

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»
(КНИТУ-КАИ)

Институт авиации, наземного транспорта и энергетики (ИАНТЭ)

(наименование института (факультета), филиала)

кафедра производства летательных аппаратов

(наименование кафедры)

Направление подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

(шифр и наименование направления подготовки)

Профиль «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов»

К защите допустить

Зав. каф. ПЛА

В.И. Халиулин

«__» _____ 2020г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему «Разработка клеевых плёнок на основе эпоксидного связующего»

ОБУЧАЮЩИЙСЯ Ахматова А.А.

(инициалы, фамилия)

(личная подпись)

РУКОВОДИТЕЛЬ к.т.н., доцент Магсумова А.Ф.

(ученая степень, звание, инициалы, фамилия) (личная подпись)

Казань 2020

THE MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION

OF THE RUSSIAN FEDERATION

federal state budgetary educational institution of higher education
«Kazan National Research Technical University named after A.N.Tupolev-KAI»
(KNRTU-KAI)

Institute of Aviation, Land Transportation and Power Engineering

Department for Aircraft Manufacturing

Direction of training 22.03.01 «Material science and material technology»

(code and name of the direction of preparation)

Major «Designing and manufacturing of product from composite materials»

Approved for diploma protection

Head of Department

Khaliulin V.I.

«__» _____ 2020г.

GRADUATION QUALIFICATION WORK

on the topic «Development of adhesive films based on epoxy resins»

STUDENT

A.A. Akhmatova

(инициалы, фамилия)

(личная подпись)

SUPERVISOR

A.F. Magsumova

(ученая степень, звание, инициалы, фамилия) (личная подпись)

Казань 2020

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена разработке эпоксидной клеевой пленки, модифицированной монтмориллонитом.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: КЛЕЙ, ПЛЕНОЧНЫЙ КЛЕЙ, ЭПОКСИДНАЯ КЛЕЕВАЯ ПЛЕНКА, ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА, ОРГАНОГЛИНА, МОНТМОРИЛЛОНИТ, НОСОК СТАБИЛИЗАТОРА, АВТОКЛАВНОЕ ФОРМОВАНИЕ.

ABSTRACT

This work is devoted to the development of an epoxy adhesive film modified with montmorillonite.

KEYWORDS: ADHESIVE, FILM ADHESIVE, EPOXY FILM ADHESIVE, EPOXY RESIN, ORGANOCCLAY, MONTMORILLONITE, STABILIZER NOSE, AUTOCLAVE FORMING

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	10
ВВЕДЕНИЕ.....	11
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Клеевые технологии в авиастроении.....	13
1.2 Пленочные клеевые материалы.....	18
1.2.1 Требования, предъявляемые к пленочным клеям.....	18
1.2.2 Особенности технологии получения пленочных клеев.....	20
1.2.2 Физико-механические свойства пленочных клеев.....	29
1.3 Модификаторы эпоксидных смол в клеевых пленках.....	36
1.3.1 Роль дисперсных минеральных наполнителей (монтмориллонита) в совершенствовании свойств пленочных клеев на основе эпоксидных смол.....	37
1.3.2 Формирование фазовой структуры смесей на основе эпоксидных олигомеров и наносиликатов (монтмориллонита).....	43
1.4 Заключение к главе.....	47
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1 Объекты исследования.....	49
2.2 Методы исследования.....	53
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	60
3.1 Исследование реологических характеристик.....	60
3.2 Исследование процесса отверждения.....	69
3.3 Исследование теплофизических свойств.....	71
3.4 Изучение липкости клеевой плёнки.....	73
3.5 Определение физико-механических характеристик.....	75
4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕЕВОЙ ПЛЕНКИ.....	79
4.1. Конструктивно-технологический анализ композиционного изделия «Носок стабилизатора».....	79
4.2. Разработка 3D – модели изделия.....	82
4.3. Метод придания формы и метод формования.....	83
4.4. Разработка формообразующей оснастки.....	87
4.5. Выбор материалов. Составление схемы укладки слоев.....	92
4.6. Выбор необходимого оборудования и вспомогательных материалов для реализации технологического процесс.....	92
4.7. Разработка технологического процесса изготовления изделия.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	98
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	105

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПКМ – полимерные композиционные материалы
- ММТ – монтмориллонит
- о-ММТ – органомодифицированный монтмориллонит
- ЭО – эпоксидный олигомер
- изо-МТГФА – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид
- ПИ – полиимид
- ОМНС – органически модифицированные наносиликаты
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ЦТМАБ – цетилтриметиламмоний бромид
- ПАВ-2 – ПАВ– ЦТМАБ с химической формулой $C_{19}H_{42}BrN$
- ПАВ-3 – ПАВ– пиридиный бромид с химической формулой $C_{21}H_{38}BrN$
- ЧАС – четвертичные аммониевые соли
- DETDA – диэтилтолуолдиамин
- ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия
- КЛТР – коэффициент линейного теплового расширения
- СЧПУ – станок с числовым программным управлением
- МДФ – мелкодисперсная фракция
- ТП – технологический процесс

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология склеивания остается основным способом создания неразъемных соединений при изготовлении элементов конструкций летательных аппаратов. В отличие от других методов соединения склеивание конструкционными клеями является эффективным методом, наиболее простым технологическим способом соединения, дающим экономию массы и производственных затрат. Однако пленочные клеи гораздо удобнее и безопаснее в эксплуатации, поэтому интересен процесс создания именно пленочных клеев. Широкое применение в авиационной промышленности нашли эпоксидные пленочные клеи благодаря ряду преимуществ перед клеями на основе других смол. Учитывая широкую сферу применения и отсутствие универсальных пленочных эпоксидных клеев существует интерес в разработке и создании улучшенных составов для пленочных клеев в соответствии с требованиями условий эксплуатации.

Необходимые требования могут быть достигнуты благодаря сочетанию самых различных комбинаций компонентов пленочного клея. Перспективным методом повышения эксплуатационных свойств клея является его модификация неорганическими наночастицами. Типичными и наиболее широко используемыми наноразмерными наполнителями являются слоистые алюмосиликаты, такие как, монтмориллонит, гекторит, каолин и др. Добавление глинистых материалов может оказывать большое влияние на технологические, механические и физические свойства. В частности, монтмориллонитовые глины уже известны как модификаторы различных систем и способствуют улучшению эксплуатационных характеристик, в сочетании с антипиренами понижают горючесть и повышают огнестойкость материалов, в некоторых составах улучшают адгезию, ударные свойства и трещиностойкость, могут выступать в качестве катализаторов и понижать температуру отверждения, что позволит сделать процесс склеивания технологичнее и дешевле исходя из уменьшения энергозатрат.

В последнее время интерес и объем исследований использования глинистых минералов, в частности монтмориллонитовых глин, значительно выросли. Однако из-за отсутствия сведений о влиянии глинистых материалов на пленочный клей, а также их широкого разнообразия данная область является практически не изученной, поэтому исследование свойств пленочных клеев, модифицированных монтмориллонитовыми глинами, является актуальной.

Немаловажным является сам процесс введения глины для достижения её более мелкодисперсного распределения и равномерности влияния на свойства. В настоящее время исследуются различные способы введения, среди которых имеют место и растворители, и ультразвук. Однако предложенный метод в данной работе позволяет добиться лучшего распределения частиц монтмориллонитовой глины в смоле, а не просто перемешиваться, за счёт чего и будут достигаться равномерность как распределения мелких частиц, так и свойств.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Клеевые технологии в авиастроении

Клеевая технология одна из самых древних и распространенных среди различных областей, будь то строительство или бытовые нужды. В авиационной промышленности клей так же нашёл своё применение. Работы в области клеев и технологии склеивания начались вместе с возникновением самой авиации. В первых самолетах склеивание было основным средством для создания неразъемных соединений и не только их. На протяжении первой половины XX в. вплоть до 50-х годов детали из древесины, ткани, пластика и др. изготавливались путем склеивания. Практически вся истребительная авиация, конструкции Поликарпова (рисунок 1.1), Яковлева (рисунок 1.2), Лавочкина, Микояна на 85% были изготовлены с применением клеев и технологии склеивания [1].



Рисунок 1.1 – Самолет-разведчик Поликарпова Р-1



Рисунок 1.2 Истребитель Як-3

Переход к современным конструкциям реактивных многотоннажных воздушных лайнеров не снизил значения клеевых соединений. Напротив, склеивание конструкционными клеями остается эффективным методом, наиболее простым технологическим способом соединения, дающим экономию массы и производственных затрат. Во многих случаях клеевое соединение металлов с неметаллическими материалами является единственно возможным решением, обеспечивающим высокую прочность конструкций. Эти способы заняли достойное место в технологических процессах сборки самолетов, например, площадь клееных конструкций в планере современных широкофюзеляжных самолетов Ил-86, Ил-96, Ту-204, Ан-124 и др. составляет $>3000\text{м}^2$ [2,3].



Рисунок 1.3. Ан-124 - советский тяжёлый дальний транспортный самолёт 4-го поколения разработки ОКБ имени О.К. Антонова

В зависимости от технологии изготовления изделия, условий его эксплуатации и ряда других причин выбирается такой клей, который бы выполнял поставленные перед ним задачи и требования. В настоящее время существуют различные виды клеев. Рассмотрим классификацию клеев по различным признакам [4]:

а) по происхождению:

- синтетические; - природные.

б) по природе основного компонента - основы:

- термореактивные; - термопластичные.
- в) по способу получения синтетических клеев:
 - поликонденсационные; - полимеризационные,.
- г) по водостойкости:
 - низкой; - средней; - высокой;
- д) по виду растворителя:
 - водорастворимые; - спирторастворимые;
- е) по внешнему виду:
 - жидкие; - пастообразные; - пленочные; - порошкообразные;
 - в виде гранул.

Клеи широко используются для соединения металлов и неметаллических материалов в узлах, панелях, секциях и целых агрегатах. Такие клеевые соединения имеют пониженную массу, повышенный предел усталости, большую долговечность, более высокую надежность и ряд других преимуществ по сравнению с обычными стрингерными конструкциями. Клеи применяются также для изготовления слоистых конструкций путем склеивания тонких листов металла необходимой геометрической формы, что обеспечивает нормальное распределение напряжений и малую скорость распространения трещин в изделии [5]. Применение трехслойных клееных конструкций с сотовым наполнителем позволяет увеличить удельную прочность и значительно сократить число деталей в конструкции. Трехслойные конструкции с сотовым наполнителем (рисунок 1.4) используются в производстве рулей высоты и направления, закрылков, панелей фюзеляжа, элеронов, стабилизаторов, обтекателей, различных перегородок, деталей интерьера и т. п.

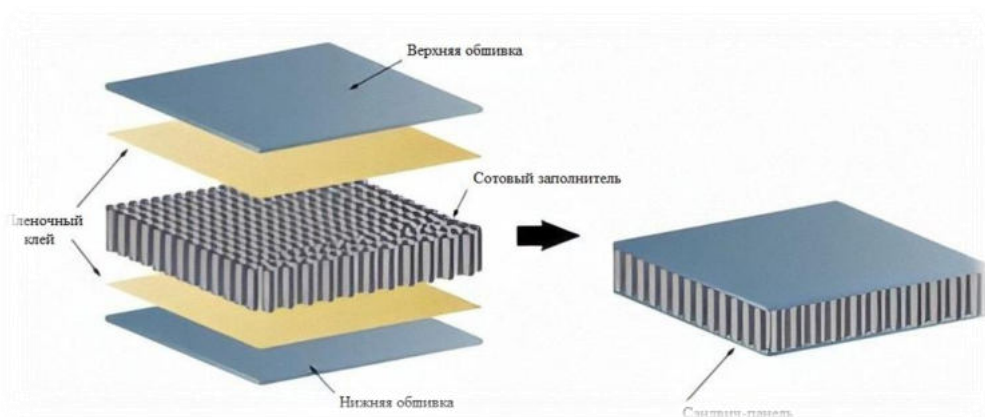


Рисунок 1.4 – Типичная слоистая конструкция с применением сотового наполнителя

Несмотря на исторически продолжительное время успешного применения таких клееных конструкций по-прежнему в патентах дорабатываются и совершенствуются отдельные особенности сотовых трехслойных панелей сложной кривизны с использованием пленочного клея [6].



Рисунок 1.5 – Сотовая трёхслойная панель сложной кривизны, где 2,6 – нижний и верхние слои, 3,5 – пленочный клей, 4- сотовая конструкция

Это говорит о том, что в настоящее время для изготовления наиболее нагруженных и ответственных агрегатов планера в авиационной технике в качестве конструкционных клеев применяются преимущественно пленочные,

а также жидкие клеи на основе модифицированных эпоксидных и фенолокаучуковых полимеров [5]. Среди клеев конструкционного назначения наиболее широкое применение нашли высокопрочные эпоксидные клеи, проявившие свои адгезионные способности ко многим материалам, различающиеся диапазоном рабочих температур и по своим прочностным и деформационным свойствам не уступающие лучшим зарубежным аналогам. Клеевые соединения на основе эпоксидных клеев конструкционного назначения обладают высокой длительной прочностью, вибростойкостью, стойкостью к распространению трещин, устойчивостью к воздействию климатических факторов и агрессивных сред, что обеспечило высокий ресурс работы и надежность в эксплуатации клееных конструкций [7].

Таким образом, пленочные клеи на основе модифицированных эпоксидных олигомеров - это высокопрочные клеи с улучшенными технологическими свойствами. Клеи не требуют жидкого подслоя или подогрева при прикатывании пленки к субстратам, при их отверждении выделяется не более 2% летучих соединений. В результате этого трудоемкость технологического процесса склеивания снижается по сравнению с фенольно-каучуковыми клеями ~ на 40%, повышается культура производства, уменьшаются пожароопасность и загрязнение окружающей среды за счет исключения выделения паров растворителей, значительно улучшаются условия труда. С точки зрения производительности труда, чистоты и культуры производства, обеспечения строго регламентированного расхода этот тип клеев является наиболее предпочтительным. Благодаря современным технологиям пленочный клей не проникает в материалы, которые впоследствии соединяют между собой. Среди функциональных особенностей такого клея можно выделить его эластичность и прочность. Клей не способен деформировать материалы, на которые наносится. Поэтому ему отдают большее предпочтение, чем другим лакокрасочным материалам и герметикам, выполняющим подобные функции. Подобный клей способен сохранять свою пластичность даже при наличии различного температурного режима. Это

свойство обеспечивает прочную адгезию и клей не растекается [8]. В настоящее время высокопрочные пленочные клеи применяют в наиболее нагруженных и ответственных агрегатах планера для склеивания сотовых и слоистых конструкций из металлов и полимерных композиционных материалов. В связи с этим разработка пленочных клеевых составов с улучшенными технологическими и физико-механическими свойствами являются весьма востребованными. Остановимся на эпоксидных пленочных клеевых композициях.

1.2 Пленочные клеевые материалы

Анализ литературы показал, что эпоксидные пленочные клеи широко применяются при различных условиях, однако, как и к любым материалам, к пленочным клеям предъявляются общие требования [4].

1.2.1 Требования, предъявляемые к пленочным клеям

1. Технологические требования.

Пленочные клеи должны обладать определенными свойствами (липкостью, эластичностью), для того чтобы обеспечить равномерную выкладку пленки, в том числе для изделия сложной формы. Неотвержденная клеевая пленка должна обладать низкой температурой стеклования для удобства работы с ней при хранении в холодильных установках. При замораживании пленки во время хранения она не должна охрупчиваться.

Основными технологическими требованиями, предъявляемыми к клеевой пленке, являются следующие свойства:

- состав должен иметь определенную вязкость при комнатной температуре, обеспечивающую его нахождение в пленочном состоянии;
- пластичность;

- липкость;
- отсутствие выделения токсичных веществ при нанесении на поверхность и в процессе эксплуатации;
- должна отверждаться при возможно меньшей температуре.

2. Эксплуатационные требования.

Основными характеристиками, определяющими выбор того или иного клея для конкретных конструкций, являются в первую очередь пределы прочности клеевых соединений. Различают пределы прочности при сдвиге, равномерном и неравномерном отрыве под действием кратковременных и длительных статических нагрузок и предел выносливости при сдвиге в исходном состоянии и после воздействия комплекса физико-химических факторов (воды, влажного воздуха, условий тропического климата, теплового старения, растворителей, масел, топлив, грибков и др.), встречающихся в условиях эксплуатации клееных изделий. Для окончательного решения вопроса о применении в изделии выбранного клея изготавливают клееные конструкции или их элементы и испытывают в условиях, максимально приближающихся к эксплуатационным [9].

Таким образом, для каждой детали подбирается свой клей, характеристики которого выполняли бы все предъявляемые ему эксплуатационные требования. Однако, можно выделить основные эксплуатационные свойства клеевых пленок:

- создание прочного клеевого соединения;
- влаго-, водо-, термо-, огне- и биостойкость;
- получение эластичного клеевого шва;
- получение долговечных клеевых соединений;

3. Экономические требования.

Немаловажным является и экономическая составляющая. Пленочный клей должен быть дешевым и доступным; расходуемое

количество клеевой пленки на склеиваемый материал должно быть минимальным; оборудование, необходимое для приготовления клея, должно быть простым и дешевым.

4. Экологические требования.

Ещё одно требование, которого достаточно трудно добиться, работая с различными химическими компонентами – это экологическая безопасность. Компоненты клея и выделяемые при его использовании вещества должны быть нетоксичны. Нужно отметить, что малая коррозионная опасность клеев – тоже одно из экологических требований к пленочным клеям.

5. Специальные требования.

Нельзя забывать и о специальных требованиях, которые определяются для каждой детали исходя из условий эксплуатации данной детали. Среди таких требований можно выделить диэлектрическую проницаемость пленочного клея, прозрачность клеевого шва, бензо- и маслостойкость и другие.

1.2.2 Особенности технологии получения пленочных клеев

Эпоксидные пленочные клеи получают путем прокатки расплава клеевой композиции горячими вальцами между двумя слоями защитной пленки [10]. Такой способ получения может быть, как ручным, если это в малых масштабах производства, например, студентом для исследовательских целей, так и автоматизированным, если это касается, например, заводского производства и поставки готового изделия в рулонном виде. Для получения пленочного клея необходимо специальное оборудование. Рассмотрим технологические схемы создания плёнок в работах авторов [11], представленные на рисунках 1.6 и 1.7.

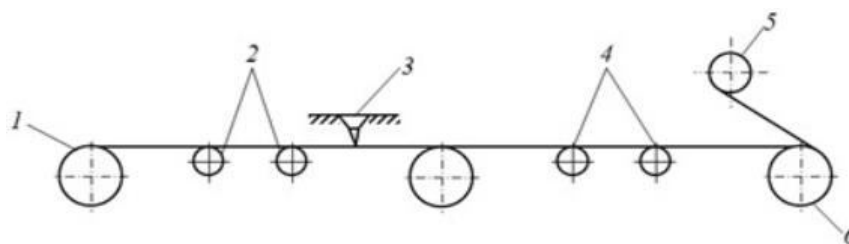


Рисунок 1.6 – Технологическая схема изготовления клеевой пленки при помощи фильеры: **1** – размоточное устройство с антиадгезионной бумагой; **2** – направляющие валы; **3** – фильера со связующим; **4** – направляющие валы (камера охлаждения); **5** – размоточный вал с полиэтиленовой пленкой; **6** – намоточный вал

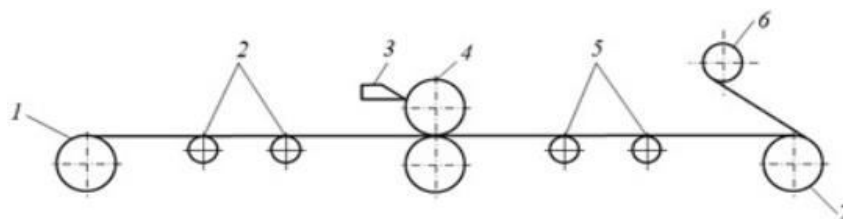


Рисунок 1.7 – Технологическая схема изготовления клеевой пленки при помощи ракеля: **1** – размоточное устройство с антиадгезионной бумагой; **2** – направляющие валы; **3** – ракель со связующим; **4** – наносящий вал; **5** – направляющие валы (камера охлаждения); **6** – размоточный вал с полиэтиленовой пленкой; **7** – намоточный вал

Технологический процесс получения пленочного клея должен обеспечивать наименьший разброс значений его поверхностной плотности. На характеристики изготавливаемой пленки оказывают влияние многие технологические параметры оборудования, такие как, температура фильеры и валов, точность их изготовления, температура ванны, скорость протяжки, и также реологические свойства клеевой композиции, тип используемых подложек для нанесения на них клеевой пленки [11]. Нельзя не отметить, что при применении ракельной технологии изготовления наблюдались наименьшие колебания поверхностной плотности. Также, при равных зазорах

фильер и скоростей пропитки по ракельной технологии получают меньшие значения поверхностной плотности.

Авторы работ [12,13] представили способ изготовления пленочных клеев и устройство для его осуществления (рисунок 1.8) и установку для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения (рисунок 1.9).

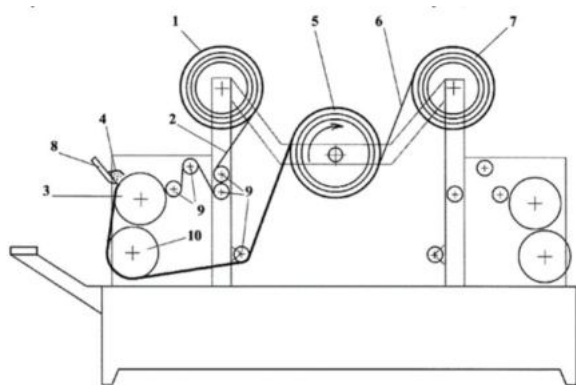


Рисунок 1.8 – Устройство для изготовления пленочного клея

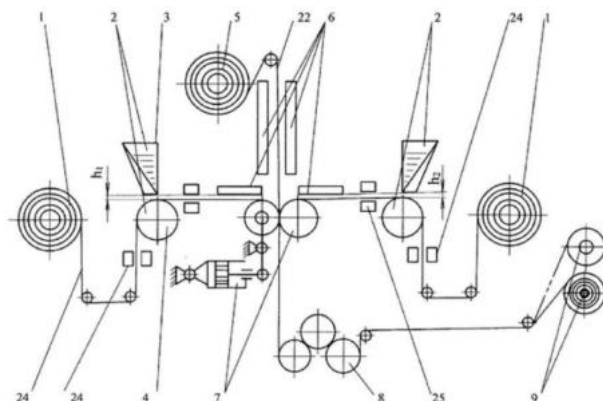


Рисунок 1.9 – Установка для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения

Принцип работы устройства для изготовления пленочного клея (рисунок 1.8) заключается в следующем: с барабана размотки 1, антиадгезионной бумаги 2 антиадгезионным слоем вверх бумага сматывается и частично охватывает нагретый наносяще-калибрующий валок 3. На бумагу тонким слоем наносится разогретая клеевая композиция 4, которая прилипает к бумаге и далее с антиадгезионной бумагой наматывается на барабан смотки 5 через слой полиэтилена 6, подаваемого с барабана 7. Толщина клеевой пленки определяется величиной зазора между раклей 8 и натянутой антиадгезионной бумагой 2. Слой полиэтилена 6 призван исключить возможность прилипания разогретой клеевой композиции 4 к изнанке бумаги 2. Ролики 9 и вал 10 обеспечивают компенсацию неравномерной вытяжки и перекоса антиадгезионной бумаги 2. Изобретение обеспечивает расширение

технологических возможностей при производстве пленочных клеев и клеевых препрегов с термореактивным полимерным связующим.

