

Снижение вязкости формальдегидного связующего ЛБС-4 на базе его ультразвукового модифицирования углеродными нанотрубками

© В.А. Тарасов, А.Н. Королев, А.А. Илюхина,
А.А. Карягин, А.А. Кудрявцев

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Одним из способов сокращения длительности пропитки теплозащитных покрытий спускаемых аппаратов является снижение вязкости пропитываемого вещества за счет диспергирования в нем углеродных нанотрубок под ультразвуковым воздействием. Рассмотрены результаты исследования поведения наносuspension с концентрацией углеродных нанотрубок на уровне 0,02 % от массы бакелитового лака ЛБС-4 при варьировании времени ультразвуковой обработки и времени релаксации. В соответствии с данными экспериментов разработана математическая модель поведения связующего. Экспериментально и аналитически показано, что ультразвуковое наномодифицирование формальдегидного связующего ЛБС-4 углеродными нанотрубками не оказывает существенного влияния на вязкость вещества.

Ключевые слова: наномодифицирование, бакелитовый лак ЛБС-4, формальдегидное связующее, вязкость, ультразвуковая обработка, концентрация, углеродные нанотрубки

В настоящее время пропитка теплозащитных покрытий спускаемых космических аппаратов занимает много времени, что замедляет и удорожает процесс их производства. Один из способов сокращения длительности пропитки — снижение вязкости пропитываемого вещества. Ультразвуковая обработка (УЗО) позволяет достичь кратковременного снижения вязкости формальдегидного связующего ЛБС-4 за счет нагрева последнего, что может ускорить процесс пропитки [1]. Однако вязкость вещества снижается лишь на небольшое время. В работах [2–7] показано, что при ультразвуковом диспергировании углеродных нанотрубок (УНТ) в полиэфирное связующее вязкость последнего также снижается.

Цель настоящей работы — проверка влияния наномодифицирования на вязкость формальдегидного связующего и сравнение его с влиянием ультразвукового воздействия.

Для экспериментального изучения зависимости вязкости лака ЛБС-4 от длительности ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок и времени последующей релаксации свойств связующего была применена методика, подробно изложенная в работе [1]. Процентное содержание углеродных нанотрубок было выбрано равным 0,02 %, что соответствует условиям исследования для поли-

эфирной смолы, проведенного в работе [2]. Результаты исследования представлены в таблице.

Вязкость и температура как функция времени УЗО и последующей релаксации

t УЗО, мин	$t_j^p = 0$ мин		$t_j^p = 46,8$ мин (45)	
	η , с	T , °С	η , с	T , °С
С углеродными нанотрубками ($j = 1$)				
0	76	26		
10	32,52	40	76	29
10	29,87	47	80	29
15	24,87	57	85	32
15	29,87	47	80	29
Без углеродных нанотрубок $j = 2$				
10	31,82	44	84	28
15	31,25	45	89	28

В соответствии с этим второй и третий столбец содержат значения вязкости и температуры, полученные сразу после УЗО ($t_j^p = 0$). Индексы $j = 1, 2$ обозначают первую и вторую серии экспериментов.

Непосредственная оценка влияния нанотрубок на вязкость связующего затруднительна из-за того, что на нее оказывают влияние сразу несколько факторов: температура; концентрация летучих компонент связующего (в первую очередь спирта), наличие нанотрубок. В связи с этим была предпринята попытка создать модель многофакторного влияния на вязкость лака ЛБС-4. Обработка эмпирических данных [1] совместно с данными таблицы, приведенной выше, позволила установить, что аппроксимация связи между вязкостью и температурой зависимостью $\eta = (1/A_i T)$ (где η — вязкость; T — температура связующего; A_i — эмпирический коэффициент, соответствующий i -й серии экспериментов, равный 0,001089 при $i = 1$ и 0,000702 при $i = 2$) дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис. 1).

Причиной повышения вязкости при длительном хранении прием испарение летучих компонентов из лака и свяжем вязкость с концентрацией летучих компонентов соотношением

$$\frac{1}{\eta} = A_1 B T \frac{k}{k_0}, \tag{1}$$

где A_1 — значение коэффициента A_i для момента приготовления лака; B — эмпирический коэффициент; k — концентрация в произ-

вольный момент времени; k_0 — концентрация в момент приготовления лака; $A_2 = A_1(k_2/k_0)$; k_2 — концентрация в произвольный момент времени хранения лака.

