

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.010

国产芳纶纸蜂窝涂胶工艺研究

刘文品, 马建忠, 杨进军, 史湘宁

(中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

摘要: 对比了国产 X612N-2mil 型与进口 T412-2mil 型芳纶纸在厚度、定量、吸水性及透气度等方面的差异, 通过扫描电子显微镜表征了两者的表面形态, 初步试验了国产芳纶纸对涂胶工艺的影响。结果表明国产 X612N-2mil 芳纶纸具有厚度小、定量小、吸水性大、透气度大及表面孔洞多的特点, 国产芳纶纸表面吸水性正面比 T412-2mil 高 679.7%, 表面吸水性反面高 838.8%, 透气度比进口芳纶纸大约 10 倍, 国产芳纶纸涂胶压制后, 其节点强度和白蜂窝密度 (未浸胶) 均高于进口芳纶纸, 节点强度高 26.8%, 白蜂窝密度高 10.8%。针对国产芳纶纸的特点, 以生产过程中节点强度 ($\geq 4 \text{ N/cm}$) 的要求, 开展了节点强度与国产 X612N-2mil 型芳纶纸透气度、涂胶速度、胶液黏度三者的关系研究, 通过单一因素与节点强度的数据分析, 建立纸张透气度 / 涂胶速度 / 胶液黏度模型并验证, 结果表明根据不同透气度的纸张, 可得出涂胶速度、胶液黏度主要工艺参数的区间, 为涂胶工艺提供理论指导, 有利于拓展国产芳纶纸在芳纶纸蜂窝领域的应用。

关键词: 蜂窝; 国产芳纶纸; 涂胶; 工艺参数; 性能

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0057-05

Study on Printing Process of X612N Aramid Paper Honeycomb Core

Liu Wenpin, Ma Jianzhong, Yang Jinjun, Shi Xiangning

(AVIC Composite Corporation Ltd, Beijing 101300, China)

Abstract : The differences in thickness, basis weight, water absorption, and air permeability between domestic X612N-2mil and imported T412-2mil aramid papers were compared. The surface morphology of the two was characterized by SEM. In addition, the preliminary test the domestic aramid paper effect on printing process which shows that the domestic X612N-2 mil aramid paper has the characteristics of small thickness, small basis weight, large water absorption, large air permeability and more surface holes than imported one. The front surface water absorption of domestic aramid paper is higher 679.7% than imported aramid paper, the back surface water absorption is higher 838.8%, and the air permeability is about 10 times higher than imported aramide paper. After domestic aramid paper is printed and pressed, the node bond strength and white core density (un-dipping) are higher than imported aramid paper, with 26.8% higher node strength and 10.8% higher white honeycomb core density. According to the characteristics of domestic aramid paper, the relationship of the node bond strength between the air permeability, printing speed and glue viscosity of domestic X612N-2 mil aramid paper was studied. According to the requirements of node bond strength ($\geq 4 \text{ N/cm}$) in the production process. Based on the analysis of single factor and node bond strength data, the paper air permeability / printing speed / glue viscosity model was established and verified. The results show that according to different air permeability papers, the main process parameters of printing speed and glue viscosity can be obtained. This range data could provide the theoretical guidance for the printing process, and the application of domestic aramid paper in the aramid paper honeycomb field is expanded.

Keywords : honeycomb ; domestic aramid paper ; printing ; process parameters ; property

通讯作者: 刘文品, 工程师, 主要从事芳纶纸蜂窝的研制 E-mail : liuwenpin5@163.com

收稿日期: 2020-04-07

引用格式: 刘文品, 马建忠, 杨进军, 等. 国产芳纶纸蜂窝涂胶工艺研究 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):57-61.

Liu Wenpin, Ma Jianzhong, Yang Jinjun, et al. Study on printing process of X612N aramid paper honeycomb core[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):57-61.