Изобретение для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов авторов [13] обеспечивает расширение технологических возможностей и повышение качества пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения за счет дополнительного снабжения установки опорными роликами, следящими за геометрией подфильных валов, которые смонтированы на подфильных плитах со стороны их боковых стенок и установлены подвижно в направляющих кронштейнах с возможностью взаимодействия с подфильными валами. Подфильная плита установлена в направляющих кронштейнах и содержит закрепленное на ней микровинтовое соединение, устанавливающее толщину клеевой пленки. Механизм вдавливания клея содержит валки с регулируемым между ними калиброванным зазором.

Поскольку принципы работ оборудования для создания клеевых пленок идентичны и рассмотрены выше, обратим внимание на основные этапы изготовления клеевых пленок. Существует несколько этапов. Сначала клеевую композицию нагревают до заданной температуры и выдерживают при данной температуре некоторое время с необходимой вязкостью. Время выдержки при повышенной температуре не должно быть слишком большим, так как за счет возникновения химических реакций между компонентами, связанных с началом процесса отверждения, может вызвать неконтролируемое увеличение вязкости. Большое значение оказывает температура в зоне формования наноса. Она контролируется с помощью температурных датчиков (термопар). Затем осуществляется процесс прокатки между валами (ракельный или фильерный принцип). Температура пленки после прохождения ее через валы при нанесении на подложку также регулируется. Данные температуры различаются для разных составов. Перегрев клеевой композиции может также вызвать скатывание пленки в капли, что является недопустимым. Процесс изготовления клеевой пленки

завершается его смоткой в рулон. На данной стадии необходимо не дать клеевой пленке смяться в рулоне, поэтому также важной является температура после прохождения через фильеру. Данные температуры для разных клеевых составов различны. При повышенной температуре происходят перетеки, что приводит к неравномерной толщине клеевой пленки. А при недостаточной температуре в процессе смотки пленка может коробиться, возникает волнистость.

Таким образом, клеевая композиция подвергается длительной многоступенчатой температурной обработке, что сказывается на ее реологических свойствах. Вследствие этого время хранения большинства пленочных клеев при нормальных условиях ограничено. Хранение пленки связующего должно осуществляться в соответствии с нормативной документацией. Неправильное хранение приводит к изменению свойств клеевой пленки. Так, хранение при повышенной температуре (выше 26°C) приводит к скатыванию пленки с подложки. Также рулоны связующего необходимо хранить в подвешенном состоянии, чтобы предотвратить перетекание связующего в нем.

Технология получения клеевой пленки всецело зависит от состава клеевой композиции. Клеевая композиция представляет собой многокомпонентный состав, каждый компонент которого по-своему влияет на реологические свойства клеевой пленки. Рассмотрим в табл.1.1 составы различных клеевых композиций.

Таблица 1.1 – Составы различных клеевых композиций

<p style="text-align: center;">RU 2 686 919 C1</p> <p style="text-align: center;">Эпоксидное клеевое связующее, пленочный клей и клеевой препрег на его основе</p> <p>Эпоксидное клеевое связующее включает компоненты при следующем соотношении, мас. %: 22,0-25,0 полифункциональной эпоксидной смолы; 18,0-22,0 дифункциональной эпоксидной смолы; 8,0-14,0 полиарилсульфона; 4,0-8,0 полиэфирсульфона; 2,0-7,0 пасты латентного отвердителя дициандиамида; 9,9-16,5 отвердителя ароматического диамина; 19,0-24,0 каучуксодержащего компонента, состоящего из каучуковых наночастиц типа «ядро-оболочка», распределенных в эпоксидной смоле на основе бисфенола А. Пленочный клей включает технологическую подложку в виде бумаги с антиадгезионным покрытием и нанесенным на него слоем эпоксидного клеевого связующего</p>
<p style="text-align: center;">RU 2 686 917 C1</p> <p style="text-align: center;">Эпоксидное клеевое связующее и пленочный клей на его основе</p> <p>Эпоксидное клеевое связующее содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: 17,0-31,0 каучук-содержащего компонента; 5,0-10,0 полиарилсульфона; 4,0-7,0 полиэфирсульфона; 16,0-25,5 дифункциональной эпоксидной смолы на основе бисфенола А; 21,0-34,0 полифункциональной эпоксидной смолы; 6,0-9,0 отвердителя ароматического диамина; 4,0-7,0 латентного отверждающего агента дициандиамида; 0,4-2,5 ускорителя несимметрично дизамещенной мочевины. Каучук-содержащий компонент состоит из каучуковых наночастиц типа «ядро-оболочка», распределенных в эпоксидной смоле на основе бисфенола А. Пленочный клей представляет собой бумагу с антиадгезионным покрытием и нанесенным на него слоем эпоксидного клеевого связующего. Обеспечивается снижение вязкости клеевого связующего и увеличение площади взаимного контакта клея и склеиваемых поверхностей, что в свою очередь повышает адгезионную прочность и стабильность, технологическую жизнеспособность при температуре хранения 25°C.</p>
<p style="text-align: center;">RU 2 627 419 C1</p> <p style="text-align: center;">Эпоксидное клеевое связующее и пленочный клей на его основе</p> <p>Эпоксидное клеевое связующее содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: жидкая эпоксиоксазолидоновая смола (50,0-77,0), полиэфирсульфон (6,0-20,2), твердая эпоксидная смола на основе бисфенола А (4,95-23,50), латентный отверждающий агент (4,0-6,0) дициандиамида, ускоритель отверждения - несимметрично дизамещенная мочевина (0,5-2,0), модификатор аэросил (0,3-5,0). Пленочный клей представляет собой бумагу с антиадгезионным покрытием и нанесенным на него слоем эпоксидного клеевого связующего, причем поверхностная плотность слоя указанного связующего на антиадгезионном покрытии составляет 200-270 г/м². Обеспечивается повышение прочности клеевого соединения при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, повышение степени сохранения температуры стеклования отвержденного клеевого связующего после экспозиции в тепловлажной камере при температуре 70°C и 85% влажности в течение 30 дней, возможность осуществления отверждения клеевого эпоксидного связующего по более энергоэффективному режиму.</p>
<p style="text-align: center;">RU 2 572 416 C1</p> <p style="text-align: center;">Эпоксидное клеевое связующее</p> <p>Эпоксидное клеевое связующее включает, мас. %: эпоксидную полифункциональную смолу 10,0-40,0; диглицидиловый эфир резорцина 5,0-50,0; 4,4'-диаминодифенилсульфон 20,0-28,7; полиэфирсульфон 3,0-15,0; полиарилсульфон 5,0-25,0 и эпоксиуретановую смолу 2,0-15,0; причем мольное соотношение реакционных групп эпоксиуретановой смолы ОН:NCO составляет от 1,0:0,5 до 1,0:1,0. Эпоксидная клеевая композиция также может дополнительно содержать краситель в количестве 0,01-0,50 мас. % от всего связующего. Изобретение позволяет получить связующее с высоким уровнем прочностных и термомеханических характеристик, а также устойчивость к тепловлажностному старению, способность сохранять свои термомеханические характеристики после 30-дневного тепловлажностного старения.</p>

Продолжение таблицы 1.1

RU 2 597 912 C1

Высокопрочный эпоксидный пленочный клей

Изобретение относится к области высокопрочных эпоксидных клеев повышенной теплостойкости конструкционного назначения. Эпоксидная клеевая композиция для соединения металлов и/или ПКМ включает эпоксидную основу и отвердитель. В качестве эпоксидной основы содержит смесь эпоксидной диановой смолы с одной или несколькими эпоксидными смолами, выбранными из группы N,N-тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, триглицидилпроизводное парааминофенола. В качестве отвердителя - дициандиамида, содержащий углеродные нанотрубки типа «Таунит-М». Композиция дополнительно содержит модификатор полиэфирсульфон или его смесь с одним из полиарилсульфонов с концевыми гидроксильными группами. Композиция включает следующее соотношение компонентов, мас. %: смесь эпоксидной диановой смолы с одной или несколькими эпоксидными смолами, выбранными из группы N,N-тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, триглицидилпроизводное парааминофенола: 63-70, дициандиамида с введенными углеродными нанотрубками - 8-10, полиэфирсульфон или его смесь с одним из полиарилсульфонов: 20-29. Технический результат, достигаемый композицией по изобретению, заключается в возможности создания клеевых соединений и изделий из ПКМ со стабильно высоким уровнем прочностных характеристик, как при комнатной температуре, так и при температуре 180°C.

RU 2 601 480 C1

Высокотемпературный пленочный клей

Цианатэфирная клеевая композиция для соединения полимерных композиционных материалов, включающая циановый эфир, эпоксидную смолу и модификатор, отличающаяся тем, что дополнительно содержит катализатор отверждения, при этом в качестве модификатора используют термопласт, выбранный из группы полисульфон, полиэфирсульфон, полиарилсульфон и/или их смеси, а в качестве катализатора отверждения - металлокомплексный катализатор из ряда ацетилацетонат железа (III), ацетилацетонат меди (II), ацетилацетонат кобальта (II) и (III), ацетилацетонат хрома (III), при следующем соотношении компонентов, мас. %: Циановый эфир 50-70 Термопласт 5-30 Эпоксидная смола 5-50 Металлокомплексный катализатор 0,01-0,15

RU 2 435 812 C1

Самоклеящийся материал

Самоклеящийся материал включает основу - алюминиевую фольгу и нанесенную на нее клеевую композицию с постоянной липкостью, содержащую, мас.ч.: изопрен-стирольный термоэластопласт с содержанием стирола 5-7% 100, агент липкости - терпенфенольную смолу, терпенстирольную смолу или их смеси с перхлорвиниловой смолой 10-15, пластификатор - эпоксирированное растительное масло 7-10 и органический растворитель - этилацетат или его смесь с бензином и метиленхлоридом 250-550. Клеевая композиция может дополнительно содержать хлорированный полиизопреновый каучук в количестве 2-5 мас.ч. Соотношение толщин слоев основа: клеевая композиция составляет 1:(0,25-1). Самоклеящийся материал предназначен для ремонта и эксплуатации при температурах от -60 до +80°C в авиа-, автомобиле-, судостроении и других областях техники. Технический результат - повышение адгезионной прочности, когезионной прочности самоклеящегося материала, повышение сопротивления статическому сдвигу при повышенных температурах.

Продолжение таблицы 1.1

RU 2 322 470 C1

Клеевая композиция и самоклеящийся материал, содержащий ее

Изобретение относится к области клеевых композиций с постоянной липкостью и самоклеящихся материалов на основе алюминиевой фольги, полимерных пленок и других подложек, предназначенных для эксплуатации при температурах от -60 до +80°C в авиационной технике, автомобиле-, судостроении и других областях техники. Технической задачей изобретения является повышение когезионной прочности - сопротивления динамическому и статическому сдвигу - и адгезии - прочности при отслаивании к алюминиевой фольге и алюминиевым сплавам заявленной композиции, а также повышение прочности при сдвиге и отслаивании самоклеящегося материала. Поставленная задача решается за счет того, что композиция содержит изопреновый каучук-3, 4-полиизопреновый каучук с мол.м. 120-240 тыс. и содержанием винильных звеньев 83-88%, пластификатор-вазелиновое масло или низкомолекулярный полибутадиев, адгезионную добавку - терпенфенольную смолу и растворитель - нефрас

RU 2 561 996 C1

Армированная эпоксидная клеевая композиция (варианты)

Изобретение относится к армированным эпоксидным клеевым композициям горячего отверждения и может быть использовано в качестве срединных слоев многослойных конструкций радиотехнического назначения с широким диапазоном диэлектрических свойств в авиакосмической технике и других отраслях промышленности. Армированная эпоксидная клеевая композиция включает жидкую эпоксидную диановую смолу с количеством эпоксидных групп 20,0-22,5%, дициандиаамид и дополнительно содержит продукт поликонденсации дифенилолпропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, в качестве наполнителя - микросферы стеклянные полые с объемной плотностью 250,0-300,0 кг/м³ и ткань кварцевую. Изобретение обеспечивает расширение диапазона и возможность варьирования диэлектрических свойств, использование в современных широкополосных многослойных (взаимосогласованных по диэлектрическим свойствам слоев) конструкциях радиотехнического назначения.

RU 93 037 164 A

Пленочный клей

Изобретение относится к составам клеев и может быть использовано в электронной, квантовой технике для крепления оптических элементов, а также для крепления элементов солнечных батарей. Цель изобретения - получение пленочного клея с повышенными технологическими свойствами, адгезионной прочностью и прозрачностью в широком температурном диапазоне эксплуатации. Пленочный клей содержит сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой, пластификатор и в качестве отвердителя - эпоксидную смолу с активными эпоксигруппами при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5) 1, сложно-эфирный пластификатор 0,8 - 1,0, эпоксидная смола 3,0 - 3,5% к сополимеру.

Продолжение таблицы 1.1

CN104449434B

Высокотемпературная термостойкая пленка и способ приготовления

Термостойкие термостойкие клеевые пленки изготавливаются из модифицированных фенольных смол 15-35 частей, полисульфонных смол 8-25 частей, резиновых наполнителей 25-40 частей, термостойких наполнителей 10-20 частей, отвердителей 5-10 частей, ускорителей отверждения 0,5-3,5 части. Выбрана доработанная феноловая смола, смола полисульфона, резину с леа агентом и леа акселератором. По сравнению с традиционной пленкой, пленка не только образуется равномерно, свойства продукта стабильны по размеру, быстро вылечиваются, высокая прочность сцепления после отверждения, хорошая вязкость, устойчивость к растворителям, простота хранения и транспортировки, а также имеет хорошие высокотемпературные свойства, температура после отверждения может достигать более 400°C, высокая эффективность производства.

RU 2 034 891 C1

Вспенивающаяся пленочная клеевая композиция

Использование: для склеивания трехслойных конструкций, работающих в интервале (-60) 500°C. Сущность изобретения: композиция содержит, мас. ч: эпоксидная смола, модифицированная органосилоксаном, 20-40; олигометилфенилкарборансилоксан 60-80; жидкий акрилонитрильный каучук с концевыми карбоксильными группами 20-40; бис(N, N' =диметилкарбамид) дифенилметан 8-10; асбест 10-20; азотсодержащий газообразователь 1-1,5. Композиция образует клей в виде пленки с теплостойкостью до 500°C.

JP 2007119667 A

Клей (Adhesive)

В акриловой смоле (1) и чувствительном к давлению адгезиве, полученном путем сшивания сшивающим агентом (2), массовый процент X нерастворимого в тетрагидрофуране вещества по отношению к чувствительному к давлению адгезиву (%), тетрагидрофуран- нерастворимая фракция чувствительного к давлению адгезива формулы (III), весовой процент Y (%) высокомолекулярного компонента в нем, чувствительный к давлению адгезив, характеризующийся удовлетворением формул (I) и (II).

$$40 \leq X \leq 70 \text{ (I)}$$

$$-0,51X + 41 < Y < 0,45X + 24 \text{ (II)}$$

$$Y = B - (100 - X) \times C / 100 \text{ (III)}$$

(Где X представляет собой массовый процент нерастворимого в тетрагидрофуране вещества по отношению к чувствительному к давлению адгезиву (%), B представляет массовый процент молекулярной массы 300 000 или более компонентов в смеси акриловой смолы (1) и (2)), Представляет собой массовый процент молекулярной массы 300000 или более компонентов в нерастворимой в тетрагидрофуране фракции чувствительного к давлению адгезива.)

Акриловая смола (1): структурная единица основного компонента, полученная из следующего мономера (а) (структурная единица (а))

Акриловая смола, имеющая среднемассовую молекулярную массу от 50000 до 250000 к.

(A): формула (A) (мет) эфир акриловой кислоты

Акриловая смола (2): структурная единица (а) в качестве основного компонента, полученная из следующих мономеров (б) структурных единиц

Поместите акриловую смолу, содержащую (структурную единицу (б)) смолы

Средневесовая молекулярная масса акриловой смолы составляет $1\ 000\ 000 \pm 1\ 500\ 000$.

(B): карбоксильная группа, гидроксильная группа, амидная группа, аминогруппа, эпоксидная группа, оксетанильная группа,

И, по меньшей мере, одну полярную функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из альдегидной группы и изоцианатной группы, мономера, содержащего одну из олефиновых двойных связей в молекуле.

Окончание таблицы 1.1

<p style="text-align: center;">JP 2016520366 A</p> <p style="text-align: center;">Реактивная двухкомпонентная клеевая пленочная система</p> <p>Настоящее изобретение включает в себя (а) полимерную пленкообразующую матрицу, (Б) по меньшей мере один из реакционноспособных мономеров или реакционноспособных смол, (в) инициатор, в частности радикальный инициатор, или активатор, или реагент, содержащий реакционноспособную адгезивную пленку и металлический, древесный, стеклянный и / или пленочный адгезивный компонент для связывания различных материалов, таких как пластик.</p>
<p style="text-align: center;">JP 2017507742 A</p> <p style="text-align: center;">Термореактивная клеевая пленка</p> <p>Раскрывается термореактивный клей и клеевая композиция, включающая дополнительную клеевую пленку. Это термореактивный адгезив, поверхностная дезактивация твердого изоцианата, а также изоцианат и реактив, указывающий на функциональную группу, содержащую полимер.</p>
<p style="text-align: center;">15/297969</p> <p style="text-align: center;">United States Patent Application 20170106621A1</p> <p style="text-align: center;">Resin glue sheets and a method for fabrication</p> <p style="text-align: center;">(Полимерные клеевые листы и способ их изготовления)</p> <p>Раскрыты различные способы формирования смоляных клеевых листов или пленки для склеивания и ламинирования изделий между собой. Также раскрыты способы изготовления полимерных клеевых листов или пленок.</p>

Таким образом можно утверждать, что существует множество различных клеевых составов для изготовления клеевых плёнок на основе эпоксидных смол, причем разработки новых составов с улучшенными свойствами актуальны и на сегодняшний день. Такие работы ведутся не только в нашей стране, но и за рубежом. Далее рассмотрим существующие пленочные клеи, их характеристики, свойства и области применения.

1.2.3 Физико-механические свойства пленочных клеев

Разработкой и созданием клеев, в том числе для авиационной промышленности, активно занимаются такие страны как США, Франция, Япония и Россия. За рубежом, главным образом в США и Франции, для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) с рабочими температурами от 200 до 350°C широко используются термостойкие связующие и клеи на основе полиимидов, бис-малеинимидов, циановых

эфиров, фталонитрилов [14,15]. Такие корпорации как Cytec, Hexcel, Renegade Materials разрабатывают и производят целые линейки клеевых материалов для авиакосмической отрасли. В РФ одним из лидеров в области создания клеев и полимерных связующих является ФГУП «ВИАМ».

Корпорация США Hexcel представляет ряд следующих эпоксидных пленочных клеев, представленных в таблицах 1.2, 1.3 [16].

Таблица 1.2 – Эпоксидные пленочные клеи корпорации Hexcel

Пленочный клей	HexBond™ 609	HexBond™ 312	HexBond™ 677	HexBond™ 308	HexBond™ 319	HexBond™ 641	HexBond™ 322	HexBond™ 340U(SP)
Макс. рабочая температура °C (°F)	85 (185)	100 (212)	75 (167)	125 (260)	150 (300)	150 (300)	175 (350)	175 (350)
Температура отверждения °C (°F)	120 (250)	120 (250)	150 (300)	170 (350)	175 (350)	175 (350)	175 (350)	175 (350)
Время отверждения (мин.)	60	30-60	04	60	60	60	60	60
Предел прочности при сдвиге при 25°C (77°F) МПа (psi)	33 (4800)	40 (5800)	20 (3000)	47 (6500)	36 (5200)	40 (6000)	20 (3000)	32 (4640)
Предел прочности при отрыве сот. заполнителя при 25°C (77°F) (N/76mm)	200	650	374	460	600	620	240	550
Прочность на растяжение при 25°C (77°F) МПа (psi)	7 (1000)	9 (1300)	7 (1000)	8 (1200)	9 (1300)	12.5 (1800)	8 (1200)	N/A
Tg DMTA поверхностного склеивания °C (°F)	105 (220)	105 (220)	103 (218)	100 (212)	120 (250) 200 (390)	120 (250) 195 (385)	200 (390)	145 (290) 200 (390)
Особенности применения	Идеально подходит для промышленного склеивания, таких как:	Короткий цикл отверждения : 30 минут при 120°C (250°F) для	Используется с HexPly® M77 в качестве быстросохнущего эпоксидного препрега /	Превосходные характеристики старения для	Высокие характеристики отслаивания для автомобильно	Высокоэффективный клей с высоким отслаиванием и высокой	Очень высокие температурные показатели. Для военной техники,	Пленочные клеи с низким весом и высокой Tg. Используется для

строительные панели, двери железнодорожных вагонов, напольные перегородки. Гибкий цикл отверждения от 100 до 150°C (212-300°F).	более быстрого нанесения и хорошего соединения композитов с композитам и.	клеевой системы. Может использоваться для соединения алюминия или стали с композитами из углепластика.	непрерывной работы до 120°C (250°F).	й и аэрокосмической промышленности (гондолы двигателей, закрылки, склеивание элеронов).	прочностью на сдвиг. Исключительная сотовая совместимость.	мотогондол, ракетных соединений, аэрокосмической, автомобильной и высокотемпературной промышленности.	космических применений.
---	---	--	--------------------------------------	---	--	---	-------------------------

Таблица 1.3 – Эпоксидные пленочные клеи корпорации Hexcel

Пленочный клей	HexBond™ EA9686 STRUCTIL	HexBond™ ST1035	HexBond™ ST1480
Макс. рабочая температура °C (°F)	110 (230)	100 (212)	170 (340)
Температура отверждения °C (°F)	120 (250)	120 (250)	180 (355)
Время отверждения (мин.)	120	60	90
Сдвиг внахлест при 25°C (77°F) МПа (psi)	39 (5600)	40 (5775)	28 (4060)
Предел прочности при отрыве сотового заполнителя при 25°C (77°F) (N/76mm)	-	400	-
Tg DMTA поверхностного склеивания °C (°F)	130 (265)	110 (230)	195 (385)
Особенности применения	Отлично подходит для структурных применений в качестве склеивания передней кромки. Высокая прочность на отслаивание с высокой прочностью на сдвиг.	Отличное склеивание для промышленности. Широко используют для сэндвич-панелей: пенопласт и соты.	Низковесовые пленочные клеи, используемые в космической отрасли. Идеально подходит для склейки композит-композитных и сэндвич-композитных конструкций.

Конструкционные эпоксидные пленочные клеи применяются практически во всех современных изделиях авиационной и ракетно-космической техники. Во ФГУП «ВИАМ» разработан широкий ассортимент уникальных конструкционных эпоксидных пленочных клеев: ВК-31, ВК-36, ВК-36А, ВК-36Р, ВК-36РМ, ВК-36РД, ВК-36Т, ВК-41М, ВК-46Б, ВК-51, ВК-51А, ВК-98 и некоторые другие. Эти клеи отвечают высоким требованиям, предъявляемым к изделиям авиационной техники[17]. Некоторые свойства основных пленочных клеев конструкционного назначения, разработанных во ФГУП «ВИАМ», представлены в табл.1.4 [1].

