

УДК 629.7.002.3; 678.7-416

А.В. ГАЙДАЧУК¹, М.В. СЛИВИНСКИЙ², Е.К. ОСТРОВСКИЙ¹

¹ *Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ» Украина,*

² *ОАО «УкрНИИТМ» Украина*

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЯ СВЯЗУЮЩЕГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ БУМАГИ В ПРОЦЕССЕ ПРОПИТКИ СОТОВЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Экспериментально установлено, что неравномерная толщина слоя связующего внутри сотовых каналов формируется на этапе пропитки сотовых панелей и обусловлена гидродинамическим течением в тонком слое состава пропитки. Движение связующего в тонком слое связано с наличием градиента плотности формируемого градиентом температуры вдоль длины сотовых каналов в процессе высокотемпературной сушки сотовых панелей.

связующее, полимерная бумага, сотовая панель, пропитка, сотовый наполнитель

Постановка проблемы и её связь с научно-практическими задачами

Трехслойные панели с сотовым наполнителем (СЗ) из полимерной бумаги «NOMEX» широко используются в авиационно-космической технике вследствие высокой эффективности по удельной жесткости.

В процессе производства таких панелей некоторые факторы технологического процесса, такие как нанос связующего на СЗ, температурные режимы сушки и полимеризации нанесённого слоя, наиболее существенно влияют на физико-механические характеристики готовых изделий.

Обзор публикаций и анализ нерешённых проблем

На качество СЗ, изготавливаемых методом растяжки сотовых блоков [1, 2], существенное влияние оказывают целый ряд сопутствующих процессов, протекающих одновременно с основным технологическим процессом. Некоторые из них на сегодняшний день достаточно полно исследованы в работах [3, 4]. В последние годы в процессе изготовления панелей СЗ обнаружены новые эффекты, связанные со статической электризацией полимерной бумаги на разных этапах изготовления панелей, приводящие к разбрызгиванию связующего при нанесении клеевых полос. Это приводит к слипанию отдельных ячеек сот [5].

С проявлением отрицательного влияния статического электричества на технологический процесс приходится сталкиваться также при аппретировании и пропитке сотовых панелей, содержащих статический заряд на поверхности. Целенаправленные эксперименты, проведенные с панелями СЗ, на которых находился электростатический заряд, показали, что в местах сосредоточения заряда толщина слоя пропитки в 3÷4 раза меньше, что снижает механическую прочность сотовых панелей в местах нахождения статического заряда [6].

Физико-математическое моделирование силового взаимодействия поляризованных зарядов в слое связующего со свободными зарядами на поверхности полимерной бумаги показало, что электростатическая сила, действующая на единицу длины контакта связующего с полимерной бумагой, сравнима по величине со значением коэффициента поверхностного натяжения состава связующего и способна влиять на растекание связующего по поверхности полимерной бумаги [7].

В соответствии с предложенным классификатором технологических дефектов сотовых конструкций из полимерных композиционных материалов [8] аппретно-пропиточная операция с промежуточными технологическими воздушными сушками и окончательной высокотемпературной сушкой, сопровож-

дающей в конце полимеризацией состава пропитки, также являются источником дефектов, которые уменьшают механическую прочность сотовых конструкций [9].

Цель работы

Экспериментально установить динамику изменения как массового состава компонентов, так и толщины слоя связующего, формируемого на поверхности полимерной бумаги в процессе аппретирования, пропитки и термической сушки панелей СЗ, воспользовавшись весовым методом и измерением толщины слоя связующего и градиента температуры внутри сотового канала.

Результаты исследований и их обсуждение

Композиционная структура СЗ (полимерная бумага в совокупности со сложными по своему составу аппретом и связующим на основе полиамидной и фенолформальдегидной смол с рядом добавок), а также выбранный технологический способ пропитки СЗ окутанием растянутых сотовых панелей из полимерной бумаги "NOMEX" в ванны с аппретующим составом, а затем с составом связующего, требуют введения в аппрет и в связующее большого количества растворителя (этилового спирта и дистиллированной воды). Это связано с необходимостью получения требуемой вязкости пропиточного раствора.