芳纶纸蜂窝是芳纶纸经涂胶、叠合、热压、切边、拉伸、定型、浸胶、固化等一系列复杂工艺而制成特殊结构的蜂窝芯材,是高强度和高模量的芳纶增强的先进复合材料,具有轻质、高强、高模、阻燃、耐高温、低介电损耗等众多优点,已经广泛应用于航空航天领域和其他多个民用领域中。芳纶纸蜂窝依据芳纶纸的种类可以分为间位芳纶蜂窝、对位芳纶蜂窝及邻位芳纶蜂窝。目前,间位芳纶蜂窝是市场上最常见的芳纶纸蜂窝^[1-7]。

涂胶工序在蜂窝芯材制造流程中处于第一道工序,主要是将芯条胶转印在芳纶纸上,涂胶辊参数、芯条胶的黏度及涂胶速度是涂胶工艺的主要参数,对蜂窝叠层板固化后的节点强度有重要的影响,并且涂胶质量的好坏直接影响拉伸、定型及浸胶工序,以及产品的质量^[8-10]。

芳纶纸作为蜂窝的关键材料,芳纶纸的结构与性能对蜂窝制造工艺和性能有着重要的影响^[11-12]。笔者采用国产纸 X612N 型芳纶纸于进口 T412 型芳纶纸,分析了国产 X612N 芳纶纸的特点,提出了芳纶纸透气度与蜂窝涂胶工艺参数的理论模型,并验证了模型的准确性,为进一步拓宽国产芳纶纸在蜂窝领域应用提供工艺指导依据。

1 试验部分

1.1 主要原材料

国产间位芳纶纸: X612N-2 mil, 超美斯新材料股份有限公司;

进口间位芳纶纸: T412-2 mil, 杜邦公司;

芯条胶: J80B, 黑龙江省科学院石油化学研究院。

1.2 主要设备及仪器

定量取样器: ZY-DL100 型, 山东中仪仪器有限公司;

电子天平: JJ2000B 型, 常熟市双杰测试仪器厂;

厚度仪: J-DHY03A 型, 四川场景造纸仪器有限责任公司;

可勃测定仪: SKZ109 型, 济南恒品机电技术有限公司;

透气度测定仪: ZQX-1000 型, 长春实永新试验仪器有限公司;

扫描电镜: JCM-6000Plus 型, 日本电子株式会社;

蜂窝涂胶机: DSXR-TJ-900 型, 北京东晟新锐

公司;

万能力学试验机: CMT 5205 型, 美国 MTS / 美斯特公司。

1.3 样品制备

采用 J80B 芯条胶在 X612N-2mil 规格芳纶纸和进口 T412-2 mil 型芳纶纸上涂孔格边长 1.83 mm 的胶条, 裁切 15 mm 宽度样条, 制作出孔格边长 1.83 mm 的节点强度测试试样。

1.4 性能测试

(1) 芳纶纸性能对比。

采用国产 X612N-2 mil 型芳纶纸和进口 T412-2 mil 型芳纶纸, 测试了芳纶纸的厚度、定量、吸水性、透气度、表面形貌, 通过涂胶工艺试验, 在叠层板压制, 测试两种芳纶纸的节点强度, 在叠层板拉伸及定型后, 测试白蜂窝 (未浸胶的蜂窝块) 密度, 主要测试方法如下:

芳纶纸厚度: 按 GB/T 451.3-2002 进行芳纶纸厚度的测试, 测试仪器为厚度仪。

芳纶纸定量: 按 GB/T 451.2-2002 进行芳纶纸定量的测试, 测试仪器为定量取样器和电子天平。

芳纶纸吸水性: 按 GB/T 1540-2002 进行芳纶纸吸水性的测试, 测试仪器为可勃测定仪。

芳纶纸透气度: 按 GB/T 458-2008 进行芳纶纸透气度的测试, 测试仪器为透气度测定仪。

节点强度: 按照 JC/T 781-2006 进行节点强度测试, 测试设备为万能力学试验机。

(2) 涂胶工艺模型建立及验证。

根据国产 X612N-2 mil 型芳纶纸的特点, 选择不同透气度的芳纶纸进行涂胶试验, 选定涂胶工艺主要参数涂胶速度、胶液黏度。结合蜂窝制造过程中节点强度的要求, 按照透气度、涂胶速度及节点胶黏度三者单一变量的条件下, 按照 JC/T 781-2006 测试涂胶后叠层板压制后的节点强度, 得到透气度 / 涂胶速度 / 节点胶黏度关系理论模型, 进一步可得到工艺适合区域, 在区域内选择工艺参数, 测试压制后叠层板的节点强度, 验证理论模型。

