

УДК 677.017

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-11-16

*Е.А. Пономарева<sup>1</sup>, Э.К. Кондрашов<sup>1</sup>, В.Т. Минаков<sup>1</sup>, Н.А. Полепкина<sup>1</sup>***РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ГИДРОФОБИЗАЦИИ  
НЕТКАНЫХ ИГЛОПРОБИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ВОЛОКОН\***

*Подобраны технологические режимы гидрофобизации нетканых полотен на основе термостойких волокон тремя способами: ручным и непрерывным на промышленном оборудовании по однованному и двухванному методам. Разработаны рецептуры гидрофобизирующих составов для трех процессов пропитки на основе кремнийорганической эмульсии КЭ-37-18 с отвердителем – диацетатом свинца; приведены основные технологические параметры процессов: отжима, сушки и термообработки при гидрофобизации нетканых полотен; установлен привес после пропитки. Изучены и представлены свойства по водопоглощению нетканого материала, гидрофобизированного непрерывным способом на промышленном оборудовании.*

**Ключевые слова:** *нетканые полотна, термостойкие волокна, гидрофобизация, пропитка, кремнийорганическая эмульсия, катализатор, диацетат свинца, однованный и двухванный методы, непрерывный технологический процесс, водопоглощение.*

*To ensure the lifetime and reliability of the materials applied for thermal protection the course of their short-term operation, the technological process of hydrophobic nonwovens modified by organosilicon compounds with improved humidity resistance and moisture absorption manufacture was developed. The technological modes of nonwovens based on heat-resistant fibers hydrofobization in three ways were determined: manual and continuous mode on the industrial equipment on single-bath and two-bath methods. The compositions for the three hydrophobic impregnation processes based on organosilicon emulsion KE-37-18 with lead diacetate hardener are developed; the main technological parameters of processes are hereby provided: extraction, drying, and heat treatment during the nonwovens hydrofobization; the additional weight by impregnation is set up. Water absorption properties of the hydrophobized nonwoven by continuous process on industrial equipment are hereby investigated.*

**Keywords:** *nonwoven fabrics, heat resistant filaments, hydrophobization, impregnation, the silicoorganic emulsion, the catalyst, lead diacetate, single-bath and two-bath methods, continuous technical process, water absorption.*

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

\* В работе принимал участие к.т.н. Е.Г. Сурнин.

**Введение**

Технологический прогресс в различных отраслях народного хозяйства невозможен без создания новых материалов, обладающих ценным комплексом свойств и обеспечивающих возможность их эксплуатации в экстремальных условиях [1–3].

Для обеспечения ресурса и надежности работы материалов, используемых для теплозащиты конструктивных элементов от теплового воздействия до 430°C в процессе их кратковременной эксплуатации, необходима разработка гидрофобных нетканых материалов, модифицированных кремнийорганическими соединениями, с улучшенной влагостойкостью и водопоглощением [4–7].

**Материалы и методы**

Уникальные свойства термостойких волокон позволяют получить материалы, работоспособные длительно при повышенных температурах. В настоящее время гидрофобизированные нетканые полотна на основе термостойких волокон марок АТМ-16 (терлон+аримид+лола) и АТМ-15

(терлон+фенилон) используются в авиационной технике в качестве теплоизоляционных материалов [8–10].

Трудоемкость получения этих материалов обусловлена необходимостью применения ручного труда при пропитке нетканых полотен гидрофобизируемым составом, что в значительной степени снижает эффективность их использования в авиа- и ракетостроении [11, 12].

Дальнейшее расширение производства теплоизоляционных материалов на основе термостойких волокон будет возможно только в случае успешного решения проблемы проведения процесса гидрофобизации нетканых иглопробивных полотен на промышленном оборудовании, исключая необходимость применения ручного труда [13, 14].

