

УДК 51-74

Математическая модель многократной пропитки пористых тел растворами полимеров

Глебов И. В.^{1,*}, Котенко В. Д.¹,

^{*}glebov@mgul.ac.ru

Романенков В. А.²

¹Московский государственный университет леса, Мытищи, Россия

²ЗАО «ЗЭМ» РКК «Энергия» им. С.П. Королёва, Королев, Россия

В статье описаны основные методы пропитки пористых тел растворами полимеров и их применение для изготовления препрегов. В качестве примера рассмотрены препреги на основе кремнезёмных вязально-прошивных полотен и бакелитового лака ЛБС-4, которые применяются для изготовления тепловой защиты космического корабля "Союз". Показано, что к этим препрегам предъявляются высокие требования по содержанию полимера (~35...40% масс.), а методы их изготовления являются длительными и неуправляемыми. Применение вакуумных методов пропитки кремнезёмных полотен позволит сократить время изготовления препрегов и повысить их качество. Разработана математическая модель однократной вакуумной пропитки полотен бакелитовым лаком, а также модель многократной пропитки полотен с промежуточными сушками. Приведены расчёты по математической модели, которые показывают, что при однократной пропитке невозможно обеспечить содержание полимера в препреге более 32%. В то же время многократная пропитка позволяет за несколько циклов обеспечить требуемые параметры при удалении в процессе сушки более 50% растворителя.

Ключевые слова: препрег, математическая модель пропитки, пропитка пористых материалов, многократная пропитка

Введение

Пропитка пористых тел растворами полимеров широко применяется для изготовления композиционных материалов различного назначения. Пропиткой изготавливают как детали на матрице с последующим отверждением, так и препреги, которые могут храниться определённое время до их переработки в изделия. Метод изготовления композиционных материалов из препрегов получил широкое распространение из-за высокой технологичности.

Препреги изготавливают пропиткой тканей или полотен на пропиточных машинах различными способами [1—6]. Отличительной особенностью таких методов пропитки является изготовление тонких (до 0,5 мм) однослойных препрегов для последующего изготовления из них намоткой или прессованием многослойных изделий. Однако

некоторые изделия необходимо изготавливать из многослойных препрегов, как, например, теплозащитное покрытие спускаемого космического аппарата "Союз". Такие препреги получают методом пропитки многослойных вязально-прошивных полотен из кремнезёмной или кремнезёмно-капроновой ткани толщиной до 16 мм бакелитовым лаком, представляющим собой раствор фенолоформальдегидной смолы (ФФС) в этиловом спирте. Пропитку осуществляют методом погружения полотен в ванну, заполненную бакелитовым лаком.

Поскольку данное теплозащитное покрытие предназначено для абляционной тепловой защиты корпуса спускаемого космического аппарата за счёт термодеструкции ФФС, к данным материалам, а также к препрегам, предъявляются высокие требования по содержанию ФФС, по сравнению с обычными конструкционными стеклопластиковыми (табл. 1). Для надёжной работы материала также требуется отсутствие пустот и полостей внутри покрытия, что обеспечивается низким содержанием летучих продуктов в препреге.

Таблица 1. Требования по содержанию полимера для теплозащитных покрытий и конструкционных композитов

Марка ткани для препрега	Требования по содержанию летучих продуктов для теплозащитных материалов, массовая доля, %	Требования по содержанию ФФС для теплозащитных материалов, массовая доля, %	Требования по содержанию полимера в препреге для конструкционных стеклопластиков, массовая доля, %
Кремнезёмная ткань	6...3	35...50	28...32
Кремнезёмно-капроновая ткань	7...13	Не менее 40	

Требуемое содержание полимера в многослойных препрегах достигается длительной пропиткой заготовок в ваннах (длительность пропитки одной заготовки с периодическим контролем содержания в ней полимера составляет 700 ч. и более) [7, 8]. Такой процесс пропитки является неуправляемым, практически не поддаётся расчёту и применим для единичного производства. Препреги, изготовленные по этой технологии, имеют высокую стоимость, что препятствует применению абляционных материалов, обладающих уникальными теплозащитными свойствами, в наземной технике, работающей в условиях воздействия высоких температур и тепловых потоков (например, пожарной и, особенно, лесопожарной технике). Расширение сферы применения теплозащитных материалов на основе многослойных препрегов возможно только при удешевлении стоимости материала и его серийном производстве, что требует разработки инновационных, прорывных технологий. Наиболее перспективной технологией пропитки пористых материалов растворами полимеров является вакуумная циклическая пропитка [9, 10], позволяющая получать препреги с более высоким содержанием полимера, чем при однократной пропитке. Для осуществления такой технологии необходимо моделирование циклической пропитки.

