-48.

4. Гайдачук А.В., Островский Е.К., Сливинский М.В., Таран А.А. Электрическое поле заряженного кольца // Системи обробки інформації. – Х.: ХВУ, 2004. – Вып. 5. – С. 42-48.

5. Гайдачук А.В., Островский Е.К., Сливинский М.В., Таран А.А. Математическое моделирование электростатических процессов на границе поляризованного диэлектрика // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», 2004. – Вып. 37 (2). – С. 7-16.

6. Гайдачук А.В., Сливинский М.В. Технологические дефекты сотовых конструкций из полимерных композиционных материалов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005. – № 4 (20). – С. 5-8.

7. Гайдачук А.В., Островский Е.К., Сливинский М.В. Исследование температурного режима термообработки сотопанелей из полимерной бумаги «NOMEX» // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005. – № 8 (24). – С. 32-39.

*Поступила в редакцию 12.06.2006*

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. Я.С. Карпов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.