После пропитки растворитель должен быть удалён из аппрета и связующего, нанесенных как на наружную, так и на внутреннюю поверхность СЗ. Испарение растворителя происходит в процессе предварительной технологической сушки на воздухе при комнатной температуре после каждого окутания панелей СЗ в аппрет или связующее. Слой связующего, которым пропитана сотовая панель, по требованиям ТУ после предварительных технологических сушек должен иметь вязко-пластичное состояние на поверхности СЗ. Выполнение этого условия необходимо для сохранения равномерной толщины слоя

пропитки при возможных негоризонтальных механических перемещениях сотовых панелей перед окончательной высокотемпературной сушкой с полимеризацией связующего в аэродинамической печи.

Как показывает анализ теплофизических свойств компонентов аппретующего состава и состава связующего, по скорости испарения их можно разделить на труднолетучие и легколетучие.

Труднолетучие компоненты с массовым процентным содержанием на 1 кг состава:

– полиамидная смола – ПА 6 /66-601, допускает нагрев до 180 °С (1,96 мас. %);

– фенолоформальдегидная смола марки ЛБС-1, ГОСТ 901-78 - $C_6H_5OH+CH_2O$, рабочая температура 150 °С (25,2 мас. %);

– фосполиол оксипропилированный, температура полимеризации 183 °С (3,3 мас. %);

– диметилформамид – $HCON(CH_3)_2$, температура кипения 153 °С (4,9 мас. %).

Легколетучие компоненты с массовым процентом содержанием на 1 кг состава:

– спирт этиловый (растворитель) – C_2H_5OH , температура кипения 78,4 °С (73 мас. %);

– дистиллированная вода (растворитель) – H_2O , температура кипения 100 °С (19,6 мас. %).

Из слоя пропитки на стенках сотовых каналов на этапах промежуточных технологических воздушных сушек при $t \approx (20 \div 22)$ °С испаряются, в основном, легколетучие компоненты (спирт и вода). Труднолетучие компоненты при этом практически не испаряются, и их общее процентное содержание в слое пропитки постепенно возрастает, начиная с исходного значения 17,5 мас. %.

Исследования сотовых панелей весовым методом на этапе аппретно-пропиточных операций с последующей промежуточной технологической сушкой на воздухе и окончательной высокотемпературной сушкой в аэродинамической печи представлены в таблице.

Таблица

Параметры слоя связующего на этапах пропитки панели СЗ из полимерной бумаги «NOMEX» ПСП-1-2,5-4,5, толщина панели $\ell=2 \cdot 10^{-2}$ м, площадь поверхности сот $S=7,839$ м²

№	Параметры Операции с сотопанелями	Масса сото- панели m (кг)	Время сушки t (час)	Общая масса слоя по- сле опе- рации (кг)	Испарив- шаяся мас- са раство- рителя из слоя (кг)	Плот- ность слоя свя- зующего ρ (кг/м ³)	Масса ос- тавшегося раствори- теля (кг); (масс %)
1.	До аппретирования.	$m_1=$ $=0,2375$	0	0	0	0	
2.	Сразу после аппре- тирования.	$m_2=$ $=0,280$	0	$m_2-m_1=$ $0,0425$	0	810	
3.	После аппретиро- вания и воздушной сушки.	$m_3=$ $=0,243$	$t=24$ при 20°C	$m_3-m_1=$ $0,0055$	$m_2-m_3=$ $0,037$	900	0,00253; 47 %
4.	После 1 ^й пропитки связующим.	$m_4=$ $=0,384$	0	$m_4-m_3=$ $0,1400$	0	800	
5.	После 1 ^й пропитки и воздушной суш- ки.	$m_5=$ $=0,319$	$t=24$ при 20°C	$m_5-m_3=$ $0,0570$	$m_4-m_5=$ $0,084$	900	0,0112; 48 %
6.	После 2 ^й пропитки связующим.	$m_6=$ $=0,4525$	0	$m_6-m_5=$ $0,1230$	0	880	
7.	После 2 ^й пропитки и воздушной суш- ки.	$m_7=$ $=0,343$	$t=24$ при 20°C	$m_7-m_5=$ $0,1055$	$m_6-m_7=$ $0,080$	900	0,0587; 48 %
8.	После 3 ^й пропитки связующим.	$m_8=$ $=0,510$	0	$m_8-m_6=$ $0,1670$	0	880	
9.	После 3 ^й пропитки и воздушной суш- ки.	$m_9=$ $=0,390$	$t=24$ при 20°C	$m_9-m_7=$ $0,0470$	$m_8-m_9=$ $0,120$	900	0,07784; 49 %
10.	После высокотем- пературной сушки в печи.	$m_{10}=$ $=0,350$	$t=7$ при ($20\div$ 190°C)	0	$m_{10}-m_9=$ $0,040$	920	0,03484; 31 %