Таблица 1.4 – Свойства основных пленочных клеев конструкционного назначения

Клей	Интервал рабочих температур, °С	$\tau_B^{20'}$	$\sigma_B^{20'}$	$S_{рассл}$, кН/м	Относительное удлинение при сдвиге, %	$\sigma_{500}^{20'}$, МПа	τ_{max} при $N=10^7$ циклов, МПа
		МПа					
ВК-25	-60 ÷ +200	27	22	5-6	140-200	18,5	9
ВК-36	-130 ÷ +160	37	50	2-3	80-100	34; 33*	8
ВК-41	-60 ÷ +80	32,5	65,5	2,5	70-110	29; 28*	9
ВК-50	-60 ÷ +150	25	25	10	135-150	17	10
ВК-51	-60 ÷ +80	40	-	3	70-20	32,4	9
ВК-51А	-69 ÷ +80	37,5	-	3	40	22,4	9

* На базе 1000 ч.

В таблице 1.4 приведены свойства не только эпоксидных, но и фенолокаучуковых пленочных клеев, таких как ВК-25 и ВК-50. Они обладают высокой прочностью клеевого соединения, водостойкостью, применяются в сильно нагруженных агрегатах, таких как, лопасти винтов вертолетов (несущих и рулевых), сотовые конструкции, слоистые конструкции [17–19]. Однако нельзя не отметить, что эпоксидные клеи имеют ряд преимуществ перед фенолокаучуковыми [20]:

- обеспечивают более высокие прочности клеевых соединений;
- не требуют применения подслоя жидкого клея, благодаря чему существенно снижается расход клея на единицу склеиваемой поверхности;
- требуют существенно более низкое удельное давление при склеивании, чем фенольно-каучуковые (0,1 МПа вместо 0,5–2 МПа);

– обладают свойством при температуре отверждения «подниматься» по стенкам сот при склеивании сотовых конструкций и за счет этого образовывать галтели (рисунок 1.10) вокруг стенок сотового заполнителя, повышая, тем самым, прочность клеевых соединений. Благодаря такому свойству удастся существенно снизить расход клея и одновременно повысить прочность клеевых соединений;

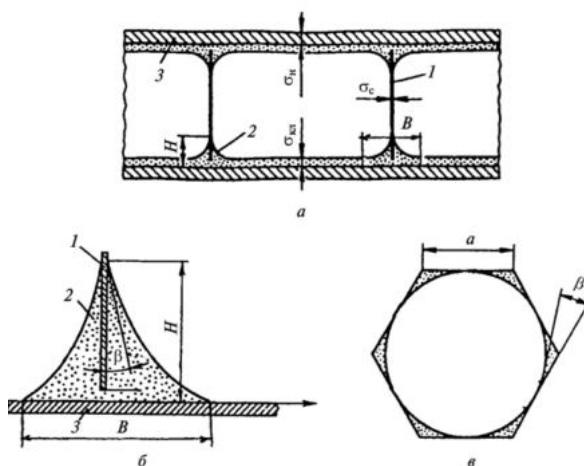


Рисунок 1.10 – Сечения сотовой ячейки (а,в) и клеевой галтели(б): 1— стенка сотового заполнителя; 2— галтель; 3— обшивка

– обладают способностью к термоусаживанию, благодаря чему их можно использовать для склеивания сотовых конструкций с обшивками, имеющими перфорационные отверстия, при этом отверстия не заполняются клеем. Это свойство клеев использовано для получения звукопоглощающих сотовых конструкций, в которых одна из обшивок имеет перфорационные отверстия.

– отличаются повышенной надежностью в условиях длительного воздействия нагрузки и влажности.

Эпоксидные пленочные клеи рекомендуется для склеивания металлов и неметаллических материалов при изготовлении слоистых и сотовых конструкций с металлическим и неметаллическим (типа ПСП, ССП) заполнителем, в том числе конструкций радиотехнического назначения

(например, ВК-36), для склеивания неметаллических материалов с пониженной горючестью и трудногораемых неметаллических материалов (например, ВК-46Б).

При изготовлении сотовых конструкций используют два типа клеев: высокопрочный пленочный (для приклеивания обшивки к сотовому наполнителю) и вспенивающийся (для стыковки блоков сотового наполнителя, крепления их к элементам каркаса, вклеивания в сотовый наполнитель элементов жесткости). Необходимость применения вспенивающих клеев, одной из основных особенностей которых является увеличение объема в процессе отверждения в 1,5–3,5 раза, связана с возможностью соединять ими поверхности, имеющие большие зазоры. Как правило, использование вспенивающих клеев в таких соединениях, которые не несут конструкционной нагрузки, способствует исключению затрат труда на механическую обработку деталей под склеивание, снижению массы клея и одновременно повышению эксплуатационной надежности сотовых агрегатов.

Вспенивающиеся клеи ВКВ-9, ВКВ-1, ВКВ-2, ВКВ-3, ВКВ-3Т, ВКВ-27 обладают мелкоячеистой, пористой структурой закрытого типа, в которой ячейки распределены равномерно и имеют сферическую форму. Разрушение клеевых соединений в основном проходит по сотовому наполнителю. Свойства вспенивающих клеев представлены в таблице 1.5 [21].

Таблица 1.5 – Свойства вспенивающих клеев*

Марка клея	Интервал рабочих температур, °С	Режим склеивания			Предел прочности при отрыве, МПа	Коэффициент вспенивания	Кажущаяся плотность, кг/м ³
		Температура, °С	Время, ч.	Давление, МПа			
ВКВ-9	-60 ÷ +80	18-30 65±5	24-48 1	0,05	3,5 1	2-3	-
ВКВ-1	-60 ÷ +200	175±5	1	0,05	3,5 2,5(200°С)	1,5-2	500
ВКВ-2	-60 ÷ +80	125±5	3	0,05	3,5	1,75-3,5	600
ВКВ-3	-60 ÷ +150	125±5	3	0,05	2,5(150°С)	1,45-3,5	400
ВКВ-3Т	-60 ÷ +150	125±5	3	0,05		>5	400
ВКВ-27	-60 ÷ +80 (длит.)	21-30 65±5	72 3	0,05	4,8	2-3	-

*Испытания проведены при 20 для образцов: сплав Д16АТ(анодир.)+сотовый наполнитель из фольги АМг-24(ячейка 2,5мм).

Благодаря созданию высокопрочных пленочных и вспенивающихся клеев созданы принципиально новые типы клееных сотовых и слоистых конструкций, обладающих высокой удельной прочностью, весовой эффективностью, стойкостью к действию вибрационных и акустических нагрузок, повышенным ресурсом и надежностью [1].

Основой пленочного клея могут быть разные смолы, такие как эпоксидные, фенолокаучуковые, цианэфирные, однако именно эпоксидные смолы в силу своих особенностей нашли широкое применение в пленочных клеях авиационного назначения. В силу роста области применения и различных условий эксплуатации изделий из композиционных материалов авиационного назначения существует интерес в разработке новых составов клеевых композиций пленочных клеев, в особенности на эпоксидной основе, с направленным улучшением определенных свойств.

1.3 Модификаторы эпоксидных смол в клеевых пленках

Свойства пленочных клеев, как и любых в принципе, можно регулировать с помощью различных модифицирующих добавок. Модифицирование – это направленное изменение свойств введением некоторых веществ (например, наполнителей, растворителей, стабилизаторов, пластификаторов, эластификаторов), которые улучшают технологические и эксплуатационные свойства: липкость, вязкость, скорость отверждения, сохранность, а также свойства клеевой прослойки – прочность, жесткость, термо-, морозо-, атмосферостойкость и др. [22].

Литературный обзор показал, что существуют различные модификаторы, каждый из которых имеет свою определенную функцию по изменению определенных свойств. Так, термопластичные добавки придают

такое важное свойство пленкам как пластичность. А пластификаторы - это компоненты, которые должны долго сохраняться в клеевом слое, чтобы придать ему эластичность, снизить усадочные напряжения. Смолы (агенты липкости) - это вещества, обладающие в сочетании с эластомерами липкостью, имеющие, как правило, меньшую, чем эластомеры, молекулярную массу. Сами они не эластичны и характеризуются температурой стеклования, превышающей комнатную. Следует отметить, что в эластомерных клеях, в состав которых для повышения липкости введены смолы [23], большое значение имеет химическая структура смолы, определяющая ее совмещение с каучуком, и молекулярная масса, обуславливающая смещение температуры стеклования в нужную область. При образовании эластомерной клеевой пленки существуют две фазы - гомогенный раствор смолы в каучуке и смоляная фаза с частично растворенным в ней каучуком, диспергированная в каучуковой фазе. Кроме того, обнаруживается и некоторое количество смолы в виде отдельных частиц. Липкость такой системы максимальна.

В настоящее время перспективным методом повышения эксплуатационных свойств клея является его модификация неорганическими наночастицами [24,25]. Типичными и наиболее широко используемыми наноразмерными наполнителями являются слоистые алюмосиликаты, такие как, монтмориллонит, гекторит, каолин и др. [26–44].

1.3.1 Роль дисперсных минеральных наполнителей (монтмориллонита) в совершенствовании свойств пленочных клеев на основе эпоксидных смол

Глинистые минералы уже давно используются в различных областях. Их можно встретить в дорожных материалах (ЛКМ для дорожных разметок [45–47]), в качестве пищи – добавка для здоровья и выносливости [48], в медицине (для антибактериальной активности против разрушения зубов и десен [49]),

для оценки трения и скольжения [50,51] , для изучения минералогических свойств [52], в качестве сорбента для неионных - анионные и катионные красители [53], в качестве катализатора в органическом синтезе [40,54]. Термические барьерные свойства глинистых минералов используются в термостойких и огнестойких материалах [29–31,33–36,41–43,55–64], а химические способности – в качестве сорбентов для поглощения токсинов [65–68].

В последнее время интерес и объем исследований использования глинистых минералов, в частности монтмориллонитовых глин, значительно возросли. Практически первыми ввели слоистый наносиликат - каолин в полимеры советские ученые, руководимые Л.А. Костандовым и Н.С. Ениколоповым [69]. Однако исследованиями в области создания полимерсиликатных нанокомпозитов занимаются, в основном, иностранные фирмы во многих технически развитых странах: фирмы Sud-Chemi (Германия), компании Engelhard Corporation (США). AMCOL International Corporation (Nanocor Inc.) (США). Лидирующие позиции занимает фирма Southern Clay Products (США), которая разработала марочный ассортимент наносиликатов на основе природного Na-монтмориллонита и освоила опытное производство некоторых из них [70]. Сейчас введение наноглин в качестве наполнителей или добавок в полимеры для получения различных желаемых эффектов представляет огромный интерес для исследований и разработок. Разработки наноглин ведутся путем изменения физических и химических структур и изучается влияние наноглин на термомеханические свойства полимеров [33,35,39,55–62,71–73]. Наноглины могут использоваться отдельно или в сочетании с традиционными антипиренами для достижения синергетического эффекта. Было обнаружено, что анионные глины, как альтернатива наиболее распространенным катионным глинам, обладают улучшенной огнестойкостью [41–43,74]. Интересным аспектом монтмориллонитовой глины является ее структура, ведущая к применению её в качестве катализатора [40,54]. Небольшое количество наночастиц в качестве

наполнителей, обычно от 5 до 7 процентов, может привести к достаточному улучшению прочности и термостойкости по сравнению с количеством обычных неорганических наполнителей (стекловолокно, минеральное волокно и т. д.) от 20 до 30 процентов [75].

Известны системы смола + слоистая глина [40,76–78], в которых показаны, какие свойства данной смолы смогло улучшить или ухудшить добавление наноглины. Наноглины снижают воспламеняемость и термическое разложение полимера. Частицы наноглины образуют непрерывный защитный твердый слой на поверхности горящего полимера, который снижает его воспламеняемость [31,33–35,41,42,79]. В работах [80,81] исследовано влияние концентрации монтмориллонита и способа его введения на вязкость полученных клеевых композиций. Показано, что с увеличением концентрации монтмориллонита вязкость клеевых композиций возрастает. Изучено влияние химического состава и концентрации монтмориллонита на физико-механические свойства клеевых композиций: увеличение концентрации монтмориллонита приводит к тому, что прочность при отслаивании и липкость клеев сначала возрастают, достигая максимального значения, а затем снижаются. Установлено, что монтмориллонит не оказывает влияния на прочности при сдвиге. Исследовано влияние химического состава и концентрации монтмориллонита на водопоглощение и термостойкость клеевых композиций. Показано, что зависимость этих показателей носит экстремальный характер.

Рассмотрим на примере работ авторов [76] подробнее, как добавление органоглины (о-ММТ) повлияло на различные свойства систем. Были получены 28-30 %-ные диметилформаидные растворы полимеров, содержащие 1,5; 4; 8 и 16 % о-ММТ. Состав таких композитов обозначен как К-1,5(4; 8; 16). Аналогично получены также диметилформаидные растворы композитов с 1,5; 4; 8 и 16 % о-ММТ в присутствии модификаторов - хлорида цинка (0,1 % мас.) и его ацетилацетоната (3 % мас.) Состав таких композитов обозначен: К-1,5(4; 10)/Zn-Н.

Таблица 1.6 – Физико-механические свойства композитов, содержащих о-ММТ

Состав композита, % мас. о-ММТ	σ , МПа	ε , %	ρ , г/см ³	Пи, мг/(см ² -ч)	Влагопогло- щение, %	Водопогло- щение, 24 ч, %
К-1,5	41,8	342	1,12	0,78	1,32	0,3
К-4	56,0	470	1,15	0,5	1,23	0,78
К-4/Zn-Н	50,0	460	1,19	0,82	1,27	0,87
К-8	51,6	445	1,32	0,64	1,69	2,41
К-8/Zn-Н	48,0	400	1,39	0,91	1,75	2,63
К-16	41,9	450	1,36	1,43	1,24	1,8
К-16/Zn-Н	40,0	423	1,57	2,57	1,37	2,25

Исходя из данных таблицы 1.6 видно, что наиболее оптимальными свойствами характеризуется композит, содержащий 4 % о-ММТ, который в исследуемом ряду имеет повышенные прочностные показатели, достаточную эластичность и пониженную паропроницаемость. Увеличение содержания о-ММТ в 2 раза сопровождается снижением прочностных показателей с 56,0 до 51,6 МПа и эластичности композита. Дополнительное модифицирование полученных композитов соединениями цинка (Zn-м) сопровождается снижением прочностных показателей полученных пленочных материалов на 4,5-11,0 %, что обусловлено перераспределением спектра макромолекулярных взаимодействий. По показателям паропроницаемости и влагопоглощения наиболее низкими значениями характеризуется К-4. Увеличение содержания о-ММТ в составе композита сопровождается (как и их модифицирование солями цинка) возрастанием исследуемых характеристик, что коррелируется с показателями плотности полученных материалов. Наименьшим влагопоглощением, равным 0,3 %, характеризуется К-1,5, а наибольшим (2,41 %) - К-8, тогда как для К-16 этот показатель равен 1,8 %. Модифицирование композитов солями цинка сопровождается увеличением влагопоглощения, что обусловлено гидрофильностью солей [76].

В качестве полимерной матрицы в работе [77] использовали хорошо известную систему эпоксидиановый олигомер (ЭО) ЭД-20 - изо-

метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА). Минеральный состав породы [82]: кварц 20% (мас.), монтмориллониты 35% (мас.), полевые шпаты 10% (мас.), каолинит 5% (мас.), кальцит 5% (мас.), анальцим 25% (мас.).

На рисунке 1.11 представлен характерный вид кривых ДСК процесса отверждения при получении композиционного материала. С увеличением содержания анальцима от 1 до 15% (мас.) наблюдается незначительное повышение температур начала реакции при получении композиционного материала, в то же время для системы ЭД-20 + изо-МТГФА + анальцим-монтмориллонит содержащая порода при малых концентрациях наполнителя (около 0,5% (мас.)), вероятно, происходит упорядочение молекул олигомера в адсорбционном слое за счет ориентации его полярных групп (глицидиловых, гидроксильных) относительно частиц анальцим-монтмориллонит содержащей породы, что создает в нем «кинетически выгодный» порядок и катализирует процесс отверждения, который начинается при температуре на 20°C ниже. Температурно-временной режим отверждения составлял при: 100°C - 2 ч, 120°C - 2 ч, 160°C - 3 ч [77].

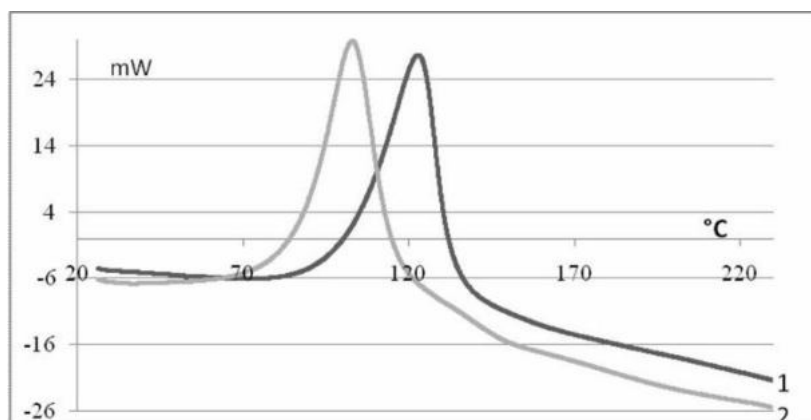


Рисунок 1.11 – Кривые ДСК процесса полимеризации в системах: 1 - ЭД-20 + изо-МТГФА; 2 - ЭД-20 + изо- МТГФА + 0,5 % (мас.) анальцим-монтмориллонит содержащая порода.

Изучение эксплуатационных характеристик композиционного материала (табл. 1.7), таких как теплостойкость по Мартенсу (T_m), прочность

на изгиб ($\sigma_{изг}$), прочность на разрыв (σ_p), показало, что наилучшие результаты у образцов с наполнением 0,5% (мас.), т.е. действует эффект малых добавок. Увеличение содержания наполнителя (от 1 до 10% (мас.) приводит к снижению модифицирующего эффекта, а наполнение более 15% (мас.) ухудшает свойства полимерной матрицы.

Таблица 1.7 –Физико-химические характеристики композиционного материала с наполнителем, содержащим анальцим и монтмориллонит

Содержание наполнителя, % (мас.)	T_m , °C	σ_p , МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
0	110 ± 2	44 ± 4	110 ± 5
0,5	132 ± 2	63 ± 4	145 ± 5
1	123 ± 2	55 ± 4	125 ± 5
5	123 ± 2	53 ± 4	125 ± 5
10	118 ± 2	50 ± 4	120 ± 5
15	115 ± 2	45 ± 4	110 ± 5
25	105 ± 2	35 ± 4	100 ± 5

Авторами [83,84] проведены исследования по получению полимерсиликатного нанокompозита на основе полиимида (ПИ). Добавка всего 2% (мас.) слоистого наносиликата снижает влагопроницаемость нанокompозита по сравнению с чистым полиимидом на 60%. Коэффициент линейного термического расширения уменьшается при этом на 25% , а это очень важный показатель для композиционного материала.

В работе [78] было проведено исследование адгезионных свойств эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного различными видами дисперсных наполнителей. В качестве наполнителей были использованы природный натриевый ММТ Cloisite Na+. органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 30В и галлуазит (Halloysite). Для улучшения качества диспергирования наполнителя использовали воздействие ультразвука. Наилучшее диспергирование наполнителя в ЭД-20 было получено для систем с модифицированным ММТ. при использовании УЗ- воздействия. Значения сдвиговой адгезионной прочности, полученные для исследованных систем при 2 % (мас.) наполнителя говорят о существенном (40-65%) возрастании сдвиговой адгезионной прочности ЭД-20. Максимальные значения

наблюдались для модифицированного ММТ Cloisite 30В. Увеличение содержания наполнителей до 5% привело к снижению сдвиговой адгезионной прочности. Для улучшения адгезионных свойств эпоксидных композиций можно использовать органомодифицированный ММТ Cloisite 30В в количестве 2% (мас.). Введение такого количества модифицированного ММТ, в соответствии с литературными данными, может способствовать улучшению ударных свойств и трещиностойкости эпоксидной композиции.

Таким образом, монтмориллонит может стать модификатором клеевой плёнки на основе эпоксидного связующего, улучшить эксплуатационные характеристики, понизить горючесть и повысить огнестойкость соответственно, улучшить адгезию, в особенности к металлам, улучшить ударные свойства и трещиностойкость, понизить температуру отверждения, что позволит сделать процесс склеивания технологичнее и дешевле исходя из уменьшения энергозатрат. Нельзя не отметить, что, за счёт существования месторождений монтмориллоритов в России [85], это делает его не только дешевым, но и доступным наполнителем.

1.3.2 Формирование фазовой структуры смесей на основе эпоксидных олигомеров и наносиликатов (монтмориллонита)

Работы авторов [76,77,83,84] подтверждают перспективу использования органоглины в качестве модификатора для эпоксидных смол, показывая как она влияет на свойства полимеров. Теперь интересует вопрос, каким образом можно добиться единой однородной системы смола+глина.

Для начала рассмотрим химическую структуру монтмориллонита. Кристаллическая решетка состоит из тонких элементарных слоев – монослоев. Монослой монтмориллонита состоит из трех субслоев: двух внешних тетраэдрических, построенных из тетраэдров (SiO_4), и одного находящегося между ними внутреннего октаэдрического субслоя (AlO_6) (рисунок 1.12) [70].

Элементарные слои, налагаясь друг на друга, образуют слоистые стопки. Регулярные промежутки между слоями, определяемые ван-дер-вальсовыми силами, называют межслойным пространством или галереями.

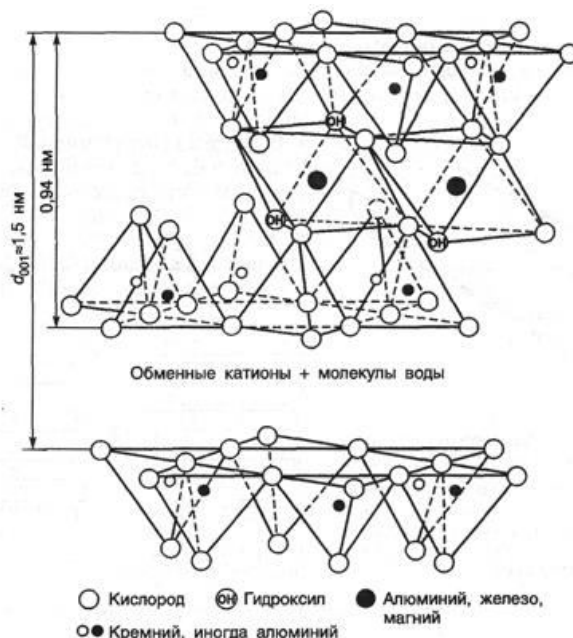


Рисунок 1.12 – Структура слоистого наносиликата (монтмориллонита)

Слоистые наносиликаты имеют гидрофильную природу, в связи с чем не совмещаются с полимерной матрицей. Для улучшения сродства наносиликата к полимеру наносиликат модифицируют органическими соединениями. Такие наносиликаты принято называть органически модифицированными (ОМНС). Для модифицирования используются ионные и неионные модификаторы [70]. В случае использования ионных модификаторов неорганические катионы в галереях замещают органическими (алкиламмоний- и фосфоний-ионами). Неионные модификаторы образуют водородные связи с поверхностью наносиликата. Модифицирование позволяет понизить поверхностную энергию наносиликата настолько, что у органических молекул полимера появляется возможность проникнуть в галереи слоистых стопок. Выбор органического соединения зависит от заданных свойств получаемого нанокомпозита. Например, для снижения горючести нанокомпозита в

межслойное пространство силиката следует вводить соединения, которые содержат группы, имеющие большую склонность к карбонизации.

