

УДК 677.029

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ В ПРЕПРЕГЕ

DISTRIBUTION OF PHENOLFORMALDEHYDE RESIN IN PREPREG

И.В. САПОЖНИКОВ, А.М. ИБРАГИМОВ, Н.В. СКУРАТОВ, Д.А. САМОЙЛЕНКО, Г.Г. СОКОВА

I.V. SAPOZHNIKOV, A.M. IBRAGIMOV, N.V. SKURATOV, D.A. SAMOYLENKO, G.G. SOKOVA

(Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Московский государственный строительный университет,
Костромской государственный университет)

(Moscow State Technical University named after N.E. Bauman,
Moscow State University of Civil Engineering (MGSU),
Kostroma State University)

E-mail: gosha@mgul.ac.ru; igasu_alex@mail.ru; skuratov@mgul.ac.ru;
samoilenko@mgul.ac.ru; sokoffg@mail.ru

Рассмотрены неразрушающие методы определения пространственного распределения фенолформальдегидной смолы по толщине препрега, полученного при пропитке многослойной пропитанной кремнеземной ткани бакелитовым лаком ЛБС-4. Методы основаны на поглощении рентгеновских лучей различной длины волны. Представлены расчеты пространственного распределения плотности и распределения фенолформальдегидной смолы по толщине препрега.

Non-destructive methods for determining the spatial distribution of phenol-formaldehyde resin over the thickness of the prepreg obtained by impregnating a multilayered sewn silica fabric with LBS-4 bakelite lacquer are considered. The methods are based on the absorption of X-rays of different wavelengths. Calculations of spatial distribution of the density and distribution of phenol-formaldehyde resin over prepreg thickness are presented.

Ключевые слова: препрег, пропитка, рентгеноскопия, кремнеземная ткань, фенолформальдегидная смола, бакелитовый лак.

Keywords: prepreg, impregnation, fluoroscopy, silica fabric, phenolformaldehyde resin, bakelite lacquer.

Существующая в настоящее время технология изготовления препрега, состоящего из многослойного тканевого кремнеземного полотна и фенолформальдегидной смо-

лы (ФФС), осуществляется методом погружения в ванну с бакелитовым лаком ЛБС-4. Процедура эта длительная и протекает иногда до шести недель, поскольку по техноло-

гическим условиям требуется заполнить вязким лаком все поры и пустоты между нитями и волокнами. Многократная вакуумная импрегнация с последующей вакуумной сушкой [5...7] позволяет завершить пропитку лаком кремнеземных полотен в течение суток с высоким конечным содержанием ФФС в препреге. Сомнение вызывает лишь равномерность пропитки полотна как по площади его поверхности, так и по толщине.

Оценку однородности пространственного распределения ФФС в препреге можно осуществить как прямыми, так и косвенными методами. К прямым относится весовой метод, когда из пропитанного лаком и высушенного полотна вырезают образцы, из которых затем согласно принятой методике выжигают полимер при температуре 500...550°C и взвешивают [1]. Для оценки распределения ФФС по толщине препрега образцы распускают на отдельные слои (6...12 слоев), состоящие из кремнеземной ткани. Весовой метод является разрушающим и при разделении высушенного образца по слоям ткани из-за хрупкости полимера часть ФФС теряется. В результате этого возникают погрешности, которые приходится исправлять дополнительным набором экспериментов и статистикой. К косвенным методам относятся методы, основанные, например, на поглощении электромагнитного излучения – рентгеноскопия.

Массовые коэффициенты поглощения рентгеновских лучей для всех веществ в широком диапазоне длин волн известны [2]. Используя закон аддитивности, можно рассчитать массовый коэффициент поглощения для любого сложного химического соединения, а затем, зная массовые доли этих соединений, рассчитать коэффициенты поглощения для их смесей. Аналогично можно решать и обратную задачу. Для конкретной длины волны рентгеновского излучения по известным коэффициентам поглощения отдельных химических соединений можно определить массовую долю этих соединений. Коллимационная система современных рентгеновских установок позволяет сформировать достаточно узкий луч с размерами 1×1 мм². Следова-

тельно, просвечивая образец в разных направлениях, можно определить массовые доли компонентов препрега в локальных точках.

