

# 蜂窝浸胶—烘干—固化质量模型研究

## Study on Mass Model of Honeycomb's Dipping-Drying-Curing

中航复合材料有限责任公司 杨进军 刘文品 马建忠

**[摘要]** 通过试验测试研究了酚醛树脂溶液密度与固含量的关系,采用热失重分析法研究了固含量与烘干及固化后酚醛树脂质量的关系,建立了酚醛树脂溶液密度与固含量的关系式,提出了酚醛树脂烘干及固化质量模型。经试验验证,模型具有较好的重复性,计算值与实测值偏差在 $\pm 2\text{kg}$ 以内,相应的蜂窝块密度偏差可控制在 $\pm 4.2\%$ 以内。

**关键词:** 浸胶 烘干 固化 固含量

**[ABSTRACT]** The relationship between density and the solid content of phenolic resin is studied. The relationships between the solid content and resin mass after drying and curing are studied by thermal gravimetric analysis (TGA). A theoretical formulas between density and the solid content of phenolic resin is established, the drying mass model and curing mass model are proposed. Experimental verification shows that the models are well repeatable. It states that the deviation between the output of the mass model and real value is within  $\pm 2\text{kg}$ , accordingly the deviation of honeycomb density can be controlled within  $\pm 4.2\%$ .

**Keywords:** Dipping Drying Curing Solid content

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.07.091

芳纶纸蜂窝具有比容重小、比强度高、比刚度高、抗冲击性能好、有突出的耐腐蚀性和自熄性、优良的耐环境性和绝缘性以及良好的高温稳定性和透电磁波性能等特性,广泛应用于航空、航天、高速列车等领域<sup>[1-3]</sup>。芳纶纸蜂窝制造流程包括:涂胶、热压、切边、拉伸、定型、浸胶、烘干、固化及片切,其中浸胶是制备蜂窝的关键工序之一<sup>[4]</sup>。浸胶过程是将蜂窝多次浸渍在用酒精做溶剂的酚醛树脂溶液中,经烘干/固化后达到不同容重蜂窝芯材上胶量的要求。每一次浸胶后都需要进行烘干处理,尽可能除去树脂中挥发份及缩聚反应排出的小分子,以控制蜂窝芯下一次浸渍树脂时对上一次浸渍树脂的溶解,并减少树脂中的气孔。

目前,尚未见到有关浸胶、烘干及固化3道工序中酚醛树脂质量关系的报道,本文对浸胶、烘干及固化工

序中酚醛树脂的质量进行研究分析,提出了烘干/固化质量模型。

## 1 试验

本试验首先针对不同密度树脂溶液进行了固含量 $R_{c0}$ 测试,确定密度与固含量 $R_{c0}$ 的关系;然后测试蜂窝浸胶后在 $130^\circ\text{C}$ 烘干后的固含量 $R_{c1}$ ,确定 $R_{c1}$ 与 $R_{c0}$ 的关系;测试蜂窝在 $185^\circ\text{C}$ 固化后的固含量 $R_{c2}$ ,确定 $R_{c2}$ 与 $R_{c0}$ 的关系。

### 1.1 原材料

酚醛树脂:高温固化型,批号为409013C,南通住友有限公司;芳纶纸:型号为YT822A,烟台氨纶集团股份有限公司;酒精:工业酒精,北京庆凯华丰科技发展有限公司。

### 1.2 测试仪器及设备

热失重分析(TGA)测试:型号为TG/DSC1, METTLER TOLEDO公司;烘干固化测试:型号为X002, FRANCE ETUVES公司;重量测试:型号为XK3190-A27E,上海耀华称重系统有限公司;密度测试:量程为0.8~0.9、0.9~1.0、1.0~1.1、1.1~1.2等,河间市黎民居玻璃仪表厂;固含量测试:型号为H888, FRANCE ETUVES公司。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模型的建立

#### 2.1.1 固含量 $R_{c0}$ —树脂溶液密度模型

树脂固含量测试方法(依据供应商企业标准):在敷有铝箔的铝皿中称量约 $1.5\text{g}$ (记为 $M_0$ )的试料,常温放置 $30\text{min}$ ,再放入保持 $(135 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中加热干燥 $1\text{h}$ ,后放入干燥器中大约 $30\text{min}$ 冷却至室温,称量剩下的残渣质量( $M_1$ ),根据下式计算固含量 $R_{c0}$ 。

$$R_{c0} = M_1/M_0 \times 100\%$$

配制不同密度的酚醛树脂溶液,按照上述方法测试树脂溶液的固含量,结果如表1所示,线性拟合结果如图1所示。

经过线性拟合,得出关系式如下:

$$R_{c0} = (1.897\rho - 1.499) \times 100\% \quad (1)$$

#### 2.1.2 热失重分析

表1 不同密度酚醛树脂溶液的固含量

序号	密度 $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	固体含量 $Re_0 / \%$
1	1.158	69.76
2	1.086	55.88
3	1.026	44.95
4	0.962	32.54
5	0.922	24.83
6	0.854	12.1