**Результаты**

В ходе разработки процесс гидрофобизации вышеуказанных материалов проводился вручную на заводе-изготовителе теплоизоляционных дета-

лей. В качестве гидрофобизирующего агента использовали кремнийорганическую эмульсию КЭ-37-18, а в качестве катализатора процесса гидрофобизации – диацетат свинца [4, 5].

Поступающие на завод-изготовитель теплоизоляционных деталей нетканые полотна нарезают на заготовки различных размеров, которые помещают в пропиточную ванну. Состав пропиточного раствора на 1 литр воды: эмульсия КЭ-37-18 (35 г/л)+диацетат свинца (1,5 г/л).

Пропитанные заготовки (продолжительность пропитки не менее 3 мин), содержащие до 700% гидрофобизирующей смеси, переносят на сушильные рамы и выдерживают в горизонтальном положении до прекращения стекания 6–10 мин. Сушат пропитанные заготовки в термошкафу при 100–120°C до привеса по сухому остатку 15%. Часть заготовок бракуется вследствие превышения допустимых норм по водопоглощению [15, 16].

Основными недостатками существующего метода гидрофобизации нетканых полотен на основе термостойких волокон являются низкие производительность труда и качество гидрофобизированного материала.

Разработан технологический процесс пропитки нетканого полотна непрерывным способом по однованному методу на агрегате для специальных видов отделки типа АОС-182.

Агрегат АОС-182 состоит из пропиточной ванны с плюсовочно-роликковым аппаратом и двух видов сушки с тремя ярусами инфракрасных излучателей.

Агрегат АОС-182 имеет следующие рабочие характеристики:

Установленная мощность, кВт	537,9
Производительность, пог. м/ч	до 183
Рабочая ширина, м	1,85
Занимаемая площадь, м <sup>2</sup>	113
Скорость выпуска полотна, м/мин	0,9–5,4
Температура на поверхности материала, °С	105
Температура на поверхности материала в сушилке, °С	150.

Допустимая норма по водопоглощению, определяемому путем принудительного погружения в воду, составляет не более 10%.

Процесс гидрофобизации нетканых полотен включает следующие стадии:

- пропитка материала гидрофобизирующим составом;
- отжим и сушка материала;
- термообработка.

В соответствии с технологическими стадиями процесса гидрофобизации исследовано влияние состава гидрофобизирующей пропитки, степени отжима, условий сушки и термообработки на свойства гидрофобизированного материала [3].

На основании требований, предъявляемых к теплоизоляционным материалам, привес по сухому остатку при пропитке не должен превышать 10% от массы полотна. Исследование влияния

концентрации эмульсии КЭ-37-18 на привес гидрофобизированных образцов проводили в интервале концентраций эмульсии от 10 до 200 г/л. Результаты исследований (рис. 1) свидетельствуют о прямо пропорциональной зависимости привеса от концентрации эмульсии, причем допустимые концентрации эмульсии КЭ-87-18, обеспечивающие привес не более 10%, для степеней отжима пропиточных образцов 250 и 490% составляют соответственно 120 и 75 г/л.

Исследование влияния состава гидрофобизирующей смеси на водопоглощение гидрофобизированного материала проводили в интервале концентраций эмульсии КЭ-37-18 от 40 до 120 г/л. Результаты исследований (табл. 1) свидетельствуют о возможности получения гидрофобизированного материала с удовлетворительными свойствами по водопоглощению практически во всем исследованном диапазоне концентраций эмульсии КЭ-37-18.

В качестве катализатора при гидрофобизации использовали диацетат свинца. Существенным недостатком использования этого катализатора является то, что повышение концентрации диацетата свинца в гидрофобизирующей ванне свыше 5–6 г/л приводит к выпадению осадка – продуктов гидролиза диацетата свинца. Это явление можно устранить путем введения в раствор небольшого количества уксусной кислоты, что нежелательно вследствие снижения рН системы. В связи с этим процесс гидрофобизации проводили при концентрации диацетата свинца в пропиточной ванне не более 2,5% от концентрации эмульсии КЭ-37-18 [17].