Данные таблицы позволяют построить графики следующих зависимостей, которые представлены на рис. 1:

а – изменение массы m в слое пропитки для одной сотопанели;

б – массовое содержание легколетучих компонентов в слое пропитки.

На графике рис. 1, а вертикальные участки отображают увеличение массы слоя связующего в моменты: аппретирования – $Z=0$ час; 1^й пропитки –

$Z=24$ час; 2^й пропитки – $Z=48$ час и 3^й пропитки – $Z=72$ часа. При каждой последующей пропитке масса слоя постепенно увеличивается от 1^й к 3^й пропитке. Наклонные участки графика рис. 1, а отображают изменения массы при технологических сушках слоя аппретирования и последующих трёх слоёв пропитки (интервалы времени А+В).

Последний интервал времени $C = 7$ час относится к высокотемпературной сушке сотопанели в печи с подъёмом температуры в диапазоне $20\div 190$ °С.

Окончательная масса слоя связующего внутри сотовых каналов после операции высокотемпературной сушки сотованели равна, согласно таблице, $m_{10}-m_1=0,1125$ кг.

Для расчёта средней толщины слоя пропитки τ на поверхности сотовых каналов воспользуемся формулой

$$\tau = \frac{m_{10} - m_1}{S \cdot \rho}.$$

Согласно данным таблицы, для исследуемой панели $S=7,839$ м², плотность связующего $\rho = 920$ кг/м³, а средняя толщина слоя пропитки связующим $\tau = 15,6$ мкм. Это значение τ хорошо совпадает с данными работы [9].

В соответствии с проведенным в настоящей работе анализом, процесс испарения связующего на 4^х

этапах технологической воздушной сушки при комнатной температуре состоит в преимущественном испарении легколетучих компонентов из состава связующего на поверхности ПБ. Содержание легколетучих компонентов в слое пропитки на этапах аппретно-пропиточных работ по данным измерений массы сотованелей представлено в последнем (7) столбце таблицы, а также на графике (б) на рис. 1.

Как следует из данных таблицы, в конце 4^х одинаковых этапов технологической сушки, процентное содержание растворителя в слое пропитки уменьшается с 71,5 мас. % до 48 мас. % и только при окончательной высокотемпературной сушке сотованели в печи в течение 7 часов содержание растворителя достигает минимальной величины 31 мас. %, оставаясь всё-таки достаточно высокой.