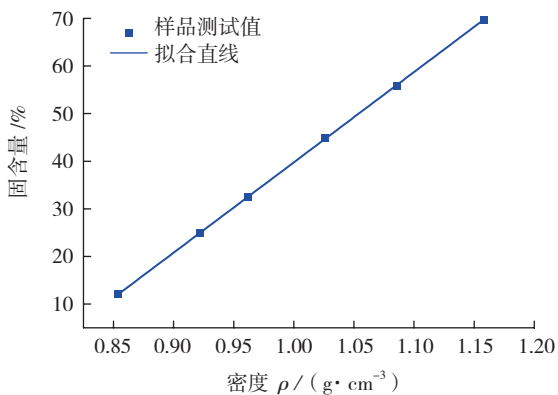


图1 酚醛树脂溶液的固含量与密度的关系

Fig.1 Relationship between solid content and density of phenolic resin

为了确定烘干后固含量  $Re_1$  及固化后固含量  $Re_2$  及其与  $Re_0$  的关系,首先测试了3个样品的固含量  $Re_0$ 。3个样品的热失重实验在氮气气氛下,按照升温速率  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的工艺参数进行,得到热失重曲线和失重率(见图2和表2),以及不同阶段固含量  $Re_1$ 、 $Re_2$  (见表3和表4)。

由图2可知,测试样品在  $25\sim 185^\circ\text{C}$  之间主要分为3个失重阶段,在  $25\sim 70^\circ\text{C}$  之间,测试样品失重的原因主要是酚醛树脂内酒精的挥发;在  $70\sim 130^\circ\text{C}$  之间,失重的主要原因是酚醛树脂内水分、游离的甲醛及苯酚的挥发,以及分子链的增长,酚核上的羟甲基与其他酚核上的邻位或对位的活泼氢反应,失去一分子水,生成次甲基键;在  $130\sim 185^\circ\text{C}$  之间,测试样品失重的主要原因是酚醛树脂的固化交联反应,形成三维网络体系<sup>[5-6]</sup>。

由表2可以看出,3个样品的测试温度从  $25\sim 130^\circ\text{C}$ ,3个样品的失重量分别为13.9%、20%、28.2%,由于酚醛树脂中的酒精、水及游离醛、酚的含量不同,故3个样品在  $130^\circ\text{C}$  内的失重量相差明显。3个测试树脂样品在  $130\sim 185^\circ\text{C}$ ,三者的失重量变化分别为2.5%、2.6%和2.7%,3个样品的失重量差别小,这是由于当温度大于  $130^\circ\text{C}$  时,主要是酚醛树脂自身化学反应所产生的小分子而造成的失重。

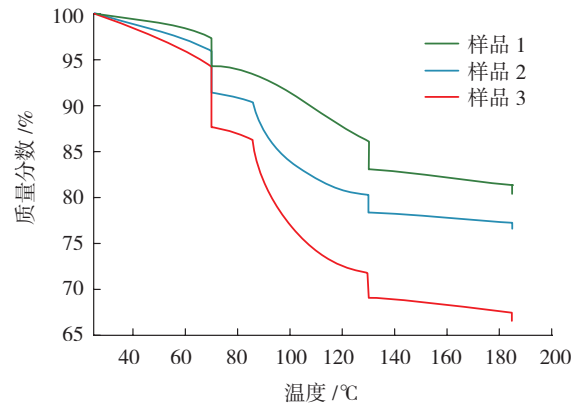


图2 酚醛树脂的TG曲线

Fig.2 TG curves of phenolic resin

表2 酚醛树脂不同温度阶段的失重数据

序号	温度阶段	失重量 / %		
		样品 1	样品 2	样品 3
1	RT~70°C 70°C保温 30min	5.8	4.1	2.6
		6.5	4.6	3.1
2	70~130°C 130°C保温 30min	15.9	11.3	8.2
		2.7	2.6	3
3	130~185°C 185°C保温 40min	1.6	1.8	1.7
		0.9	0.8	1.0

