**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

Институт авиации, наземного транспорта и энергетики

(наименование института (факультета), филиала)

Кафедра материаловедения, сварки и производственной безопасности

(наименование кафедры)

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

(шифр и наименование направления подготовки (специальности))

КУРСОВАЯ РАБОТА

по дисциплине: Новые материалы и технологии

на тему: Эпоксидные смолы. Литье под давлением

Обучающийся 1410 . и и Галиева А.А.

 (номер группы) (подпись, дата) (Ф.И.О)

Руководитель зав. каф. МСиПБ, д.т.н., проф. . Галимов Э.Р.

 (должность) (подпись, дата) (Ф.И.О.)

Курсовая работа (проект) зачтена (зачтен) с оценкой . .

. .

 (подпись, дата) ...........

Казань 2022

СОДЕРЖАНИЕ

[ВВЕДЕНИЕ 3](#_Toc98182192)

[1. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ 4](#_Toc98182193)

[1.1. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ 9](#_Toc98182194)

[2. ВИБРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 11](#_Toc98182195)

[2.1. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С «ЖИВЫМ» ЗАПОЛНЕНИЕМ ФОРМЫ 12](#_Toc98182196)

[2.2. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С ВОЗВРАТНО-ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ЗАПОЛНЕНИЕМ ФОРМЫ 14](#_Toc98182197)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 15](#_Toc98182198)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 16](#_Toc98182199)

# ВВЕДЕНИЕ

Производство эпоксидных смол началось с исследований, проводимых в США и Европе накануне второй мировой войны. Первые смолы были получены в промышленных масштабах в 1947 г. За 10 лет уровень их производства составил свыше 13,6 тыс. т., в последующие шесть лет уровень производств их увеличился в 3 раза. В конце 50-х годов были получены новые эпоксидные смолы, отличные от диглицидилового эфира; в конце 1960 г. промышленностью освоено производство не менее 25 типов смол. На этом этапе термин "эпоксидная смола" становится общим и в настоящее время применяется к большому семейству материалов.

Эпоксидные смолы относятся к классу термореактивных пластиков и сходны с такими материалами как фенолы и полиэфиры. Ряд ценных свойств эпоксидных смол привел к их широкому применению в промышленности. Эпоксидные смолы универсальны вследствие своей незначительной усадки, легкости отверждения, хорошей химостойкости и чрезвычайно высокой прочности клеевого соединения. Смолы представляют собой олигомеры или индивидуальные низкомолекулярные продукты, превращающиеся в процессе отверждения в эпоксидные сшитые полимеры.

В 1940 г. Швейцарская фирма "Ciba" выпустила эпоксидный клей Аральдит 1. В настоящее время известны многочисленные эпоксидные клеевые композиции, пригодные для длительной работы в широком интервале температур, обладающие высокой прочностью и хорошими технологическими свойствами.

Эпоксидный клей широко используется в различных областях: от изготовления поделок, починки обуви до сборки космических конструкций. Универсальные виды используются для многих бытовых нужд, таких как ремонт мебели, сантехники, техники, керамики, посуды.

# 1. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

В области производства как дисперсно-наполненных, так и волокнистых ПКМ лидирующее положение занимают эпоксидные связующие различной молекулярной массы (низко-, средне- и высокомолекулярные). Материалы (реактопласты) на осноые многих видовэпоксидных смол отличаются достаточно высокими характеристиками, необходимыми для решения технических задач во многих отраслях промышленности. Однако следует отметить, что теплостойкость эпоксидных связующих оказывается недостаточной, поэтому разработка полимеров с улучшенными характеристиками является актуальной задачей, решение которой позволит получать ПКМ с необходимым уровнем эксплуатационных, в том числе теплофизических свойств.

|  |
| --- |
| Эпоксидные смолы - мономерные или олигомерные соединения, представленные на рисунке 1. а бРисунок 1 – Соединения эпоксидных смол, содержащие в молекуле не менее двух а) эпоксидных групп б) глицидиловых групп |

Наиболее распространенные эпоксидные олигомеры имеют сравнительно небольшую молекулярную массу (380 - 3500). Морфологическими единицами этих олигомеров являются глобулы, которые сохраняются и в отвержденном материале.