В работах [11—13] приводится модельное описание процессов пропитки тканых материалов различными жидкостями. Описание производится при помощи простых соотношений, а также различных прикладных компьютерных программ. Представленные модели позволяют определить время, необходимое для пропитки материала, форму и направление распространения фронта пропитки, но не прогнозируют содержание пропитывающей жидкости или её компонентов в материале.

Целью настоящей работы является создание математической модели, позволяющей при помощи простых соотношений определять содержание ФФС и летучих продуктов в препрегах на основе многослойных кремнезёмных и кремнезёмно-капроновых полотен и бакелитового лака после каждого цикла многократной пропитки, а также количество циклов пропитки, необходимых для обеспечения требуемого содержания этих компонентов.

Новизна заключается в том, что математическая модель использовалась при разработке инновационной вакуумной технологии изготовления многослойных препрегов, которая апробирована на предприятии «ЗЭМ», запатентована [9] и позволяет существенно (на порядок) сократить время пропитки и в 6-7 раз уменьшить расход бакелитового лака [10].

1. Модель однократной пропитки многослойных вязально-прошивных полотен

Вязально-прошивные полотна из кремнезёмных или кремнезёмно-капроновых тканей требуемой толщины набираются из предварительно соединённых на вязально-прошивной машине пакетов из двух слоёв ткани путём последовательной прошивки переплетением «трико» каждого последующего пакета со всеми предыдущими [14]. Ткань изготавливается переплетением утка вокруг основных нитей, как показано на рис. 1.

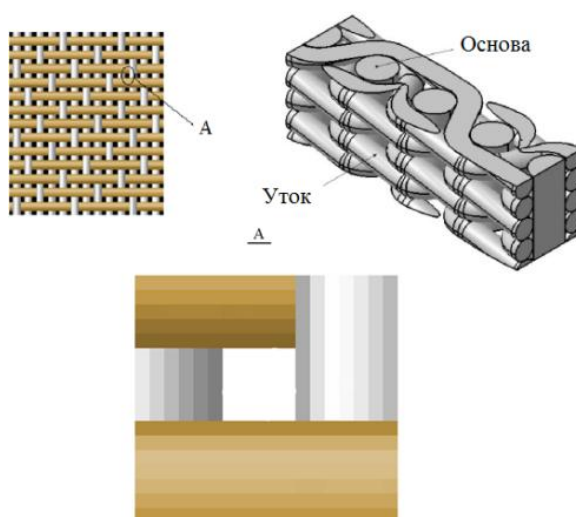


Рис. 1. Переплетения вязально-прошивных полотен и пора между основой и утком

Для создания прочных тканей применяют различные виды переплетений основы и утка (полотняные, саржевые, сатиновые и др.). В переплетениях основы и утка образуются поры [15]. Поскольку в данной работе не исследуется скорость пропитки тканого материала и особенности распространения связующего, а учитывается только общий объём пористого пространства, то есть пористость материала, форму пор и вид переплетения можно не учитывать.

В качестве раствора ФФС применяется бакелитовый лак ЛБС-4 [16], который содержит помимо этилового спирта следующие компоненты, в массовых долях, 1:

- ФФС – 0,5...0,6;
- вода – не более 0,09;
- свободный фенол не более 0,085.

Рассмотрим схему заполнения пористого пространства вязально-прошивного полотна лаком при пропитке (рис. 2).

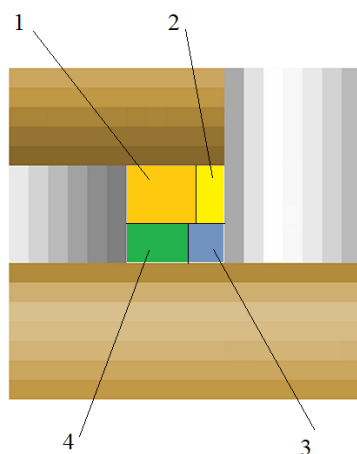


Рис. 2. Схема заполнения поры полотна бакелитовым лаком 1 – ФФС (50...60%), 2 – фенол (8,5%), 3 – вода (9%), 4 – этиловый спирт (32,5...22,5%)

При заполнении пространства внутри вязально-прошивного полотна бакелитовым лаком компоненты лака будут находиться в порах в тех же массовых долях, заполняя всё свободное пространство.

Зная, таким образом, содержание всех компонентов бакелитового лака, а также пористость пропитываемого полотна, которая определяет объём свободного для заполнения лаком пространства, можно рассчитать содержание ФФС и других компонентов в препреге после разовой пропитки.

Расчёт удобнее всего сделать универсальным, а не производить его каждый раз для конкретных размеров пропитываемого полотна. Поэтому расчёт целесообразно производить на единицу объёма. Если нужно произвести расчёт для полотна конкретных размеров, то достаточно будет рассчитать его объём, на который следует умножить характеристики единичного объёма. За единицу объёма принимаем 1 см^3 .