Для этих целей могут быть успешно использованы имеющиеся во многих аналитических лабораториях дифрактометры общего назначения типа ДРОН. На рис. 1 представлена схема такого измерительного стенда, собранного на базе дифрактометра ДРОН-3, для определения пространственного распределения ФФС в препреге из кремнеземного полотна.

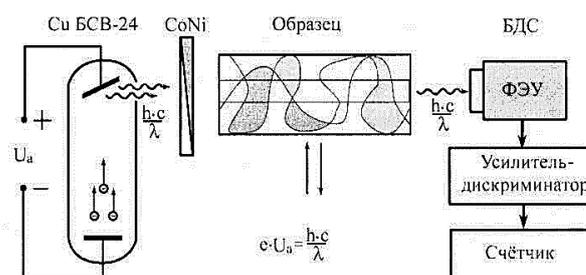


Рис. 1

Источником излучения служила рентгеновская трубка БСВ-24 с медным анодом, а система регистрации излучения состояла из сцинтилляционного детектора на основе кристалла NaJ, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-86, усилителя-дискриминатора и счетчика импульсов. Детектор преобразует рентгеновские кванты в электрические импульсы таким образом, что из квантов с большей энергией, а значит и с меньшей длиной волны, получаются импульсы большей амплитуды. Это позволяет распределять рентгеновское излучение по длине волны и проводить спектральный анализ поглощенного излучения. Согласованный Co-Ni-фильтр выделяет из общего спектра рентгеновской трубки медное характеристическое излучение CuK_{α} с длиной волны $\lambda=0,154$ нм. Ширину окна усилителя-дискриминатора ΔN в отличие от Co-Ni-фильтра можно настраивать на любое положение спектра рентгеновской трубки, выделяя только те кванты излучения, которые соответствуют требуемой длине волны. На рис. 2 представлен спектр интенсивности рентгеновского излучения медной трубки БСВ-24.

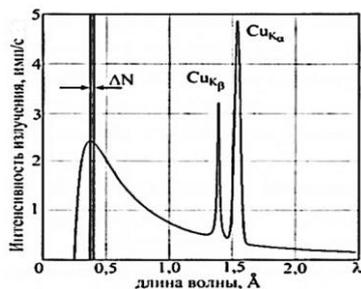


Рис. 2

Образец помещается между системой коллимации рентгеновского излучения, стоящего сразу после трубки, и детектором в устройство, обеспечивающее горизонтальное перемещение перпендикулярно лучу.

При прохождении сквозь образец поглощение рентгеновского излучения подчиняется закону Бугера-Ламберта [3]:

$$I_{\lambda}(x) = I_{0\lambda} \exp(-\mu_{\lambda} x), \quad (1)$$

где $I_{\lambda}(x)$ – интенсивность прошедшего через образец излучения, имп/с; $I_{0\lambda}$ – интенсивность падающего на образец излучения, имп/с; μ_{λ} – линейный коэффициент поглощения, см^{-1} :

Поскольку линейный коэффициент поглощения зависит от плотности вещества,

$$\begin{cases} g_k(x) \frac{\mu_{\lambda}^k}{\rho_k} + g_f(x) \frac{\mu_{\lambda}^f}{\rho_f} + g_s(x) \frac{\mu_{\lambda}^s}{\rho_s} = \frac{1}{\rho x} \ln \left(\frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}(x)} \right), \\ g_k(x) + g_f(x) + g_s(x) = 1, \quad \lambda = \lambda_1, \lambda_2, \end{cases} \quad (3)$$

где g_k, g_s, g_f – массовые доли кремнеземной ткани, растворителя (этиловый спирт) и фенолформальдегидной смолы, 1; ρ_k, ρ_s, ρ_f – плотности кремнеземной ткани, растворителя (этиловый спирт) и фенолформальдегидной смолы, г/см^3 ; ρ – плотность образца, г/см^3 .

