

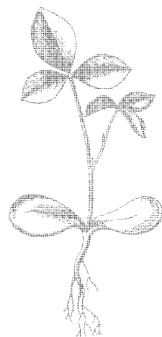
Д. А. КАРДАШОВ, А. П. ПЕТРОВА

ПОЛИМЕРНЫЕ КЛЕИ

СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ



МОСКВА
ХИМИЯ, 1983



Scan AAW

6П7.56

К219

УДК 668.395

Кардашов Д. А., Петрова А. П.

Полимерные клеи. Создание и применение. — М.: Химия, 1983. — 256 с., ил.

В книге изложены принципы направленного регулирования свойств клеев и подбора компонентов клеевой композиции. Описана технология получения жидких, пастообразных и пленочных клеев, а также технология склеивания. Отдельная глава посвящена применению клеев в различных конструкциях в разных условиях эксплуатации, прогнозированию работоспособности клеевых соединений и экономической эффективности применения клеев.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников, занимающихся созданием и применением полимерных клеев в химической промышленности, машиностроении, строительстве и других отраслях народного хозяйства.

256 с., 63 табл., 72 рис., 411 литературных ссылок.

Рецензент: главный технолог Союзхимпласта, канд. техн. наук О. А. ТАРАХТУНОВ.

К $\frac{2803090100-093}{050(01)-83}$ 93.83

© Издательство «Химия», 1983 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Полимеры для клеев	8
Эпоксидные олигомеры	13
Модифицированные эпоксидные олигомеры	25
Отвердители	31
Ускорители отверждения	38
Фенолоальдегидные олигомеры	43
Полиуретаны	51
Полимеры непредельных углеводов	56
Полиакрилаты	63
Полиэфир	73
Поливинилацетат и сополимеры винилацетата	74
Поливиниловый спирт и его производные	76
Полиамиды	78
Карбамидоальдегидные олигомеры	80
Гетероциклические полимеры	82
Элементоорганические соединения	85
Полиолефины и их производные	92
Огнестойкие полимеры	93
Полимеры для клеев-расплавов	95
Глава 2. Влияние различных добавок на свойства клеев и клеевых соединений	99
Наполнители	100
Влияние наполнителей на прочность клеевых соединений	102
Влияние наполнителей на электропроводность клеев	110
Влияние наполнителей на теплопроводность клеев	114
Антипирены	116
Тиксотропные добавки	119
Пластификаторы	120
Загустители	121
Стабилизаторы	122
Поверхностно-активные вещества	123
Вспенивающие агенты	125
Вещества, повышающие липкость клеев	126
Вещества, защищающие от биоповреждений	129
Растворители	129
Вещества, повышающие адгезионную прочность клеевых соединений	132
Глава 3. Технология получения клеев	134
Жидкие клеи	135
Твердые клеи	140
Пленочные клеи	144
Липкие ленты	145

Глава 4. Технология склеивания	151
Подготовка поверхностей	152
Очистка и обезжиривание	152
Способы подготовки поверхностей	156
Подготовка поверхности металлов	158
Подготовка поверхности пластмасс и композиционных материалов	162
Подготовка поверхности пленочных материалов	164
Подготовка поверхности резин	170
Подготовка поверхности керамики и стекол	171
Адгезионные грунты и аппреты	171
Нанесение клеев	175
Отверждение клеев	177
Технология изготовления сотовых, слоистых и комбинированных соединений	183
Сотовые конструкции	183
Слоистые клееные конструкции	190
Клееварные конструкции	191
Клееклепанные соединения	194
Клеерезьбовые соединения	196
 Глава 5. Применение клеев	 199
Выбор клеев для различных материалов	199
Влияние условий эксплуатации на выбор клея	205
Выбор клеев с учетом условий склеивания	207
Влияние конструкции клеевых соединений на их работоспособность	209
Влияние природы склеиваемых поверхностей на свойства клеевых соединений	217
Долговечность и прогнозирование работоспособности клеевых соединений	219
Поведение клеевых соединений в различных климатических условиях без нагрузки	220
Поведение клеевых соединений под нагрузкой	224
Водостойкость клеевых соединений	229
Стойкость клеевых соединений к термическому старению	234
Влияние технологии склеивания на эксплуатационные свойства клеевых соединений	237
Прогнозирование работоспособности клеевых соединений	238
Экономическая эффективность применения клеев	241
Литература	243
Предметный указатель	253

ВВЕДЕНИЕ

Трудно переоценить значение полимерных клеящих материалов в народном хозяйстве. Синтетические клеи используются практически во всех отраслях промышленности, и потребность в них постоянно возрастает. Возрастают и требования, предъявляемые к клеям, поэтому неудивительно, что в ряде случаев из сотен разнообразных по составу и свойствам полимерных клеев не удастся выбрать клей, полностью удовлетворяющий всем требованиям. Из этого следует, что несмотря на существование огромного числа клеев, различающихся не только составом и свойствами, но и технологией получения, назначением и т. д., проблема создания новых клеев с определенным, заранее заданным комплексом свойств, а также направленной модификации существующих остается актуальной.