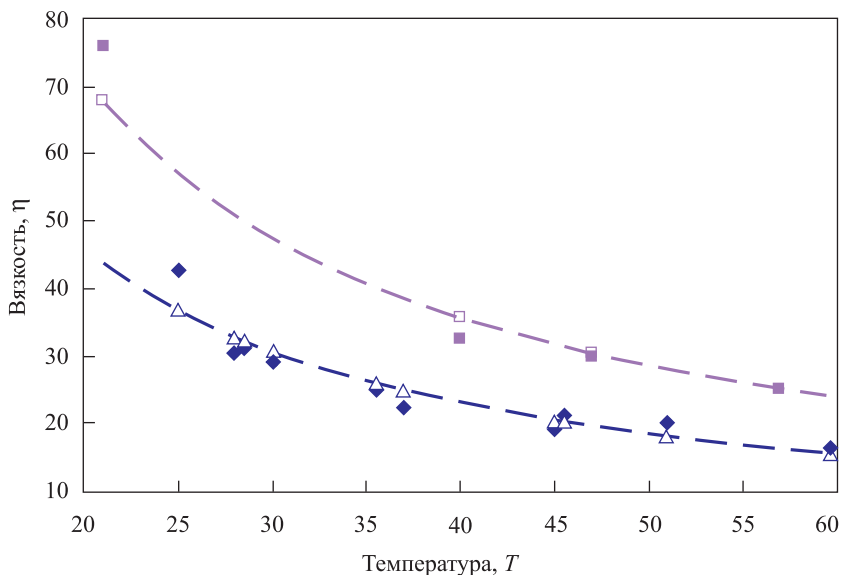


Рис. 1. Зависимость вязкости лака от температуры для разной длительности его хранения t_i^{xp} ($t_1^{xp} < t_2^{xp}$):

◆, ■ — зависимость экспериментально установленных значений вязкости лака от температуры для t_1^{xp} и t_2^{xp} соответственно; △, □ — расчетные значения вязкости лака как функции от температуры; ---, - - - — аппроксимирующие функции

Опираясь на экспериментальные данные в двух сериях экспериментов, для времени $t_i^p = 0$ релаксации свойств после УЗО можно определить значение коэффициента B как

$$B = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^2 \sum_{n=1}^{N_i} \frac{1}{A_i \eta_{in} T_{in}} = 1,024, \quad (2)$$

где N — общее количество измерений; i — индекс серии экспериментов; N_i — количество измерений в i -й серии; n — номер измерения в серии; η_{in} , T_{in} — значения вязкости и температуры лака, измеренные в одном эксперименте.

Изменение свойств лака и концентрации летучих компонентов в процессе релаксации после УЗО связаны между собой. Для описания изменения концентрации летучих компонентов в соответствии

с рекомендациями работы [3] будем использовать дифференциальное уравнение

$$\dot{k} = -\beta f[\Delta T(t)]k,$$

где β — эмпирический коэффициент; ΔT — увеличение температуры связующего по отношению к нормальной температуре; t — время релаксации после УЗО.

Традиционно функцию $f[\Delta T(t)]$ аппроксимируют зависимостью типа

$$f[\Delta T(t)] = \exp(\gamma \Delta T), \quad (3)$$

где γ — эмпирический показатель.

Концентрация при постоянной нормальной температуре изменяется как

$$k = k_0 e^{-\beta t}. \quad (4)$$

Используя данные ГОСТ о допустимых интервалах изменения вязкости k_{\min} , k_{\max} и сроках хранения t_{\max} , определим коэффициент

$$\beta = \frac{1}{t_{\max}} \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} = 1,35 \cdot 10^{-5}.$$

Используя значение коэффициента β , можно по результатам эксперимента оценить время от момента изготовления связующего до момента проведения экспериментов:

$$t_3 = t_{\max} \frac{\ln(k_3 / k_{\min})}{\ln(k_{\max} / k_{\min})}.$$

В формуле (3) изменение температуры соответствует остыванию после УЗО. Характер изменения температуры определим в соответствии с методикой работы [8]. Емкость со связующим имеет объем \mathfrak{V} , а охлаждается благодаря формированию через боковую поверхность S теплового потока $q = D(T - T_0)$, где T_0 — температура окружающей среды.