В общем случае органомодификация монтмориллонита происходит по следующей схеме [73]: при адсорбции ПАВ полярными центрами на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируются органофильные слои, обеспечивающие термодинамическую совместимость глины с молекулами полимеров. Именно свойства органофильных слоев определяют способность глины диспергироваться в полимере.

Эффективными модификаторами поверхности ММТ являются катионные ПАВ, родственные иону NH_4^+ . Обычно используемые органические модификаторы для глины представляют собой органические катионы, а именно ион аммония или фосфония, чаще всего используют четвертичные аммониевые соли (ЧАС).

Известны три основных метода получения полимерсиликатного нанокompозита [70], который сочетает в себе органическую фазу (полимер) и неорганическую фазу (наносиликат) – это полимеризация *in situ*, смешение в растворе и в расплаве полимера.

Метод полимеризации *in situ* (метод интеркаляционной полимеризации) заключается в предварительном внедрении в галереи наносиликата мономера и последующей полимеризации внутри слоев (рисунок 1.13). Реакция полимеризации может быть инициирована нагреванием, излучением или соответствующим инициатором [70].

Получение полимерсиликатного нанокompозита методом смешения в растворе происходит в две стадии (рисунок 1.14). Полимер замещает предварительно интеркалированный в галереи наносиликата растворитель [70]. Однако при промышленном производстве этот метод практически не используется, т.к. используемые растворители обычно дорогостоящие и токсичные, а также существует проблема в подборе подходящих растворителей для определенных полимеров.

Метод получения полимерсиликатного нанокompозита, не требующий растворителей — смешение в расплаве (рисунок 1.15). В качестве оборудования для смешения используется одно- или двухшнековый экструдер. Полимер нагревают выше температуры стеклования или плавления. Слоистый наносиликат вводят в расплав полимера. Полимер из расплава проникает в галереи наносиликата. В зависимости от степени проникновения получается интеркалированный или деламинированный нанокompозит [70]. В процессе интеркаляции полимерные цепи существенно теряют конформационную энтропию. Вероятной движущей силой этого процесса является важный вклад энтальпии взаимодействия полимер-наносиликат при смешении.

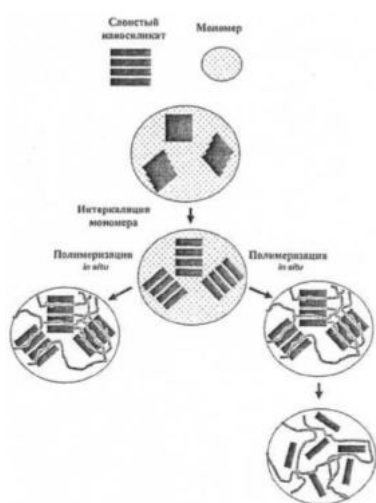


Рисунок 1.13
Получение полимерсиликатного нанокompозита методом полимеризации *in situ*

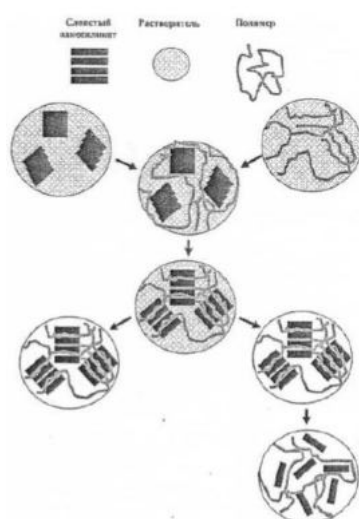


Рисунок 1.14
Получение полимерсиликатного нанокompозита методом смешения в растворе

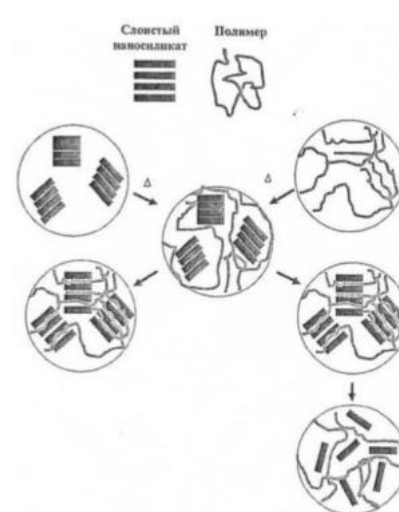


Рисунок 1.15
Получение полимерсиликатного нанокompозита методом смешения в расплаве

Таким образом, именно за счет модифицирования глины для улучшения сродства наносиликата к полимеру, можно получить однородную систему смола+глина. Причем, как показала практика различных исследований ранее, оптимальные результаты термических и механических свойств таких систем

достигаются при введении небольшого количества модифицированной глины, а именно от 0,5% до 15% (мас.).

1.4 Заключение к главе

Склеивание конструктивными клеями остается эффективным методом, наиболее простым технологическим способом соединения, дающим экономию массы и производственных затрат. Клеевая пленка – это технологически удобный вид клея, который широко используется. Учитывая, что модифицирование клеевой пленки позволяет создавать клеевые пленки с требуемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками, доказывает широкую сферу применения клеевой пленки и актуальность в развитии данного направления.

В качестве основы клеевых пленок авиационного назначения чаще всего выступают эпоксидные смолы. Перспективным методом повышения эксплуатационных свойств клея является его модификация неорганическими наночастицами. Типичными и наиболее широко используемыми наноразмерными наполнителями являются слоистые алюмосиликаты, такие как, монтмориллонит, гекторит, каолин и др.. На основе литературного анализа выяснилось, что природная глина – органически модифицированный монтмориллонит может стать превосходным модификатором эпоксидной смолы, а соответственно и эпоксидного пленочного клея. Клеевых композиций для создания пленочного клея с содержанием монтмориллонита в ходе литературного обзора обнаружено не было, что показывает актуальность и перспективность данной работы, однако есть работы, в которых доказывается, что он может быть модификатором различных систем, в том числе эпоксидных систем и непленочных клеев. В малых количествах, а именно от 0,5% до 15% (мас.), модифицированный монтмориллонит улучшал эксплуатационные характеристики, понижал горючесть и повышал огнестойкость соответственно, снижал коэффициент линейного термического

расширения, улучшал адгезию, в особенности к металлам, понижал температуру отверждения, что позволяет сделать процесс склеивания технологичнее и дешевле исходя из уменьшения энергозатрат. А существование месторождений монтмориллонита в России делает его не только дешевым, но и доступным наполнителем.

Целью данной работы является разработка состава клеевой пленки на основе эпоксидной смолы для изготовления композиционных деталей в авиационной промышленности с улучшенными свойствами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Осуществить выбор компонентов клеевой пленки
2. Провести исследования в подтверждение возможности получения клеевой пленки с выбранным составом
3. Изучить характеристики клеевой пленки
4. Разработать технологический процесс изготовления композиционного изделия с применением клеевой пленки

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве основных объектов исследования в рамках данной дипломной работы были выбраны следующие материалы: эпоксидная диановая высокомолекулярная смола марки D.E.R.[™] 692 (Dow Chemical Comp.), эпоксидная низковязкая смола марки D.E.R. 330 (Dow Chemical Comp.). В качестве отвердителя был выбран D.E.H. [™] 650 (Dow Chemical Comp.). В качестве модификатора были выбраны ММТ, ММТ с поверхностно-активным веществом (ПАВ)– цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТМАБ) с химической формулой $C_{19}H_{42}BrN$ и ММТ с ПАВ – пиридиный бромидом с химической формулой $C_{21}H_{38}BrN$. В дальнейшем будем называть ПАВ-2 и ПАВ-3 соответственно.

Твердая эпоксидная смола марки D.E.R.[™] 692 (рисунок 2.1) является высокомолекулярным твердым продуктом реакции эпихлоргидрина и бисфенола А. Предназначена для нанесения декоративных порошковых покрытий, требующих отличную текучесть и блеск. Характеризуется низкой вязкостью расплава и быстрой реакционной способностью. Смолу также можно использовать отдельно с обычными отвердителями для чистых эпоксидных порошковых покрытий. Технические характеристики смолы D.E.R.[™] 692 представлены в таблице 2.1.



Рисунок 2.1 – Смола D.E.R.™ 692

Таблица 2.1 – Технические характеристики смолы D.E.R.™ 692

Показатель	Значение
Эквивалентный эпоксидный вес, г/экв	660-720
Вязкость расплава при 150 ° С (мПа*с)	1700-2500
Цвет по Pt-Co, макс	125
Удельный вес, 25/25°С	1,16
Температура размягчения, °С	89-97
Массовая доля эпоксидных групп, %	6.-6.5
Содержание эпоксидной группы (ммоль / кг)	1390-1520

Эпоксидная смола D.E.R. 330 (рисунок 2.2) представляет собой низковязкую смолу на основе бисфенола-А, широко используется в гражданском строительстве и промышленных покрытиях. Эпоксидная смола D.E.R. 330 имеет тенденцию кристаллизоваться при комнатной температуре. При нагревании до 50–55 °С смола возвращается в жидкое состояние. При долговременном хранении в теплых условиях может иметь место небольшое изменение цвета, которое не оказывает воздействия на рабочие показатели смолы. Технические характеристики смолы D.E.R. 330 представлены в таблице 2.2.



Рисунок 2.2 – Смола D.E.R. 330

Таблица 2.2 – Технические характеристики смолы D.E.R. 330

Показатель	Значение
Эквивалентный эпоксидный вес, г/эquiv	176-185
Динамическая вязкость при 25°C, Па*с	7.000-10.000
Цвет по Pt-Co, макс	125
Температура вспышки, °C	252
Плотность при 25°C, г/см ³	1,16
Массовая доля эпоксидных групп, %	23.2-24.4

Монтмориллонит – это глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита. Представляет собой белый порошок сероватого оттенка. На рисунке 2.3 представлен чистый монтмориллонит, на рисунке 2.4 – о-ММТ ПАВ-2 и на рисунке 2.5 – о-ММТ ПАВ-3.



Рисунок 2.3 – Внешний вид ММТ

Рисунок 2.4 – Внешний вид ММТ с ПАВ-2

Рисунок 2.5 – Внешний вид ММТ с ПАВ-3

Для отверждения составов, полученных на основе вышеуказанных смол, использовался жидкий отвердитель D.E.H.™ 650. Данный отвердитель представляет собой ароматический амин - диэтилтолуолдиамин (DETDA), используемый для отверждения жидкой эпоксидной смолы при повышенной температуре, обладающий хорошей химической стойкостью и низкой вязкостью. Отвердитель представляет из себя жидкость темного цвета (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Отвердитель D.E.H.™ 650

К преимуществам данного отвердителя можно отнести следующее:

- Хорошая жизнеспособность;
- Низкая вязкость;

- Высокая термостойкость.

Технические характеристики данного отвердителя представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики отвердителя D.E.H. TM 650

Свойства	Значение
Эквивалентная масса амина и водорода	46
Аминное значение, мэкв / г	10.9
Вязкость при 25°C (мПа*с)	365
Плотность при 25°C, г/мл	1,04
Цвет	Темно-красновато-коричневый
Срок годности (месяцы)	12

2.2 Методы исследования

Определение реологических характеристик

Реологические исследования производились на ротационном реометре Rheostress 6000 фирмы «Haake», представленном на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Rheostress 6000

Прибор позволяет проводить: измерение вязкости с заданием скорости сдвига (CR-режим) или касательного напряжения (CS-режим); измерение границы текучести заданием нарастающего касательного напряжения.

Таблица 2.4 – Характеристики прибора RheoStress 6000

Крутящий момент	200нНм- 200мНм
Скорость вращения (CS-режим)	10^{-7} - 1500 мин^{-1}
Скорость вращения (CR-режим)	10^{-7} - 1500 мин^{-1}
Частотный диапазон	10^{-5} Гц - 100 Гц
Нормальная сила	0,01 - 50 Н
Мин. скорость подъема	0,2 мкм/с
Макс. скорость подъема	7 мм/с
Температура	-60°C...+400°C
Размеры (Д x Ш x В)	40см x 40см x 78см

Измерения проводились в режиме осцилляции - исследования упругих и вязких свойств в режиме динамических осцилляций без разрушения внутренней структуры.

В данной работе эксперименты проводились в двух режимах:

В первом случае температурный режим проходил по циклу: охлаждение от 100°C до комнатной температуры (25°C). Скорость сдвига была постоянной (0,001 рад/с), частота также оставалась постоянной (1 Гц).

Во втором случае температура менялась от 25°C до 100° С. Скорость сдвига оставалась постоянной (0,001 рад/с), а частота менялась от 0,03 до 100Гц.

Суть метода заключается в следующем: сначала выбирается режим работы установки, затем исследуемый состав помещается между пластинами, прибор прижимает определенное количество смеси пластинами (имеется 2 вида пластин: одноразовые, многоразовые; в данном случае применяется многоразовая пластина, так как была выбрана температура, при которой смеси длительное время не сшиваются) и медленно начинает вращаться при заданной температуре. После окончания опыта, ацетоном протираются обе пластины для дальнейшего применения.

После получения соответственных данных, информация обрабатывается и преобразуется, в зависимости от удобства и наглядности в таблицы, графики или диаграммы.

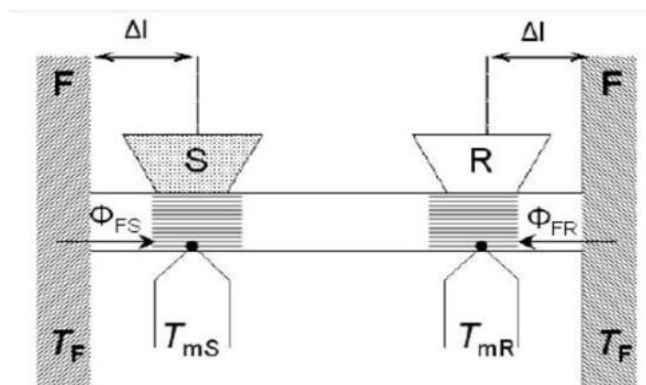
Определение температур отверждения и стеклования

Температуры стеклования и температуры отверждения можно определить методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия), представленном на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Прибор NETZCSH DSC 204 F1 Phoenix

Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рисунок 2.9), в одной (S) находится исследуемый образец, в другую, называемую ячейкой сравнения (R), помещают эталон.



F - печь (нагреватель)
 S - образец
 R - эталон
 T_F , T_{mS} , T_{mR} - температуры печи и спаев
 дифференциальной термопары образца и
 эталона
 Φ_{FS} , Φ_{FR} - тепловые потоки

Рисунок 2.9 – Схема измерений методом ДСК

Метод, основан на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого образца и образца сравнения. Величина теплового потока, фиксируемого прибором, позволяет охарактеризовать теплоемкость материала, а также зафиксировать температурные границы и величину теплового эффекта экзотермической реакции отверждения композиции. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют "сканирующими"). Характеристики экзотермического пика, такие как форма, площадь и температурный интервал позволяют сделать выводы о характере протекающих процессов и количественно описать характеристики реакции.

Определение липкости

Липкость – это способность высоковязкой жидкости или упруго-пластично-вязкого тела прочно удерживаться на твёрдой поверхности в виде достаточно толстого слоя.

Исследования липкости проводились на установке (рисунок 2.10), выполненной по всем приведенным стандартам GB/T 4852, JIS Z0237.



Рисунок 2.10- Прибор для измерения липкости

Установка состоит из регулируемой плоскости с закрепленной на ней линейкой, зажима (прищепка), предполагает наличие стальных шаров различного диаметра. Липкость измеряется методом «катящегося шара» для исследования мгновенных клейких свойств. Липкость определяется расстоянием (в мм), которое пройдет шар после того как его отпустят по наклонной плоскости. Стальные шары спроектированы строго в соответствии национальных стандартов, для обеспечения точности исследуемых данных. Угол наклона может быть свободно отрегулирован, чтобы удовлетворить потребностям пользователя.

Таблица 2.5 – Технологические характеристики устройства

Характеристика	Значение
Угол наклона	0-60 °
Длина тестируемой пленки	120 мм
Ширина тестируемой пленки	80 мм
Стандартный металлический шар	1/32 дюйм ~ 1 дюйм
Габаритные размеры	600 мм*240 мм* 400 мм
Вес	6 кг

Определение физико-механических характеристик

В данной работе испытания клеевых соединений на сдвиг были проведены по ГОСТ Р 57066-2016 с использованием универсальной электромеханической машины Instron 5882 (100 кН) (рисунок 2.11) со специализированной оснасткой (рисунок 2.12).



Рисунок 2.11 – Общий вид электромеханической машины Instron 5882



Рисунок 2.12 – Зажим образца при помощи вспомогательной оснастки на сдвиг

Прочность при сдвиге клеевого соединения внахлест определяют путем создания сдвигающего действия на клеевое соединение между двумя подложками образца для испытаний в результате приложения растягивающего усилия параллельно плоскости клеевого соединения и продольной оси. Испытания проводят при температуре (23 ± 1) °С и относительной влажности (50 ± 5) %. Образец для испытаний устанавливают в захваты универсальной испытательной машины таким образом, чтобы продольная ось образца для испытаний совпадала с осью приложения нагрузки. Расстояние между захватами должно быть (75 ± 1) мм, при этом каждая подложка образца для испытаний должна удерживаться в захватах глубиной не менее 25 мм. Образец

для испытаний подвергают визуальному контролю для определения типа разрушения в соответствии с ГОСТ Р 56977.

Прочность при сдвиге клеевого соединения выражается величиной предела прочности при сдвиге τ , Па, вычисляемой по формуле:

$$\tau = \frac{P}{F}, \quad (1)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; F – площадь склеивания, м².

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование реологических характеристик

В качестве эпоксидной смолы для смешения с глиной была выбрана жидкая эпоксидная смола марки D.E.R. 330. Три вида глины (ММТ, о-ММТ ПАВ-2, о-ММТ ПАВ-3) были добавлены в эпоксидную смолу в следующих процентных соотношениях: 1%, 2%.

Технология смешивания выглядела следующим образом. В ступке измельчался порошок ММТ, по капле добавлялась эпоксидная смола D.E.R. 330 и растиралась в порошок в течении 5 минут. Затем снова добавлялась капля смолы и продолжалось растирание. Смешивание таким образом позволяет глине распределиться нанодисперсно в смоле, а не просто перемешиваться. Технология смешения занимает не менее часа до получения однородного распределения глины в смоле. На рисунках 3.1 представлен процесс смешивания глины со смолой в ступке на разных стадиях.



Рисунок 3.1 – Технология смешивания смолы и глины

В процессе смешивания визуально было замечено влияние глины на эпоксидную смолу. Повышалась вязкость, при интенсивном перемешивании образовывалась тонкая пленочка, которая исчезала после прекращения динамического силового воздействия. Смесь имела мутность, которая со временем растирания уменьшалась. Затем полученная смесь доводилась до нужной концентрации добавлением смолы.

Готовые смеси эпоксидной смолы и глины в процентных соотношениях 1%, 2% исследовались на реологические свойства на реометре в сравнении с немодифицированной эпоксидной смолой D.E.R.330. Результаты исследований были обработаны и преобразованы в графические зависимости (рисунки 3.2-3.6).

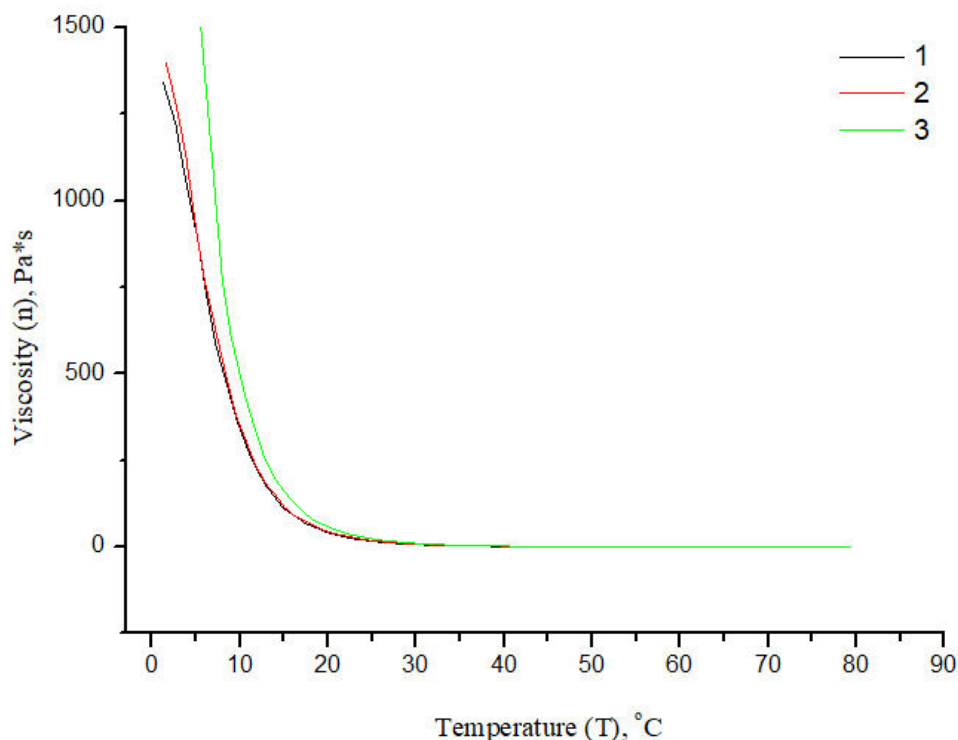


Рисунок 3.2 – Зависимость вязкости от температуры, где 1 – D.E.R. 330, 2 – D.E.R. 330+ММТ(1%), 3 - D.E.R. 330+ММТ(2%)

На графике, представленном на рисунке 3.2, видно, что 1% содержание ММТ в смоле D.E.R. 330 практически не повлияло на вязкость самой смолы D.E.R. 330, однако 2% содержание оказало влияние в сторону увеличения вязкости в пределах от 0°C до 20°C. До 20°C вязкость смолы резко падала и достигала своего минимума.

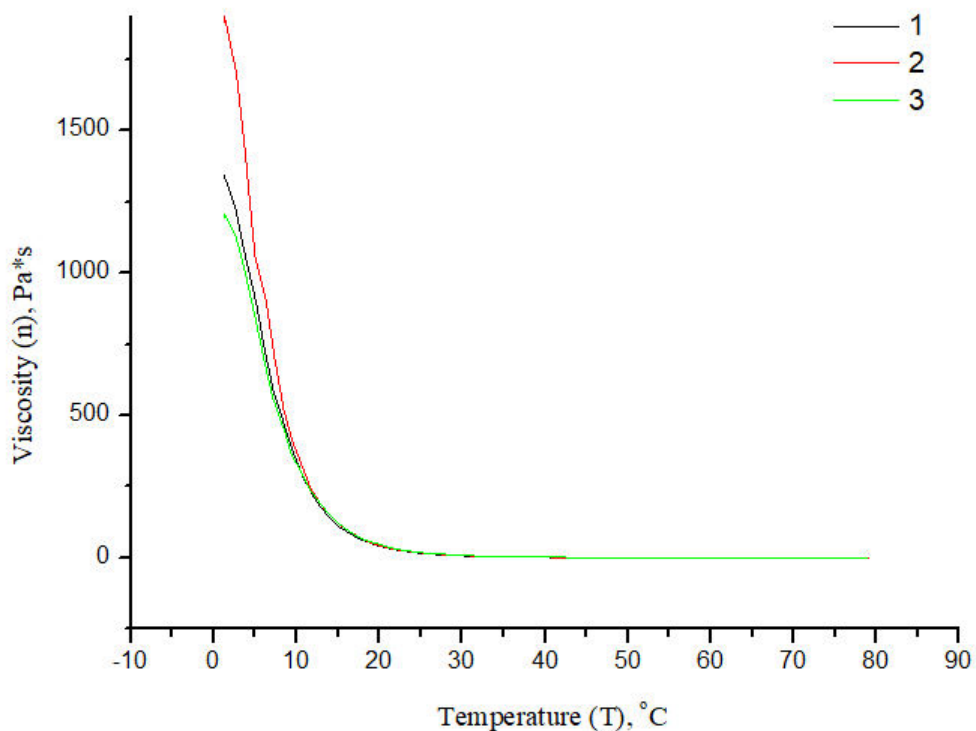


Рисунок 3.3 – Зависимость вязкости от температуры, где 1 – D.E.R. 330, 2 – D.E.R. 330+ММТ-ПАВ-2(1%), 3 - D.E.R. 330+ММТ-ПАВ-2 (2%)

2% содержание ММТ-ПАВ-2 в смоле D.E.R. 330 практически не повлияло на вязкость самой смолы D.E.R. 330, однако 1% содержание оказало значительное влияние в сторону увеличения вязкости в пределах от 0°C до 10°C. Было замечено, что вязкость данных систем также стремительно падала, а при достижении 15°C достигала своего минимума и сохранялась.