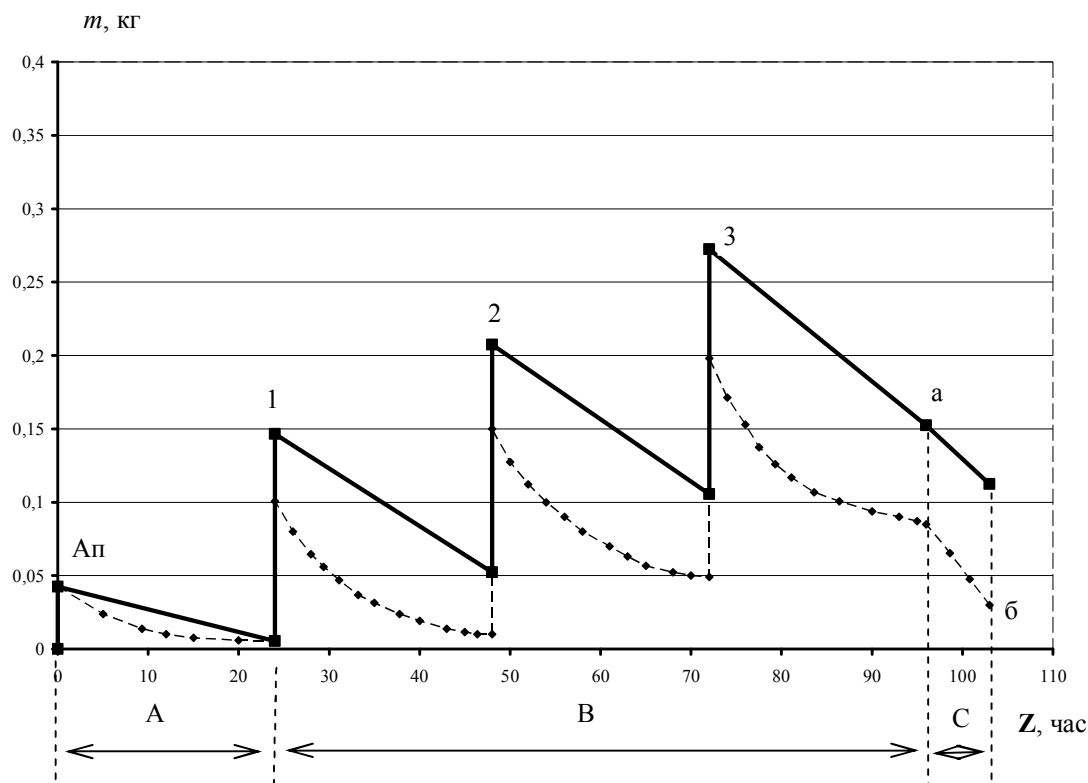


Рис. 1. Изменения массы слоя пропитки на одной сотованели:

А – время аппретирования с технологической сушкой;

В – время 3-х пропиток связующим с промежуточной технологической сушкой;

С – время высокотемпературной сушки в печи;

а – изменение массы слоя пропитки на одной сотованели (таблица колонка 3);

б – массовое содержание легколетучих компонентов в слое пропитки (колонка 7 таблицы)

Метод взвешивания сотопанели позволил экспериментально определить среднюю толщину слоя связующего τ на внутренних стенках шестигранного сотового канала. Если предположить, что слой связующего внутри канала сот равномерно распределён по поверхности полимерной бумаги, то окончательная толщина слоя должна составлять $\tau = 15,6$ мкм.

На рис. 2 представлена фотография участка сотопанели, прошедшей окончательную высокотемпературную сушку в аэродинамической печи. Как видно, распределение связующего на гранях I и II, находившихся в прямом контакте с горячим воздухом внутри защитного шкафа аэродинамической печи, достаточно равномерное, и цвет граней светло-коричневый. Этот признак соответствует качеству сотопанели. В тоже время наблюдается неравномерное распределение связующего внутри каналов сот. Это наглядно иллюстрируется разрезом сотопанели вдоль длины сотовых каналов на грани.

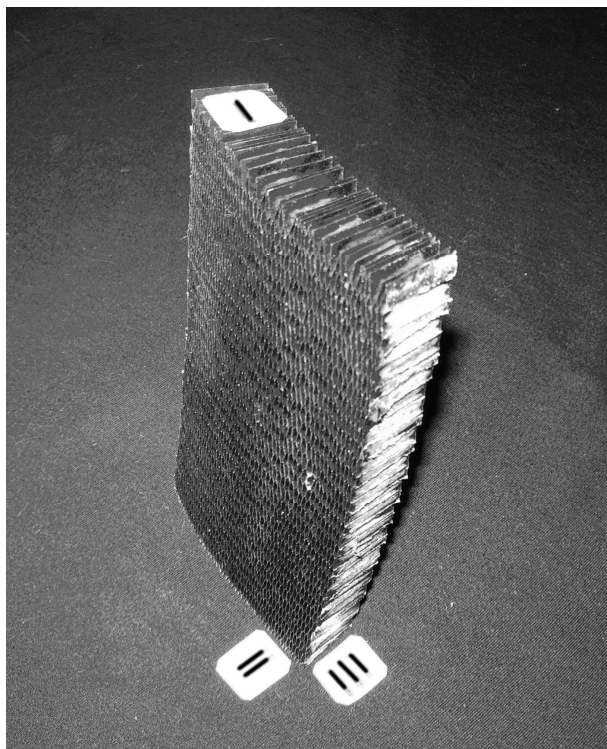


Рис. 2. «Скрытый внутренний» дефект внутри сотовых каналов на грани III, связанный с неравномерностью слоя связующего в сотовом канале