Составляя тепловой баланс, получим дифференциальное уравнение охлаждения связующего в емкости объемом \mathfrak{V} :

$$\frac{d\Delta T}{dt} = -\frac{DS\Delta T}{C_V \rho \mathfrak{V}},$$

где D — коэффициент, который можно найти эмпирически; C_V , ρ — теплоемкость и плотность связующего.

Однако отношение объема \mathcal{V} и площади боковой поверхности S изменяется в узком диапазоне $\mathcal{V}/S = \alpha L$, где $\alpha = 1/5 \dots 1/6$; L — характерный размер емкости (диаметр или высота).

Окончательно закон охлаждения связующего можно записать в виде

$$\Delta T = \Delta T_m e^{-\frac{Dt}{\alpha L \rho C_V}}, \quad (5)$$

где ΔT_m — температура нагрева при УЗО.

Тогда для нахождения коэффициента D проведем статистическую обработку i -х результатов измерений:

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\alpha L \rho C_V}{t_i} \ln \frac{(\Delta T_m)_i}{\Delta T_i} = 471 \pm 70. \quad (6)$$

В упрощенном виде выражение (3) можно представить как

$$f(\Delta T) = 1 + \gamma \Delta T = 1 + \gamma \Delta T_m e^{-\frac{Dt}{\alpha L \rho C_V}}.$$

Проанализируем закон изменения вязкости. Для этого опишем изменения температуры связующего в процессе релаксации после УЗО следующим образом:

$$\dot{k} = -\beta \left(1 + \gamma \Delta T_m e^{-\frac{Dt}{\alpha L \rho C_V}} \right) k.$$

Интегрируя уравнение, приведенное выше, получим выражение для определения эмпирического показателя

$$\gamma = \frac{\ln \eta_i + \ln A_1 B T_i - \beta t_i}{\beta (\Delta T_m)_i \left(1 - e^{-\frac{Dt_i}{\alpha L \rho C_V}} \right)} \frac{D}{\alpha L \rho C_V}.$$

Обработав математически экспериментальные данные, получим, что для двух групп экспериментов, соответствующих наличию (индекс «УНТ») и отсутствию (индекс «БУНТ») нанотрубок, коэффициент γ принимает значения $\gamma_{\text{УНТ}} = 116,2 \pm 19,4$; $\gamma_{\text{БУНТ}} = 124,3 \pm 2,7$. Полученные значения γ показывают, что влияние УНТ на вязкость бакелитового лака несущественно.

Результат применения математической модели представлен на рис. 2. Здесь пунктирная линия соответствует маркерам кружкам, точечная — треугольникам, сплошная — квадратам. Полученная математическая модель достаточно точно описывает результаты экспериментов.

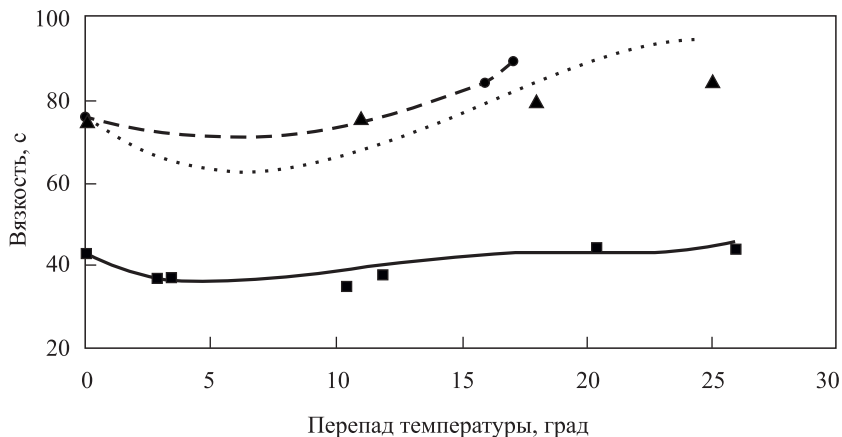


Рис. 2. Экспериментальные данные для вязкости лака в зависимости от t УЗО, для времени релаксации после УЗО, равного 0 (■) и 45 мин (▲, ●) соответственно и аналитические данные (—, — —, ···), полученные при построении математической модели

В связи с вышеизложенным можно сделать следующие выводы.

1. Предложенная модель влияния концентрации летучих соединений на вязкость связующего позволяет описать ее как функцию времени УЗО и времени релаксации.