Пористость Π полотен и другие характеристики препрегов могут быть рассчитаны по приведённым ниже формулам:

– пористость полотна из кремнезёмной ткани:

$$\Pi_{КТ} = 1 - \frac{\rho_{КТ}}{\rho_c}, \quad (1)$$

где $\rho_{КТ}$ – плотность кремнезёмной ткани, г/см³;

ρ_c – плотность стеклянной нити, г/см³;

– пористость полотна из кремнезёмно-капроновой ткани:

$$\Pi_{КТК} = 1 - \frac{\rho_{КТК} \cdot (1 - g_{кап})}{\rho_c} - \frac{\rho_{КТК} \cdot g_{кап}}{\rho_{кап}}, \quad (2)$$

где $\rho_{КТК}$ – плотность кремнезёмно-капронового полотна, г/см³;

$g_{кап}$ – массовая доля капроновой нити в полотне, 1;

$\rho_{кап}$ – плотность капроновой нити, г/см³;

– масса лака в полотне после пропитки, г:

$$m_{л} = \rho_{л} \cdot \Pi_{ТК}, \quad (3)$$

где $\rho_{л}$ – плотность бакелитового лака, г/см³;

$\Pi_{ТК}$ – пористость пропитываемой ткани.

Поскольку ФФС является полимером резольного типа и отверждается даже при незначительном повышении температуры, для сохранения технологических характеристик препрега недопустимо применять сушку материала при помощи нагрева. Согласно А.В. Лыкову [17], для материалов, не допускающих повышения температуры, применяют только вакуумную сушку. Сушка производится путём создания в рабочей зоне давления ниже парциального давления паров этилового спирта при данной температуре.

Поскольку свободный фенол является нелетучим компонентом лака, как и ФФС, и не удаляется в процессе сушки, его масса при определении содержания смолы в препреге будет входить в состав ФФС. При расчётах массовая доля ФФС в лаке будет определяться суммой долей ФФС и чистого фенола:

$$g_{ффс} = g_{см} + g_{ф} \quad (4)$$

где $g_{см}$ – массовая доля ФФС в лаке;

$g_{ф}$ – массовая доля чистого фенола в лаке.

– масса смолы, содержащаяся в первой порции лака, г:

$$M_{ффс1} = \rho_{л} \cdot \Pi_{ТК} \cdot g_{ффс}, \quad (5)$$

– содержание смолы на сухую массу полотна, %:

$$q_{ффс1} = \frac{\rho_{л} \cdot \Pi_{ТК} \cdot g_{ффс}}{\rho_{л} \cdot \Pi_{ТК} \cdot g_{ффс} + \rho_{тк}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где $\rho_{тк}$ – плотность пропитываемой ткани.

Расчёты по уравнениям (1-6) показали, что при разовой пропитке обеспечивается содержание ФФС в препреге не более 32 % по массе.

2. Модель многократной пропитки

Рассчитаем процесс повторной пропитки. Схема образования пористого пространства при удалении растворителя в процессе сушки показана на рис. 3.

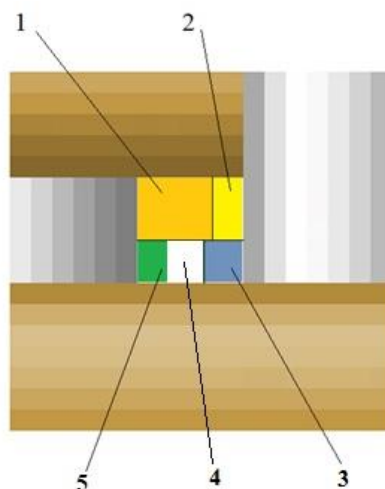


Рис. 3. Образование свободного пространства при удалении растворителя: 1 –ФФС, 2 –фенол, 3 – вода, 4 –свободное пространство, 5 – этиловый спирт

Объем освободившегося пространства определяется долей удаленного спирта по формуле:

$$O_{VC1} = \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_l \cdot g_{cn} \cdot v}{\rho_{cn}}, \quad (7)$$

где v – доля удаляемого из пор спирта, 1;

g_{cn} – массовая доля спирта в лаке;

ρ_{cn} – плотность этилового спирта, г/см³.

Масса смолы во второй порции бакелитового лака определится по формуле:

$$M_{ффс2} = \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_l \cdot g_{cn} \cdot v}{\rho_{cn}} \cdot \rho_l \cdot g_{ффс}. \quad (8)$$

Общая масса смолы в поре материала после второй пропитки определится как сумма масс смолы, содержащихся в первой и второй порциях бакелитового лака:

$$M_{ффс2} = \Pi_{TK} \cdot \rho_l \cdot g_{ффс} + \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_l \cdot g_{cn} \cdot v}{\rho_{cn}} \cdot \rho_l \cdot g_{ффс}. \quad (9)$$