Отверждение эпоксидных смол происходит при введении реакционноспособных низкомолекулярных или олигомерных отвердителей в результате реакций поликонденсации или полимеризации с раскрытием эпоксидных групп. Среди большого разнообразия эпоксидных смол наиболее широкое применение нашли олигомеры, имеющие общую формулу:



Рисунок 2 - Структура олигомеров эпоксидных смол

Диановыесмолы - вязкие жидкости, имеющие различную молекулярную массу:

- низкомолекулярныесмолы (ЭД-24, ЭД-22, ЭД- 20, ЭД-16 и др.) с молекулярной массой 350 - 600 обладают высокой реакционной способностью и отверждаются при обычной или повышенной температуре (60 – 100 °С) алифатическими аминами. Они используются для производства клеев, покрытий и композиционных материалов;

- среднемолекулярныесмолы (ЭД-14, ЭД-10, ЭД-8 и др.) с молекулярной массой 600 - 1400 отверждаются обычно по «горячему» режиму ангидридами дикарбоновых кислот, ароматическими аминами и др. Они используются в производстве эмалей, лаков, клеев, шпатлевок;

- высокомолекулярные смолы (Э-44, Э-49, Э-30 и др.) с молекулярной массой 1400 - 3500 являются основой полимерных порошковых композиций для производства порошковых красок и пресс - порошков.

В качестве отвердителей используются полифункциональные соединения (алифатические и ароматические амины, ангидриды карбоновых кислот и т.п.), которые в процессе отверждения входят в состав сетки полимера и оказывают существенное влияние на его свойства. В зависимости от типа отвердителя (известно более 100 марок) реакция может протекать при обычной температуре с выделением тепла или при нагревании до 120 – 180 °С.

Кроме диановых смол широкое применение находят другие типы эпоксидных смол, отличающиеся функциональностью и химическим строением, что обеспечивает получение материалов со специфическими свойствами.

Эпоксиноволачныесмолы (ЭН-6, УП-643 и др.) отверждаются аминами, ангидридами и другими отвердителями по горячему режиму. Материалы на их основе отличаются высокой теплостойкостью, химической стойкостью, но они более хрупки. Применяются для изготовления тепло- и химически стойких клеев, компаундов, связующих стеклопластиков, пресс-материалов.

Циклоалифатические смолы (УП-612, 632, 644, 647 и др.) отличаются тем, что кислород в них связан углеродными атомами циклоалифатического кольца. Это придает им специфические свойства. Например, компактность их молекул позволяет получать после отверждения повышенную густоту молекулярной сетки полимера с большей жесткостью и деформационной теплостойкостью. Они применяются в качестве связующих для производства материалов с высокой теплостойкостью и прочностью.

Алифатическиеэпоксидные смолы - ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2 и др. представляют собой низковязкие низкомолекулярные олигомеры (молекулярная масса 200 - 350). В качестве самостоятельного связующего они мало применяются и используются как активные разбавители других эпоксидных смол.

Галогенсодержащие, например, хлорсодержащие эпоксидные смолы (УП-614, Э-181, ЭХД) применяются для снижения горючести эпоксидных материалов. Наибольшее применение находит смола Э-181, которая отверждается ангидридом и используется для разбавления диановых смол.

Азотосодержащиеэпоксидные смолы (ЭА, УП-610, УП-645 - низковязкие и ЭЦ, ЭЦ-Н, ЭЦ-К - высоковязкие твердые) отверждаются всеми видами отвердителей. Материалы на их основе имеют высокие механические свойства и теплостойкость.

Применяютсятакжеэпоксиуретановые, эпоксиполиэфирные, эпоксикремнийорганическиесвязующие. Материалы на их основе обладают повышенной теплостойкостью, улучшенными диэлектрическими свойствами и эластичностью. Весьма перспективной является модификация эпоксидных олигомеров жидкими каучуками, непредельными кремнийорганическими и другими олигомерами.