Для определения расхода реагентов гидрофобизирующей ванны проведены исследования выбираемости эмульсии КЭ-37-18 и катализатора (диацетата свинца) в процессе гидрофобизации. По результатам исследований (рис. 2, кривая 3) установлено, что с увеличением числа пропиток концентрация эмульсии в гидрофобизирующей ванне уменьшается. Расход эмульсии определяется исходной концентрацией эмульсии и степенью отжима пропиточных образцов и соответствует значениям 50–55 г/м<sup>2</sup> при соблюдении требования к привесу по сухому остатку – не более 10%.

С увеличением числа пропиток (рис. 2, кривая 1) и, следовательно, с уменьшением концентрации эмульсии в гидрофобизирующем составе водопоглощение образцов нетканого материала увеличивается. Абсолютные значения водопоглощения образцов после первой и седьмой пропитки отличаются незначительно, что является косвенным доказательством возможности проведения процесса гидрофобизации в широком диапазоне концентраций эмульсии КЭ-37-18.

Анализ экспериментальных данных (табл. 2) свидетельствует о неизбирательном характере выбираемости катализатора: начальная и конечная концентрации диацетата свинца в пропиточных ваннах практически не отличаются [18].

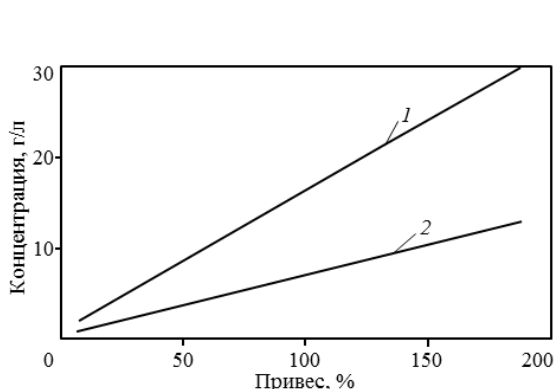


Рис. 1. Влияние концентрации эмульсии КЭ-37-18 на привес гидрофобизированных образцов при степени отжима 490 (1) и 250% (2)

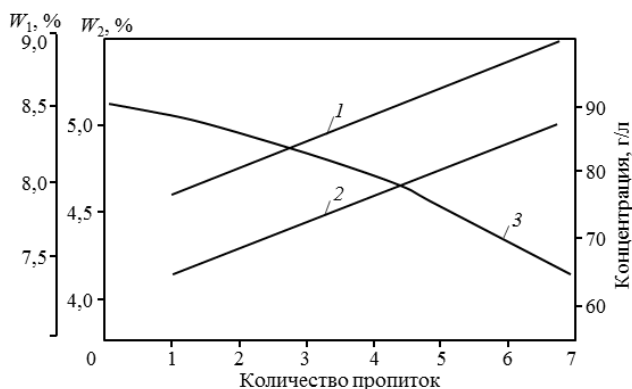


Рис. 2. Влияние количества пропиток на водопоглощение гидрофобизированных образцов, определенное методами принудительного погружения (1) и флотации (2), и выбираемость (3) эмульсии КЭ-37-18 при гидрофобизации нетканого материала размером 50×50 мм

Рис. 3. Влияние количества пропиток на выбираемость эмульсии КЭ-37-18 при гидрофобизации образцов нетканого материала однованным (1) и двухванным способами (2)

