



Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

**Всероссийская
научно-техническая конференция
«Фундаментальные и прикладные исследования в
области создания клеев, клеевых связующих и
клеевых препрегов»**

Материалы конференции

24 мая 2018 г.

Электронное издание

Москва

2018

УДК 621.792+665.931+665.939+666.968

ББК 35.75

Ф94

Редакционная коллегия:

Б.Ф. Павлюк, к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»; В.В. Железняк, к.т.н., заместитель начальника НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»; А.П. Петрова, главный научный сотрудник; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Ф94 «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов» : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 24 мая 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 218 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-26-5. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Представлены доклады, посвященные разработке клеев, клеевых связующих и препрегов. Основные тематические направления конференции: высокопрочные и высокоэластичные пленочные клеи конструкционного назначения горячего отверждения; высокопрочные пастообразные клеи конструкционного назначения холодного отверждения; клеевые связующие для клеевых препрегов на основе угленаполнителей, стеклонаполнителей; клеевые связующие для слоистых металлополимерных композиционных материалов; термостойкие клеи; токопроводящие клеи; клеи резинотехнического назначения; ремонтные технологии с применением клеящих материалов.

УДК 621.792+665.931+665.939+666.968

ББК 35.75

ISBN 978-5-905217-26-5

© ФГУП «ВИАМ», 2018

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

Б.Ф. Павлюк – к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза».

Заместители председателя:

В.В. Железняк – к.т.н., заместитель начальника НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза».

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления;

Р.Р. Мухаметов – начальник лаборатории;

Д.С. Лаврищев – заместитель начальника отдела;

А.П. Петрова – д.т.н., главный научный сотрудник;

Д.А. Браилко – начальник сектора;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Е.А. Пашкова – специалист по выставочной деятельности;

И.Ю. Ширяева – главный специалист по маркетингу;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

СОДЕРЖАНИЕ

Новые разработки в области клеев с рабочей температурой до 300°С	6
Ахмадиева К.Р., Жаринов М.А., Мухаметов Р.Р.	
Токопроводящие клеи с разными наполнителями	14
Исаев А.Ю.; Петрова А.П.; Лукина Н.Ф.; Котова Е.В.; Каргина Е.А.; Беседнов К.Л.	
Конструкционные и баллистически стойкие органопластики на основе пленочных клеев	30
Кулагина Г.С.; Железина Г.Ф.	
Современные полимерные композиционные материалы на основе клеевых препрегов	44
Куцевич К.Е.; Тюменева Т.Ю.; Бочарова Л.И.; Сидорина А.И.; Дементьева Л.А.	
Многослойные клееные материалы в качестве компенсирующих прокладок	57
Лукина Н.Ф.; Стародубцева О.А.	
Оптимизация режимов отверждения материалов на основе клеевых препрегов по теплофизическим свойствам	65
Мараховский П.С.; Баринов Д.Я.; Чуцкова Е.Ю.; Алексагин В.М.; Куцевич К.Е.; Хина М.Б.	
Исследование механических свойств полимерных матриц на основе клеевых связующих	81
Мельников Д.А.; Петрова А.П.; Дементьева Л.А.	
История развития и достижения в области создания клеящих материалов	97
Петрова А.П.	

Многослойные клееные материалы в качестве компенсирующих прокладок..... 113

Стародубцева О.А.; Лукина Н.Ф.

Пленочный клей ВК-98 для совместного формования обшивок и приклеивания их к сотовому заполнителю 118

Ткачук А.И.; Гуревич Я.М.; Кудрявцева А.Н.; Рубцова Е.В.

Применение диаграмм «Температура–Время–Превращение» для оптимизации режимов отверждения клеевых композиций 130

Хасков М.А.

Неразрушающий контроль клеевых соединений ПКМ ультразвуковым эхо-импульсным методом 141

Чертищев В.Ю.; Стариковский Г.П.; Далин М.А.; Яковлева С.И.

Полимеризующиеся клеевые композиции для огнестойких стеклоконструкций 161

Новаков И.А.; Борисов С.В.; Ваниев М.А.; Кочнов А.Б.

Полиуретановые клеи с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками..... 174

Гладких С.Н.; Аверченко Е.Б.

Применение высокотемпературного клея ВС-350 в тензометрии..... 187

Колоскова О.А.; Барковская Н.П.; Славкин И.Е.; Кудрявцев М.А.

Методы повышения адгезионной прочности в системе углеродное волокно-эпоксидная матрица 193

Нелюб В.А.

Адгезионное взаимодействие, адгезионная прочность и адгезионная механика..... 202

Турусов Р.А.; Берлин А.А.

УДК 66.014:541.64

Новые разработки в области клеев с рабочей температурой до 300°C

Ахмадиева К.Р.¹, Жаринов М.А.¹, Мухаметов Р.Р.¹, к.т.н.

kseniya_akhm@mail.ru, krosingover@yandex.ru, 2638565@mail.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Разработан состав и метод синтеза клея на основе цианового эфира бисфенола А, полисульфона и эпоксиноволачной смолы. Получен пленочный цианэфирный клей, работоспособный в условиях повышенной влажности и температуре 200°C. Также в работе рассмотрены бис-малеинимидные и полиимидные связующие и показана возможность их применения в качестве основы для клеев с рабочей температурой от 200 до 300°C.

Ключевые слова:

циановый эфир, бисмалеинимид, полиимид, прочность при сдвиге, термостойкий клей

Введение

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений развития авиационного материаловедения является разработка конструкционных пластиков, предназначенных для длительной эксплуатации в условиях воздействия температур до 300°C. Это требует создания новых видов клеев и полимерных связующих, способных удовлетворять требованиям по тепло-, термо- и огнестойкости, механическим характеристикам и технологичности.

До недавнего времени термостойкие клеи получали главным образом на основе элементарно-органических соединений, а для длительной работы при температуре до 150°C использовали композиции на основе немодифицированных и модифицированных фенольных смол [1]. Более 40 лет назад в США начались расширенные исследования по созданию новых термостойких конструкционных клеев. В результате была установлена возможность создания клеящих органических термостойких полимеров, в которых термостойкость достигается за счет большого содержания ароматических звеньев в основной цепи полимера. Эти успехи увенчались созданием первых полибензимидазольных клеев, способных выдерживать кратковременное воздействие температур до 540°C. Положительные результаты, достигнутые при работе с полибензимидазолами, дали толчок к исследованиям по созданию других ароматических и гетероциклических полимеров и клеев на их основе. В результате были созданы клеи на основе полиимидов, полибензотиазолов, полихиноксалинов, полибензоксазолов, политриазолов, политриазинол и лестничных полимеров [2–4].

На мировом рынке сегодня распространены термостойкие клеи на основе полиимидов, бис-малеинимидов, циановых эфиров, произведенные в США и Франции. Такие корпорации как Cytac, Hexcel, Renegade Materials имеют целые линейки термостойких клеевых материалов для авиакосмической отрасли.

В РФ одним из лидеров в области создания термостойких клеев и полимерных связующих является ФГУП «ВИАМ». Так, на сегодняшний день разработан цианэфирный пленочный клей марки ВК-97, предназначенный для изготовления трехслойных сотовых конструкций из ПКМ. Помимо этого проводятся работы по разработке полиимидных и бис-малеинимидных связующих и клеев.

Основная часть

Цианэфирный клей

В настоящее время одним из перспективных классов терморезистивных связующих и клеев, обеспечивающих высокие технологические и

эксплуатационные свойства, являются циановые эфиры. Доступность исходного сырья, безопасность работы с ним, относительно низкая температура плавления делает циановые эфиры перспективным классом для создания конструкционных клеев.

Целенаправленная модификация полициануратов эпоксидными олигомерами позволяет получить сополимеры, сочетающие преимущества поли-S-триазинов и эпоксидов. В ФГУП «ВИАМ» разработан метод синтеза сополимеров 2,2'-бис(4-цианатофенил)пропана с эпоксидными олигомерами. Реакция цианового эфира с эпоксидной смолой представляет собой ступенчатый процесс последовательных превращений, который может быть остановлен на стадии образования жидкого термореактивного олигомера требуемой. Установлено, что синтез эпоксиполициануратной композиции наиболее целесообразно проводить с использованием эпоксиноволачного олигомера, присутствие которого в реакционной смеси позволяет не только полностью аморфизовать форполимер и тем самым устранить опасность его кристаллизации, но и целенаправленно регулирует активность реакции и технологические свойства.

В ходе разработки плёночного клея были исследованы композиции с эпоксидной и без эпоксидной смолы. На основе полученных клеевых композиций и стали 30ХГСА были изготовлены образцы и исследована их прочность при сдвиге в таблице 1.

Таблица 1

Прочность при сдвиге клеевых соединений

№ п/п	Характеристика	Температура испытаний, °С	Циан-эфирная композиция	
			без эпоксидной смолы	с эпоксидной смолой УП-643
1.	Прочность при сдвиге, МПа	20	21,6	22,1
		200	20,5	18,7
2.	Прочность при сдвиге после выдержки в климатической камере (60°С, влажность 98%, срок 1 мес.), МПа	20	14,6	18,5
		200	7,2	12,8

Введение в состав полицианурата эпоксидного олигомера позволяет почти вдвое повысить показатель сохранения свойств после выдержки образцов в климатической камере и испытании при 200°C.

В результате проведенных исследований выбран оптимальный состав пленочного клея с максимальной рабочей температурой не менее 200°C. Готовый клей марки ВК-97 представляет собой высоковязкую прозрачную смолу светло-желтого цвета. Зависимость вязкости клея от температуры представлена на рисунке 1.

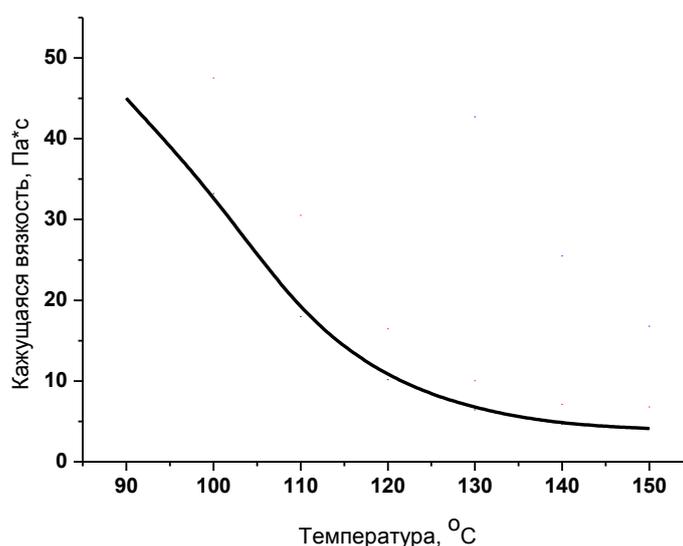


Рис. 1 – Зависимость вязкости клея ВК-97 от температуры

Основные механические свойства клея марки ВК-97 представлены в таблице 2.

Механические свойства клея ВК-97

№ п/п	Наименование свойств	Склеиваемые материалы	Температура испытаний, °С	Среднее значение
1	Прочность при сдвиге, МПа	30ХГСА	-60	19,6
			20	20,4
			200	21,0
			220	21
		Титан ВТ-20	20	19,4
			200	18,2
12Х18Н10Т	20	17,1		
	200	17,9		
2	Прочность при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, МПа	Д19АТ соты из фольги АМг2н, яч.2,5мм	20	3,6
			200	3,6
		Д19АТ ССП-1, яч. 2,5 мм	20	4,8
			200	3,5
		Д19АТ ССП-1, яч. 2,5 мм ВКУ-27Л	20	3,0
			200	3,0

Необходимо отметить, что высокая прочность клеевого соединения сохраняется и после воздействия эксплуатационных факторов (тепловое старение, агрессивные среды, микологическая среда и др.). Клей ВК-97 рекомендован для склеивания металлов (стали, титановые сплавы) и неметаллических материалов сотовых конструкций.

Бисмалеинимидный клей

Бисмалеинимиды (БМИ) благодаря высокой температуре стеклования и хорошим технологическим свойствам широко используются в качестве полимерных матриц для производства изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ), длительно эксплуатирующихся при температурах до 220–250°С (сухое состояние) и 180°С (при равновесном водопоглощении) [5–6]. Критическими параметрами для БМИ являются водопоглощение и трещиностойкость, прежде всего при использовании их в производстве изделий электротехнического назначения и крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения [7].

В настоящее время проведены исследования по разработке бисмалеинимидного (БМИ) связующего II поколения для ПКМ с рабочей

температурой до 220°C. Проведены предварительные испытания полученного БМИ-связующего, представляющего собой смолу с вязкостью и липкостью, необходимой для переработки и получению препрегов по расплавной технологии. Определено оптимальное соотношение отверждающей системы, состоящей из аллильного и пропенильного соединения, обеспечивающих наилучшую устойчивость к влаге и повышенную температуру стеклования (до 290°C). Проведенные испытания образцов полученных углепластиков, выдержанных в термовлажностной камере в течение 1 мес., показали сохранение исходных физико-механических свойств на уровне 75% после испытаний при 200°C (при 220°C сохранение на уровне 60%).

Разработанный состав связующего также был использован в качестве конструкционного термостойкого клея. Клеевые соединения на основе экспериментального БМИ-связующего показали сохранение исходных свойств (прочность при сдвиге 20 МПа, склеиваемый материал – сталь 30ХГСА) на уровне 95% при 250°C и на уровне 60% при 300°C.

Полиимидный клей

Одними из наиболее применяемых в мире на данный момент термостойких полимерных композиционных материалов являются ПКМ на основе полиимидных связующих. Полиимиды – класс высокотермостойких полимеров гетероциклического строения, отличающихся высокими физико-химическими показателями, радиационной и химической стойкостью, хорошей термостабильностью в интервале температур от –150 до +350°C [8]. Также к преимуществам полиимидных материалов можно отнести достаточную распространённость сырья для их получения, что обуславливает относительно невысокую конечную стоимость связующих на их основе.

Во ФГУП «ВИАМ» разработано полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51. Главным отличием полиимидных связующих полимеризационного типа от полиимидных связующих

поликонденсационного типа является наличие в составе связующего ненасыщенных концевых групп, способных на конечной стадии формования изделия полимеризоваться с образованием сетчатого полиимида без выделения летучих веществ. Связующее ВС-51 обладает всеми отличительными характеристиками связующих марок PMR-15, RP-46, MVK-19, обуславливающих их широкое применение; при этом была реализована расплавная форма связующего. Благодаря отсутствию растворителя в разработанном составе удалось существенно увеличить срок хранения, повысить технологичность применения связующего, исключить токсичный растворитель. Технология получения полиимидных связующих полимеризационного типа в виде расплава имидообразующих компонентов на данный момент не имеет аналогов за рубежом.

Необходимо отметить, что за рубежом полиимидные связующие полимеризационного типа достаточно широко применяются в качестве основы для термостойких клеев. В связи с этим, проведено опробование связующего марки ВС-51 в качестве термостойкого клея. Значение исходной прочности при сдвиге клеевых соединений на склеиваемом материале – сталь 30ХГСА составляет 15 МПа, при этом сохранение прочности при температуре 300°С составляет 98–100%. Таким образом, при доработке состава с целью повышения прочностных показателей полиимидный клей полимеризационного типа является одним из наиболее перспективных для дальнейших исследований.

Заключение

В ФГУП «ВИАМ» разработан состав и метод синтеза цианэфирного пленочного клея марки ВК-97 с рабочей температурой до 200°С. Проводятся исследования по созданию бис-малеинимидных и полиимидных связующих, которые могут применяться в качестве основы для клеев с температурой длительной эксплуатации до 300°С.

Литература

1. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Стародубцева О.А., Дементьева Л.А. 50 лет лаборатории «Клеи и клеевые препреги». М.: ВИАМ, 2008, 26 с.
2. Pizzi A., Mittal K. L. Handbook of Adhesive Technology, Second Edition, Revised and Expanded // Marcel Dekker Inc. 2003. - 999 p.
3. Ebnesajjad S. Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing. 2010. William Andrew. 448 p.
4. Лаврищев Д.С., Михайлин Ю.А. Полиимидные клеи // Клеи. Герметики. Технологии. № 8, 2006, С. 13–18.
5. Stenzenberger H.D. Recent advances in thermosetting polyimides // British Polymer Journal 20 (5):383 – 396. January 1988.
6. Mangalgiri P.D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications // Def. Sci. J. 55(2). 2005. P. 175–193.
7. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы // Ю.А. Михайлин. СПб.: Профессия 2006. С. 528–623.
8. Михайлин Ю.А. Технологические и эксплуатационные характеристик полиимидных связующих, препрегов и имидопластов типа PMR (обзор) // Пластические массы. №3, 1984, С. 17–23.

УДК 621.792.053:678.046.3

Токопроводящие клеи с разными наполнителями

Исаев А.Ю.¹, к.т.н.; Петрова А.П.¹, д.т.н.; Лукина Н.Ф.¹, к.т.н.;
Котова Е.В.¹; Каргина Е.А.¹; Беседнов К.Л.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Приводятся сведения по наполнителям, применение которых придает клеям электропроводящие свойства. Показаны наиболее часто используемые в составе токопроводящих клеев наполнители, преимущества и недостатки каждого из наполнителей, уровень достигаемой электропроводности. Показано влияние формы частиц наполнителей на величину электропроводности.

Ключевые слова:

клей, наполнитель, структура наполнителя, электропроводность, электропроводный клей, серебряный порошок, карбонильный никель, углерод, удельное объемное сопротивление

Олигомеры и полимеры, которые используются в качестве основы клеев, являются в отвержденном состоянии диэлектриками и не проводят электрический ток. Однако в различных отраслях техники требуется обеспечение электрического контакта между соединяемыми поверхностями за счет использования электропроводящих клеев. Наиболее востребованы такие клеи в приборостроении и электронике. В авиа- и ракетостроении их используют в клеевых соединениях конструкций для снятия статического электричества.

Для обеспечения электропроводности в состав клеев вводят специальные наполнители, при этом уровень электропроводности зависит от типа и количества применяемого наполнителя. Для получения электропроводящих клеев используют порошкообразные, а также тканые (из металлической проволоки) наполнители. Наиболее часто применяют порошкообразные наполнители: мелкодисперсные порошки металлов, графит, технический углерод [1–4].

1. Наполнители для токопроводящих клеев

Наиболее часто в токопроводящих клеях используют токопроводящие наполнители: графит, технический углерод, карбонильный никель и мелкодисперсные порошки металлов. Общим для всех токопроводящих клеев является высокая степень наполнения. Анализ научно-технической и патентной литературы по ведущим странам мира: России, США, Японии, Германии, Франции, Великобритании и Китаю с ретроспективой поиска 27 лет показал, что наиболее высокую электропроводность обеспечивают мелкодисперсные порошки металлов, которые вводят в количествах, в 2–3 раза превышающих массу полимера [5]. Удельное объемное электрическое сопротивление таких систем достигает 10^{-5} – 10^{-6} Ом·М. К токопроводящим наполнителям относятся также порошки из металлов и их сплавов, обладающих магнитными свойствами, например порошки, получаемые из быстро закаленного магнитотвердого сплава неодим – железо – бор. Клей с таким наполнителем обеспечивает самофиксацию субстратов с достаточно высокой силой сжатия.

Наиболее часто в составе токопроводящих клеев используются порошки серебра. Благодаря высокой пластичности и стойкости к окислению, частицы серебра образуют прочные контакты, устойчивые к действию высоких температур, влаги и различных компонентов полимерных клеев, не изменяющиеся в условиях эксплуатации. Для изготовления клеев используют серебро с частицами различной формы [6]. В большинстве

случаев рекомендуется использовать высокодисперсные порошки с размером частиц не более 3 мкм, однако в патентах отмечено увеличение электропроводности эпоксидных клеев при использовании сочетания высокодисперсного металла с порошком, имеющим более крупные частицы чешуйчатой или осколочной формы. При изготовлении некоторых токопроводящих клеев используют полированные порошки серебра.

Можно использовать готовые или свежеприготовленные порошки серебра, полученные из азотнокислого серебра контактным восстановлением на медном стержне или восстановлением серебра муравьинокислым натрием. Серебряные порошки, полученные из азотнокислого серебра, обеспечивают более высокую электропроводность. Размер частиц таких порошков не превышает 0,1–0,3 мкм.

Электропроводность клеев с готовым серебряным наполнителем повышается после вакуумной термообработки порошка. Термообработку проводят при 350°C в течение 5 ч. При наполнении клеев мелкодисперсным серебром с плоскими частицами электропроводность меньше, чем при наполнении сферическими частицами.

В ряде случаев применяют высокодисперсное серебро с частицами сферической формы размером от 0,1 до 3,0 мкм, в других используют серебро с частицами чешуйчатой формы или комбинацию порошков обоих типов. Показано, например, что для достижения той же электропроводности, какая достигается с 77% чешуйчатого серебра, необходимо вводить 90% серебра с осколочной формой частиц. В последние годы появилась новая форма серебряного наполнителя — частицы с нано размером. Их использование в клеях позволяет снизить расход серебра наполовину, поскольку в традиционных очень больших по сравнению с частицами порошков серебра нано размера, большая часть объема частиц в электропроводности участия не принимает. Прочность же клеев при переходе на частицы нано размера может возрасти на треть.

Сам факт повышения прочности клеевых соединений при уменьшении размеров частиц предсказуем, поскольку взаимодействие между металлом и полимером происходит на поверхности частиц, и поэтому чем больше площадь этой поверхности, тем глубже взаимодействие, выше прочность [7].

Было проведено исследования тонкодисперсных порошков серебра, которые выполнялись методом лазерной гранулометрии с применением анализатора размеров частиц. Исследованы порошки марок МДС-1, ПС-1, ПС-3, ЧПС-1, ПСр-1 [8].

Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать следующие выводы.

Исходные порошки, получаемые от поставщиков, имеют коэффициент удлинения, или фактор формы (отношение L_{max}/L_{min}), приблизительно 1,5...2,3, т. е. имеют форму, которая близка к сферической. При этом удельная поверхность порошков составляет около 1000...3000 см²/г, а объем фракций с размером частиц до 10 мкм – приблизительно от 20 до 45% масс. Исходя из этих данных, следует полагать, что из-за повышенной поверхностной активности все исследованные порошки находятся в агрегированном состоянии. При введении таких порошков в клеевые композиции, даже при 75%-м наполнении, в них не обеспечиваются проводящие свойства. Исключение составляет только порошок марки ЧПС-1, который при поставке имеет коэффициент удлинения 6,0 и при введении в полимерную матрицу обеспечивает достаточно хорошую проводимость ($\rho_v \approx 3 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) при 75%-м наполнении. Фактор формы частиц, очевидно, позволяет формировать в полимерной матрице из чешуек этого порошка цепочечные проводящие структуры, их свойства и позволяет создавать на их основе электропроводные клеевые композиции с высокими электрофизическими характеристиками.

Порошок тонкодисперсного серебра марки ЧПС-1 (поставщик ООО «Дельта-пасты», г. Москва) может использоваться в составе

электропроводных клеев без технологии полировки и обеспечивает при этом в клеевых композициях достаточный уровень электрофизических свойств ($\lambda \approx 10 \dots 18$ Вт/(м·К), $\rho_v = 3,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) при наполнении 75 % масс.

Влияние способа получения и подготовки поверхности порошка серебра на удельное объемное сопротивление (ρ_v) клеевых композиций изучали с применением серебряного порошка по ТУ 1752-001-59839838-2003 (величина частиц – 2,2 мкм). В качестве основы использовали полиуретановый клей ВК-20 без наполнения [9]. Порошок вводили в исходном состоянии, а также после термообработки в вакууме при 350°C в течение 5 ч, кроме того, использовали серебряный порошок, полученный восстановлением азотнокислой соли закисным серноокислым железом (величина частиц – 2–3 мкм.) Наибольшее значение ρ_v оказалось у клея, наполненного порошком серебра, полученным восстановлением его азотнокислой соли, и порошком, прошедшим вакуумную термообработку ($\rho_v = 7 \cdot 10^{-6}$ Ом·М). У композиции, наполненной порошком серебра, не прошедшим термообработку, удельное объемное сопротивление в 2 раза ниже. При наполнении полимерной основы карборансодержащего полиуретанового клея ВК-20 серебряным порошком был разработан клей ВК-20Т, работоспособный в интервале температур от -196°C до 400°C и обеспечивавший электропроводность $7 \cdot 10^{-6}$ Ом·М. Влияние наполнителей различных типов на электропроводность клея ВК-20 приведено в таблице 1.

Для снижения стоимости токопроводящих клеев в их составе может быть использовано серебро в сочетании с другими металлическими порошками. В качестве наполнителя токопроводящих клеев, подвергающихся в процессе работы воздействию кислот, применяют порошки золота.

Электропроводность таких клеев несколько выше электропроводности композиций, наполненных серебром. Однако порошки золота настолько

дорогостоящие наполнители, что использовать их можно только в исключительных случаях.

Таблица 1

Зависимость электропроводности композиции типа ВК-20 от наполнителя

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс.ч. на 100 масс.ч. связующего	Удельное объемное сопротивление, ρ_v Ом·м
Никель карбонильный	40	$6,5 \cdot 10^{-4}$
	30	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Порошок серебра свежеприготовленного или термически обработанного	120	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Медь	50	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Для получения токопроводящих клеев, не уступающих по электропроводности наполненным серебром, можно применять порошки меди. Медь по электропроводности незначительно уступает серебру, однако она легко окисляется. Поэтому поверхность медного порошка рекомендуется предварительно обработать специальными модифицирующими добавками, исключающими непосредственный контакт его поверхности с воздухом. Оптимальное содержание наполнителя — 80% масс. на связующее. Эпоксидные токопроводящие клеи, наполненные медным порошком, имеют удельное объемное электрическое сопротивление $1 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

Весьма перспективными наполнителями для токопроводящих клеев являются порошки палладия. Электропроводность таких клеев составляет $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, и хотя они уступают по этому показателю композициям, наполненным серебром, но имеют перед ними весьма важное преимущество – обеспечивают стабильную электропроводность с большим числом склеиваемых материалов – серебром, платиной, медью, золотом, никелем, палладием, алюминиевыми сплавами, полимерными композиционными материалами с углеродным наполнителем, диэлектриками.

В тех случаях, когда клей не должен обладать высокой электропроводностью и выбор наполнителя ограничивают требования низкой стоимости, в качестве наполнителя токопроводящих клеев используют мелкодисперсные порошки никеля и графита. Порошки никеля (карбонильного или электролитического) обеспечивают электропроводность клеев, значение ρ_v которых $\leq 10^{-2}$ Ом·м. Стоимость клеев с этими наполнителями значительно ниже, чем клеев с драгметаллами. Для получения высокой проводимости мелкодисперсные порошки никеля вводят в клеи в количествах, в 3–4 раза превышающих массу полимера [10]. Для повышения электропроводности клеев на поверхность порошков можно напылять тонкий слой серебра.

Повышает прочность *клеевых соединений* обработка поверхности частиц токопроводящего наполнителя для удаления с них различных загрязнений.

Электропроводные клеи являются одновременно и теплопроводными, причем этот показатель возрастает с уменьшением размера частиц металла.

Металлом, который наряду с электропроводностью, проявляет по отношению к стальному субстрату протекторное действие, является цинк. В России НПП «Высокодисперсные металлические порошки» разработана технология производства ультра- и высокодисперсных цинковых порошков. Для придания клеям электропроводности этих порошков требуется меньше, чем обычных, хотя вводить их удается до 97% по объему.

В качестве электропроводящего наполнителя в клеях используют технический углерод (сажу), получаемый пиролизом метана, ацетиленом, некоторые марки которого, например П267-Э, П367-Э, предназначены для использования в качестве электропроводящего наполнителя (литера «Э» как раз и указывает на такое назначение). Особенно эффективен тех. углерод марки П399-Э.

Еще одним электропроводящим наполнителем является графит, который может быть природным и синтетическим. Природный графит производят путем переработки природного сырья (например, из Тайнинского месторождения). Из него вырабатывают графиты, из которых в качестве электропроводящего наполнителя в клеях в наибольшей степени пригодны «Графит для производства электро-угольных изделий» и «Графит для изготовления смазок, покрытий и электропроводящих резин». Наряду с графитом природным применяют также графит искусственный, получаемый переработкой коксовых пековых композиций, например, марок МПГ-6, МПГ-7, МПГ-8. В качестве электропроводящего наполнителя используют также графит, армированный углеродными волокнами или карбидом кремния.

Электропроводящим является порошок из кокса. На основе коксового порошка марки КЛ-1 удалось реализовать новое направление в области токопроводящих полимерных клеев, основанное на эффекте саморегулирования температуры нагрева. Суть эффекта заключается в резком увеличении удельного электрического сопротивления при достижении так называемых температур саморегулирования, значения которых ниже допустимой температуры нагрева связующего, и снижения сопротивления до исходного уровня при падении температуры. При термическом расширении матрицы изменяется расстояние между частицами проводящего наполнителя и резко уменьшается число контактов, обеспечивающих контактный механизм проводимости, электропроводность резко снижается, вплоть до полной потери проводимости.

Перспективными электропроводящими клеями являются ленты, представляющие собой композиции из металлического порошка и полимерного связующего. Эти ленты предназначены для восстановления изношенных стальных деталей способом электросварки.

Дисперсно-наполненные электропроводящими наполнителями клеи могут проявить три вида зависимости объемного электрического сопротивления от температуры: растущее с повышением ее, падающее и практически неизменное.

2. Токопроводящие клеи

Разработкой токопроводящих клеев в России занимаются несколько организаций. НПО «Позитрон» (г. Санкт-Петербург) разрабатывает токопроводящие клеи для радиоэлектронной промышленности, которые имеют марку Контактолы. Свойства некоторых из клеев приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства токопроводящих клеев

Марка клея	Наполнитель	ρ_v Ом·м	$\sigma_{p-отр}$ при 20°C, МПа	Температура отверждения, °C	Максимальная рабочая температура, °C	Жизнеспособность
К – 8	Ag	$(2 - 3) \cdot 10^{-6}$	5—10	120 – 190	155	6 мес.
К – 11	Ag	$(3 - 8) \cdot 10^{-6}$	3 – 5	70 – 100	125	3 мес.
К – 12	Ag	$(0,4 - 2) \cdot 10^{-5}$	7 – 15	70 – 120	125	4 сут.
К – 13	Ag	$(1 - 5) \cdot 10^{-6}$	3 – 5	20 – 120	125	3 мес.
К – 16	Ag	$(2 - 5) \cdot 10^{-6}$	5 – 7	150 – 200	155	1 мес.
К – 17	Ag	$(0,8 - 4) \cdot 10^{-6}$	15 – 30	170 – 180	175 – 200	3 мес.
К – 18	Ag	$(1 - 4) \cdot 10^{-6}$	5 – 15	175 – 200	155	1 мес.
К – 19	Ag	$(3 - 5) \cdot 10^{-5}$	7 – 10	20 – 120	125	6 ч.
К – 20	Ag	$(5 - 10) \cdot 10^{-7}$	1 – 2	20 – 80	80	3 мес.
К – 21	Ag	$(2 - 4) \cdot 10^{-6}$	5 – 10	180 – 200	250 – 300	6 ч.
К – 22	Ag	$(4 - 5) \cdot 10^{-6}$	12 – 15	120 – 180	155 – 200	3 мес.
КП – 1	Ag, Pd	$(1 - 2) \cdot 10^{-5}$	15 – 25	175	155	1 мес.
КП – 2	Pd	$(3 - 4) \cdot 10^{-5}$	8 – 10	120 – 175	155	1 мес.
КП – 3	Pd	$(1 - 3) \cdot 10^{-5}$	15 – 25	175	155	1 мес.
КН – 1	Ni	$(0,5 - 2) \cdot 10^{-4}$	10 – 15	20 – 100	100	3 сут.
КН – 2	Ni	$(4 - 6) \cdot 10^{-5}$	70 – 100	170 – 200	155	6 сут.
КН – 3	Ni	$(2 - 3) \cdot 10^{-5}$	300 – 500	200 – 240	155 – 200	3 мес.
КН – 5	Ni	$(0,6 - 1) \cdot 10^{-4}$	20 – 30	20 – 70	70	–
КН – 6	Ni	$2 \cdot 10^{-4}$	200	80 – 150	120 – 155	6 ч.
КМ – 2	Cu	$(5 - 10) \cdot 10^{-6}$	80 – 120	175 – 200	155	3 мес.
КГ – 2	C	$5 \cdot 10^{-4}$	50 – 80	175 – 220	155	3 мес.

Разработкой токопроводящих клеев для монтажа электроники космического назначения занимается ОАО «Композит» [11].

Разработанные этой организацией клеи предназначены для применения в изделиях ракетно-космической техники, имеют минимальные показатели по выделению газообразных продуктов.

В отечественном приборостроении применяются разработанные ОАО «Композит» однокомпонентные серебрясодержащие клеи Ток 1 и Ток 2, отверждающиеся при температуре 170°C в течение 2 часов, которые хранятся при температуре минус 6°C в течение 3 месяцев. Клей ТОК 2 обеспечивает механическую прочность не менее 8 МПа на паре сталь-сталь, удельное сопротивление – $\rho_v \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·М и работоспособен при температурах от минус 60 до +200°C. Двухкомпонентные клеи марок ЭТК работоспособны при температурах от – 60 до 120°C (кратковременно до 150°C), имеют хорошую адгезию к кремнию, поликору, титановым, алюминиевым сплавам. Свойства клеев приведены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики двухкомпонентных клеев ЭТК

Наименование показателя	Марка клея					
	ЭТК-6	ЭТК-10	ЭТК-12	ЭТК-13	ЭТК-15	
Жизнеспособность в массе 100 мг при (25±10)°С, мин, не менее	30	50	30	30	60	
Режим отверждения: температура, °С / время, ч	60*/6	100/3	120/2	120/2	120/3	80/8
Удельное объемное электрическое сопротивление 10^{-6} , Ом·м, не более	5,0	2,0	1,5-3,0	3,0	3,0	
Прочность на сдвиг соединений сплава АМгб при (25±10)°С, МПа, не менее	3,0	4,0	4,5-6,0	5,0	3,5	3,8

*Клей ЭТК-6 может отверждаться при (25±5)°С в течение не менее 5 суток.

Для технологий производства микросборок используются одноупаковочные клеевые составы, не содержащие растворителей и имеющие

срок хранения не менее 6 месяцев при температуре (1– 5)°С. Они отверждаются при температурах от 120 до 175°С в течение 2–3 ч, обеспечивают прочность на сдвиг алюминиевых сплавов до 10 МПа, удельное электрическое сопротивление (ρ_v) не более $2,0 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, с температурами стеклования (T_g) от 25 до 125°С.

Однокомпонентный токопроводящий клей ОТК-С (ТУ2252-599-56897835-2014) с порошком серебра отверждается при 175°С, имеет ρ_v не более $2,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, коэффициент теплопроводности 2,15 Вт/(М·К), температуру стеклования >42–44°С, модуль упругости 50–60 МПа при температуре 150°С, 2300–2600 МПа при температуре 25°С, прочность клеевых соединений алюминиевых сплавов $\geq 11,7$ МПа при температуре 20°С.

Однокомпонентный термостойкий клей ОТК-Т имеет технологичную низковязкую консистенцию, хранится при температуре от 0 до +5°С не менее 6 месяцев, режимы отверждения – 1 ч при температуре 175°С или двухэтапный при меньших температурах: 1 ч при 120°С и 1 ч при 150°С, электрическое сопротивление ρ_v не более $2,0 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, коэффициент теплопроводности λ 2,2 –2,5 Вт/(М·К), высокую адгезию к кремнию, поликору, титановым, алюминиевым сплавам, пьезокерамике, температуру стеклования (T_g) ≥ 120 °С, модуль упругости более 2000 МПа при температуре 150°С и более 7000 МПа при температуре 25°С. Прочность на сдвиг алюминиевых сплавов до 10,0 МПа при 20°С и не менее 2,0 МПа при температуре 200°С.

Низковязкий токопроводящий клей ЭТК-9С (с порошком серебра) имеет тиксотропную технологичную консистенцию, высокую адгезию к кремнию, поликору, титановым, алюминиевым сплавам, пьезокерамике,

хранится при температуре от 0 до +5°C не менее 6 месяцев, отверждается 1–2 ч при температуре 120°C и 1 ч при 150°C, имеет $\rho_v \leq 2,0 \cdot 10^{-6}$ Ом·М, температуру стеклования (T_g) не менее 70°C, модуль упругости более 500 МПа при температуре 150°C, более 6000 МПа при температуре 25°C, при склеивании кристаллов кремния и алюминиевых сплавов обеспечивает прочность на сдвиг до 8,0 МПа при 20°C.

Для производства СВЧ-модулей рекомендован работоспособный при температурах минус 60–150°C одноупаковочный клей ТК-СВ. Соединения на клее ТК-СВ устойчивы к воздействиям:

- температуры 150°C в течение не менее 1000ч; кратковременно до 230°C (при пайке компонентов);
- ультразвуковой и термической сварке перемычек и выводов;
- сохраняет эксплуатационные характеристики после 20 лет хранения.

Широко применяются токопроводящие клеи, содержащие мелкодисперсные порошки никеля. Они имеют более низкие характеристики по электропроводности, чем серебросодержащие клеи (значения $\rho_v \geq 10^{-2}$ Ом·М), однако такого уровня электропроводности достаточно для решения задач по снятию статического электричества. Ниже приведены свойства электропроводящих клеев с наполнителем карбонильным никелем [12].

Электропроводящая композиция [13] на основе диметилсилоксанового каучука (90–100 масс. ч.), содержащая 400-800 масс. ч. карбонильного никеля, 6–14 масс. ч. моноглицидилового эфира, вулканизирующий агент и 200-250 масс. ч. растворителя, имеет $\rho_v = 5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ Ом·М. Однако она характеризуется низкими значениями адгезионной и когезионной прочностей.

Эпоксидный клей ВК-9Т холодного отверждения на основе клея ВК-9 имеет прочность при сдвиге < 8 МПа и $\rho_v = 10^{-2}$ Ом·М.

Клей НТК горячего отверждения на основе эпоксидных олигомеров имеет прочность при сдвиге до 4,0 МПа (на алюминиевом сплаве) и $\rho_v=10^{-4}$ Ом·М.

Токопроводящий клей на эпоксидной основе горячего отверждения ВКП-11, созданный во ФГУП «ВИАМ» [14] работоспособен в интервале температур $-60...+150^{\circ}\text{C}$. В качестве наполнителя содержит порошок карбонильного никеля. После отверждения при 120°C в течение 3 ч этот состав обеспечивает прочность при сдвиге клеевых соединений из латуни 15-16 МПа и $\rho_v < 1,4 \cdot 10^{-5}$ Ом·м при 20°C .

ОАО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина» г. Фрязино разработан серебросодержащий токопроводящий клей ЭКС-2 с высоким уровнем электрофизических характеристик: $\lambda \approx 5...30$ Вт/(м·К), $\rho_v \approx 10^{-5}...10^{-6}$ Ом·М.

Известен ряд зарубежных электропроводящих клеев. Выпускается серия клеев под марками Ablebond и Ablestik с различными свойствами. Эпоксидный клей Ablebond 84-1 LMISR4 фирмы Henkel, содержащий серебро, наиболее широко используется в электронной промышленности за рубежом, поскольку обеспечивает получение $\rho_v=2 \cdot 10^{-6}$ Ом·М и прочность при сдвиге клеевых соединений 7МПа при комнатной температуре и 2,3 МПа при 250°C . Режим отверждения клея $175^{\circ}\text{C} - 1$ час.

Одной из последних разработок является серебросодержащий эпоксидный клей Namics Sk 70N, обеспечивающий высокий уровень тепло- и электропроводности. Клей представляет собой усовершенствованную модификацию широко известного за рубежом клея Diemat DM 6030 НК, его ближайшими аналогами являются тепло- и электропроводящие клеи Namics H9607 и Namics H9863, предназначенные для монтажа кристаллов. Клей содержит 93% масс. серебряного порошка, обеспечивает $\rho_v=1,6 \cdot 10^{-7}$ Ом·М, прочность клеевых соединений при сдвиге 15 МПа. Срок хранения клея в шприце при температуре -40°C составляет 12 мес. Отверждают клей по

одному из следующих режимов: 200°C – 15–30 минут, или 175°C – 60 минут, или 150°C – 120 минут. час.

Наиболее теплостойким из известных токопроводящих клеев является полиимидный клей Polytec ЕС Н-280. Он представляет собой однокомпонентный состав (раствор полиимида в органическом растворителе), в отвержденном виде работоспособный при температурах до 470°C. Отверждение клея проходит по ступенчатому режиму: 80°C – 30 мин + 120°C – 20мин + 150°C – 20мин + 275°C – 30мин. Удельное объемное сопротивление отвержденного клея составляет $5 \cdot 10^{-7}$ Ом·М, прочность клеевых соединений при сдвиге 21 МПа.

Информация по токопроводящим клеям, взятая из патентов, представлена в обзоре [5].

Заключение

Таким образом, анализ научно-технической и патентной литературы показывает, что наиболее широкое применение находят токопроводящие клеи на основе эпоксидных олигомеров. Однако материалы на основе эпоксидных диановых олигомеров, которые в основном используются в рецептурах токопроводящих клеев, имеют теплостойкость 80–120°C. Клеи с более высокой теплостойкостью получают на основе полиимидных олигомеров. В качестве наполнителей в клеях, к которым предъявляются высокие требования по электропроводности, применяется порошкообразное серебро. На значения электропроводности влияет форма и размер частиц порошкообразного наполнителя: оптимальные значения электропроводности клеев удастся получить при использовании порошкообразного серебра с частицами сферической формы размером от 0,1 до 3,0 мкм в сочетании с порошком, имеющим чешуйчатую форму частиц. В качестве наполнителя токопроводящих клеев, которые должны эксплуатироваться в агрессивных средах, используется порошкообразное золото.

Полировка поверхности токопроводящих наполнителей позволяет повысить электропроводность содержащих их клеев.

Литература

1. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных системах // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4(49) С. 30–36. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.
2. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их свойства // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4(49) С. 51–55. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
3. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. М.: Химия, 1983. 256 с.
4. Петрова А.П., Лукина Н.Ф. Клеи для многоразовой космической системы // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 131–136.
5. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Павлюк Б.Ф., Исаев А.Ю., Беседнов К.Л. Наполнители для токопроводящих клеев // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №5-6(28). С.47-58. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 15.02.2018).
6. Базарова Ф.Ф., Колесова Л.С. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М.: Энергия, 1975. 72 с.
7. Аронович Д.А., Варламов В.П., Войтович В.А. и др. Склеивание в машиностроении. Справочник. Т.1. М.: Наука и технологии, 2005. 544 с.
8. Ершова Т.Н., Смирнова Г.В., Бахин Н.Б., Смирнова Е.Н. Исследование тонкодисперсных порошков серебра для электропроводных клеевых композиций // Электронная техника. Сер.1. СВЧ-техника, вып.3. (522). 2014. С.61–68.
9. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи., клеевые связующие, клеевые

препреги / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.

10. Гладких С.Н., Кузнецова Л.И., Корнев В.В., Барковская Н.П. Токопроводящие клеи разработки ОАО «Композит» // Клеи. Герметики. Технологии, 2009. №4. С.8–11.

11. Гладких С.Н., Шестаков А.С., Древаль Т.Н., Патин Д.В., Савкин А.А. Токопроводящие клеи для монтажа электроники космического назначения // Печатный монтаж, 2016. №3(00064). С.1–5.

12. Гладких С.Н., Шестаков А.С., Колесникова Е.В. Токопроводящие клеи для элементов ЭРИ // Клеи. Герметики. Технологии, 2014. №5. С.2-4.

13. А.с. 1801971 Россия: МПК С08L 83/04

14. Токопроводящая клеевая композиция: пат. 2308105 Рос. Федерация. №2005140785; заявл. 27.12.2005; опубл. 10.10.2007 Бюл. №28. 6 с.

15. Токопроводящая клеевая композиция: пат. 2412972 Рос. Федерация. №2009100279; заявл. 11.01.2009; опубл. 27.02.11. Бюл. №20. 10 с.

УДК 678.012

Конструкционные и баллистически стойкие органопластики на основе пленочных клеев

Кулагина Г.С.¹, к.х.н.; Железина Г.Ф.¹, к.т.н.

gskulagina@gmail.com, jelezina@yandex.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В докладе представлены разработанные во ФГУП «ВИАМ» органопластики на основе пленочных клеев конструкционного и баллистического назначения. Рассмотрены перспективные материалы – однонаправленные органопластики и органотекстолиты на основе эпоксидных пленочных клеевых связующих и арамидного наполнителя Русар-НТ.

Ключевые слова:

органопластики, баллистически стойкие органопластики, конструкционные органопластики, арамидные волокна, свойства органопластиков

Основным недостатком применения растворных связующих для изготовления органопластиков является испарение остаточного растворителя в процессе формования вследствие чего возникает пористая структура полимерной матрицы, оказывающая негативное влияние на такие свойства материала как герметичность и прочность. Кроме того применение

технологий с использованием растворного связующего отрицательно воздействует на окружающую среду за счет выбросов вредных веществ в атмосферу.

При создании армированных пластиков, в том числе органопластиков, перспективным является использование пленочного клея в качестве связующего. Безрастворная технология изготовления позволяет обеспечить экологическую безопасность производства, повысить технологичность полуфабриката (препрега) при изготовлении изделий различной формы и кривизны.

Во ФГУП «ВИАМ» на основе каучука и различных олигомеров разработаны фенолокаучуковые пленочные клеи авиационного назначения марок ВК-3, ВК-32-200, 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 [1, 2].