### 2.1.3 烘干 ( $130^\circ\text{C}$ ) 质量模型的建立

由表3可知酚醛树脂经过  $130^\circ\text{C}$  烘干后的固含量  $Re_1$  与  $Re_0$  的关系为:  $Re_1=1.02 \times Re_0$ 。

表3  $130^\circ\text{C}$  烘干后3个样品的固含量  $Re_1$

样品号	$Re_0 / \%$	$Re_1 / \%$	$Re_1 / Re_0$
1	81.4	83	1.02
2	77.2	78.5	1.02
3	67.5	69.8	1.03

又  $130^\circ\text{C}$  烘干后的固含量  $Re_1=M_{Re1}/(M_1-M_0)$ ,式中  $M_{Re1}$  为  $130^\circ\text{C}$  烘干后的树脂质量,  $M_0$  为浸胶前蜂窝质量,  $M_1$  为浸胶后蜂窝质量。从而得出  $130^\circ\text{C}$  烘干后的树脂质量  $M_{Re1}=1.02 \times (M_1-M_0) \times Re_0$ ,结合固含量-密度模型关系式(1),得出烘干质量模型:

$$M_{Re1}=1.02 \times (M_1-M_0) \times (1.897\rho - 1.499) \times 100\% \quad (2)$$

### 2.1.4 固化 ( $185^\circ\text{C}$ ) 质量模型的建立

由表4可知酚醛树脂经过  $185^\circ\text{C}$  固化后的固含量  $Re_2$  与  $Re_0$  的关系为:  $Re_2=0.98 \times Re_0$ 。

又  $185^\circ\text{C}$  固化后的固含量  $Re_2=M_{Re2}/(M_1-M_0)$ ,式中

$M_{Rc2}$  为 185℃ 固化后树脂质量,  $M_0$  为浸胶前蜂窝质量,  $M_1$  为浸胶后蜂窝质量。因此得出 185℃ 固化后的树脂质量  $M_{Rc2}=0.98 \times (M_1-M_0) \times Rc_0$ , 结合固含量 - 密度模型关系式(1), 得出固化质量模型:

$$M_{Rc2}=0.98 \times (M_1-M_0) \times (1.897\rho - 1.499) \times 100\% \quad (3)$$

表4 185℃烘干后3个样品的固含量 $Rc_1$ 

样品号	$Rc_0/\%$	$Rc_1/\%$	$Rc_1/Rc_0$
1	81.4	80.5	0.98
2	77.2	75.9	0.98
3	67.5	67.1	0.99

## 2.2 计算模型的验证

### 2.2.1 固含量 $Rc_0$ -溶液密度模型验证

配制不同密度的酚醛树脂溶液, 测试溶液的固含量, 并且按照固含量 - 密度模型关系式(1)计算不同密度溶液的固含量, 结果如表4所示。

从表5可以看出, 实测固含量和计算固含量的偏差在  $\pm 2\%$ , 结果表明: 固含量与密度的关系式  $Rc_0=(1.897\rho - 1.499) \times 100\%$  具有良好的线性关系, 在浸胶工艺中, 可作为溶液固含量的理论计算式。

表5 不同密度酚醛树脂溶液固含量的计算值与实测值

样品	溶液密度 / ( $g \cdot cm^{-3}$ )	实测固含量 / %	计算固含量 / %	固含量偏差 / %
1	0.992	36.55	38.28	1.73
2	0.993	40.20	38.47	-1.73
3	0.994	39.76	38.66	-1.10
4	0.995	39.2	38.85	-0.35
5	0.996	38.00	39.04	1.04
6	0.997	38.37	39.23	0.86

### 2.2.2 烘干质量模型及固化质量模型验证

配制不同密度的酚醛树脂溶液, 进行大尺寸 (2620mm  $\times$  1350mm  $\times$  914mm) 蜂窝块浸胶—烘干—固化实验。浸胶后的蜂窝块在 130℃ 烘干 30min 及 185℃ 保温 40min 进行固化, 记录蜂窝块浸胶后的质量、烘干后的质量及固化后的质量。

按照式(1)、(2)、(3)计算烘干后树脂质量  $M_{Rc1}$  和固化后树脂质量  $M_{Rc2}$ , 实验结果如表6、表7、图3及图4所示。

从表6、表7、图3及图4可以看出, 计算值与实测值偏差在  $\pm 2kg$ , 相应的蜂窝块密度偏差可控制在  $\pm 4.2\%$ , 满足蜂窝块密度偏差在  $\pm 10\%$  以内的要求。