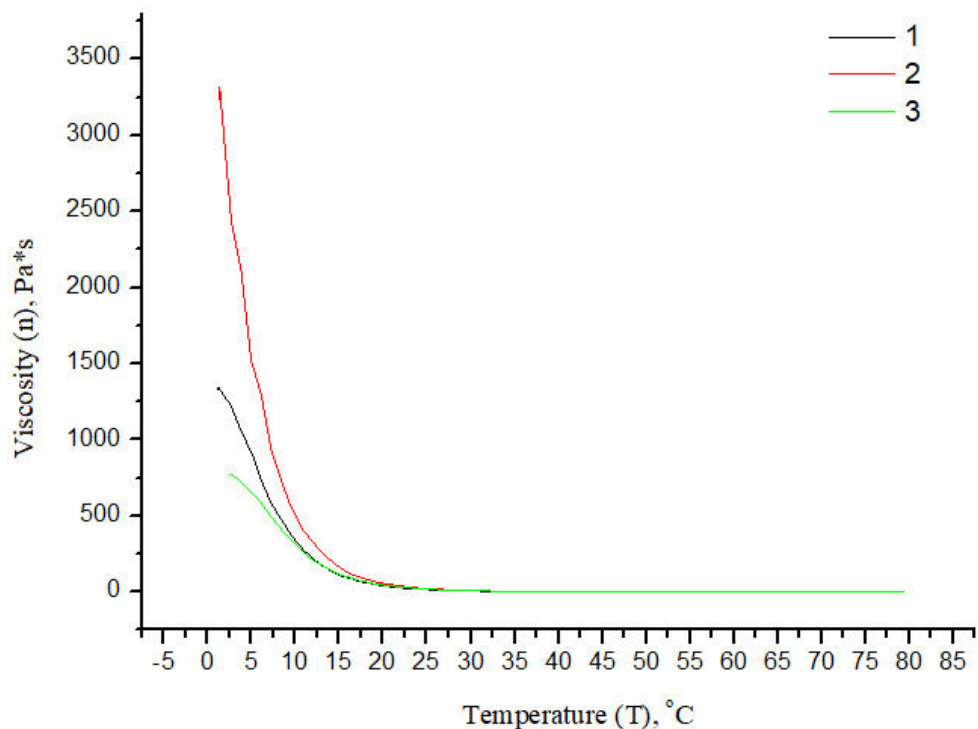


Рисунок 3.4 – Зависимость вязкости от температуры, где 1 – D.E.R. 330, 2 – D.E.R. 330+ММТ-ПАВ-3(1%), 3 - D.E.R. 330+ММТ-ПАВ-3(2%)

Из графика на рисунке 3.4 можно сделать вывод, что содержание ММТ-ПАВ-3 в количестве 1% снизило вязкость композиции почти в 2 раза в пределах от 0°C до 10°C, а 2% содержание ММТ-ПАВ-3 в смоле D.E.R. 330 почти в 3 раза повысила вязкость смолы D.E.R. 330.

Для удобства оценки влияния 1% и 2% содержаний различных видов ММТ на вязкость смолы D.E.R. 330 полученные графические зависимости были объединены в графики на рисунках 3.5 и 3.6, где 1 –D.E.R. 330, 2 – D.E.R.330+ММТ(1%), 3 – D.E.R.330+ММТ ПАВ-2(1%), 4 – D.E.R.330+ММТ ПАВ-3(1%) и 1 – D.E.R.330, 2 – D.E.R.330+ММТ(2%), 3 – D.E.R.330+ММТ ПАВ-2(2%), 4 – D.E.R.330+ММТ ПАВ-3(2%) соответственно.

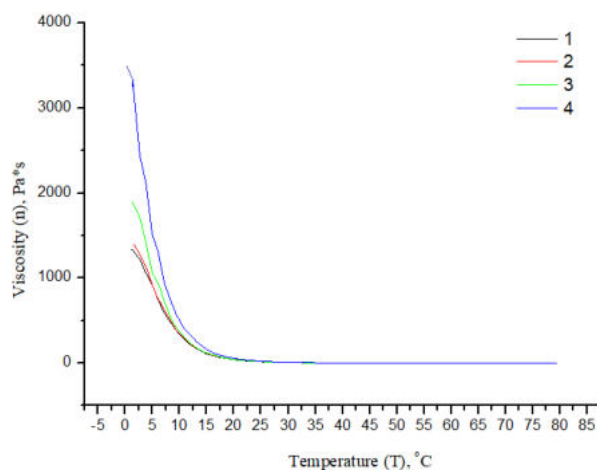


Рисунок 3.5 – Зависимость вязкости от температуры для 1% содержания ММТ, ММТ ПАВ-2, ММТ ПАВ-3 в эпоксидной смоле D.E.R. 330

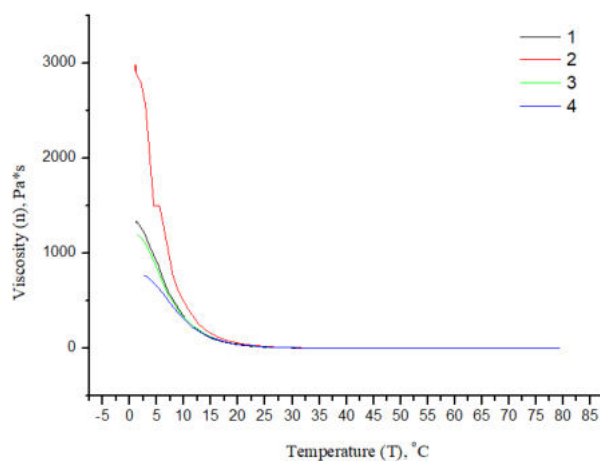


Рисунок 3.6 – Зависимость вязкости от температуры для 2% содержания ММТ, ММТ ПАВ-2, ММТ ПАВ-3 в эпоксидной смоле D.E.R. 330

Затем в модифицированную глиной смолу D.E.R. 330 была добавлена смола D.E.R. 692 и получены зависимости вязкости от температуры для смесевых композиций. На рисунках 3.7 и 3.8 приведены зависимости вязкости от температуры для систем с 1% и 2% содержанием глины в сравнении с чистыми смолами соответственно.

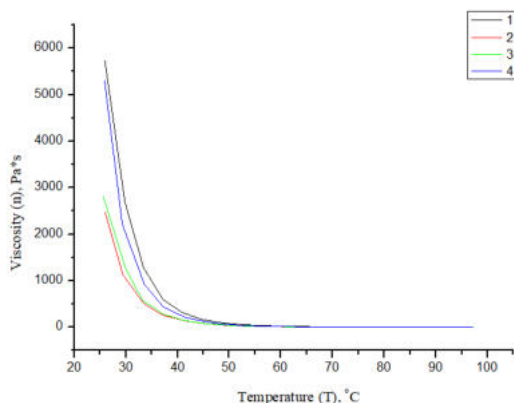


Рисунок 3.7 – Зависимость вязкости от температуры для 1% содержания ММТ, ММТ ПАВ-2, ММТ ПАВ-3 в эпоксидных смолах D.E.R. 330+ D.E.R. 692

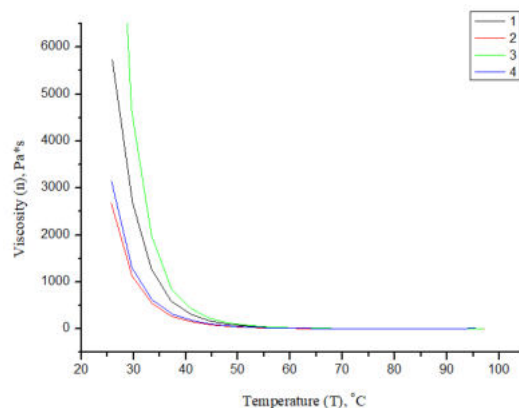


Рисунок 3.8 – Зависимость вязкости от температуры для 2% содержания ММТ, ММТ ПАВ-2, ММТ ПАВ-3 в эпоксидных смолах D.E.R. 330+ D.E.R. 692

На основе полученных данных были построены гистограммы для удобства проведения сравнительного анализа (рисунок 3.9).

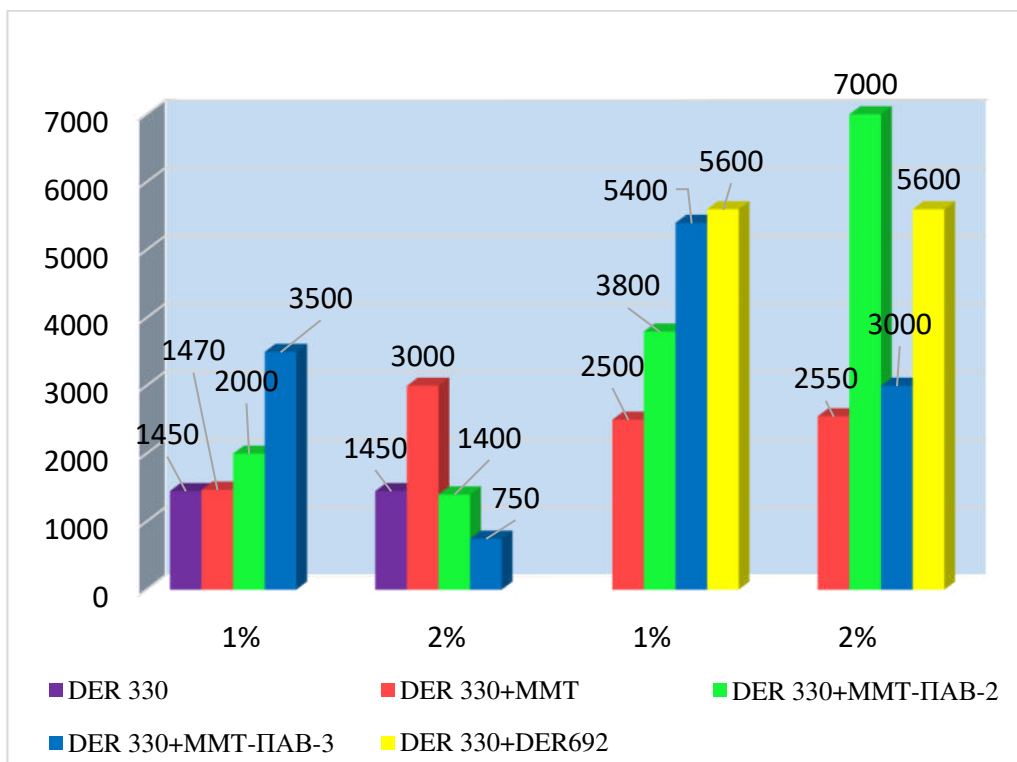


Рисунок 3.9 – Сравнительная гистограмма вязкости систем, Па*с

Рассмотрим первые два семейства гистограммы. Сильнее всего оказал влияние на вязкость смолы D.E.R. 330 ММТ ПАВ-3: при 1% содержании он значительно повысил вязкость, а в 2% существенно понизил данный показатель. Состав с 1% ММТ-ПАВ-3 по сравнению с составом 2%ММТ повысил вязкость композиции на 500 Па*с, однако в составе 1%ММТ не оказал влияния на вязкость смолы D.E.R. 330. ММТ ПАВ-2 незначительно повысил вязкость смолы D.E.R. 330 лишь в 1% содержании, а при 2% существенного влияния не оказал. Таким образом, можно сделать вывод, что сильнее всего на вязкость смолы D.E.R. 330 оказал влияние ММТ ПАВ-3. Предполагается такое поведение вследствие его модифицирования более активным ПАВом. Вторые два семейства гистограммы отображают влияние модификаторов на смесь двух смол D.E.R. 330+ D.E.R. 692. Вязкость всех систем по сравнению с первыми двумя семействами возросла благодаря добавлению высоковязкой смолы D.E.R. 692, однако теперь большее значение вязкости стало характерным для состава, содержащего 2%ММТ ПАВ-2 и составило 7000Па*с, а другие виды глины в процентной добавке 1% и 2% привели к снижению вязкости составов по отношению к вязкости смеси чистых смол D.E.R. 330+ D.E.R. 692.

Для более полной картины реологического поведения смесевых составов важным фактором является частота воздействия. Поэтому, следующая часть измерений была посвящена изучению изменения упругой составляющей составов в зависимости от частоты воздействия. Упругий модуль (модуль накоплений) G' характеризует накопленную энергию деформации в системе, и отражает характеристики образца как твердого тела (упругая составляющая). Частотный режим используется для исследования поведения образцов при различном времени воздействия. Задание колебаний высокой частоты соответствует короткому времени воздействия, а низкой – длительному воздействию. Вид кривых G' дает информацию о внутренней структуре образца.

Осцилляционный режим охватывает большой спектр исследований, недоступных для ротационного режима: позволяет исследовать не только вязкоупругие жидкости, но и вязкоупругие тела; выделять вязкую и упругую составляющую образца; прогнозировать сроки хранения и поведение образца в состоянии покоя.

Далее были получены частотные зависимости модуля упругости для полученных смесей двух смол и ММТ при различных температурах. Согласно принципу температурно-временной суперпозиции данные кривые, снятые при разных температурах, можно наложить на один обобщенный график путем простого их смещения вдоль оси логарифма времени на величину, зависящую от температуры. После обработки данных с помощью программы Origin были получены обобщенные кривые модуля G' с использованием метода температурно-частотной суперпозиции, в качестве примера на рисунке 3.10 представлена обобщенная частотная зависимость модуля упругости G' в диапазоне, который намного шире, чем при эксперименте, для ММТ ПАВ-2 (2%) в эпоксидных смолах D.E.R. 330+D.E.R.692.

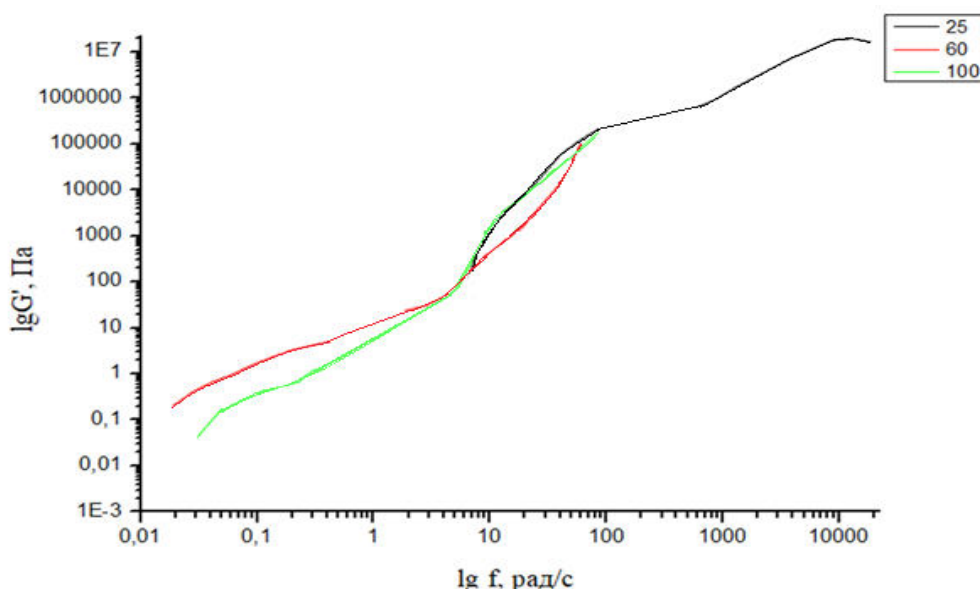


Рисунок 3.10 – Обобщенная частотная зависимость модуля упругости G' для ММТ ПАВ-2 (2%) в эпоксидных смолах D.E.R. 330+D.E.R.692

Далее для остальных смесей были получены подобные кривые и для удобства проведения сравнительного анализа данные были преобразованы в гистограмму, представленную на рисунке 3.11.

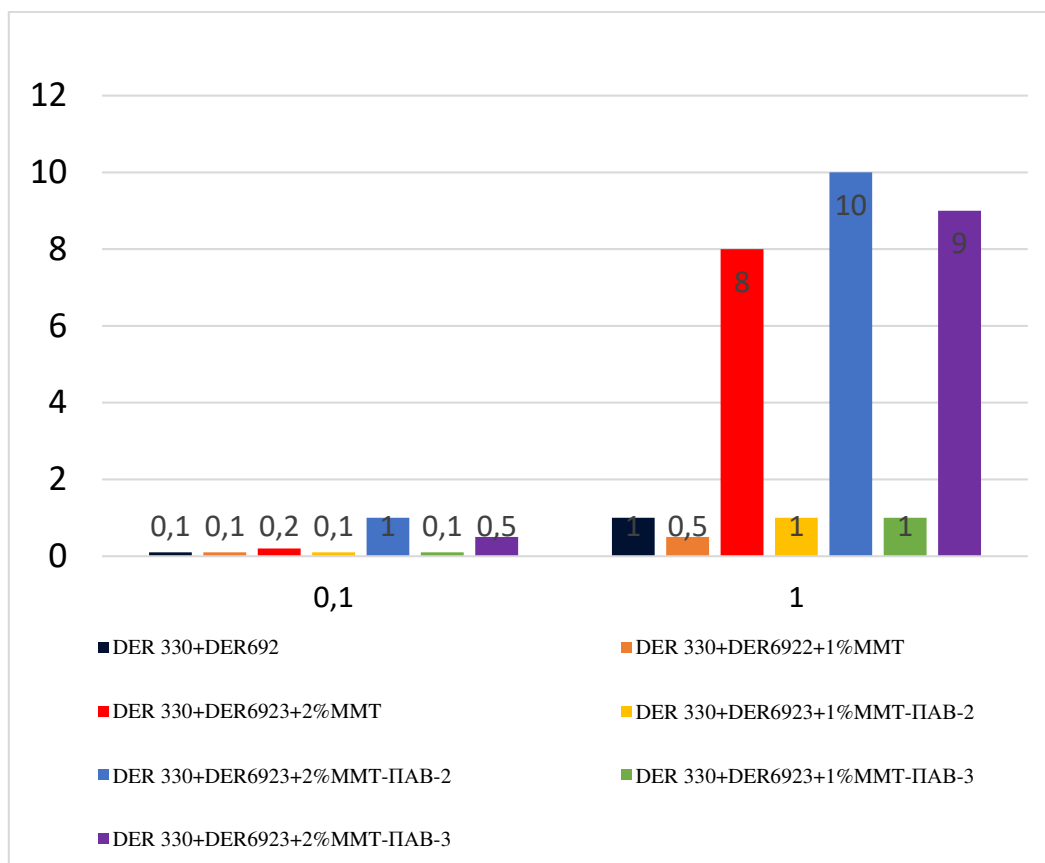


Рисунок 3.11 – Сравнительная гистограмма зависимости модуля упругости G' от частоты (Гц) для смесей

На основе полученных графиков и представленной гистограммы можно сделать вывод, что с ростом температуры модуль упругости (G') уменьшается, но с увеличением частоты для каждой смеси модуль упругости (G') возрастает. Это говорит о том, что при высоких значениях частоты имеет место преимущественно упругое поведение композиций. Повышается эластичность систем, что способствует постоянному увеличению G' . Композиции с ММТ в исследуемой области частот является структурированной вязкоупругой системой. Однако нельзя не заметить, что во втором семействе системах с 1% содержанием модификаторов никак не влияет или приводит к снижению

значения модуля упругости по сравнению со смесью чистых смол, а 2% содержание модификаторов значительно увеличивают модуль упругости смеси немодифицированных смол D.E.R. 330+D.E.R.692. По сравнению только с частотной зависимостью всё же наблюдается увеличение значения данного показателя.

3.2 Исследование процесса отверждения

При выборе оптимальных температурных режимов склеивания, необходимо учитывать особенности протекания процесса отверждения. Для определения процессов отверждения в данной работе применялся метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для исследования был подготовлен следующий состав D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ ПАВ-2 (2%) +D.E.H.650. Количество отвердителя рассчитывалось по эпексидному числу полученного состава (D.E.R.692 49% + D.E.R.330 49%) исходя из следующих вычислений:

$$X = \frac{\text{Экв.вес водорода в аминe} * 100}{\text{EEW (вес эпексидного эквивалента) смеси}}, \quad (2)$$

где: X - количество частей отвердителя на 100 частей смеси, Эквивалентный вес водорода в аминe для D.E.H.650 составляет 46.

$$\text{EEW (вес эпексидного эквивалента) смеси} = \frac{\text{Общий вес}}{(\text{Вес a/EEWa}) + (\text{Вес b/EEWb}) + (\text{Вес c/EEWc})}, \quad (3)$$

Общий вес включает вес всех материалов, как химически активных, так и инертных. a,b,c и т.д. – представляют собой только химически активные материалы, взаимодействующие с отвердителем, и характеризующиеся наличием эпексидного кольца.

Исходя из данных соотношений было выявлено, что процентное содержание отвердителя в данном составе должно составлять порядка 16% от массы смоляной композиции.

На рисунке 3.12 представлен процесс отверждения D.E.R.692(49%) + D.E.R.330(49%) + ММТ ПАВ-2(2%) + D.E.H.650 и чистых смол с отвердителем D.E.R.692(50%) + D.E.R.330(50%) + D.E.H.650.