Для определения массы ФФС, поступающей в поры при третьей пропитке, необходимо определить объем спирта, удаляемого при второй вакуумной сушке. Масса спирта, находящегося в порах, включает массу спирта оставшегося после первой вакуумной сушки и массу спирта, поступившего с новой порцией лака. Объем спирта, удаляемого при сушке, составит:

$$O_{VC2} = \left(\frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_l \cdot g_{cn} \cdot (1-v)}{\rho_{cn}} + \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_l \cdot g_{cn} \cdot v}{\rho_{cn}} \cdot \frac{\rho_l \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}} \right) \cdot v. \quad (10)$$

Суммарная масса смолы после третьей пропитки:

$$M_{\text{ффе3}} = \Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{ффе}} + \frac{\Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{ффе}} +$$

$$+ \left(\frac{\Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot (1-\nu)}{\rho_{\text{сн}}} + \frac{\Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \frac{\rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}}}{\rho_{\text{сн}}} \right) \cdot \nu \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{ффе}}. \quad (11)$$

Расчёт объёма спирта, удаляемого при третьей вакуумной сушке, и масса ФФС после последующей пропитки производятся аналогично. После упрощения, уравнение для определения массы смолы в препреге после 2-ой и последующих пропиток принимает следующий вид:

$$M_{\text{ффе2...m}} = \Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}}}{\rho_{\text{сн}}} \right)^{m-2} \right), \quad (12)$$

где m – общее количество циклов пропитки.

Зная массу смолы после второй и последующих пропиток можно определить её содержание в препреге по уравнению:

$$q_{\text{ффе2...m}} = \frac{\Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}}}{\rho_{\text{сн}}} \right)^{m-2} \right)}{\Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}}}{\rho_{\text{сн}}} \right)^{m-2} \right) + \rho_{\text{TK}}} \cdot 100\%. \quad (13)$$

Объединив уравнение (6) и уравнение (13) можно записать общее уравнение, определяющее содержание смолы в препреге на каждом этапе пропитки:

$$q_{\text{ффе}m} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{л}} \cdot \Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}}}{\rho_{\text{л}} \cdot \Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}} + \rho_{\text{TK}}} \cdot 100\%, \text{ при } m=1, \\ \frac{\Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}}}{\rho_{\text{сн}}} \right)^{m-2} \right)}{\Pi_{\text{TK}} \cdot g_{\text{ффе}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot \nu}{\rho_{\text{сн}}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}}}{\rho_{\text{сн}}} \right)^{m-2} \right) + \rho_{\text{TK}}} \cdot 100\%, \text{ при } m > 1. \end{cases} \quad (14)$$

Путём аналогичных рассуждений определим массу спирта и воды, содержащихся в порах полотна после первой пропитки и вакуумной сушки:

$$M_{\text{сн}} = \Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot (1-\nu); \quad (15)$$

$$M_{\text{В}} = \Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{В}}, \quad (16)$$

где $g_{\text{В}}$ – массовая доля воды в лаке.

Суммарная масса воды и спирта, находящихся в поре после проведения вакуумной сушки, составят общую массу летучих продуктов. При расчёте массы спирта в поре, а также содержания летучих компонентов в препреге, учитывается количество спирта, удалённого в процессе вакуумной сушки.

Содержание спирта и воды после первой пропитки и вакуумной сушки:

$$q_{\text{сн1}} = \frac{\Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot (1-\nu)}{\Pi_{\text{TK}} \cdot \rho_{\text{л}} \cdot g_{\text{сн}} \cdot (1-\nu) + \rho_{\text{TK}}} \cdot 100\%; \quad (17)$$

$$q_{B1} = \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_B}{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot (1 - g_{cn} \cdot \nu) + \rho_{TK}} \cdot 100\%. \quad (18)$$

При второй и последующих пропитках массы спирта и воды в порах после каждой вакуумной сушки определяются следующими уравнениями:

$$M_{cn2...m} = \Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot (1 - \nu) \cdot \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_c}{\rho_c}\right)^{m-1}; \quad (19)$$

$$M_{B2...m} = \Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_B \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2}\right). \quad (20)$$

Содержание спирта и воды в препреге, в отличие от содержания смолы, определяется на сырую массу, так как определение содержания смолы при проведении экспериментов производится уже после удаления всех летучих продуктов.