На грани III внутри каналов сот основная масса связующего сосредоточена на краях сот. Середина каналов сот имеет более тонкий слой связующего, а следовательно, и более светлый оттенок. Такой дефект в дальнейшем мы будем называть «скрытым внутренним», так как наблюдать его можно только на сотопанелях, разрезанных вдоль длины сотовых каналов.

«Скрытый внутренний» дефект свойствен не отдельным панелям, а наблюдается на всех панелях в изготовленной партии. Для понимания причин, вызывающих этот дефект, требуется более глубокий анализ процессов испарения на этапе аппретно-пропиточных операций.

Как следует из графика (рис. 1), при каждой пропитке толщина слоя связующего увеличивается. В процессе воздушной сушки происходит частичное испарение растворителя (спирта и воды), что приводит к увеличению плотности связующего на стенках сотовых каналов.

Заметим, что толщина слоя пропитки τ после технологической воздушной сушки остаётся сравнительно равномерной внутри сотовых каналов по всей их длине.

Из проведенных экспериментов следует, что неравномерный по толщине слой внутри каналов сот формируется не на этапе пропитки и технологической воздушной сушки, а в процессе последующей высокотемпературной сушки сотовых панелей в аэродинамической печи при нагреве их до температуры 190 °С. Характер распределения связующего вдоль длины открытых каналов сот (на грани I рис. 2) и закрытых сот (на грани III рис. 2) существенно различаются:

- на грани I – равномерный по толщине слой связующего вдоль длины открытых сот;
- на грани III – связующее в основном сосредоточено у краёв сотовых каналов. В середине канала сот слой связующего либо очень тонкий, либо вообще отсутствует.

Причину такого различия следует искать в разных механизмах испарения растворителя из сотовых каналов и с открытой поверхности неполных сот на грани I.

Не затрагивая сложного механизма испарения растворителя из каналов сот, который связан с протекающими одновременно процессами испарения со стенок канала, обратной конденсации и взаимной диффузией в двухкомпонентной среде (воздух и пары растворителя), отметим, что скорость испарения растворителя с открытых поверхностей граней I и II в воздушное пространство будет значительно выше, чем скорости испарения с середины каналов через открытые торцы сот. Следовательно, после нескольких этапов технологической сушки на воздухе содержание растворителя в слое связующего внутри сотовых каналов остаётся больше, чем у краёв сот на грани I. Вязкость же связующего внутри каналов сот при этом будет меньше, чем на краях сот на грани II.

Из этого следует вывод, что в печь высокотемпературной сушки поступают сотопанели с избытком растворителя в слое связующего внутри каналов сот. Это и является причиной формирования «скрытого внутреннего» дефекта.

Измерение температуры внутри и снаружи сотопанели при её высокотемпературной сушке в шкафу аэродинамической печи показали, что при ступенчатом подъёме температуры в диапазоне $20 \div 185$ °С внутри сотовой панели формируется градиент температуры по длине сотовых каналов. В эксперименте в качестве объекта исследования была выбрана сотопанель размером $300 \times 300 \times 80$ мм с длиной сотового канала $\ell = 80$ мм. На внешних гранях и в середине сотопанели располагались три предварительно отградуированные термопары марки ХК. Схема расположения термопар представлена на рис. 3.

Динамика изменения температуры на сотопанели во времени для термопар 1 и 2;2 приведена на рис. 4.

Как видно, показания наружных термопар 2;2 одинаковы во всём диапазоне изменения температуры $20 \div 185$ °С.