К другому классу пленочных клеев относятся эпоксидные пленочные клеи. По сравнению с фенолокаучуковыми они имеют ряд преимуществ: более высокая прочность клеевого соединения, не требуют высокого давления при склеивании, обладают способностью к термоусаживанию, отличаются повышенной надежностью в условиях длительного воздействия нагрузки и влажности. Во ФГУП «ВИАМ» разработан широкий ассортимент эпоксидных пленочных клеев: ВК-31, ВК-36, ВК-36А, ВК-36Р, ВК-36РМ, ВК-41М, ВК-46Б, ВК-51 и некоторые другие. С учетом опыта создания пленочных клеев разработаны эпоксидные клеевые связующие расплавного типа под общей маркой ВСК-14 [1, 2].

В докладе представлены разработанные во ФГУП «ВИАМ» конструкционные и баллистические органопластики, в составе которых используются пленочные клеи в качестве полимерной матрицы с целью

обеспечения требуемого уровня механических и функциональных характеристик, описаны их свойства и применение.

Органопластики на основе пленочного клея ВК-3. Органопластики на основе арамидной ткани относятся к ударо- и баллистически стойким, они имеют широкий спектр применения для изготовления защитных устройств, обеспечивающих безопасность эксплуатации авиационной техники в нештатных ситуациях, связанных с поражением фрагментами разрушенных механизмов или осколками взрывных устройств. Баллистическая и ударо-стойкость органопластика достигается за счет входящей в его состав арамидной ткани. При использовании растворных связующих для изготовления материалов происходит объемное пропитывание наполнителя и, в конечном счете, после отверждения связующего получение монолитного слоистого органопластика. Вследствие ограничения подвижности структуры ткани в составе органопластика происходит изменение механизма сопротивления арамидной ткани ударным нагрузкам, приводящей к снижению ее стойкости к баллистическому воздействию более чем на 70 %.

Для достижения повышенных характеристик баллистической стойкости органопластиков использовали пленочный клей ВК-3, который отличается тем, что наносится на поверхность ткани, не пропитывая ее. Таким образом, в композиционном материале полимерное связующее находится преимущественно между слоями арамидной ткани, не проникая в ее объемную структуру. Это обеспечивает подвижность структуры арамидной ткани в составе органопластика и позволяет при баллистическом воздействии реализовать ее свойства на 80–85 %.

Клей ВК-3 по своей химической природе относится к фенолокаучуковым клеям, работает в интервале температур от - 60 до +80, характеризуется пределом прочности при сдвиге 15 МПа (при 20 °С) и 10 МПа (при 80 °С). Высокие реологические характеристики пленочного клея

ВК-3 и, следовательно, плохая текучесть оказались удачно реализованы в изготовлении баллистически стойких органопластиков.

В таблице 1 представлены свойства органопластиков марок ВКО-2ТБ и ВКО-20 на основе тканей из арамидных волокон Руслан и пленочного клея ВК-3, разработанных во ФГУП «ВИАМ». Органопластики способны обеспечивать баллистическую стойкость элементов авиационных конструкций в соответствии с требованиями АП-25 п.25.795 (при весе одного квадратного метра – 5,6 кг) – защищают от пуль легкого ручного оружия и осколков взрывных устройств. Материалы являются пожаро- и коррозионнобезопасными, устойчивыми к воздействию микроорганизмов, сохраняют работоспособность при длительном воздействии повышенной влажности и перепадов температур. По своим физико-механическим свойствам органопластики могут быть использованы для изготовления средне- и слабонагруженных конструкций или в качестве защитных покрытий элементов конструкций.

Детали из органопластиков изготавливают методами прессового или автоклавного формования. В качестве полуфабриката используют препреги органопластиков.

Органопластики ВКО-2ТБ и ВКО-20 рекомендуется для изготовления ударо- и баллистически стойких конструкций (корпус вентилятора двигателя, двери и перегородки кабины экипажа и другие защитные устройства), работающих в интервале температур от -60 °С до 70 °С, в том числе при температуре 70 °С в течение не менее 2000 часов. ВКО-2ТБ применяется в конструкции самолета «Суперджет 100» для изготовления перегородки кабины экипажа.

Свойства органопластиков ВКО-2ТБ и ВКО-20 [3, 4]

Свойство	ВКО-2ТБ	ВКО-20
Плотность, кг/м ³	1020-1120	1060
Прочность при растяжении, МПа	670	676
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,6	8,1
Прочность при сжатии, МПа	-	39
Прочность при изгибе, МПа	60	41
Горючесть	Трудногорящий	Самозатухающий при толщине 5 мм
Стойкость к баллистическому воздействию при весе пуля калибра .44 Магнум, масса 15,6 г., скорость 436 м/с	Отсутствие сквозных повреждений (при весе 5,5 кг/м ²)	
Коррозионная безопасность	Может применяться в контакте с алюминиевыми, титановыми сплавами и сталями	

Органопластики на основе пленочного клея ВК-36РТ. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны органопластики Органит 11ТЛ, ВКО-19, ВКО-19Л на основе арамидных тканей и пленочного клея ВК-36РТ. Эти материалы относятся к герметичным органопластикам и предназначены для изготовления тонкослойных обшивок трехслойных сотовых панелей в конструкциях вертолетов.

Пленочный клей ВК-36РТ представляет собой полимерную композицию, включающую в своем составе эпоксидные смолы и высокомолекулярный термопластичный компонент – полисульфон. Относится к классу теплостойких клеев, работающих в интервале температур от -60 до 150 °С. Обладает высокими прочностными характеристиками, предел прочности при сдвиге клеевого соединения 29,4 МПа (при 20 °С) и 17,7 МПа (при 150 °С).

Использование пленочного клея ВК-36РТ в качестве безрастворного связующего в составе органопластика взамен растворных связующих позволяет обеспечить герметичность органопластиков, а также повысить устойчивость к воздействию тепла и влаги, вследствие формирования полимерной матрицы с незначительной пористостью. Высокая пористость характерна для растворных связующих и обусловлена испарением

остаточного растворителя при формовании органопластика. В таблице 2 приведены значения воздухопроницаемости тонкослойных обшивок из органопластиков близкой толщины на основе пленочного клея ВК-36РТ в сравнении с органопластиковыми, полученными с использованием растворных связующих [5]. Видно, что применение ВК-36РТ позволило снизить воздухопроницаемость органопластиков при толщине $0,44 \pm 4$ мм до нулевого значения, тогда как воздухопроницаемость органопластиков с растворным связующими составляет 130-150 л/(ч·м²).

Таблица 2

Воздухопроницаемость тонкослойных обшивок органопластиков [5]

Тип и марка связующего	Марка органо-пластика	Толщина листа, мм	Длительность испытаний, ч	Воздухопроницаемость, л/(ч·м ²)
Пленочное эпоксидное клеевое связующее ВК-36РТ	Органит 11 ТЛ	0,44	360	12
	ВКО-19	0,44	360	0
	ВКО-19Л	0,44	360	0
Растворное эпоксидное связующее ВС-2526к	Органит 16Т-Рус	0,48	240	145
Растворное эпоксидное связующее ЭНФБ-2М	Органит 18Т-Рус	0,44	160	150
Растворное эпоксифенольное связующее 5-211-БН	Органит 7Т	0,45	120	130

На основе пленочного клея ВК-36РТ разработаны органопластики следующих марок: Органит 11 ТЛ, ВКО-19 и ВКО-19Л. В качестве армирующего наполнителя использовали ткани саржевого и сатинового переплетения из арамидных волокон первого поколения СВМ (органопластик Органит 11ТЛ) и арамидных волокон второго поколения Руслан (органопластики ВКО-19, ВКО-19Л).

Органопластики Органит 11ТЛ и ВКО-19Л армированы тканью саржевого переплетения, что позволяет исключить коробление тонких

обшивок. Предназначены для изготовления плоских листов и деталей одинарной кривизны. В составе органопластика ВКО-19 использована ткань сатинового переплетения, обладающая высокой подвижностью текстильной структуры, необходимой при изготовлении деталей сложной кривизны.

Органопластик Органит 11 ТЛ характеризуется низкой плотностью, высокими демпфирующими свойствами, стойкостью при динамическом нагружении, устойчивостью к ударным нагрузкам, к эрозионному воздействию, сохраняют ресурс после значительных эрозионных и механических повреждений. В таблице 3 приведены основные свойства этого материала [3].

Органопластик Органит 11 ТЛ предназначен для длительной эксплуатации при температурах от -60 до +80 °С, рекомендуется в качестве конструкционного материала для изготовления монолитных деталей и обшивок трехслойных сотовых конструкций внешнего контура вертолетов и самолетов (обшивки хвостовых отсеков лопастей несущих и рулевых винтов вертолета, панелей крыла и стабилизатора, створки крышек люков и т.п.). В настоящее время применяется для изготовления обшивок хвостовых секций несущего винта вертолетов Ми-28Н, Ми-38.

Таблица 3

Свойства органопластиков на основе пленочного клея ВК-36РТ

Свойство	Органит 11 ТЛ	ВКО-19Л	ВКО-19
Плотность, г/см ³	1,37–1,39	1,34	1,35
Водопоглощение за 24 ч, %	0,76	0,10	0,10
Прочность при растяжении при 20 °С, МПа	670–680	750–760	820
Модуль упругости при растяжении при 20 °С, ГПа	30,5	32	33,9
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	510–520	510	505

Органопластик ВКО-19Л (рабочий диапазон температур от -60 до 80 °С) имеет назначение аналогичное органопластику Органит 11ТЛ и рекомендуется в качестве его замены в связи с тем, что обладает лучшими показателями свойств прочности, герметичности и устойчивости к поглощению влаги.

Как видно из таблицы 3 органопластик ВКО-19Л по упруго-прочностным свойствам при растяжении и водопоглощению превосходит Органит 11ТЛ. Показано, что при выдерживании в воде в течении 90 суток, водопоглощение органопластика ВКО-19Л составляет не более 2 %, тогда как для органопластика Органит 11ТЛ – 4 % [5]. Вследствие чего органопластик ВКО-19Л обладает большей устойчивостью и климатическим факторам, что видно из таблицы 4, в которой представлено влияние тепло-влажностного старения на механические свойства органопластиков. Так прочность при растяжении и изгибе для Органит 11ТЛ после выдерживания в различных условиях (тепловое старение, термо-влажностное старение, тропическая камера, экспозиция в умеренно-теплом климате) снижается на 10–30 %, тогда как для ВКО-19Л прочность при растяжении падает не более чем на 17%, а прочность при изгибе показывает вовсе незначительное снижение (менее 5 %).

После климатического старения на поверхности органопластиков наблюдается частичное выкрашивание связующего при этом арамидные волокна остаются не разрушенными [5].

Органопластик ВКО-19 (также как ВКО-19Л) включает в свой состав армирующий наполнитель Руслан и пленочное связующее ВК-36РТ и характеризуется высоким уровнем сохранения прочности после воздействия климатических факторов (таблица 4).

Органопластик ВКО-19 рекомендуется для изготовления средне- и слабонагруженных элементов конструкций (обшивки сотовых панелей, монолитные детали), эксплуатируемых при температуре от -60 °С до +80 °С. Изготовление деталей с применением ВКО-19 осуществляется с помощью полуфабриката – препрега по выкладочной технологии. Герметичный органотекстолит ВКО-19Л применен для изготовления воздуховодов самолета Ил-96-300ПУ.

Влияние климатических факторов на прочность органопластиков

Условия экспозиции	Органит 11ТЛ		ВКО-19Л		ВКО-19
	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при изгибе, МПа
Исходное состояние	670	510	750	510	505
Тепловое старение при 80 °С: 2000 ч 4000 ч	590	476	690	–	510
	–	–	–	495	–
Термо-влажностное старение*, 2 мес.	–	–	660	–	520
Тропическая камера**: 3 мес. 6 мес.	520	400	625	–	500
	–	–	–	485	–
Естественное старение в умеренно-теплом климате, г. Геленджик, 1 год	490	360	670	500	–

* При $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности 85 %

** Режим тропической камеры – 8 часов при $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности 100 %, 12 часов при $T=20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ влажности, 8 часов при $T=20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности 65 %

Таким образом, использование пленочного клея ВК-36РТ взамен растворных связующих позволило повысить герметичность материала, снизив воздухопроницаемость тонких обшивок до нулевого значения, а также повысить устойчивость к воздействию тепла и влаги. Разработанные органопластики ВКО-19 и ВКО-19Л отличаются высокой эксплуатационной надежностью и ресурсом при изготовлении ответственных конструктивных элементов вертолетов.

На основе пленочного связующего ВК-36РТ было осуществлено опробование нового наполнителя – арамидного волокна Русар-НТ (АО НПП «Термотекс») – для армирования органопластика авиационного назначения [6]. Волокно Русар-НТ относят к третьему поколению российских

aramидных волокон, обладающих преимуществом по сравнению с типовыми арамидными волокнами по физико-механическим характеристикам и водостойкости. Так для волокон марок СВМ, Руслан прочность при растяжении изменяется в диапазоне от 3,6 до 4,5 ГПа, для волокон Kevlar, Twaron – от 2,4 до 4,0 ГПа; водопоглощение в зависимости от марки арамидного волокна находится в диапазоне 3-6 % масс. Волокна Русар-НТ характеризуются разрывной прочностью 5,5–6,0 ГПа, водопоглощением 1,5–2 % масс, кроме того, арамидные волокна Русар-НТ имеет нейтральную реакцию водной вытяжки непосредственно после изготовления и не требуют в отличие от волокон СВМ, Руслан дополнительной нейтрализации. Благодаря этим свойствам мы рассматриваем волокно Русар-НТ, как перспективное для создания конструкционных органопластиков нового поколения.

В работах [6,7] показана возможность получения материалов на основе пленочного связующего ВК-36РТ и арамидного наполнителя Русар-НТ с повышенной стойкостью в условиях высокой влажности, при воздействии жестких климатических условий. Установлено, что для успешного освоения в авиационной промышленности новых органопластиков, армированных тканями Русар-НТ необходимо оптимизировать текстильную структуру, технологию изготовления армирующей ткани из нитей Русар-НТ и технологию изготовления органопластика с целью достижения максимальной реализации прочности волокон в ткани и композиционном материале.

Перспективные органопластики на основе клеевого связующего марки ВСК-14. Во ФГУП «ВИАМ» разработан широкий ассортимент эпоксидных клеевых связующих расплавного типа по общей маркой ВСК-14, отличающиеся по своим вязкоупругим, температурным, деформационно-прочностным характеристикам. Они нашли свое применение для изготовления стекло- и углепластиков [2]. Применительно к органопластикам эти связующие были использованы впервые.

Для изготовления экспериментальных образцов были использованы два типа связующих ВСК-14-2МР и ВСК-14-3, основные свойства которых представлены в таблице 5. Важными характеристиками связующих является их реологические свойства, которые определяют технологию изготовления препрегов и их переработки. Динамическая вязкость в зависимости от марки при температуре переработки изменяется от 2,5 до 120 Па·с.

Таблица 5

Свойства связующих марки ВСК-14

Марка связующего	Предел прочности при сдвиге, МПа (не менее), при температуре испытания, °С			Температурный диапазон эксплуатации, °С
	20	120	150	
ВСК-14-3	14,7	-	14,7	от -60 до +150
ВСК-14-2МР	20,0	20,0	-	от -60 до +120

На основе связующих ВСК-14-3 и ВСК-14-2МР были получены экспериментальные органопластики, армированные наполнителем Русар-НТ. Наполнитель был двух типов: экспериментальная ткань атласного переплетения из нити Русар-НТ линейной плотности 14,3 текс; жгут Русар-НТ 600 текс. В результате были получены: органотекстолит состава ВСК-14-3/ткань Русар-НТ [8] и однонаправленный органопластик состава ВСК-14-2МР/жгут Русар-НТ [7].

Установлено, что арамидное волокно Русар-НТ не оказывает отрицательного влияния на процесс отверждения полимерных связующих ВСК-14-2МР, ВСК-14-3 (таблица 6). Температуры отверждения связующего в исходном состоянии и препреге совпадают, тепловой эффект реакции отверждения связующего соответствует тепловому эффекту связующего в препреге (при пересчете на 100 % связующего) [7].

Параметры отверждения связующих и препрегов

Характеристики	Связующее ВСК-14-2МР	Препрег ВСК-14-2МР/ жгут Русар-НТ	Связующее ВСК-14-3	Препрег ВСК-14-3/ Ткань Русар-НТ
Температура начала реакции отверждения T_n , °С	177	178	189	189
Температуру максимума реакции отверждения T_m , °С	184	184	195	197
Тепловой эффект реакции отверждения ΔH , Дж/г	491	387	513	315
Тепловой эффект реакции отверждения связующего в препреге с учетом доли связующего $\Delta H_{100\%}$, Дж/г	491	496	513	508

Показано, что полученные органопластики (органотекстолиты и однонаправленные) более устойчивы к поглощению влаги, чем аналогичные органотекстолиты на основе серийной ткани Руслан. Так водопоглощение образцов, армированных тканью из нити Русар НТ составляет 1,76 % (выдерживание в воде в течение 90 сут.), что приблизительно в 2 раза меньше по сравнению с органопластками аналогичного состава, но армированных тканью из нитей Руслан [7].

На сегодняшний день во ФГУП «ВИАМ» осуществляется разработка нового конструкционного материала – однонаправленного органопластика на основе расплавленного клеевого пленочного связующего ВСК-14-2МР и арамидного жгута Русар-НТ. Предназначен органопластик для изготовления силовых элементов конструкций, работающих в условиях высоких растягивающих нагрузок и при высокой влажности.

Проведенные исследования экспериментальных образцов однонаправленного органопластика показали следующий уровень свойств: плотность $1,3 \div 1,4$ г/см³, водопоглощение $1,0 \div 1,5$ %, прочность при растяжении $1,3 \div 1,9$ ГПа, модуль упругости $50 \div 100$ ГПа, сохранение прочности при температуре 80 °С составляет более 90 %.

По результатам проведенных исследований было показано, что клеевые связующие расплавленного типа ВСК-14-2МР и ВСК-14-3 могут быть

использованы для изготовления конструкционных однонаправленных органопластиков и органотекстолитов, армированных арамидным наполнителем нового поколения Русар-НТ, обладающих высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационной надежностью в условиях повышенной температуры и влажности. Так же использование в составе препрега клеевого связующего позволит обеспечить экологическую безопасность производства, повысить технологичность и удобство применения препрега при изготовлении из него изделий различной формы и кривизны для получения ответственных силовых элементов, намоточных изделий, а также упростить процесс сборки клеевых высоконагруженных сотовых или слоистых конструкций до одной стадии.

Таким образом, в докладе рассмотрены органопластики на основе пленочных клеев: ВК-3, ВК-36РТ (серийные органопластики) и клеевых связующих ВСК-14-2мР и ВСК-14-3 (перспективные органопластики).

Показано, что для конструкционных и балистически стойких органопластиков применение пленочных клеев и расплавных клеевых связующих, как с технологической точки зрения, так и с точки зрения повышения уровня их свойств является наиболее предпочтительным.

Показана возможность получения органотекстолитов и органопластиков нового поколения на основе клеевого пленочного связующего и арамидного наполнителя Русар-НТ, характеризующихся наилучшими физико-механическими свойствами и повышенной среди арамидных органопластиков стойкостью к условиям влажности и температуры.

Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520.

2. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие. Под ред. Е.Н. Каблова. М: ВИАМ, 2017 – 472 с.
3. Железина Г. Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. URL: <http://www.viam-works.ru>.
4. Железина Г. Ф., Соловьева Н. А., Орлова Л. Г., Войнов С. И. Баллистически стойкие арамидные слоисто-тканые композиты для авиационных конструкций // Все материалы: Энциклопедический справочник. Композиционные материалы. 2012. № 12. С. 23.
5. Железина Г. Ф., Шульдешова П. М. Конструкционные органопластики на основе пленочных клеев // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 2. С. 9.
6. Железина Г.Ф., Войнов С.И. Черных Т.Е., Черных К.Ю. Новые арамидные волокна Русар НТ для армирования конструкционных органопластиков // Вопросы материаловедения. 2015. Т.81. №1. С. 60.
7. Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Тихонов И.В. Дориомедов М.С. Арамидные органопластики, состояние и перспективы // Материалы Всероссийской научно-технической конференции / М. : ВИАМ, 2017. – 295 с.

УДК 621.792.053

Современные полимерные композиционные материалы на основе клеевых препрегов

Куцевич К.Е.¹; Тюменева Т.Ю.¹; Бочарова Л.И.¹;
Сидорина А.И.¹; Дементьева Л.А.¹

admin@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Приведены свойства композиционных материалов клеевых (КМК) на основе широкого ассортимента клеевых препрегов на стекло-, угленополнителях. Приведены сведения о преимуществах и особенностях технологического процесса изготовления элементов ПКМ из клеевых препрегов. Указано назначение КМК – для изготовления деталей из ПКМ, в т. ч. сотовой конструкции одинарной и двойной кривизны, предназначенных для эксплуатации при температурах от -130 до 175°С.

Ключевые слова:

композиционные материалы, клеевые препреги, клеевое связующее, угле- и стеклонеполнители, прочностные характеристики, сотовая конструкция

Объем применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиационной отрасли в настоящее время достиг 50%, что позволило снизить вес силовых конструкций на 20–25%. История создания ПКМ на основе клеевых препрегов началась во ФГУП «ВИАМ» с разработки целого класса высокопрочных пленочных клеев конструкционного назначения, в том числе марок ВК-36, ВК-51 и их модификаций [1]. Эти материалы по своим прочностным, деформационным и технологическим свойствам не имеют аналогов в России, находятся на уровне лучших мировых аналогов и отвечают жестким требованиям, предъявляемым к материалам для изделий авиационной техники. С их применением разработаны перспективные технологии склеивания, на базе которых в КБ отрасли совместно с ВИАМ созданы принципиально новые типы клееных сотовых и слоистых конструкций, обладающих высокой удельной прочностью, весовой эффективностью, стойкостью к действию вибрационных и акустических нагрузок [2–3].

В трехслойных сотовых конструкциях пленочные клеи используются для склеивания обшивок из алюминиевых сплавов или стекло-, углепластиков с сотовым наполнителем. Эти материалы широко внедрены в конструкцию изделий авиакосмической техники ведущих КБ, обеспечивают высокий уровень прочности клеевых соединений и за счет этого – повышенный ресурс и надежность клееных конструкций. Имеющийся опыт длительной (более 30 лет) эксплуатации клееных конструкций в составе изделий авиационной техники подтверждает высокий уровень свойств высокопрочных клеев. Однако, при эксплуатации авиационной техники особенно в странах с чрезвычайно агрессивным климатом (повышенной температурой в сочетании с высокой влажностью) в некоторых случаях отмечалось снижение прочности клеевых соединений по границе раздела между обшивкой и сотовым наполнителем [4]. В результате исследований было установлено, что во многом снижение прочности клеевых соединений

является результатом некачественной подгонки склеиваемых поверхностей, что особенно трудно обеспечить в случае использования отформованных обшивок из ПКМ одинарной и сложной кривизны [5].

В последнее время интенсивно развиваются работы по созданию класса конструкционных материалов на основе долгоживущих клеевых препрегов (материалы КМК), в которых в качестве связующего расплавного типа для пропитки стекло- и угленаполнителей широко используются модифицированные высокопрочные пленочные клеевые композиции с регулируемыми характеристиками (вязкоупругими, прочностными, деформационными и т.д.) [6].

Отличительной особенностью клеевых препрегов является возможность изготовления за одну технологическую операцию высоконагруженных сотовых (слоистых) конструкций из неметаллических материалов одинарной и сложной кривизны [7].

Технология имеет существенные преимущества перед традиционными технологиями формования деталей такого типа. Основное преимущество разработанной технологии – достижение герметичности и весовой эффективности деталей и агрегатов из ПКМ и, как следствие, – повышение живучести и ресурса работы клеевых конструкций, что отвечает стратегическим направлениям развития авиационных материалов и технологий. Также в результате применения клеевых препрегов достигается значительное повышение трещиностойкости конструкций, уменьшение количества выбросов вредных веществ в атмосферу за счет использования безрастворной технологии изготовления клеевых препрегов и изделий из них. В процессе изготовления деталей обеспечивается существенное сокращение количества технологических операций и за счет этого – снижение трудоемкости работ [8–9].

Композиционные материалы на основе клеевых препрегов марок КМКС (на основе стеклонеполнителей) и КМКУ (на основе

угленаполнителей) обладают широким спектром свойств в зависимости от физико-механических характеристик клеевых связующих и наполнителей, используемых в их составе [10].

Среди номенклатуры клеевых препрегов марок КМКС особо следует отметить препреги марок КМКС-2м.120 и КМКС-4.175 на стеклонаполнителях марок Т-10 и Т-15, с использованием которых ведущими КБ были разработаны новые конструкции радиопрозрачных обтекателей [11].

Таблица 1

Основные свойства стеклопластиков на основе клеевых препрегов марок КМКС-2м.120

Наименование показателей	Значения показателей по маркам клеевого препрега			
	КМКС-2м.120.Т10	КМКС-2м.120.Т15	КМКС-2м.120.Т60	КМКС-2м.120.Т64
Рабочие температуры, °С	-60 - +120	-60 - +120	-60 - +120	-60 - +120
Плотность стеклопластика, г/см ³	1,8-1,9	1,5-1,6	1,7-1,8	1,74-1,84
Предел прочности при растяжении, МПа				
$\sigma_{в1}$	570	385	1500	750
$\sigma_{в2}$	245	240	75	410
Модуль упругости при растяжении, ГПа				
$E_{в1}$	27,5	19,0	42,0	31,0
$E_{в2}$	17,5	17,0	11,5	22,0
Предел прочности при сжатии, МПа				
$\sigma_{-в1}$	555	560	900	720
$\sigma_{-в2}$	380	390	210	440
Предел прочности при статическом изгибе, МПа				
$\sigma_{ви1}$	760	440	1400	940
$\sigma_{ви2}$	480	380	130	565
Ударная вязкость, a_k , КДж/м ²	240	160	210	230
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	69	55	80	77
Диэлектрическая проницаемость, ϵ , при 10 ⁶ Гц	4,76	4,19	4,46	4,82
Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg \delta$, при 10 ⁶ Гц	0,015	0,017	0,024	0,027

За счет применения в составе клеевых препрегов взамен тканей Т-10 и Т-15 стеклоткани марки Т-64 (ВМП) на основе высокомодульных волокон и кварцевой ткани марки ТС-8/3-К-ГО, теплостойкого до 175°С клеевого связующего были разработаны композиционные материалы с повышенным уровнем диэлектрических и теплофизических свойств, что позволило применить их в конструкции обтекателей новых изделий авиационной техники [12].

Таблица 2

Основные свойства стеклопластиков радиотехнического назначения на основе клеевых препрегов марок КМКС-4.175

Наименование показателей	Значения показателей по маркам клеевого препрега			
	КМКС-4.175.Т10	КМКС-4.175.Т15	КМКС-4м.175.Т64	КМКС-4к.175.ТС8/3
Плотность стеклопластика, г/см ³	1,8-1,9	1,5	1,65	1,62
Предел прочности при растяжении, МПа				
$\sigma_{в1}$	605	450	730	720
$\sigma_{в2}$	315	230	410	425
Модуль упругости при растяжении, ГПа				
$E_{в1}$	29	21,8	30	28
Предел прочности при сжатии, МПа				
$\sigma_{-в1}$	630	560	720	600
$\sigma_{-в2}$	390	390	450	275
Предел прочности при статическом изгибе, МПа				
$\sigma_{ви1}$	760	435	950	840
$\sigma_{ви2}$	470	375	600	590
Ударная вязкость, a_k , КДж/м ²	210	170	270	233
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	75	50	80	75
Диэлектрическая проницаемость, ϵ , при 10 ⁶ Гц	4,2	3,7	4,82	3,6
Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg \delta$, при 10 ⁶ Гц	0,015	0,014	0,027	0,008-0,013

С целью расширения ассортимента КМК для изделий авиационной техники во ФГУП «ВИАМ» была проведена работа по разработке композиционного материала на основе клеевых препрегов с использованием новых отечественных наполнителей, в частности, стеклоткани марки Ст-62005 фирмы «ХК Композит» (аналог Т-10) специальной текстильной формы и клеевого связующего с теплостойкостью 120°С.

Таблица 3

Прочностные характеристики композиционных материалов клеевых

Наименования свойств	Марка материала	
	Разработанный материал КМКС-2м.120.Ст-62005	Аналог КМКС-2м.120.Т10
Предел прочности при растяжении, σ_B , МПа	<u>636</u> 590-670	<u>570</u> 545-645
Предел прочности при сжатии σ_{-B} , МПа	<u>600</u> 535-660	<u>555</u> 535-600
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ_c , МПа	<u>78</u> 74-82	<u>69,0</u> 63,5-73,5
Предел прочности при изгибе, σ_B^H , МПа	<u>873</u> 855-895	<u>760</u> 740-765
Модуль упругости при изгибе, E^H , ГПа	<u>28</u> 27-29	<u>24,5</u> 24,0-25,0
Прочность при отрыве обшивки от сот $\sigma_{от}$, МПа	<u>4,9</u> 4,8-5,5	<u>4,8</u> 4,5-5,5

Как видно из таблицы 3, стеклопластик на основе отечественной стеклоткани СТ-62005 превосходит по своим прочностным характеристикам стеклопластик на основе стеклоткани Т-10-14. При этом стеклоткань марки Ст-62005 обладает хорошей драпируемостью и не образует поверхностных дефектов (складок, гофров) при изготовлении препрега.

В настоящее время, для изготовления деталей конструкции планера, в том числе сотовых конструкций, применяют импортные препреги, например СУСОМ 970/НФМ 5-322/70С производства фирмы «Cytac» (США), а также российские препреги на основе равнопрочной углеродной ткани УТ-900 и растворных связующих (ЭНФБ, ЭДТ-69Н, УП-2227 и др.), обеспечивающие прочность при растяжении при 20°С на уровне 560–580 МПа, работоспособные до 80–90°С. Препреги на основе растворных связующих имеют невысокую жизнеспособность при 20°С (менее 1 мес.).

Во ФГУП «ВИАМ» ведутся работы по созданию новых композиционных материалов клеевых на основе российских компонентов: углеродных равнопрочных тканей и клеевого связующего с рабочей температурой до 120°C.

Среди композиционных материалов клеевых на основе угленаполнителей, рекомендованных для длительной работы при температуре 150°C, наиболее высоким уровнем свойств по этому показателю обладает углепластик из клеевого препрега КМКУ-3м.150.УОЛ(У) на основе отечественной углеродной однонаправленной ленты УОЛ-300Р улучшенной текстильной формы и клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.P14535, изготовленного из однонаправленной ленты арт. 14535 фирмы «Porcher», Франция. Следует отметить, что эти материалы внедрены в конструкцию истребителя и обеспечили создание агрегатов, сочетающих сотовые и монолитные элементы [13].

Таблица 4

Таблица сравнительных показателей свойств материалов

Наименование свойств	Марка материала	
	КМКУ-3м.150.УОЛ (У)	КМКУ-3м.150.P14535
Предел прочности при растяжении, σ_{B1} , МПа	<u>1600</u> 1430-1780	<u>1700</u> 1600-1840
Предел прочности при растяжении, σ_{B2} , МПа	<u>36</u> 26-46	<u>52</u> 40-70
Модуль упругости при растяжении, E_{B1} , ГПа	<u>128</u> 123-133	<u>121</u> 120-123
Модуль упругости при растяжении, E_{B2} , ГПа	<u>9,8</u> 9,2-11,0	<u>9,2</u> 8-10
Предел прочности при сжатии, σ_{-B1} , МПа	<u>1115</u> 965-1410	<u>1130</u> 1050-1240
Предел прочности при сжатии, σ_{-B2} , МПа	<u>230</u> 195-275	<u>301</u> 274-315
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ_0 , МПа	<u>97</u> 85-100	<u>95</u> 90-97
Толщина монослоя, мм	0,14	0,14

Как видно из таблицы 4, композиционный материал на основе отечественного углеродного наполнителя УОЛ-300Р улучшенной текстильной формы находится на уровне свойств материала, изготовленного

из однонаправленной ленты арт. 14535 фирмы «Porcher» (Франция). При этом в качестве клеевого связующего использовалась одна и та же марка ВСК-14-3.

В настоящее время одним из перспективных направлений является разработка энергосберегающих технологий. В связи с этим в институте проведены работы по снижению температуры отверждения клеевых препрегов.

Таблица 5

Прочностные свойства стеклопластиков марок ВПС-44К.Т60 и ВПС-45К.ТС8/3-К

Наименование свойств	Марка материала	
	ВПС-44К.Т60	ВПС-45К.ТС8/3-К
Предел прочности при растяжении, $\sigma_{в1}$, МПа	1395	670
Предел прочности при растяжении, $\sigma_{в2}$, МПа	34	350
Модуль упругости при растяжении, $E_{в1}$, ГПа	40	23
Модуль упругости при растяжении, $E_{в2}$, ГПа	6,1	10
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{-в1}$, МПа	805	580
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{-в2}$, МПа	150	360
Модуль упругости при сжатии, $E_{-в}$, ГПа	45	22
Предел прочности при статическом изгибе, $\sigma_{ви}$, МПа	1135	1010
Модуль упругости при статическом изгибе, $E_{ви}$, ГПа	36	21
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ_0 , МПа	62	60
Диэлектрическая проницаемость, ϵ , при 10^6 Гц	4,38	3,62
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$, при 10^6 Гц	0,016	0,013

Так разработаны стеклопластики марок ВПС-44К.Т60 и ВПС-45К.ТС8/3-К на основе клеевых препрегов КМКС-1с.80.Т60 и КМКС-1с.-80.ТС8/3-К с использованием высокомодульных и кварцевых стеклонаполнителей с температурой отверждения $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$ (вместо $(175 \pm 5)^\circ\text{C}$), которые предназначены для изготовления агрегатов из ПКМ сотовой конструкции за одну технологическую операцию, в том числе радиотехнического назначения (обтекатели), работоспособных при температурах от -60 до $+80^\circ\text{C}$. Прочностные свойства стеклопластиков марок ВПС-44К.Т60 и ВПС-45К.ТС8/3-К приведены в таблице 5.

Кроме того, разработан КМК с теплостойкостью до 150 °С на основе клеевого препрега марки КМКУ-5м.150.УОЛ(У) с использованием клеевого связующего ВСК-14-5м с пониженной температурой отверждения 150–160°С (вместо 170–180) и нового углеродного наполнителя улучшенной текстильной формы марки УОЛ-300Р свойства которого представлены в таблице 6.

Таблица 6

Физико-механические характеристики композиционного материала марки ВКУ-34КУОЛ(У)

Наименование свойств	Марка материала
	ВКУ-34КУОЛ(У)
Предел прочности при растяжении, $\sigma_{в1}$, МПа	1700(1580-1900)
Предел прочности при растяжении, $\sigma_{в2}$, МПа	42(38-44)
Модуль упругости при растяжении, $E_{в1}$, ГПа	125(120-130)
Модуль упругости при растяжении, $E_{в2}$, ГПа	8,4(8,0-8,8)
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{-в1}$, МПа	1020(950-1050)
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{-в2}$, МПа	220(215-230)
Предел прочности при статическом изгибе, $\sigma_{ви}$, МПа	2030(1940-2260)
Модуль упругости при статическом изгибе, $E_{ви}$, ГПа	130(125-140)
Предел прочности при межслоевом сдвиге, $\tau_о$, МПа	85(83-87)
Толщина монослоя, мм	0,14

Одним из ключевых направлений на данный момент является также создание новых композиционных материалов клеевых на основе связующего пониженной горючести с теплостойкостью 80°С и отечественных стекло-, угленаполнителей. Разработка позволит использовать эти материалы для изготовления деталей и агрегатов из ПКМ монолитной и сотовой конструкции и применить их не только в салоне самолета (панели пола), но и для агрегатов наружного контура, что обеспечит снижение пожароопасности изделия.

В настоящее время в связи с трудностями в поставке углеродных армирующих наполнителей ряда зарубежных фирм возникла необходимость

разработки технологии изготовления препрегов на основе связующих российского производства и альтернативных высокопрочных жгутовых углеродных наполнителей [14].

Во ФГУП «ВИАМ» активно ведутся работы по разработке и общей квалификации (паспортизации) композиционного материала клеевого на основе отечественного углеродного жгутового наполнителя марки UMT49(S) производства фирмы «UMATEX» и клеевого связующего ВСК-14-3.

Завершена работа по разработке технологии изготовления препрегов на основе альтернативного высокопрочного углеродного жгута SYT49S-12K (типа T700) (производства КНР) и полимерной эпоксидной клеевой композиции марки ВСК-14-3. Разработанному углепластику присвоена марка ВКУ-30K.SYT49(S).

Исследованы основные свойства образцов углепластиков в исходном состоянии при температуре 20°C. Результаты испытаний представлены в таблице 7.

Таблица 7

Основные свойства образцов углепластика ВКУ-30K.SYT49(S) на основе клеевого связующего ВСК-14-3 и углеродного жгута SYT49S-12K в сравнении с аналогами

Свойства	Углепластик ВКУ-30K.SYT49(S)	Российский аналог – углепластик ВКУ-30K.P14535	Зарубежный аналог – углепластик Сусон 985-37%-6К-Т300-145-305 фирмы «Cytec» (США)
Предел прочности при растяжении, МПа	1760	1700	1665
Модуль упругости при растяжении, ГПа	120	121	-
Предел прочности при сжатии, МПа	1120	1130	-
Плотность, г/см ³	1,57	1,57	-
Предел прочности при изгибе, МПа	2230	2240	-

Установлено, что по прочности при растяжении образцы углепластика ВКУ-30К.SYT49(S) на 6% превосходят зарубежный аналог – углепластик Cuson 985-37%-6К-T300-145-305 фирмы «Cytec» (США); по прочности при сжатии и при растяжении находятся на уровне российского аналога – углепластика ВКУ-30К.P14535 на основе связующего ВСК-14-3 и ткани фирмы «Porcher» арт.14535 (Франция).

Результаты исследований показали, что по разработанным технологиям возможно получение препрегов, углепластик на основе которых обладает комплексом свойств на уровне материала зарубежной фирмы «Cytec».

Углепластик на основе альтернативного высокопрочного жгутового углеродного наполнителя и российского эпоксидного связующего ВСК-14-3 может быть применен для изготовления конструкций мотогондолы и основных силовых элементов планера и обеспечить импортозамещение материалов зарубежных фирм, что позволит снизить экономическую и технологическую зависимость от поставок импортных углеродных наполнителей и будет способствовать созданию новых высокотехнологичных рабочих мест на российских предприятиях [15].

Композиционные материалы клеевые на основе клеевых препрегов внедрены в конструкцию многих изделий авиакосмической техники ведущих КБ [16].

К деталям и агрегатам, где были применены композиционные материалы на основе клеевых препрегов, относятся: панели фюзеляжа, створки шасси, обтекатели, отдельные детали механизации крыла и оперения, воздухозаборный канал сотовой конструкции и т.д.

Имеющийся многолетний опыт (более 30 лет) эксплуатации клееных конструкций в составе изделий авиационной техники подтверждает высокий уровень свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов.

Литература

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под. общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. 520 с.
2. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Каблов Е.Н. Стратегическое направление развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
4. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Профессионал, 2008. С. 589.
5. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 328–335.
6. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Авдоница И.А., Тюменева Т.Ю., Жадова Н.С. Клеи для авиационной техники // РЖХ. 2010. Т. LIV. №1. С. 46–52.
7. Каблов Е.Н., Минаков В.Т., Аниховская Л.И. Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2002. №1. С. 61–65.
8. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №6. С. 19–24.
9. Аниховская Л.И., Минаков В.Т. Клеи и клеевые препреги для перспективных изделий авиакосмической техники // Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСиС–ВИАМ, 2002. С. 315–325.

10. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Тюменева Т.Ю. Свойства клеев и клеящих материалов для изделий авиационной техники // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №1. С. 14–24.

11. Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Сереженков А.А., Куцевич К.Е. Основные свойства и назначение ПКМ на основе клеевых препрегов // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: тез. докл. XIX Междунар. науч.-технич. конф. Обнинск: ОНПП «Технология», 2010. С. 11–12.

12. Хрычев Ю.И., Шкодинова Е.П., Дементьева Л.А. Разработка технологического процесса изготовления радиопрозрачного обтекателя из клеевых препрегов типа КМКС-2м.120 // Клеящие материалы авиационного назначения: сб. докл. конф. М.: ВИАМ, 2013. С. 43–47.

13. Морозов Б.Б. Применение полимерных композиционных материалов в изделиях разработки ОКБ Сухого // Клеящие материалы авиационного назначения: сб. докл. конф. М.: ВИАМ, 2013. С. 31–36.

14. Валужева М.И., Гуляев И.Н., Сидорина А.И. Рынок российских углеродных наполнителей сегодня. Обзор // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 4. С. 77-87. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 20.07.2017).

15. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // ИБ «Пермские авиационные двигатели», 2014. №31. С.43–47.

16. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 379–387. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.

УДК 667.621:678.

Многослойные клееные материалы в качестве компенсирующих прокладок

Лукина Н.Ф.¹, к.т.н.; Стародубцева О.А.¹

admin@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Представлен отечественный и зарубежный опыт по разработке многослойных материалов различного состава и их применения в качестве компенсаторов зазоров между конструктивными элементами при сборочных операциях изготовления агрегатов из металлических и неметаллических материалов. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.1: Многофункциональные клеящие системы. («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова:

многослойный материал, клеевой состав, прокладка, регулируемая толщина, отслаивающиеся слои

В процессе выполнения работ по сборке агрегатов силовых и средненагруженных конструкций самолетной техники, состоящих из значительного количества отдельных элементов, имеют место отклонения от заданных габаритов агрегатов из-за неточностей и наложения допусков на

изготовление. Эти факторы являются причиной возникновения зазоров между сопрягаемыми поверхностями, не предусмотренных конструкцией. Устранение возникших зазоров в производстве выполняется путем установки компенсирующих прокладок, в качестве которых используют вставки из материала, соответствующего материалу конструкции. В авиационной отрасли в качестве компенсирующих прокладок используют вставки из тонких листов металла, требуемая толщина которых достигается фрезерованием.

Наиболее широко такая технология компенсации зазоров используется применительно к конструкциям из алюминиевых сплавов.

Альтернативным решением этой проблемы может являться применение компенсирующих прокладок, изготовленных из многослойного материала, в котором в качестве слоя используются различные металлические и неметаллические материалы, в том числе алюминиевые и титановые сплавы и фольги из них, нержавеющей и углеродистые стали, медь, латунь, полиэтилентерефталат, поликарбонат, а также полимерные композиционные материалы на основе органо-, стекло-, угленаполнителей. Многослойные пакеты также могут иметь гибридный состав, включающий, например, тонкие металлические листы, металлические фольги толщиной до 80 мкм и слои органо-, стекло-, или угленаполнителей, пропитанные связующим. Металлические слои пакета соединяются между собой клеевыми составами, различающимися химической природой (в зависимости от диапазона рабочих температур прокладки), физико-механическими характеристиками и технологическими свойствами, в том числе: термопластичными, терморезистивными (на основе эпоксидных, цианэфирных, фенольных олигомеров, на основе винилового эфира или поливинилхлорида), клеями с постоянной липкостью на основе метакрилатов или изопренстирола. Клеевые составы, используемые для соединения слоев в пакете во многих случаях представляют собой композиции растворного типа, в которых содержание

органического растворителя может составлять до 40% на 100% полимерной основы. Клей наносят на одну из поверхностей каждого листа методами распыления, окунания, нанесения валиком, что обеспечивает его равномерное распределение по поверхности. Слои с нанесенным клеем собирают в пакет, который формуют при температуре под давлением, при этом клей склеивает отдельные листы в пакет с прочностью, с одной стороны способной предотвратить самопроизвольное расслоение пакета, а с другой стороны эта прочность является меньшей, чем усилие отслаивания при отделении съемных слоев от пакета с целью достижения требуемой толщины многослойной компенсационной прокладки. Существенным преимуществом слоистых компенсирующих прокладок является возможность быстрого и без усилия отделения лишних слоев от многослойного пакета для получения прокладки требуемой толщины. В целом применение компенсирующих прокладок обеспечивает значительное снижение трудоемкости выполняемых сборочных работ и повышение культуры производства.

Такие материалы могут применяться в авиационной промышленности, машиностроении и других областях техники.

В самолете «SSJ-100» освоено применение компенсирующих слоистых прокладок импортного производства, которые представляют собой многослойные материалы двух типов. Первый тип представляет собой пакет толщиной до 1,5 мм, который включает подложку - тонкий алюминиевый лист толщиной 1,0 мм и несколько слоев алюминиевой фольги. Второй тип представляет собой пакет толщиной до 0,8 мм, состоящий из нескольких слоев алюминиевой фольги. Слои в многослойных пакетах соединены между собой с помощью клея.

Нами был разработан аналог импортного материала. В ходе разработки компенсирующей прокладки был создан эпоксидный клей холодного отверждения, раствор которого с вязкостью не более 5 сек, позволяет наносить слой клея толщиной 3–8 мкм, что обеспечивает прочность при

которой, с одной стороны предотвращается самопроизвольное расслоение пакета при механической обработке, с другой стороны обеспечивается отслаивания при отделении лишних листов. За счет этого свойства листы алюминиевой фольги отделяются вручную и без повреждений пакета для достижения требуемой толщины, сопоставимой с толщиной зазоров в конструкции.

В качестве материала алюминиевой подложки выбран лист из алюминиевого сплава 1163АТ толщиной 0,4–0,5 мм и фольга из сплава АД-1 толщиной 0,05 мм.