Содержание спирта и воды в препреге после второй и последующих пропиток:

$$q_{cn2...m} = \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot (1 - \nu) \cdot \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_c}{\rho_c}\right)^{m-1} \cdot 100\%}{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2} - g_{cn} \cdot \nu \cdot \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_c}{\rho_c}\right)^{m-1}\right) + \rho_{TK}}; \quad (21)$$

$$q_{B2...m} = \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_B \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2}\right) \cdot 100\%}{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2} - g_{cn} \cdot \nu \cdot \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_c}{\rho_c}\right)^{m-1}\right) + \rho_{TK}}. \quad (22)$$

Объединяя уравнения (17) с (21) и (18) с (22) получим общее уравнение для определения содержания спирта и воды на каждом этапе пропитки и сушки:

$$q_{cnm} = \begin{cases} \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot (1 - \nu)}{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot (1 - \nu) + \rho_{TK}} \cdot 100\%, \text{ при } m = 1, \\ \frac{\Pi_{TK} \cdot g_{\phi\phi c} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2}\right) \cdot 100\%}{\Pi_{TK} \cdot g_{\phi\phi c} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2}\right) + \rho_{TK}}, \text{ при } m > 1; \end{cases} \quad (23)$$

$$q_{Bm} = \begin{cases} \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_B}{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot (1 - g_{cn} \cdot \nu) + \rho_{TK}} \cdot 100\%, \text{ при } m = 1, \\ \frac{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_B \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2}\right) \cdot 100\%}{\Pi_{TK} \cdot \rho_{\lambda} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\lambda} \cdot g_{cn} \cdot \nu}{\rho_{cn}} \cdot \sum_{m=2}^m \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_{cn}}{\rho_{cn}}\right)^{m-2} - g_{cn} \cdot \nu \cdot \left(1 - \nu + \frac{\nu \cdot \rho_{\lambda} \cdot g_c}{\rho_c}\right)^{m-1}\right) + \rho_{TK}}, \text{ при } m > 1. \end{cases} \quad (24)$$

Тогда общее содержание летучих продуктов в препреге определится как суммарное содержание спирта и воды:

$$q_{лет} = q_{снт} + q_{Вм}. \quad (25)$$

3. Результаты численного моделирования многократной пропитки

Результаты численного моделирования процесса многократной пропитки кремнезёмных и кремнезёмно-капроновых тканей бакелитовым лаком со средним содержанием ФФС 55% при различной доле удаляемого растворителя представлены на рис. 4 и 5.

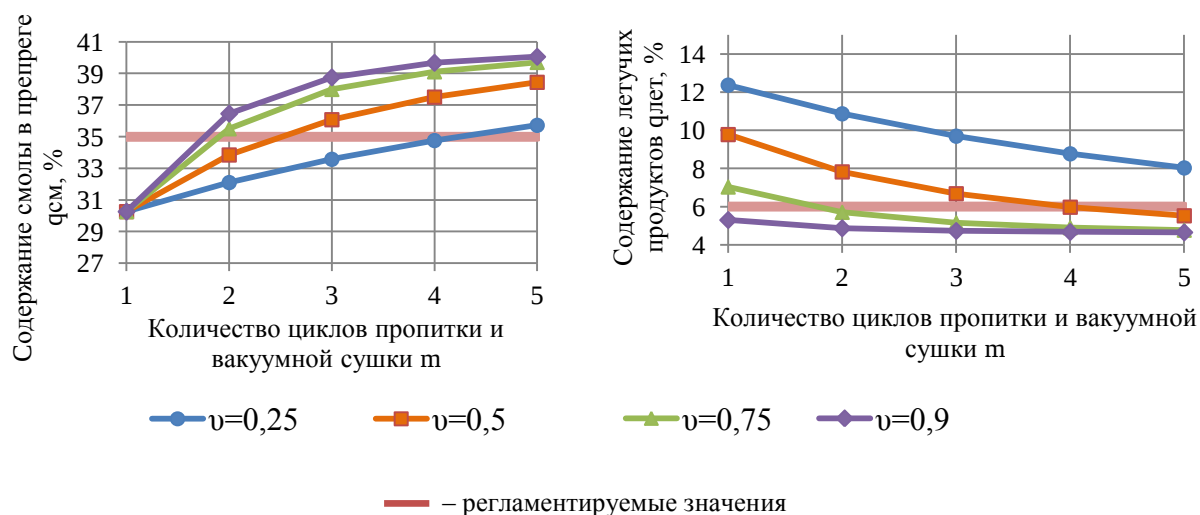


Рис. 4. Результаты моделирования многократной пропитки полотен из кремнезёмной ткани