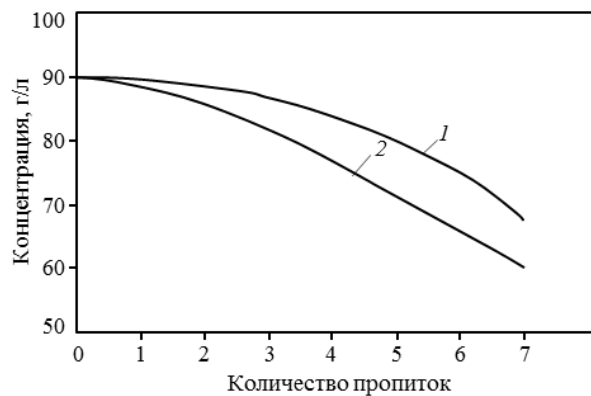


Таблица 1

**Влияние концентрации эмульсии КЭ-37-18 в пропиточной ванне на водопоглощение гидрофобизированных образцов**

Концентрация эмульсии, г/л	Водопоглощение, %, определенное методом	
	принудительного погружения	флотации
40	8,7	4,8
70	8,1	4,2
80	7,8	4,1
100	7,4	3,8
120	6,9	4,0

Таблица 2

**Влияние числа пропиток на концентрацию катализатора в гидрофобизирующей ванне\***

Количество пропиток	Оптическая плотность раствора комплексного соединения свинца с дитизоном в хлороформе	Концентрация диацетата свинца, г/л
Исходный раствор	0,73	2,0
1	0,72	1,9
2	0,73	2,0
3	0,71	1,9
4	0,72	1,9
5	0,70	1,9
6	0,71	1,9
7	0,70	1,9

\* Размер образцов при пропитке составлял 50×50 мм<sup>2</sup>.

Таблица 3

## Свойства нетканого материала, гидрофобизированного на агрегате АОС-182

Показатели	Значения показателей для гидрофобизирующей ванны состава	
	1	2
Привес от пропитки, г/м <sup>2</sup>	30–35	47–61
Водопоглощение, %, определенное методом: принудительного погружения флотации	4,08–5,3 2,4–3,1	4,1–5,7 1,6–2,0
Химический анализ: рН среды содержание ионов Cl и SO <sub>4</sub>	7,3 Не обнаружено	7,0 Не обнаружено
Концентрация компонентов, г/л: эмульсия КЭ-37-18 диацетат свинца	110 6,6	120 7,2

Таблица 4

## Свойства нетканого материала, обработанного по однованному и двухванному методам

Концентрация эмульсии КЭ-37-18, г/л	Метод гидрофобизации					
	однованный			двухванный		
	Привес, %	Водопоглощение*, %		Привес, %	Водопоглощение*, %	
		W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>		W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>
40	7,1	8,7	4,8	7,8	6,0	4,3
70	9,8	8,1	4,2	10,3	5,7	3,7
80	11,4	7,8	4,1	13,3	5,1	3,5
100	15,8	7,4	3,8	16,2	4,5	3,3
120	18,2	6,9	4,0	21,2	5,4	3,6

\* W<sub>1</sub> и W<sub>2</sub> – значения водопоглощения, определенного соответственно методами принудительного погружения и флотации.

Таблица 5

## Влияние продолжительности выдержки гидрофобизирующей эмульсии на свойства гидрофобных волокон

Продолжительность хранения эмульсии, ч	Привес, %	Водопоглощение, %	
		W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>
Свежеприготовленная эмульсия	16,2	4,5	3,3
24	15,7	4,9	3,2
48	16,0	5,2	3,4
72	15,9	5,3	3,5
96	15,4	5,1	3,3

Одним из факторов, существенно влияющих на качество процесса гидрофобизации, является продолжительность обработки нетканых полотен гидрофобизирующим составом. Проведенные исследования показали возможность улучшения качества гидрофобизированных образцов путем увеличения продолжительности пропитки. Значения водопоглощения, определенные методами принудительного погружения и флотации, при продолжительности обработки 0,5 мин составляют соответственно 8,3 и 5,1%, при продолжительности 5 мин – соответственно 5,5 и 2,8% [1].

Существующие в промышленности установки по отделке текстильных материалов обеспечивают продолжительность пропитки не более 0,5 мин. В связи с этим весьма актуальным явля-

ется решение проблемы, связанной с увеличением продолжительности пропитки, что может быть осуществлено либо благодаря применению многократной пропитки, либо путем изменения аппаратного оформления процесса.