2 结果与讨论

2.1 国产 X612N 芳纶纸与进口 T412 芳纶纸性能对比

芳纶纸是一种由高强度间位芳纶制成的膜状材料, 结构致密, 表面平滑, 柔韧性好, 具有良好的抗张和抗撕裂性能。尺寸稳定性好, 比强度高, 是一种性能优越的非金属蜂窝结构原材料。芳纶纸的分子

是由酰胺桥键相互连接的芳基所构成的线型大分子。在它的晶体中,氢键在两个平面内排列而成氢键的三维结构。由于较强的氢键作用,使之结构稳定,具有优良耐化学性,能耐大多数高浓的无机酸,对其他大多数化学试剂和有机溶剂十分稳定^[11-12]。

(1) 芳纶纸性能测试。

采用 X612N-2 mil 规格芳纶纸,参照杜邦 T412-2 mil 芳纶纸的性能,测试 X612N 型芳纶纸的厚度,定量,吸水度及透气度。测试数据见表 1。

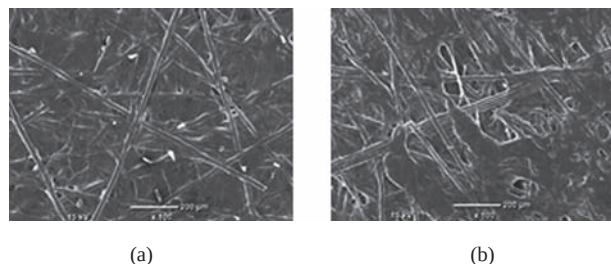
表 1 芳纶纸性能数据对比

规格	厚度 / mm	定量 / (g · m ⁻²)	表面吸水性 / (g · m ⁻²)		透气度 / [μm · (Pa · s) ⁻¹]
			正面	反面	
T412-2mil	0.064	41.3	1.77	1.47	0.0231
X612N-2mil	0.054	40.0	13.8	13.8	0.251

由表 1 可知,对比 T412-2 mil 与 X612N-2 mil 芳纶纸,X612N-2 mil 芳纶纸厚度比 T412-2 mil 的低 15.6%,定量低 3.1%,X612N-2 mil 规格芳纶纸表面吸水性正面比 T412-2 mil 大 679.7%,表面吸水性反面比 T412-2 mil 大 838.8%,X612N-2 mil 规格芳纶纸透气度比 T412-2 mil 大约 10 倍。经分析可以发现,国产 X612N-2 mil 型芳纶纸的吸水性和透气度均高于进口 T412-2 mil 型芳纶纸,可能会影响芳纶纸涂胶时的节点胶与芳纶纸的结合状态。

(2) SEM 分析。

芳纶纸作为蜂窝的关键材料,在上述测试过程中国产 X612-2 mil 型芳纶纸与进口 T412-2 mil 型芳纶纸在表面吸水性和透气度存在较大的差异,这与芳纶纸的表面结构有着重要的关系。因此对芳纶纸表面进行 SEM 分析,在扫描电镜下,观察 X612N 型芳纶纸和 T412 芳纶纸的表面状态,如图 1 所示。



a—T412 ; b—X612N

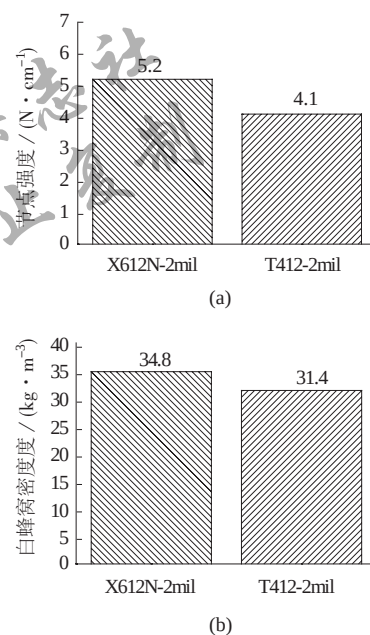
图 1 芳纶纸 SEM 图片

从图 1 可以发现,进口 T412-2 mil 型芳纶纸的表面沉析纤维和短切纤维骨架结合较好,短切纤维裸露少,孔洞少,X612N-2 mil 型芳纶纸的短切纤维裸露较多,孔洞较多,纸张表面存在较多的孔洞和