Создание клеев с требуемым комплексом свойств — задача исключительно сложная по ряду причин. Во-первых, до сих пор отсутствуют достаточно четкие теоретические представления, позволяющие синтезировать новые полимеры со специфическими адгезионными свойствами. Если проследить историю создания клеящих полимерных систем, то нетрудно убедиться в том, что в большинстве случаев теоретические представления об адгезии и клеящих свойствах полимеров появлялись уже после разработки конкретных клеящих материалов. Действительно, если, например, карбамидные, фенолоальдегидные, резиновые, фенолокаучуковые синтетические клеи появились в 1920—1944 гг., а эпоксидные — в 1934 г., то первая попытка научно обосновать природу адгезионных явлений была предпринята в 1944—1947 гг., когда была создана адсорбционная теория адгезии [1], и позже, когда появились электронная, диффузионная, реологическая, микрореологическая, электрорелаксационная и другие теории адгезии [1, 2].

Эти теории и концепции, многие из которых рассматривают главным образом частные вопросы адгезии, безусловно представляют большой интерес, так как расширяют наши представления о механизме адгезионных процессов, а также полезны при создании новых клеев. Однако универсальной ни одна из этих теорий не является. Правоммерно говорить лишь о единой, научно обоснованной системе представлений, которая охватывает весь круг вопросов, относящихся к явлениям адгезии, объясняет их взаимосвязь, механизм и особенности проявления в различных конкретных условиях [3]. Но конкретных рекомендаций по созданию полимеров специального адгезионного назначения до настоящего времени не существует.

Разумеется, полимер составляет основу клея, и выбор полимера является первым и решающим шагом при создании клея. При выборе клеящего полимера необходимо учитывать не только его химическую природу, концентрацию и взаимное расположение функциональных групп, но и молекулярно-массовое распределение, полидисперсность и другие особенности химического строения [4]. Как правило, использование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением обеспечивает получение клеев со стабильными свойствами. Немаловажную роль играет и чистота исходного полимера, так как наличие некоторых примесей может катастрофически снижать адгезионную прочность. В состав клеевой композиции помимо полимера входят наполнители и стабилизаторы, пластификаторы и загустители, тиксотропные добавки и другие компоненты. При создании клея необходимо четко представлять себе, как эти вещества будут влиять на свойства клея и прочность клеевого соединения, какие химические реакции будут протекать между компонентами клеевой системы, а также между адгезивом и субстратом. В ряде случаев клею необходимо придать особые, специфические свойства: биостойкость, электропроводность, негорючесть или способность к самозатуханию и др. Это достигается введением в клеевую композицию соответствующих компонентов.

Важную роль в адгезионных соединениях играют межфазные молекулярные силы. Вводя в состав клеев специальные добавки, влияющие на механизм адгезионного взаимодействия, можно существенно влиять на структуру прилегающего к твердой поверхности слоя полимера, а следовательно, на адгезионную прочность.

При создании новых клеев с заранее заданными свойствами особую важность приобретают вопросы прогнозирования свойств клеевых соединений в конкретных условиях эксплуатации, определения продолжительности их эксплуатации, допустимого снижения прочностных и других показателей [5]. Для этого требуется тщательное изучение воздействия различных факторов — погодных и биологических, высоких и низких температур, воды и др., влияния каждого из компонентов сложных по составу клеящих систем на поведение клеевых соединений при воздействии этих факторов, установление закономерностей старения клеевых соединений в различных условиях.

Эффективность применения клеев в значительной степени зависит от способа подготовки поверхности склеиваемых материалов, что, в свою очередь, определяется характером этой поверхности. Поэтому при выборе основы клея (полимера) в процессе создания новых клеев необходимо учитывать, для склеивания каких материалов этот клей предназначен.

Важным вопросом является направленное регулирование свойств субстратов, что может обеспечить адгезию клеев к поверхностям, которые считаются трудносклеиваемыми или вообще не поддаются склеиванию. В настоящее время разработаны

многочисленные химические и физические способы повышения адгезии полимеров к различным субстратам.

Большое значение в последние годы придается энергоемкости технологических процессов, в том числе и процессов склеивания. Поэтому при разработке технологии склеивания важно выбрать такой способ отверждения, который требует наименьших энергозатрат, обеспечивая в то же время оптимальные свойства адгезионных соединений. К подобным способам относятся отверждение ультразвуком, токами высокой частоты.

При создании клея нельзя забывать и об экономической эффективности его применения в народном хозяйстве. Наиболее эффективно использование клеев, не содержащих растворителей, а также пленочных и твердых.