2. Использование модели показало, что доминирующим фактором вязкости связующего после УЗО является концентрация летучих соединений в составе лака ЛБС-4.

3. Влияние нанотрубок на вязкость связующего не обнаружено.

4. Дальнейшее совершенствование модели следует осуществлять в направлении учета влияния на вязкость степени отверждения связующего, что позволит описать поведение связующего для времени релаксации $t_r \geq 90$ мин.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасов В.А., Боярская Р.В., Илюхина А.А., Карягин А.А., Кудрявцев А.А. Исследование перспектив ультразвуковой интенсификации процесса пропитки бакелитовым лаком ЛБС-4 пористых стеклопакетов. *Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам»*, 2016, № 9, с. 10–14.
- [2] Степанищев Н.А., Тарасов В.А. Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. Спецвыпуск «Наноинженерия»*, 2010, с. 53–65.
- [3] Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Романенков В.А., Алямовский А.И. Повышение качества и технологичности полиэфирной матрицы композитных конструкций на базе ультразвукового наномодифицирования. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2012, вып. 9. DOI 10.18698/2308-6033-2012-9-381
- [4] Тарасов В.А., Комков М.А., Степанищев Н.А., Романенков В.А., Боярская Р.В. Модификация полиэфирного связующего углеродными нанотрубками методом ультразвукового диспергирования. *Клеи. Герметики. Технологии*, 2014, № 8, с. 22–29.

- [5] Tarasov V.A., Komkov M.A., Stepanishchev N.A., Romanenkov V.A., Voryarskaya R.V. Modification of polyester resin binder by carbon nanotubes using ultrasonic dispersion. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, iss. 1, pp. 9–16. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1995421215010165> (дата обращения 01.08.2017).
- [6] Комков М.А., Тарасов В.А. Влияние вязкости связующего в пропиточной ванне на пористость композита при мокром способе намотки. *Наука и образование: электронное научное издание*, 2014, № 12, с. 192–199. DOI 10.7463/1214.0745284 URL: <http://technomag.bmstu.ru/doc/745284.html> (дата обращения 01.08.2017).
- [7] Komkov M.A., Tarasov V.A., Kuznetsov V.M. The influence of epoxide resin viscosity on impregnation of fiber reinforcement. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, iss. 4, pp. 292–295. DOI 10.1134/S1995421215040073
- [8] Тарасов В.А. *Методы анализа в технологии машиностроения. Аналитическое моделирование динамических процессов обработки материалов*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1996, 187 с.

Статья поступила в редакцию 20.02.2017

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Тарасов В.А., Королев А.Н., Илюхина А.А., Карягин А.А., Кудрявцев А.А. Снижение вязкости формальдегидного связующего ЛБС-4 на базе его ультразвукового модифицирования углеродными нанотрубками. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2017, вып. 9. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2017-9-1679>

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на XLI Академических чтениях по космонавтике, посвященных памяти академика С.П. Королёва и других выдающихся отечественных ученых — пионеров освоения космического пространства. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 24–27 января 2017 г.

Тарасов Владимир Алексеевич окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана. Д-р техн. наук, профессор кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области технологии ракетно-космического машиностроения, контроля и диагностики. e-mail: tarasov_va@mail.ru

Королев Александр Николаевич окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана. Ассистент кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 30 научных работ в области технологии ракетно-космического машиностроения, контроля и диагностики. e-mail: dekanatasm2010@mail.ru

Илюхина Анна Андреевна — студент кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор двух статей в области технологии ракетно-космического машиностроения, призер Международного конкурса студенческих работ Quality Education, участник нескольких конференций. e-mail: opti156@yandex.ru

Карягин Александр Андреевич — студент кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор двух статей в области технологии ракетно-космического машиностроения, призер Международного конкурса студенческих работ Quality Education, участник нескольких конференций. e-mail: spartak595@mail.ru

Кудрявцев Анастасий Александрович — студент кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор двух статей в области технологии ракетно-космического машиностроения, призер Международного конкурса студенческих работ Quality Education, участник нескольких конференций. e-mail: pydidish@yandex.ru

Formaldehyde binding substance LBS-4 viscosity reduction based on its ultrasonic modifying by carbon nanotubes

© V.A. Tarasov, A.N. Korolev, A.A. Ilyukhina,
A.A. Karyagin, A.A. Kudryavtsev

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

One of the ways to reduce the duration of impregnating the reentry vehicles thermal insulation blankets is the viscosity reduction of the binding substance by means of dispersing the carbon nanotubes in it under the ultrasonic treatment. The article considers the results of investigating the behaviour of nanosuspension with the carbon nanotubes concentration at a level of 0,02 % from the bakelite lacquer LBS-4 mass when varying the duration of the ultrasonic treatment and the relaxation time. According to the experimental findings we have developed a mathematical model of model of the behavior of binding substance. It is shown experimentally and analytically that ultrasonic nanomodification of the formaldehyde binding substance LBS-4 by carbon nanotubes does not exert a considerable impact on the viscosity of the substance.