После пропитки нетканых полотен содержание гидрофобизирующей эмульсии в образцах достигает 750–800% от массы исходного материала. Процесс сушки таких образцов чрезвычайно длителен и составляет 5 ч. Для сокращения продолжительности сушки проводили отжим образцов после пропитки на отжимных вальцах до привеса 250–490%.

Проведенные исследования подтверждают целесообразность использования двухступенчатого режима сушки: 1 ч при 100°C (в этом случае

происходит испарение основной массы воды) и 1–2 ч при 145°C. Выбранный режим сушки можно осуществлять на агрегате АОС-182 (табл. 3).

По результатам исследований рекомендован следующий режим однованного процесса гидрофобизации нетканых иглопробивных полотен массой 600–650 г/м<sup>2</sup> на агрегате АОС-182:

Концентрация эмульсии КЭ-37-18, г/л . . . . .	40–120
Концентрация диацетата свинца, %	
от количества эмульсии . . . . .	2,5
Степень отжима, % . . . . .	250
Скорость выпуска, м/мин . . . . .	1
Температура в зонах сушки СИ-181, °С	
(один проход) . . . . .	70–80–90
Температура в зонах сушки СИ-182, °С	
(два прохода) . . . . .	110–120–140
Продолжительность пребывания в зоне сушильной камеры, мин . . . . .	30.

По рекомендованному технологическому режиму однованного процесса гидрофобизации изготовлены опытные партии гидрофобизированных нетканых иглопробивных материалов марок АТМ-15М и АТМ-16 с высокими гидрофобными свойствами [10].

Полученные материалы обладают удовлетворительными гидрофобными свойствами: значения водопоглощения составляют 4,08–5,7 и 1,6–3,1% для методов принудительного погружения и флотации соответственно.

Разработанный режим гидрофобизации на агрегате АОС-182 предполагает однованный метод пропитки нетканого материала гидрофобизирующей смесью состава 100–120 г/л эмульсии КЭ-37-18: 3 г/л диацетата свинца.

Существенным недостатком указанного метода гидрофобизации является невозможность многократного использования гидрофобизирующей смеси вследствие ее низкой жизнеспособности, обусловленной снижением агрегативной устойчивости водной эмульсии КЭ-37-18 в результате введения в систему соли двухвалентного металла – диацетата свинца. Визуально установлено, что расслаивание гидрофобизирующего состава начинается через 18–20 ч после введения в систему катализатора [14].

Одним из возможных направлений устранения указанного недостатка является двухванный метод гидрофобизации нетканого полотна. Проведение процесса гидрофобизации в этом случае заключается в следующем: в первой ванне материал пропитывают раствором катализатора заданной концентрации, после отжима материал обрабатывают во второй ванне гидрофобизирующей эмульсией КЭ-37-18, отжимают, высушивают и подвергают термообработке [1].

С целью выяснения целесообразности проведения двухванного метода гидрофобизации нетканых полотен исследовали гидрофобность материалов, обработанных гидрофобизирующим аген-

том, по одно- и двухванному способу (размер образцов и режимы сушки для однованного и двухванного способов гидрофобизации одинаковы: 1 ч при 100°C и 2 ч при 145°C).

*Однованный способ пропитки проводили в следующих условиях:*

Концентрация эмульсии КЭ-37-18, г/л . . . . .	40–120
Концентрация диацетата свинца, г/л . . . . .	2
Продолжительность пропитки, мин . . . . .	2
Степень отжима, % . . . . .	490.

*Двухванный метод гидрофобизации проводили в следующих условиях:*

Концентрация диацетата свинца	
в первой ванне, г/л . . . . .	2
Концентрация эмульсии КЭ-37-18	
во второй ванне, г/л . . . . .	40–120
Продолжительность пропитки	
в первой и второй ванне, мин . . . . .	по 2
Степень отжима в первой и второй ваннах, % . . . . .	по 490.