Практическое применение в различных отраслях промышленности нашли следующие эпоксидные связующие:

- ЭДТ-10, ЭДТ-10П, 5-211Б, ЭДТ-69Н, ВС-2526, ВС-2526К, ЭНФБ, УП-2227, УП-2227н, ЭНФБ-2м широко применяются в изделиях авиационной техники. На их основе разработаны стекло-, угле-, органопластики, гибридные материалы, микросферостеклотекстолиты;

- ВСТ-1211, ВСЭ-1212, ВСР-3М, ВСЭ-22 применяются для производства конструкционных ПКМ. Эти связующие используются для препрегов и получения ПКМ автоклавным и вакуумным формованием. Отличительной особенностью связующих является высокая деформативность, прочность при изгибе – до 155 МПа, контролируемая текучесть, оптимизированная липкость. Температура стеклования связующих – от 160 до 190 °С. Связующие могут быть использованы для изготовления изделий всех категорий – от слабонагруженных деталей до особо ответственных конструкций.

Поставки материалов осуществляются в виде препрегов:

- ВСЭ-21, ВСЭ-17 для безавтоклавных технологий. На их основе получают композиционные материалы без применения автоклавного или прессового оборудования. Возможна пропитка прошитых пакетов наполнителя и наполнителей в виде плетеных преформ. Связующие подходят для технологий инфузии и пропитки под давлением (RTM). Температура стеклования отвержденных матриц: 170 и 205 °С;

- ВСЭ-20, ВСЭ-19 предназначены для технологии пропитки в вязкотекучем состоянии (RFI). Они представляют собой пленку, скатанную в рулоны, на подложке. Подложкой служить силиконизированная бумага или полимерная пленка. Возможно изготовление пленки связующего, нанесенной на наполнитель – ткань или ленту (углеродная, стеклянная, органическая). Температура стеклования связующих: 170 и 225 °С;

- ВСЭ-25 применяется в производстве ПКМ, применяемых в строительстве зданий и сооружений. Это двухкомпонентное связующее холодного отверждения для изготовления способом контактного формования ПКМ, применяемых в строительстве при создании конструкций поддерживающих элементов при возведении объектов инфраструктуры типа арочных мостов и других изделий из армированных пластиков, а также для восстановления и усиления уже существующих строительных конструкций. Температура стеклования отвержденной матрицы – не менее 70 °С.

Эпоксидные смолы применяются в виде многокомпонентных систем, отличающихся удачным сочетанием в них деформационно-прочностных, электроизоляционных, технологических и других специальных свойств. Одним из наиболее перспективных направлений целенаправленного регулирования свойств эпоксидных композиций является физико-химическая модификация путем использования в их составе различных модифицирующих добавок.

## 1.1. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Выбор модифицирующей системы для эпоксидных олигомеров является одной из важных задач при разработке связующих. ПКМ на основе модифицированных полимерных матриц должны обладать высокими эксплуатационными свойствами, при этом вклад полимерной матрицы является существенным и связан со способностью матрицы диссипировать механическую нагрузку, накладываемую на ПКМ. Для этого полимерная матрица должна обладать повышенной релаксационной способностью и более высокой молекулярной подвижностью. С другой стороны, к полимерным матрицам предъявляется требование высокой теплостойкости, а значит повышение температуры стеклования и, следовательно, понижения ее молекулярной подвижности. Для достижения высокой прочности и одновременно повышенной теплостойкости сетчатых полимеров необходимо формирование полимерной матрицы с оптимально микронеоднородной структурой на наноразмерном уровне. При этом, различные структурные фрагменты матрицы должны обеспечивать различные функции. Более жесткоцепные фрагменты с большими временами релаксации, (по сути играющие роль молекулярного силового каркаса) должны обеспечивать высокие упругие и диссипативные свойства, а также высокую теплостойкость. Более подвижные фрагменты с меньшими временами релаксации должны обеспечивать релаксацию в материале остаточных внутренних напряжений.