表6 烘干后树脂质量 $M_{Rc1}$ 的计算值与实测值

样品号	溶液密度 / ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$M_0/kg$	$M_1/kg$	$M_{Rc1}$ 实测值 / kg	$M_{Rc1}$ 计算值 / kg	$M_{Rc1}$ 偏差 / kg
1	0.992	76.8	143	24.4	25.8	1.4
2	0.993	80.1	156	31.0	29.8	-1.2
3	0.994	78.6	157	32.2	30.9	-1.3
4	0.995	79.8	162	31.4	32.6	1.2
5	0.996	78.2	164	33.4	34.2	0.8
6	0.997	80.7	170	36.5	35.7	-0.8

表7 固化后树脂质量 $M_{Rc2}$ 的计算值与实测值

样品号	溶液密度 / ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$M_0/kg$	$M_1/kg$	$M_{Rc2}$ 实测值 / kg	$M_{Rc2}$ 计算值 / kg	$M_{Rc2}$ 偏差 / kg
1	0.992	76.8	143	23.7	24.8	1.1
2	0.993	80.1	156	29.5	28.6	-0.9
3	0.994	78.6	157	31.4	29.7	-1.7
4	0.995	79.8	162	29.6	31.3	1.7
5	0.996	78.2	164	31.5	32.8	1.3
6	0.997	80.7	170	34.6	34.3	-0.3

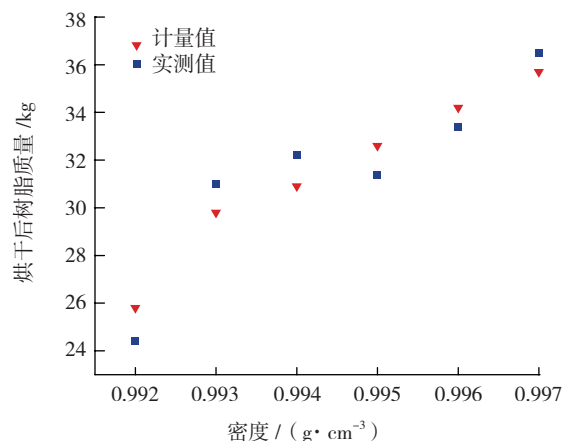


图3 烘干后树脂质量的计算值与实测值对比

Fig.3 Comparison of calculated and measured resin mass after drying

## 3 结论

本文建立了酚醛树脂溶液固含量与密度的关系式:  $Rc_0=(1.897\rho - 1.499) \times 100\%$ , 结合酚醛树脂的热失重过程研究, 首次提出了酚醛树脂烘干及固化质量模型:  $M_{Rc1}=1.02 \times (M_1-M_0) \times (1.897\rho - 1.499) \times 100\%$  和  $M_{Rc2}=0.98 \times (M_1-M_0) \times (1.897\rho - 1.499) \times 100\%$ 。经实验验证, 该模型具有较好的重复性, 适用于大尺寸蜂窝浸胶工艺研究及生产。

(下转第 98 页)

夹层结构示意图。

### 2.2.4 液体成型工艺

除上述传统工艺外, Euro-Composites 公司开发了蜂窝液体成型工艺( EC-HLM )首次在 RI ( Resin Infusion ) 工艺中使用蜂窝,其主要特点就是在蜂窝与面板预成型体之间放置一层阻挡层,防止低粘度的注射树脂流入蜂窝孔格。成型过程中先将阻挡层与蜂窝芯预固化粘合在一起,再进行树脂灌注,如图 7 所示<sup>[8]</sup>。与采用传统的预浸料 / 热压罐技术制造的部件相比,此工艺降低了材料成本(干织物和纯树脂代替预浸料),减轻了 10%~15% 的质量(胶膜减少),降低了工艺成本(不采用热压罐工艺),减少时间 30%,并且提高了水密性,降低了面板的孔隙率