С целью достижения полноты смачивания клеем поверхности алюминиевой фольги исследовано влияние способов обработки ее поверхности по результатам определения краевого угла смачивания и сплошности водяной пленки. Установлено, что оптимальные значения краевого угла смачивания и сплошность водяной пленки на поверхности алюминиевой фольги (до 95–97%) достигается обезжириванием поверхности фольги чистящим средством «ТМС ЛИ». Также установлено, что наиболее эффективным способом подготовки поверхности подложки из алюминиевого сплава 1163АТ под склеивание является метод обезжиривания. Клей на поверхность листов фольги может наноситься любым способом: валиком, ракельным, распылением, окунаем. В данной работе использовался ракельный способ.

Технология изготовления собственно пакета заключается в прессовании в гидравлическом прессе при температуре и давлении.

Разработанному материалу была присвоена марка ВСМ-2М.

Опробование разработанного материала в составе конструкционно-подобного образца из алюминиевого сплава с клиновидным зазором между сопрягаемыми поверхностями $\leq 1,5$ мм – имитатор стыка крыла с центропланом по бортовой нервюре было проведено на Авиационном техническом комплексе АО «ГСС» г. Жуковском. Компенсирующая

прокладка устанавливалась в клиновой зазор между двумя деталями из алюминиевого сплава.

Образец представлял собой слоистый материал, состоящий из основы – алюминиевого листа из сплава 1163АТ толщиной 0,4–0,5 мм и 20-ти слоев фольги из алюминиевого сплава марок АД-1, толщиной 0,05 мм, склеенных между собой, что позволило получить общую толщину 1,5 мм.

Основные этапы технологического опробования образца слоистой прокладки, включали следующие операции: изготовление из образца материала ВСМ-2М заготовок требуемых габаритов, изготовление из заготовок слоистой прокладки переменной толщины, разделку технологических отверстий, обезжиривание и нанесение покрытий на материал и установку его в клиновидный зазор между сопрягаемыми поверхностями конструктивно-подобного образца для его заполнения.

По результатам проведенной работы установлено, что предоставленный для технологического опробования образец разработанного материала позволяет:

- сохранить целостность материала после изготовления компенсирующей прокладки;
- беспрепятственно отслаивать слои фольги друг от друга с использованием инструмента;
- изготавливать компенсирующие прокладки клиновидной формы;
- устанавливать прокладку в зазор с применением механического усилия без образования загибов краев;
- проводить разделку отверстий без образования дефектов;
- обезжиривать прокладку с сохранением ее целостности;
- наносить антикоррозионные покрытия, обеспечивающие герметичность соединения сопрягаемых поверхностей.

Таким образом, показано, что с использованием разработанного материала марки ВСМ-2М возможно изготовление компенсирующей прокладки требуемой формы и толщины, обеспечивающей заполнение клиновидного зазора между сопрягаемыми поверхностями.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
4. Лукина Н.Ф., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Тюменева Т.Ю. Клеи и клеящие материалы для изделий авиационной техники // Технология машиностроения. 2007. № 6. С. 32–39.
5. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Аниховская Л.И. Клеевые препреги для слоистых алюмокомпозитов класса СИАЛ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2014. № 1. С. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.09.2016). dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-1-5-5.
6. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 2 (27). С. 19–21.

7. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металлополимерные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 226–230.

8. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф. Новый класс слоистых алюмокомпозитов на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 174–183.

9. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Антипов В.В. Слоистые алюмополимерные материалы СИАЛ / В кн. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 188–192.

10. Серебренникова Н.Ю., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Шестов В.В. Использование клеевых препрегов в слоистых гибридных конструкциях на основе алюминий-литиевых сплавов и СИАЛа // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 3 (21). С. 3. // www.materialsnews.ru (дата обращения 19.09.2016).

11. Каблов Е.Н., Минаков В.Т., Аниховская Л.И. Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2002. № 1. С. 61–65.

12. Клеевая композиция и самоклеящийся материал, содержащий ее: патент 2322470 Рос. Федерация. № 2007102635; заявл. 24.01.07; опубл. 20.04.08. Бюл. № 11 (III ч) 591 с.

13. Клеевая композиция и самоклеящийся материал на ее основе: патент 2346970 Рос. Федерация. № 2007141170/04; заявл. 08.11.2007; опубл. 20.02.09. Бюл. № 5 (III ч) 927с.

14. Жадова Н.С., Тюменева Т.Ю., Шарова И.А., Лукина Н.Ф. Перспективные технологии для временного оперативного ремонта

авиационной техники //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С.
67–70.

15. Шарова И.А., Жадова Н.С., Лукина Н.Ф. Клеящие материалы и
технологии для временного оперативного ремонта сотовых агрегатов из
полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики, Технологии.
2012. № 5. С. 36–39.

16. Жадова Н.С., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Самоклеящиеся
материалы для временного оперативного ремонта внешней поверхности
изделий авиационной техники // Клеи. Герметики, Технологии. 2012. № 6. С.
2–4.

УДК 536.21

Оптимизация режимов отверждения материалов на основе клеевых препрегов по теплофизическим свойствам

Мараховский П.С.¹; Баринов Д.Я.; Чуцкова Е.Ю.; Алексагин В.М.¹, к.т.н.;
Куцевич К.Е.¹, к.т.н.; Хина М.Б.¹

petrbmstu@mail.ru, dybarinov@gmail.com, chutskova@mail.ru, vmaleks65@mail.ru, kucevichke@viam.ru,
khinam@yandex.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

В работе исследуются теплофизические свойства клеевых препрегов, моделируются температурные поля при их формовании в виде плоских заготовок толщиной от 15 до 20 мм и оцениваются физико-механические показатели.

Ключевые слова:

математическая модель, полимеры, отверждение, теплофизические свойства, кинетика отверждения.

Введение

Доля полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1,2] в конструкциях современных воздушных судов возросла с 3% (1960–1970 гг.) до 50% (пассажирский самолет Airbus A-380, Boeing 787, проект среднемагистрального самолета МС-21) (2010–2015 гг.). С точки зрения повышения весовой эффективности наиболее перспективным

направлением является внедрение ПКМ в средненагруженные элементы конструкции самолетов, например панели пола. Однако применение полимерных материалов при создании слабо- и средненагруженных авиационных конструкций не дает возможности значительно облегчить планер, поскольку их доля в его общем весе составляет небольшую часть. Существенного повышения весовой эффективности гражданских самолетов позволяет добиться использование ПКМ в ответственных несущих элементах конструкций воздушных судов: в крыле, оперении и фюзеляже [3].

В дальнемагистральном широкофюзеляжном пассажирском самолете Airbus A-350 крыло и фюзеляж изготовлены преимущественно из углепластика. Толщина в корневой части крыла достигает 25 мм. Размах крыла составляет около 65 метров. Изготавливалась конструкция в основном из препрега марки M21E/IMA фирмы Hexcel [4].

Помимо гражданских воздушных судов было изготовлено крыло из углепластика на истребителе Су-47. На практике была разработана конструкция крыла с изменяемой геометрией обратной стреловидности для достижения высоких массовых и аэродинамических характеристик. Размеры панели кессона крыла: длина 7 м, ширина 2 м, толщина в корневой части 20 мм [5].

Для облегчения разработки сложных конструкций применяются САД-системы, которые позволяют значительно сократить временные трудозатраты [6]. Однако при разработке конструкции из полимерных композиционных материалов требуется учитывать не только упруго-прочностные характеристики материала, его геометрию, но и технологию совмещения исходных компонентов. Поэтому необходимо разрабатывать специализированное программное обеспечение. При пропитке полимерным олигомером наполнителей различной химической природы изменяется кинетика отверждения по сравнению с исходным олигомером [7]. На конечной стадии отверждения создаются термические напряжения,

обусловленные различными температурными коэффициентами линейного расширения [8].

При формовании толстостенных ПКМ по рассчитанному температурно-временному режиму предварительно пропитанного наполнителя (препрега) формируется неоднородная структура отвержденного полимера из-за перегрева внутренних слоев материала. Изготовление пластиков различной геометрической формы представляется сложной задачей, т.к. наряду с полнотой отверждения необходимо обеспечить однородность структуры материала по сечению. Наличие неоднородностей в ПКМ существенно снижает его физико-механические характеристики [9]. Для снижения перегрева во внутренних слоях ПКМ требуется модификация температурно-временного режима отверждения [10, 11, 12]. В отличие от множества других работ в данной работе моделируются температурные поля с учетом теплофизических свойств компонентов в зависимости от степени их отверждения, подбирается режим формования и оцениваются физико-механические характеристики.

Математическая модель отверждения ПКМ

Математическая модель, использованная для анализа температурных полей при формовании в прессе, приведена в [13]. В основе модели лежит нестационарное уравнение теплопроводности (1), включающее объемные распределенные источники тепла, которое решается численным методом элементарных балансов.

$$c(T) \cdot \rho(T) \cdot V \cdot \frac{dT}{d\tau} = \sum q_{\lambda_i} + q_v, \quad (1)$$

где: $q_{\lambda_i} = \lambda_i \cdot \frac{S_i}{\Delta L_i} \cdot (T_i - T)$ – тепловой поток теплопроводностью из i -й смежной ячейки, Вт; $q_v = W_v \cdot V$ – внутреннее объемное тепловыделение, Вт; $c(T)$ – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho(T)$ – плотность, кг/м³; V – объем ячейки, м³; T – температура рассматриваемой ячейки, К; λ_i – теплопроводность между рассматриваемой и i -й смежной ячейками, Вт/(м·К);

ΔL_i – расстояние между центрами рассматриваемой и i -й смежной ячеек, м; T_i – температура i -й смежной ячейки, К; S_i – площадь контакта с i -й смежной ячейкой, м²; W_V – мощность объемных тепловыделений, Вт/м³; τ – время, с.

Результирующее уравнение для температуры в $k+1$ момент времени для элементарной ячейки представлено в виде (2).

$$T_{k+1} = T_k + \frac{\sum_i \lambda_i \cdot \frac{S}{\Delta L_i} \cdot (T_i - T_k) \cdot \Delta \tau_k}{c(T) \cdot \rho(T) \cdot V} + \frac{W_V \cdot \Delta \tau_k}{c(T) \cdot \rho(T)} \quad (2)$$

При построении модели были приняты следующие допущения:

- Тепловой контакт нагревателей пресса и заготовки идеальный;
- Плиты нагревателей пресса не обладают тепловой инерцией;
- Отсутствует теплообмен верхней и нижней поверхностей с окружающей средой, температура определяется температурно-временным режимом нагревателя;
- Отсутствует теплообмен на торцах плиты. Эти поверхности считаются теплоизолированными;
- Особенности области контакта матрицы и наполнителя не рассматриваются;
- Теплофизические свойства материала являются осредненными и одинаковыми для всех точек плиты, зависящими только от температуры;
- Мощность тепловыделений зависит только от времени;
- Рассматривается симметричная задача, температура на поверхности нижней и верхней плиты считается одинаковой.

Контроль температур по сечению плиты осуществлялся при помощи заформованных термопар типа ХА между слоями.

Методика эксперимента

Согласно выражению (2) для определения температурных полей в ПКМ необходимо оценить теплофизические свойства препрега на основе связующего ВСК-14-2м и стеклянного наполнителя Т-10 в зависимости от температуры. На дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) DSC

204 F1 фирмы «Netzsch» определялась теплоемкость отвержденного и неотвержденного препрега со скоростью нагрева 10 К/мин в среде аргона.

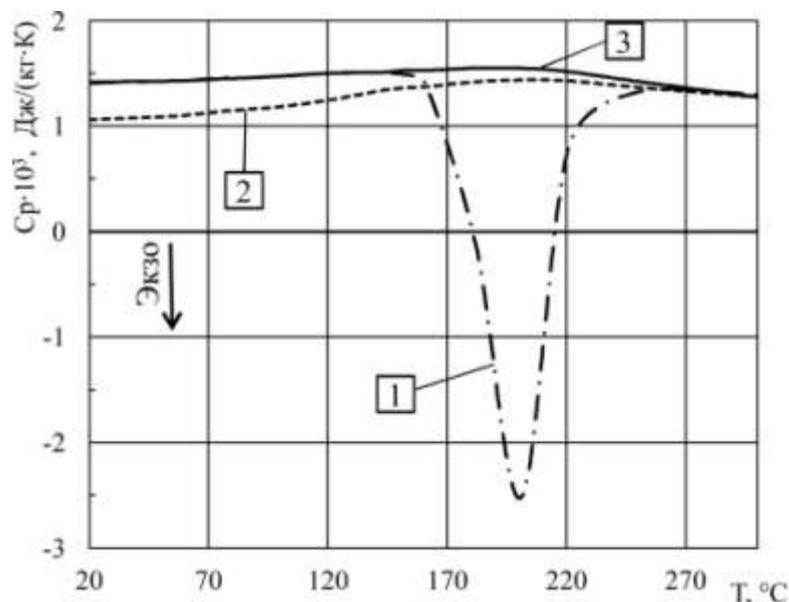


Рис. 1 – Теплоемкость стеклопластика и препрега в зависимости от температуры
1 – эффективная теплоемкость препрега; 2 – теплоемкость отвержденного пластика;
3 – теплоемкость препрега

Разница между теплоемкостью отвержденного и неотвержденного материала составляет 20%. Также на дифференциальном сканирующем калориметре определялась мощность тепловыделений. Для этого строилась температурная программа нагрева образца в приборе ДСК согласно предполагаемому температурно-временному режиму отверждения пакета препрега в прессе.

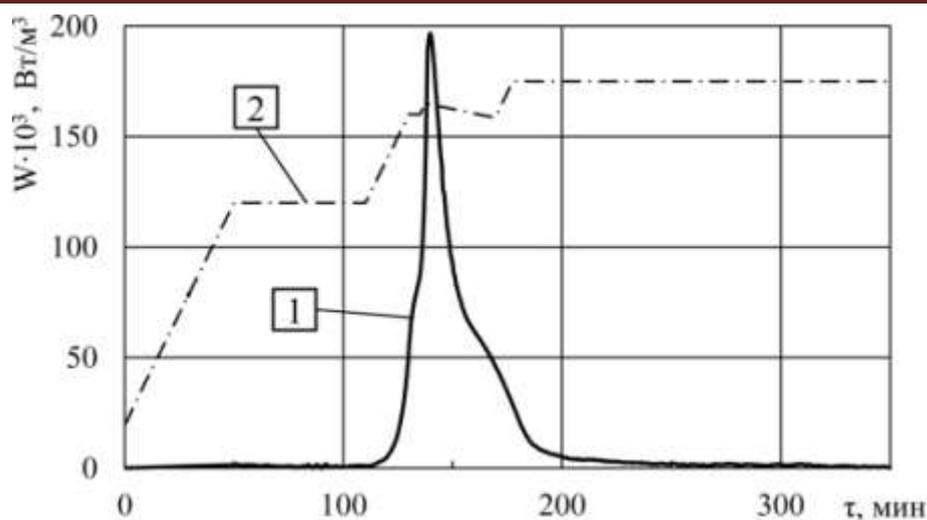


Рис. 2 – Мощность тепловыделений при отверждении материала по заданному температурно-временному режиму
1 – мощность тепловыделений; 2 – температурная программа

На приборе термомеханического анализатора ТМА 202 фирмы «Netzsch» определялось относительное удлинение образца со скоростью нагрева 5 К/мин в среде аргона и рассчитывалось изменение плотности принимая во внимание постоянство массы образца до 250°C.

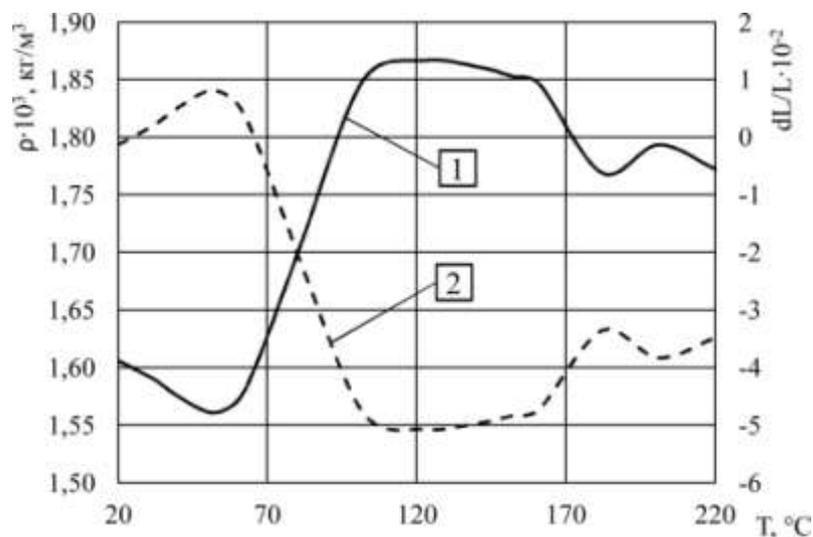


Рис. 3 – Относительное удлинение препрега и изменение его плотности в зависимости от температуры
1 – относительное удлинение; 2 – плотность

В диапазоне температур от 20 до 50°C препрег расширяется как твердое тело. В диапазоне температур от 50 до 120 наблюдается снижение вязкости связующего, за счет чего удлинение образца падает, при 150°C увеличение удлинение образца связано с его отверждением.

Температуропроводность и теплопроводность материала определялась на приборе LFA 457 фирмы «Netzsch» в диапазоне температур от 20 до 220°C.

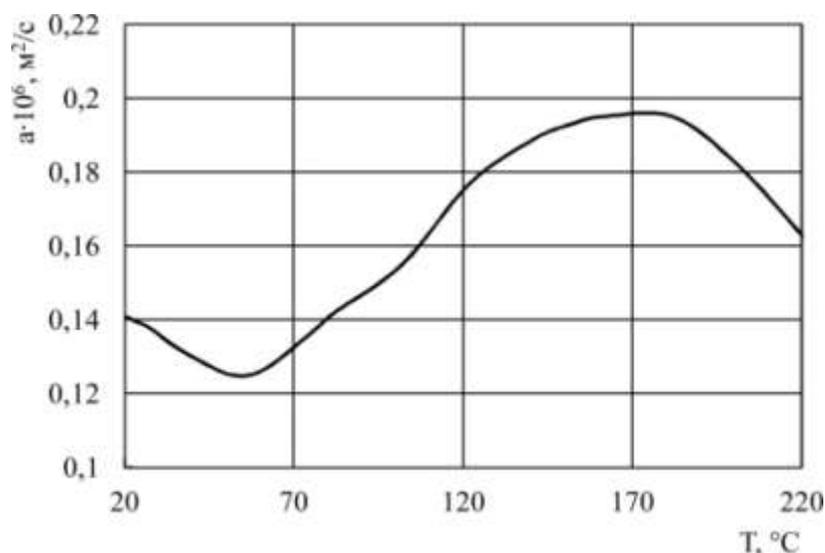


Рис. 4 – Температуропроводность препрега в зависимости от температуры

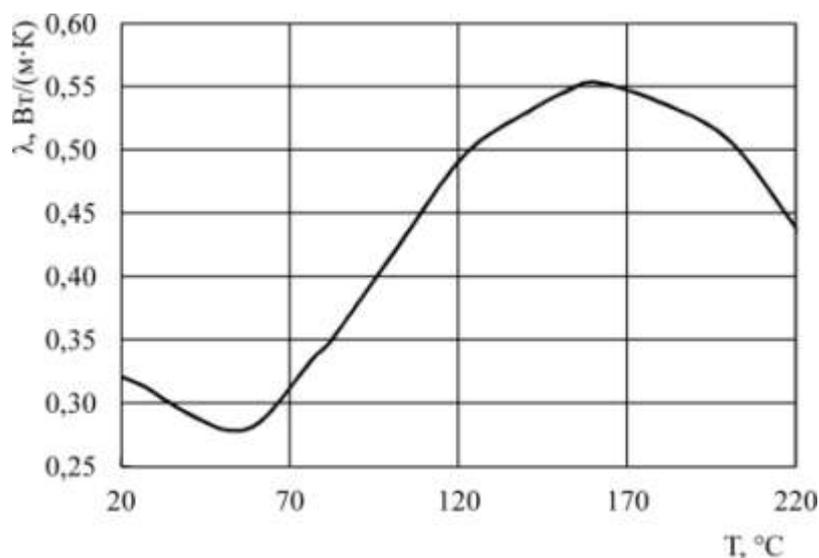


Рис. 5 – Теплопроводность препрега в зависимости от температуры

Экспериментальные данные для кинетического анализа были получены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1 фирмы «Mettler Toledo» при нагревании с постоянными скоростями 1,25; 2,5; 5 и 10 град/мин.

Для моделирования процесса отверждения препрега на связующем ВСК 14-2м и ткани Т-10 требуется определить кинетические параметры реакции отверждения связующего в препреге. Массу образца выбирали таким образом, чтобы её величина не влияла на температуру образца в интервале максимальной скорости экзотермической реакции. Для расчёта кинетических констант реакции были использованы программный продукт Kinetics ver. 3.1 фирмы «Netzsch». Предварительные значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя $\log(A)$ были рассчитаны с использованием безмодельного метода Озавы-Флинна-Уолла. Уточняющие расчеты по определению типа реакции отверждения, ее кинетических параметров основывались на методе многовариантной нелинейной регрессии. По результатам расчетов реакция отверждения эпоксидного олигомера и аминного отвердителя проходит в три стадии. Модели элементарных стадий взаимодействия наилучшим образом описываются уравнением Проут-Томпкинса, реакцией n -го порядка с автоускорением. Производилась подстройка введенных начальных параметров с учетом взаимовлияния стадий реакции. Полученные оптимальные кинетические параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1

Оптимальные кинетические параметры трехстадийной реакции

Параметр	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
Энергия активации E_a , кДж/моль	113	223	93
Предэкспоненциальный множитель A	10,6	24,7	8,61
Порядок реакции n	4,3	1,14	1,4
Показатель степени a	0,45	1,22	$1,59 \cdot 10^{-5}$

Коэффициент корреляции расчетных кривых с экспериментальными значениями в обобщенном трехстадийном процессе составил 0,999, что свидетельствует о правильности выбора модели реакции.

Рассчитанные кинетические параметры реакции отверждения эпоксидного связующего в совокупности с термоаналитическими исследованиями становятся основой для моделирования процессов отверждения термореактивных связующих в произвольно заданных температурно-временных условиях [14]. Для того чтобы исследовать эффективность режима отверждения, необходимо задать температурную программу, согласно которой планируется проводить термообработку. Предполагаемая температурная программа представлена на рисунке 6 и в таблице 2.

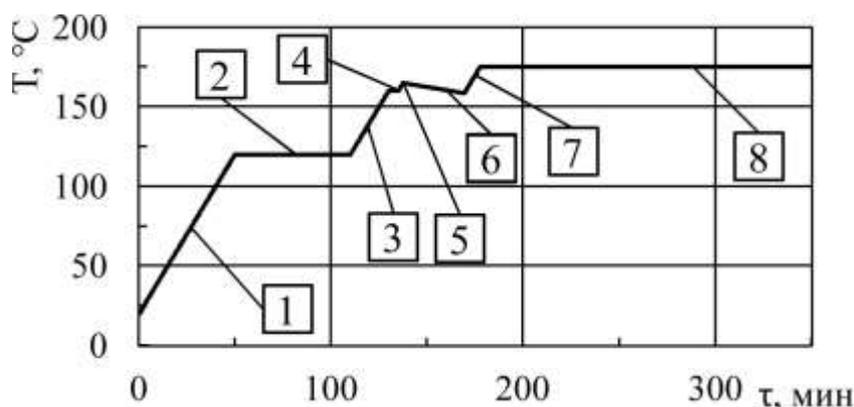


Рис. 6 – Температурная программа нагрева

Таблица 2

Температурная программа отверждения стеклопластика

№	Сегмент	Конечная температура, °C	Скорость нагрева, град/мин	Время, мин
0	Начальный	25		
1	Динамический	120	2	47,5
2	Изотермический	120	0	60
3	Динамический	160	2	20
4	Изотермический	160	0	5
5	Динамический	165	2	2,5
6	Динамический	158	-0,2	35
7	Динамический	175	2	8,5
8	Изотермический	175	0	180
9	Динамический	25	-1	150

Результаты моделирования

Мощность тепловыделений при отверждении препрега по заданному температурно-временному режиму определялась расчетным путем. Результаты моделирования мощности тепловыделений при отверждении связующего ВСК-14-2м по заданному температурно-временному режиму приведены на рисунке 7.

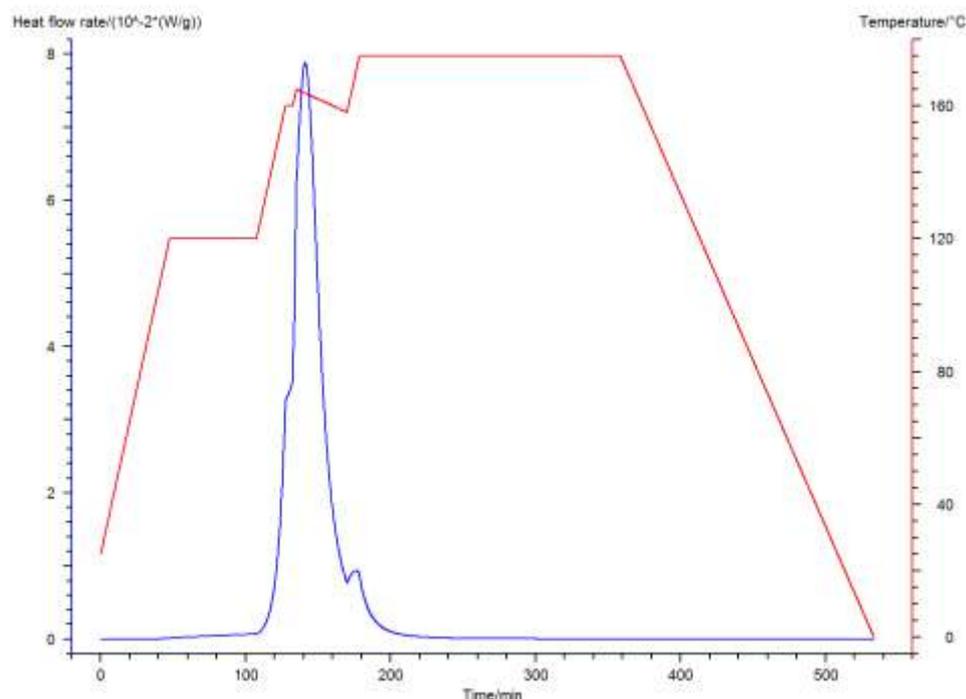


Рис. 7 – Мощность тепловыделений при отверждении связующего ВСК-14-2м по заданному температурно-временному режиму

Для определения мощности тепловыделений образца препрега подготавливался таким образом, чтобы содержание наполнителя и связующего было идентично средним значения по всему объему. По результатам термогравиметрического анализа было установлено значение массового содержания связующего в препреге на уровне 35%. Таким образом, для получения значения мощности тепловыделений в препреге от температуры, зависимость, полученная на рисунке 7, корректировалась с учетом доли содержания связующего в нем. По полученным результатам

исследований моделировались температурные поля при формировании пакета препрега в прессе (рисунки 8, 9).

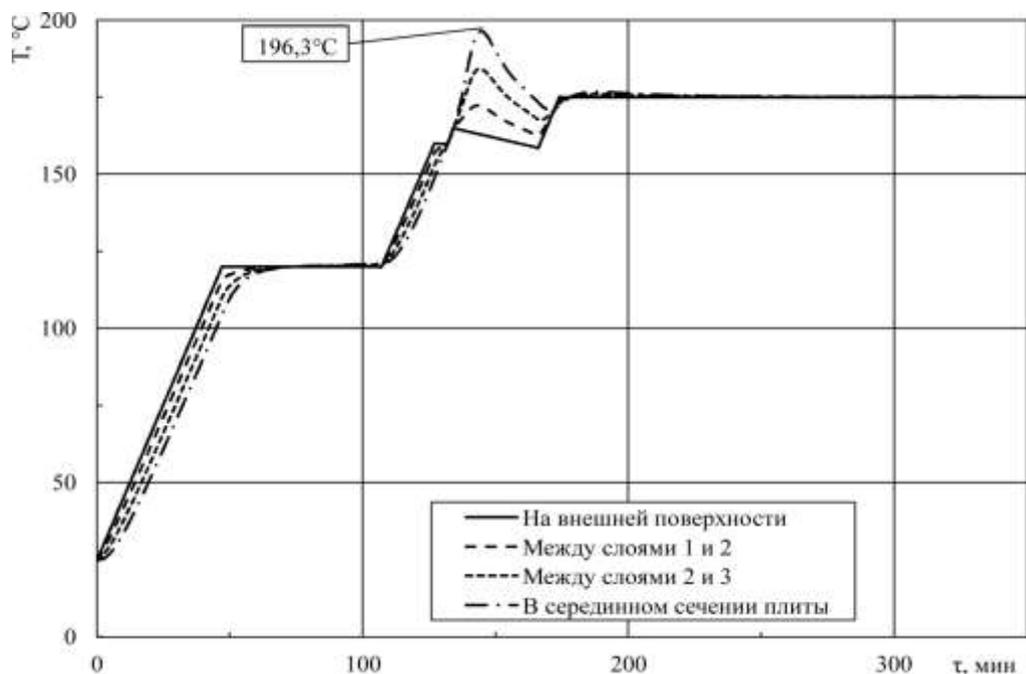


Рис. 8 – Изменение температур в плите при отверждении препрега при экспериментальном определении мощностей тепловыделения

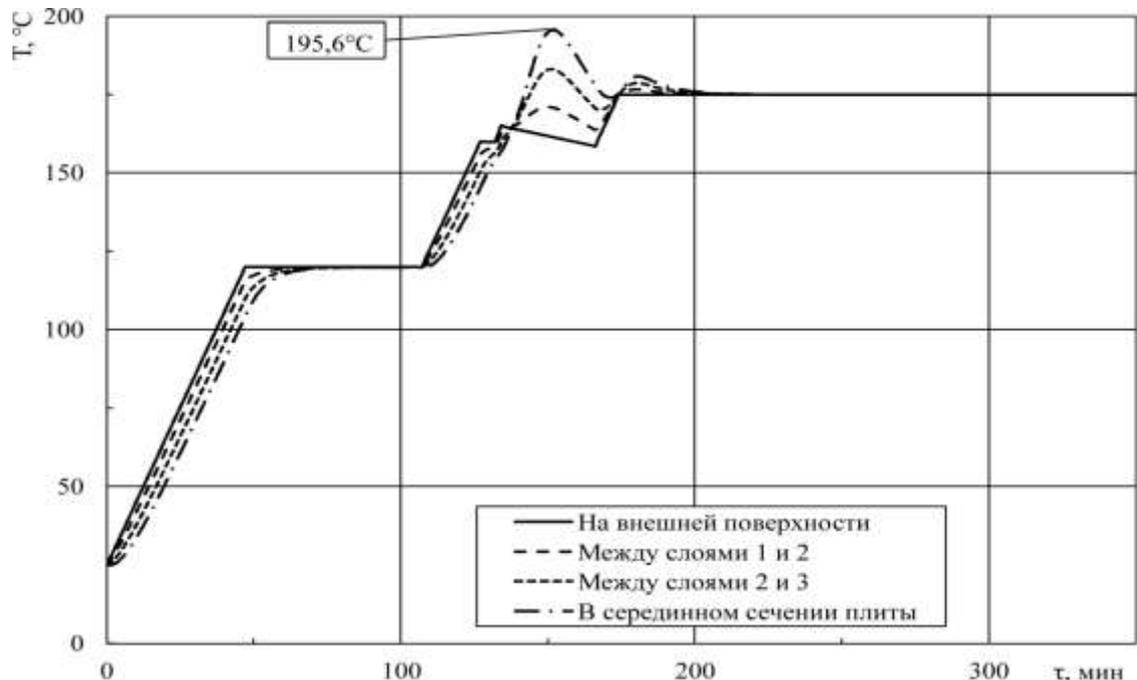


Рис. 9 – Изменение температур в плите при отверждении препрега при расчетном определении мощностей тепловыделения

Максимальное значение температуры в центре плиты достигается в момент достижения максимального тепловыделения экзотермической

реакции отверждения. По данным термопар при отверждении плиты было достигнуто максимальное значение температуры 195°C . При моделировании температурных полей максимальная температура составила $196,3^{\circ}\text{C}$ при экспериментальном определении мощностей тепловыделения и $195,6^{\circ}\text{C}$ при расчетном.

Теоретические и экспериментальные кривые распределения температур внутренних слоев коррелируют друг с другом с погрешностью менее 0,5%.

Были установлены разности температур наружного и срединного слоев плиты и градиенты температуры по толщине плиты. Стоит отметить, что в плите имеют место большие разности температур поверхностного и срединного слоев плиты (более 30°C) и градиенты температуры слоев (более 7 K/мм), приводящие к снижению механических характеристик.

После отверждения плит по выбранному температурно-временному режиму вырезались образцы размером $50\times 10\times 2$ мм по толщине из края пластины $200\times 200\times h$ мм, где h – толщина плиты для оценки динамического модуля упругости и температуры стеклования на приборе динамического механического анализа фирмы «Netzsch». Нумерация образцов пластин велась от верхней части до нижней части плиты стеклопластика в порядке возрастания. Образцы измерялись со скоростью нагрева 5 K/мин в среде аргона с частотой приложения нагрузки 1 Гц (таблица 3).

Отверждение по двухступенчатому режиму пакета препрега ВСК14-2м/Т-60 не позволяет получить однородных физико-механических показателей по всему сечению образца. При отверждении по трехступенчатому режиму, который позволяет снизить саморазогрев в плите стеклопластика, обеспечивает уменьшение разброса динамического модуля упругости остается на уровне $10\text{--}12,4\%$ при неизменной температуре стеклования по сечению плиты. Ширина области стеклования при этом для плит, отвержденных по двум последним режимам, различается на 8 и 2°C

соответственно. Это означает, что в материале достигается однородность молекулярно-массового распределения полимера.

Таблица 3

Зависимость температуры стеклования и динамического модуля упругости от режима формования пакета препрега и толщины изделия

1. Отверждение по двухступенчатому режиму с выдержкой при 120°C и 180°C многослойного пакета препрега на связующем ВСК14-2м и ткани Т-60 толщиной 20 мм			
№ слоя	Температура стеклования, °C Ширина области стеклования, °C	Динамический модуль упругости при изгибе при 50 °C, ГПа	Разброс между максимальным и минимальным значениями динамического модуля упругости, %
1 (верх)	<u>148</u> 72 (125-197)	14,7	262 %
2	<u>150</u> 74 (117-191)	13,1	
5 (середина)	<u>159</u> 69 (125-194)	12,2	
7 (низ)	<u>137</u> 171 (20-193)	5,6	
2. Отверждение по трехступенчатому режиму с выдержкой при 120°C, 160°C и 180°C многослойного пакета на связующем ВСК14-2м и ткани Т-10 толщиной 20 мм			
1 (верх)	<u>178</u> 62 (132-194)	21,9	12,4 %
3	<u>178</u> 65 (133-198)	22,8	
4 (середина)	<u>178</u> 62 (133-195)	24,6	
7 (низ)	<u>178</u> 57 (138-195)	25,0	
3. Отверждение по трехступенчатому режиму с выдержкой при 120°C, 150°C и 175°C многослойного пакета на связующем ВСК14-2м и ткани Т-10 толщиной 15 мм			
4 (середина)	<u>174</u> 66 (124-190)	25,7	10 %
5	<u>174</u> 63 (126-189)	28,4	
7	<u>174</u> 66 (124-190)	28,6	
8 (низ)	<u>174</u> 65 (125-190)	28,0	

Выводы

Была предложена физическая модель, учитывающая протекающие в ходе отверждения препрега процессы.

Разработана математическая модель для описания выбранной физической модели, описывающая температурные поля в плите при ее отверждении.

Было проведено экспериментальное исследование теплофизических характеристик препрега и пластика.

Было проведено моделирование кинетики отверждения препрега.

В результате расчета получены температурные поля по толщине плиты стеклопластика в ходе отверждения.

Показано, что при отверждении по оптимальному трехступенчатому режиму отверждения возможно осуществить формование толстостенной плиты толщиной 15 и 20 мм с минимальным разбросом физико-механических свойств по ее сечению.

Литература

1. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 2. С. 38–42.
2. Платонов А.А. Полимерные композиционные материалы на основе прошитого наполнителя с повышенной ударостойкостью // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 4. С. 43–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-43-47.
3. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т.14 № 4 (2) С. 686–693.

4. Griffiths B. A350 & A400M wing spars: A study in contrasts // Composites world [Электронный ресурс]. URL: <http://www.compositesworld.com/articles/a350-a400m-wing-spars-a-study-in-contrasts> (дата обращения: 16.05.2018).

5. Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов // Конверсия в машиностроении. 2004. №4 (65) С. 65–69.

6. Системы автоматизированного проектирования : учеб. пособие / сост. С.В. Доронин. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2014. 81 с.

7. Алексагин В.М., Большаков В.А., Соловьева Н.А., Раскутин А.Е. Влияние армирующих наполнителей на отверждение связующего для теплостойких полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2013. № 10. С. 49–54.

8. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей: учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 386с

9. Tomashevsky V.T., Yakovlev V.S. Coupled problems of mechanics and chemical physics in the technology for producing composite polymer materials // Materials physics and mechanics. 2009. Vol. 8. No. 1. P. 32–64.

10. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Зуев А.В., Черепахина А.А. Влияние типа наполнителя на оптимальные режимы отверждения толстостенных ПКМ // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №11. С. 27–36.

11. Официальный сайт фирмы Hexcel. URL: http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg-Data-Sheets/M21_global.pdf (дата обращения: 16.05.2018).

12. Павловский К.А., Ямщикова Г.А., Гуняева А.Г., Улькин М.Ю. Разработка связующего, не поддерживающего горение углепластика, для изготовления толстостенных изделий из ПКМ методом прессового

формования // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 4. Ст.08.
URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.05.2018). DOI:
10.18577/2307-6046-2016-0-4-8-8.

13. Баринов Д.Я., Майорова И.А., Мараховский П.С., Зуев А.В., Куцевич
К.Е., Лукина Н.Ф. Математическое моделирование температурных полей при
отверждении толстостенной плиты стеклопластика // Перспективные
материалы. 2015. № 4. С. 5–14.

14. Алексагин В.М., Антюфеева Н.В. Применение методов
термического анализа для исследования клеевых композиций // Клеи.
Герметики. Технологии. 2005. №12. С. 28–31.

УДК 678.067.5

Исследование механических свойств полимерных матриц на основе клеевых связующих

Мельников Д.А.¹; Петрова А.П.¹; Дементьева Л.А.¹

admin@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Рассмотрены способы изготовления образцов из полимерных матриц для определения механических свойств. Изложены основные подходы к разработке режимов заливки и отверждения полимерных блоков на основе клеевых связующих. Изготовлены образцы из отвержденных клеевых связующих (ВСК-14-2м, ВСК-14-2мР, ВСК-14-2мРм) и проведены испытания на определение следующих характеристик: прочность при растяжении и изгибе, удлинение, модуль упругости при растяжении и изгибе.

Ключевые слова:

терморезактивные связующие, клеевые связующие, механические свойства полимерных матриц, прочность, модуль упругости, относительное удлинение, клеевые препреги, ПКМ

Введение

В 60-х годах прошлого века в ВИАМ под руководством В.П. Батизата были выполнены теоретические и экспериментальные исследования прочностных и вязкоупругих свойств многокомпонентных полимерных композиций, разработаны основы нового научного направления по созданию высокопрочных и высокоэластичных пленочных клеев конструкционного назначения [1]. Для обеспечения необходимых технологических свойств пленочных эпоксидных клеев в их состав вводят полисульфон, который влияет на реологические свойства клеев, повышая их вязкость. Это позволило создать клеевые пленки, обеспечивающие «галтелеобразование» при изготовлении трехслойных сотовых конструкций, благодаря чему увеличивается площадь склеивания и прочность клеевых соединений. Создание клеевых связующих явилось логическим продолжением работ по разработке высокоэластичных высокопрочных пленочных эпоксидных клеев конструкционного назначения [2]. Клеевые связующие используются для получения препрегов, которые изначально стали применяться при изготовлении деталей и агрегатов из ПКМ сотовой конструкции, для склеивания сотового заполнителя с обшивками, а затем и слоисто-монолитных, что позволило совместить технологические операции изготовления обшивок и склеивания. Преимущества при использовании клеевых связующих, различающихся составом, реологическими, прочностными и деформационными характеристиками в сочетании с разнообразными стекло- и угленаполнителями позволило расширить ассортимент ПКМ, разработанных на основе клеевых препрегов, и создать линейку материалов, которые нашли широкое применение в изделиях авиационной техники. Клеевые препреги широко применяются для изготовления деталей и агрегатов из ПКМ в конструкции изделий авиакосмического комплекса: ПАО «Компания Сухой» (истребитель пятого поколения Т-50, самолет «Сухой-Суперджет-100»), АО «РСК «МиГ», АО

«ЭМЗ им. В.М. Мясищева», ПАО «Ил», ПАО «Туполев», ОА «Камов», ПАО «РКК «Энергия им. С.П. Королева» и других [3].

В настоящее время разработан широкий ассортимент эпоксидных клеевых связующих под общей маркой ВСК и проведены всесторонние исследования их адгезионных свойств, а также ПКМ на их основе, однако упруго-прочностные и деформационные характеристики полимерных матриц на основе клеевых связующих до недавнего времени не определялись. Это связано с технологическими сложностями при изготовлении качественных образцов из полимерных матриц на основе клеевых связующих. Клеевые связующие обладают еще более высокой вязкостью по сравнению с другими расплавленными связующими (рисунок 1), а как известно [4], чем ниже вязкость связующего и чем медленнее она нарастает во времени, тем проще получить более качественные образцы из полимерных матриц для механических испытаний.

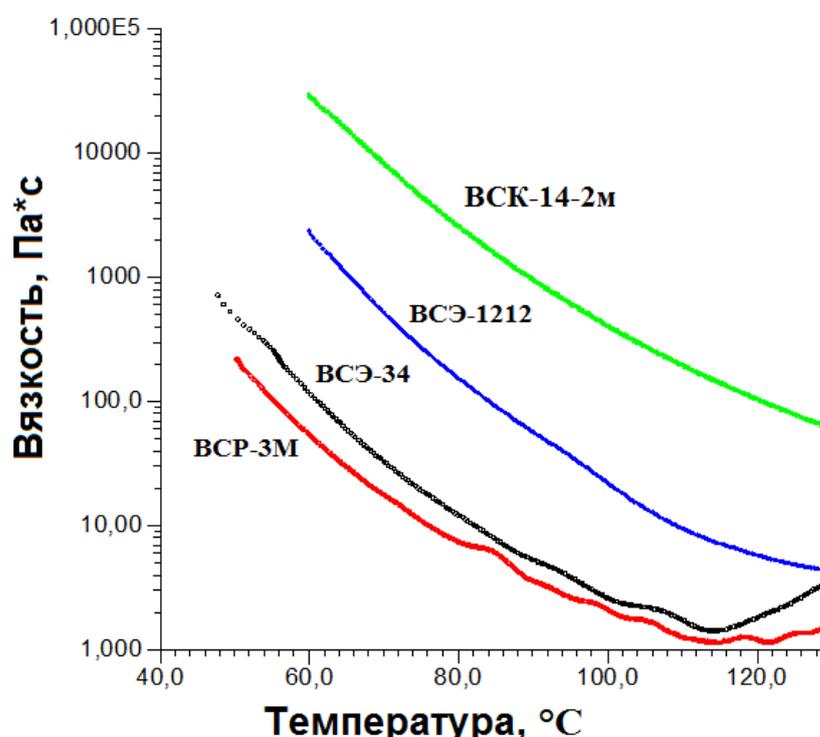


Рис.1 – Реокинетические кривые вязкости связующих при динамическом нагреве со скоростью 5°C/мин

Так, при изготовлении образцов для механических испытаний из низковязких связующих, обычно предназначенных для переработки методами RTM, VaRTM, пултрузией, ручным формованием и т.д., используют закрытые составные формы, в которых заливка осуществляется по методу сообщающихся сосудов. Таким образом, удается получить качественные образцы без использования дополнительных технологических приемов. Современные расплавные связующие, перерабатываемые по препреговой технологии, обладают достаточно высокой вязкостью расплава при температуре заливки (~2–8 Па·с) и ограниченным временем нарастания вязкости до потери текучести. Клеевые связующие при аналогично подобранных режимах будут иметь вязкость (~10–35 Па·с), что накладывает дополнительные требования к технологии изготовления образцов из клеевых связующих [5].

Полимерная матрица является важнейшим компонентом композиционного материала, определяющим его технологические, эксплуатационные и механические свойства. Насколько реализуются высокие механические свойства волокон, зависит от таких свойств матрицы, как прочность, жесткость, деформативность, вязкость разрушения, ударная вязкость. На современном уровне развития ПКМ на основе непрерывных волокон и полимерных матриц все большее внимание уделяется достоверному определению механических свойств полимерных матриц, а для большинства зарубежных расплавных связующих такие данные являются справочными (таблица 1).

Механические свойства полимерных матриц на основе зарубежных связующих

Марка связующего	HexPly [®]					Cycom [®]	TenCate [®]
	M21	M42	M92	F155	6376	950-1	BT250E-1
Прочность при растяжении, МПа	95	77	60	80	105	52	75
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,5	4,0	2,7	3,2	3,6	4,0	3,0
Удлинение при растяжении, %	5,0	1,6	2,5	5,2	3,1	1,5	2,5

Характеристики прочности, модуля упругости и удлинения полимерных матриц, могут быть использованы при теоретических расчетах и построении моделей для деталей из ПКМ, а так же позволят проводить достоверные сравнения механических свойств матриц между собой и расширить возможности при разработке новых связующих.