Для обеспечения таких требований в состав полимерных матриц вводят модифицирующие добавки (эластификаторы) в виде синтетических каучуков, содержащие различные реакционноспособные группы, а также термопластичные полимеры (полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиимиды, полиэфиримиды, поликарбонаты, полиуретаны).

Важным требованием к модифицирующим добавкам является высокая температура стеклования. Если температура стеклования не высокая, как в случае с бутадиеннитрильными каучуками, то введение их может заметно снизить теплостойкость базового связующего. В то же время введение модификаторов в виде термопластов в эпоксидную матрицу практически не влияет на температуру стеклования базового связующего. Однако, применение термопластов из-за их высокой вязкости расплава значительно затрудняет технологический процесс изготовления композитов.

На практике широко применяется способ упрочнения эпоксидных связующих путем использования низкомолекулярных жидкостей или активных разбавителей, образующих менее жесткую сетчатую структуру и при этом понижающих вязкость расплава связующего. Однако, с понижением вязкости связующего этот способ приводит к существенному снижению теплостойкости полимерной матрицы.

Для получения ПКМ с высокими прочностными и теплофизическими свойствами перспективным является использование гибридных связующих, с образованием полу- или взаимопроникающей сетчатой структуры. Представляет также интерес использование углеродсодержащих наночастиц в качестве эффективных модификаторов эпоксидных полимеров, которые создают искусственную микронеоднородность в структуре полимерной матрицы, выступая при этом стопперами трещин.

# 2. ВИБРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Установлено, что вибрация расплавов полимерных материалов может приводить:

- к гомогенизации расплава полимерного материала в изделии;

- снижению вязкости расплава полимерного материала и изменению кинетики релаксации, что, в свою очередь, влияет на диффузию, ориентацию макромолекул, образование и рост центров кристаллизации;

- выделению тепла за счет возникновения внутреннего трения и, как следствие, к ликвидации линий спаев и снижению поверхностного натяжения в изделии.

Таким образом, вибрацию расплава полимерного материала применяют для улучшения перерабатываемости материала, механических (прочность при растяжении, модуль упругости и сопротивление ударным нагрузкам) и оптических (прозрачность) свойств изделий. К вибрационным процессам литья под давлением относятся следующие процессы:

1) литье под давлением с «живым» заполнением формы (технология *Live-Feed Injection Molding, LFIM*; также распространено название «литье под давлением с управлением ориентацией за счет сдвига», *Shear Controlled Orientation Injection Molding, SCORIM*);

2) литье под давлением с возвратно-поступательным заполнением формы (технология *Push-Pull Injection Molding, PPIM*);

## 2.1. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С «ЖИВЫМ» ЗАПОЛНЕНИЕМ ФОРМЫ

 Технология Live-Feed Injection Molding – это процесс, в котором обеспечивается улучшение микроструктуры изделия и, как следствие, его физико-механических характеристик за счет приложения переменных во времени сдвиговых усилий к поверхности затвердевающего в формующей полости расплава полимерного материала. В качестве материалов используются различные неармированные и армированные термопласты (полиолефины, полиэфирсульфон и полифенилоксид), сложные полиэфиры, жидкокристаллические полимеры и термореактивные полимерные материалы.

Эта технология предусматривает установку между материальным цилиндром термопластавтомата и литьевой формой специальной головки. Специальная головка оснащена гидравлическими цилиндрами двухстороннего действия с поршнями (количество гидравлических цилиндров может быть до четырех), расположенными по разные стороны канала подачи основного потока (рис. 3). Каждый поршень имеет свой независимый привод. Привод поршней осуществляется гидравлической системой. Независимость привода для каждого поршня позволяет устанавливать необходимое давление в соответствующей части потока расплава полимерного материала и таким образом динамически воздействовать на поток.