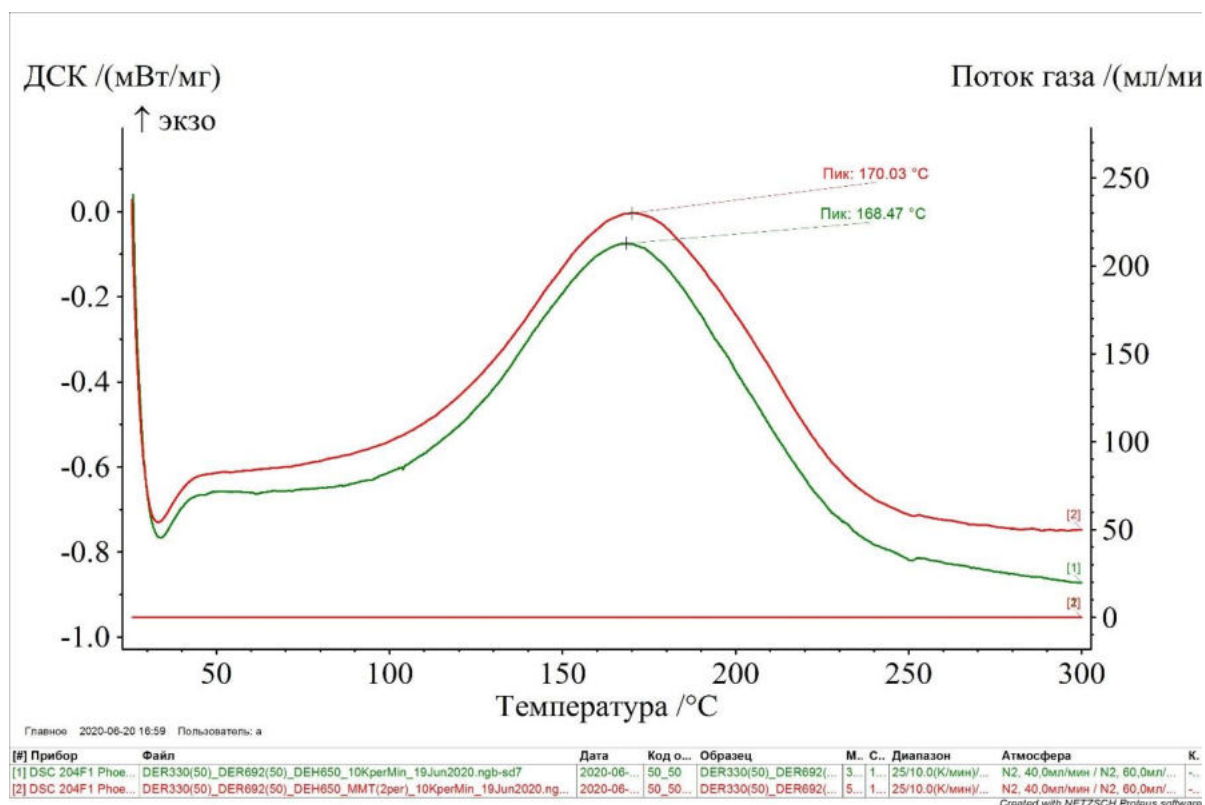


Рисунок 3.12 – Кривые ДСК для смеси

1 - D.E.R.692(50%) + D.E.R.330(50%) + D.E.H.650 и смеси

2 - D.E.R.692(49%) + D.E.R.330(49%) + ММТ ПАВ-2(2%) + D.E.H.650

Из рисунка 3.12 видно, что добавление в состав ММТ ПАВ-2 в количестве 2% приводит к незначительному смещению экзотермического пика отверждения в область больших температур. Процесс отверждения начинается при $T \sim 90$ °С, а пик отверждения наступает при $T = 170,03$ °С. Следовательно, согласно полученным результатам ДСК кривой, процесс отверждения должен

происходить в три этапа: первый при $T=88^{\circ}\text{C}$, второй при $T=150^{\circ}\text{C}$, а третий при $T=180^{\circ}\text{C}$.

3.3 Исследование теплофизических свойств

Температура стеклования – одна из основных характеристик полимерных материалов. При температуре ниже температуры стеклования полимерный материал находится в более твердом и хрупком состоянии, при превышении данной температуры он практически скачкообразно переходит в пластичное состояние. Также при этом резко возрастает коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) материала.

Добавление модификаторов может повлиять на температуру стеклования, соответственно, на теплостойкость исследуемых материалов. Состав, у которого температура стеклования находится в области более высоких температур, более предпочтителен, так как повышается теплостойкость изделий на основе данного материала.

Температура стеклования композиций исследовалась методом дифференциально сканирующей калориметрией на ТГ/ДСК анализаторе «STA 449C Jupiter» фирмы «Netzsch». Подготовка образцов для исследования заключалась в следующем: в специальные ячейки (тигли) накладывались образцы (D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ/ММТ-ПАВ-2/ММТ-ПАВ-3(1-2%)+D.E.H.650) в размере от 15 до 24 мг (рисунок 3.13), предварительно отвержденные по режиму, предложенному ранее. Готовый образец помещался в камеру прибора ДСК. Для сравнения результатов была измерена температура стеклования композиции D.E.R.692+ D.E.R.330+D.E.H.650. Кривые ДСК представлены на рисунке 3.14.

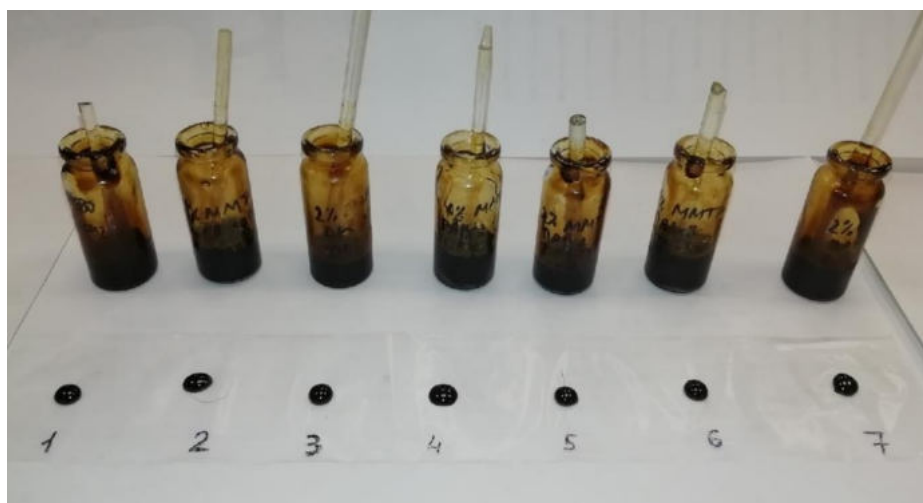


Рисунок 3.13 – Образцы для определения температур стеклования

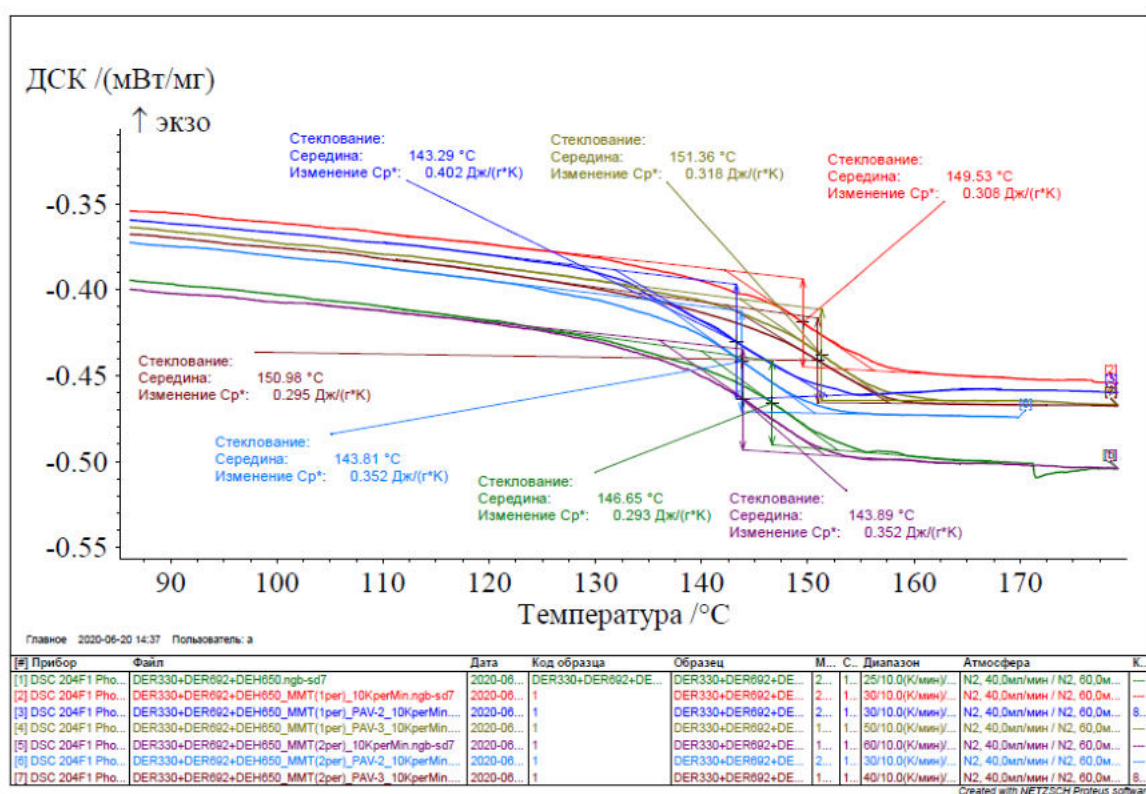


Рисунок 3.14 – Температуры стеклования различных систем, представленных кривыми ДСК

Данные были обработаны и приведены в таблицу 3.1 для удобного сравнения.

Таблица 3.1 – Температуры стеклования различных систем

Состав	T _{стекл.} , °C
D.E.R.692+D.E.R.330+D.E.H.650	146
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ(1%) +D.E.H.650	149
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ(2%) +D.E.H.650	144
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ-ПАВ-2(1%) +D.E.H.650	143
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ-ПАВ-2(2%) +D.E.H.650	144
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ-ПАВ-2(15%) +D.E.H.650	143
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ-ПАВ-3(1%) +D.E.H.650	151
D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ-ПАВ-3(2%) +D.E.H.650	150

В некоторых случаях введение модификатора ведет к некоторому повышению температуры стеклования пленочного клея, а в некоторых случаях наоборот. Но, можно сказать, что температура стеклования практически стабильна и сопоставима с аналогичным показателем для системы D.E.R.692+D.E.R.330+D.E.H.650 без монтмориллонита. Происходит небольшой сдвиг температуры стеклования в область как более высоких, так и более низких температур. Наибольшая температура стеклования для состава D.E.R.692+D.E.R.330+ММТ-ПАВ-3(1%) +D.E.H.650 составила T=151,36°C, что говорит о предпочтительности в выборе данного состава для пленочного клей с хорошей теплостойкостью.

3.4 Изучение липкости клеевой плёнки

Липкость является одной из важнейших характеристик пленочного клея. Пленочный клей готовился в следующей последовательности: сначала брали металлическую плоскость, сверху накрывали их фторопластовой пленкой и ставили в печь для разогрева, затем разогретый состав наносили на фторопластовую пленку, накрывали второй фторопластовой пленкой и прикатывали с помощью ролика. Затем состав, покрытый с двух сторон

фторопластовой пленкой, остужали несколько минут при комнатной температуре, состав быстро остывал и легко отходил от фторопластовой пленки, однако тактильным методом было выявлено, что пленка имеет контактную липкость. Процесс прикатки роликом и полученная клеевая пленка представлены на рисунках 3.15 и 3.16 соответственно.



Рисунок 3.15 – Процесс получения пленочного клея прикаткой роликом



Рисунок 3.16 – Пленочный клей

Далее пленочный клей укладывали на устройство для измерения липкости и проводили испытания. Липкость измеряли на установке, выполненной по стандартам GB/T 4852, JIS Z0237, методом «катящегося шара». Измеряя липкость клеевой пленки, можно сказать, что состав является вязким и обладает контактной липкостью. Шарик передвигается по наклонной плоскости медленно, набирая на себя небольшое количество состава, и останавливается после прохождения расстояния порядка 6 см. Проведенные испытания липкости говорят о том, что клей образует пластичную пленку при комнатной температуре $T=20-25^{\circ}\text{C}$ и имеет достаточную липкость для нахождения пленки на криволинейных поверхностях, т.к. пленка отлично держалась на плоскости под углом к горизонту на данной установке без сползания вниз.

Полученный пленочный клей следует хранить в морозильной камере при отрицательных температурах. После нахождения при отрицательных температурах необходимо выдержать пленочный клей некоторое время при комнатной температуре для работы с ним в дальнейшем во избежание охрупчивания клеевой пленки.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученный пленочный клей обладает достаточной контактной липкостью для сцепления, что делает данный клей удобным для склеивания поверхностей различной кривизны.

3.5 Определение физико-механических характеристик

Прочность клеевого соединения при сдвиге является одной из главных характеристик любого клея. Поэтому были проведены испытания клеевых соединений на сдвиг по ГОСТ Р 57066-2016.

Для начала была произведена подготовка металлических пластин (материал Д16): зачистка и обезжиривание склеиваемых участков. Затем процесс склеивания осуществлялся на вакуумном столе (рисунок 3.17) по режиму, что и для образцов на исследование теплостойкости с помощью ДСК. Подготовленные образцы для испытания на прочность при сдвиге термостатировались при комнатной температуре сутки. Затем с помощью разрывной электромеханической машины Instron 5882 образцы (рисунок 3.18) помещались в зажимное приспособление разрывной машины, как показано на рисунке 3.19.



Рисунок 3.17 – Вакуумный стол



Рисунок 3.18 – Склеенные образцы



Рисунок 3.19 – Образец в зажимных приспособлениях

После испытаний образцы подвергались визуальному контролю для определения типа разрушения в соответствии с ГОСТ Р 56977. Представленные образцы на рисунке 3.20 имеют адгезионный характер разрушения, местами смешанный.

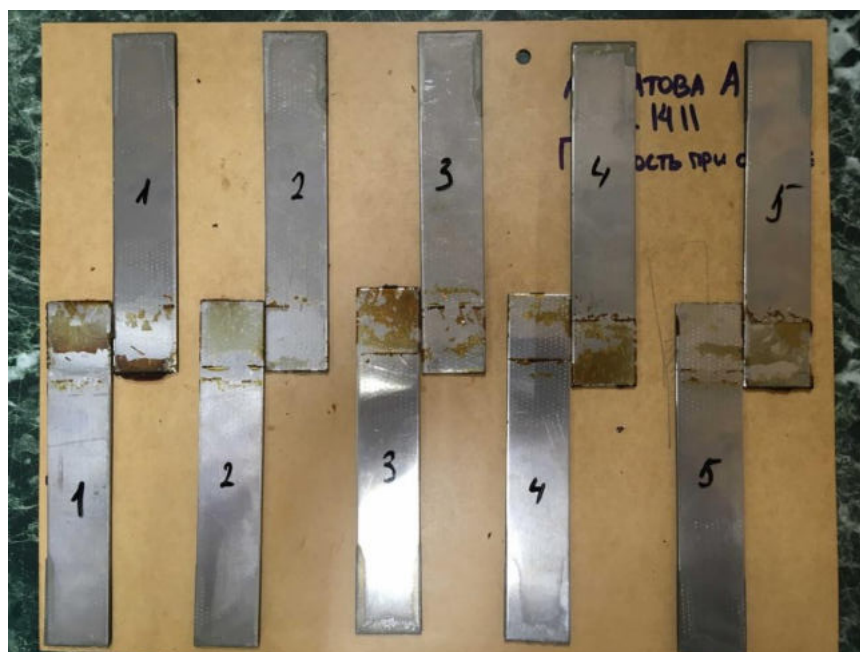


Рисунок 3.20 – образцы после испытания

С помощью программного обеспечения разрывной машины, полученные данные были сформированы и представлены в виде таблицы 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-механические характеристики образцов при испытании клеевых соединений на сдвиг по ГОСТ Р 57066-2016

Образец	Средн. макс. удлинение при сдвиге (mm)	Средн. деформация при сдвиге при макс. удлинении при сдвиге (%)	Средн. макс. нагрузка (кН)	Средн. напряжение при сдвиге при макс. нагрузке (МПа)
1	2,14	0,85	3,5	5,5
2	1,81	0,72	4,3	6,7
3	1,17	0,47	1,5	2,3
4	0,22	0,09	1,3	2,0
5	2,72	1,09	4,4	6,9

Оценку прочности клеевых соединений после испытаний на сдвиг можно получить исходя из данных напряжения при сдвиге при максимальной

нагрузке. Наилучшая прочность при сдвиге была получена для состава, содержащий модифицированный ММТ-ПАВ-3 в количестве 2% и составила ~7МПа. С помощью математических вычислений было определено, что данный состав повысил прочность на 25% по сравнению с составом без модификатора.

Таким образом, на основе всех проведенных исследований можно сделать вывод, что лучшим из исследованных составов можно считать состав, содержащий 2% ММТ, модифицированный пиридиный бромидом с химической формулой $C_{21}H_{38}BrN$. Поэтому в данной работе предлагается состав для пленочного клея на основе эпоксидных смол из следующих компонентов: D.E.R.692+D.E.R.330+(2%) ММТ, модифицированного $C_{21}H_{38}BrN$ +D.E.H.650.

4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕЕВОЙ ПЛЕНКИ

4.1 Конструктивно-технологический анализ композиционного изделия «Носок стабилизатора»

В самолётах горизонтальное оперение – это аэродинамический профиль, расположенный в горизонтальной плоскости самолёта. Оно обеспечивает продольную устойчивость, управляемость и балансировку самолёта на всех режимах полёта. Горизонтальное оперение состоит из неподвижной поверхности – стабилизатора и шарнирно подвешенного к нему руля высоты. У самолётов с хвостовым расположением оперения горизонтальное оперение устанавливается в хвостовой части самолёта – на фюзеляже или на верху киля. Конструктивно-силовая схема стабилизатора представлена на рисунке 4.1.

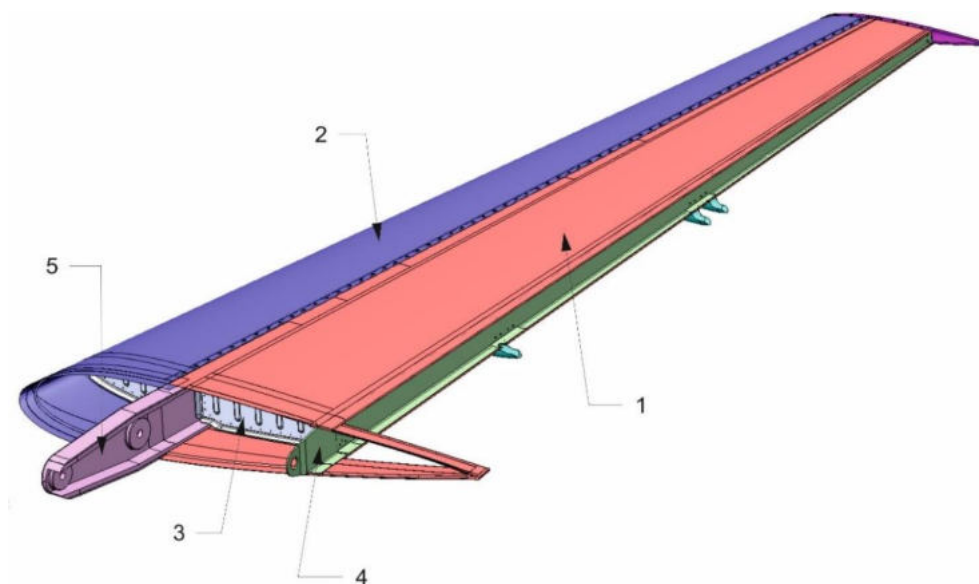


Рисунок 4.1 – Конструктивно-силовая схема стабилизатора

Моноблочная часть стабилизатора 1 состоит из лонжерона 5 и стенки 4 с работающей обшивкой. Бортовая нервюра 3 установлена в моноблочную часть и съемный носок 2 с помощью клееклепанного соединения. Съемный

носок стабилизатора 2 крепится к моноблоку с помощью болтового крепежа. Детали поз. 1, 2, 5 представляют собой сэндвич-панели.

Съемный носок стабилизатора включает в себя наружную композитную обшивку (рисунок 4.2), сотовый наполнитель (рисунок 4.3) и внутреннюю композитную обшивку (рисисунок 4.4).

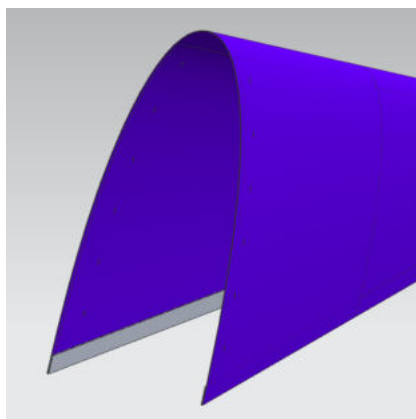


Рисунок 4.2 – Наружняя композитная обшивка

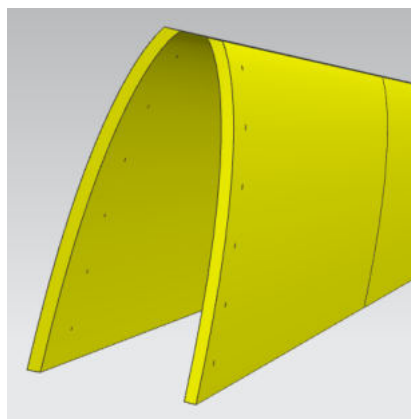


Рисунок 4.3 – Сотовый наполнитель

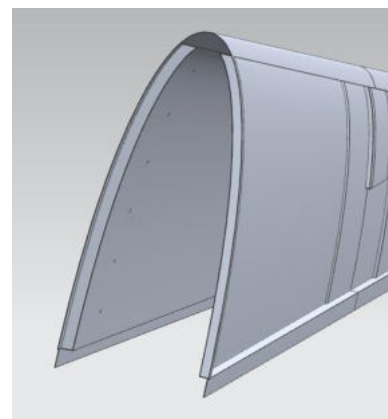


Рисунок 4.4 – Внутренняя композитная обшивка

«Носок стабилизатора» является частью летательных аппаратов (самолетов), поэтому к требованиям, предъявляемым к готовому изделию, относятся:

1. Гладкая гидрофобная аэродинамическая поверхность;
2. Высокая удельная прочность;
3. Высокое сопротивление динамическим нагрузкам;
4. Высокая жёсткость;
5. Устойчивость к действию климатических факторов;
6. Низкая масса;
7. Малое влагопоглощение.

Возможное отклонение от теоретического контура не должно превышать $\delta \pm 0,2$ мм.

Технологичность конструкции - сложный комплекс свойств изделия, обеспечивающий его производство и эксплуатацию с наименьшими для

данных условий и времени затратами живого труда. Все технологические требования, которые должны быть учтены в процессе конструирования композитного изделия, способствующие повышению её технологичности, могут быть разделены на две группы. Первая группа требований способствует повышению производственной технологичности, связанной с улучшением производственных показателей, таких, как себестоимость, трудоёмкость, материалоемкость. Вторая группа требований способствует повышению эксплуатационной технологичности, связанной с повышением надёжности, стабильности работы и ремонтпригодности.

Оценивая технологичность конструкции детали «Носок стабилизатора» и учитывая предъявляемые ей требования, можно отметить следующее:

- Форма изделия сложная, требует применения формообразующей оснастки;
- Высокие требования к точности размеров и чистоте обработки поверхностей конструкции;
- «Носок стабилизатора» полностью состоит из композиционного материала и является монолитной деталью с малым весом;
- Компоновка конструкции обеспечивает доступ ко всем местам, требующим контроля, регулировки и проведения других работ;
- Предполагается мелкосерийное производство детали.

Высокое качество аэродинамической поверхности достигается применением композитной оснастки, изготовленной по мастер-модели на станке с ЧПУ, и последующей механической обработкой детали высококвалифицированными рабочими. Таким образом, деталь «Носок стабилизатора» можно назвать технологичной.

4.2 Разработка 3D – модели изделия

Электронная 3D-модель съёмного носка стабилизатора была сформирована с помощью программного обеспечения NX 10 и представлена на рисунках 4.4, 4.5, 4.6.