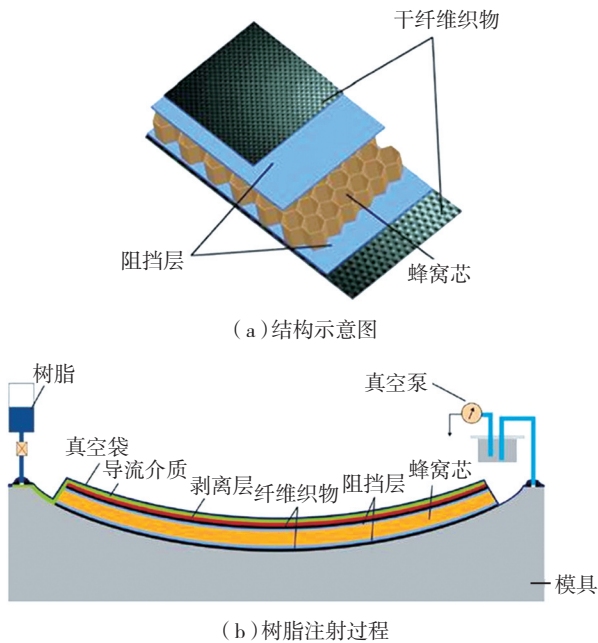


图7 蜂窝液体成型工艺  
Fig.7 Honeycomb liquid molding

(蜂窝孔格密封)。该技术已经在 A380 上得到应用。

### 3 结束语

目前,我国航空复合材料,尤其是蜂窝夹层结构在设计上仍较多地采用传统的方法与经验,可供选择的材料体系较少,制造工艺方面也显得落后。未来的航空用蜂窝夹层结构技术依然需要在设计、材料、制造工艺及成本与维修等方面开展全面而深入的研究。

#### 参考文献

[1] Hexcel Corporation.HexWeb™ Honeycomb Attributes and Properties[EB/OL]. 2003[2013-03-20].http://www.hexcelcomposites.com/Markets/Products/Honeycomb/Hexweb\_attr/hw\_p04.htm.  
[2] 胡培.复合材料夹层结构泡沫芯材的性能特点和应用[EB/OL]. 2010[2013-3-20].http://www.frponline.com.cn/expert/news/detail\_177.

html.

[3] 郝巍,李勇,罗玉清.中、高密度 Nomex 蜂窝力学性能研究.航空材料学报,2002,22(2):41-45.  
[4] 罗云烽,彭公秋,曹正华,等.航空用热压罐外固化预浸料复合材料的应用.航空制造技术,2012(18):26-31.  
[5] Gandy H T N. Adhesiveless honeycomb sandwich structure with carbon graphite prepreg for primary structural application: a comparative study to the use of adhesive film[D]. Kansas:Wichita state university, 2012.  
[6] Centea J K T, Hubert P. Out-of-Autoclave Honeycomb Structures: The Behaviour of Entrapped Air During Cure. SAMPE Symposium, Seattle, WA, 2010.  
[7] Louis B. Out-of-Autoclave Prepreg Introduction[EB/OL]. [2013-3-20]. http://www.structures.ethz.ch/education/master/advanced/FS2012/1-ACP\_Lecture\_31.05.2012-00A\_Prepreg\_Introduction.pdf.  
[8] Dipl-Ing.EC-HLM Honeycomb liquid molding[EB/OL]. [2013-3-20]. http://www.homebuiltairplanes.com/forums/attachments/composites/11312d1299794855-honeycomb-wingskin-infusion-watertighthoneycomb.pdf.

(责编 玲犀)

(上接第 93 页)

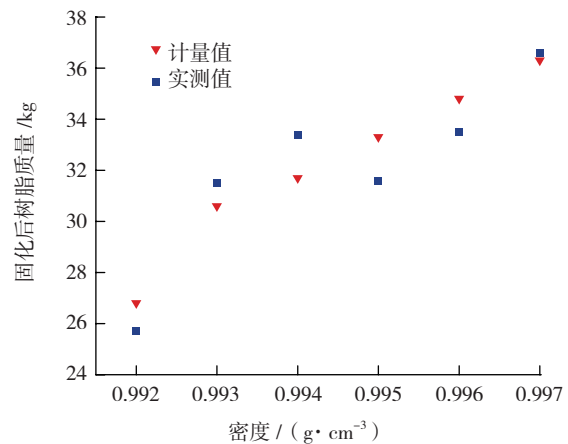


图4 固化后树脂质量的计算值与实测值对比  
Fig.4 Comparison of calculated and measured resin mass after curing

#### 参考文献

[1] 台雪琰.蜂窝材料的工程应用及发展.工程与建设,2014,26(4):518-520.  
[2] 黄钧铭.蜂窝结构材料用国产芳纶纸性能分析.高科技纤维与应用,2008,33(6):34-38.  
[3] 华幼卿.用 DSC 和 TG 方法研究铝酚醛的固化反应及动力学.现代科学仪器,1998(5):33-36.  
[4] 蒋海云.酚醛树脂高温结构、性能演变特性及耐热改性研究[D].南京:东南大学,2010.  
[5] 李勇.浸胶工艺对 NOMEX 蜂窝性能的影响.材料工程,1994,(12):30-32.  
[6] 马春花.国产芳纶纸蜂窝性能的研究.高科技纤维与应用,2013,38(6):20-24.

(责编 亿霖)