由沉析纤维组成的片状团聚物,纸张的质量不均匀。SEM 分析结果表明国产 X612N-2 mil 型芳纶纸的表面孔洞多,这种现象可能造成了国产芳纶纸吸水性和透气度与进口芳纶纸差异大。

(3) 国产 X612N 型芳纶纸对涂胶工艺的影响。

涂胶的目的主要包括两个方面:一是将节点胶转印至芳纶纸芳纶纸上,在节点胶固化后形成一定的节点强度,保证拉伸和定型工艺顺利。二是控制白蜂窝密度,因为白蜂窝密度影响浸胶时树脂增量,进一步影响蜂窝力学性能^[14]。在相同的工艺条件下,采用进口 T412-2 mil 芳纶纸和国产 X612N-2 mil 型芳纶纸进行涂胶,蜂窝孔格边长 1.83 mm,蜂窝叠层板的节点强度和白蜂窝密度测试结果见图 2。



a—节点强度;b—白蜂窝密度

图 2 芳纶纸节点强度和自蜂窝密度对比

从图 2 可以看出,在相同工艺条件下,国产 X612N-2 mil 型芳纶纸的节点强度和自蜂窝密度均高于进口芳纶纸,节点强度高 26.8%,自蜂窝密度高 10.8%。节点强度高有利于提高芳纶纸拉伸及定型时质量稳定性,但是自蜂窝密度高将会降低成品蜂窝密度树脂的增量,影响芳纶纸蜂窝力学性能^[13]。故对于涂胶工艺,需要针对国产 X612N 型芳纶纸采用新的工艺进行涂胶。

2.2 纸张透气度 / 涂胶速度 / 胶液黏度的关系理论模型

芳纶纸蜂窝涂胶时,在节点胶的转印过程中,受到胶液黏度、涂胶辊参数、涂胶速度等多种因素的

影响,结合国产 X612N 型芳纶纸的特点,在其它工艺条件不变的条件下,采用不同透气度的芳纶纸经过涂胶和压制,测试其节点强度,如图 3 所示。同时测试不同涂胶速度、不同黏度条件下的节点强度,结果如图 4 和图 5 所示。

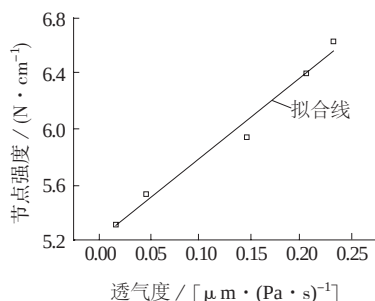


图 3 不同透气度时芳纶纸蜂窝节点强度

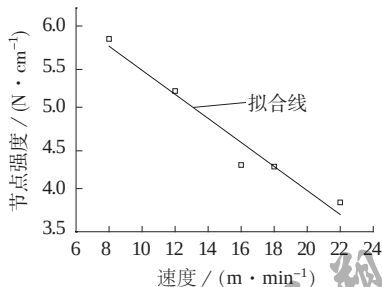


图 4 不同涂胶速度时芳纶纸蜂窝节点强度

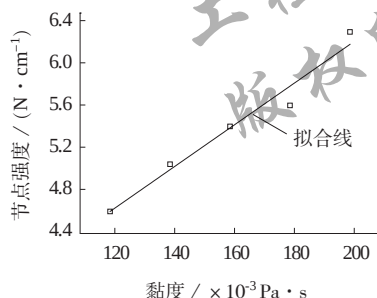


图 5 不同胶液黏度时芳纶纸蜂窝节点强度

从图 3、图 4 和图 5 中可以看出,在其它工艺条件不变的条件下,节点强度随着透气度的增加而增加,节点强度随着涂胶速度的增加而增加,节点强度随着胶液黏度的增加而增加。通过线性拟合,从图中可以看出,在一定的工艺条件下,透气度、涂胶速度及胶液黏度成线性关系。

通过线性拟合得出:

节点强度 (N_b) 与透气度 (T) 的关系:

$$N_b = 5.81 \times T + 5.21 \quad (1)$$

节点强度 (N_b) 与涂胶速度 (V) 的关系:

$$N_b = -0.15 \times V + 6.96 \quad (2)$$

节点强度 (N_b) 与胶液黏度 (η) 的关系:

$$N_b = 0.02 \times \eta + 2.22 \quad (3)$$

在实际生产过程,节点强度受到众多因素的共同影响, $N_b = F(X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_n)$, X 代表各个因素。假设在其他因素影响忽略不计的条件下,仅仅考虑芳纶纸透气度 (P),涂胶速度 (V),胶液黏度 (η),则:

$$N_b = F(P, V, \eta) \quad (4)$$

根据上面的讨论,可知:

$$dN_b = \frac{\partial F}{\partial P} dP + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial \eta} d\eta \quad (5)$$

在上面试验结果表明,在两个因素不变的条件下,另一个因素与节点强度成线性关系。例如在涂胶速度和胶液黏度不变的条件下,

$$\frac{\partial F}{\partial P} dP = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} dV = 0 \quad (7)$$

假设 $N_b = \lambda_1 \times P + \lambda_2 \times V + \lambda_3 \times \eta + B$, 其中 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 及 B 为常数,根据经验,生产过程中,蜂窝的节点强度 $N_b \geq 4$,通过试验计算得出:

$$N_b = \lambda_1 \times P + \lambda_2 \times V + \lambda_3 \times \eta + B \geq 4 \quad (8)$$

经过试验计算得到: $17.69 \times P - 0.022 \times V + 0.018 \times \eta + 0.2 \geq 4$

$$17.69 \times P - 0.022 \times V + 0.018 \times \eta \geq 3.8 \quad (9)$$

其中: P —透气度; V —涂胶速度; η —胶液黏度。

公式 (9) 表明了透气度、涂胶速度及胶液黏度之间的关系,在芳纶纸张透气度一定的条件下,可得出涂胶速度与黏度的关系,以便于生产工艺的调整。

2.3 纸张透气度 / 涂胶速度 / 胶液黏度的关系理论模型验证

选择透气度 (0.147) 的国产芳纶纸,根据公式 (9),得出公式 (10):

$$0.022 \times V \leq 0.018 \times \eta - 1.2 \quad (10)$$

设定涂胶速度 $V = 8 \sim 24 \text{ m/min}$, 可得出速度和黏度的工艺参数区间,如图 6 所示。

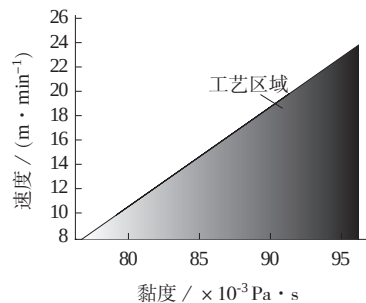


图 6 工艺区域

在工艺区域内选择三组工艺参数进行涂胶,如下表,节点胶固化后测试其节点强度,速度和黏度参数值和节点强度测试结果见表 2。

表2 节点强度测试数据

序号	$V/(m \cdot min^{-1})$	$\eta/(mPa \cdot s)$	$N_b/(N \cdot cm^{-1})$
1 [#]	12	80	4.7
2 [#]	16	95	4.9
3 [#]	22	80	4.2

从表2可以看出,在工艺区域内选择涂胶速度和黏度工艺参数,得出蜂窝的节点强度 $N_b \geq 4 N/cm$,满足生产工艺要求。

3 结论

(1) 对比了国产 X612N-2 mil 型与进口 T412-2 mil 型芳纶纸在厚度、定量、吸水性及透气度等方面存在的差异,并表征了两者的表面形态,初步开展了国产芳纶纸对涂胶工艺的影响,表明国产 X612N-2 mil 芳纶纸具有吸水性大、透气度大及表面孔洞多的特点,涂胶后节点强度和白蜂窝密度高。

(2) 开展了节点强度与国产 X612N-2 mil 型芳纶纸透气度、涂胶速度、胶液黏度三者的关系研究,通过单一因素与节点强度的数据分析,建立纸张透气度/涂胶速度/胶液黏度模型并验证,结果表明根据不同透气度的纸张,得出涂胶速度、胶液黏度主要工艺参数的区间,为工艺提供指导。