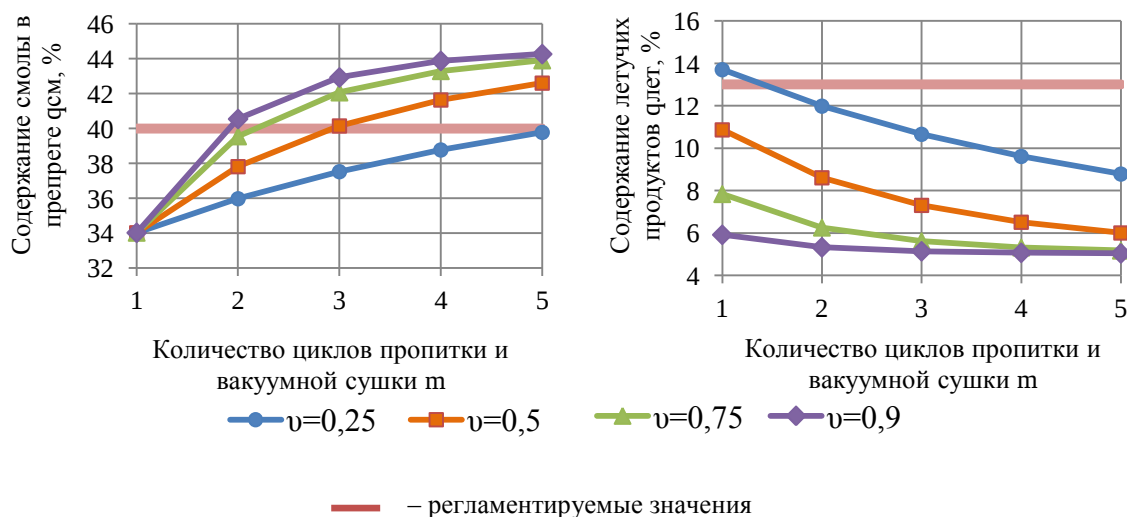


Рис. 5. Результаты моделирования многократной пропитки полотен из кремнезёмно-капроновой ткани

Из графиков следует, что при удалении вакуумной сушкой 50% и более спирта, при каждой вакуумной сушке, за три цикла (пропитка + вакуумная сушка) возможно

обеспечить в многослойных препрегах из кремнезёмной и кремнезёмно-капроновой тканей регламентируемых значений содержания ФФС и летучих продуктов.

4. Экспериментальная проверка модели

Для проверки возможности получения многослойных препрегов циклической вакуумной пропиткой и сушкой с содержанием полимера, прогнозируемым по математической модели, в МГУЛеса был разработан универсальный лабораторный стенд, позволявший производить вакуумную пропитку связующим различных типов прошивных полотен [18]. На этом стенде путём трёхкратной вакуумной пропитки бакелитовым лаком и сушки заготовок из кремнезёмного полотна ПВП-КТ-11-11 (11 сложений, толщина $5,2 \pm 0,8$ мм) и кремнезёмно-капронового полотна марки ПВП-КТК-12 (12 сложений, толщина $12 \pm 1,8$ мм) были изготовлены препреги, из которых брались пробы для определения содержания в них летучих продуктов и ФФС. Кроме того, были изготовлены препреги из кремнезёмно-капронового полотна ПВП-КТК-12 путём однократной пропитки (три заготовки).

Содержание летучих продуктов определялось сушкой проб при температуре $100...135^{\circ}\text{C}$ в течение $2...2,5$ часов, а содержание ФФС путём выжигания высушенных проб при температуре $600...700^{\circ}\text{C}$ в течение $3...5$ часов.

Результаты определения содержания в пробах ФФС и летучих продуктов представлены в таблице 2. Для обеспечения регламентируемых значений содержания летучих продуктов (в таблице указаны в скобках) препреги после изготовления могут досушиваться под вытяжным зонтом.

Таблица 2. Содержание ФФС и летучих продуктов в пробах

Марка пропитываемого полотна	Содержание компонентов, массовая доля, %			
	Однократная пропитка		3-ёх кратная пропитка	
	ФФС	летучих продуктов	ФФС	летучих продуктов
ПВП-КТ-11-11	-	-	40,48	7,55 (3...6)
ПВП-КТК-12	27,2; 30,8; 30,1	(7...13)	42	9,95

Полученные результаты показывают, что многократная пропитка заготовок бакелитовым лаком позволяет повысить содержание ФФС в препрегах и за 3 цикла (пропитка + сушка) обеспечить требуемое содержание полимера.

Заключение

Представлена математическая модель процесса многократной циклической вакуумной пропитки пористых материалов растворами полимеров, позволяющая количественно оценить после каждого цикла (пропитка + вакуумная сушка) содержание в пропитываемой заготовке полимера и летучих продуктов. Расчёты по модели показали,

что многократная циклическая вакуумная пропитка обеспечивает получение препрегов из многослойных вязально-прошивных полотен на основе кремнезёмной и кремнезёмно-капроновой тканей с более высоким содержанием полимера, чем при однократной пропитке. Модель использовалась при разработке инновационной вакуумной технологии изготовления многослойных препрегов с регламентируемыми свойствами. Модель может быть использована также при расчёте циклической вакуумной пропитки растворами полимеров и других пористых материалов, в которых требуется повышенное содержание полимера.