В связи с вышеизложенным, исследование свойств полимерных матриц на основе эпоксидных клеевых связующих является крайне актуальной задачей. Для ее решения необходимо подобрать метод и режимы получения качественных образцов, провести испытания и статистическую оценку результатов.

Целью настоящей работы является исследование механических свойств полимерных матриц на основе клеевых связующих.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидные клеевые связующие марок ВСК-14-2м, ВСК-14-2мР, ВСК-14-2мРм.

Реологические характеристики клеевых связующих определяли согласно

ISO 6721-10 с помощью реометра марки Phisica фирмы Anton Paar в режиме осцилляции при напряжении сдвига 2 Па с частотой 1,6 Гц в рабочем узле «плита–плита».

Испытания на растяжение проводили на образцах в форме лопаток в соответствии с ГОСТ 11262-80 с шириной рабочей зоны 10 мм.

Испытания на изгиб проводили на образцах прямоугольной формы в соответствии с ГОСТ 4648-2014 с шириной рабочей зоны 10 мм.

Результаты

Известно, что достоверность результатов механических испытаний материалов во многом зависит от качества образцов. В отличие от ПКМ, для образцов из полимерных матриц наличие даже малых дефектов критически сказывается на результатах испытаний. Наличие сколов, трещин, пузырьков воздуха в рабочей зоне образца приводит к снижению получаемых значений на 30–70% и увеличивает их разброс. Помимо отсутствия дефектов к образцам из полимерных матриц необходимо предъявлять высокие требования по форме и стабильности геометрических размеров. Качество образцов из полимерных матриц зависит от нескольких основных факторов:

- способ изготовления;
- температурно-временной режим заливки и отверждения;
- механическая обработка (если требуется).

К настоящему времени наработку образцов для механических испытаний материалов на основе связующих осуществляют в основном двумя способами: заливкой в открытые или закрытые ячейки форм, имеющих размеры и форму образца, а также с помощью механической обработки из

предварительно отвержденных заготовок. Рассмотрим несколько способов для получения образцов из полимерных связующих.

1. Изготовление образцов путем отверждения навески связующего в открытой форме, (рисунок 2).



Рис. 2 – Фотография открытой формы для изготовления образцов из полимерных связующих

Заливка навески связующего в открытые формы это наиболее простой способ изготовления образцов. Необходимо обработать поверхность формы антиадгезионным составом, взвесить необходимое количество связующего, откакумировать его, залить в форму и отвердить. Преимуществами данного метода являются простота изготовления и отсутствие воздушных включений в образцах, однако ему также присущи существенные недостатки. Образцам, изготовленным заливкой в открытые формы, в той или иной степени присущи дефекты рабочей зоны в виде разнотолщинности, непараллельности плоскостей и наличие вогнутого или выпуклого менисков, которые возникают из-за поверхностных эффектов и ориентации жидкости под действием силы тяжести. Минимизировать данные недостатки можно с помощью точного выставления оснастки на горизонтальной плоскости, точного объема навески связующего и последующей полировкой образца для удаления мениска, однако на практике реализовать вышперечисленные приемы весьма затруднительно.

2. Изготовление образцов путем отверждения навески связующего в закрытой форме, (рисунок 3).



Рис. 3 – Фотография закрытой формы для изготовления образцов из полимерных связующих

Процесс изготовления образцов из полимерных связующих в закрытых формах аналогичен процессу для открытых форм. Существуют простые закрытые формы и закрытые составные формы, в которых заливка осуществляется по методу сообщающихся сосудов. Для образцов, отлитых в закрытые формы, характерен заметно меньший разброс по геометрическим размерам, однако процесс заливки значительно затрудняется, в случае, если вязкость заливаемой композиции выше 1 Па·с, что ведет к образованию воздушных включений. Также для закрытых форм могут быть характерны дополнительные дефекты в местах смыкания формы. Данный метод может быть применен для изготовления образцов из низковязких связующих.

3. Изготовление образцов путем отверждения навески в блоковой форме, с последующей механической обработкой, заключающейся в разрезании полимерного блока – заготовки на образцы требуемой толщины, (рисунок 4).

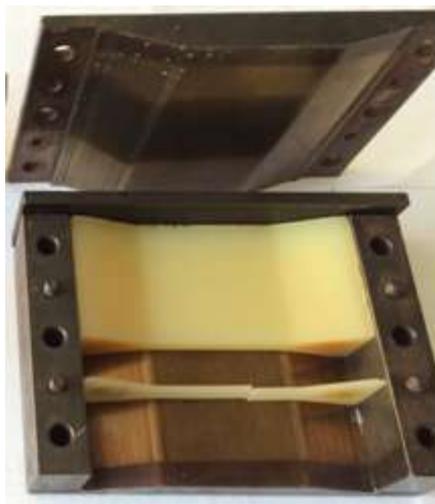


Рис. 4 – Фотография блок-формы для изготовления образцов из полимерных связующих

Сочетать преимущества первых двух способов и исключить ряд их недостатков позволяет третий, двухстадийный способ изготовления образцов, где на первом этапе связующее заливают и отверждают в специальной блок-форме. После отверждения форму разбирают, извлекают отвержденный полимерный блок и нарезают его на образцы требуемой толщины. Как было показано в работе [4] данный способ является эффективным при изготовлении образцов из матриц на основе расплавных связующих. Данный способ был выбран для изготовления образцов из полимерных матриц на основе клеевых связующих.

Помимо выбора способа изготовления образцов, определяющим фактором так же является подбор температурно-временного режима заливки и отверждения связующего. Разработка такого режима имеет нечто общее с разработкой режимов формования ПКМ (для технологии прямого прессования рассмотрено в работе [7]) и требует не меньшей подготовки. Рассмотрим весь процесс подбора режима на примере клеевого связующего ВСК-14-2МР.

Процесс заливки и отверждения навески связующего в блок-форме можно разделить на следующие основные стадии: подготовка формы для

заливки; разогрев и вакуумирование связующего; заливка связующего в блок-форму с последующим вакуумированием; отверждение связующего в блок-форме по ступенчатому режиму; охлаждение и разборка формы; термический отжиг получившегося полимерного блока.

Основным из временных параметров, который влияет на качество получаемого полимерного блока, является время, затрачиваемое на стадии от разогрева связующего до начала его отверждения. На протяжении данного времени связующее должно обладать наиболее низкой вязкостью. Данный временной параметр будет зависеть от применяемого оборудования (скорость нагрева, скорость набора и сброса вакуума и т.д.) и от реокинетических свойств связующего. Для клеевого связующего ВСК-14-2мР и условий, в которых проводилось изготовление полимерного блока, было принято время, равное 1 ч. Далее необходимо определить температуру, при которой вязкость связующего ВСК-14-2мР будет минимальной на протяжении 1 ч. Необходимо иметь ввиду, что при нагреве такого типа связующих в них параллельно протекают два процесса. Первый – снижает вязкость связующего за счет теплового движения макромолекул, но в то же время активирует второй процесс – отверждения, который вязкость повышает. Подбор данной температуры необходимо начать с определения вязкости связующего при постоянной скорости нагрева. Вязкость определялась на реометре Брукфильда, скорость нагрева составляла 2°С/мин. В случае необходимости скорость нагрева можно варьировать, исходя из реакционной способности исследуемой композиции или каких-либо других особенностей. По кривой на рисунке 5 видно, что вязкость связующего снижается до значений, приемлемых для заливки, в диапазоне температур от 120 до 140°С.

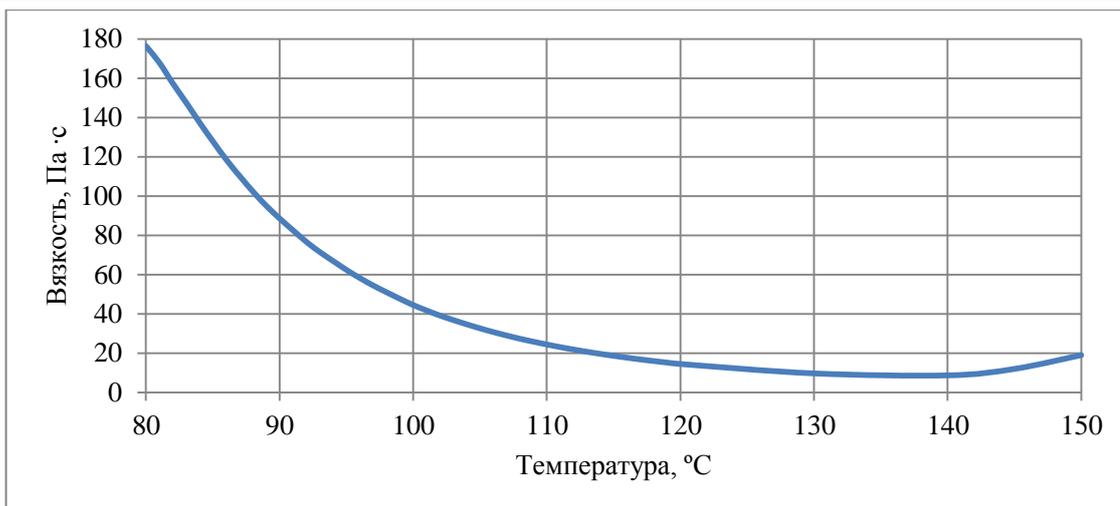


Рис. 5 – Реокинетическая кривая связующего марки ВСК-14-2МР при динамическом нагреве со скоростью 2°С/мин

Далее необходимо убедиться, что вязкость связующего не нарастет до критических значений за определенное нами ранее время (1 ч.). Для наглядного примера определим вязкость связующего для 120, 130 и 140°С, кривые приведены на рисунке 6.

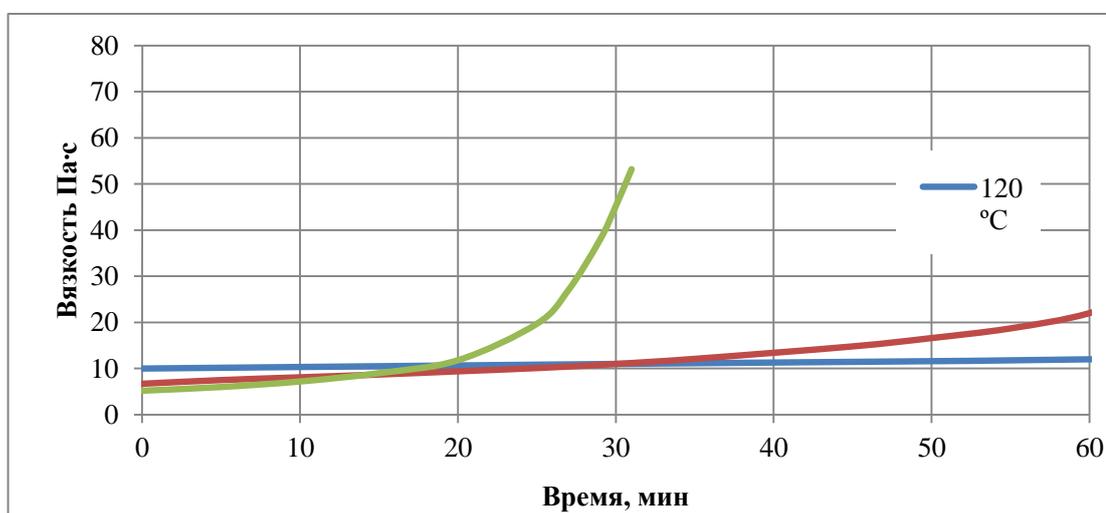


Рис. 6 – Реокинетическая кривая связующего марки ВСК-14-2МР от времени при изотермической выдержке при 120°С, 130°С, 140°С

Из рисунка 6 видно, что наиболее оптимальной температурой для заливки связующего ВСК-14-2МР является 120°С, значения вязкости при данной температуре находятся в приемлемых пределах в течение 1 ч.

Повышение температуры до 130–140°C приведет к затруднениям при удалении воздушных включений из расплава связующего из-за повышения вязкости в процессе вакуумирования, что может привести к дополнительным дефектам.

Далее необходимо подобрать температурно-временной режим отверждения с учетом теплофизических свойств отверждаемой терморезистивной системы. Отверждение таких эпоксидных систем, как клеевые связующие, сопровождается выделением существенного количества теплоты, что при теплофизических свойствах связующего, близкого к теплоизоляторам, может приводить к возникновению избыточной тепловой энергии внутри системы и саморазогреву образца, что в некоторых случаях может приводить к разложению (рисунок 7, а). Поэтому при подборе режима отверждения необходимо учитывать масштабный фактор (толщину стенки отверждаемой навески), теплофизические свойства применяемой формы для заливки и нагревательной системы и подобрать режим отверждения таким образом, чтобы разница температур в середине отливки и с краю была минимальна (рисунок 7, б).

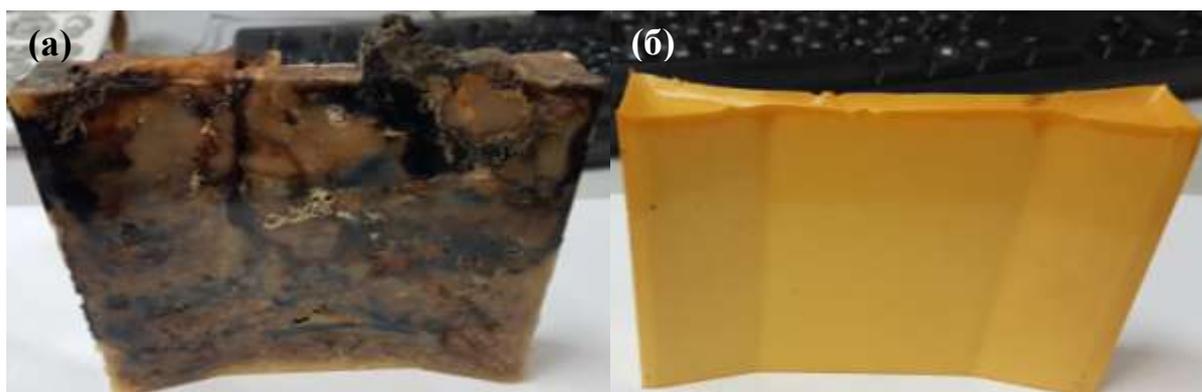


Рис. 7 – Фотография отливок из клеевого связующего [8]

Режим отверждения отливки из клеевого связующего можно подобрать эмпирически, однако данный подход ведет к не эффективному расходу

времени и материальных средств, а цена ошибки достаточно высока, так как термическое разложение приводит к интенсивному выделению вредных веществ и может привести к порче оборудования или даже к пожару. Для решения данной задачи были применены термоаналитические методы исследования. Были построены и верифицированы кинетические модели отверждения связующего для тонкого слоя, а затем, с применением метода конечных разностей, решена одномерная тепловая и химическая задача в приближении бесконечного слоя, в результате чего был получен режим отверждения (рисунок 8).

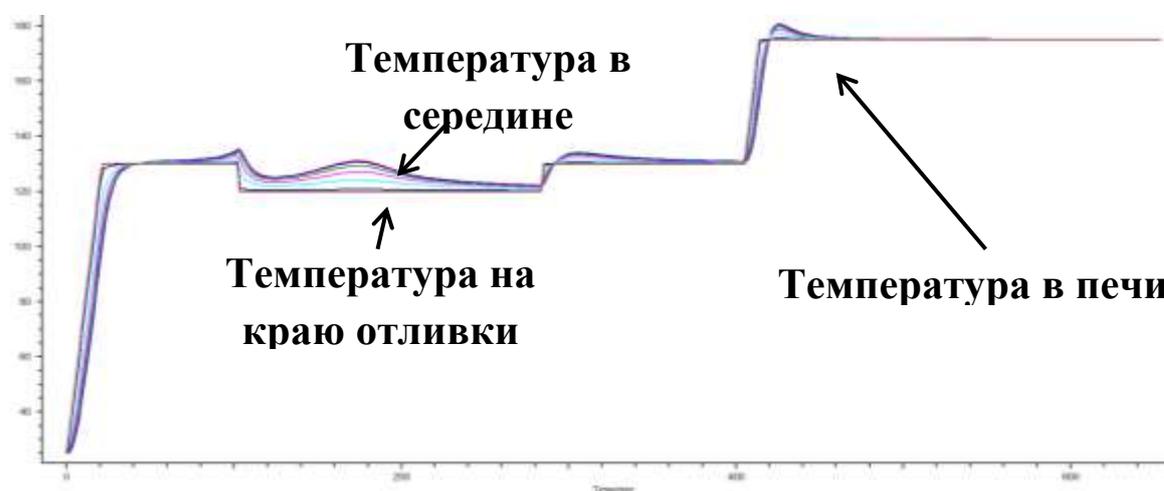


Рис. 8 – Изменение расчётной температуры внутри отливки при отверждении по режиму [8]

Более подробно процесс подбора режима отверждения отливок на основе таких систем описан в работе [8].

После подбора способа, температурно-временных режимов заливки и отверждения были изготовлены полимерные блоки из связующих ВСК-14-2м, ВСК-14-2мР, ВСК-14-2мРм, которые после отжига подвергались разрезке на отрезном станке с диском с алмазной режущей кромкой на образцы толщиной от 1,9 до 2,1 мм с предельным отклонением по толщине $\pm 0,01$ мм. Изготовленные образцы были испытаны на растяжение и изгиб по ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 4648-2014 соответственно. Аппаратурой для испытаний образцов являлась универсальная испытательная машина

Zwick/Roell Z100, предназначенная для определения параметров прочности материалов и изделий при статическом сжатии, растяжении и изгибе путём прямого измерения силы. Разрывная машина оснащена современной крио – термокамерой и экстензометрами для определения деформации.

Результаты испытаний образцов из матриц на основе клеевых связующих приведены в таблице 2.

Таблица 2

Механические характеристики отвержденных клеевых связующих.

Марка связующего		ВСК-14-2м	ВСК-14-2мР	ВСК-14-2мРм	
Температура, °С		20	20	20	120
Прочность при растяжении, МПа	x	92	86	87	59
	$i_{\min} - i_{\max}$	88–98	80–92	81-93	57-59
	CV	4,6	5,5	5,8	1,4
Относительное удлинение при растяжении, %	x	3,3	3,4	3,6	5,1
	$i_{\min} - i_{\max}$	3,1–3,6	3,1–3,8	3,4-4,1	4,9-5,3
	CV	6,7	8,0	9,4	2,9
Модуль упругости при растяжении, ГПа	x	3,7	3,6	3,5	2,2
	$i_{\min} - i_{\max}$	3,6–3,8	3,5–3,8	3,5-3,6	2,0-2,4
	CV	3,3	3,4	1,55	4,4
Прочность при изгибе, МПа	x	165	-	152	-
	$i_{\min} - i_{\max}$	158–173	-	145-156	-
	CV	3,1	-	2,9	-
Модуль упругости при изгибе, ГПа	x	3,8	-	3,6	-
	$i_{\min} - i_{\max}$	3,7–3,8	-	3,5-3,6	-
	CV	1,4	-	1,5	-
Пр и м е ч а н и е: x – среднее арифметическое значение; $i_{\min} - i_{\max}$ – минимальное и максимальное значения; CV – коэффициент вариации в %.					

Обсуждения и заключения

Выбранный способ изготовления путем отверждения навески в блоке-форме с последующей механической обработкой и подобранные температурно-временные режимы заливки и отверждения, позволили определить механические свойства клеевых связующих: ВСК-14-2м, ВСК-14-2мР, ВСК-14-2мРм.

Разработанные подходы к изготовлению образцов из высоковязких клеевых связующих позволят расширить возможности при разработке новых композиций или модификации уже имеющихся для создания полимерных матриц, обеспечивающих высокую реализацию механических свойств армирующего волокна.

Литература

1. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.

2. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие, под общ.ред. Е. Н. Каблова. - М.: ВИАМ, 2017. – 472 с.

3. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Свойства и назначение композиционных материалов на основе клеевых препрегов// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.05.2018).

4. Мельников Д.А., Громова А.А., Раскутин А.Е., Курносков А.О. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1. Ст. 08. URL: <http://www.viamworks.ru> (дата обращения: 13.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-8-8.

5. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Мельников Д.А., Беседнов К.Л., Павлюк Б.Ф. Исследование свойств отвержденных клеевых связующих// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10. Ст. 06. URL: <http://www.viamworks.ru> (дата обращения: 13.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-6-6.

6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»// Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

7. Мельников Д. А., Хасков М. А., Гусева М. А., Антюфеева Н. В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №2. Ст. 09. URL: <http://www.viamworks.ru> (дата обращения: 13.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.

8. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №10. С. 24–32.

УДК 621.792

История развития и достижения в области создания клеящих материалов

Петрова А.П.¹, д.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В работе показана история развития научного направления по созданию клеящих материалов: клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов. Приведены свойства и номенклатура фенолоформальдегидных, эпоксидных, фенольно-каучуковых, полиуретановых, кремнийорганических, неорганических и резиновых клеев, а также материалов с липким слоем. Рассмотрены свойства клеевых связующих и клеевых препрегов. Представлены сведения по применению анодирования, как способа подготовки поверхности алюминиевых сплавов под склеивание.

Ключевые слова:

клей, пленочный клей, клеевое связующее, клеевой препрег, клеевое соединение, клееные конструкции, сотовые конструкции, слоистые клееные конструкции

Разработки в области клеящих материалов в настоящее время проводятся в рамках стратегического направления 15: «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия».

В предвоенные годы клеи, применявшиеся в авиастроении, предназначались для склеивания древесных и текстильных материалов и не составляли самостоятельного объекта исследования. В институте не было лаборатории клеев и не было необходимости в их разработке. Клеи разрабатывались и выпускались химической промышленностью, в основном это были клеи природного происхождения.

В ВИАМ основные работы проводились в направлении отработки технологии склеивания древесины и исследования клеев как простейшего средства защиты деревянной конструкции самолета от воздействия атмосферы.

Первый разработанный в ВИАМ синтетический клей ВИАМ-БЗ на фенолоформальдегидной основе положил начало применению в авиационной промышленности синтетических клеев. Наиболее ответственным применением клея являлось использование при изготовлении дельта-древесины, которая в то время была основным конструкционным авиационным материалом. Несколько позже был разработан фенолформальдегидный клей ВИАМ Ф-9, благодаря применению которого была создана прозрачная броня для остекления самолетов.

В военные годы потребность в клеях возросла в связи со значительным увеличением числа типов самолетов из древесины и тканей и многократным возрастанием объема их выпуска. Практически вся истребительная авиация, конструкции Поликарпова, Яковлева, Лавочкина, Микояна на 85% была изготовлена с применением клеев и технологии склеивания. Появились клеи для склеивания различных материалов с металлом, для остекления и другого назначения. Формальдегидные клеи были влагостойкими, а также грибостойкими, поэтому они применялись как защитные покрытия деревянных конструкций, и в частности поплавков и лодок гидросамолетов.

За период с 1930 по 1950 гг. было произведено 188750 самолетов типа Р-5, И-15, И-16, ЯК-3, ЯК-7Б, МиГ-1, ЛаГГ-1 и др., из которых 85% всех самолетов были клееными.

В связи с важностью и большим объемом работ по созданию клеев и технологии склеивания в 1959 г. в ВИАМ была создана специализированная лаборатория № 24 «Клеи и технологии склеивания». Первым начальником лаборатории был назначен Кардашов Давид Алексеевич. Он возглавлял лабораторию до 1976 г. Учитывая научный вклад ВИАМ в создание новых образцов авиационной техники и клеев, Правительство СССР назначило Д.А. Кардашова Главным химиком по клеям и ввело его в состав Ученого совета по полимерам Комитета по координации научно-исследовательских работ при Совете Министров СССР.

Переход к современным конструкциям реактивных многотоннажных воздушных лайнеров потребовал создания конструкционных клеев для склеивания агрегатов из алюминиевых сплавов. Такие клеи создавали на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных каучуками. В нашей стране это направление создания клеев впервые получило развитие в ВИАМ. Отличительной особенностью этого класса клеев является высокая эластичность в сочетании с высокой прочностью.

Высокопрочные фенольно-каучуковые клеи помогли решить важнейшую народно-хозяйственную задачу – создать отечественные силовые клееные авиационные конструкции, в том числе сотовые, с высоким ресурсом и надежностью. ОКБ отрасли разработали принципиально новые клееные конструкции узлов и агрегатов, обладающие высокой эффективностью по сравнению с конструкциями, изготовленными традиционными способами сборки (клепкой, сваркой, пайкой и т.д.). До настоящего времени фенольно-каучуковый клей ВК-32-200 используется для изготовления сотовых конструкций самолетов ОАО «РСК МИГ». Эти материалы внедрены в конструкцию вертолетной техники ОАО «МВЗ им.

Миля», ОАО «Камов» и используется в сильно нагруженных агрегатах, которыми являются лопасти несущих и рулевых винтов вертолетов. Для наиболее ответственного соединения обшивок хвостовых отсеков с лонжероном применяются клеи ВК-3, ВК-32-200, ВК-25, ВК-50 с прочностью при сдвиге 20–30 МПа и эластичностью отвержденного клеевого слоя 150–200%, которые воспринимают весь спектр знакопеременных нагрузок при эксплуатации лопасти. Наиболее совершенным по свойствам из этого класса клеев является пленочный клей ВК-50, который отверждается без выделения побочных продуктов и не требует применения высоких давлений. Применение фенольно-каучуковых клеев в конструкциях вертолетов и самолетов позволило снизить трудоемкость изготовления агрегатов в 4–6 раз, увеличить ресурс в 10 раз, повысить весовую эффективность в 2–3 раза.

Сотрудниками лаборатории впервые выполнены теоретические и экспериментальные исследования прочностных и вязкоупругих свойств многокомпонентных полимерных эпоксидных композиций, на основании которых созданы научные принципы разработки высокопрочных и высокоэластичных пленочных клеев конструкционного назначения с различными прочностными, деформационными и технологическими свойствами, которые находятся на уровне лучших мировых аналогов. В результате впервые в отечественной промышленности были созданы конструкционные эпоксидные пленочные клеи с прочностью при сдвиге от 25 до 40 МПа, при равномерном отрыве от 30 до 100 МПа, работоспособные при температурах от –196 до 200°С и клеевые препреги на основе клеевых матриц, которые обеспечили создание композиционных материалов клеевых с качественно новыми свойствами. Разработана экологически чистая технология получения пленочных клеев, организовано их промышленное производство на базе ОАО «ОНПП «Технология». Разработаны и внедрены в серийное производство прогрессивные энергосберегающие экологически

чистые технологические процессы изготовления новых типов конструкций с использованием пленочных клеев и клеевых препрегов.

Разработанные в ВИАМ высокопрочные эпоксидные клеи с регулируемыми свойствами полимерной матрицы позволили создать на их основе принципиально новые композиционные материалы – долгоживущие клеевые препреги марок КМКС (на стеклянных наполнителях) и КМКУ (на углеродных наполнителях). Отличительной особенностью этих материалов является то, что они позволяют реализовать высокоэффективную технологию сборки клееных высоконагруженных сотовых (слоистых) и интегральных конструкций из неметаллических материалов одинарной и сложной кривизны, когда формование обшивок и приклеивание их к сотовому наполнителю происходит за один технологический цикл. Разработан ассортимент композиционных материалов клеевых (КМК) на основе наполнителей различной структуры из стеклянных и углеродных волокон с рабочей температурой от -130 до $+175^{\circ}\text{C}$ в зависимости от теплостойкости клеевой матрицы. Эти материалы обладают высокой прочностью и стойкостью к усталостным нагрузкам, обеспечивают снижение веса, повышение трещиностойкости, усталостной и длительной прочности, герметичности монолитных и сотовых конструкций.

За комплекс работ по созданию высокопрочных клеев и клеевых препрегов на их основе коллективу разработчиков Р.Е. Шалину, В.Т. Минакову, В.П. Батизату (посмертно), Л.И. Аниховской, З.Н. Колобовой и Л.А. Дементьевой в 2001 г. была присуждена Государственная премия Российской Федерации.

Разработками последних лет является создание высокопрочных пленочных клеев ВК-36РМ, который при сохранении всех физико-механических характеристик эпоксидных пленочных клеев, имеет пониженную температуру отверждения $(155\pm 5)^{\circ}\text{C}$ вместо $(175\pm 5)^{\circ}\text{C}$, и

ВК-36Т (теплостойкость 180°C вместо 150°C для остальных клеев этого типа).

Использование высокопрочных пленочных клеев для склеивания сотовых конструкций потребовало также создания вспенивающихся клеев. Разработаны вспенивающиеся клеи ВКВ-9, ВКВ-1, ВКВ-2, ВКВ-3, ВКВ-3Т, ВКВ-27, которые используют при изготовлении сотовых конструкций в сочетании с высокопрочными пленочными клеями. Они предназначены для соединения блоков сотового заполнителя между собой и с элементами каркаса.

Работы последних лет включают такое направление, как модификация связующих, использованных для создания ПКМ, с целью получения на их основе клеев, близких к составу связующего, для склеивания ПКМ на основе таких связующих.

На основе клеевого связующего марки ВСК-1212 разработан эпоксидный пленочный клей ВК-98 с рабочей температурой 120°C, предназначенный для изготовления деталей конструкционного назначения, в том числе сотовых из ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212, применяемых в конструкциях механизации крыла и мотогондолы изд. МС-21.

С применением клеевых препрегов разработаны слоистые алюмополимерные материалы класса СИАЛ, важнейшим преимуществом которых перед алюминиевыми сплавами является высокая трещиностойкость, чрезвычайно высокое сопротивление росту трещины усталости, определяющее надежность и ресурс работы самолетных конструкций. Слоистые материалы также имеют пониженную плотность.

На основе эпоксидных олигомеров разработан ряд клеев холодного отверждения конструкционного назначения, предназначенных для склеивания металлов и различных неметаллических материалов в клеевых и

комбинированных (клееклепаных, клеесварных, клеерезьбовых) соединениях в различных отраслях промышленности и в народном хозяйстве.

Первым эпоксидным клеем холодного отверждения, разработанным ВИАМ, был клей ВК-9 (1983 г.), который благодаря своим уникальным свойствам (высокие прочностные характеристики, отсутствие в составе растворителя, высокая скорость отверждения и т.д.) быстро нашел самое широкое применение в различных отраслях промышленности и сегодня является одним из самых востребованных клеев.

Позже были разработаны клеи ВК-27, ВК-27М, отличающиеся от клея ВК-9 более высокими эластическими характеристиками, благодаря модификации эпоксидного олигомера низкомолекулярным каучуком.

Разработан термостойкий клей холодного отверждения ВК-58 на основе эпоксидно-кремнийорганической композиции, рекомендованный для склеивания металлических и неметаллических материалов, работоспособный при температуре 500°C (кратковременно) и при 200°C в течение 20 ч, с обеспечением при температуре до 200°C газонепроницаемости клеевого шва.

Эпоксидный клей холодного отверждения ВК-93 обеспечивает прочность клеевых соединений при сдвиге не менее 7МПа уже после 5 часов отверждения и 23 МПа после 24 часов при комнатной температуре при жизнеспособности не менее 40 мин., что делает его перспективным для ремонта агрегатов из алюминиевых сплавов и ПКМ (в том числе сотовой конструкции).

В 90-х годах прошлого века получило развитие научное направление по созданию клеев со специальными свойствами для авиационного приборостроения. Разработаны электропроводящие клеи для крепления радиоэлементов, не содержащие драгметаллов (удельное объемное электрическое сопротивление 10^{-4} - 10^{-6} Ом·м); теплопроводные клеи, клеи с высокими электроизоляционными свойствами; вакуум-плотные клеи, обеспечивающие герметичность при вакууме 10^{-8} мм рт.ст. (1,33 мкПа).

Взамен ранее созданного электропроводящего клея ВКП-6 разработан токопроводящий клей ВКП-11, не содержащий в своем составе остродефицитного импортного сырья и драгметаллов.

Работы по созданию токопроводящих клеев в настоящее время активно развиваются, при этом в качестве токопроводящего наполнителя используются как порошок серебра, так и карбонильный никель. В настоящее время разработан и проходит паспортизацию одноупаковочный клей ВК-100, содержащий в своем составе серебряный порошок, обеспечивающий прочность при сдвиге при 20°C не менее 21 МПа, ρ_v при 20°C не более $1 \cdot 10^{-6}$ Ом·м; температура отверждения 175°C.

С 50-х годов прошлого века в институте развивается научное направление по созданию термостойких клеев для рабочих температур от 300 до 1200°C. Первые термостойкие клеи, разработанные на основе элементоорганических соединений (ВС-10Т, ВКТ-2, ВКТ-3, ВК-2, ВК-15, ВК-15М, ВК-22), характеризуются длительной термостойкостью при температурах 300-350°C и выдерживают кратковременный нагрев до 1000–1200°C. Применение этих термостойких клеев позволило решить ряд конкретных задач при создании новых объектов авиационной и космической техники. Они внедрены в химической промышленности.

Одним из направлений по разработке термостойких клеев являлось создание клеев на основе фенольно-кремнийорганических систем, кремнийорганическим компонентом которых является 4(метилфенилсилоксангидрокси)-титан. Этот принцип использован при создании клея ВК-18, отличающегося от других клеев на основе элементоорганических соединений повышенными прочностными характеристиками.

Созданы карборансодержащие термостойкие клеи, в частности фенольно-кремнийорганические ВК-18М и ВК-49, полиуретановые ВК-20М, ВК-20МП, ВК-68, ВК-68М, поликарборансилоксановые ВК-48, ВК-

48М, ВК-54 и ВК-54М, фенольно-каучуковые ВК-26 и ВК-26П, полиэфиркарборановый ВК-64 и поликарборансилоксановый модифицированный каучуком ВК-38. Некоторые из этих клеев обладают уникальными свойствами. Клеевые соединения, выполненные клеями ВК-18М и ВК-49, способны длительно работать при температурах до 500°С и имеют при этой температуре $\tau_b=8-10$ МПа; клей ВК-20 выдерживает одновременное воздействие температуры 400°С и агрессивных сред; клей ВК-48М сочетает оптическую прозрачность с термостойкостью 450°С.

Однокомпонентные низковязкие клеи ВК-26, ВК-26М и ВК-38 могут использоваться без наполнителя и способны работать при температурах 250, 300 и 400°С соответственно. Клеевые соединения, выполненные данными клеями, выдерживают механическую обработку. Все вышеуказанные преимущества обусловили применение этих клеев для изготовления магнитопроводов особо точных приборов.

Лаборатория внесла большой вклад в создание серии термостойких клеев и отработку технологии склеивания теплозащиты изделия «Буран». Достаточно сказать, что самая широкая гамма неметаллических материалов в «Буране», вся плиточная и другая теплозащита крепились с применением клея-герметика Эластосил 137-175М, который обеспечил его эффективный полёт.

Важным направлением также являются работы по разработке клеев для крепления датчиков различного назначения.

Разработаны высокотермостойкие клеи, обеспечивающие работоспособность (длительно) тензорезисторов до температуры 500°С и термодатчиков до 1000°С. Разработаны клеи-цементы, предназначенные для использования в высокотемпературной тензо- и термометрии. Клеи позволяют обеспечить исследование теплового и напряженного состояний при стендовых и летных испытаниях изделий авиационной, оборонной и ракетно-космической техники.

В настоящее время в конструкции приоритетных изделий авиационной техники требуется применение термостойких клеев, в том числе для склеивания обшивок на основе бисмалеинимидного связующего со стеклянными сотами в процессе изготовления сотовых конструкций. Для этих целей разработан пленочный эпоксицианэфирный клей ВК-97, работоспособный длительно при температуре 200°С и обеспечивающий прочность клеевых соединений при сдвиге при склеивании металлических материалов на уровне (19,0-21) МПа при температурах испытания 20 и 200°С, которая сохраняется после воздействия агрессивных и микологической сред на уровне исходной прочности и повышается после воздействия температуры 200°С в течение 500 и 1000 ч.

Работы по созданию клеев для склеивания неметаллических материалов начались в 50-х годах прошлого века и включили в себя направления по разработке клеев для склеивания резин между собой и приклеиванию их к металлам, а также по разработке клеев для интерьера. Первыми резиновыми клеями, разработанными в ВИАМ, стали термопрен, 4, 4508, остальные резиновые клеи, рекомендованные для применения в авиационной технике, разрабатывались в НИИРП. Разработаны клеи ПУ-2, ВК-11 и ВК-45, которые рекомендованы для приклеивания декоративно-облицовочных материалов к агрегатам и аппаратам бытового оборудования самолетов, вертолетов, а также к приборам.

С применением резиновых клеев во время Великой Отечественной войны была решена проблема изготовления мягких топливных баков. В предвоенные годы для бензобаков применялись алюминиевые сплавы, но при попадании пуль, особенно под углом, пробоина имела размеры, превышающие во много раз диаметр пули. Бензин лился потоком и самолет мог просто остаться без горючего, а если пуля была зажигательной, то возникал пожар. Сначала были разработаны фибровые баки с протектором из резины, затем созданы и внедрены эластичные подвесные мягкие баки,

состоящие из слоев ткани и резины, склеенных между собой. Для изготовления мягких топливных баков были разработаны специальные клеи, обладающие конфекционной липкостью. Один из клеев, использованных при производстве баков, – 4НБув применяют до сих пор. Полученная во время боевых действий пробоина уже в процессе ее образования затягивалась за счет быстрого набухания в бензине среднего резинового слоя стенки бака. Многие десятки тысяч пожаробезопасных баков были изготовлены по технологии, разработанной в ВИАМ, а первые 2000 баков были изготовлены непосредственно в ВИАМ. Разработаны клеи для склеивания сырых резин с металлами в процессе вулканизации, вулканизованных резин с резинами, резинотканевыми материалами и металлами. Создано свыше 15 марок клеев (Кр-5-18, Кр-6-18, ВКР-15, ВКР-16, ВКР-17, ВКР-85, ВКР-60, ВКР-61, ВКР-90, ВКР-86 и др.). Прочность клеевых соединений, полученных с применением этих клеев, определяется прочностью склеиваемых материалов – разрушение происходит по массиву резины.

В последнее время встают вопросы по разработке клеев, не содержащих в своем составе остродефицитных компонентов, производство которых в связи с развалом Советского Союза осталось за рубежом, а также по замене компонентов клеев, закупаемых по импорту на отечественные.

Взамен клея ВКР-17 был разработан и паспортизован клей холодного отверждения ВКР-61. Клеевые соединения стойки к воздействию различных факторов и сред и работоспособны в интервале температур от – 50 до + 150°С – длительно и до + 200°С – кратковременно. Рецептuru клея ВКР-61 разработана полностью на отечественном сырье.

Для склеивания резин на основе кремнийорганических каучуков с органическими стеклами разработан клей холодного отверждения ВКР-86, обеспечивающий работоспособность клеевых соединений в интервале температур от – 60 до + 100°С.

Разработана клеевая система: клей ВКР-90, предназначенный для склеивания с металлами в процессе вулканизации резин на основе СКН, и подслоя, повышающий его адгезию к резинам на основе неполярных каучуков (СКИ, СКИ+СКД и др.). Клеевая система обеспечивает прочностные характеристики клеевых резинометаллических соединений на уровне характеристик системы «Хемосил» фирмы «Хенкель» и превышает свойства отечественного аналога – клея ВКР-85. Разработан клей ВКР-96, предназначенный для склеивания отечественного полиуретанового тканепленочного материала с теплоотражающим покрытием (типа ВРТ-9), что позволит заменить дорогостоящий и дефицитный импортный аналог – клей LA 5102 фирмы «Clifton Adhesive», США, применяемый в производстве аварийных авиационных надувных трапов для соединения полиуретановых материалов, разработанных фирмой «Уретек», США. Клей ВКР-96 обладает в сравнении с другими отечественными клеями улучшенным комплексом свойств: прочностью при расслаивании ($S_{\text{рассл}}$) тканепленочного материала с полиуретановым покрытием, которая составляет при 20°C не менее 0,9 кН/м через 24 ч после склеивания, работоспособностью в интервале температур от минус 60 до плюс 100°C, влаго- и тропикостойкостью, устойчивостью к воздействию микологической среды и климатических факторов. Клей ВКР-96 также удовлетворяет требованиям АП-25 по пожаробезопасности: по горючести классифицируется как самозатухающий.

Одной из проблем эксплуатации вертолетной техники во всех климатических условиях, особенно в условиях пустыни, наблюдается повышенный абразивный износ агрегатов вертолетов и в первую очередь – несущих и рулевых винтов (НВ и РВ) лопастей. Для защиты от абразивного износа лопастей несущих и рулевых винтов вертолетов в отечественной практике применяются резины (ВР-3 и др.) и оковки (стальные или титановые). Однако эксплуатация вертолетной техники в условиях

повышенного воздействия абразивного износа требует разработки новых технологий, обеспечивающих дополнительную защиту лопастей вертолетов.

Разработана технология приклеивания износостойкого полиуретанового материала ВТП-1В к материалам лопастей вертолетов с применением сочетания клеев холодного отверждения: резинового клея ВКР-95, который рекомендуется для склеивания вулканизированных резин на основе натурального и бутадиен-нитрильных каучуков и прорезиненных тканей между собой и с металлами (углеродистыми сталями, алюминиевыми сплавами) при нормальной температуре, и эпоксидного клея ВК-93 (в качестве клеевого подслоя).

Клеевые соединения, выполненные с использованием клеев ВКР-95 и ВК-93, устойчивы к воздействию влаги (при влажности $\varphi = 98\%$) в течение 1 месяца, повышенной температуры ($+100^\circ\text{C}$) в течение $100 \div 200$ ч, тропического климата в течение 3 месяцев, циклического воздействия температур ($-60 \div 100^\circ\text{C}$) в течение 10 циклов. Сохранение уровня прочности клеевых соединений после воздействия факторов, имитирующих эксплуатационные, составляет от 81 до 94%.

Применение для дополнительной защиты от абразивного износа агрегатов вертолетов, в том числе лопастей несущих и рулевых винтов вертолетов, износостойкого материала ВТП-1В, крепление которого осуществляется с использованием клеев ВКР-95 и ВК-93, позволяет увеличить межремонтный срок службы абразивостойкой защиты вертолетной техники.

Направление «Пленочные клеи с постоянной липкостью, самоклеящиеся материалы» включает разработки:

– односторонних и двухсторонних липких лент на различных основах (бумаге, нетканом материале), которые используются для крепления ковровых покрытий, декоративно-отделочных материалов, теплозвукоизоляции, для временного ремонта обшивок панели,

- переносных слоев липкости (без основы, которые используются для дублирования тканей, бумаги, картона между собой и для приклеивания их к металлу, дереву; для изготовления липких этикеток, декоративных противошумных материалов, технологической сборки сыпучих тканей;
- самоклеящихся материалов.

Принципиально новым для отечественной практики является самоклеящееся пленочное многолистное покрытие на липкой клеевой основе марки ЗППК (толщина не более 120 мкм), сочетающее защитные и декоративные свойства, работоспособное в интервале температур от -60 до $+80^{\circ}\text{C}$. Оно обеспечивает защиту поврежденных участков ЛПК при ремонте внешней поверхности планера самолета, в том числе в полевых условиях. В последнее время в лаборатории развивается новое научное направление – разработке многослойных компенсирующих прокладок, состоящих из фольги и тонкого клеевого слоя.

В 2016–2017 гг. был разработан многослойный материал марки ВСМ-2М, предназначенный для изготовления компенсирующих прокладок для заполнения зазоров между сопрягаемыми поверхностями, возникающими при сборке узлов и агрегатов ЛА. Он представляет собой слоистый материал (пакет), в составе которого используют слои тонких листов из алюминиевых сплавов толщиной 0,5 мм и алюминиевой фольги толщиной 50 мкм. Выбор количества и толщины слоев в пакете компенсирующих прокладок производится в зависимости от величины зазора после его измерения по месту установки детали.

Разработанный материал был опробован в составе конструктивно-подобного образца из алюминиевого сплава с клиновидным зазором между сопрягаемыми поверхностями $\leq 1,5$ мм – имитатор стыка крыла с центропланом по бортовой нервюре было проведено на Авиационном техническом комплексе АО «ГСС» г. Жуковском. Компенсирующая

прокладка устанавливалась в клиновой зазор между двумя деталями из алюминиевого сплава.

По результатам опробования установлено, что с использованием разработанного материала марки ВСМ-2М, возможно изготовление компенсирующей прокладки требуемой формы и толщины, обеспечивающей заполнение зазоров между сопрягаемыми поверхностями, в том числе клиновидных.

Большое значение имеют работы по подготовке поверхностей под склеивание. Совместно с лабораторией №7 были разработаны процессы анодирования алюминиевых сплавов в серной, хромовой и фосфорной кислотах под склеивание и созданы адгезионные грунты, например ЭП-0234, содержащие в своем составе ингибиторы коррозии. От существующих лакокрасочных грунтов адгезионный грунт отличается тем, что применяется в виде очень тонкого подслоя, толщина которого не должна превышать 2–3 мкм. Грунт, нанесенный на поверхность сразу после анодирования, обеспечивает высокую адгезионную связь клея со склеиваемой поверхностью, что повышает водо- и тропическую стойкость клеевых соединений и, следовательно, ресурс клееного агрегата.

Большим достижением является разработка совместно с лабораторией 7 новых способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов под склеивание, заключающихся в использовании местной химической обработки различными составами, и местного анодного оксидирования в электролите на основе фосфорной кислоты с использованием растворов и паст. Эти способы успешно используются при ремонте изделий авиакосмической техники с применением клеев и композиционных клеевых материалов.