Первая длина волны рентгеновского излучения для трубки с медным анодом, естественно, выбирается CuK_{α} $\lambda_1 = 0,154$ нм, поскольку для нее имеется согласованный Co-Ni фильтр. Для оптимального соотношения энергии характеристического и тормозного излучения рекомендуется выбирать напряжение на трубке в 3...5 раз больше напряжения возбуждения характеристического излучения. Для медного анода это напряже-

ние составляет 8,86 кВ. Тогда напряжение на трубке должно быть соответственно ~ 45 кВ. Максимум спектральной интенсивности тормозного излучения приходится на $\lambda = 2\lambda_{\text{min}} = 0,0551$ нм. Эта длина волны и была выбрана для измерений.

Для определения массовых коэффициентов поглощения кремнеземной ткани, бакелитового лака ЛБС-4 в исходном и высушенном состоянии, воды и этилового спирта были проведены предварительные исследования для выбранных двух длин волн. Летучие компоненты удалялись из лака при сушке медленно, не допуская процесса кипения и образования пузырьков. Для этого лак сначала сушили естественной конвек-

то в расчетах используют массовый коэффициент поглощения. Для смеси веществ массовый коэффициент ослабления при известных массовых коэффициентах ослабления компонентов и их соответствующей массовой доле определяется по формуле:

$$\mu_{\lambda}^m = \frac{\mu_{\lambda}}{\rho} = \sum_{i=1}^n g_i \frac{\mu_i}{\rho_i} = \frac{1}{\rho x} \ln \left(\frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}(x)} \right), \quad (2)$$

где ρ и ρ_i – плотности смеси и компонентов соответственно, кг/м^3 ; g_i – массовые доли компонентов, 1.

Пропитанное лаком ЛБС-4 многослойное кремнеземное полотно можно условно разбить на три компоненты: кремнеземная ткань, фенолформальдегидная смола и растворитель (этиловый спирт). Для оценки их пространственного распределения нужно знать массовые коэффициенты поглощения для двух длин волн рентгеновского излучения. Тогда, смещая узкий рентгеновский луч по координате Ox , регистрируя одновременно интенсивность падающего и проходящего излучения, из решения системы уравнений можно определить локальные значения массовой доли для каждого компонента:

цией при температуре 50°C в течение двух суток, затем два часа при температуре 100°C. Результаты этих исследований пред-

ставлены в табл. 1 (массовые коэффициенты поглощения рентгеновских лучей).

Т а б л и ц а 1

Длина волны, нм	Массовый коэффициент поглощения для веществ. см ² /г				
	вода	спирт	ткань КТК	ЛБС-4	ФФС
0,154	9,9	6,13	35,3	5,52	5,02
0,0551	0,61	0,46	1,68	0,42	0,4

Экспериментальная оценка пространственного распределения ФФС осуществлялась на образцах, вырезанных из препрега, полученного методом вакуумной импрегнации бакелитовым лаком ЛБС-4 многослойного полотна [5], сшитого из 12 слоев кремнеземной ткани. Заготовки полотна с размерами 500×500×10 мм³ помещались в экспериментальный стенд [5], где в соответствии с технологией [6] осуществлялась пропитка и сушка заготовки. Первая заготовка подвергалась пропитке-сушке один цикл, вторая – три цикла. Для оценки однородности распределения ФФС в препреге из каждой заготовки вырезалось по 9 образцов с размерами 20×20×10 мм³: четыре по углам и пять в центре. По четырем угловым и четырем центральным образцам весовым способом оценивалась однородность распределения ФФС по поверхности заготовки. Для заготовки с одним циклом пропитки-сушки среднее значение массовой доли ФФС составляло 31,5%, а для заготовки с тремя циклами – 36,8%.

Для оценки послойного распределения ФФС по толщине препрега последний – девятый образец каждой заготовки помещался в координатное устройство так, чтобы сформированный коллимационной системой рентгеновский луч проходил расстояние 20 мм. Ширина луча составляла 0,05 мм, высота 4 мм. Перемещение образца перпендикулярно лучу осуществлялось микрометрическим винтом с шагом фиксации 0,25 мм. После проведения рентгеновских исследований образцы разрушались на 5 слоев (но 2 слоя ткани) и определялись массовые концентрации ФФС весовым способом. На рис. 3 представлены сравнительные результаты исследований послойного содержания ФФС в двух образцах препрега рентгеновским и весовым методом.