Список литературы

1. Антипов Е.А. Устройство для пропитки и сушки ткани: а. с. 579032 СССР. 1977. Бюл. № 11. 3 с.
2. Плотников И.В. Установка для пропитки, сушки и вулканизации ткани: а. с. 86595 СССР. 1949. 2 с.
3. Беленков Д.А. Способ пропитки пористых материалов и устройство для его осуществления: пат. 2011511 Российская Федерация. 1994. 6 с.
4. Постнов В.И. Способ получения препрега: пат. 2302431 Российская Федерация. 2007. Бюл. 19. 6 с.
5. Быков А.И. Способ изготовления препрега: пат. 2321606 Российская Федерация. 2008. Бюл. 10. 8 с.
6. Постнов В.И. Способ изготовления препрега : пат. 2447097 Российская Федерация. 2012. Бюл. 10. 6 с.
7. Тарасов А.В., Романенков В.А., Комков В.А. Технологические основы снижения длительности цикла и повышения безопасности изготовления тепловой защиты спускаемых космических аппаратов // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2014. № 8 (653). С. 35-43. DOI: [10.18698/0536-1044-2014-8-35-43](https://doi.org/10.18698/0536-1044-2014-8-35-43)
8. Котенко В.Д., Глебов И.В. Новая технология получения препрегов с высоким содержанием полимера // Итоги диссертационных исследований: матер. V Всероссийского конкурса молодых учёных. Т. 3. М.: РАН, 2013. С. 34-41.
9. Стрекалов А.Ф. Способ изготовления препрега: пат. 2484956 Российская Федерация. 2013. Бюл. 17. 7 с.
10. Глебов И.В., Синюков Н.В., Попова Е.С. Вакуумная технология изготовления препрега для производства тепловой защиты космических аппаратов // XX научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов (г. Королев, РКК «Энергия» им. С.П. Королёва, 10-14 ноября 2014 г.): тез. докл. 2014. С. 319-320.
11. Кордикова Е.И., Спиглазов А.В. Моделирование процесса пропитки тканых материалов линейно-вязкой жидкостью // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2008. Т. 1, № 4. С. 133-135.

12. Гончаров В.А., Сорокин К.В., Федотов М.Ю., Раскутин А.Е. Моделирование технологического процесса изготовления методом инфузии ПКМ на основе связующего ВСЭ-21 и ткани TENAX-E STYLE 450 // Труды ВИАМ. 2014. № 10. DOI: [10.18577/2307-6046-2014-0-10-4-4](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-10-4-4)
13. Гончаров В.А. Моделирование инфузионных технологий изготовления ПКМ на основе эпоксидных связующих и углеродных тканей Porsher // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 5. Режим доступа: <http://materialsnews.ru/ru/articles?year=2013&num=5> (дата обращения 01.10.2015).
14. ГОСТ 13863-89. Полотна вязально-прошивные дублированные технического назначения. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1989. 11 с.
15. Fries N. Capillary transport processes in porous materials – experiment and model: Dr. diss. Cuvillier Verlag Göttingen, 2010. 167 p.
16. ГОСТ 901-78. Лаки бакелитовые. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003. 15 с.
17. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.

A Mathematical Model of Repeated Impregnation of Porous Bodies with Solutions of Polymers

I.V. Glebov^{1,*}, V.D. Kotenko¹,
V.A. Romanenkov²

[*glebov@mgul.ac.ru](mailto:glebov@mgul.ac.ru)

¹Moscow State Forest University, Mytischki, Russia

²JSC "Experimental Engineering Plant" RSC "Energia" n.a. S.P. Korolev,
Korolev, Russia

Keywords: prepreg, a mathematical model of impregnation, impregnation of porous materials, multiple impregnation

The paper describes basic methods of impregnating porous bodies with solutions of polymers and their use to manufacture preregs. It also describes the existing methods of manufacturing multilayer preregs to produce aerospace coating of the spacecraft "Soyuz". It is shown that these preregs have to meet high requirements for the content of the polymer, as compared with other composite materials, about 35 - 40% of the mass. Methods used for their manufacturing are long-term and non-controllable. The assumption is made that using the vacuum impregnation technology of a woven material will allow to accelerate the manufacturing process of these preregs and improve their quality.

In reviewing the technical literature have been found works on modeling the processes of impregnation, but they are aimed only at studying the speed of the woven material impregnation by various fluids and determining the time of impregnation. There were no models found to define prepreg parameters during the process of multiple impregnations. The aim of this work is to develop the simple mathematical model, which enables us to predict the polymer content of volatile products in the prepreg after each cycle of multiple impregnation of woven material with a solution of the polymer.

To consider the vacuum impregnation method are used the preregs based on silica and silica-nylon stitch-bonding fabric and bakelite varnish LBS-4 containing 50 - 60% of phenol resin and the solvent with minor impurities of pure phenol and water, as an example. To describe the process of vacuum impregnation of the porous work-piece is developed a mathematical description of the process of filling the porous space of the material with a varnish. It is assumed that the varnish components fill the porous space of the material in the same proportion as they are contained in the varnish.

It is shown that a single impregnation cannot ensure the content of phenol resin in the prepreg over 32%, which does not meet requirements.

The paper presents a developed mathematical model of repeated impregnation of silica fabrics by bakelite varnish with intermediate drying of the workpiece. Equations determining the amount of the polymer and the volatile products after each impregnation-drying cycle are derived.