参考文献

- [1] Johanna Sjölund. A new approach for determining the hidden material parameters of a honeycomb[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(14):4998-5005.
- [2] 张建明,党晓娟. 芳纶纸蜂窝芯材的制备技术及其应用研究进展[J]. 新材料产业, 2019(12):52-56.
Zhang Jianming, Dang Xiaojuan. Research on preparation technology and application of aramid paper honeycomb core material[J]. Advanced Materials Industry, 2019(12):52-56.
- [3] 贾金荣,汤海涛,陈磊,等. 芳纶制品在轨道交通领域的应用概况[J]. 电力机车与城轨车辆, 2015, 38(S1):62-65.
Jia Jinrong, Tang Haitao, Chen Lei, et al. Application progress of aramid materials in rail transit[J]. Electric Locomotives & Mass Transit Vehicles, 2015, 38(S1):62-65.
- [4] 穆举杰,刘玉. 国产芳纶纸蜂窝在雷达罩上的应用[J]. 现代雷达, 2014, 36(9):58-60.
Mu Jujie, Liu Yu. Applications of domestic aramid paper honeycomb in radome[J]. Modern Radar, 2014, 36(9):58-60.
- [5] 杨进军,刘文品,马建忠. 蜂窝浸胶-烘干-固化质量模型研究[J]. 航空制造技术, 2015(7):91-98.
Yang Jinjun, Liu Wenpin, Ma Jianzhong. Study on mass model of honeycomb's dipping-drying-curing[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015(7): 91-98.
- [6] 贾金荣,汤海涛,陈磊,等. 芳纶制品在轨道交通领域的应用概况[J]. 电力机车与城轨车辆, 2015, 38(S1):62-65.
Jia Jinrong, Tang Haitao, Chen Lei, et al. Application progress of aramid materials in rail transit[J]. Electric Locomotives & Mass Transit Vehicles, 2015, 38(S1):62-65.
- [7] 穆举杰,刘玉. 国产芳纶纸蜂窝在雷达罩上的应用[J]. 现代雷达, 2014, 36(9):58-60.
Mu Jujie, Liu Yu. Applications of domestic aramid paper honeycomb in radome[J]. Modern Radar, 2014, 36(9):58-60.
- [8] 刘文品,马建忠,杨进军. 大尺寸 ACCH 型芳纶纸蜂窝定型工艺研究[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):51-54.
Liu Wenpin, Ma Jianzhong, Yang Jinjun. Study on setting process of large size ACCH aramid paper honeycomb[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):51-54.
- [9] 罗玉清,郝巍. 影响 Nomex 蜂窝节点强度因素的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2009, 34(3):27-30.
Luo Yuqing, Hao Wei. Study on the factors of node peel strength of Nomex honeycomb[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2009, 34(3):27-30.
- [10] 杨进军,马建忠,刘文品. 大尺寸 ACCH 芳纶纸蜂窝浸胶工艺研究[J]. 航空制造技术, 2015, 58(14):68-70.
Yang Jinjun, Ma Jianzhong, Liu Wenpin. Study on dipping process of large size ACCH aramid paper honeycomb[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015, 58(14):68-70.
- [11] 黄钧铭,孙茂健,朱敏英,等. 蜂窝结构材料用国产芳纶纸性能分析[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(6):33-38.
Huang Junming, Sun Maojian, Zhu Mingying, et al. Performance analysis of the domestic meta-aramid paper(PMIA) used for honeycomb structure material[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2008, 33(6):33-38.
- [12] 王厚林,王宜,姚运振,等. 芳纶纸结构性能及其对蜂窝力学性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(15):2184-2187.
Wang Houlin, Wang Yi, Yao Yunzhen, et al. Aramid paper's structure and performance and their effect on the mechanical properties of aramid paper honeycomb[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(15):2184-2187.
- [13] 刘文品,杨进军,马建忠. 低密度芳纶纸蜂窝制备及力学性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):96-100.
Liu Wenpin, Yang Jinjun, Ma Jianzhong. Preparation and mechanical properties of low density aramid paper honeycomb[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):96-100.