В последнее время лабораторией 7 разработаны комбинированные растворы для проведения анодного оксидирования под склеивание, позволяющие использовать положительные стороны каждого из

составляющих компонентов, снизить токсичность составов и уменьшить содержание дорогостоящих компонентов.

Таким образом, работы в направлении создания новых более совершенных клеев и технологий склеивания, находят отражение в деятельности лаборатории.

УДК 621.792

Многослойные клееные материалы в качестве компенсирующих прокладок

Стародубцева О.А.¹, Лукина Н.Ф.¹, к.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Описано применение компенсирующих прокладок в самолете «SSJ-100» и клеевые составы, используемые для соединения слоев в пакете. Описана Технология изготовления и опробывание нового материала марки ВСМ-2М.

Ключевые слова:

эпоксидный клей, компенсирующая прокладка

В процессе выполнения работ по сборке агрегатов силовых и средненагруженных конструкций самолетной техники, состоящих из значительного количества отдельных элементов, имеют место отклонения от заданных габаритов агрегатов из-за неточностей и наложения допусков на изготовление. Эти факторы являются причиной возникновения зазоров между сопрягаемыми поверхностями, не предусмотренных конструкцией. Устранение возникших зазоров в производстве выполняется путем установки компенсирующих прокладок, в качестве которых используют вставки из материала, соответствующего материалу конструкции. В авиационной отрасли в качестве компенсирующих прокладок используют

вставки из тонких листов металла, требуемая толщина которых достигается фрезерованием.

Наиболее широко такая технология компенсации зазоров используется применительно к конструкциям из алюминиевых сплавов.

Альтернативным решением этой проблемы может являться применение компенсирующих прокладок, изготовленных из многослойного материала, в котором в качестве слоя используются различные металлические и неметаллические материалы, в том числе алюминиевые и титановые сплавы и фольги из них, нержавеющие и углеродистые стали, медь, латунь, полиэтилентерефталат, поликарбонат, а также полимерные композиционные материалы на основе органо-, стекло-, угленаполнителей. Многослойные пакеты также могут иметь гибридный состав, включающий, например, тонкие металлические листы, металлические фольги толщиной до 80 мкм и слои органо-, стекло-, или угленаполнителей, пропитанные связующим. Металлические слои пакета соединяются между собой клеевыми составами, различающимися химической природой (в зависимости от диапазона рабочих температур прокладки), физико-механическими характеристиками и технологическими свойствами, в том числе: термопластичными, терморезистивными (на основе эпоксидных, цианэфирных, фенольных олигомеров, на основе винилового эфира или поливинилхлорида), клеями с постоянной липкостью на основе метакрилатов или изопренстирола. Клеевые составы, используемые для соединения слоев в пакете во многих случаях представляют собой композиции растворного типа, в которых содержание органического растворителя может составлять до 40% на 100% полимерной основы. Клей наносят на одну из поверхностей каждого листа методами распыления, окунания, нанесения валиком, что обеспечивает его равномерное распределение по поверхности. Слои с нанесенным клеем собирают в пакет, который формуют при температуре под давлением, при этом клей склеивает отдельные листы в пакет с прочностью, с одной стороны

способной предотвратить самопроизвольное расслоение пакета, а с другой стороны эта прочность является меньшей, чем усилие отслаивания при отделении съемных слоев от пакета с целью достижения требуемой толщины многослойной компенсационной прокладки. Существенным преимуществом слоистых компенсирующих прокладок является возможность быстрого и без усилия отделения лишних слоев от многослойного пакета для получения прокладки требуемой толщины. В целом применение компенсирующих прокладок обеспечивает значительное снижение трудоемкости выполняемых сборочных работ и повышение культуры производства.

Такие материалы могут применяться в авиационной промышленности, машиностроении и других областях техники.

В самолете «SSJ-100» освоено применение компенсирующих слоистых прокладок импортного производства, которые представляют собой многослойные материалы двух типов. Первый тип представляет собой пакет толщиной до 1,5 мм, который включает подложку – тонкий алюминиевый лист толщиной 1,0 мм и несколько слоев алюминиевой фольги. Второй тип представляет собой пакет толщиной до 0,8 мм, состоящий из нескольких слоев алюминиевой фольги. Слои в многослойных пакетах соединены между собой с помощью клея.

Нами был разработан аналог импортного материала. В ходе разработки компенсирующей прокладки был создан эпоксидный клей холодного отверждения, раствор которого с вязкостью не более 5 сек, позволяет наносить слой клея толщиной 3–8 мкм, что обеспечивает прочность при которой, с одной стороны предотвращается самопроизвольное расслоение пакета при механической обработке, с другой стороны обеспечивается отслаивания при отделении лишних листов. За счет этого свойства листы алюминиевой фольги отделяются вручную и без повреждений пакета для достижения требуемой толщины, сопоставимой с толщиной зазоров в конструкции.

В качестве материала алюминиевой подложки выбран лист из алюминиевого сплава 1163АТ толщиной 0,4–0,5 мм и фольга из сплава АД-1 толщиной 0,05 мм.

С целью достижения полноты смачивания клеем поверхности алюминиевой фольги исследовано влияние способов обработки ее поверхности по результатам определения краевого угла смачивания и сплошности водяной пленки. Установлено, что оптимальные значения краевого угла смачивания и сплошность водяной пленки на поверхности алюминиевой фольги (до 95–97%) достигается обезжириванием поверхности фольги чистящим средством «ТМС ЛИ». Также установлено, что наиболее эффективным способом подготовки поверхности подложки из алюминиевого сплава 1163АТ под склеивание является метод обезжиривания. Клей на поверхность листов фольги может наноситься любым способом: валиком, ракельным, распылением, окунаем. В данной работе использовался ракельный способ.

Технология изготовления собственно пакета заключается в прессовании в гидравлическом прессе при температуре и давлении.

Разработанному материалу была присвоена марка ВСМ-2М.

Опробование разработанного материала в составе конструкционно-подобного образца из алюминиевого сплава с клиновидным зазором между сопрягаемыми поверхностями $\leq 1,5$ мм – имитатор стыка крыла с центропланом по бортовой нервюре было проведено на Авиационном техническом комплексе АО «ГСС» г. Жуковском. Компенсирующая прокладка устанавливалась в клиновой зазор между двумя деталями из алюминиевого сплава.

Образец представлял собой слоистый материал, состоящий из основы - алюминиевого листа из сплава 1163АТ толщиной 0,4–0,5 мм и 20-ти слоев фольги из алюминиевого сплава марок АД-1, толщиной 0,05 мм, склеенных между собой, что позволило получить общую толщину 1,5 мм.

Основные этапы технологического опробования образца слоистой прокладки, включали следующие операции: изготовление из образца материала ВСМ-2М заготовок требуемых габаритов, изготовление из заготовок слоистой прокладки переменной толщины, разделку технологических отверстий, обезжиривание и нанесение покрытий на материал и установку его в клиновидный зазор между сопрягаемыми поверхностями конструктивно-подобного образца для его заполнения.

По результатам проведенной работы установлено, что предоставленный для технологического опробования образец разработанного материала позволяет:

- сохранить целостность материала после изготовления компенсирующей прокладки;
- беспрепятственно отслаивать слои фольги друг от друга с использованием инструмента;
- изготавливать компенсирующие прокладки клиновидной формы;
- устанавливать прокладку в зазор с применением механического усилия без образования загибов краев;
- проводить разделку отверстий без образования дефектов;
- обезжиривать прокладку с сохранением ее целостности;
- наносить антикоррозионные покрытия, обеспечивающие герметичность соединения сопрягаемых поверхностей.

Таким образом, показано, что с использованием разработанного материала марки ВСМ-2М возможно изготовление компенсирующей прокладки требуемой формы и толщины, обеспечивающей заполнение клиновидного зазора между сопрягаемыми поверхностями.

УДК 678.7

Пленочный клей ВК-98 для совместного формования обшивок и приклеивания их к сотовому заполнителю

Ткачук А.И.¹, к.х.н.; Гуревич Я.М.¹; Кудрявцева А.Н.¹; Рубцова Е.В.¹

atkaxuk@mail.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Приведены свойства эпоксидного пленочного клея марки ВК-98 и его применение для склеивания многослойных (сотовых) конструкций (панелей крыла, элементов механизации крыла и др.), получаемых способом совместного формования с обшивками из препрегов на основе связующего ВСЭ-1212, когда формование обшивок и приклеивание их к сотовому заполнителю происходит за одну технологическую операцию. Исследование кинетических параметров процесса отверждения клея ВК-98 и связующего ВСЭ-1212 показало, что процессы склеивания и формования изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с данными материалами можно проводить за один технологический цикл. Методом ДСК было установлено, что жизнеспособность клея ВК-98 составляет не менее 15 суток при комнатной температуре. Установлено, что клеевые соединения углепластика ВКУ-39 на основе связующего ВСЭ-1212 как после воздействия искусственных тропических условий, так и после воздействия солевого тумана практически не изменяют свою прочность. Клей может

эксплуатироваться в интервале температур от минус 60°C до плюс 120°C, в том числе при температуре 150°C кратковременно.

Ключевые слова:

эпоксидный клей, пленочный клей, полимерные связующие, сотовый наполнитель, препрег

Введение

Высокопрочные пленочные клеи широко внедрены в конструкции изделий авиационной техники и обеспечивают высокий уровень прочности клеевых соединений и за счет этого - повышенный ресурс и надежность клееных конструкций (сотовых и слоистых) в процессе эксплуатации [1–3]. Одним из перспективных отечественных теплостойких полимерных связующих, используемых в таких обшивках является связующее ВСЭ-1212 разработки ФГУП «ВИАМ» [4–6]. Для обеспечения надежного процесса формования изделий из ПКМ с использованием клеевых конструкций на основе эпоксидного связующего марки ВСЭ-1212 необходимо было разработать высокопрочный пленочный клей конструкционного назначения с высокой теплостойкостью для деталей, в т.ч. из ПКМ, слоистой и сотовой конструкций, который бы характеризовался близкими кинетическими параметрами процесса отверждения со связующим и обеспечивал бы повышенные прочностные и термомеханические свойства. Наряду с термостойкостью и высокими физико-механическими характеристиками этот материал должен обладать способностью отверждаться при невысоких температурах и давлениях, не выделять в процессе отверждения летучих продуктов. В связи с этим был разработан пленочный клей марки ВК-98 [7-9]. с максимальной рабочей температурой не менее 120°C. Клей предназначен для изготовления деталей конструкционного назначения, в том числе сотовых конструкций из ПКМ на

основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212, применяемых в конструкциях элементов механизации крыла и мотогондолы семейства самолетов МС-21.

Результаты и обсуждение

Для изучения прочностных характеристик разработанного клея марки ВК-98, а также возможности его эксплуатации при повышенных температурах были исследованы прочностные и термомеханические свойства клеевых соединений на сдвиг и равномерный отрыв обшивки от сот на образцах из алюминиевого сплава Д16 АТ Ан.Окс.Хром. при температурах 20°C, 120°C и 150°C. Режим отверждения клеевых соединений: 180°C – 3 ч. Полученные данные представлены в таблице 1.

Проведенные физико-механические испытания клеевых соединений показали, что клей ВК-98 характеризуется близкими показателями прочности при сдвиге клеевых соединений из ПКМ на основе связующего ВСЭ-1212 и алюминиевого сплава Д16 АТ Ан.Окс.Хром в интервале температур 20–150°C.

Прочность при равномерном отрыве обшивки Д16 АТ Ан.Окс.Хром от сотового заполнителя (из фольги АМг2Н, $\delta=0,03$ мм, яч.2,5) при температуре 20°C составила 4,5 МПа, а при 120°C уровень сохранения прочности составил 70% от исходной, при этом характер разрушения образцов – преимущественно по сотовому заполнителю.

Для исследования термомеханических свойств были изготовлены отвержденные образцы пленки клея ВК-98 и методом ДМА (динамическо-механический анализ), определена их температура стеклования, которая соответствует $T_{gdry}=185,7^{\circ}\text{C}$ (для сухих образцов) и $T_{gwet}=150,1^{\circ}\text{C}$, полученная после кипячения образцов в дистиллированной воде в течение 24 ч.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что пленочный клей марки ВК-98 для ПКМ на основе связующего ВСЭ-1212

может эксплуатироваться в интервале температур от -60°C до 120°C (длительно) и 150°C – кратковременно.

Таблица 1

Свойства пленочного клея марки ВК-98

Наименование показателя	Значения
Рабочая температура, $^{\circ}\text{C}$	120
Прочность при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ, МПа, при температуре $^{\circ}\text{C}$:	20 120 150
Прочность при сдвиге клеевых соединений ПКМ на основе связующего ВСЭ-1212, МПа, при температуре $^{\circ}\text{C}$:	20 120 150
Прочность при отрыве обшивки от сот, МПа, при температуре $^{\circ}\text{C}$:	20 120 150
Температура стеклования, $T_{g\text{ dry}}$, $^{\circ}\text{C}$	185,7
Температура стеклования, $T_{g\text{ wet}}$, $^{\circ}\text{C}$	150,1

Сравнение методом ДСК процесса отверждения клея ВК-98 и связующего ВСЭ-1212 (рисунок 1), демонстрирует хорошую сходимость кинетических параметров полимеризации: температуры начала химической реакции ($175,5$ для клея ВК-98 и $176,6^{\circ}\text{C}$ для связующего ВСЭ-1212), максимальной скорости отверждения (214°C) и близкие значения тепловых эффектов реакций полимеризации ($369,9$ Дж/г для клея ВК-98 и $373,2$ для связующего ВСЭ-1212 Дж/г), что позволяет сделать заключение о возможности проводить процессы склеивания и формования изделий из ПКМ с применением препрегов на основе связующего ВСЭ-1212 за один технологический цикл, что сокращает энергозатраты и трудоемкость на производство изделий до 40% [10–11].

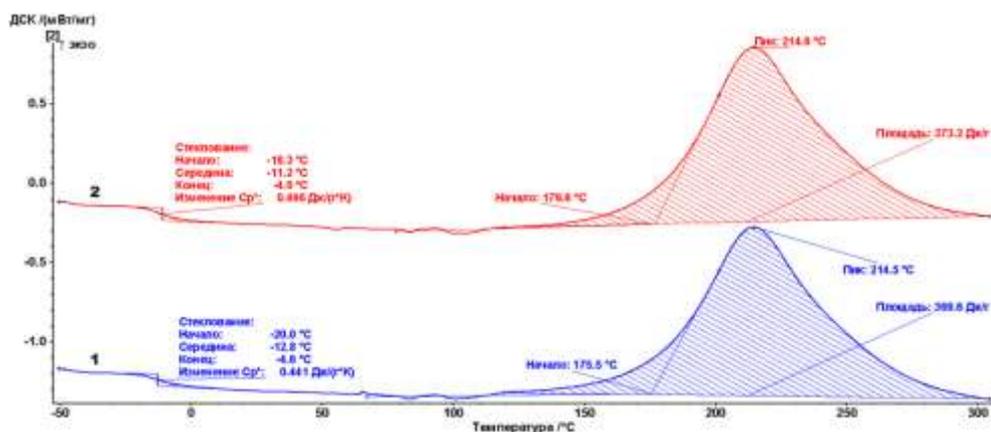


Рис. 1 – Диаграмма отверждения клея ВК-98 (1) и связующего ВСЭ-1212, полученная методом ДСК (2). Скорость нагрева образцов при испытании – 10 град/мин, атмосфера – азот

Разработанный клей позволяет изготавливать детали трехслойной конструкции по интегральной схеме формования.

Для определения жизнеспособности образцов клея после 15 суток его хранения при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ методом ДСК были определены тепловой эффект реакции отверждения, температура начала реакции отверждения, температура стеклования (таблица 2).

Таблица 2

Реакционная активность образцов клея ВК-98 непосредственно после изготовления и в процессе хранения при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в условиях лаборатории

Характеристика	Время хранения связующего после изготовления				
	В день изготовления	7 дней	9 дней	15 дней	
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , мДж/г	422,4	402,34	394,80	395,7	
Сохранение теплового эффекта реакции отверждения связующего в процессе хранения, %	-	95,3	93,6	93,7	
Температурный интервал пика ДСК, $^\circ\text{C}$	T_H	180,1	178,7	177,0	175,8
	T_M	215,4	214,8	214,6	213,8
	T_K	267	264	271	273

По изменению кинетических параметров реакции отверждения клея можно сделать вывод о сохранении его реакционной способности в процессе его хранения в течение 7, 9, 15 дней. Результаты исследования показывают, что наблюдается изменение теплового эффекта реакции при отверждении клея, который пропорционален содержанию эпоксидных групп. Он составляет: на 7 день хранения – 95,3% от исходной величины ; на 9 день – 93,6%; на 15 день – 93,7%. Кроме того, температуры стеклования и температурный интервал полимеризации образцов клея, исследованных в процессе хранения при комнатной температуре, остаются практически на уровне исходных [12–13]. Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать вывод о пригодности использования связующего ВСЭ-1212 для формования изделия в процессе его хранения в условиях лаборатории и его жизнеспособность составляет не менее 15 суток.

Для оценки поведения материала в условиях воздействия климатических факторов и микологической среды были проведены дополнительные исследования. Результаты исследований приведены в таблицах 3–6.

Таблица 3

Стойкость клеевых соединений к тепловлажностному старению при $(60\pm 2)^\circ\text{C}$, $\varphi=85\%$

Наименование показателя	Склеиваемые материалы	Температура испытания, $^\circ\text{C}$	Исходное значение	После 30 сут старения
Предел прочности при сдвиге, МПа	Д16АТ (Ан. Окс. Хром.)	-60	17,6	12,1
		20	21,0	15,2
		120	22,0	21,0
	Углепластик марки ВКУ-39	-60	17,3	19,0
		20	19,7	18,1
		120	19,3	21,5
Предел прочности при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, МПа	Препрег ВКУ-39 + соты из фольги АМг2н, яч. 2,5мм	20	5,0	4,6
		120	4,0	3,8

Результаты испытаний клеевых соединений в тепловлажностной камере в течение 30 суток показывают, что после такого воздействия снижается температура стеклования на 11 °С, и показатели прочности клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ (Ан. Окс. Хром.) при температуре испытаний -60 и 20°С. При температуре испытаний 120 °С прочностные характеристики практически не меняются (находятся в пределах погрешности измерения). Для клеевых соединений на углепластике марки ВКУ-39 наблюдается другая картина – при температурах испытания -60 и 20°С предел прочности при сдвиге практически не изменяется, а при повышении температуры испытания даже незначительно увеличивается [14–15].

В таблице 4 представлены результаты испытаний клеевых соединений до и после выдержки в течение 30 суток в микологической среде. Проведенные испытания показали, что клеевые соединения на основе клея ВК-98 являются грибостойкими (балл обростания 0), под микроскопом проростание спор и комидий не обнаружено. Микологическая среда практически не влияет на прочность клеевых соединений.

Таблица 4

Результаты испытания клеевых соединений в микологической среде.

Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Исходное значение	τ _{сдв} , МПа, после воздействия в течение 30 сут	
			T=28°С, φ=(98±2)%	микробиологическая среда, T = 28°С, φ = (98±2)%
Д16АТ (Ан. Окс. Хром.)	-60	17,6	15,0	15,3
	20	21,0	23,3	20,5
	120	22,0	22,2	24,5
Углепластик ВКУ-39	-60	17,3	21,6	21,7
	20	19,7	16,8	16,2
	120	19,3	23,1	21,7

В таблице 5 представлены результаты испытаний клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ (Ан. Окс. Хром.) и углепластика ВКУ-39 в

условиях искусственного тропического климата и в камере солевого тумана при продолжительности испытаний 30 суток. Режим испытаний в камере тропического климата в течение суток был следующим:

$T=28^{\circ}\text{C}$, $\varphi=(98\pm 2)\%$ - 8ч;

$T=20^{\circ}\text{C}$, $\varphi=(98\pm 2)\%$ - 12 ч;

$T=20^{\circ}\text{C}$, $\varphi=(65\pm 2)\%$ - 4 ч;

Таблица 5

Влияние воздействия искусственных тропических условий и солевого тумана на свойства клеевых соединений

Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Исходное значение	$\tau_{сдв}$, МПа, после воздействия в течение 30 сут камеры	
			тропиков	солевого тумана
Д16АТ (Ан. Окс. Хром.)	-60	17,6	16,4	13,7
	20	21,0	18,4	20,5
	120	22,0	20,5	23,0
Углепластик ВКУ-39	-60	17,3	17,2	20,6
	20	19,7	19,8	17,1
	120	19,3	24,6	25,4

Исследование прочности клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ после воздействия искусственных тропических условий показало, что предел прочности при сдвиге составляет 87-90% от исходной, после воздействия условий камеры солевого тумана их прочность осталась практически без изменений. Клеевые соединения углепластика ВКУ-39 как после воздействия искусственных тропических условий, так и после воздействия солевого тумана практически не изменяют свою прочность.

В таблице 6 представлены результаты испытаний по стойкости клеевых соединений при воздействии температуры 120°C в течение 500 и 1000 часов.

Из результатов приведенных в таблице 8 следует, что при воздействии температуры 120°C происходит снижение прочности клеевых соединений на алюминиевых сплавах при температуре испытаний 20°C на 7,2% после экспозиции в течение 500 и на 14% после экспозиции в течение

1000 часов. Остальные показатели прочности клеевых соединений не изменяются или незначительно повышаются.

Таблица 6

Прочностные свойства клеевых соединений после выдержки при повышенной температуре

Наименование показателя	Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Прочность клеевых соединений		
			исходная	После воздействия 120°С в течение, ч	
				500	1000
Предел прочности при сдвиге, МПа	Д16АТ (Ан. Окс. Хром.)	-60	17,6	17,5	19,4
		20	21,0	19,5	18,0
		120	22,0	22,0	23,0
	Углепластик ВКУ-39	-60	17,3	17,6	18,2
		20	19,7	19,5	15,5
		120	19,3	21,1	21,4
Предел прочности при равномерном отрыве обшивки от сотового заполнителя, МПа	Д16АТ (Ан. Окс. Хром.)	-60	4,4	4,4	4,6
		20	4,5	3,6	4,2
	+ соты из фольги АМг2н, яч. 2,5мм	120	3,2	3,0	3,6

Разработанный клей марки ВК-98 поставляется по ТУ-1-595-12-1558–2015 и представляет собой пленку с физико-химическими свойствами, приведенными в таблице 7.

Таблица 7

Физико-химические клей марки ВК-98

Внешний вид, цвет, запах	Неармированная пленка от светло-зеленого до темно-зеленого цвета, специфического запаха не имеет
Поверхностная плотность клеевой пленки, г/м ²	290±25
Температура стеклования отвержденного пленочного клея, T _g , °С при отверждении при 180°С	177
при 210°С	200
Температура стеклования, T _{g wet} , °С	150,1
Водопоглощение пленки отвержденного клея, 30 сут, %	2,0
Влагонасыщение пленки отвержденного клея, 30 сут, %	1,5

Срок хранения пленочного клея ВК-98 в герметично упакованном мешке из полиэтиленовой пленки составляет 12 месяцев при температуре минус ($18\pm 2^\circ\text{C}$) или 6 месяцев при температуре ($5\pm 2^\circ\text{C}$).

Заключение

Эпоксидный пленочный клей ВК-98 рекомендован для склеивания сотовых конструкций, получаемых методом совмещенного формования с обшивками из препрегов на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212, когда формирование обшивок и приклеивание их к сотовому заполнителю происходит за одну технологическую операцию. Клеевые соединения углепластика ВКУ-39 как после воздействия искусственных тропических условий, так и после воздействия солевого тумана практически не изменяют свою прочность. Клей может эксплуатироваться в интервале температур от минус 60°C до плюс 120°C , в том числе при температуре 150°C кратковременно.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Минаков В.Т., Аниховская Л.И. Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2002. №1. С.61–65.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т.2. №2. С. 37–42.
4. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ // Авиационные

материалы и технологии, 2014. №S2. С. 24–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28

5. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавного типа и тканей PORCHER // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 5. URL: <http://materialsnews.ru/plugins> (дата обращения: 5.11.2017)

6. Курносое А.О., Мельников Д.А., Соколов И.И. Стеклопластики конструкционного назначения для авиастроения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.05.2017). DOI 10.18577/2307-6046-2015-0-8-8-8.

7. Аниховская Л.И., Минаков В.Т. Клеи и клеевые препреги для перспективных изделий авиакосмической техники // Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 315–326.

8. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Кириенко Т.А., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для деталей из ПКМ сотовой конструкции // Клеи. Герметики. Технологии, 2016. №5. С. 12–16.

9. Кириенко Т.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Исследование реологических свойств клеевых связующих // Клеи. Герметики. Технологии, 2016. №2. С. 6–8.

10. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем на основе высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. №3. С. 7-12.

11. Бабин, А.Н., Гусева М.А., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №1. Ст.11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2017). DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.

12. Бабин А.Н., Гусева М.А., Хасков М.А., Ткачук А.И. Исследование процесса совмещения эпоксидных олигомеров с термопластичными модификаторами // Механика композиционных материалов и конструкций, 2016. №14. С. 524–535.

13. Дементьева Л.А., Куцевич К.Е., Лукина Н.Ф., Петрова А.П. Исследование клеевых связующих для получения полимерных композиционных материалов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 2. (20) С. 24–35. (дата обращения: 02.08.2017)

14. Мишуров К.С., Файзрахманов Н.Г., Иванов Н.В. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-29 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №8. Ст.08 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.07.2017). DOI 10.18577/2307-6046-2017-0-8-8-8.

15. Яхиханов Р.Р., Матыгуллина Е.В. Оценка влияния режима склеивания на характеристики углепластиковых обшивок в сотовых конструкциях. // Master's journal, 2016. №1. С. 179–184.

УДК 544.4, 547-311

Применение диаграмм «Температура–Время–Превращение» для оптимизации режимов отверждения клеевых композиций

Хасков М.А.¹, к.х.н.

khaskovma@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

В работе рассматривается использование диаграмм «Температура-Время-Превращение» для оптимизации режимов отверждения терморезистивных клеевых композиций. Рассматриваются случаи с учётом таких процессов как витрификация, гелеобразование, микрофазовое разделение, термическое разложение и явления теплопереноса при увеличении толщины отверждаемого слоя.

Ключевые слова:

терморезистивные клеевые композиции, диаграммы «температура-время-превращения», режимы отверждения, кинетика отверждения, микрофазовое разделение, термическое разложение, гелеобразование, теплоперенос

Введение

Современное развитие промышленности достаточно сложно представить без использования материалов на основе высокомолекулярных соединений, например, клеев и герметиков на основе терморезактивных полимерных матриц [1,2]. В основе отверждения терморезактивных клеев и герметиков лежит реакция отверждения терморезактивных матриц (эпоксидные смолы, полиуретановые композиции, бисмалеинимиды, фенолформальдегидные смолы и т.д.), которые могут отверждаться посредством различных химических реакций: нуклеофильное присоединение, радикальная полимеризация, поликонденсация, катионная полимеризация и т.д. [3].

Реакция отверждения определяет конечную структуру отверждённой полимерной матрицы и, как следствие, свойства получаемого материала. В этой связи правильный выбор температурно-временного режима отверждения является ключевым фактором при изготовлении качественных и конкурентоспособных материалов на основе терморезактивных матриц.

В процессе отверждения вязкость, температура стеклования и средняя молекулярная масса исходной терморезактивной олигомерной смеси начинают расти и в точке гелеобразования вязкость и средняя молекулярная масса асимптотически стремятся к бесконечности [3]. После образования геля в точке гелеобразования, дальнейшее отверждение приводит к уменьшению доли золь-фракции, увеличению степени межмолекулярной сшивки полимерной матрицы и повышению температуры стеклования. В случае если отверждение происходит ниже температуры стеклования полностью отверждённой матрицы ($T_{g,MAX}$), то при достижении температуры стеклования системы равной температуре отверждения происходит процесс витрификации или застекловывания. При витрификации кинетика реакции отверждения начинает всё более определяться релаксационными свойствами полимерной матрицы, и реакция начинает протекать в, так называемом,

диффузионно-контролируемом режиме. После витрификации высокомолекулярной матрицы скорость реакции отверждения существенно уменьшается, что также может определять оптимальные температурно-временные режимы, особенно на стадиях доотверждения [3]. В случае если в исходной термореактивной системе присутствуют термопластичные модифицирующие добавки, то при определённых условиях, определяемых термодинамическими и кинетическими факторами, может наблюдаться выделение фаз (областей) обогащённых термопластом, т.е. микрофазовое разделение индуцируемое полимеризации (МРИП) [3]. Микрофазовое разделение может играть важную роль в получении материалов с заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами, например, полимерных матриц с повышенной ударной вязкостью [4]. В настоящее время считается, что основной процесс микрофазового разделения заканчивается при витрификации или гелеобразовании в матрице, что делает точку гелеобразования важнейшим параметром при создании дополнительной морфологии в результате МРИП [5].

При выдержке полимерной матрицы при повышенной температуре в ней могут происходить различные необратимые процессы, такие как термическое разложение (с выделением низкомолекулярных продуктов, мономеров и др.), термическая деградация (разрыв межмолекулярных связей и др.) и др., что может приводить к ухудшению эксплуатационных характеристик конечных материалов [6].

Диаграмма изотермического превращения (диаграмма температура-время-превращения или ТВП-диаграмма) является достаточно информативным представлением реокинетических данных термореактивной матрицы, по которой легко рассчитать время наступления определённого события (гелеобразования, витрификации, микрофазового разделения, термического разложения и т.д.) при выбранной температуре и, таким образом, является, одним из возможных начальных этапов для выбора

конечного температурно-временного режима отверждения термореактивной системы [6].

Материалы и методы

В качестве исходных связующих использовали различные экспериментальные связующие на основе эпоксидных смол и термопластичных добавок.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) в динамической атмосфере азота (80 мл/мин). Для кинетических расчетов, исследуемые образцы отверждали при различных скоростях нагревания: 1 К/мин, 2.5 К/мин, 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин. Дифференциальную сканирующую калориметрию с температурной модуляцией проводили на том же приборе в изотермическом режиме с амплитудой равной 1 К и периодом 60 секунд. Кинетические расчеты проводили с использованием программного обеспечения «Netzsch Thermokinetics 3.1». Для построения температурной зависимости температуры стеклования от степени превращения образцы отверждали при различных температурно-временных режимах, затем температуру стеклования и степень отверждения измеряли методом ДСК. Время гелеобразования определяли с использованием гель-таймера GelNorm. Моделирование процессов отверждения с учетом теплофизических свойств осуществляли с использованием программного обеспечения Netzsch Thermal Simulation 2.1 и средними теплофизическими свойствами термореактивного связующего на основе эпоксидных смол с аминными отвердителями. Для расчёта термической устойчивости (определения прогнозируемых температурно-временных условий начала термического разложения) использовали данные термогравиметрии, приближение реакции разложения первого порядка, в качестве критерия необратимой потери свойств 5%-ную потерю массы и расчёт по стандарту ASTM E1877. Термогравиметрию проводили на приборе STA 449 F3 в динамической окислительной атмосфере

(парциальное давление кислорода в азоте составляло ~15%) со скоростями нагревания равными 2, 5 и 10 К/мин.

Результаты

Типичная ТВП-диаграмма, полученная на примере экспериментального связующего 1, где отсутствуют термопластичные добавки и явление микрофазового разделения индуцируемого полимеризацией, представлена на рис.1. Такие диаграммы могут быть построены на основании термокинетических расчётов [7] с экспериментальной верификацией различными методами термического анализа, например, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и термогравиметрии [6]. В случае тонкого слоя терморезактивной композиции без термопластичных добавок в качестве критерия оптимизации может выступать время отверждения до достижения витрификации матрицы. Дальнейшее отверждение при выбранной температуре после витрификации полимерной матрицы не целесообразно с точки зрения ресурсозатрат, поскольку сегментальная подвижность полимерной матрицы существенно понижается и реакция отверждения замедляется.

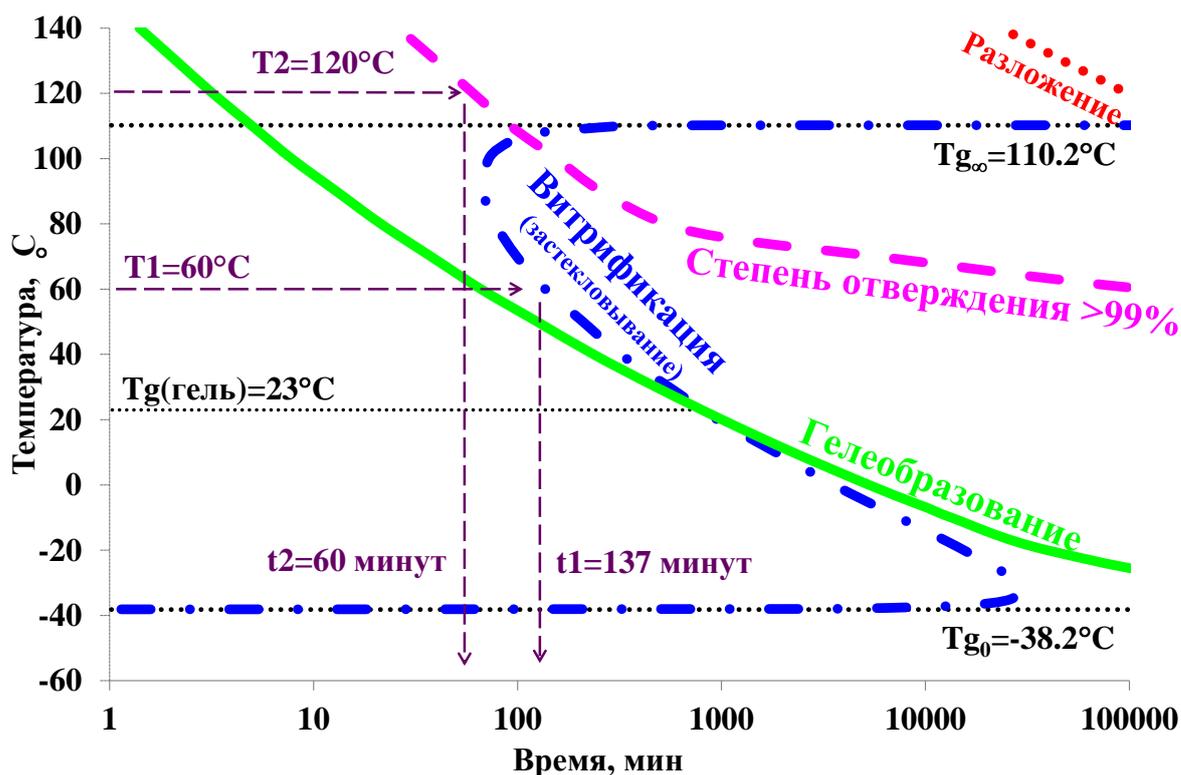


Рис.1 – Диаграмма «Температура-Время-Превращение» экспериментального связующего 1

В качестве примера (Рис. 1) можно рассмотреть двух-стадийный процесс отверждения. Первый шаг – нагрев до 60°C и выдержка не более 140 минут, далее нагрев до 120°C и выдержка до полного отверждения (степень превращения $>99\%$) в течение 1 часа. При длительных выдержках при высоких температурах в образце может протекать как разложение межмолекулярных связей, сопровождающихся явлениями девитрификации, так и термическое разложение с выделением низкомолекулярных продуктов [6]. Возможным ориентиром для предотвращения разложения может служить кривая разложения на ТВП-диаграмме (Рис. 1), указывающая на 5-ти процентную потерю массы образца.

Стоит отметить, что данный режим можно использовать только для тонких клеевых слоев. В случае применения данного режима к толстым слоям это может привести к саморазогреву связующего и полной потере его физико-химических свойств. Для коррекции режима отверждения толстых

слоёв можно использовать, например, трёхмерные ТВП-диаграммы, предложенные в работе [8]. Например, на проекции трёхмерной ТВП-диаграммы на толщину слоя 1 мм (рис. 2) видно смещение исходных кривых на ТВП-диаграмме, за счёт саморазогрева связующего и ускорения реакции отверждения.

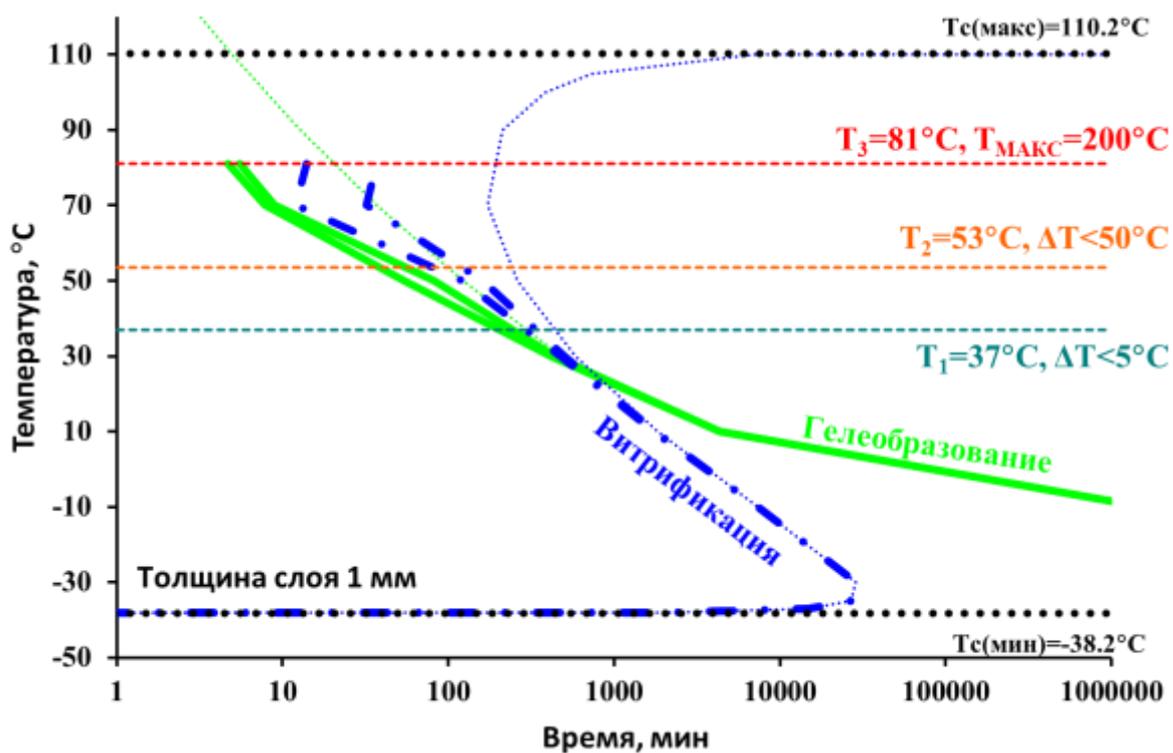


Рис. 2 – Диаграмма «Температура-Время-Превращение» экспериментального связующего 1 с толщиной отверждаемого слоя 1 мм

Более того, нагрев данного слоя выше 53°C на начальном этапе приведёт к повышению температуры внутри образца на 50°C , а нагрев выше 81°C к саморазогреву вплоть до термического разложения. Для предотвращения перегрева внутри образца на более, чем 5°C , образец на начальном этапе не стоит нагревать выше 37°C .

Выбор режимов отверждения на основе трёхмерной ТВП-диаграммы для толстых слоёв описан в [8], и включает в себя пошаговое отверждение до точек гелеобразования, которые могут быть получены на основании проекций трёхмерной диаграммы при различных толщинах.

При наличии в терморезактивной композиции термопластичных модифицирующих добавок в системе может наблюдаться микрофазовое разделение индуцируемое полимеризацией (МРИП). Начало процесса МРИП может быть зафиксировано частотно-зависимыми методами термического анализа, например, дифференциальной сканирующей калориметрией с температурной модуляцией или диэлектрическим анализом [7].

В случае явления микрофазового разделения индуцируемого полимеризацией ТВП-диаграмма может выглядеть, как представлено на рис. 3.

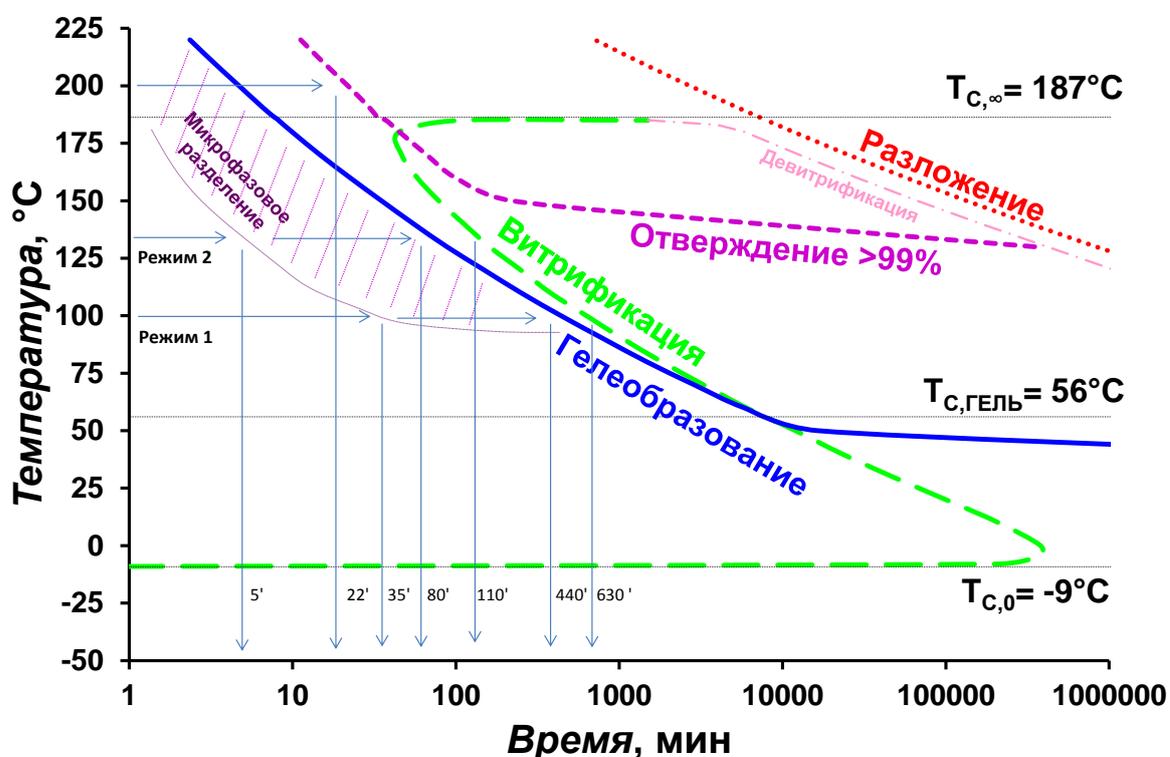


Рис. 3 – Диаграмма «Температура-Время-Превращение» экспериментального связующего 2

Из рисунка 3 видно, что ниже 80°C микрофазовое разделение протекать не будет вследствие пониженной сегментальной подвижности основной терморезактивной матрицы при данных температурах. Выше 80°C может протекать микрофазовое разделение, причём поскольку морфология и размеры выпадаемой фазы, обогащённой термопластом, а следовательно и

конечные физико-химические свойства отверждённого образца, может зависеть от температуры [9], то возможен выбор нескольких режимов отверждения. Для получения микровключений, обогащённых термопластом, меньшего размера процесс МРИП следует проводить при более низких температурах. Например, после выдержки при 100°C через 35 минут начнётся процесс МРИП, который будет протекать до гелеобразования (время гелеобразования при данной температуре 440 минут). Выдержка при данной температуре более 630 минут не целесообразна, поскольку произойдет витрификация полимерной матрицы, и доотверждение необходимо проводить при более высокой температуре, например, выдержкой при 200°C в течение 22 минут.

В случае необходимости получения включений, обогащённых термопластом, большего размера МРИП следует проводить при более высоких температурах. Например, при 135°C процесс МРИП начнётся через 5 минут отверждения и будет длиться ещё 75 минут до точки гелеобразования. Выдержка при данной температуре более 110 минут приведёт к витрификации матрицы и понижению скорости реакции отверждения, поэтому доотверждение необходимо проводить при более высоких температурах, например, при выдержке в течение 22 минут при 200°C.

Стоит отметить, что, несмотря на то, что основной процесс МРИП протекает до гелеобразования (или витрификации), после гелеобразования в системе может наблюдаться вторичное микрофазовое разделение в золь-фазе терморезактивной/термопластичной композиции [5]. Более того, в случае увеличения толщины отверждаемого слоя для уточнения режимов необходимо одновременно решать задачи теплопереноса, химического и вязко-упругого взаимодействий [10], поскольку на процессы МРИП также влияют внутренние структурные напряжения, образуемые в образце при отверждении [11].

Выводы

В работе рассмотрена возможность использования диаграмм «Температура-Время-Превращение» для оптимизации режимов отверждения клеевых композиций. Рассмотрены случаи, учитывающие витрификацию полимерной матрицы, микрофазовое разделение индуцируемое полимеризацией, термическое разложение, а также явления теплопереноса, обусловленные низкой теплопроводностью полимерной матрицы при высоком тепловыделении реакции отверждения. ТВП-диаграммы могут быть получены с использованием термокинетических вычислений с верификацией различными методами термического анализа, включающих частотно-зависимые методы.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Pizzi A., Mittal K.L. Handbook of Adhesive Technology. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003. 999 p.
3. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. et al. Thermosetting polymers. N-Y.: Marcel Dekker AG. 2002. 477 p.
4. Rotrekl J., Sikora A., Kaprálková L., Dybal J., Kelnar I., Effect of an organoclay on the reaction-induced phase-separation in a dynamically asymmetric epoxy/PCL system //eXPRESS Polymer Letters, 2013, Vol.7, p.1012–1019.
5. Swier S., Van Mele B. In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC: comparison between high-Tg and low-Tg modifiers //Polymer, 2003, v.44, p.2689–2699.
6. Хасков М.А. Использование методов термического анализа для построения диаграмм изотермических превращений термореактивных

связующих //Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2017, т.59, №1, С.37–48.