Экспериментальные данные (табл. 4) свидетельствуют о возможности проведения процесса гидрофобизации в широком диапазоне концентрации эмульсии КЭ-37-18 как при однованном, так и при двухванном методе пропитки, причем двухванный метод гидрофобизации обеспечивает возможность получения материалов с более высокой гидрофобностью.

Проведение двухванного способа гидрофобизации позволяет снизить расход эмульсии КЭ-37-18 вследствие многократного ее использования и благодаря увеличению продолжительности хранения гидрофобизирующего состава, которая в этом случае практически не влияет на гидрофобные свойства полученных образцов (табл. 5).

В данном случае концентрация эмульсии КЭ-37-18 составляла 100 г/л, состав гидрофобизирующей эмульсии не обновлялся, эмульсия использовалась многократно. Концентрация катализатора в первой ванне: 2 г/л.

При исследовании расхода эмульсии КЭ-37-18 установлено, что с увеличением количества пропиток концентрация эмульсии в гидрофобизирующей системе уменьшается как при однованном, так и при двухванном способе. Следует отметить, что конечное значение концентрации эмульсии в гидрофобизирующей ванне при двухванном способе гидрофобизации несколько меньше, чем при однованном, что обусловлено, по-видимому, некоторым несоответствием значений степени отжима образцов после первой и второй пропиточных ванн (рис. 3). Расход эмульсии КЭ-37-18 при двухванном способе составляет 50–55 г/м<sup>2</sup>.

Приведенные результаты исследований свидетельствуют о целесообразности проведения процесса гидрофобизации нетканых иглопробивных полотен на основе термостойких волокон непрерывным способом на промышленном оборудовании как по однованному, так и по двухванному методу [3].

**Обсуждение и заключения**

Разработан технологический процесс гидрофобизации нетканых полотен на основе термостойких волокон ручных и непрерывным способом на промышленном оборудовании по однованному и двухванному методам.

Разработаны рецептуры пропиточных составов на основе кремнийорганической эмульсии КЭ-37-18 и катализатора – диацетата свинца. Установлены технологические параметры отжима, сушки и термообработки при гидрофобизации нетканых полотен.

Исследованы водопоглощающие свойства гидрофобизированных нетканых материалов.

Проведение процесса гидрофобизации нетканых полотен механизированным способом на промышленном оборудовании позволит снизить трудоемкость процесса и увеличить производительность труда, а также повысить качество гидрофобных свойств и снизить расход пропиточного состава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. С. 28–35.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
4. Нессонова Т.Д., Гриневиц К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия. 1992. С. 127–129.
5. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат. 1955. С. 408–419; 448–459.
6. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
7. Горчакова В.М., Измайлов Б.А. Нетканые текстильные материалы, модифицированные кремнийорганическими соединениями //Текстильная промышленность. 2010. №5. С. 50–52.
8. Кондрашов Э.К., Кузьмин В.В., Минаков В.Т., Пономарева Е.А. Нетканые материалы на основе термостойких волокон и межплиточные уплотнения //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 05 (viam-works.ru).
9. Луговой А.А., Бабашов В.Г., Карпов Ю.В. Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).
10. Краснов Л.Л., Кирина З.В. Материалы, обеспечивающие защиту конструктивных элементов от теплового воздействия в процессе их кратковременной и длительной эксплуатации при температуре 260°C //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 3–7.
11. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
12. Фомин Б.М., Николаев С.Д., Егоров Н.В. Перспектива выпуска огнезащитных тканей //Текстильная промышленность. 2011. №2. С. 64–66.
13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
14. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 29–31.
15. Садова С.Ф. Полимерные препараты для текстильной промышленности //Барьер безопасности. 2012. №1. С. 87–89.
16. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. М. 2001. Т. 3. 540 с.
17. Измайлов Б.А., Горчакова В.М. Защитные пленки материалов от биоповреждений и влаги //Нетканые материалы. 2008. №1(2). С. 10–14.
18. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1999. С. 975–977.