Results of calculations obtained by the mathematical model are given. The calculation results show that the multiple impregnations allow us to increase the polymer content in the prepreg and provide required parameters for a few cycles of impregnation. In the calculations were also considered various drying options with removal of different amounts of solvent. The calculations have shown that providing the specified parameters is possible if more than 50% of solvent contained in the prepreg after impregnation is removed.

The mathematical model is part of a patented vacuum manufacturing technology of prepreps and allows us to define the parameters of the prepreg according to the content of the polymer and the volatile products at each stage of the multiple impregnation process of the porous material.

References

1. Antipov E.A. *Ustroistvo dlya propitki i sushki tkani* [Device for impregnating and drying fabric]. Inventor's certificate USSR, no. 579032, 1977. (in Russian).
2. Plotnikov I.V. *Ustanovka dlya propitki, sushki i vulkanizatsii tkani* [Device for impregnating, drying and vulcanizing fabric]. Inventor's certificate USSR, no. 86595, 1949. (in Russian).
3. Belenkov D.A. *Sposob propitki poristyykh materialov i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya* [Method of impregnation of porous materials and device for its implementation]. Patent RF, no. 2011511, 1994. (in Russian).
4. Postnov V.I. *Sposob polucheniya preprega* [Method of producing prepreg]. Patent RF, no. 2302431. 2007. (in Russian).
5. Bykov A.I. *Sposob izgotovleniya preprega* [Method of manufacturing prepreg]. Patent RF, no. 2321606, 2008. (in Russian).
6. Postnov V.I. *Sposob izgotovleniya preprega* [Method of manufacturing prepreg]. Patent RF, no. 2447097, 2012. (in Russian).
7. Tarasov A.V., Romanenkov V.A., Komkov V.A. Technological principles of reducing the cycle time and improving the manufacturing safety of the thermal protection system for spacecraft reentry. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroenie = Proceedings of Higher Educational Institutions. Machine Building*, 2014, no. 8, pp. 35-43. DOI: [10.18698/0536-1044-2014-8-35-43](https://doi.org/10.18698/0536-1044-2014-8-35-43) (in Russian).
8. Kotenko V.D., Glebov I.V. New technology for producing prepreps with high polymer content. *Itogi dissertatsionnykh issledovaniy: mater. 5 Vserossiiskogo konkursa molodykh uchenykh. T. 3* [The results of the dissertation research: proc. of the 5th all-Russian contest of young scientists. Vol. 3]. Moscow, RAN Publ., 2013, pp. 34-41. (in Russian).

9. Strekalov A.F. *Sposob izgotovleniya preprega* [Method of manufacturing prepreg]. Patent RF, no. 2484956, 2013. (in Russian).
10. Glebov I.V., Sinyukov N.V., Popova E.S. Vacuum technology for manufacturing prepreg for production of thermal protection of spacecraft. *20 nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya molodykh uchenykh i spetsialistov: tez. dokl.* [Abstr. of the 20th scientific-technical conference of young scientists and specialists], Korolev city, S.P. Korolev Rocket and Space Corporation “Energia”, November 10-14, 2014, pp. 319-320. (in Russian).
11. Kordikova E.I., Spiglazov A.V. Modeling of impregnation of woven materials with linear-viscous liquid. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology*, 2008, vol. 1, no. 4, pp. 133-135. (in Russian).
12. Goncharov V.A., Sorokin K.V., Fedotov M.Yu., Raskutin A.E. Modeling of technological process of PCM on a base of VSE-21 resin and Tenax-E Style 450 fabric manufacture by infusion method. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*, 2014, no. 10. DOI: [10.18577/2307-6046-2014-0-10-4-4](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-10-4-4) (in Russian).
13. Goncharov V.A. Modeling of infusion technologies for manufacturing polymer composite materials based on epoxy resins and Porsher carbon fabrics. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika = Material science and technology news*, 2013, no. 5. Available at: <http://materialsnews.ru/ru/articles?year=2013&num=5> , accessed 01.10.2015. (in Russian).
14. GOST 13863-89. *Polotna vyazal'no-proshivnye dublirovannye tekhnicheskogo naznacheniya. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 13863-89. Laminated stitch-bonded sheets for technical use. Specifications]. Moscow, Standards Publishing House, 1989. 11 p. (in Russian).
15. Fries N. *Capillary transport processes in porous materials – experiment and model*. Dr. diss. Cuvillier Verlag Göttingen, 2010. 167 p.
16. GOST 901-78. *Laki bakelitovye. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 901-78. Bakelite lacquers. Specifications]. Moscow, Standards Publishing House, 2003. 15 p. (in Russian).
17. Lykov A.V. *Teoriya sushki* [Theory of drying]. Moscow, Energiya Publ., 1968. 472 p. (in Russian).