7. Хасков М.А. Построение диаграмм изотермического превращения терморезактивных матриц на основании различных кинетических моделей //Клеи. Герметики. Технологии, 2017. № 5. С.20–27.

8. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура-время-превращение» с учётом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов //Журнал прикладной химии. 2016. Т.89. №4. С.510–519.

9. Manzione L.T., Gillham J.K. Rubber-modified epoxies. I. Transitions and morphology //Journal of Appl. Polym. Sci, 1981, v.26, p.889–905

10. Хасков М.А., Сафронов Е.В. Оптимизация режимов отверждения терморезактивных матриц посредством совместного трёхмерного численного решения задач теплопереноса, упруго-деформационного и химического взаимодействия //Тезисы II Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». ВИАМ. 30 ноября 2017. 11 с.

11. Wang M., Yu Y., Wu X., Li S. Polymerization induced phase separation in poly(ether imide)-modified epoxy resin cured with imidazole // Polymer, 2004, v.45, p.1253–1259.

620.179.16

Неразрушающий контроль клеевых соединений ПКМ ультразвуковым эхо-импульсным методом

Чертищев В.Ю.¹; Стариковский Г.П.²;

Далин М.А.¹; Яковлева С.И.¹

uzk@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

²АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

Аннотация:

Клеевое соединение типа «лист-лист» является одним из наиболее распространенных типов конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ), в котором в качестве листов выступают обшивки из ПКМ (чаще всего углепластика или стеклопластика). Для данной конструкции основным дефектом, подлежащим обнаружению в процессе неразрушающего контроля (НК), является непрочлей между листами монолитных обшивок. Наибольшее распространение для решения данной задачи нашли акустические методы НК, такие как импедансный и теневой (метод прохождения) для обнаружения непрочлеев и эхо-импульсный для поиска расслоений. Однако при разработке современных воздушных судов имеющих ряд конструктивных особенностей, была выявлена проблема, связанная с отсутствием возможности поиска непрочлеев импедансным и/или теневым методами для ряда деталей. Единственным методом,

который теоретически мог быть применен, оказался эхо-импульсный ультразвуковой контроль с односторонним доступом. Данный метод для контроля непрочных ранее практически не применялся из-за сложности трактовки данных контроля. Однако ввиду отсутствия альтернатив ФГУП «ВИАМ» совместно с АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» была разработана методика на контроль клеевых соединений эхо-импульсным методом. Данный доклад посвящен описанию сути разработанной методики контроля.

Ключевые слова:

ультразвуковой контроль, клеевые соединения, эхо-импульсный метод, акустический импедансный метод, полимерные композиционные материалы, ПКМ

Введение

Применение неразрушающих методов контроля и диагностики [1–3] при разработке новых материалов, производстве и эксплуатации изделий и конструкций авиационной техники является обязательным условием обеспечения контроля качества продукции, и, следовательно, безопасности воздушных судов. Данная работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления «2.3: Методы неразрушающих исследований и контроля» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Прочностные свойства изделий авиационной техники реализуются только при отсутствии дефектов, которые могут быть внесены в материал при изготовлении детали или образоваться в процессе эксплуатации, что делает необходимым применение неразрушающих методов контроля и диагностики. Это относится как к контролю монолитных изделий из ПКМ (углепластиков и стеклопластиков) на наличие расслоений, отсутствие

связующего и т.д., так и к контролю многослойных клеевых на наличие расслоений, непроклеев и т.д.

В последние годы увеличиваются объёмы производства и применения современных материалов на отечественных заводах авиационной отрасли: АО «Аэрокомпозит» развернул новые производственные мощности в Ульяновске и Казани, существенному дооснащению подверглось производство на АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» и ПАО «ТАНТК им. Бериева», новые композитные детали выпускаются и применяются в составе изделий на ПАО «ПЗ «Машиностроитель», филиале ПАО «Компания «Сухой» - «КнААЗ им. Гагарина», ПАО «ВАСО», ПАО «Роствертол», ПАО «ААК «Прогресс», ПАО «КВЗ», ПАО «КумАПП».

Одним из наиболее распространенных типов конструкций из ПКМ, подлежащих неразрушающему контролю, является клеевое соединение типа «лист-лист», в котором в качестве листов выступают обшивки из ПКМ (чаще всего углепластика или стеклопластика). Для данного типа конструкции основными типами дефектов, подлежащих обнаружению в процессе НК (вместе или по отдельности в зависимости от типа конструкции), являются непроклеи между обшивками и наличие расслоений в монолитных обшивках. Наибольшее распространение для решения данной задачи нашли акустические методы НК, такие как импедансный и теневой (метод прохождения) для обнаружения непроклеев и эхо-импульсный для поиска расслоений. Однако при разработке современных воздушных судов особого назначения имеющих определенные конструктивные ограничения, была выявлена проблема, связанная с отсутствием возможности поиска непроклеев импедансным или теневым методами. Подробный обзор причин будет приведен далее. Единственным методом, который теоретически мог быть применен, оказался эхо-импульсный ультразвуковой контроль с односторонним доступом. Данный метод для контроля непроклеев ранее практически не применялся из-за сложности трактовки данных контроля. Однако ввиду отсутствия альтернатив ФГУП «ВИАМ» совместно с АО

«ОИПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» была разработана методология и выпущена нормативная документация на контроль клеевых соединений эхо-импульсным методом. Данный доклад посвящен описанию сути разработанной методики контроля.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Объект контроля

Объектом контроля является двухслойная конструкция с клеевым соединением монолитных листов из ПКМ (рис. 1), имеющая две особенности. Во-первых, конструкция собирается в несколько этапов: сначала изготавливается (и отверждается) внутренний элемент конструкции из ПКМ, который отдельно проходит НК ультразвуковым методом на наличие расслоений до сборки (и имеет при необходимости двухсторонний доступ для контроля), затем на него наносят слой клея и производится сборка конечной конструкции, в которой внутренний элемент оказывается между наружных обшивок из ПКМ, выкладываемых из листов препрега. По окончании сборки-выкладки вся конструкция проходит отверждение в автоклаве. Во-вторых, толщины монолитных листов элементов конструкции в месте клеевого соединения имеют примерно равные значения (h_1 и h_2 соответственно).

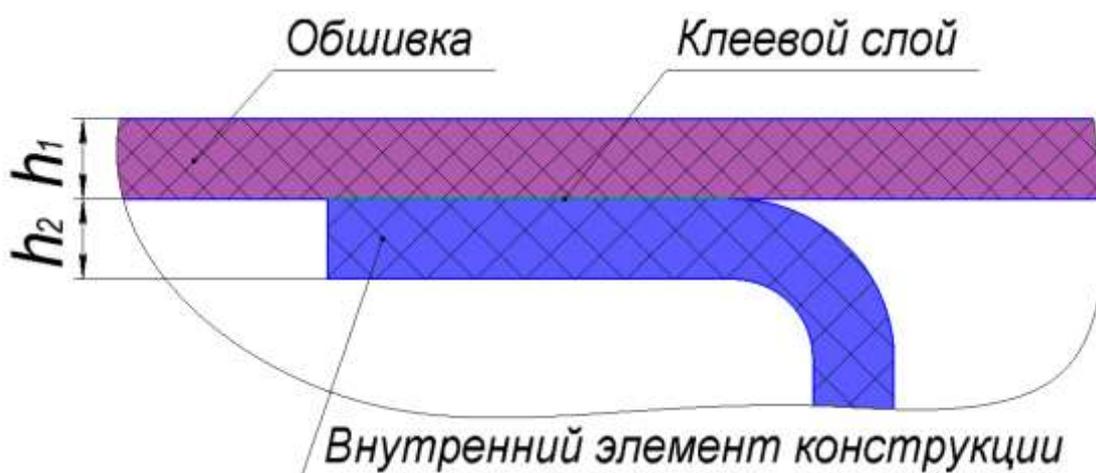


Рис. 1 – Клеевое соединение монолитных листов из ПКМ

После завершения изготовления наружная обшивка по всей площади за исключением зон клеевых соединений проходит ультразвуковой контроль

эхо-импульсным методом на наличие расслоений. В зонах клеевых соединений требуется решение двух задач контроля: контроль клеевого соединения на наличие непроклеев и контроль монолитной части наружной обшивки на наличие расслоений (контроль внутренней обшивки на наличие расслоений не требуется, т.к. данная деталь уже была проконтролирована до сборки).

ОБЗОР ВОЗМОЖНЫХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ

К основным методам НК ПКМ можно отнести акустические методы, тепловизионные и радиационные. Каждый из методов контроля имеет как свои преимущества, так и недостатки. Однако поскольку выявить расслоения и непроклеи радиационными и тепловизионными методами из-за отсутствия раскрытий и соразмерных толщин слоев ПКМ, контроль можно производить только акустическими методами. При неразрушающем контроле ПКМ используют следующие акустические методы [4–9]:

- импедансный метод;
- акусто-топографический метод;
- ультразвуковой резонансный метод;
- велосиметрический метод;
- локальный метод свободных колебаний;
- ультразвуковой метод прохождения (теневой метод);
- ультразвуковой эхо-импульсный метод (эхометод) с использованием одноэлементных пьезоэлектрических преобразователей;
- ультразвуковой эхометод с лазерным возбуждением ультразвуковых колебаний;
- ударно акустический метод;
- эхометод с использованием ультразвуковых фазированных антенных решеток.

Из всех вышеперечисленных методов для контроля клеевых соединений в большинстве случаев применяется либо теневой, либо импедансный.

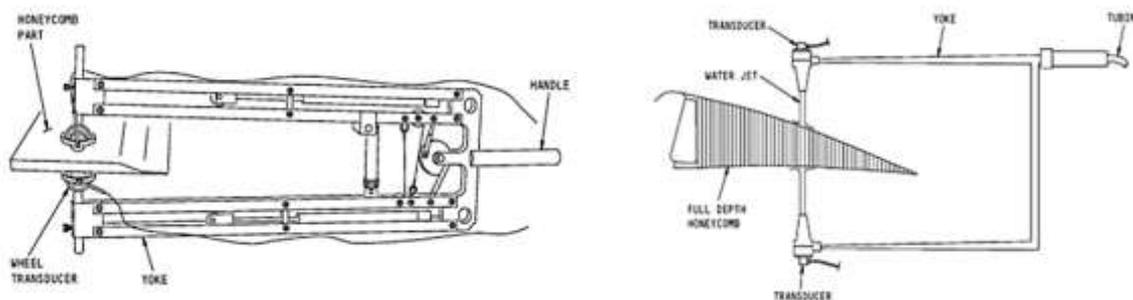
Ультразвуковой метод прохождения (теневой метод)

Теневой метод ультразвукового контроля (УЗК) позволяет контролировать как монолитные панели, так и конструкции с сотовым наполнителем, а также клеевые соединения любых ПКМ. Для создания акустического контакта используются множество способов: обычный контактный (с контактной смазкой), струйный контакт, «сухой» с эластичным протектором, «сухой» с роликовыми преобразователями, бесконтактный («воздушный ввод»). С использованием теневого метода возможен контроль деталей довольно большого диапазона толщин, но чувствительность (обычно эквивалентна выявлению контрольного отражателя диаметром 15...25 мм) падает с увеличением толщины. К преимуществам теневого метода контроля ПКМ можно отнести:

- контроль панели из любых ПКМ, в том числе с плохими акустическими свойствами (высоким затуханием);
- одно и то же оборудование может использоваться для монолитных и сотовых конструкций;
- выявляются трещины в монолитных ПКМ, ориентированные под большими углами относительно поверхности ввода ультразвуковых колебаний в объект контроля;
- отсутствуют приповерхностные и придонные мёртвые зоны;
- возможен контроль до удаления жертвенного слоя;
- возможен сухой контакт;
- возможна настройка приборов без использования стандартных образцов (применяются накладные имитаторы дефектов).

Недостатками же теневого метода является требование не только одновременного доступа к обеим поверхностям панели, но и точного

соосного взаимного расположения приёмного и передающего преобразователей с противоположных сторон контролируемого изделия, для чего при ручном контроле требуется применение специальных оправок – скоб (рис. 2). Также невозможно определение глубины залегания и типа дефекта, плохо выявляются посторонние включения.



Скоба с роликовыми преобразователями

Скоба с преобразователями со струйным контактом

Рис. 2 – Специальные оправки (скобы) для позиционирования приемного и излучающего преобразователей при теновом контроле.

Теневой метод УЗК ПКМ используется как в ручном, так и в автоматизированном варианте. Контроль с использованием ручного теневого метода УЗК ПКМ широко применяется в России (при производстве и в эксплуатации) и за рубежом (в эксплуатации), однако имеет сравнительно низкую производительность контроля и достаточно высокое влияние человеческого фактора. Автоматизированный теневой контроль широко применяется для УЗК ПКМ при производстве за рубежом и имеет высокую производительность, высокую достоверность результатов контроля и низкую трудоёмкость. Однако невозможен контроль в эксплуатации и ремонте (необходимо снятие агрегата с изделия) и стоимость оборудования очень высокая в сравнении с оборудованием для ручного контроля. В качестве способа создания акустического контакта при автоматизированном теновом контроле, как правило, применяется струйный контакт с использованием большого количества водопроводной воды, что не всегда допустимо.

Для контроля рассматриваемого объекта контроля теневой метод не может быть применен из-за отсутствия возможности двухстороннего доступа к контролируемому соединению.

Импедансный метод контроля ПКМ

Импедансный метод контроля ПКМ основан на измерении механического импеданса (жесткости) поверхности детали в точке, которой касается преобразователь [4]. Преобразователь возбуждает вынужденные колебания поверхности детали на частоте от 3 до 40 кГц. При наличии непрочных, расслоений под поверхностью детали, импеданс уменьшается, амплитуда колебаний увеличивается, что и регистрирует прибор. Метод предназначен в основном для контроля конструкций с сотовым и вспененным наполнителем, клеевых соединений обшивок с элементами жесткости, в том числе соединений металл-ПКМ. Однако также может применяться при контроле монолитных конструкций. Импедансный метод широко применяется в России как при производстве, так и в эксплуатации всех без исключения изделий авиационной техники (АТ). Современные приборы путём смены преобразователей позволяют реализовать импедансный, велосиметрический, резонансный и другие близкие низкочастотные методы. Преимуществами метода является использование сухого контакта, недорогое оборудование и возможность безобразцовой настройки. Недостатки метода проявляются в сильной зависимости чувствительности (эквивалентна выявлению контрольного отражателя диаметром 10...30 мм) от глубины залегания дефекта, что вызывает необходимость контроля панелей с двух сторон, помимо этого велико влияние человеческого фактора и производительность сравнительно низка.

Для контроля рассматриваемого класса объектов, импедансный метод не может быть применен из-за примерно равных толщин монолитных листов из ПКМ. По этой причине искомый дефект оказывается на глубине, примерно равной половине толщины всей конструкции, что выходит за

рамки чувствительности импедансного метода. Что также было подтверждено серией экспериментов.

ВЫБОР МЕТОДА И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ

Учитывая вышеперечисленные недостатки специальных низкочастотных методов контроля клеевых соединений, был выбран высокочастотный эхо-импульсный метод, который ранее не применялся для данной задачи из-за сложностей в трактовке данных контроля.

Упомянутые сложности вызваны тем, что даже годное клеевое соединение, в котором хотя бы одна из соединяемых деталей была полностью отверждена перед склейкой, частично отражает ультразвуковые колебания. Отраженный эхосигнал часто оказывается достаточно велик, чтобы при применяемых уровнях фиксации дефекта он был признан превышающим браковочный уровень. Таким образом может произойти ложная браковка годной конструкции. Возможные причины отражения ультразвука от клеевого слоя – разница в характеристических импедансах углепластика и неармированного клея, а также в ряде случаев наличие слоя пор.

Разница в характеристических импедансах может быть объяснена, в частности, тем, в применяемых для ПКМ термоотверждаемых пленочных клеях в качестве наполнителя содержится порошкообразный алюминий, который хорошо виден на поперечном шлифе (рис. 3).

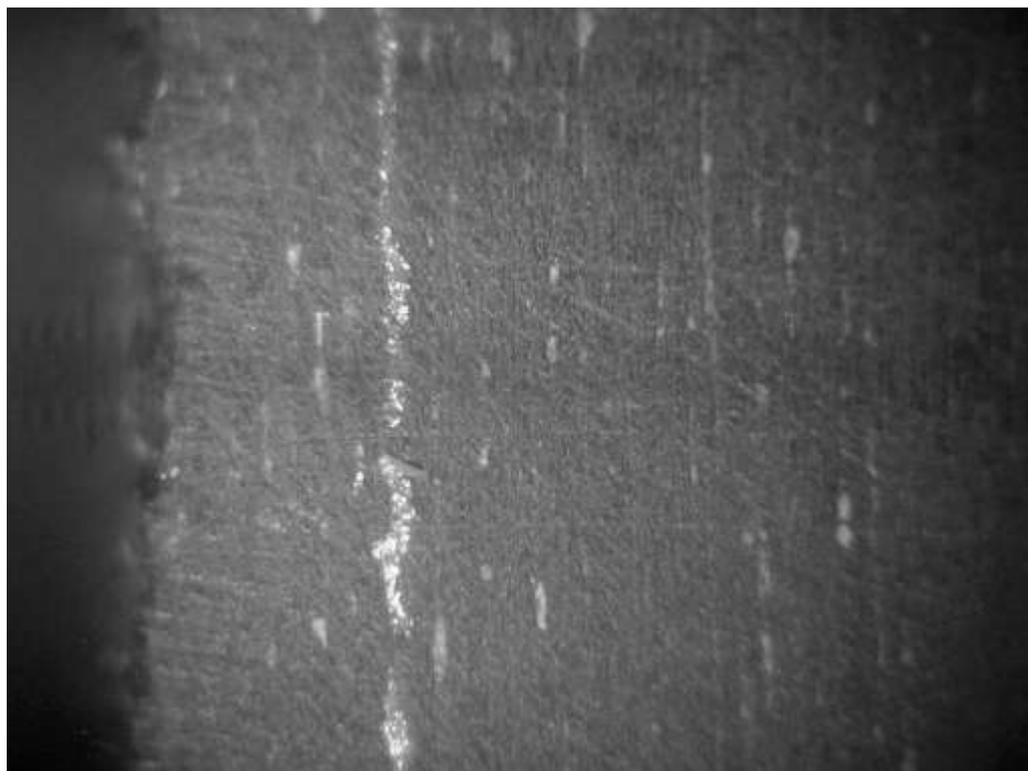


Рис. 3 – Поперечный шлиф клеевого соединения двух углепластиковых деталей, полученного с применением термоотверждаемого клея.

В самом деле, импеданс алюминия составляет $z_{Al} = 2,7 \text{ г/мм}^3 \times 6200 \text{ м/с} = 16,7 \text{ Па}\cdot\text{с/м}$, а импеданс углепластика при распространении волны поперек слоёв – $z_{\text{углпк}} = 1,5 \text{ г/мм}^3 \times 3000 \text{ м/с} = 4,5 \text{ Па}\cdot\text{с/м}$. Таким образом, даже незначительная добавка в клей алюминиевого порошка приведёт, согласно формуле Френеля, к заметному отражению ультразвуковых волн от границы клей-углепластик.

Наличие пор в клеевом соединении было обнаружено экспериментально, хотя и не во всех образцах. Размер пор не велик и они не могут существенно повлиять на прочность клеевого шва (попытки расслоить образец по явно видимому на поперечном срезе пористому слою ни разу не увенчались успехом, соединение сохраняло общую относительную равнопрочность с основными слоями углепластика), но они расположены в одной плоскости и поэтому дают существенную амплитуду эхосигнала. Предположительная причина образования пор связана с технологией

склейки: для получения лучшей адгезии и для исключения механических операций подготовки поверхности под склейку, на поверхность, подлежащую последующей склейке, при формовании наносится слой жертвенной ткани (peel-ply), который перед склейкой удаляется с отверждённой детали. Получающаяся поверхность содержит регулярно расположенные микронеровности глубиной до 160 мкм – отпечатки текстуры жертвенной ткани. На дне этих углублений при склейке и формируются небольшие поры.

Таким образом, задача выявления непроклеев с применением эхо-импульсного контроля сводится к выбору параметров контроля и критериев браковки, которые обеспечивали бы надёжное выявление непроклеев, но не приводили бы к ложному забракованию конструкции вследствие отражения ультразвука от годного клеевого слоя.

В первую очередь, был выбран частотный диапазон используемых ультразвуковых волн. Хотя существующие методики эхо-импульсного контроля ПКМ предполагают применение ультразвуковых преобразователей с центральными частотами от 2,25 до 5 МГц, частота контроля для зон соединения «лист-лист» была выбрана 2,5 МГц (допускается от 2,25 до 3,5 МГц). Опробование показало, что мешающий эхосигнал, отраженный от клеевого соединения, на более низкой частоте имеет меньшую амплитуду, в отношении к амплитуде полезного сигнала от непроклея. Этот факт может быть объяснен известными зависимостями, определяющими коэффициент отражения R_c от границы раздела двух одинаковых сред (с характеристическими импедансами z), разделённых тонким слоем (толщина слоя h_c много меньше длины волны в среде слоя λ_c) [10]:

$$R_c = 1 + \left(\frac{z_c \cdot \lambda_c}{\pi \cdot z \cdot h_c} \right)^2^{-1}, \quad (1)$$

где z_c – характеристический импеданс среды слоя.

Как видно, с увеличением длины волны отражение от такой границы уменьшается.

Применение ещё более низких частот, к сожалению, оказалось невозможным, так как со снижением частоты падает разрешающая способность по глубине, и эхосигнал от непрочлея становится невозможно наблюдать отдельно от эхосигналов от других поверхностей объекта контроля. Даже при использовании ПЭП с центральной частотой 2,25 МГц, для четкой фиксации сигнала от непрочлея, необходимо применять высокоразрешающие (широкополосные) совмещённые прямые ПЭП со сменной призмой или акустической линией задержки.

Для экспериментов и последующей реализации методики был выбран ПЭП с диаметром пьезоэлемента 12,7 мм (0,5 дюйма), так как именно такой ПЭП рекомендован и уже используется согласно действующей документации на эхо-импульсный контроль монолитных углепластиков. Использовался сильнодемпфированный (высокоразрешающий) ПЭП фирмы «Olympus» серии Videoscan с акустической линией задержки из материала Rexolite (разновидность полистирола).

При распространении ультразвука в материале с большим коэффициентом затухания, каким является углепластик, амплитуда эхосигнала от отражателей (расслоений, непрочлеев) одинакового размера, расположенных на разных глубинах, будет сильно отличаться. Для выравнивания чувствительности контроля по глубине, в ультразвуковых дефектоскопах предусмотрена специальная функция временной регулировки чувствительности (ВРЧ). Для настройки этой функции необходимо применение настроенного образца с рядом одинаковых отражателей, расположенных на разных глубинах. При проведении контроля монолитных углепластиков эхо-импульсным методом, для настройки ВРЧ используются контрольные образцы из такого же углепластика с искусственными дефектами в виде плоскодонных отверстий, расположенных на нескольких

(обычно трёх) глубинах. Опробование показало, что таких образцов недостаточно для настройки при контроле клеевых соединений. Дело в том, что значения усиления в диапазонах между глубинами расположения отверстий в контрольном образце линейно интерполируются электроникой дефектоскопа. При этом, очевидно, возникает небольшая погрешность, порядка 1 дБ. Данной погрешностью можно пренебречь при контроле монолитных углепластиков – но не при контроле клеевых соединений, где для отстройки от паразитных отражений требуется существенно более точная настройка усиления.

Другим источником погрешности при настройке на монолитных образцах и последующем контроле клеевого соединения является ослабление ультразвуковых волн клеевым слоем. Для клеев «горячего» отверждения это ослабление в основном связано с описанным выше френелевским отражением части энергии ультразвукового пучка от клеевого слоя. Это легко установить, проанализировав амплитуды эхосигналов в монолитном углепластиковом образце и в двух склеенных листах такой же суммарной толщины. Средние значения амплитуд сигналов, полученные на указанных образцах, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Амплитуды эхо-сигналов в монолитном образце из углепластика и образце с клеевым соединением равной суммарной толщины

Тип сигнала (тип конструкции)	Амплитуда, % высоты экрана
Донный сигнал A_{DM} (монолитный образец)	100%
Эхосигнал от клеевого шва A_K	40%
Донный сигнал A_{DKC} (клеевое соединение)	85%

Видно, что при введении «полупрозрачного» клеевого слоя появляется эхосигнал от этого слоя, а амплитуда донного сигнала падает. Однако, сумма этих сигналов превышает 100%, т. е. донный сигнал падает медленнее, чем

растёт сигнал от клеевого шва. Это объясняется тем, что отражение и прохождение ультразвука через такую границу в отсутствие поглощения и рассеяния ультразвука подчиняются энергетическому соотношению [10]:

$$R_s + T_s = 1, \quad (2)$$

где R_s – коэффициент отражения от клеевого слоя (по энергии), T_s – коэффициент прохождения через клеевой слой (по энергии).

Ультразвуковой луч на своём пути через образец дважды пересекает клеевой шов, испытывая частичное отражение. При этом амплитуда эхосигнала, отображаемая на экране дефектоскопа, пропорциональна квадратному корню по энергии этого ультразвукового импульса, отсюда:

$$A_K = (R_s)^{1/2} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$A_{ДКС} = (1 - R_s) \cdot 100\% \quad (4)$$

Подставив в эти формулы полученные ранее экспериментальные значения, получаем при $R_s = 0,16$: $A_K = 40\%$, $A_{ДКС} = 84\%$, т.е. энергетические отношения выполняются в полной мере и потерь на поглощение в клеевом слое практически нет.

Следует отметить, что для клеев холодного отверждения в ходе экспериментов было установлено, что указанные энергетические соотношения не выполняются, поскольку в клеевом слое наблюдается сильное затухание, изменяющееся от образца к образцу.

Чтобы корректно скомпенсировать вышеописанные эффекты, образцы для контроля склейки должны полностью имитировать контролируемое клеевое соединение. По результатам проведённых экспериментов, было установлено, что при эхо-импульсном методе контроля клеевого соединения «лист-лист» настройку чувствительности дефектоскопа следует производить следующим образом:

а) в случае контроля на отсутствие непрочности между обшивками и расслоений в обшивке, расположенной со стороны поверхности ввода ультразвука – на контрольных отражателях площадью $0,8 \text{ см}^2$ (плоскодонных

отверстиях диаметром 10 мм), расположенных на половине толщины обшивки (имитатор расслоения) и на глубине клеевого слоя (имитатор непрочлея);

б) в случае контроля только на отсутствие непрочлея между обшивками (контроль обшивок на расслоения выполнен до сборки) - на контрольном отражателе площадью 0,8 см² (плоскодонном отверстии диаметром 10 мм), расположенном на глубине клеевого слоя (имитатор непрочлея).

Рабочий стандартный образец (PCO) для настройки при контроле на отсутствие непрочлея изготавливается в соответствии со следующими требованиями с учетом содержания клеевого соединения и указанных выше отражателей:

– PCO должен представлять собой фрагмент полотна размером не менее 100×200 мм, изготовленный из того же материала, с теми же толщинами полотна и по той же технологии, что и контролируемая деталь, и иметь такое же покрытие.

– Клеевое соединение в PCO должно быть выполнено по той же технологии, что и в контролируемой детали. Допускается изготовление PCO из технологического припуска деталей. Для настройки и проверки настройки начала первого строга АСД допускается использовать отражатель образца, предназначенного для контроля монолитных конструкций, расположенного на глубине 0,5–0,7 мм от поверхности ввода ультразвука.

МЕТОДИКА

В целом выявление непрочлеев предложенным способом не отличается от обычного ультразвукового эхо-импульсного контроля монолитного углепластика, за исключением нескольких дополнительных нововведений в процедуре настройки и фиксации дефектов.

Для настройки дефектоскопа при контроле клеевого соединения «лист-лист» на отсутствие непрочлея и расслоений в обшивке, расположенной со

стороны поверхности ввода ультразвука, необходимо установить амплитуду сигнала от имитатора расслоения (на соответствующем РСО), равной 80% по шкале амплитуд.

В связи с тем, что углепластиковые детали могут существенно отличаться друг от друга и от РСО по затуханию ультразвука, может потребоваться соответствующая корректировка усиления дефектоскопа. Затухание ультразвука оценивается по соотношению амплитуд сигналов от клеевого слоя в изделии и РСО. Корректировка проводится один раз перед началом сканирования. Для этого по сигналу, отраженному от клеевого слоя (сигнал между зондирующим импульсом и донным сигналом в бездефектной зоне) необходимо определить величину корректировки усиления ΔG . Для этого производится запись величины усиления дефектоскопа $G_{\text{дрсо}}$, дБ, при котором амплитуда сигнала от клеевого слоя на РСО составляет 80% высоты экрана. Аналогично производится замер значения усиления $G_{\text{дi}}$, дБ, для сигналов от клеевого слоя в контролируемом изделии в нескольких точках с наименьшей кривизной поверхности, расположенных равномерно по всей контролируемой площади клеевого соединения в пределах зон с нужной толщиной. Далее производится вычисление величины корректировки ΔG , дБ:

$$\Delta G = \frac{G_{\text{д1}} + G_{\text{д2}} + G_{\text{д3}} \dots + G_{\text{дn}}}{n} - G_{\text{дрсо}}, \quad (5)$$

где n – количество точек.

Количество точек для определения средних амплитуд сигнала от клеевого слоя на РСО – не менее шести, на изделии - не менее 10. Полученное значение вводится в качестве поправки в усиление дефектоскопа. В случае положительного значения ΔG усиление в контролируемой зоне должно быть увеличено, в случае отрицательного значения ΔG - уменьшено.

Пороговый уровень для сигнала от клеевого слоя L_1 (уровень второго строга АСД) рассчитывается по формуле [11]:

$$L_1 = [A_{\text{кл.}}^{\text{PCO}}] + \frac{A_0^{\text{H}} - [A_{\text{кл.}}^{\text{PCO}}]}{2}, \quad (6)$$

где $[A_{\text{кл.}}^{\text{PCO}}]$ – среднее значение амплитуды сигнала от клея на PCO; A_0^{H} – амплитуда сигнала от имитатора непроклея при настройке на имитаторе расслоения (амплитуда сигнала на имитаторе расслоения равна 80 % по шкале амплитуд).

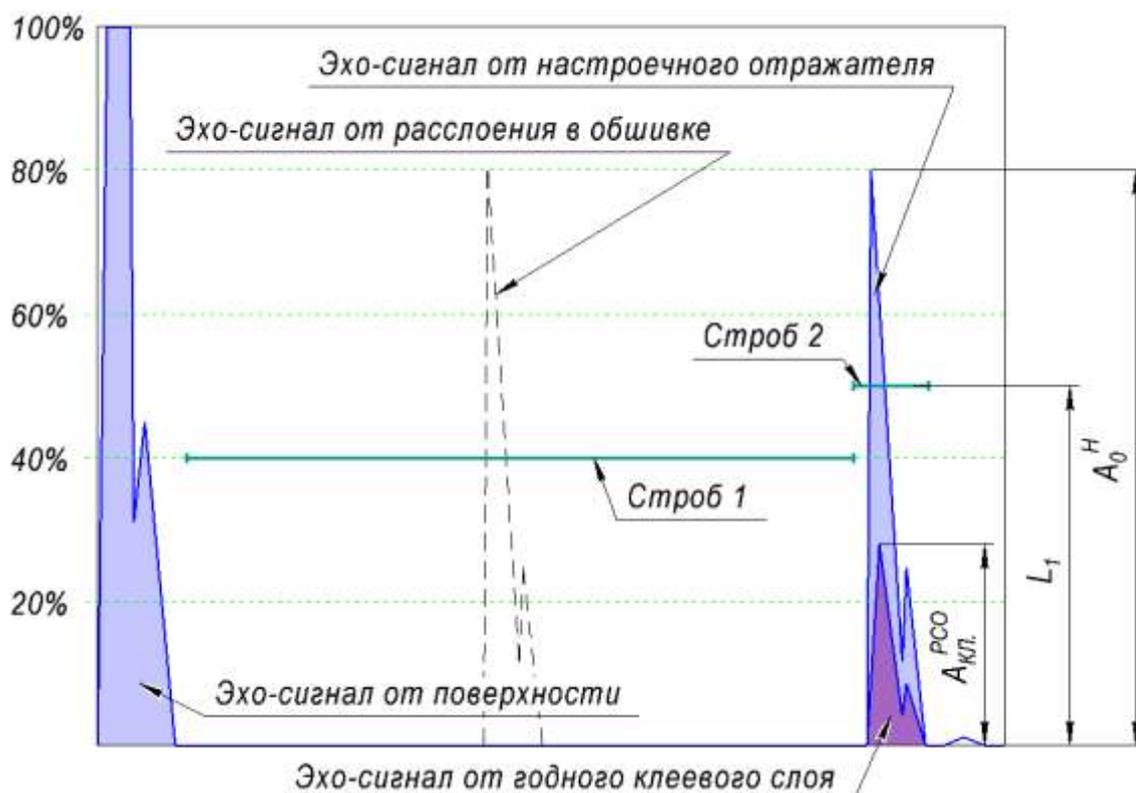


Рис. 4 – Схема настройки для контроля клеевого соединения эхо-импульсным методом

Общая схема настройки в отображении на экране дефектоскопа приведена на рис. 4. Ширина развертки устанавливается от сигнала отраженного от поверхности изделия до сигнала от клеевого слоя (устанавливать развертку до донного сигнала не имеет смысла, т.к. контроль расслоений в нижнем слое не предусмотрен, поскольку проведен ранее, а контроль величины самого донного сигнала не требуется). Положение второго строба АСД устанавливается таким образом, чтобы в него попадал только сигнал, отраженный от клеевого слоя. Режим срабатывания АСД для

второго строба устанавливается по критерию «Выше» (по превышению порога сигналом). Первый строб АСД устанавливается на уровень 40% между сигналом от поверхности ввода и сигналом, отраженным от клеевого слоя, чтобы его ширина охватывала весь диапазон толщины верхней обшивки до клеевого слоя. Это обеспечивает выявление расслоений в верхней обшивке (если такой контроль предусмотрен).

Граница расслоения отмечается на поверхности изделия по положению центра преобразователя при достижении амплитуды сигнала от внутреннего отражателя порогового уровня в 40% (только для сигналов, попадающих в первый строб АСД).

Граница непрочности отмечается на поверхности изделия по положению центра преобразователя при достижении амплитуды сигнала от внутреннего отражателя порогового уровня L_1 (только для сигналов, попадающих во второй строб АСД).

При проведении ультразвукового контроля углепластиков как в России, так и за рубежом часто используют отслеживание амплитуды донного сигнала с целью выявления зон повышенного затухания ультразвука. Повышенное затухание может свидетельствовать о пористости или неполном отверждении связующего. К недостатком описанного способа контроля клеевого соединения на непрочности и расслоения относится невозможность выявления зон повышенного затухания.

ВНЕДРЕНИЕ

Разработанная методика на контроль клеевых соединений эхо-импульсным методом после апробации, проведенной ФГУП «ВИАМ» совместно с АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», внесена в нормативные отраслевые документы и успешно внедрена при производственном контроле ряда изделий специальной техники на АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», филиале ПАО «Компания «Сухой» - «КнААЗ им. Гагарина» и ОАО «КнААПО им. Ю.А. Гагарина».

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии, 2012. №1. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии, 2001. № 1. С. 3–8.
4. Генералов А.С., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Яковлева С.И., Диков И.А. Выявление расслоений и непрочкеев в 5- и 7-слойных сотовых деталях и элементах конструкций из ПКМ акустическим методом // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. №3. С. 23–26.
5. Далин М.А., Генералов А.С., Бойчук А.С., Ложкова Д.С. Основные тенденции развития акустических методов неразрушающего контроля // Авиационные материалы и технологии, 2013. №1. С. 64–69.
6. Мурашов В.В., Косарина Е.И., Генералов А.С. Контроль качества авиационных деталей из полимерных композиционных материалов и многослойных клееных конструкций // Авиационные материалы и технологии, 2013, №3. С. 65–70.
7. Стариковский Г.П., Курятин А.А., Карабутов А.А. Неразрушающий контроль интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов // В мире НК, 2011. №4 (54). С. 61–65.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
9. Чертищев В.Ю., Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Неразрушающий контроль акустическими методами многослойных

конструкций из полимерных композиционных материалов мотогондолы авиационного двигателя // Сб. докл. X Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат 2018». М.: ФГУП «ВИАМ», 2018. С. 397–417.

10. Неразрушающий контроль: справочник: в 7 т. / под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 3. Ультразвуковой контроль / И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. М.: Машиностроение, 2004. 864 с.

11. Патент на изобретение 2627539 "Способ неразрушающего контроля клеевого соединения монолитных листов из полимерных композиционных материалов." Авторы: Курятин А.А., Стариковский Г.П. Дата гос. регистрации в Гос. реестре изобретений РФ - 08.08.2017г.

УДК 678.76

Полимеризующиеся клеевые композиции для огнестойких стеклоконструкций

Новаков И.А.¹, академик РАН; Борисов С.В.¹;

Ваниев М.А.¹, д.т.н.; Кочнов А.Б.¹

president@vstu.ru; borisov.volgograd@yandex.ru; vaniev@vstu.ru; koch@vstu.ru

¹*Волгоградский государственный технический университет*

Аннотация:

Впервые разработаны полимеризующиеся клеевые композиции с регулируемой вязкостью на основе растворов поливинилбутирала в ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонате и 2-гидроксипропилметакрилате. Адгезия при сдвиге для клеевых соединений стекло-стекло и значения кислородного индекса материала достигают 30,5 МПа и 32,5% об., соответственно. Опытно-промышленные испытания пентаплексов, склеенных при УФ-облучении показали, что они соответствуют классу защиты EIW15 согласно требованиям ГОСТ 30826-2014 по огнестойкости.

Ключевые слова:

полимеризующиеся клеевые композиции, поливинилбутираль, фосфорсодержащий диметакрилат ФОМ-II, огнестойкие стеклоконструкции

Большинство полимерных материалов оптического назначения, выпускаемых отечественной и зарубежной промышленностью,

характеризуются повышенной горючестью. Поливинилбутираль (ПВБ) обладает высокой теплостойкостью, эластичностью и адгезией к различным субстратам, в том числе – силикатным стеклам, что позволяет применять его в производстве безопасных стеклополимерных конструкций. Однако клеевые композиции на его основе являются горючими.

В связи с вышесказанным, цель настоящей работы заключалась в создании полимеризующихся клеевых композиций пониженной горючести для пожаробезопасных стеклоконструкций. Для решения задачи было предложено [1] использовать растворы ПВБ в комбинации с мономерами метакрилатного типа, в качестве которых применяли ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонат (далее по тексту ФОМ-II), синтезированный по способу [2], и 2-гидроксипропилметакрилат (ГПМА). Предпосылка использования ФОМ-II базировалась на том, что синтезированный по данному способу мономер характеризуется прозрачностью, содержит две метакрилатные группы, а также 7,4 и 17,0% масс. фосфора и хлора, соответственно. Ранее в работе [3] показана эффективность использования ФОМ-II в составе полимеризующихся композиций для трудногорючих стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфирных смол.

В настоящем докладе представлены результаты исследования реологических свойств поливинилбутираль-мономерных клеевых композиций (ПМКК), особенностей их полимеризации в условиях фото- и термохимического инициирования, оценки адгезионных и оптических характеристик, а также огнестойкости сополимеров, полученных на основе изученных ПМКК.

Экспериментальная часть

Динамическую вязкость ПМКК измеряли на вискозиметре Брукфильда LV-DV-II+Pro при 30°Cс использованием шпинделя SC4-27.

Фотополимеризацию композиций изучали с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (прибор Netzsch Phoenix DSC

204 F1, снабженный фотоприставкой Omnicure 2000 с кварцевыми световодами).

Адгезию в условиях сдвига определяли по ГОСТ 9438. Образцы представляли собой два силикатных стекла, склеенных с помощью ПМКК в результате облучения источником типа ДРТ-400 в течении 20 минут в присутствии 0,3 % масс. 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанона, взятого в качестве фотоинициатора (ФИ).

Коэффициент светопропускания сополимеров определяли для пластин толщиной 1 мм, полученных термоинициированной полимеризацией ПМКК при 60°C в присутствии 1% масс. пероксида бензоила, с помощью спектрофотометра СФ-2000.

Огнестойкость сополимеров оценивали посредством определения кислородного индекса в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89, а также в соответствии с требованиями ГОСТ 33000-2014.

Испытания на удар образцов в виде двух стекол, склеенных с помощью фотополимеризующейся ПМКК, осуществляли с помощью прибора «Константа У-2», снабженного стальным бойком с диаметром 20 мм и массой 1 кг.

Обсуждение результатов

Данные таблиц 1 и 2 демонстрируют влияние соотношения мономеров и содержания ПВБ на одну из важнейших характеристик клеевых композиций, а именно, их вязкость.

Из численных значений таблицы 1 видно, что уже при 10% содержании ГПМА в растворе его динамическая вязкость (η) снижается на ~57% по сравнению с 10% раствором ПВБ в ФОМ-II (сравнение композиций 2 и 1). Введение сомономера-разбавителя от 20 до 60 % масс. (составы 3 – 7) приводит к снижению значений η до 76,1 и до 5,8 Па·с, соответственно. Другими словами, вязкость снижается примерно в 13 раз.

Таблица 1

Влияние содержания ФОМ-II и ГПМА на динамическую вязкость ПМКК, содержащих 10 % масс. ПВБ

№ пп	Содержание ФОМ-II и ГПМА, % масс.		Динамическая вязкость η , Па·с (30°C)
	ФОМ-II	ГПМА	
1	90	–	455,2
2	80	10	194,0
3	70	20	76,2
4	60	30	30,3
5	50	40	16,7
6	40	50	9,4
7	30	60	5,8

Таблица 2

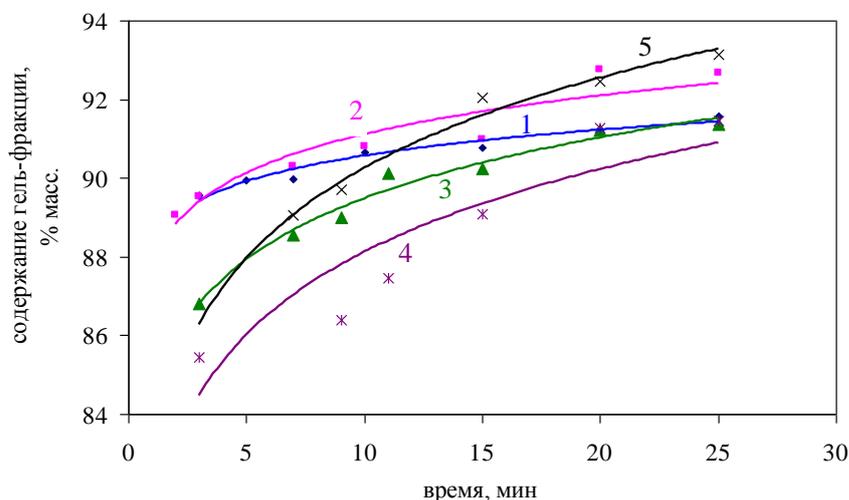
Влияние содержания ПВБ на динамическую вязкость клеевых композиций на основе мономеров ФОМ-II и ГПМА, взятых в массовом соотношении 2:1

№ пп	Содержание ПВБ в клеевых композициях, % масс	Динамическая вязкость η , Па·с (30 °C)
1	1	0,09
2	2	0,21
3	5	1,67
4	10	30,34

Влияние растворенного ПВБ в изученном диапазоне концентраций проявляется в значительном увеличении вязкости, которое наиболее ощутимо при содержании поливинилбутираля выше 5% масс (табл. 2). На основании вискозиметрических исследований нами установлено, что 5–10 % растворы ПВБ в ФОМ-II требуют применения мономера-разбавителя для их использования в качестве заливочных клеевых композиций [4].

На рисунке 1 представлены данные, характеризующие особенности фотохимически инициированной (в присутствии 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанона) полимеризации ПМКК с точки зрения динамики увеличения гель-фракции. Можно видеть, что в результате облучения в течение 3 минут содержание гель-фракции в образцах уже достигает 86–90%.

При дальнейшем облучении до 25 минут включительно количество сшитой нерастворимой фазы увеличивается до 91–93%. За это время полимеризация по сути завершается. Такие временные промежутки приемлемы в технологии формирования клеевых слоев при изготовлении стеклоконструкций [5].