Рисунок 4.4 – 3D-модель съёмного носка стабилизатора (вид1)

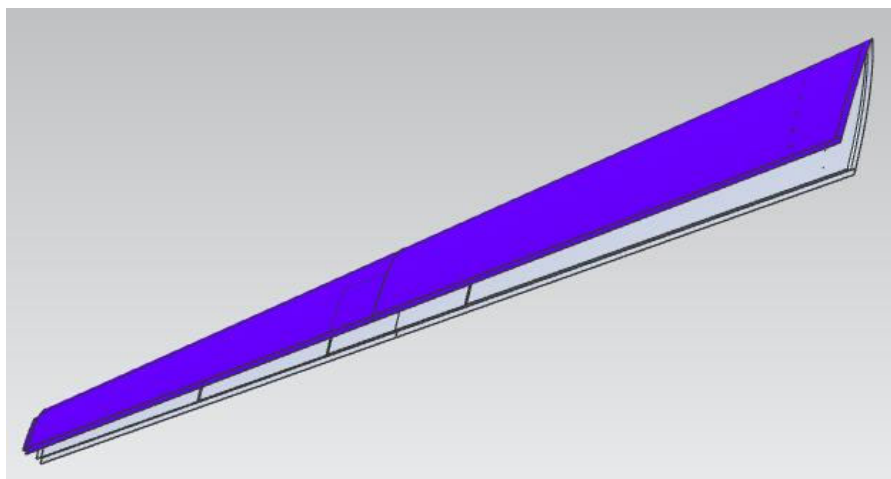


Рисунок 4.5 – 3D-модель съёмного носка стабилизатора (вид2)

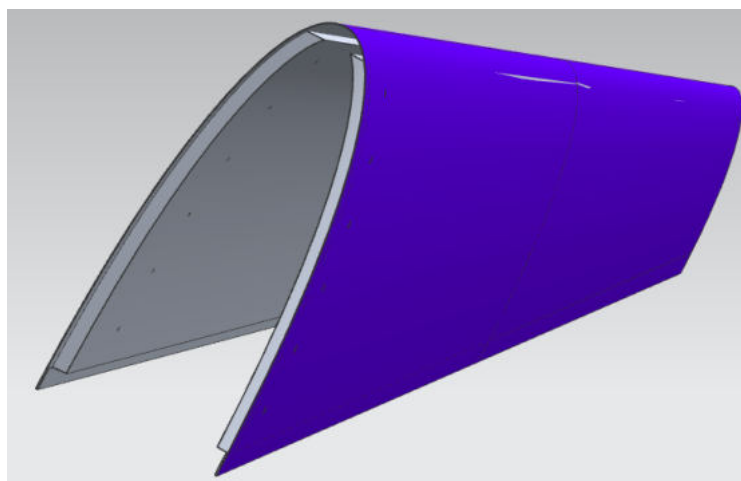


Рисунок 4.6 – 3D-модель съёмного носка стабилизатора (вид3)

Данная модель включает в себя наружную композитную обшивку (рисунок 4.2), сотовый наполнитель (рисунок 4.3) и внутреннюю композитную обшивку (рисунок 4.4).

4.3 Метод придания формы и метод формования

Наиболее простым способом по аппаратурно-техническому оформлению является выкладка [86], которая применяется для изготовления малонагруженных изделий различных габаритов и конфигураций. Процесс выкладки в большинстве случаев осуществляется вручную, особенно при получении деталей со сложной поверхностью. Он состоит из следующих основных операций (рисунок 4.7):

а) подготовка формы для выкладки 1 - удаление загрязнений, остатков отвержденного связующего, ремонт поверхностных дефектов;

б) нанесение на поверхность формы разделительного антиадгезионного слоя 3;

в) послойная упорядоченная укладка заранее раскроенного и расшлихтованного наполнителя в виде тканей, лент или ровинга на поверхность формы с нанесением и пропиткой связующим каждого слоя 4 и прикаткой нежестким валиком с целью уплотнения пакета и удаления воздушных включений;

г) формирование технологического пакета, заключающееся в последовательной укладке следующих слоев:

- перфорированная разделительная пленка 5,
- впитывающий слой из ткани объемного плетения 6,
- перфорированная цулага 7,
- дренажный слой 8;

д) на последнем этапе на технологический пакет устанавливается вакуумный мешок 9 (если последующее формование предполагает создание избыточного давления на формируемое изделие) и герметизируется жгутом 11.

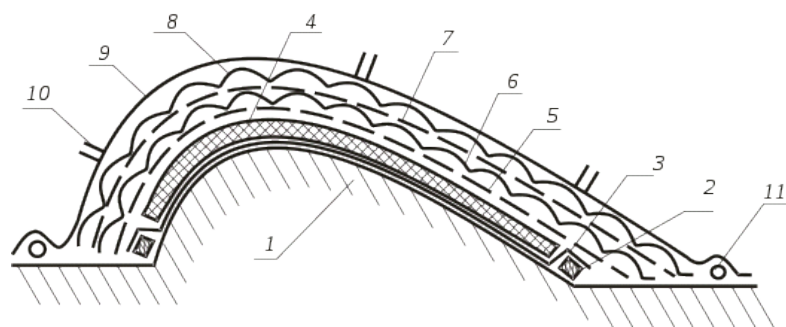


Рисунок 4.7 – Структура технологического пакета при выкладке:

1 – форма; 2 - ограничитель; 3 – антиадгезионный слой; 4- формируемое изделие; 5 - разделительная перфорированная пленка; 6 – впитывающий слой; 7 – цулага; 8 – дренажный слой; 9 - вакуумный мешок; 10 – клапан вакуумной системы; 11 – герметизирующий слой.

В качестве метода придания формы в данной работе был выбран метод ручной выкладки (рисунок 4.8), т.к. метод экономичный и не требует специального дорогостоящего оборудования.

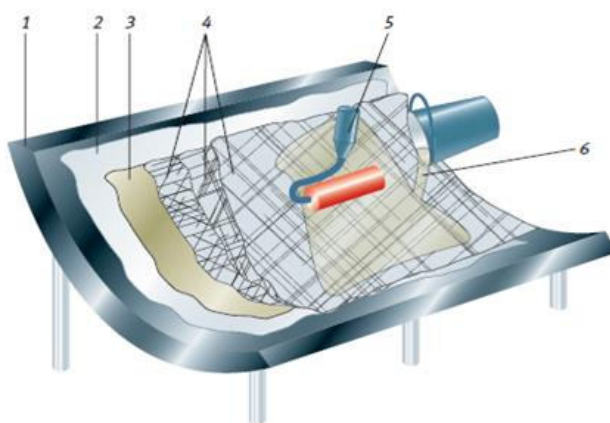


Рисунок 4.8 – Метод ручной выкладки, где 1 - форма, 2 - разделительная пленка, 3 - наружный смоляной слой, 4 –арматура, 5 - ручной валик, 6 - смола в смеси с катализатором

Формование - это этап технологического процесса, при котором происходит отверждение связующего. В этот период создается конечная структура материала, формируются его свойства, и фиксируется форма

изделия. Отверждение связующего является результатом роста молекул и образования полимерной сетки под воздействием катализатора (отвердителя) и соответствующих внешних условий. При этом выделяют две характерные стадии отверждения:

- начальную (до формирования полимерной сетки);
- конечную (в процессе формирования полимерной сетки).

Эти две стадии отделены друг от друга фазой гелеобразования. Фаза гелеобразования соответствует такому моменту, когда связующее утрачивает способность переходить в текучее состояние и растворяться, т.е. теряет свою жизнеспособность и технологические качества. Это одна из наиболее важных технологических характеристик процесса отверждения.

В настоящее время существует много различных способов формования изделий из ПКМ (рисунок 4.9), в силу разнообразия свойств исходных компонентов композитов, а также различных требований к прочности и другим параметрам изделий [86].

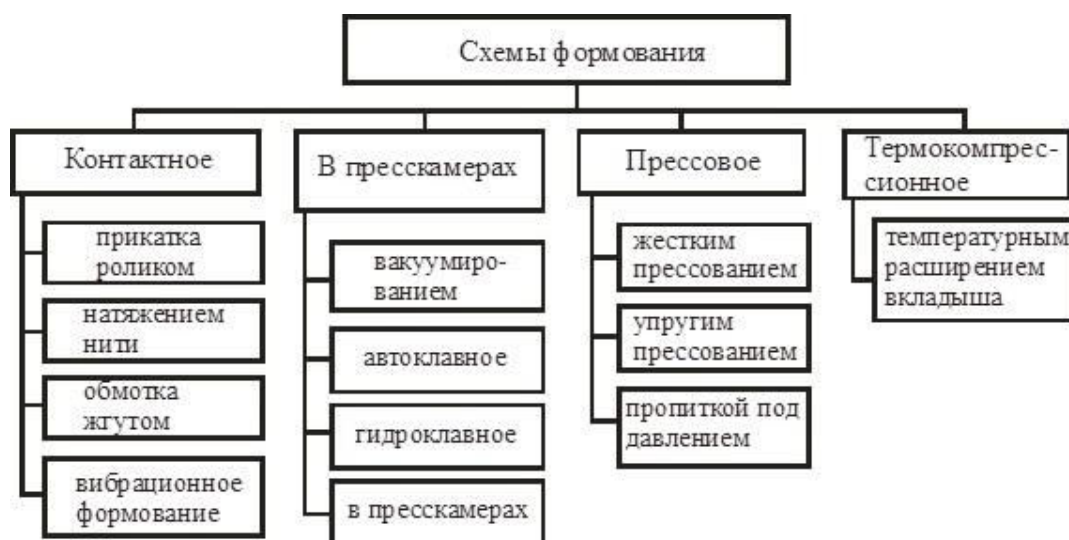


Рисунок 4.9 – Классификация схем формования

В данной работе в качестве метода формования был выбран автоклавный способ формования в композитной оснастке [86]. Этот метод позволяет получать многослойные композитные изделия из препрегов.

Автоклав (рисунок 4.10) представляет собой герметичную емкость в виде прочного, цилиндрической формы корпуса 7 с открывающейся крышкой 8.

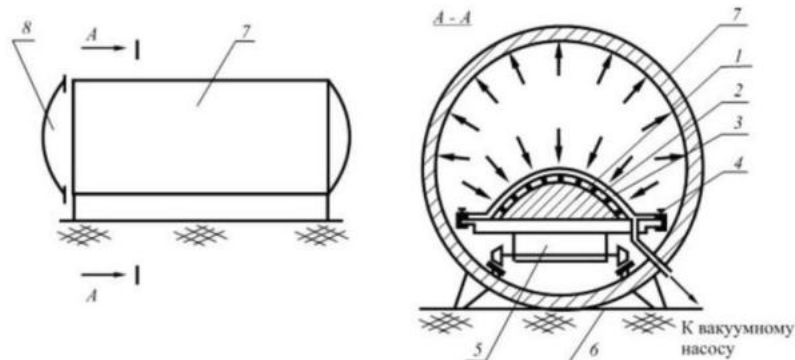


Рисунок 4.10 – Формирование в автоклаве, где 1 - форма, 2- препрег, 3- эластичная мембрана, 4 – уплотнители, 5 – тележка, 6 – рельсы, 7 – корпус автоклава, 8 – крышка

В автоклаве может создаваться избыточное давление до 15 атмосфер и температура до 300°C. Давление создается либо с помощью насосов, либо за счет испарения жидкого азота; температура - с помощью электрических нагревательных элементов или аэродинамическим нагревом специально спрофилированных мощных вентиляторов. Автоклавы имеют числовые системы управления, позволяющие изменять и поддерживать давление и температуру в соответствии с заданным законом. Типовые автоклавы для авиационного производства имеют диаметр до 3 метров и длину 10-12 метров.

Особенностями автоклавного формования являются:

- возможность получения изделий равномерной толщины;
- возможность формования крупногабаритных изделий;
- высокое качество поверхности;
- высокое качество изделий с низкой пористостью;
- экономия связующего вещества (смолы);
- отсутствие взаимодействия с вредными веществами.

К недостаткам данного метода можно отнести высокую себестоимость изделий из-за затрат на электроэнергию, габариты изделий напрямую зависят от габаритов автоклава, более высокие требования к квалификации рабочих, высокая пожароопасность из-за температуры, давления, кислорода. Тем не менее он весьма эффективен для изготовления изделий из высококачественных и легких материалов.

4.4 Разработка формообразующей оснастки

Важнейшим этапом подготовки производства при изготовлении композитных материалов является изготовление формообразующей оснастки, к которой предъявляются следующие требования (рисунок 4.11):



Рисунок 4.11 – Требования, предъявляемые к оснастке

В соответствии с требованиями электронная модель оснастки второго порядка – матрица съемного носка стабилизатора, была сформирована с помощью метода снятия эквидистанты с поверхности оснастки первого порядка (соответствующей мастер-модели), т.е. внешний контур матриц определяется оснасткой первого порядка. По контуру всех моделей имеется «насечка», которая отделяет зону технологического припуска. Оснастка имеет

негативную форму для точного воспроизведения наружного контура носка стабилизатора, т.к. изготавливаемая деталь должна иметь гладкую внешнюю поверхность.

Электронная 3D-модель матрицы съемного носка стабилизатора была сформирована с помощью программного обеспечения NX 10 и представлена на рисунке 4.12:

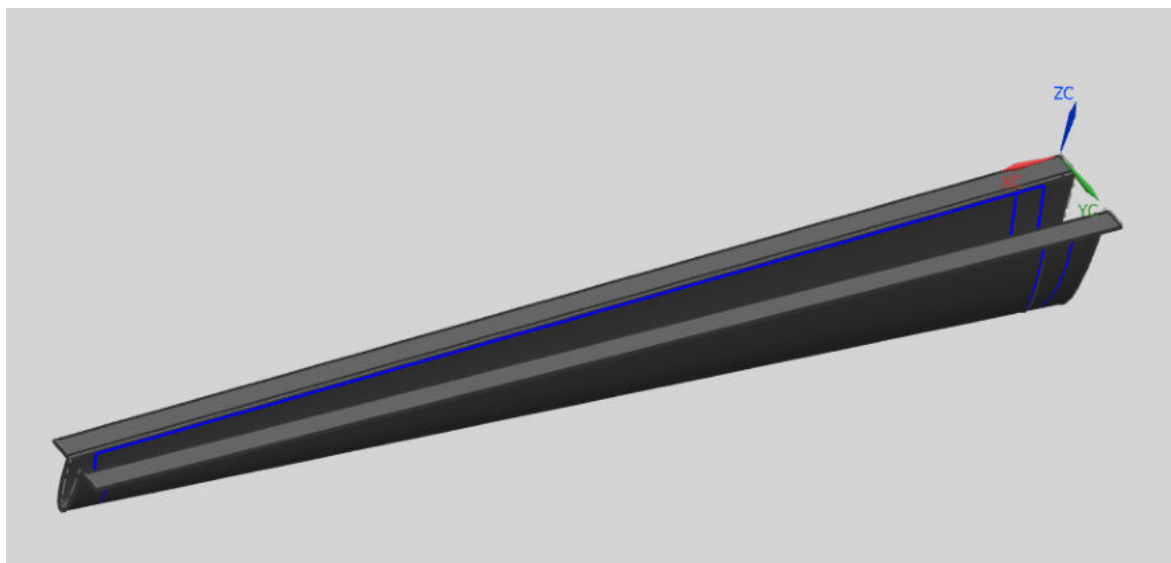


Рисунок 4.12 – 3D-модель матрицы

В приложении А приведен полный перечень технологических операций изготовления горячим вакуумным способом формования полимерных матриц, изготовленных с применением метода инфузии. В таблице 4.1 представлен краткий перечень операций по изготовлению композитной матрицы для съемного носка стабилизатора.

Таблица 4.1 – Краткий перечень операций по изготовлению композитной матрицы

№	Название операции
005	КОМПЛЕКТОВАНИЕ
010	ПОДГОТОВКА (мастер-модели)
015	РАСКРОЙ
020	ПРИГОТОВЛЕНИЕ (гелькоута)
025	ПОДГОТОВКА (нанесение гелькоута на мастер-модель)

Окончание таблицы 4.1

030	НАБОР ПАКЕТА
035	СБОРКА (вакуумного чехла и коммуникаций для вакуумной инфузии)
040	ПРИГОТОВЛЕНИЕ (связующего)
045	ПРОПИТКА (пакета связующим (вакуумная инфузия))
050	ФОРМОВАНИЕ
055	РАЗБОРКА (системы подачи связующего)
060	ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ
065	ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ
070	СЛЕСАРНАЯ
075	МАРКИРОВАНИЕ
080	ПОДГОТОВКА (уборка рабочего места)
085	КОНТРОЛЬ

Для разработки 3D-модели матрицы сначала была смоделирована технологическая оснастка 1-го порядка – мастер-модель носка стабилизатора с помощью метода снятия эквидистанты с поверхности носка стабилизатора (соответствующей 3D-модели), т.е. внешний контур мастер-модели определяется наружной поверхностью носка стабилизатора. По контуру модели имеется «насечка», которая отделяет зону технологического припуска. Мастер-модель имеет позитивную форму для точного воспроизведения наружного контура носка стабилизатора, т.к. изготавливаемая деталь должна иметь гладкую внешнюю поверхность.

На рисунке 4.13 приведена 3D-модель мастер-модели для изготовления матрицы.

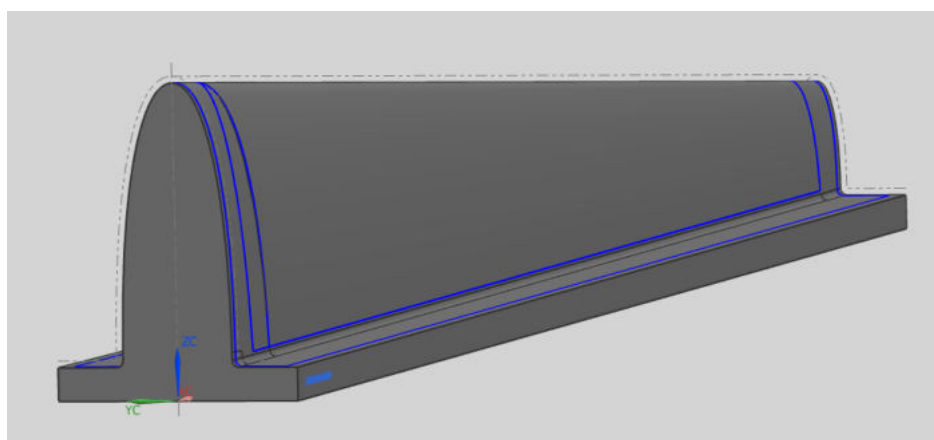


Рисунок 4.13 – Мастер-модель для изготовления матрицы

Мастер-модель изготавливается на фрезерном станке с числовым программным управлением (СЧПУ). На рисунке 4.14 показана сборка заготовок для мастер-модели и мастер-модель после механической обработки на рисунке 4.15 по разработанной модели в специализированной программе NX 10. В качестве материала для мастер-модели предлагается МДФ. В таблице 4.3 приведен полный перечень технологических операций изготовления мастер-модели.

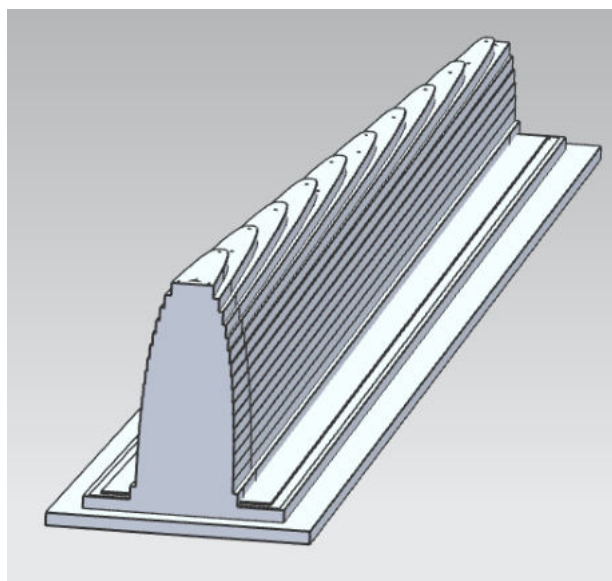


Рисунок 4.14 – Сборка заготовок мастер-модели

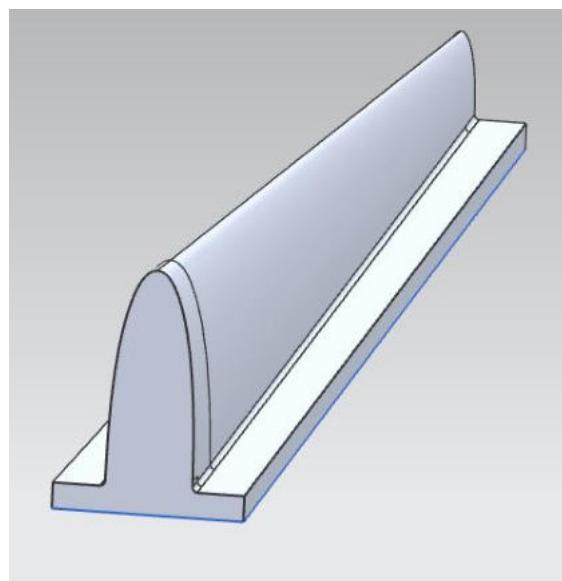


Рисунок 4.15 – Мастер-модель после механической обработки

Таблица 4.3 – Полный перечень технологических операций изготовления мастер-модели

№	Название операции
005	КОМПЛЕКТОВАНИЕ
	Скомплектовать листы МДФ для раскроя по технологическому паспорту
010	ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ
	Транспортировать листы МДФ на рабочее место для раскроя
015	РАСКРОЙ
	Раскроить листы МДФ на заготовки Раскрой производить по программе и по эскизу
020	ПОДГОТОВКА
	Очистить заготовки от оксидной пленки

Продолжение таблицы 4.3

025	ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ
	Транспортировать заготовки на рабочее место для склейки
030	КОМПЛЕКТОВАНИЕ
	1.Скомплектовать заготовки для склейки
	2.Скомплектовать материалы для склейки
035	СКЛЕИВАНИЕ
	1.Склеить заготовку мастер-модели по эскизу
	2.Склейку заготовки производить под вакуумом 0,8-0,95 кг/см ² . В случае невозможности склейки под вакуумом допускается установка груза на склеиваемую заготовку.
040	КОНТРОЛЬ
	Контролировать габаритные размеры заготовки мастер-модели по эскизу
045	ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ
	Транспортировать заготовку мастер-модели на участок механической обработки.
050	ФРЕЗЕРНАЯ С ЧПУ
	1.Установить и закрепить заготовку мастер-модели по эскизу
	2.Фрезеровать мастер-модель по программе
055	ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ
	Транспортировать мастер-модель на доводочный участок.
060	ПРОПИТКА
	Нанести на рабочую поверхность мастер-модели слой смолы ЭД-20.
065	ДОВОДОЧНАЯ
	Зачистить рабочую поверхность мастер-модели, обеспечивая требуемую шероховатость.
070	ШПАТЛЕВАНИЕ
	Шпатлевать визуально выявленные дефекты на рабочей поверхности.
075	ПРОПИТКА
	Нанести на рабочую поверхность мастер--модели слой смолы ЭД-20
080	ДОВОДОЧНАЯ
	Зачистить рабочую поверхность мастер-модели, обеспечивая требуемую шероховатость.
085	ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ
	1.Покрытие: 2 слоя автомобильной грунтовки
	2.При наличии видимых дефектов на рабочей поверхности мастер модели произвести повторную зачистку и покрытие грунтом.
090	МАРКИРОВАНИЕ
	1.Маркировать на бирке номер мастер-модели.
	2.Установить бирку на мастер-модель.
095	КОНТРОЛЬ
	1.Осмотреть деталь на отсутствие механических повреждений
	2.Проверить габаритные размеры мастер модели
	3.Проверить наличие необходимой информации на рабочей поверхности мастер модели согласно электронной модели или паспорта.
	4.Провести 3D сканирование мастер-модели.
	5.Полученные результаты сканирования совместить с электронной моделью оснастки по реперным точкам.
	6.Результаты контроля приложить к технологическому паспорту на оснастку.