Процесс осуществляется следующим образом. Расплав полимерного материала при впрыске в формующую полость проходит через открытые поршневые каналы (поршни при этом отведены назад). С момента начала охлаждения расплава в формующей полости поршни в соответствии с заданной программой начинают совершать возвратно-поступательные движения (если поршней больше одного, то они двигаются в противофазе), что создает вибрацию расплава, а в связи с этим его перемещение и сдвиговые деформации во впускном литнике и формующей полости. Таким образом, новые порции расплава нагнетаются в формующую полость, заполняя пустоты и компенсируя усадку.



Рисунок 3 - Схема установки для литья под давлением с «живым» заполнением формы: 1 – материальный цилиндр термопластавтомата; 2 – гидравлические цилиндры и поршни двухстороннего действия; 3 – головка; 4 – литьевая форма

По этой технологии чаще всего изготавливают медицинские протезы, представляющие собой неармированные изделия с послойной ориентацией макромолекул в разных направлениях, (в том числе, тонкостенные изделия и изделия с тонкими ребрами жесткости) или армированные изделия с послойной ориентацией волокон в разных направлениях. В получаемых изделиях отсутствуют линии спаев, утяжины, пустоты, трещины. Изделия обладают высокой жесткостью и ударной вязкостью. Недостатком технологии Live-Feed Injection Molding является необходимость применения дополнительного оборудования (как, впрочем, и для остальных специальных методов литья под давлением).

## 2.2. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С ВОЗВРАТНО-ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ЗАПОЛНЕНИЕМ ФОРМЫ

Технология Push-Pull Injection Molding – это процесс, в котором к расплаву полимерного материала прикладываются вибрационные усилия с целью создания эффекта ориентации расплава. В качестве сырья используются жидкокристаллические полимеры (образуются изделия, изотропные по механическим свойствам) и неармированные и армированные стекловолокном частично кристаллизующиеся полимеры (полиамид, армированный стекловолокном, – в этом случае образуются изделия с большей на 30 % жесткостью в продольном направлении).

В этой технологии литьевая форма оснащается двумя узлами впрыска, расположенными напротив друг друга (рис.4). Процесс осуществляется следующим образом. Сначала в формующую полость литьевой формы (рис. 4, поз. 5) из одного узла впрыска (рис. 4, поз. 1) впрыскивается расплав полимерного материала. После заполнения формующей полости избыток расплава попадает во второй узел впрыска (рис. 4, поз. 4), в котором шнек отодвигается назад. Затем шнек во втором узле впрыска давит на расплав, и тот возвращается в формующую полость. Таким образом, за счет повторения циклов возвратно-поступательного перемещения расплава (обычно 6-10 раз) в изделии возникает и фиксируется (при охлаждении расплава от холодных стенок формы вглубь изделия) послойная ориентация макромолекул по всему объему изделия.



Рисунок 4 - Схема установки для литья под давлением с возвратно-поступательным заполнением формы: 1 – основной узел впрыска; 2, 3 – литниковые каналы; 4 – дополнительный узел впрыска; 5 – литьевая форма

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эпоксидные смолы являются важным и широко распространённым материалом в современном мире. Благодаря комплексу ценных свойств эпоксидных покрытий − превосходной адгезии к большинству конструкционных материалов (металлам, бетону, стеклу, камню и др.) в сочетании с хорошими физико-механическими свойствами, минимальной усадке в процессе отверждения, отсутствию в их составе легко омыляемых групп, что обеспечивает низкий уровень внутренних напряжений, основной областью применения ЭС являются защитные покрытия. Широкое применение они нашли и в качестве клея, поскольку обеспечивают очень высокую прочность, надёжность, влаго и термоустойчивость, просты в приготовлении и применении, доступны по цене. Эти же свойства обусловили их применение в строительноремонтных работах. Как видно из приведённых примеров, довольно часто ремонтные работы во избежание больших затрат материалов и времени, а также остановки производства или движения транспорта проводились с использованием эпоксидных смол.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии – 2003.

2. Галимов Э.Р. Справочное руководство по дисциплине «Новые материалы и технологии; 1 часть», 2020 – 234с.

3. Галимов Э.Р. Справочное руководство по дисциплине «Новые материалы и технологии; 2 часть», 2021 – 33с.