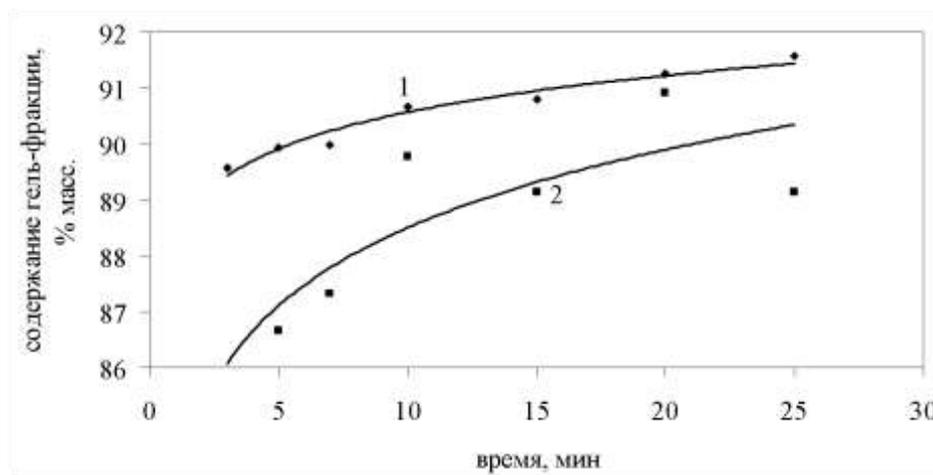
Условия получения образцов: [ФИ]=2% масс. Источник ДРТ-400 с мощностью светового потока 240 мВт/м^2 в диапазоне 315-400 нм. Одностороннее облучение композиции в слое 1 мм без покровного стекла

Соотношение мономеров (% масс.): 1 – ФОМ-II (30) + ГПМА (60);
2 – ФОМ-II (40) + ГПМА (50); 3 – ФОМ-II (50) + ГПМА (40);
4 – ФОМ-II (60) + ГПМА (30); 5 – ФОМ-II (70) + ГПМА (20)

Рис. 1 – Зависимость содержания гель-фракции в образцах сополимеров от времени облучения фотополимеризующихся композиций на основе 10% раствора ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА

Образцы, охарактеризованные выше, получали односторонним облучением клеевой композиции, которую заливали в стеклянную форму и покровным стеклом не накрывали. По причине известного эффекта, обусловленного ингибированием реакции полимеризации кислородом воздуха, образцы имели поверхностную липкость, что негативно сказывается на степени превращения мономеров. В этой связи, нами были проведены дополнительные эксперименты, при выполнении которых стеклянные формы сверху накрывали пластинами из неорганического стекла. Таким образом имитировалась заливочная технология изготовления триплексов с

односторонним облучением для реализации фотохимического инициирования полимеризации непосредственно в межстекольном пространстве при одновременном формировании адгезионного слоя. Сравнение количества образующейся в процессе облучения гель-фракции для образцов, накрытых и не накрытых стеклом, приведено на рисунке 2.

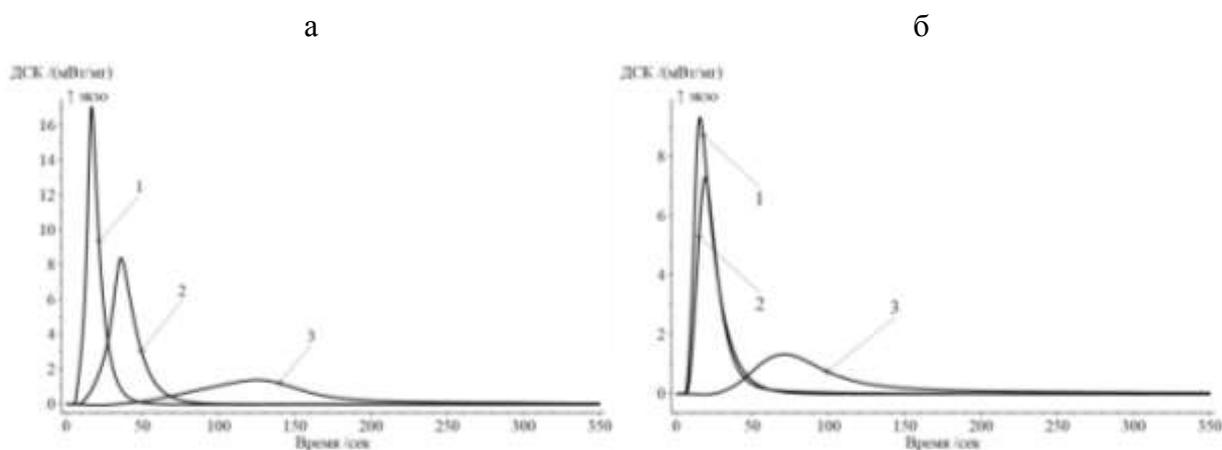


Условия получения образцов: [ФИ]=2% масс. Источник ДРТ-400 с мощностью светового потока 240 мВт/м^2 в диапазоне 315–400 нм. Одностороннее облучение композиций. 1 – образцы накрывались стеклом при облучении; 2 – образцы облучались без накрывания стеклом

Рис. 2 – Изменение содержания гель-фракции в образцах сополимеров на основе 10% раствора ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА, взятых в соотношении 30:60% масс. в зависимости от способа облучения образца

Из рисунка 2 следует, что в условиях ограниченного контакта с кислородом воздуха за счет покровного стекла, содержание гель-фракции при одинаковом времени облучения несколько выше. В частности, если сравнить данные по истечении 5 минут облучения, то можно видеть, что имеет место разница в содержании гель-фракции, составляющая примерно 3,5%. По мере увеличения времени облучения имеющаяся разница практически нивелируется. Полученная информация легла в основу создания стеклоконструкций типа триплекс, которые впоследствии были изготовлены для опытных испытаний.

Известно [6], что скорость фотохимически инициированной радикальной полимеризации во многом определяется концентрацией фотоинициатора. В этом направлении нами на примере 10% растворов ПВБ и двух вариантов соотношений ФОМ-II и ГПМА проведена серия экспериментов посредством дифференциально-сканирующей калориметрии. Особенности фотохимически инициированной полимеризации клеевых композиций иллюстрируют кривые ДСК на рисунке 3.



30°C, мощность излучения – 0,5 Вт/см²

Концентрация фотоинициатора, % масс.: 1,0 (1); 0,5 (2); 0,1 (3).

Соотношение мономеров (% масс.): а – ФОМ-II (40) + ГПМА (50);

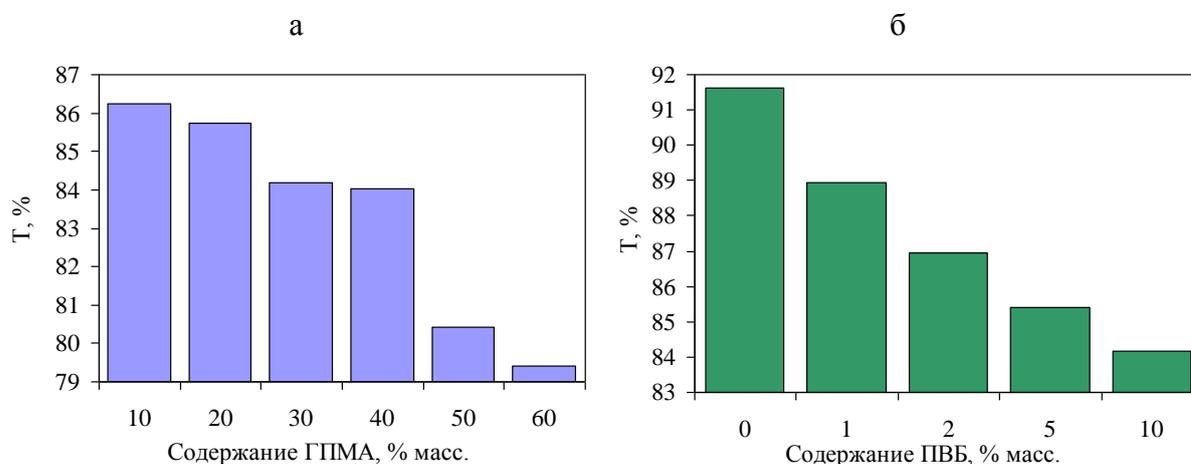
б – ФОМ-II (70) + ГПМА (20)

Рис. 3 – Кривые ДСК фотохимически инициированной полимеризации композиций на основе 10 % растворов ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА при различном содержании фотоинициатора

Анализ данных рисунка 3 позволяет отметить то, что максимум на всех кривых достигается за достаточно малый промежуток времени. Особенно это касается композиций, содержащих ФИ в количестве 1,0 и 0,5% масс. (см. кривые 1 и 2, соответственно). Это свидетельствует о высокой скорости процесса при использовании указанных концентраций ФИ и мощности излучения. В свою очередь, это отражается на специфике превращений. В литературе такая специфика трактуется, в частности авторами [7], как аномальный кинетический эффект, обусловленный тем, что при больших

скоростях фотохимического инициирования инициирующий радикал становится основным партнером в реакции квадратичного обрыва цепи. Это обстоятельство кардинально меняет кинетику полимеризации с точки зрения развития автоускорения.

Образцы сополимеров, полученные фотохимически инициированной полимеризацией изучаемых клеевых композиций, представляют собой бесцветные и прозрачные материалы с содержанием гель-фракции 92–95 % масс. и светопропусканием в пределах 80 – 86 % (рис. 4).



а – доля ПВБ 10 % масс.; б – соотношение ФОМ-II к ГПМА – 2:1.

Рис. 4 – Зависимость коэффициента светопропускания ($\lambda = 676$ нм) сополимеров от содержания (% масс.) ГПМА(а) и ПВБ(б)

Из данных рисунка 4 следует, что при увеличении содержания ГПМА или растворенного ПВБ имеет место снижение коэффициента светопропускания. Однако, в целом, материал клеевого слоя обладает достаточно высокими показателями коэффициента светопропускания.

Определенные величины кислородного индекса, представленные в таблице 3, позволяют отнести исследованные материалы к группе самозатухающих, что обусловлено наличием атомов фосфора и хлора в диметакрилате ФОМ-II. Также установлено, что в условиях сдвига

адгезионная прочность клеевых соединений в образцах типа стекло-стекло, полученных фотополимеризацией композиций на основе ФОМ-II, ПВБ и ГПМА, в 2 – 4 раза выше по сравнению с образцами, адгезионный слой которых образован полимеризацией только ФОМ-II (см. таблицу 3).

Таблица 3

Сравнительные свойства гомополимеров ФОМ-II и ПВБ, а также материалов, полученных полимеризацией изученных ПМКК

Компоненты ПМКК, % масс.			Свойства гомополимеров и сополимеров	
ФОМ-II	ГПМА	ПВБ	Кислородный индекс ¹ , % об.	Адгезионная прочность ² , МПа
–	–	100	≤ 21	≥ 8,0 ³
100	–	–	33,0	7,2
80	10	10	32,5	19,8
70	20	10	31,0	15,3
60	30	10	29,5	13,7
50	40	10	28,5	26,5
40	50	10	26,0	30,5
30	60	10	24,0	21,6
63,3	31,7	5,0	30,5	22,5
65,2	32,8	2,0	31,0	29,4
66,0	33,0	1,0	31,0	22,3
67,1	32,9	–	–	18,7

1 – образцы получены в условиях термополимеризации; 2 – образцы получены в условиях фотополимеризации; 3 – требования ГОСТ 9438.

В целом, достигаемый уровень адгезии соответствует требованиям ГОСТ 9438, предъявляемым к пленкам на основе ПВБ, используемым для изготовления триплексных стекол.

Оценка комплекса свойств материалов свидетельствует о том, что для практического применения подходит ряд клеевых композиций. В частности, это относится к ПМКК с соотношением компонентов (% масс.): ФОМ-II (40) - ГПМА (50) - ПВБ (10). Полученные на основе этой клеевой композиции

материалы отличаются оптимальным сочетанием свойств – адгезией к силикатному стеклу 30,5 МПа, значением кислородного индекса 26,0% об. и коэффициентом светопропускания 84% при длине волны 676 нм.

Результаты испытания на удар, представленные на фото рисунка 5, иллюстрируют преимущества вышеуказанной фотополимеризующейся клеевой композиции с точки зрения целостности триплекса после ударного воздействия относительно образца сравнения, в роли которого выступил стандартный триплекс, склеенный поливинилбутиральной пленкой, используемый для остекления легкового автомобиля.



Рис. 5 – Результаты испытания на удар.

Слева – стандартный триплекс с поливинилбутиральной пленкой
Справа – триплекс, изготовленный из силикатных стекол с использованием фотополимеризующейся клеевой композиции, содержащей (% масс.):
ФОМ-II (40) - ГПМА (50) - ПВБ (10)

Разработанные полимеризующиеся клеевые композиции были использованы для получения образцов защитных стеклополимерных конструкций размером 500×500 мм, состоящих из трех силикатных стекол толщиной 4 мм и двух полимерных слоев толщиной 1 мм. Отверждение осуществляли под действием полного спектра УФ-излучения ламп ЛУФТ-80. Испытания на огнестойкость проводили на базе ЗАО «Ламинированное стекло» г. Саратов в специальной печи,

температурный режим в которой поддерживался в соответствии с требованиями ГОСТ 33000-2014. Составы фотополимеризующихся клеевых композиций и результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты огневых испытаний стеклополимерных конструкций

Нормируемые признаки предельных состояний	Состав разработанных клеевых композиций (% масс.)		Требования ГОСТ 33000-2014
	ПВБ(2)+ФОМ-П(65,3)+ГПМА(32,7)	ПВБ(10)+ФОМ-П(40)+ГПМА(50)	
Потеря целостности (E), мин	17	15	15
Потеря теплоизолирующей способности по прогреву (I), мин	15	14	15
Потеря теплоизолирующей способности по тепловому излучению (W), мин	17	16	15

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что испытанные образцы стеклополимерных конструкций отвечают классу защиты EIW15 (требования ГОСТ 30826-2014 по огнестойкости).

Выводы

В результате проведенных исследований разработаны клеевые полимеризующиеся композиции на основе поливинилбутираля и мономеров метакрилатного ряда. Формируемый в результате полимеризационного отверждения за сравнительно малый промежуток времени оптически прозрачный материал клеевого слоя обладает значениями кислородного индекса до 32,5% об., адгезией клеевого соединения стекло-стекло в условиях сдвига до 30,5 МПа и безосколочностью при ударе. Опытно-промышленные испытания пентаплексов, склеенных в результате УФ-облучения, показали, что они соответствуют классу защиты EIW15 согласно требованиям ГОСТ 30826-2014 по огнестойкости.

Авторы выражают благодарность генеральному директору ЗАО «Ламинированное стекло» А.И. Палагину и сотрудникам предприятия за предоставленную возможность проведения испытаний на огнестойкость и содействие в работе.

Исследования выполнены в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

1. Светопрозрачные полимерные материалы с повышенной адгезией к силикатному стеклу и огнестойкостью / И.А. Новаков, С.В. Борисов, А.Б. Кочнов, М.А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. - № 7. - С. 11–14.
2. Пат. 2284330 Российская Федерация, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов ; патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2005121804/04 ; заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.
3. Бахтина, Г. Д. Радикальная (со)полимеризация метакриловых производных фосфоновых и фосфорных кислот и получение с их применением полимерных материалов пониженной горючести: дис. д-ра. хим. наук / Г. Д. Бахтина. – Волгоград, 2001. – 364 С.
4. Исследование реологических свойств растворов поливинилбутираля в метакриловых мономерах / И.А. Новаков, С.В. Борисов, А.Б. Кочнов, М.А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2018. - № 3. - С. 22–27.
5. Пат. 2138529 Российская Федерация, МПК С 09 J 133/04, С 09 J 175/14, С 09 J 133/04, С 09 J 171/08 Фотоотверждаемая клеевая композиция для приклеивания оптически прозрачных материалов / И. И. Потапочкина, И. А. Махмутова, В. С. Лебедев ; заявитель и патентообладатель ООО "Научно-

производственное предприятие "Макромер". – № 97113912/04 ; заявл.
30.07.1997; опубл. 27.09.1999.

6. Stationary and Non-Stationary Kinetics of the Photoinitiated
Polymerization / Medvedevskikh Yu. G. [at al.] – VSP, Utrecht/Boston, 2004. –
307 p.

7. Королев, Г. В. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и
гиперразветвленные полимеры / Г. В. Королев, М. М. Могилевич. – 2-е изд.,
стереотип. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2017. – 344 с.

УДК 678.686 + 678.643

Полиуретановые клеи с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками

Гладких С.Н.¹, к.х.н.; Аверченко Е.Б.¹

kompolit@yandex.ru, gladkih@adgesiv.ru

¹Научно-производственная фирма «Адгезив», г. Владимир

Аннотация:

Представлены полиуретановые клеи, полученные модифицированием известных клеев ароматическими олигоэфирами. Разработаны, в том числе, для изделий ракетно-космической техники, клеи холодного отверждения с повышенной липкостью: эластичные монтажные и быстроотверждающиеся, малогазящие конструкционные, работоспособные от минус 196 до 90°C (до 150°C кратковременно).

Ключевые слова:

полиуретановые клеи, монтажные с повышенной липкостью, конструкционные клеи, газовыделение, быстроотверждающиеся клеи, прочность при сдвиге

1. Полиуретановые растворные монтажные клеи

Известны эластичные растворные клеи 88-СА, БФ-4 с хорошей липкостью, позволяющей после приведения склеиваемых материалов в контакт набирать прочность до 1,0 МПа через несколько часов. Однако эти клеи не могут использоваться в КА из-за высокого газовыделения в вакууме, работоспособности в узком температурном интервале: от минус 50 до плюс 60÷80°C.

Потребовались тиксотропные клеи, работоспособные в интервале температур $\pm 150^\circ\text{C}$, с высокой липкостью, позволяющей устанавливать в течение 5–10 минут элементы крепежа (скобы, кронштейны) на поверхности из алюминиевого сплава, углепластиков на космических аппаратах (КА). После этого должно происходить доотверждение клея (без давления) при н.у. с набором прочности на сдвиг $\sim 5,0$ МПа в течение 1–2 суток.

В изделиях РКТ для приклеивания теплоизоляции, резин, тканевых и отделочных материалов широко применяется вибростойкий двухкомпонентный растворный полиуретановый клей (ПУ) АДВ-5, но который не может применяться на КА из-за невысокой рабочей температуры (до 80°C), повышенного газовыделения в вакууме и недостаточной жизнеспособности в открытом клеевом слое (1,5–3) минут. Поэтому проводилась модификация клея АДВ-5 для повышения липкости, жизнеспособности в открытом клеевом слое, расширения интервала рабочих температур. Для модификации использовали ароматические олигоэфир производств НПП «Макромер им. В.С. Лебедева»: Лапрол ЭФ-1004 (полиоксипропиленгликоль на основе феноло-формальдегидной новолачной смолы и этиленгликоля) и полиэфир 601 (линейный ароматический сложный полиэфир, предназначенный для получения жестких изоциануратных пенопластов).

Так как клей разрабатывался для ручного закрепления скоб за нескольких минут, то образцы склеивали по следующей технологии: приготовленные клеевые рецептуры наносили кистью на обе склеиваемые поверхности из алюминиевого сплава АМгб в 1 или 2 слоя. После открытой выдержки в течение 15–20 минут поверхности соединяли, прижимали с удельным давлением 100–150 г/см² на 5 минут, груз снимали, соединение доотверждали без нагрузки и испытывали на сдвиг при температуре 20°С после отверждения в течение от 3 ч до 7 суток. Таким образом, с добавками модификаторов разработаны двухкомпонентные клеи ЦМК-38 и МТК (отличающиеся содержанием модификатора, наполнителя, отвердителя) с высокой липкостью, жизнеспособностью в открытом клеевом слое до 20 минут [1].

Для выбора оптимального модификатора определяли термомеханические характеристики – модуль упругости и температуру стеклования для образцов клея типа МТК с разными наполнителями и модификаторами по ГОСТ 32618.2–2014, ISO 11359-2–1999 и ISO 6721-5–1996 с использованием термомеханического анализатора ТМА Q-400 EM. При нагревании образцов в приборе происходит их размягчение, значение модуля упругости падает, на кривой температурной зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь образуются пики. Температуру стеклования клеевых композиций определяли по максимуму пика тангенса угла механических потерь, как в работе [1]. В таблице 1 представлены термомеханические характеристики клеевых составов типа МТК, которые сильно зависят от наполнителя и ароматического олигоэфира. Из данных, представленных в таблице 1, видно, что составы, содержащие олигоэфир Лапрол ЭФ-1004, имеют самую высокую температура стеклования ($T_g = 134^\circ\text{C}$) с наполнителем нитридом бора, при их наполнении диоксидом титана наблюдается самая низкая температура стеклования ($T_g = 90,5\text{--}91,1^\circ\text{C}$).

Термомеханические характеристики составов типа МТК с разными наполнителями и модификаторами

Шифр клея	Модификатор	T _g , °C	E, МПа, при температуре *, °C			
			минус 40	20	150	175
МТК-TiO ₂ -2	Лапрол ЭФ-1004	91,1	1270	780	11,3	8,2
		90,5	1110	590	8,9	8,1
МТК-Асб-	-	107	945 при -150°C	562	55	-
МТК-ZnO-	-	106	2048 при -150°C	756	14,7	-
МТК-NB-	-	134	3000	2220	178	89,3*
МТК-601-TiO ₂ -2	П. 601	62,6	2382 при -20°C	1070	10,7	-
		65,5	1133 при 0°C	710	18,1	-
МТК-TiO ₂ -601-1004	Лапрол ЭФ-1004+ П. 601	89,8	3030	1800	51,6	44,7

Еще ниже температура стеклования (T_g=62,6–65,5°C) у клеевого состава с диоксидом титана и модификатором – полиэфиром 601. Поэтому для получения клеев с повышенной рабочей температурой выбран модификатор Лапрол ЭФ-1004.

Прочности клеевых соединений с разработанными клеями ЦМК-38 и МТК на отрыв ($\sigma_{отр}$), сдвиг ($\tau_{сдв}$) представлены в таблице 2.

Таблица 2

Технологические и падезионные свойства разработанных клеев

Шифр клея	Технология нанесения	$\tau_{сдв}$, МПа, соединений АМг6 при температуре		$\sigma_{отр}$, МПа, соединений АМг6 при температуре		$\epsilon_{раст.}$, %
		20°C	150°C	20°C	150°C	
ЦМК-38	1 слой: открытая выдержка 15 мин; 2 слой: открытая выдержка 15-20 мин	Через 24 ч: 3,1 Через 2 сут.: 5,5 Через 5 сут.: 6,5	≥0,5	≥6,0	0,5	75
МТК	Один слой: открытая выдержка 15-20 мин	Через 24 ч: 4,5-5,5 Через 3 сут.– 6,2; Через 7 суток - 8,0	1,2-1,5	≥10,0	0,8-0,9	5-8,0

Клей ЦМК-38 имеет жизнеспособность в закрытой таре не менее 5 ч, МТК - не менее 3 ч, оба клея отверждаются при комнатной температуре за сутки, работоспособны от минус 150 до 100°C, кратковременно до 150°C. Клеи введены в ОСТы, выпускаются в ОАО «Композит».

Клей ЦМК-38 применяется для контактного приклеивания теплоизоляционных и отделочных материалов, тканей, резин к металлам, стекло- и углепластикам, алюминиевой фольги, полиэтилентерефталатной пленки и других пленок в различных сочетаниях.

Клей МТК с диоксидом титана обеспечивает прочность 4,9 кН/м на отслаивание соединения латунной сетки со сплавом АМгб, имеет минимальные показатели газовыделения в вакууме, хорошую адгезию к полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) и полиимидной пленкам, обеспечивает повышенные в сравнении с другими конфекционными клеями прочности соединений при 90 и 150°C, представленные в таблице 3.

Таблица 3

Свойства клея МТК

Наименование показателя	Показатели
Прочность на сдвиг при 20°C соединений сплава Амгб через 3 ч после склеивания	1,0
	5,5-6,0
	7,3-10
Прочность на сдвиг при 90°C	2,1-2,3
Прочность на сдвиг при 200°C	0,4
Прочность на сдвиг при температуре минус 196°C	8,9-9,5
После обработки поверхностей раствором амина через 5 суток после склеивания при 20°C	10,7
	3,5
Показатели газовыделения:	
ПМ, %	1,11
ЛКВ, %	0,07
ВВП, %	0,54
ПМР, %	0,57

В результате проведенных испытаний установлено:

- сохранение прочностных характеристик соединений клея ЦМК-38 на отрыв и отслаивание в течение 26 лет;
- сохранение прочностей клеевых соединения с клеем МТК на отрыв, сдвиг и деформационно-прочностных характеристик клея в течение 25 лет;
- радиационная стойкость клея МТК к воздействию ионизирующего излучения электронов с дозой $3 \cdot 10^8$ Рад.

По аналогии с модификацией клея АДВ-5 проводилась модификация растворного клея на основе термопластичных полиуретанов, получен монтажный клей Адв-Т более эластичный, чем клей МТК, с высокой липкостью, сохраняющейся в открытом слое не менее 15–20 минут. Такой клей требуется для контактного склеивания металлов, полиамидных, стекло- и х/б тканей, кирзы, пленок, ПВХ, кожи, резин, алюминиевой фольги.

В процессе разработки для рецептур, различающихся количеством модификатора и отвердителя, определяли адгезионные, технологические и деформационно-прочностные характеристики на заливках толщиной $\sim 0,1$ мм по ГОСТ 14236-81. В таблице 4 представлены свойства лучшего клеевого состава Адв-Т с высокой конфекционной липкостью, обеспечивающей склеивание алюминиевого сплава с прочностью до 7,0 МПа при нанесении клея в 1–2 слоя с открытой выдержкой второго слоя 15–20 минут.

Характеристики конфекционного ПУ клея Адв-Т

Наименование показателя	Показатели
Прочность на сдвиг соединений сплава АМгб через 3 суток после склеивания при температуре 20 °С	7,6
при 90 °С	1,4
при 150 °С	1,2
Прочность на расслаивание при 20°С, Н/мм, образцов из стеклоткани	> 1,9
Прочность на отслаивание* при 20°С, Н/мм, соединений стеклоткани и сплава АМгб	4,8
Предел прочности при растяжении, МПа, полосок из пленок толщиной 0,07–0,09 мм, не менее	19,0
Относительное удлинение, %, не менее	61
* Примечание. Прочность при отслаивании не менее 1,9 Н/мм, так как более высокое значение определить не удалось из-за разрушения по стеклоткани.	

Из результатов, представленных в таблице 4, видно, что клей Адв-Т является достаточно эластичным, обеспечивает высокую адгезионную прочность клеевых соединений алюминиевого сплава на сдвиг, расслаивание и отслаивание. Причем, прочности при сдвиге получены после открытой выдержки клеевого слоя до 20 мин. Таким образом, жизнеспособность клея в открытом клеевом слое – до 20 мин, а жизнеспособность в закрытой посуде (в массе до 100 г) - не менее 5 часов.

2. Конструкционные ПУ клеи с повышенной липкостью

Для склеивания крупногабаритных конструкций разработанные клеи МТК, Адв-Т не могут применяться из-за недостаточного времени открытой выдержки, у других ПУ клеи с повышенной липкостью АДВ-5, Ур-Мона, Витур РК-210М время открытой выдержки еще меньше.

Технология изготовления таких конструкций определила требования к клею: холодное отверждение; эластичность; высокая липкость, позволяющая фиксировать детали из пленок после их соединения и прикатывания роликом

на время полимеризации (2 сут) при комнатной температуре; жизнеспособность в открытом слое не менее 1,5 ч; работоспособность в соединениях в интервале от криогенных температур до 90°C и кратковременно до 150°C; тиксотропность и низкое газовыделение в вакууме [3]; легкое нанесение на поверхности пленок и обеспечение при 20±5°C прочности соединений на сдвиг: полиимидных (ПИ) и ПЭТФ пленок – не менее прочности самих пленок – от 0,2 до 0,3 МПа; для алюминиевых сплавов – не менее 6,0 МПа.

Таким образом, для решения поставленной задачи потребовалась разработка нового эластичного малогазящего с высокой липкостью и адгезионной способностью клея, с жизнеспособностью в открытом клеевом слое не менее 1,5 ч, работоспособного от минус 180 до 90°C (до 150°C кратковременно).

В качестве связующего нового клея выбран алифатический сложный полиэфир с добавками ароматических олигоэфиров: Лапрола ЭФ-1004 и полиэфира 601, в качестве отвердителя - полиизоцианат марки ПИЦ. Из этих компонентов изготавливали клеевые рецептуры двух типов: с добавкой Лапрола ЭФ-1004 – с шифром АДВ-11-4, с добавкой полиэфира 601 – с шифром АДВ-11-6, для которых оценивали технологические свойства: липкость, ее изменение со временем, жизнеспособность. Было установлено, что через 20 мин после нанесения на подложку у всех исследованных рецептур появляется липкость, которая значительно возрастает после их выдержки в течение 40–60 мин, становится достаточной для соединения пленок без давления. Все клеи имели жизнеспособность от 1,5 до 3 ч. Также было установлено, что клеевые рецептуры АДВ-11-4-1,2 с Лапролом ЭФ-1004 обладают большей тиксотропностью, легче наносятся, чем композиции АДВ-11-6-1,2 с ароматическим полиэфиром 601.

Из клеевых рецептур были изготовлены образцы-полоски толщиной ~0,08–0,15 мм, через 7 суток после заливки испытаны на растяжение при

20°С по ГОСТ 14236–81 (табл. 5). Для 4-х составов с повышенной эластичностью, липкостью и жизнеспособностью не менее 1,5 ч определяли адгезионные характеристики. Для этого образцы из ПИ пленки марки ПМ-1ЭУ-ДА (толщиной 20 мкм) и ПЭТФ пленки склеивали между собой по следующей технологии. Приготовленные рецептуры наносили на полоски из пленок размерами 20×70 мм, выдерживали 40–50 мин, соединяли, прикатывали роликом, отверждали без давления в течение 5–7 суток при комнатной температуре, затем испытывали на сдвиг при 20 и 90°С. Результаты механических испытаний на сдвиг также представлены в табл. 5.

Таблица 5

Адгезионные и деформационно-прочностные характеристики клеевых составов

Шифр составов	$\sigma_{\text{раст}}$, МПа	$\epsilon_{\text{раст}}$, %	$\tau_{\text{сдв}}$, МПа, соединений пленок ПМ-1ЭУ-ДА+ПМ-1ЭУ-ДА при температуре, °С		$\tau_{\text{сдв}}$, МПа, соединений пленок ПЭТФ+ПЭТФ при температуре, °С	
			20	90	20	90
АДВ-11-4-1,2	12,6–11,6	35–46	0,15–0,21	0,1–0,11	0,15–0,17	0,07
АДВ-11-4-1,3	11–15	30–33	0,2–0,28	0,10–0,11	0,13–0,16	0,06–0,07
АДВ-11-6-1,2	14–17	47–75	0,18–0,20	0,10–0,12	0,19–0,26	0,07–0,10
АДВ-11-6-1,3	17,5–25	≥ 30	0,24	0,12	0,22–0,24	0,08–0,09

Из результатов испытаний, представленных в табл. 5, видно, что наиболее высокие прочности склеивания (0,2–0,28 МПа) пленки ПМ-1ЭУ-ДА обеспечивают рецептуры АДВ-11-4-1,2 и АДВ-11-4-1,3. Причем составы, склеивающие ПИ-пленки с максимальной прочностью, не склеивают ПЭТФ-пленки с самой высокой прочностью. При увеличении содержания полиизоцианата в рецептурах уменьшается прочность склеивания ПИ-пленок, вероятно, из-за снижения эластичности клеевых составов и роста внутренних напряжений, действующих на пленки при

испытаниях. Наиболее высокие прочности склеивании пленок обеспечивают составы с содержанием полиизоцианата 1,2 и 1,3 мас. ч.

Также видно, что рецептуры типа АДВ-11-6 с добавкой олигоэфира 601 позволяют получить в 1,5 раза более высокие прочности склеивания ПЭТФ-пленки при 20°C, чем рецептуры типа АДВ-11-4, содержащие Лапрол ЭФ-1004. При склеивании ПЭТФ-пленок самые высокие прочности на сдвиг, равные 0,19–0,26 и 0,2–0,24 МПа, получены с рецептурами АДВ-11-6-1,2 и АДВ-11-6-1,3, соответственно, а при склеивании ПИ-пленок этими же клеями получены не самые высокие прочности.

Осмотр испытанных образцов показал, что при испытаниях на сдвиг при 20°C сильно деформировались пленки: вытягивались в зоне склеивания (на 4–6 мм), часто рвались, в том числе с отслоением металлизации. Следовательно, бóльшая часть разрушающей нагрузки, воздействующей на клеевое соединений, тратилась на деформацию пленок, поэтому адгезионные прочности соединений прочных субстратов с разработанными составами должны быть значительно выше полученных значений.

В таблице 6 представлены результаты испытаний клеевых соединений алюминиевого сплава в температурном интервале их работоспособности (от -196 до +150°C).

Таблица 6

Прочность при сдвиге ($\tau_{сдв}$) и отрыве ($\sigma_{отр}$) соединений сплава АМгб на клеях типа АДВ-11-4 и АДВ-11-6 в интервале рабочих температур

Шифр рецептуры	$\sigma_{отр}$, МПа, при температуре, °С		$\tau_{сдв}$, МПа, при температуре, °С			
	20	150	20	90	150	-196
АДВ-11-4-1,3	18,3	–	10,5–9,7	1,8–2,7	1,3–1,5	10,0
АДВ-11-6-1,2	22,4	1,5	12,5	1,8–2,1	1,3–1,6	10,1
АДВ-11-6-1,3	18,5	2,0–2,7	12,0	1,7	1,81	9,7

Из результатов испытаний соединений алюминиевого сплава, представленных в табл. 6, видно, что рецептуры типа АДВ-11-6

обеспечивают более высокие прочности при 20°C, чем рецептуры типа АДВ-11-4. Из сравнения результатов, представленных в табл. 5 и 6, видно, что достаточно высокую прочность склеивания на сдвиг как ПИ-пленок (0,18–0,2 МПа), так и ПЭТФ-пленок (0,19–0,26 МПа) при 20°C обеспечивает клеевой состав АДВ-11-6-1,2, имеющей относительное удлинение 47–75%. При склеивании алюминиевого сплава этот состав обеспечивает прочность на сдвиг при 20°C: не менее 5,0 МПа через 24 ч после склеивания; более 10 МПа через 3 сут и не менее 12,5 МПа через 7 суток после склеивания. Высокая прочность ($\geq 10,1$ МПа) соединений с этим составом получена при минус 196°C и не менее 1,3 МПа – при 150°C.

Из результатов испытаний составов АДВ-11-4-1,2 и АДВ-11-6-1,2 на газовыделение, представленных в таблице 7, видно, что оба клея имеют минимальные показатели газовыделения в вакууме: ПМ $\leq 1,0\%$; ЛКВ $\leq 0,1\%$, соответствующие ГОСТ 50109–92.

Таблица 7

Показатели газовыделения клеевых составов

Клеевая композиция	Параметры газовыделения			
	ПМ, %	ЛКВ, %	РВП, %	ПМР, %
АДВ-11-6-1,2	0,92	0,09	0,29	0,63
АДВ-11-4-1,2	0,98	0,02	0,59	0,39

Образцы клеевых соединений из металлизированной пленки ПМ-1ЭУ-ДА, с составами АДВ-11-6-1,2, АДВ-11-4-1,2, испытаны на расслаивание по методу «Б» ГОСТа 411–77 при 20 и 90°C в исходном состоянии и после воздействия 10 термоциклов от минус 180 до +90°C. Результаты испытаний – в таблице 8.

Таблица 8

Прочность на расслаивание соединений ПИ пленки толщиной 20 мкм

Прочность на расслаивание, Н/м

	Исходные		После 10 термоциклов от -180 до +90°C	
	При температуре, °C			
	20	90	20	90
АДВ-11-4-1,2	34–56	15–35	40–50	23–33
АДВ-11-6-1,2	50–70	30–90	38	30–37

Примечание. Разрушение образцов при 20°C происходило на 100% по пленке (разрыв пленки, отслаивание алюминиевого слоя); при 90°C – на 20–80% по пленке (разрыв пленки, отслаивание алюминиевого слоя) и на 15–80% разрушение имело адгезионный характер.

Таким образом, разработаны малогазящие эластичные тиксотропные клеи АДВ-11-4 и АДВ-11-6 (соответствующие составам АДВ-11-4-1,2 и АДВ-11-6-1,2) с жизнеспособностью 1,5–2 ч, которые через 40–50 мин после нанесения на поверхности приобретают высокую липкость, сохраняющуюся не менее 1,5 ч, позволяющую склеивать без давления.

Разработанные клеи обеспечивают прочность на сдвиг не менее 0,2 МПа соединений металлизированных и неметаллизированных ПИ и ПЭТФ пленок и не менее 10 МПа соединений алюминиевого сплава при 20 и минус 196°C. Клеи имеют достаточную эластичность и высокую адгезию к пленкам, поэтому на соединениях металлизированных пленок (толщиной от 20 до 60 мкм) с этими клеями после многократных перегибов на 180° не наблюдалось отслоений и трещин.

3. Быстроотверждающийся безрастворный ПУ клей

Быстроотверждающийся тиксотропный ПУ клей с высокой липкостью марки ЦМК-31 разработан на основе полиэфира 601. Клей, приготовленный в навеске до 10 г., имеет жизнеспособность не менее 30 минут, обеспечивает через 3 ч после склеивания прочность 6,0 МПа соединений алюминиевого сплава АМг6, через 15 ч не – менее 10,0 МПа [4]. В отличие от эпоксидных быстроотверждающихся клеев является эластичным (с относительным удлинением до 100%), имеет хорошую адгезию к полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) и полиимидной пленкам.

Литература

1. Гладких С.Н., Ткаченко И.В., Короткова Н.П. Новые полиуретановые клеи с повышенными липкостью и теплостойкостью //Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 9. С. 2–6.
2. Гараева Г.Р., Гладких С.Н., Белинский М.А. Одноупаковочные эпоксидные клеящие материалы с повышенной теплостойкостью // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016.- № 8, С. 2–7.
3. ГОСТ Р 50109–92. Материалы неметаллические. Метод испытания на потерю массы и содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии.
4. Гладких С.Н., Кузнецова Л.И., Колобкова В.М. Быстроотверждающиеся эластичные полиуретановые клеи холодного отверждения //Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 11. С. 5–8.

УДК 621.792.053.4

Применение высокотемпературного клея ВС-350 в тензометрии

Колоскова О.А.¹; Барковская Н.П.¹; Славкин И.Е.¹; Кудрявцев М.А.¹

volohov@niifi.ru

¹АО «НИИФИ», г. Пенза

Аннотация:

Разработана технология соединения фольги с полиимидной пленкой клеем ВС-350 при изготовлении тензорезисторов. Представлены результаты испытаний тензорезисторов, изготовленных на клее ВС-350 по определению часовой ползучести при нормальных климатических условиях и при температуре 300°С.

Ключевые слова:

высокотемпературный клей, тензорезистор

АО «НИИФИ» разрабатывает и поставляет для предприятий ракетно-космической техники датчики и системы для измерений различных физических параметров, в том числе средства измерения деформаций и напряжений в элементах конструкций – тензодатчики электрического сопротивления (тензорезисторы) [1]. Тензорезисторы ЕВ 001, ЕВ 003, ЕВ 004 разработки АО «НИИФИ» применяются во время проведения испытаний при технической диагностике конструкций ракетно-космической техники, а также в датчиках силы, давления, крутящих моментов на ряде предприятий ракетно-космической промышленности: НПО «Энергомаш» им. академика В.П. Глушко (на двигателях РД 180, РД 191); ГНП РКЦ «ЦСКБ – Прогресс»

(на ракетах серии «Союз»); ФГУП «Московский институт теплотехники» (на ракете «Булава»); ПАО «Компания «Сухой» (при силовых испытаниях конструкций самолетов Су-35, Т-50); на космодромах «Байконур», «Плесецк» (в системах, обеспечивающих измерение нагрузок при стыковке электрических и пневматических соединителей для исключения повреждения ракет, измерение веса ракетоносителей при заправке и определение ветровых нагрузок).

Использование тензорезисторов является основным широко применяемым в различных отраслях промышленности способом определения деформаций и напряжений в сложных натуральных конструкциях. Для этого тензорезисторы при помощи клея устанавливаются в местах проведения измерений. При физической деформации детали изменяется сопротивление тензорезистора, т.е. деформация преобразуется в изменение электрического сопротивления, которое потом преобразуется в электрический сигнал, регистрируемый с помощью тензометрической аппаратуры. Передача деформации от исследуемой поверхности к тензочувствительному элементу происходит через слой клея. Одной из основных характеристик тензорезисторов является часовая ползучесть, большей частью зависящая от используемого клея [2]. Тензорезисторы приклеивают на измерительную балку (см. рисунок) и на установке УГТВ-1 определяют их характеристики в соответствии с ГОСТ 21616-91. При установке тензорезисторов на измерительную балку важно применить такой клей, который бы обладал высокими прочностными характеристиками, наносился тонким слоем, был технологичен в применении.

С целью подбора и дальнейшего применения клея для изготовления установки тензорезисторов были исследованы клеи ВК-26М и ВС-350 [3, 4]. Клей ВС-350 представляет собой основу фенолоформальдегидной смолы и модифицирующих добавок. Клей работоспособен в диапазоне температур от минус 196 до 350°C. Клей ВК-26М – фенолокаучуковый клей,

работоспособный в диапазоне температур от минус 60 до 350°C. Разработчиком данных клеев является ФГУП «ВИАМ». Клеи ВС-350 и ВК-26М обладают высокой механической прочностью, термостойкостью, хорошей смачиваемостью склеиваемых поверхностей, возможностью нанесения тонким слоем, но клей ВК-26М менее технологичен из-за высокого температурного режима отверждения (+250°C). По результатам проведенных испытаний дальнейшие работы были проведены с клеем ВС-350.

Учитывая наш опыт в области применения полимерно-конструкционных материалов, а также технические требования к тензорезисторам, была разработана технология применения клея ВС-350, которая включала следующие этапы:

- подготовка фольги НМ23ХЮ толщиной 5 мкм;
- доведение поверхности полиимидной пленки до необходимой шероховатости;
- приклеивание фольги к полиимидной пленки клеем ВС-350.

Перед склеиванием клей ВС-350 доводился до необходимой вязкости и наносился на подготовленные поверхности фольги и полиимидной пленки тонким слоем с помощью кисти. Склеиваемые подложки укладывали между металлическими пластинами и помещали в приспособление, которое обеспечивало необходимый прижим при термообработке. Подложки обрабатывали при температуре 180°C в течение двух часов. На полученных подложках с помощью травильных растворов формировали из фольги рисунок схемы (процесс фотолитографии) с дальнейшей разрезкой на отдельные модули – тензопреобразователи. Из тензопреобразователей после выполнения ряда операций (приварка выводных проводников и установка защитных элементов) получали тензорезисторы.

Были проведены испытания тензорезисторов, изготовленных на клее ВС-350. Тензорезисторы устанавливались на измерительную балку на клей

ВС-350 в количестве 10 штук (рисунок 1). При этом 5 тензорезисторов подвергались деформации сжатия и 5 тензорезисторов – деформации растяжения. Тензорезистор включался по мостовой схеме, которая запитывалась постоянным напряжением.



Рисунок 1 - Измерительная балка с установленными на нее тензорезисторами для проверки характеристик

Определялась часовая ползучесть тензорезисторов при деформации 1000 мкм/м при нормальных климатических условиях и при температуре 300°C. Результаты испытаний по определению часовой ползучести при нормальных климатических условиях тензорезисторов, изготовленных на основе клея ВС-350 и установленных на балку на клей ВС-350, представлены в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Сопротивление тензорезистора, Ом	Начальный выходной сигнал, мВ	Выходной сигнал при деформации 1000 мкм/м	Истинное значение выходного сигнала, мВ	Выходной сигнал через час, мВ	Часовая ползучесть, %
1	387,4	1,151	-2,164	3,315	-2,167	0,09
2	387,6	1,196	-2,097	3,293	-2,100	0,09
3	388,4	1,001	-2,263	3,264	-2,266	0,09
4	388,2	1,795	-2,183	3,978	-2,186	0,08
5	388,3	0,721	-2,216	2,937	2,219	0,1
6	388,7	1,147	4,471	3,324	4,466	0,15
7	389,2	1,181	4,424	3,243	4,427	0,09
8	387,0	1,171	4,403	3,232	4,406	0,09
9	388,0	1,120	4,367	3,247	4,363	0,12
10	389,6	1,206	4,485	3,279	4,481	0,12

Результаты испытаний по определению часовой ползучести при 300°C тензорезисторов, изготовленных на основе клея ВС-350 и установленных на балку на клей ВС-350, представлены в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Сопротивление тензорезистора, Ом	Начальный выходной сигнал, мВ	Выходной сигнал при деформации 1000 мкм/м	Истинное значение выходного сигнала, мВ	Выходной сигнал через час, мВ	Часовая ползучесть, %
1	387,9	1,156	-2,027	3,183	-2,005	0,7
2	388,2	0,961	-2,184	3,145	-2,159	0,8
3	388,9	1,093	-2,032	3,125	-2,016	0,5
4	388,7	1,132	-2,012	3,144	-1,996	0,51
5	388,8	1,083	-2,083	3,166	-2,068	0,47
6	389,2	0,927	4,132	3,205	4,135	1,09
7	389,7	1,030	4,165	3,135	4,170	0,16
8	387,7	0,422	3,580	3,158	3,586	0,19
9	388,5	1,109	4,275	3,166	4,271	0,13
10	390,1	1,102	4,299	3,197	4,303	0,13

Результаты испытаний показали, что часовая ползучесть тензорезисторов, изготовленных на основе клея ВС-350, не превышает 0,15% при нормальных климатических условиях и 1,09% при температуре 300°С, что соответствуют техническим условиям на тензорезистор.

Таким образом, разработанная технология на основе применения клея ВС-350 при изготовлении тензорезисторов позволяет получать их в соответствии с техническими требованиями.