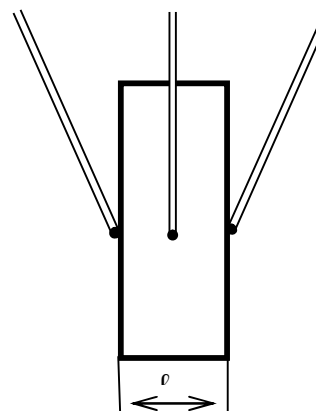


Рис. 3. Схема расположения термопар на сотопанели

Температура внутри сотопанели (термопара 1) на всех четырёх этапах её возрастания ($20 \div 85$ °С), ($85 \div 100$ °С), ($100 \div 150$ °С) и ($150 \div 185$ °С) отстаёт от значения на наружных гранях сотопанели. Эта разница температур наиболее существенна на первом этапе возрастания ($20 \div 85$ °С) и достигает 20 °С. Отставание температуры внутри каналов сот на этапах подъёма температуры связано не только с собственной теплоёмкостью сотопанели, но и с испарением растворителя из глубины сотовых каналов. Процесс испарения, как видно из рис. 4, наиболее интенсивно протекает на первом этапе при подъёме температуры ($20 \div 85$ °С). В конце первого этапа высокотемпературной сушки, согласно ТУ, температура выдерживается постоянной на уровне 85 °С в течение $0,5$ часа. Показания термопар снаружи и внутри при этом не выравниваются, что говорит об интенсивном испарении растворителя. Об уменьшении скорости испарения с поверхности каналов сот можно судить по разности температур на наружной и внутренней поверхности сотопанели на горизонтальных участках экспериментальной температурной зависимости режима высокотемпературной сушки, представленной на рис. 4.

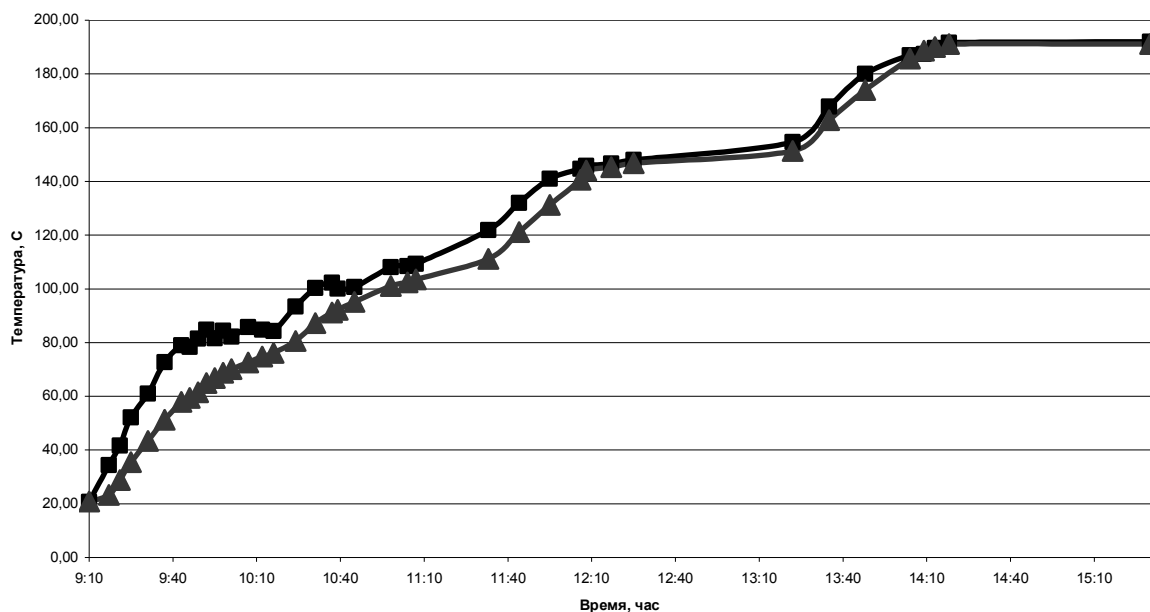


Рис. 4. Показания термопар в печи высокотемпературной сушилки панели СЗ

Если на первом горизонтальном участке ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$) разность температур составляла $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, то на втором горизонтальном участке ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) уже $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а на третьем ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$) и на четвёртом ($185\text{ }^{\circ}\text{C}$) разность температур не превышает $1...2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это подтверждает данные о том, что при высоких температурах $145\div 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ в фазовой структуре слоя связующего происходит реструктуризация, что связано с полимеризацией связующего при высоких температурах.