Окончание таблицы 4.3

100	УПАКОВЫВАНИЕ
	Обернуть рабочую поверхность мастер-модели 2-мя слоями пленки полиэтиленовой. Пленку крепить скотчем.
105	ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ
	Транспортировать мастер-модель на склад оснастки.

4.5 Выбор материалов. Составление схемы укладки слоев

Для изготовления съемного носка стабилизатора были выбраны следующие материалы:

- Углеродный препрег ЭДТ-69Н(М)-Р-3606-3/1к-НТА ТУ 1-595-11-1024-2008
- Углеродный препрег ЭДТ-69Н(М)-Р-3692-3к-НТА ТУ 1-595-11-1024-2008
- Препрег Т-10-80.ЭДТ.35Р ТУ1-595-УНТЦ-815-2004
- Клеевая пленка ВК-51 ТУ 1-596-212-85
- Клеевая пленка ВКВ-3 ТУ 1-596-64-86
- Полимерсотопласт ПСП-1-2,5-48 ТУ 1-596-231-01

Чертеж с подробной схемой укладки слоёв и выбранных материалов представлен в пакете документов на изготовление «Носка стабилизатора» в приложении Б.

4.6 Выбор необходимого оборудования и вспомогательных материалов для реализации технологического процесса

Автоклавный метод формования позволяет получать продукцию высокого качества, но требует квалифицированный персонал и специальное оборудование.

- Станки для раскроя (рисунок 4.16) или необходимые предметы для ручного раскроя (линейки, рулетки, ножи, ножницы и т.д.).

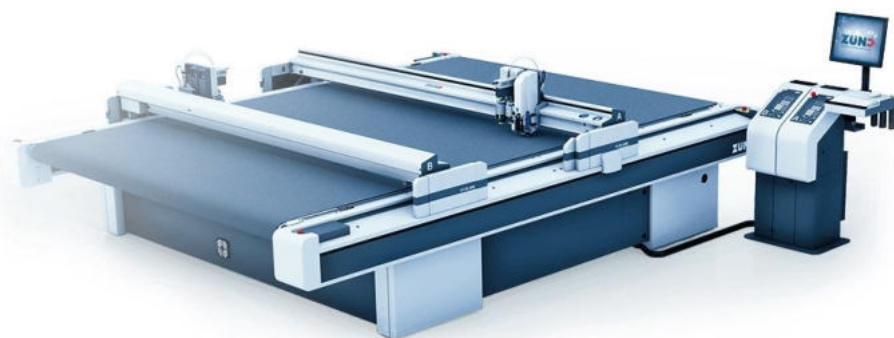


Рисунок 4.16 – Раскройный станок

- Печь термическая (рисунок 4.17) для сушки полимерных сот
- Автоклавный комплекс (рисунок 4.18)



Рисунок 4.17 – Печь термическая



Рисунок 4.18 – Автоклавный комплекс

Вспомогательные материалы: пленка разделительная перфорированная, ткань жертвенная, материал дренажный, герметизирующий жгут, пленка вакуумная, очиститель, наполнитель пор, разделительный состав, бензин-растворитель, липкая лента.

На различных этапах могут понадобиться весы платформенные, пылесос, угловая шлифовальная машина, пневматическая шлифовальная машина, круг шлифовальный, насос вакуумный пластинчато-роторный, вакуумметр, термомпара с адаптером. Для чистки оснастки от загрязнений и остатков связующего с предыдущего формования могут понадобиться различные скребки, шпатели, шкурки, хлопчатобумажные салфетки. Предметы контроля, такие как лупы, штангенциркуль, часы бытовые, термогигрометр и прочее.

Во время осуществления технологического процесса необходимо использовать такие средства индивидуальной защиты, как х/б халаты, косынки, бахилы, х/б перчатки и полиэтиленовые нарукавники.

4.7 Разработка технологического процесса изготовления изделия

При разработке технологического процесса (ТП) нужно учитывать ряд требований к изготовлению детали. Работы по изготовлению детали проводить согласно требованиям специального технологического процесса изготовления деталей из выбранных материалов. Работы по раскрою, выкладке проводить при температуре помещения от 18 до 25 °С и относительной влажности не более 75% при работающей приточно-вытяжной вентиляции. К работам, выполняемым по технологическому процессу, допускаются лица, прошедшие аттестацию с квалификацией исполнителя, указанного в ТП. После выполнения каждой операции исполнителю и мастеру участка производить контроль с закрытием операции в технологическом паспорте путем проставления фамилии, подписи и даты. Средства измерения должны быть поверены и калиброваны в соответствии с требованиями и могут быть заменены аналогичными с метрологическими характеристиками не хуже указанных в ТП. Термическое оборудование должно быть аттестовано и проходить ежегодную проверку. Допускается применение других

инструментов, приспособлений и оборудования аналогичного назначения, обеспечивающих изготовление деталей требуемого качества.

Перечень технологических операций изготовления носка стабилизатора приведен в таблице 4.4. Комплект документов на изготовление съемного носка стабилизатора представлена в приложении Б.

Таблица 4.4 – Перечень технологических операций изготовления носка стабилизатора

№	Название операции
005	КОМПЛЕКТОВАНИЕ
010	ВНЕШНИЙ ОСМОТР
015	ПОДГОТОВКА
020	КОНТРОЛЬ
025	РАСКРОЙ
030	РАСКРОЙ
035	СЛЕСАРНАЯ
040	СУШКА
045	ПОДГОТОВКА
050	ВЫКЛЕЙКА
055	КОНТРОЛЬ
060	ИЗГОТОВЛЕНИЕ ВАКУМНОГО ЧЕХЛА
065	ИСПЫТАНИЯ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ
070	КОНТРОЛЬ
075	СБОРКА
080	ФОРМОВАНИЕ
085	КОНТРОЛЬ
090	РАСПРЕССОВКА ВАКУУМНОГО ЧЕХЛА
095	КОНТРОЛЬ
100	СБОРКА
105	ИЗГОТОВЛЕНИЕ ВАКУМНОГО ЧЕХЛА
110	ИСПЫТАНИЯ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ
115	КОНТРОЛЬ
120	ФОРМОВАНИЕ
125	КОНТРОЛЬ
130	РАСПРЕССОВКА ВАКУУМНОГО ЧЕХЛА
135	СЛЕСАРНАЯ
140	КОНТРОЛЬ
145	ВЫКЛЕЙКА
150	КОНТРОЛЬ
155	СБОРКА
160	ИЗГОТОВЛЕНИЕ ВАКУМНОГО ЧЕХЛА
165	ИСПЫТАНИЯ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ
170	КОНТРОЛЬ
175	ФОРМОВАНИЕ
180	КОНТРОЛЬ
185	РАСПРЕССОВКА ВАКУУМНОГО ЧЕХЛА
190	СЛЕСАРНАЯ
195	ВЗВЕШИВАНИЕ
200	МАРКИРОВАНИЕ
205	КОНТРОЛЬ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работе были сделаны следующие выводы:

- исследовано влияния чистого монтмориллонита и активированных ПАВами на реологические свойства эпокидной смолы и смеси эпоксидных смол. По отношению к низковязкой смоле в основном наблюдалось повышение вязкости, а по отношению к смеси двух смол, вязкость которой повысилась за счёт второй смолы, для 1% содержания наполнителя в системе наблюдалось понижение вязкости, для 2% содержания наполнителя в системе вязкость лишь одного образца повысилась по сравнению с вязкостью чистой композиции смол. Введение наполнителя в исследуемых процентных содержаниях повышает вязко-упругие свойства, т.к. наблюдалось повышение модуля упругости в 10 раз модифицированных смоляных композиций по отношению к модулю упругости композиции двух смол без модификатора;

- доказана возможность получения клеевых пленок на основе эпоксидных смол с содержанием монтмориллонита;

- на основе полученных данных предложен режим отверждения, который составляет 30 мин. при $T=88^{\circ}\text{C}$, 1ч. при $T=150^{\circ}\text{C}$ и 1ч. при $T=180^{\circ}\text{C}$;

- влияние исследуемых концентраций наполнителей на теплостойкость оказалось не существенным;

- введение монтмориллонита способствует повышению прочности при сдвиге клеевых соединений до 25% при исследованных концентрациях

- разработан комплект документов для изготовления «Носка стабилизатора» с применением клеевой пленки.

Таким образом, на основе всех полученных данных в ходе данной работы предлагается состав эпоксидного пленочного клея с содержанием активированного ПАВом монтмориллонита в количестве 2%.

CONCLUSION

In the course of this work, the following conclusions were made:

- the influence of pure montmorillonite and activated Surfactants on the rheological properties of epoxide resin and a mixture of epoxy resins has been studied. In relation to the low viscosity of the resin mainly observed increase in viscosity, and in relation to a mixture of two resins whose viscosity is increased due to the second resin, 1% filler content in the system was observed a decrease of viscosity for 2% filler content in the system the viscosity of one sample increased in comparison with the viscosity of pure resin composition. The introduction of filler in the studied percentages increases the visco-elastic properties, since an increase in the elastic modulus of the modified resin compositions was observed in relation to the elastic modulus of the composition of two resins without a modifier;

- the possibility of obtaining adhesive films based on epoxy resins containing montmorillonite has been proved;

- based on the obtained data, the curing mode is proposed, which is 30 min. at $T=88^{\circ}\text{C}$, 1H. at $T=150^{\circ}\text{C}$ and 1H. at $T=180^{\circ}\text{C}$;

- the influence of the studied concentrations of fillers on the heat resistance was not significant;

- introduction of montmorillonite increases the shear strength of adhesive joints up to 25% at the studied concentrations;

- developed a set of documents for the manufacture Of "sock stabilizer" with the use of adhesive film.

Thus, based on all the data obtained in this work, the composition of an epoxy film adhesive with a content of Pav-activated montmorillonite in the amount of 2% is proposed.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Донской А.А. Клеи и герметики для авиастроения // «Все материалы. Энциклопедический справочник» № 7- 2007
- 2 Скляр М.Н. Путь длиною в 70 лет - от древесины до суперматериалов // Под общей редакцией акад. Каблова Е.Н. – 2002. – С. 198-205
- 3 Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и пкм на их основе // Авиационные материалы и технологии №4 (49). – 2017. – С. 51-55.
- 4 <https://mydocx.ru/2-10498.html> [Electronic resource].
- 5 Кардашов Д.А. Полимерные материалы в народном хозяйстве. Научные основы и практика применения. Клеи и герметики. // Москва, 1978.
- 6 Патент RU 2680571 Способ изготовления сотовых трёхслойных панелей сложной кривизны / Мурашкин Ю.Г., Мешков С.А., Крюков А.М., Баранов А.А., Волков В.С.- Нач. 2018.04.04; Заяв. 2018.04.04; Оpubл.2019.02.22.
7. Lukina, N.F. Petrova, A.P. Muhametov, R.R. Kogtyonkov A.S. New developments in the field of adhesive aviation materials // «Aviation Mater. Technol. 2017. № S. P. 452–459
- 8 <http://lkmпром.ru/analitika/plenochnyy-kley---perspektivy-i-tekhnologiya/> [Electronic resource].
- 9 <https://mash-xxl.info/info/97232/> [Electronic resource].
- 10 <https://chem21.info/info/322043/> [Electronic resource].
- 11 Истягин С.Е., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Коган Д.И. Роль технологических факторов в формировании стабильности свойств пленочного связующего // Труды ВИАМ. - 2016. - Vol. №5 (41). - С. 53-60.
- 12 Патент RU 2254172 С1Способ изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов с термореактивным полимерным связующим и устройство

для его осуществления / Аниховская Л.И., Батизат Д.В., Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Хайретдинов Р.Х. – Н. 2004.05.31, Заяв. 2004.05.31; Оpubл.2005.06.20.

13 Патент RU 2262394 С1 Установка для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения – Нач.2004.05.31

Заяв.2004.05.31; Оpubл.2005.10.20.

14 Ахмадиева К.Р.; Мухаметов Р.Р., к.т.н.; Долгова Е.В.; Меркулова Ю.И. Теплостойкий пленочный клей конструкционного назначения. Heat-resistant film adhesive of constructive purposes. // Адгезионные материалы : труды научно-технической конференции. ВИАМ. – 2016.

15 Ахмадиева К.Р., Жаринов М.А., Мухаметов Р.Р. Новые разработки в области клеев с рабочей температурой до 300°C // Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов». – 2018.

16 Hexcel. Hexbond™ Adhesives guide selector. / <https://www.hexcel.com/Products/Adhesives/> [Electronic resource].

17 Кулагина Г.С.; Железина Г.Ф. Конструкционные и баллистически стойкие органопластики на основе пленочных клеев // Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов» Материалы конференции. – 2018. - С. 30.

18 Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник российской академии наук. - 2012. - Vol. Т.82, № №6.- с.520.

19 Петрова А.П., Малышева Г.В. . Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие. // Под ред. Е.Н. Каблова. – С. 472.

20 Петрова А.П., Бузник В.М.Б. Работоспособность клеев и материалов на их основе в условиях, близких к прибрежным условиям Арктики.// Адгезионные материалы : труды научно-технической конференции Всерос. Науч.-исслед. Ин-т авиац. Материалов – ВИАМ, Москва, 2016. - С. 44

21 Петрова А.П., Лукина Н.Ф. Вспенивающиеся клеи // «Клеи. Герметики. Технологии». - 2006. - Vol. №9.

22 <https://www.lkmportal.com/enc/klei> [Electronic resource].

23 Рыженкова А.Ю. Эластомерные композиционные материалы с «постоянной» липкостью // Автореферат диссер. на соиск. уч. степ. к.т.н. – 2013.

24 L.Wu, M. Wang, X. Zhang, D. Chen .. Organic montmorillonite modified poly aery late nanocomposite by emulsion polymerization // Iran. Polym. 2009. Vol. 18, № 9. P. 703–712.

25 A. Bonnefond, M. Micusik, M. Paulis, J.R. Leisa, R. Teixeira Morphology and properties of waterborne adhesives made from hybrid poly aery lic/montmoril Ionite clay colloidal dispersions showing improved tack and shear resistance // Colloid. Polym. Sci. 2013. Vol. 291. P. 167–180.

26 S.Ray, M. Okamoto . Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 1539–1641.

27 Патент РФ 2314327 С1./ Кузьмицкий Г.Э. - Нач.2006.09.20; Публ.2008.01.10; Заяв.2006.09.20 - № 19. - С. 1–7.

28 Патент РФ 2263698 С1. / Филонов А.А. Начало действия:2004.03.17; Публикация:2005.11.10; Подача:2004.03.17 - № 19. - С. 7–10.

29 Патент РФ 2266937 С1./ Натейкина Л.И. Начало действия: 2004.04.12; Публикация: 2005.12.27; Подача:2004.04.12 - № 19. - С. 1–6

30 Патент РФ 2370504 Способ получения антифрикционного органоволокнистого пресс-материала / Колесников В.И. Начало действия:2007.11.28; Публикация:2009.10.20; Подача:2007.11.28 - 2010. - № 10. - С. 1–6.

31 Патент РФ 2404213 / Коробко А.П. Начало действия: 2008.10.29; Публикация: 2010.11.20; Подача:2008.10.29. - 2010. - № 10. - С. 1–11.

32 Патент РФ 2456693 С1. - 2006. - Vol. 30, № 19. - С. 1–9.

- 33 Патент РФ 2465290. - 1975. - Vol. 40, № 2. - С. 267–268.
- 34 Патент РФ 2491317 - 2010. - № 10. - С. 1–8.
- 35 Патент РФ 2516669 С1. - 2006. - № 19. - С. 1–7.
- 36 Патент РФ 2525906. - 2006. - № 19. - С. 1–10.
- 37 Патент РФ 2531715. - 2006. - № 19. - С. 1–7.
- 38 Патент РФ 2557570 - 2010. - № 10. - С. 1–5.
- 39 Патент РФ 2558103 - 2010. - № 10. - С. 1–6.
- 40 Патент РФ 2600048. - 1995. - Vol. 239, № 19. - С. 93–97.
- 41 Патент РФ 2637955. - 2008. - Vol. 33. - С. 1–8.
- 42 Патент РФ 2641931. - 2006. - № 19. - С. 1–8.
- 43 Патент РФ 2679237. - 1975. - Vol. 40, № 2. - С. 267–268.
- 44 Uddin, Faheem Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. – 2008.
- 45 Патент РФ 2267507. - 2006. № 19. - С. 1–7.
- 46 Патент РФ 2267508. - 2006. № 19. - С. 1–7.
- 47 Патент РФ 2267509. - 2006. № 19. - Р. 1–7.
- 48 Terramin Clay—A California Living Clay, URL: www.rawfoodinfo.com, accessed [Electronic resource].- 2007.
- 49 Cavities and Gum Diseases in Americans Increase at an Alarming Rate, URL: www.topix.net, accessed [Electronic resource]. – 2007.
- 50 Патент RU 2 332 525 С1 Способ формирования композиционного покрытия из силикатполимерного материала. - 2008. - С. 1–7.
- 51 C. Morrow, B. Radney, and J. Byerlee: Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks, Academic Press, Cambridge, June 10–11, 1990, p. 69.

- 52 М.А. Сиддики, З. Ахмед: араб. J. Sci. Eng. , 2005, том. 30 (2А), с. 196.
- 53 Y. Yiqi: Textile Res. J., Aug. 2005, URL: www.allbnsint.com.- [Electronic resource]
- 54 A. Nasreen: Synlett, - 2001, No. 8, - p. 1341.
- 55 S. Nazare, B.K. Kandola, and A.R. Horrocks: Polym. Adv. Technol.- vol. 17 (4). - p. 294.
- 56 A.B. Morgan, L.-L. Chu, and J.D. Harris: Fire Mater. - vol. 29 (4). - p. 213.
- 57 Z. Liu, P. Zhou, and D. Yan: J. Appl. Polym. Sci. - vol. 91 (3) - p. 1834.
- 58 M. Lewin: Polym. Adv. Technol.- vol. 17 (9–10) - p. 758.
- 59 D.S. Kim, J.-T. Kim, and W.B. Woo: J. Appl. Polym. Sci. - vol. 96 (5) - p. 1641.
- 60 S. Mohanty and S.K. Nayak: Polym. Compos. - vol. 28 (2) - p. 153.
- 61 F. Yang and G.L. Nelson: Polym. Adv. Technol. - vol. 17 (4) - p. 320.
- 62 S.G. Hatzikiriakos, N. Rathod, and E.B. Muliawan: Polym. Eng. Sci. - 2005.
- 63 Y. Zhang, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, and D. De Kee: Polym. Eng. Sci. - vol. 47 (7). - p. 1101.
- 64 P. Peltola, E. Valipakka, J. Vuorinen, S. Syrjala, and K. Hanhi: Polym. Eng. Sci.- vol. 46(8).- p. 995.
- 65 Патент РФ 2471549. - 2011. - Vol. 9, № 19. - С. 1–10.
- 66 Патент РФ 2475300. - 1975. - Vol. 40, № 2. - С. 267–268.
- 67 Патент РФ 2653135. - 2008. - Vol. 33. - Р. 1–8.
- 68 Патент РФ 2648168. - 1975. - Vol. 40, № 2. - С. 267–268.
- 69 Авт. СВИЛ. СССР 763379 / Костандоз Л.А., Ениколопоз Н С. и др. //

1976. БИ 19S0. №34. - С, 129.

70 Волкова Т.С., Бейдер Э.Я. Наносиликаты и полимерсиликатные композиты. – ВИАМ. – 2009.

71 Б.Ж. Джангуразов, Г.В. Козлов, Е.Н. Овчаренко, А.К. Микитаев Теоретическая оценка модуля упругости нанокомпозитов полимер/органоглина // Вестник ТГУ. 2010. - Vol. 15. - С. 4–6.

72 Хавина Е. Ю., Иванов В.Б. Модифицированный монтмориллонит как компонент полимерного материала с регулируемой скоростью деструкции // J. Chem. Inf. Model. - 2017. - Vol. 53, № 9. - С. 1689–1699.

73 Третьякова В.Д., Бахов Ф.Н., Демидёнок К.В. . Повышение характеристик композиционных материалов на основе полиамида посредством модификации наночистицами монтмориллонита // Интернет-журнал «Науковедение». - №4. - 2011.

74 M. Zammarano: in Flame Retardant Polymer Nanocomposites, A.B. Morgan and C.A. Wilkie, eds., Published Online. - Apr. 9, 2007.- John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.

75 S. Lao, W. Ho, K. Ngyuen, J. Cheng, J.H. Koo, L. Pilato, and G. Wissler: 37th ISTC Conf., Seattle, WA, Oct. 31–Nov. 3, 2005.

76 Л.П. Робота, Н.И. Пархоменко, А.Н. Гончар, В.И. Лнтвяков, В.Г. Серов, В.И. Штомпель, Г.Н. Чумикова, Ю.В. Савельев .. Свойства и структура композитов, содержащих органофилизированный монтмориллонит // Полимерный журнал. - 2014. - Т.36, №4. - С. 369-377.

77 П.А. Ситнико Моделирование и разработка технологических параметров получения эпоксидного композиционного материала с содержанием анальцим-монтмориллонитовой породы // И.Н. Сасенева, А.Г. Белых, О.Б. Котова, Д.А. Шушков, Ю.И. Рябков, А.В. Кучин. - Vol. 4, № 8. – 2011.

78 Т. В. Ираниева Адгезионные свойства системы ЭД-20-дисперсный наполнитель // Сборник трудов международной международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» - Дзержинск, 2013.

79 T. Kashiwagi, F. Du, J.F. Douglas, K.I. Winey, R.H. Harris, Jr., and J.R. Shields: Nat. Mater., Dec. – 2005.- vol. 4. - p. 928 and 932.

80 И. С. Тюлькина, Е. С. Ключин, А. В. Иголкин, О.Г. Жданова Получение и свойства воднодисперсионных акриловых чувствительных к давлению клеев, модифицированных монтмориллонитом. // Сборник трудов международной международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» - Дзержинск, 2013.- С.174.

81 Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, К.В. Жужукин Использование клеевой композиции с комплексноактивированным монтмориллонитом в условиях повышенной влажности и температуры // Приоритетные направления развития науки и технологий доклады XXV международной научно-практической конференции. - 2019. - С. 32.

82 Шушков Д.А., Носков А.В. Анальцимсодержащие породы Среднего Тимана // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 5. С. 530-535.

83 Yano K., Usuki A. et al. .. Polym. Chem. - 1993. Vol. 31. - P. 2493.

84 Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T. .. J. Chem. Mater. - 1994. - V. 6. - P. 573-575.

85 Anon., Montmorillonite Clay, URL: www.symmetry4u.com, accessed July 9, 2007. - [Electronic resource].

86 Халиулин В.И., Шапаев А.В. Технология производства композитных конструкций // Учебное пособие с грифом УМО АРК, Казань: Изд-во КГТУ-КАИ. - 2004. - 234с.