Литература

1. И. Немец. Практическое применение тензорезисторов. Пер. с чешск. - М., «Энергия», 1970. – 144 с.
2. М. Дин. Полупроводниковые тензодатчики. Пер. с англ. - М.Л., «Энергия», 1965. – 216 с.
3. А.П. Петрова. Клеящие материалы. Справочник/Под ред. Чл.-корр.РАН, д-ра техн. наук Е.Н. Каблова, д-ра техн. Наук С.В. Резниченко. – М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина» (К и Р), 2002. – 196 с.
4. Д.А. Кардашов. Синтетические клеи. – Москва: Химия – 1964. – 496 с.

УДК 678

Методы повышения адгезионной прочности в системе углеродное волокно-эпоксидная матрица

Нелюб В.А.¹, к.т.н.

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана

Аннотация:

Приведена методика определения адгезионной прочности системы элементарная нить-полимерная матрица методом pull-out. Изготовление образцов и их испытания проводили на машине фирмы Textechno марки Favimat +, обеспечивающей прецизионную точность. Проведена оценка механических свойств элементарных нитей до и после нанесения на них металлических покрытий, определены значения их диаметров и линейной плотности и установлено, что использование покрытий из нержавеющей стали приводит к повышению адгезионной прочности на 30%.

Ключевые слова:

полимерная матрица, углеродная лента, элементарная нить, покрытия из титана и нержавеющей стали

Введение

Области применения углепластиков с каждым годом увеличиваются, что связано с уникальным комплексом из свойств [1–3]. Дальнейшее расширение областей применения связано с повышением их механических характеристик и снижением себестоимости.

Прочностные характеристики углепластиков могут быть реализованы в полной степени только при наличии хорошего адгезионного взаимодействия между волокном и полимерной матрицей [4]. Однако на практике реализовать такое взаимодействие достаточно сложно и реальные композиты

обладают низкими значениями адгезионной прочности, что приводит к когезионному характеру разрушений, при котором имеет место выдергивание волокна из полимерной матрицы.

Стандартных методов повышения адгезионной прочности не так много. Одним из наиболее распространенных методов является аппретирование [4], что привело к тому, что в настоящее время большинство производителей углеродных наполнителей выпускают ткани, ленты и волокна с уже нанесенным слоем аппрета. Кроме этого, создаются новые составы высокопрочных связующих и препрегов на их основе, что также позволяет повысить адгезионную прочность. Широкое распространение получили клеевые препреги [5, 6], которые используются для производства изделий из стекло- и углепластиков, обладающих улучшенным комплексом механических свойств.

В настоящей работе предлагаются новые методы повышения адгезионной прочности системы углеродная лента-полимерная матрица. К таким методам относятся предварительная металлизация поверхности углеродных тканей и лент и создание из них углепластиков.

Величину адгезионной прочности принято определять методом вытаскивания волокна из полимерной склейки [4]. Этот метод был разработан Бутовым А.К., Андриевской Г.Д. и Горбаткиной Ю.А. и получил название pull-out. Основная проблема при определении адгезионной прочности системы углеродное волокно-матрица этим методом заключается в том, что невозможно точно определить площадь контакта между волокном и матрицей. Это связано с тем, что само волокно состоит из нескольких тысяч филаментов из которых не все равномерно смачиваются связующим. Авторы работ [7-9] используют вместо реального волокна металлическую проволоку, что позволяет им сравнивать между собой различные технологии отверждения, составы связующих и пр, однако при такой методике

проведения испытаний нельзя оценить истинное значение адгезионной прочности системы волокно-матрица.

Целью настоящей работы является оценка величины адгезионной прочности системы углеродная лента-эпоксидная матрицы с использованием высокоточного оборудования, обеспечивающего прецизионную точность при изготовлении образцов.

Методика исследования

В качестве объектов исследования использовались отечественная однонаправленная углеродная лента ЛУП и эпоксидное связующее на основе эпокси-диановой смолы и изометилтетрагидрофталевого ангидрида.

Металлизацию углеродной ленты ЛУП проводили на лабораторной установке магнетронного распыления МИР-2, которая позволяет обрабатывать образцы тканей с максимальным размером 210×297. В качестве металлического покрытия использовался титан и нержавеющая сталь. Основным элементом установки является магнетронное устройство и мишенью (мишень одновременно является катодом). В качестве мишени в данной работе были использованы титан марки ВТ1-0 и нержавеющая сталь, марки 12Х18Н10Т. Размеры мишени из титана и нержавеющей стали были равны 130х10 мм.

Образцы углеродной ленты помещали на вращающийся стол, который находился в вакуумной камере. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. В процессе осаждения металлических покрытий на углеродную ленту контролировались ток разряда, напряжение, давление, скорость потока плазмообразующего газа, время напыления, расстояние от мишени до подложки. Напыление проводили на обе поверхности углеродной ленты.

Продолжительность предварительной обработки ленты в среде аргона определялась методом скотч-теста по критерию прочности сцепления покрытия с углеродной лентой. В результате предварительных исследований

было установлено, что продолжительность обработки углеродной ленты ЛУП перед нанесением на нее металлических покрытий должна составлять 3 мин.

Изготовление образцов для проведения испытаний методом pull-out выполняли непосредственно на установке Fimabond (производства фирмы Textechno), рис. 1, а. Испытания образцов проводили на разрывной машине Favimat + (также производства фирмы Textechno), рис. 1, б. Фото образца непосредственно после его изготовления и в момент установки в оснастку разрывной машины Favimat+ показаны на рис. 1, в и рис. 1, г соответственно.



Рис. 1 – Общий вид машины для изготовления образцов Textechno Fimabond (а), машины для проведения испытаний Textechno Favimat + (б), фото образца для испытаний методом pull-out после его изготовления (в) и после его установки в разрывную машину Textechno Fimabond (г)

Также в работе оценивали некоторые характеристики элементарных нитей из которых изготовлена углеродная лента ЛУП до и после нанесения на нее металлических покрытий.

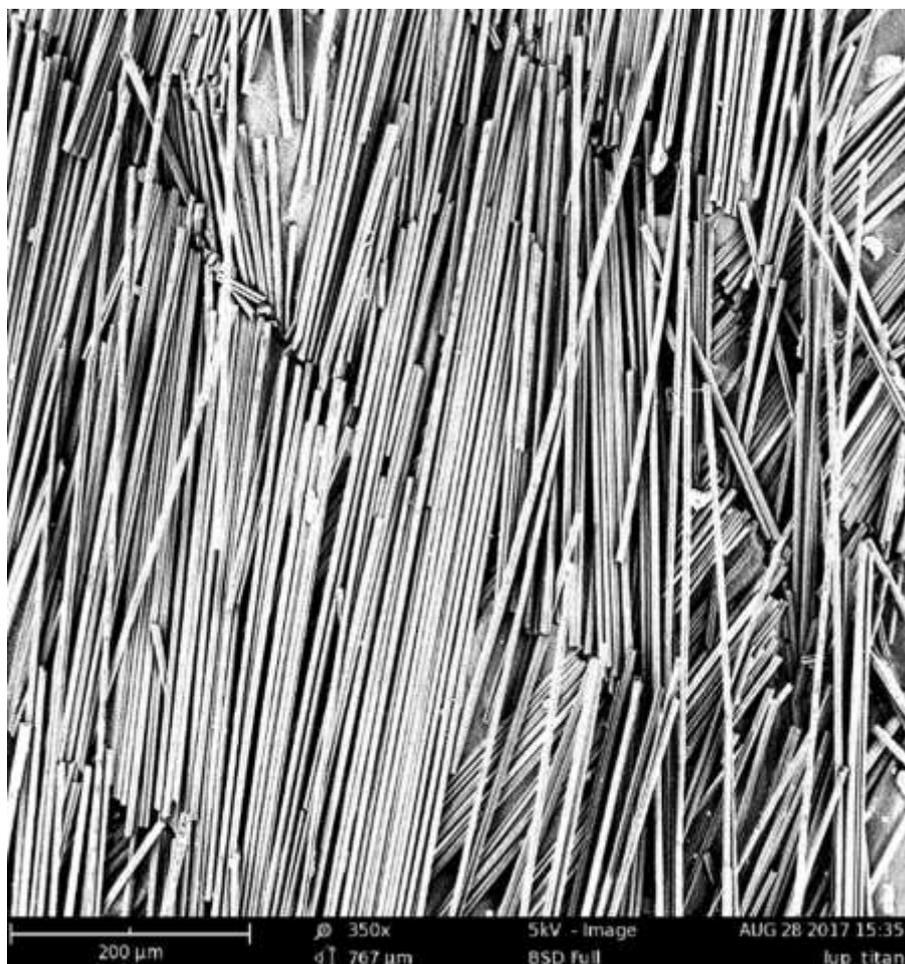


Рис. 2 – Фото ленты ЛУП с нанесенным на нее титановым покрытием

Элементный состав нанесенных металлических покрытий оценивался с помощью электронно-растрового микроскопа FenomProX, который оснащен детектором EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), позволяющим в каждой конкретной области микроструктуры определять содержание отдельных химических элементов (рис. 2). Данная методика, несмотря на то, что используемое оборудование отличается очень высокой точностью, позволяет оценить элементный состав только в указанных областях, размеры которых очень невелики и соответствуют той точности, с которой получено данное

изображение микроструктуры. В настоящей работе для исследования микроструктуры использовали увеличение, равное $\times 350$. Таким образом, для проведения элементного анализа была доступна только очень малая часть поверхности образца, что привело к большим разбросам получаемых данных. Используемое программное обеспечение, одновременно с элементным составом, позволяло определять погрешность, с которой данный состав был определен. Если в процессе проведения исследований величина погрешности была равна или даже превышала найденный показатель, то проводили повторные измерения.

Экспериментальная часть

В табл.1 приведены значения адгезионной прочности, определенные методом pull-out, а также величины разрушающего напряжения, модуля, линейной плотности и диаметров исследуемых образцов.

Таблица 1

Свойства элементарных нитей, из которых изготовлена углеродная лента ЛУП и характеристики адгезионного соединения

№ п\п	Показатели	Без покрытий	Материал покрытия	
			Титан	Сталь
Характеристики элементарных нитей				
1	Разрушающее напряжение, МПа	1773	1529	1893
2	Модуль, ГПа	242	216	262
3	Линейная плотность, техс	4,9	5,4	5,0
4	Диаметр, мкм	5,9	6,2	6,0
Характеристика адгезионного соединения элементарная нить-эпоксидная матрица				
5	Максимальная нагрузка при разрушении, сН	8,3	4,6	8,6
6	Адгезионная прочность, определенная методом pull-out	87	83	112
7	Работа разрушения, сН·см	0,33	0,07	0,34
8	Вязкость разрушения, Дж/м ²	56	21	57
9	Напряжение на межфазной границе, МПа	111	95	110

Из полученных данных следует, что при нанесении в качестве покрытия титана имеет место снижение прочности элементарных нитей на 13,7, тогда как при нанесении покрытия из нержавеющей стали имеет место некоторое повышение прочности (на 6,7%). Аналогичным образом изменяется значение модуля. Для покрытий из титана оно уменьшается на 11% (для модуля), а для покрытия из нержавеющей стали, наоборот, значение модуля увеличивается на 8%. Для всех типов созданных покрытий имеет место увеличение линейной плотности, однако в наименьшей степени она увеличивается при нанесении покрытия из нержавеющей стали (всего на 2%), тогда как для покрытия из титана увеличивается на 10%. Таким образом, исходя из полученных результатов следует, что покрытия из нержавеющей стали позволяют увеличить механические характеристики исходной углеродной ленты.

Величина адгезионной прочности системы элементарная нить с титановым покрытием-эпоксидное связующее по сравнению с исходными образцами (без покрытия) очень незначительно снижается (всего на 0,3%). При нанесении на элементарные нити покрытия из нержавеющей стали, наоборот, величина адгезионной прочности увеличивается на 34%.

В табл. 2 приведены средние результаты оценки элементного состава для 10 областей микроструктур образцов элементарных нитей с покрытиями из титана и нержавеющей стали.

Таблица 2

Элементный состав титановых покрытий

Элементы	Элементный состав покрытий, %	
	Нержавеющая сталь	Титан
Титан	–	19
Молибден	0,3	–
Хром	1,6	1,1
Никель	2,9	1,2
Железо	2,7	1,4
Кобальт	2,2	1,9

Анализ элементных составов нанесенных на поверхность углеродных лент слоя нержавеющей стали и титана показывает, что предлагаемый метод характеризуется большими погрешностями. Например, величина погрешности при определении концентраций таких элементов, как молибден, хром, никель, железо и кобальт изменялась в диапазоне от 0,9 до 8,7%. Такие большие величины погрешностей означают, что данный метод может быть использован только для оценки тех элементов, концентрация которых составляет более 10%. Для исследованных объектов – это концентрация титана.

Выводы и рекомендации

В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в качестве покрытия на углеродной ленте ЛУП нержавеющей стали имеет место повышение прочности элементарных нитей на 6,7%, повышается модуль упругости на 11% и на 34% повышается величина адгезионной прочности. Для покрытия из титана имеет место противоположный характер зависимости и величины прочности и модуля (по сравнению с исходной лентой) наоборот, понижаются. При нанесении на углеродную ленту металлических покрытий имеет место увеличение линейной плотности, однако в наименьшей степени она увеличивается при нанесении покрытия из нержавеющей стали (всего на 2%), тогда как для покрытия из титана увеличивается на 10%. Величина диаметра элементарной нити при нанесении покрытия из нержавеющей стали увеличивается только на 1,7%, тогда как при нанесении титанового покрытия это увеличение достигает 5%.

Анализ элементных составов нанесенных на поверхность углеродных лент слоя нержавеющей стали и титана показывает, что предлагаемый метод характеризуется большими погрешностями и может быть использован только для оценки тех элементов, концентрация которых составляет более 10%. Для исследованных объектов – это концентрация титана.

Литература

1. Гуляев А.И., Яковлев И.О., Шуртаков С.В., Лашов О.А. Влияние температуры и климатического воздействия на механизм межслоевого разрушения углепластика по моде 1 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №10. С.23–30.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Панин С.В. Влагоперенос в углепластике с деструктурированной поверхностью // Доклады Академии наук. 2015. Т.461. №4. С.433–436.
3. Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб.пособие / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2016. – 264 с.
4. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
5. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т.2, №2. С.37–42.
6. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. – М.; ВИАМ, 2017. – 472 с.
7. Горбаткина, Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно / Ю.А. Горбаткина. М.: Химия, 1987 – 192 с.
8. Горбаткина, Ю.А. О некоторых параметрах, определяющих прочность границы раздела в системах полимер-волокно / Ю.А. Горбаткина // Клеи. Герметики. Технологии.– 2008.– № 10.– С.17–19.
9. Горбаткина, Ю.А. Адгезия полимеров к волокнам. Дальнейшее развитие метода pull-out / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева // Клеи. Герметики. Технологии.– 2009.– № 3.–С. 28–30.

УДК 539.61:539.3

Адгезионное взаимодействие, адгезионная прочность и адгезионная механика

Турусов Р.А.¹, д.ф.-м.н.; Берлин А.А.¹, академик РАН

rob-turusov@yandex.ru; berlin@chph.ras.ru

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

Аннотация:

В экспериментах по адгезии обычно измеряют среднюю адгезионную прочность, как отношение разрушающей силы к площади склейки, которая оказывается сильной функцией геометрии и параметров опыта. Причина в неоднородном распределении напряжений по площади склейки. Здесь кратко описывается теория, объединяющая три указанные ипостаси адгезии. Теория позволяет прямое сопоставление с опытом.

Ключевые слова:

адгезия, механика, интенсивность адгезионного взаимодействия, напряжения, прочность, контактный слой

Адгезия – явление установления обладающих энергией связей между адгезивом и субстратом. Энергия этих связей и их плотность на поверхности контакта определяет интенсивность адгезионного взаимодействия. Полагаем, что плотность адгезионных связей значительно меньше (скорее всего, на порядки) плотности атомов на единицу площади контакта. Т.е. они сравнительно редки и их можно представить в виде щетки из упругих стерженьков-связей, перпендикулярных поверхности контакта. Они не

касаются друг друга и представляют собой анизотропный слой, в котором нет напряжений, перпендикулярных поверхности стерженьков. У него есть толщина h^* , модуль упругости E^* вдоль стержней и модуль сдвига G^* в плоскости контакта. Для такой анизотропной сплошной среды $G^*=E^*/2$. Этими величинами определяется интенсивность адгезионного взаимодействия. Применение подобных представлений о контактном слое позволило строго решать задачи механики адгезионных соединений и дискретных моделей композитов. Зачем нужна адгезионная механика? – В настоящее время адгезионное взаимодействие характеризуют единственным параметром – так называемой, адгезионной прочностью. Она представляет собой отношение измеренной в опыте разрушающей склейку нагрузки к измеренной площади склейки. (Это все, что мы умеем.) Однако эта величина оказывается сложной функцией геометрических параметров испытываемых образцов и физических параметров опыта. Стандартизация испытаний не ликвидировала проблему. Построенная на изложенных представлениях теория позволила решать задачи о концентрации напряжений вблизи краев, строго удовлетворять всем граничным условиям, использовать физически ясные критерии разрушения адгезионных моделей и выработать методы определения из макроэкспериментов истинной адгезионной прочности, характеризующей прочность связи данной пары адгезив – субстрат вне зависимости от геометрии образцов, а также методы определения новой необходимой характеристики - интенсивности адгезионного взаимодействия, Здесь будут приведены основы теории, ряд экспериментальных результатов и их объяснение с помощью предлагаемой теории адгезионного взаимодействия.

Физика создана благодаря лишь двум умениям человека – умению считать: один, два, три, и т.д., и умению измерять длину. Все остальное в ней – плод ума. В проблеме адгезии сложилась очень похожая ситуация. При оценке качества адгезионного соединения мы в состоянии измерить лишь два

параметра – площадь склейки и силу, разрушающую эту склейку. Далее, по аналогии с материалами, относят разрушающую нагрузку к площади склейки и полученную величину $\bar{\sigma} = P_{разр}/S$ именуют адгезионной прочностью. Но, как известно, эта величина является сильной функцией геометрических параметров образца и физических параметров опыта (например, температуры). На рисунке 1 для примера приведена схема образцов и экспериментальные результаты испытаний этих образцов на нормальный отрыв. Результаты представлены, как зависимость указанного выше отношения разрушающей нагрузки к площади склейки от геометрических параметров образца и температуры. Т.е. по сути это средняя адгезионная прочность, например, сдвиговая $\bar{\tau} = P_{разр}/S$, или прочность при нормальном отрыве $q = P_{разр}/S$ (рис.1).. Она предполагает, что те или иные напряжения распределены по площади склейки равномерно. На самом деле это распределение существенно не равномерно [1-3,11,12]. Из графиков видно, что, в силу своей неоднозначности, эта величина не позволит присвоить определенное значение прочности адгезионной связи.

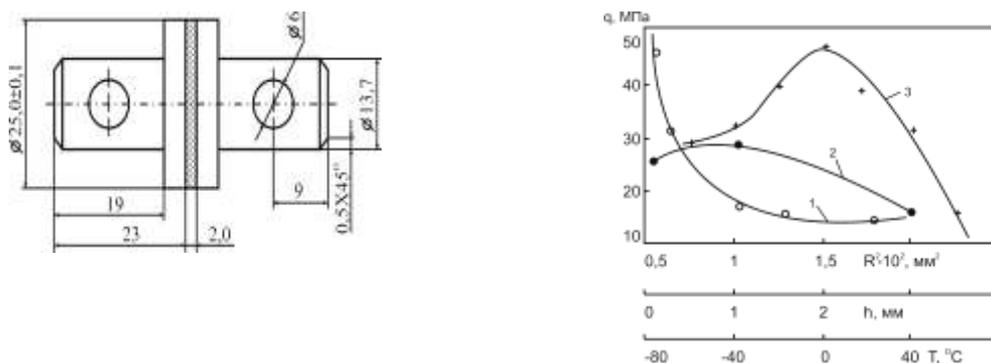


Рис. 1 – Адгезионные испытания на нормальный отрыв. Слева образец, слой адгезива затемнен. Справа графики зависимости средней адгезионной прочности $q = P_b/S$ от: 1- радиуса модели; 2 – от толщины слоя адгезива; 3 – от температуры испытаний

Дело в том, что обычно физико-механический анализ поведения твердых тел начинается с экспериментального исследования простейшего случая *однородного* напряженного состояния, создаваемого, например, при

растяжении или сдвиге материала. Адгезионные исследования, в частности, адгезионная механика всегда имеет дело с существенно не однородным распределением напряжений по площади контакта адгезива с субстратом. Этот факт определяет сложность задач адгезии и адгезионной механики и является главной причиной существенного отставания теории от широко поставленных (в связи с практическими потребностями) экспериментальных исследований. Таким образом, одной из насущных задач адгезии является определение прочности адгезионной связи – истинной адгезионной прочности, не зависящей от геометрии образца и однозначно характеризующей качество адгезионной связи данной пары адгезив – субстрат. Кроме того, есть ряд физических явлений, например, синергизм модуля Юнга слоистых структур, которые оказываются следствием адгезионного взаимодействия [1, 4-10, 12].

Следует сразу отметить, что практически все модели, применяемые для исследования клеевых (адгезионных) соединений, являются микро- или макромоделями композиционных материалов, в создании которых роль адгезии является определяющей. Поэтому здесь будет применяться термин «адгезионное соединение», как более общий. Кроме того, в отличие от большинства задач теории упругости и сопромата, в которых по принципу Сен-Венана края моделей исключаются из рассмотрения, в задачах адгезионной механики все проблемы в значительной степени определяются краевыми эффектами – концентрацией напряжений [1–3, 13].

На вопрос, что такое адгезия, можно ответить так. Это явление или процесс установления некоторых связей, обладающих конечной энергией разрыва, между адгезивом (клеем, матрицей) и субстратом. Допустим, что мы можем регулировать плотность этих связей между поверхностями адгезива и субстрата. Например, при плотности связей $n_{pl}=10^{14} / \text{см}^2$ это будет означать, что задействован примерно каждый десятый атом поверхности субстрата с противоположащим ему атомом адгезива. Такая среда

будет обладать модулем Юнга E^* вдоль стержней и модулем сдвига G^* , характеризующим связь между деформацией сдвига ε в плоскости контакта и напряжением сдвига $\phi = G^* \varepsilon$. Если мы задействуем каждый сотый атом, то плотность связей станет равной примерно $n_{p2} = 10^{12}/\text{см}^2$. Тогда и модуль Юнга E^* и модуль сдвига G^* контактного слоя также уменьшатся на два порядка. Вот таким образом мы можем воздействовать на *адгезионное взаимодействие и его интенсивность*. Величина этого взаимодействия может меняться в диапазоне нескольких порядков.

Представим себе эти связи в виде коротких длиной h^* упругих стерженьков перпендикулярных поверхностям субстрата и адгезива. Стерженьки, поскольку они редки, не касаются друг друга [1,12]. Таким образом, стерженьки – связи создают некоторый слой толщиной h^* анизотропной сплошной среды, который можно назвать контактным или пограничным слоем. В такой среде заведомо отсутствуют нормальные напряжения, перпендикулярные «боковой» поверхности стерженьков. Модуль сдвига такой анизотропной среды связан с модулем Юнга вдоль связей простым соотношением $G^* = E^*/2$.

Предлагаемая теория [1,12], названная адгезионной механикой, опирается на представление о существовании между адгезивом и субстратом описанного контактного слоя.

В результате создана теория, обширные возможности которой описаны в работе [13].

Эта теория применима к решению ряда проблем смежных наук. В частности, она привлечена к решению проблемы секвенирования (определения структуры) молекулы ДНК и взаимодействия энзима с молекулой ДНК [1]. В механике – расчеты слоистых структур [4-10].

Во всех полученных решениях обнаруживается единый параметр G^*/h^* , названный интенсивностью адгезионного взаимодействия или иначе – жёсткостью контактного слоя. А метод решения задач о напряженно-

деформированном состоянии подобных слоистых структур получил название *метода контактного слоя*. Основным выводом теории явился вывод о *недостаточности одной лишь адгезионной прочности* для характеристики адгезионного взаимодействия. Наряду с ней предлагается ввести *понятие интенсивности адгезионного взаимодействия* G^*/h^* . Предложены методы определения из макроэкспериментов истинной адгезионной прочности и интенсивности адгезионного взаимодействия. В работах [1, 12] приведены в сопоставлении с экспериментом решения основных задач по оценке адгезии и распределении напряжений по границе склейки. В последующих работах [4-9] получены решения задач методом контактного слоя в применении к изгибу многослойных пластин и к совместной работе слоистых цилиндров в упругой и неупругой постановках.

1. Модель однонаправленно армированного пластика

Модель однонаправленного пластика Каргина-Малинского, представляет собой плоский стандартный образец из полимерного адгезива в виде лопатки, предназначенной для испытаний на растяжение, на продольной оси симметрии которой помещен армирующий элемент в виде волокна или стержня (здесь – стеклянного) – рис. 2. На ней были проведены опыты по растяжению с постоянной скоростью при различных температурах. Наблюдение за деформированием таких образцов велось в поляризованном свете.

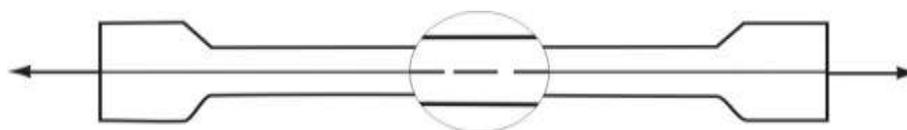


Рис. 2 – Схема модели Каргина-Малинского, применяемой для исследования разрушения армирующего волокна

Это позволяло отследить места разрушения волокна и ширину зоны концентрации напряжений в месте разрушения. Прочность при растяжении образцов во всем исследованном интервале температур обычно ниже прочности аналогичных полимерных образцов без армирующего стержня. Разрушению модели в целом предшествуют множественные разрывы армирующего элемента. Вблизи этих разрывов в поляризованном свете наблюдаются зоны концентрации напряжений, которые способствуют снижению прочности модельных образцов.

Визуальные наблюдения и киносъемка процесса разрушения показала, что последовательность возникновения разрывов армирующего элемента подчиняется некоторой закономерности. Первый разрыв волокна происходит в некотором случайном месте. Последующие разрывы, как правило, возникали на определенном (в среднем) расстоянии от одного из предыдущих разрывов. Например, если первый разрыв возник в середине длины волокна, то последующий разрыв возникает сверху или снизу (рис. 2) от первого на довольно малом расстоянии (порядка 12–20 диаметров волокна) от этого первого. Далее, например, третий разрыв возникает на таком же малом расстоянии от второго со стороны длинной ещё целой части армирующего волокна. И так до окончательного разрушения образца в целом.

Образцы, подчиняющиеся описанному порядку разрывов (обычно это со второго по шестой) в дальнейшем условно будем называть «последовательными» разрывами. В опытах наблюдали около 400 образцов, и последовательные разрывы возникали в 80% случаев. Следует отметить, что последовательные разрывы армирующего элемента при растяжении модели наблюдаются в определенном температурном интервале, протяженность которого зависит от применяемого полимера и обычно включает температуру стеклования полимера. Например, для образцов на основе полиэфирной смолы последовательные разрывы наблюдаются в

интервале температур от 30 до 70°C, а для эпоксидной смолы – от 60 до 140°C. Вне этих областей очередность разрывов имеет случайный характер. Все эти закономерности наблюдаются, не смотря на то, что волокно, как известно, обладает дисперсией прочности, т.е. разбросом в величине прочности, в том числе и в зависимости от длины испытуемого волокна. При однородном нагружении разрывы волокна должны были бы возникать в случайном месте. Подобный эффект наблюдается и при испытании на растяжение бетонной плиты, армированной тонкими металлическими тросами.

Однако зависимость числа всяких разрывов (последовательных и случайных), предшествующих разрушению всего образца, имеет экстремальный характер (рис. 3).

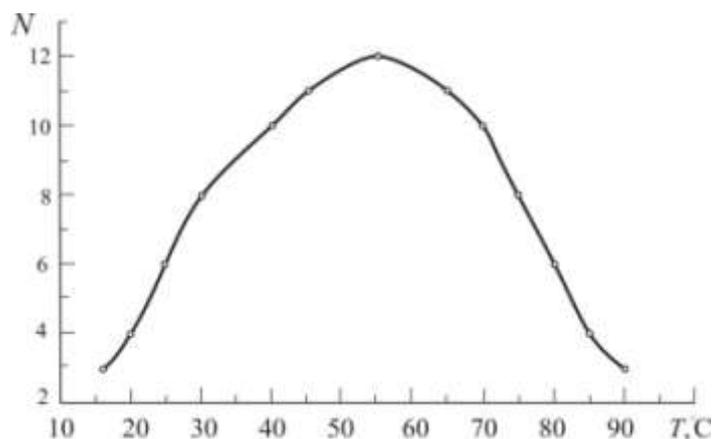


Рис. 3 – Температурная зависимость среднего числа разрывов N армирующего элемента, предшествующих разрушению модели в целом

Объяснить это явление можно, скорее всего, более сложным распределением напряжений растяжения в волокне вблизи места его разрыва. Локальное превышение напряжений по сравнению со статикой ($F = \sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2$) должно быть больше величины дисперсии прочности волокна.

Для выяснения правдоподобности этой гипотезы была решена методом контактного слоя задача о напряженно-деформированном состоянии

изучаемой модели после образования разрыва армирующего волокна в двухмерной и в одномерной постановках.

При расчетах были взяты для полимерной пластинки константы полиэфирной смолы ПН: $E_2 = 240 \text{ МПа}$; для армирующего элемента (стержня) константы стекла $E_1 = 72000 \text{ МПа}$; для контактного слоя константы: $E^* = 2400 \text{ МПа}$; $G^*/h^* = 25000 \text{ МПа/мм}$; геометрические размеры: $h_1 = 0,2 \text{ мм}$, $h_2 = 4 \text{ мм}$, $l = 20 \text{ мм}$, $b = 2,5 \text{ мм}$.

Параметр G^*/h^* определен ориентировочно из сопоставления решения одномерной задачи с экспериментальными данными по измерению длины зоны краевого эффекта в модельных образцах.

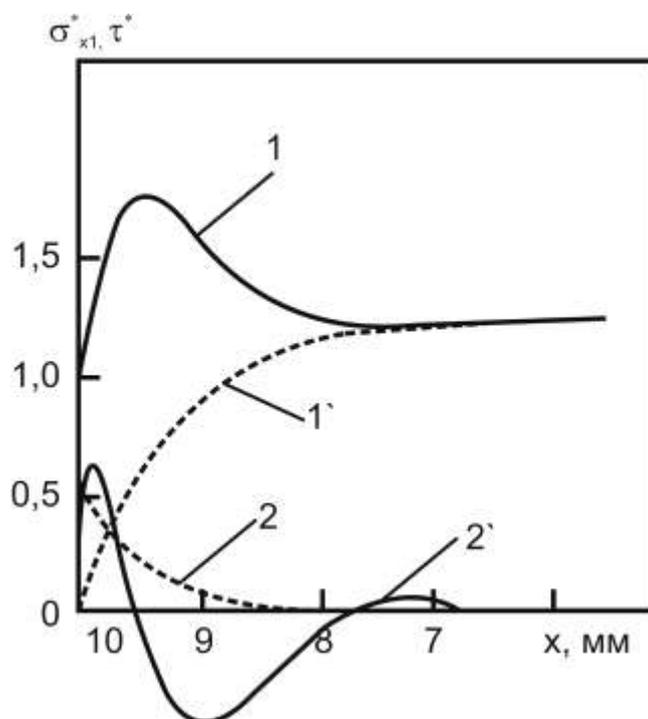


Рис. 4 – Распределение нормальных (1 и 1') напряжений σ_{x1}/Q в армирующем элементе и касательных τ/Q (2 и 2') на границе раздела волокно-полимер: сплошные кривые – результат решения двухмерной задачи, пунктир – одномерная задача

Из рис. 4 видно, что максимум растягивающих напряжений в армирующем элементе находится ближе к концу, а не в середине его длины, как это следует из решения одномерной задачи (кривая 1') и его значение может существенно (на 30–40%) превышать значение напряжения,

получаемого из одномерной задачи. Если это превышение перекрывает дисперсию прочности волокна, то разрыв волокна следует ожидать в месте максимума σ_{x1} . По отношению к экспериментальной модели это означает, что после первого, часто случайного, разрыва волокна последующих разрывов можно ожидать вблизи этого первого разрыва. Достоинно внимания осциллирующее распределение касательных напряжений вблизи торца (кривая 2), а также точное удовлетворение граничным условиям $\tau = 0$ при $x = \pm l/2$. Все это существенно отличает решение двумерной задачи от одномерной (кривая 2'). Однако размеры зоны краевого эффекта концентрации напряжений в обоих случаях довольно близки.

2. Определение параметров адгезионного взаимодействия – истинной прочности адгезионной связи и интенсивности адгезионного взаимодействия

Качественное совпадение теоретических зависимостей средней адгезионной прочности от различных параметров опыта с экспериментальными данными позволяет нам обратиться к разработке методов определения интенсивности адгезионного взаимодействия G^*/h^* (жесткости контактного слоя) и истинной адгезионной прочности при сдвиге ϕ_{ad} . Под этим определением будем подразумевать характеристику, не зависящую от геометрических параметров модели адгезионного соединения, но отражающую прочность связи данной пары материалов – адгезива и субстрата. Это значит, что она должна определяться как

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \bar{\tau} = \lim_{s \rightarrow \infty} P/s = \tau_{ad} \quad (1)$$

Здесь предлагается способ определения интенсивности адгезионного взаимодействия (жесткости контактного слоя), осуществлённый в испытаниях на сдвиг модели соединения внахлёстку. Склеиваемые поверхности образцов при определении зависимости средней адгезионной прочности $\bar{\tau}$ от длины склейки l слоя адгезива h_k . Чистота обработки была

доведена до 12 класса. В последнем случае обработки точность при измерении толщины склейки достигает 1 мкм. Для склеивания стальных пластин использовали малоусадочный эпоксидный компаунд холодного отверждения K-115 с отвердителем полиэтиленполиамином. Характер разрушения образцов – адгезионный.

Проведенный анализ показал (рис. 5), что измеряемая в опытах на сдвиг средняя адгезионная прочность $\bar{\tau}$ является функцией геометрических и физических параметров субстрата, полимерного адгезива, контактного слоя и опытов (например, температуры). В данном случае при холодном отверждении без температурной обработки и при незначительной химической усадке клеевого компаунда величина $\bar{\tau}$ выражается формулой:

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_{ad} E_1 h_1 + 2E_0 h_0}{E_1 h \nu_1 t h \nu_1 + E_1 h_1 + 2E_0 h_0 \nu_2 t h \nu_2}; \quad \tau_{ad} = \lim_{l \rightarrow 0} \left(\frac{P}{bl} \right) \quad (2)$$

$$\nu_1^2 = \frac{l^2}{4} \left(\frac{1}{E_0 h_0} + \frac{2}{E_1 h_1} \right) \frac{G^*}{h^*}; \quad \nu_2^2 = \frac{l^2}{4} \left(\frac{1}{E_0 h_0} \right) \frac{G^*}{h^*}$$

где E_0 и E_1 – модули Юнга адгезива и субстрата; G^* – модуль сдвига контактного слоя; h^* – толщина контактного слоя; $h_k = 2h^* + h_1$; h_k – полная толщина клеевого шва; h_1 – толщина слоя адгезива без учёта толщины контактного слоя; τ_{ad} – прочность адгезионной связи при сдвиге; P – нагрузка (разрушающая сила при сдвиге); l – длина склейки.

Анализ формулы (2) показывает, что зависимость $\bar{\tau} h_k$ имеет экстремальный характер, причем по точке экстремума можно определить величину h^* на абсциссе зависимости $\bar{\tau} h_k$. Такое теоретическое положение послужило основой для постановки опытов и интерпретации их результатов. На рис. 5 (кривая 1) приведена экспериментальная зависимость $\bar{\tau} h_k$. Вследствие методических трудностей в опыте не удалось получить клеевой шов толщиной меньше 7,8 мкм. Поэтому строго установить толщину контактного слоя из прямого опыта невозможно, не имея экстремума на

кривой зависимости $\bar{\tau} h_k$. Однако следует отметить, что при $h_k=0$ имеем, $\tau=0$ и тогда с уверенностью можно сделать заключение о месте нахождения экстремума между точками и $h_k=0$ и $h_k=7,8$ мкм (пунктирная часть кривой на рис. 5).

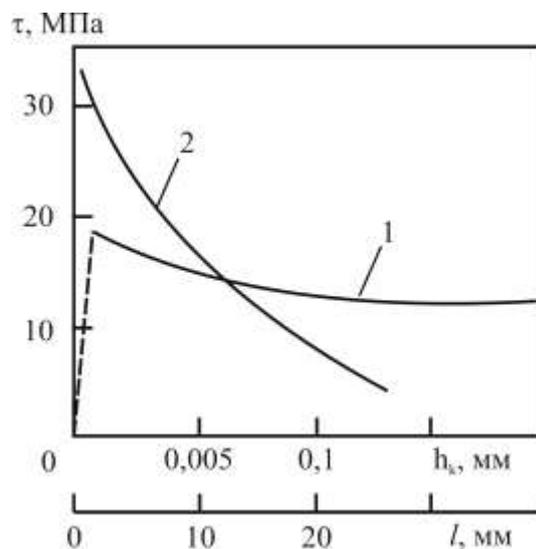


Рис. 5 – Экспериментальные данные по зависимости средней адгезионной прочности при сдвиге соединения сталь — эпоксидный компаунд К-115 от толщины слоя адгезива (1) и длины склейки (2)

Для определения величины G^*/h^* из опытных результатов с использованием формулы (2) применена следующая методика. В формуле (4) имеются две неизвестные величины и G^*/h^* и τ_{ad} , остальные параметры легко могут быть определены из опытов. Анализ (2) и опыты свидетельствуют, что одним из наиболее влиятельных параметров в $\bar{\tau}$ является длина склейки l . Если из экспериментальной зависимости $\bar{\tau} \sim l$ имеем две пары значений и $[\tau_1, l_1] ; [\tau_2, l_2]$, то можно определить величины G^*/h^* и τ_{ad} . Экспериментальные значения пары $[\tau_1, l_1] ; [\tau_2, l_2]$ определяются из зависимости $\bar{\tau} \sim l$, которая показана кривой 2 на рис. 5. Из формулы (2) τ_{ad} можно исключить. Тогда

$$A_1 \bar{\tau} = A_2 \bar{\tau}; \quad A_1 = E_1 h_1 v_1^* \tanh v_1^* + E_1 h_1 + 2E_0 h_0 \bar{v}_2^* \operatorname{cth} v_2^*$$

$$A_2 = E_1 h_1 \nu_1^2 \operatorname{th} \nu_1 \bar{\tau}_1 + E_1 h_1 + 2E_0 h_0 \nu_2^2 \operatorname{th} \nu_2 \bar{\tau}_2 \quad (3)$$

Значения ν_1^i и ν_2^i ($i = 1, 2$) должны быть определены в соответствии со значениями l_1 и l_2 из экспериментальной зависимости $\bar{\tau} \sim l$.

Величина G^*/h^* из равенства (3) определяется графическим способом, сущность которого заключается в том, чтобы, задавая разные значения G^*/h^* определить точку пересечения функций $A_1 \bar{\tau}_1$ и $A_2 \bar{\tau}_2$, которой соответствует искомое значение G^*/h^* .

Для принятой модели имеем следующие исходные данные: $E_0 = 10^5$ МПа (сталь), $E_1 = 3000$ МПа (эпоксидный клей К-115), $h_0 = 7$ мм, $h_1 = 0,18$ мм. Из кривой 2 на рис. 2.2 определяем: $l_1 = 3$ мм, $l_2 = 10$ мм, $\bar{\tau}_1 = 35,4$ МПа и $\bar{\tau}_2 = 17,5$ МПа. Графическое решение равенства (3) дает $G^*/h^* = 29,6 \cdot 10^4$ МПа/мм.

Для расчета напряжений в адгезионном соединении данной пары достаточно иметь величину G^*/h^* . На практике исследователей интересуют, как правило, численные значения толщины или модуля сдвига контактного слоя. В наших опытах подобные данные непосредственно определить можно, если включить еще одну экспериментальную точку на кривой рис. 5.

Таким образом, опираясь на расчетный метод и экспериментальные данные, можно оценить порядок интенсивности адгезионного взаимодействия (жесткости контактного слоя) в адгезионном соединении системы адгезив – субстрат. Полученное значение интенсивности адгезионного взаимодействия позволяет количественно оценить, в частности, величину максимального напряжения, равного адгезионной прочности для данной пары адгезив – субстрат. – Ранее отмечалось, что τ_{ad} определяется пределом P_b/s при $S \rightarrow 0$, либо по двум экспериментальным точкам зависимости из (2). Так, предельным переходом из кривой 2 рис. 5 получаем значения истинной адгезионной прочности $\tau_{ad} = 40$ МПа.

Исходя из формулы (2), можно определить значение τ_{ad} , беря любые пары $\bar{\tau}$ и l :

$$\tau_{ad} = \bar{\tau} \left(\frac{E_1 h_1 + 2E_0 h_0}{E_1 h_1 \nu_1 + E_1 h_1 + 2E_0 h_0 \nu_2} \right)^{-1}; \quad (4)$$

Для расчета воспользуемся приведенными выше числовыми данными при фиксированных значениях $\bar{\tau}$ и l , например $\bar{\tau} = 35$ МПа, $l = 3$ мм, а также теперь уже известным значением $G^*/h^* = 29,6 \cdot 10^4$ МПа/мм. По (2) определяются значения коэффициентов ν_1 и ν_2 , которые равны соответственно 0,289 и 0,689. Теоретическое значение τ_{ad} , рассчитываемое по (4), равно 40,7 МПа, а при использовании $\bar{\tau}$ при $l = 10$ мм получаем $\tau_{ad} = 41$ МПа, т. е. значение τ_{ad} , определяемое с учетом контактного слоя, является практически постоянным, не зависящим от длины склейки.

Если расчет значения τ_{ad} производить без учета контактного слоя, например из решения А. Л. Рабиновича [11], т. е.

$$\tau_{ad} = \tau_{max} = \frac{\bar{\tau} \omega}{th \omega}; \quad \omega = \frac{\alpha l}{2}; \quad \alpha^2 = 2G_p / E_0 h_0 h_1 \quad (5)$$

получим $\tau_{ad} = 35$ МПа при $l = 3$ мм, а при $l = 10$ мм уже $\tau_{ad} = 18,8$ МПа. Для расчета по (5) использованы те же приведенные выше значения E_0, h_0, h_1, l и $G_p = 1150$ МПа. Таким образом, определение значения τ_{ad} по (5) дает большой разброс, тогда как, практически не зависящее от геометрии образца постоянное значение τ_{ad} , определяемое по методу контактного слоя – формулы (3) и (4), дает основание полагать ее истинной прочностной характеристикой – адгезионной прочностью при сдвиге данной модели (адгезионной пары).

Литература

1. Турусов Р.А. Адгезионная механика. М., НИУ МГСУ, 2015, 230 с.
2. Hayachi, T. Photoelastsche Untersuchungen der Spannungs-Verteilung in der durch Fasern verstärkten Platte.// Nonhomogeneity and Plasticity. New York : Hill. Book, 1959. 220 p.
3. Туразян, А.В., Рабинович А.Л. // Доклады АН СССР, Т. 194. № 6, 1970. С. 1305–1307.
4. Sergeyev A.Yu., Turusov R. A., Baurova N. I., Kuperman A. M. S tresses arising during cure of the composite wound on the cylindrical surface of an element of exhaust system.// Mechanics of composite materials. Vol. 51, No. 3. 2015, p. 1–16.
5. Andreev V. I., Turusov R. A., Tsybin N.Yu. Application of the Contact Layer in the Solution of the Problem of Bending the Multilayer Beam.// Procedia Engineering, 2016, V. 153. p. 59-65
6. Tsybin N.Yu., Turusov R. A., Andreev V. I. Comparison of Creep in free Polymer Rod and Creep in Polymer Layer of the Layered Composite .// Procedia Engineering, 2016, V. 153. p. 51–58.
7. Andreev V. I., Turusov R. A., Tsybin N.Yu. Determination of Stress-Strain State of a Three-Layer Beam with Application of Contact Layer Method.// Mechanics of Composite Materials, 2016,.
8. Sergeev A.Yu., Turusov R. A., Baurova N. I. Strength of the Joint of an Anisotropic Composite and a Cylindrical Element of the Exhaust System of Road Vehicles.// Mechanics of Composite Materials, V 52, No 1, Mar. 2016, pp 1–14.
9. Turusov R.A. Упругое и температурное поведение слоистой структуры. Часть I. Эксперимент и теория.// Mechanics of Composite Materials, 2014, Vol. 50, No 6, p. 1119–1130. Riga.
10. Turusov R.A. Упругое и температурное поведение слоистой структуры. Часть II. Эксперимент и теория.// Mechanics of Composite Materials, 2015, Vol. 51, No 1, p. 175–183. Riga.

11. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров.//
М.: Наука, 1970, 482 с.

12. Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных
соединений.// М.: Химия, 1990, 255 с.

13. Турусов Р.А., Берлин А.А. Адгезия и адгезионная механика.
Материалы научно-технической конференции «Адгезионные материалы»,
Москва, 13 апреля 2016, ВИАМ, научное электронное издание, С.1–12.

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статьи, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ, СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 54331

Электронное издание на 1 CD-R
«Фундаментальные и прикладные исследования
в области создания клеев, клеевых связующих
и клеевых препрегов: Всероссийская научно-
техническая конференция, 24 мая 2018 г.: материалы
конференции: электронное издание. Москва, 2018.
ISBN 978-5-905217-26-5» (© 2018 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра
электронного издания – 0321801922.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".

И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