Измерение толщины нанесенного слоя связующего внутри сотовых каналов подтверждает неравномерность его распределения по толщине, что также наблюдается и на разрезе сотопанели (грань III, рис. 2).

Результаты измерений толщины слоя приведены на рис. 5, а. Рядом на рис. 5, б представлено распределение температуры вдоль канала соты.

Сопоставление графиков позволяет сделать вывод о том, что формирование более тонкого слоя в середине каналов сот связано не с более высокой скоростью испарения из середины сот, а вызвано гидродинамическим течением в слое связующего, связанного с градиентом температуры по длине сотового канала.

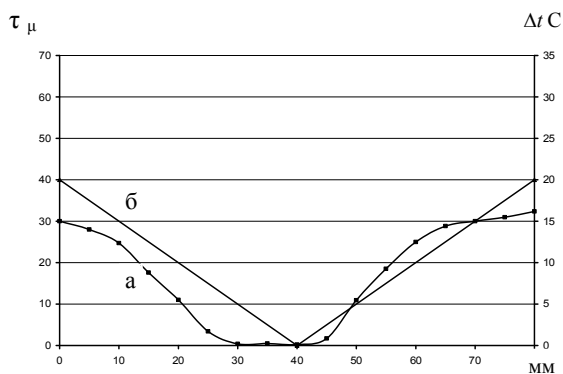


Рис. 5. Распределение связующего и температуры по длине сотового канала: а – связующего; б – температуры

Заключение

1. Установлено, что вязкость связующего на этапе высокотемпературной сушилки сотопанели в печи понижается в диапазоне температур нагрева $20 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это увеличивает подвижность связующего в жидком слое.
2. Формируемый в печи нагрева градиент температуры по длине сотового канала является причиной гидродинамических течений в тонком слое связующего внутри сотовых каналов.
3. Экспериментально изучено формирование неравномерного слоя связующего вдоль каналов СЗ.

Литература

1. Сливинский В.И., Прегат В.В., Ткаченко Г.В. Сотовые наполнители: классификация, применение, расчёт физико-механических характеристик. Обзор. – К.: ЦНТИ «Поиск», 1990. – 43 с.
2. Щербаков В.Т., Компанец Е.М., Разумовский В.А. Сотовые наполнители из полимерных бумаг для силовых конструкций из композиционных материалов // Технология. Межотр. научн.-техн. сб. «Конструкции из композиционных материалов». – М., 1999. – № 1. – 63 с.
3. Гайдачук А.В., Сливинский В.И., Эрнандес Тамайо Х.А. Экспериментальное исследование континуальных и дискретных утяжек супертонких обшивок солнечных батарей космического назначения // Авиационно-космическая техника и технология: Тр. нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», 2001. – Вып. 24. – С. 214-223.
4. Гайдачук А.В., Сливинский В.И., Грошевой А.И. Анализ дискретных случайных утяжек несущих слоёв супертонких панелей солнечных батарей, возникающих в процессе их производства // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: Темат. сб. научн. тр. ХАИ. – Х.: ХАИ, 1998. – Вып. 10. – С. 22-26.
5. Гайдачук А.В., Сливинский М.В., Островский Е.К. Накопление электростатического заряда при производстве сотового наполнителя из полимерной бумаги «NOMEX» // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 2 (10). – С. 43-48.
6. Гайдачук А.В., Островский Е.К., Ткаченко Г.В., Сливинский В.И., Сливинский М.В. Исследование влияния электростатического заряда на смачивание полимерной бумаги связующим, предназначенным для пропитки сотового наполнителя // Отчёт по НИР, тема № 401–40/2004. Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ». – № госрег. 0106U003407. – 2006. – 31 с.
7. 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.
8. 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.
9. Гайдачук А.В., Островский Е.К., Сливинский М.В. Исследование массопереноса компонентов связующего при изготовлении сотовых наполнителей из полимерной бумаги «NOMEX» // Авиационно-космическая техника и технология. – 2006. – № 4 (30). – С. 5-10.

Поступила в редакцию 7.06.2007

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