Keywords: *nanomodification, bakelite lacquer LBS-4, formaldehyde binding substance, viscosity, ultrasonic treatment, concentration, carbon nanotubes*

REFERENCES

- [1] Tarasov V.A., Boyarskaia R.V., Ilyukhina A.A., Karyagin A.A., Kudryavtsev A.A. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik — Polymer Science. Series D*, 2016, no. 9, pp. 10–14.
- [2] Stepanishchev N.A., Tarasov V.A. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Priborostroenie. Spetsvyпуск Nanoinzheneriya — Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Instrument Engineering. Spec. iss. Nanoengineering*, 2010, pp. 53–65.
- [3] Tarasov V.A., Stepanishchev N.A., Romanenkov V.A., Alyamovskiy A.I. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii — Engineering Journal: Science and Innovation*, 2012, no. 9. DOI 10.18698/2308-6033-2012-9-381
- [4] Tarasov V.A., Komkov M.A., Stepanishchev N.A., Romanenkov V.A., Boyarskaya R.V. *Klei. Germetiki. Tekhnologii — Polymer Science, Series D*, 2014, no. 8, pp. 22–29.
- [5] Tarasov V.A., Komkov M.A., Stepanishchev N.A., Romanenkov V.A., Boyarskaya R.V. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, no. 1, pp. 9–16. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1995421215010165> (accessed August 01, 2017).
- [6] Komkov M.A., Tarasov V.A. *Nauka i obrazovanie: nauchnoe izdanie — Science and Education of Bauman MSTU*, no. 12, pp. 192–199. DOI 10.7463/1214.0745284 Available at: <http://technomag.bmstu.ru/doc/745284.html> (accessed August 01, 2017).
- [7] Komkov M.A., Tarasov V.A., Kuznetsov V.M. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, iss. 4, pp. 292–295. DOI 10.1134/S1995421215040073
- [8] Tarasov V.A. *Metody analiza v tekhnologii mashinostroeniya. Analiticheskoe modelirovanie dinamicheskikh protsessov obrabotki materialov* [Methods of analysis in mechanical-engineering technology. Analytical modeling of materials processing dynamic processes]. Moscow, BMSTU Publ., 1996, 187 p.

Tarasov V.A. graduated from Bauman Moscow Higher Technical School, Dr. Sc. (Eng.), Professor, Rocket-and-Space Engineering Technologies Department, Bauman Moscow State Technical University. Author of over 200 scientific works in the field of space-rocket mechanical engineering technologies, inspecting and diagnostics.
e-mail: tarasov_va@mail.ru

Korolev A.N. graduated from Bauman Moscow State Technical University. Dr. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Rocket-and-Space Engineering Technologies Department, Bauman Moscow State Technical University. Author of over 30 scientific works in the field of space-rocket mechanical engineering technologies, inspecting and diagnostics.
e-mail: dekanatsm2010@mail.ru

Пухина А.А., student, Rocket-and-Space Engineering Technologies Department, Bauman Moscow State Technical University. Author of 2 articles in the field of space-rocket mechanical engineering technologies, awardee of international students' works contest Quality Education, participant of several conferences. e-mail: opti156@yandex.ru

Karyagin A.A., student, Rocket-and-Space Engineering Technologies Department, Bauman Moscow State Technical University. Author of 2 articles in the field of space-rocket mechanical engineering technologies, awardee of international students' works contest Quality Education, participant of several conferences.
e-mail: spartak595@mail.ru

Kudryavtsev A.A., student, Rocket-and-Space Engineering Technologies Department, Bauman Moscow State Technical University. Author of 2 articles in the field of space-rocket mechanical engineering technologies, awardee of international students' works contest Quality Education, participant of several conferences.
e-mail: pydidish@yandex.ru