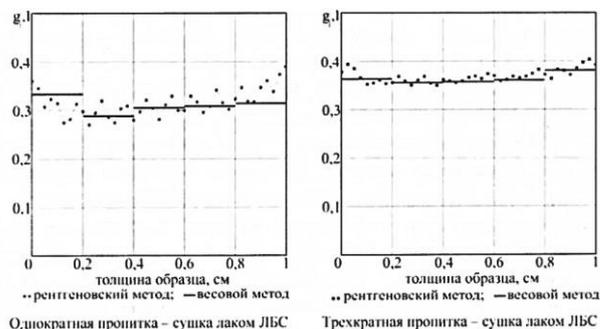


Рис. 3

Для обоих образцов наблюдается увеличение содержания ФФС ближе к их поверхностям, а для образца с однократной пропиткой просматривается периодическая закономерность распределения. Эта периодичность вызвана проявлением слоистой тканевой структуры препрега. Образец с большим средним значением содержания смолы оказался более плотным, и в нем подобной картины не наблюдалось.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований показали достаточно высокую информативность методов, основанных на поглощении рентгеновского излучения. Поскольку статистическая точность рентгеновского эксперимента определяется количеством набранных счетчиком импульсов, то оценка массовой концентрации компонентов в композите для стационарных объектов исследования может быть достаточно высокой. Количество компонентов в составе композита определяется точностью оценки энергетического спектра поглощенного рентгеновского излучения. Метод может быть успешно использован и для медленно протекающих нестационарных процессов (сушка, пропитка) в тканях, войлоках и матах [4].

1. ГОСТ 901–78. Лаки бакелитовые. Технические условия.
2. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982.
3. Рентгенотехника: Справочник. – В 2-х кн. / Под ред. В.В. Ключева. – М.: Машиностроение, 1980.
4. Сапожников И.В., Алексеева И.А., Мамонтов М.П., Матвеева К.А., Самойленко Д.А., Скуратов Н.В. Определение коэффициентов влагопроводности при низкотемпературной сушке древесины // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2016, №4. Т.20. С. 34...39.
5. Сапожников И.В., Абразумов В.В., Котенко В.Д. и др. Технология получения препрега с высоким содержанием полимера // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2013, № 1 (93). С. 77...81.
6. Пат. №2484956 РФ. МПК В29В. Способ изготовления препрега. 03.2012. Оpub. 20.06.2013. Бюл. №17.
7. Сапожников И.В., Гнедина Л.Ю., Скуратов Н.В., Самойленко Д.А. Технология пропитки препрега с высоким содержанием полимера // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2017, №3. С. 164...169.

1. GOST 901–78. Laki bakelitovye. Tekhnicheskie usloviya.
2. Blokhin M.A., Shveytser I.G. Rentgenospektral'nyy spravochnik. – M.: Nauka, 1982.
3. Rentgenotekhnika: Spravochnik. – V 2-kh kn. / Pod red. V.V. Klyueva. – M.: Mashinostroenie, 1980.
4. Sapozhnikov I.V., Alekseeva I.A., Mamontov M.P., Matveeva K.A., Samoylenko D.A., Skuratov N.V. Opredelenie koeffitsientov vlagoprovodnosti pri nizkotemperaturnoy sushke drevesiny // Vestnik MGUL – Lesnoy vestnik. – 2016, №4. T.20. S. 34...39.
5. Sapozhnikov I.V., Abrazumov V.V., Kotenko V.D. i dr. Tekhnologiya polucheniya preprega s vysokim sodержaniem polimera // Vestnik MGUL – Lesnoy vestnik. – 2013, № 1 (93). S. 77...81.
6. Pat. №2484956 RF. MPK V29V. Sposob izgotovleniya preprega. 03.2012. Opub. 20.06.2013. Byul. №17.
7. Sapozhnikov I.V., Gnedina L.Yu., Skuratov N.V., Samoylenko D.A. Tekhnologiya propitki preprega s vysokim sodержaniem polimera // Izv. vu-zov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. – 2017, №3. S.164...169.

Рекомендована кафедрой технологии и проектирования тканей и трикотажа. Поступила 09.04.18.