Новые клеи и выполненные на их основе клеевые соединения должны быть подвергнуты тщательному и всестороннему исследованию в условиях, максимально приближающихся к условиям эксплуатации. Для этого необходимо создание методов неразрушающего контроля клеевых соединений, экспресс-методов испытания клеев в процессе их получения, а также более подробное исследование влияния масштабного фактора на свойства клеевых соединений.

Итак, при создании полимерных клеев с заранее заданными свойствами необходимо правильно выбрать клеящий полимер, отвердитель и остальные компоненты системы, а также разработать технологию изготовления клея, способ подготовки поверхности субстратов под склеивание данным клеем и технологию его применения. Только комплексное решение этих вопросов может обеспечить надежность работы клеевой конструкции в процессе эксплуатации.

К числу вопросов, имеющих непосредственное отношение к полимерным клеям, но не нашедших отражения в монографии, следует отнести вопросы применения математических методов планирования эксперимента при создании клеев. В настоящее время задачи создания новых многокомпонентных клеев решают, как правило, экспериментальным путем, последовательно подбирая оптимальное содержание каждого из компонентов и определяя при различном сочетании компонентов одну или несколько наиболее важных характеристик клея. Этот путь является трудоемким и длительным. Объем экспериментов при создании клеев и отработке технологии склеивания, а следовательно, продолжительность поисковых исследований, можно значительно сократить, применяя математическое планирование эксперимента с последующей обработкой экспериментальных данных на ЭВМ. Однако объем монографии не позволяет рассмотреть методы планирования эксперимента, и читатели могут познакомиться с ними в работах [6, с. 100; 7, с. 39; 8].

В этой книге «Введение» и гл. 1 написаны Д. А. Кардашовым, а гл. 2—5 А. П. Петровой. За все замечания и пожелания авторы заранее признательны читателям.

ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ КЛЕЕВ

Выше мы уже говорили о том, что полимер является основой клеевой композиции, т. е. от его структуры, состава, гибкости макромолекул, наличия функциональных групп, молекулярной массы и т. д. в конечном итоге зависят свойства клеевого соединения. Однако достаточно четких представлений о связи между структурой и свойствами полимеров и адгезионной прочностью клеевых соединений до сего времени нет, и именно поэтому, как уже было сказано, остается нерешенной проблема создания клеев с заранее заданными свойствами. Хотя существует ряд общепринятых положений, из которых главными являются следующие.

Полимеры должны обеспечивать смачивание поверхности субстрата, межфазный контакт между адгезивом и субстратом и межфазное или адсорбционное взаимодействие на границе двух фаз (полимер — твердое тело). Физико-химические аспекты этих явлений обстоятельно изложены в работах [2—4, 9]. Смачивание связано с соотношением поверхностных энергий клеящего полимера и субстрата: для достижения хорошего смачивания и хорошей адгезии необходимо, чтобы поверхностное натяжение субстрата было больше поверхностного натяжения полимера. Пользуясь для оценки поверхностного натяжения параметром критического поверхностного натяжения, можно констатировать, что с увеличением критического поверхностного натяжения возрастает прочность клеевых соединений при прочих равных условиях.

Большой вклад в адгезионную прочность вносят функциональные группы полимера: чем выше энергия когезии функциональных групп, тем выше адгезионная прочность [10]. Содержание функциональных групп в полимере должно быть строго определенным. В принципе увеличение числа функциональных групп в полимере положительно влияет на его адгезию, однако при этом может увеличиться жесткость полимера, что неблагоприятно влияет на адгезионную прочность. Для каждой полимерной системы оптимальное содержание функциональных групп различно и подбирается экспериментальным путем [11, с. 15]. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные для некоторых полимеров будут рассмотрены при их описании.

Определенное влияние на клеящие свойства полимеров оказывает и взаимное расположение функциональных групп. Так, малое расстояние между полярными карбоксильными группами в макромолекуле полиметакриловой кислоты обуславливает

большую жесткость цепей и, следовательно, пониженную адгезию; при введении неполярных заместителей повышается гибкость макромолекул, что приводит к улучшению клеящих свойств при комнатной температуре и уменьшению адгезии при повышенных температурах (из-за низкой температуры стеклования полимеров).

Кроме строения и структуры макромолекул на клеящие свойства полимеров влияет также их молекулярная масса. Зависимость между молекулярной массой и клеящими свойствами полимеров изучена очень мало. При малой степени полимеризации, как правило, образуются продукты с низкой температурой плавления и хорошими адгезионными свойствами, но обладающие слабой когезией. Полимеры с высокой молекулярной массой плохо растворяются, характеризуются высокой температурой плавления, низкой подвижностью макромолекул и, обладая хорошей когезией, не имеют, как правило, удовлетворительных адгезионных свойств. При определенном промежуточном значении степени полимеризации, оптимальном для каждого класса полимеров, наблюдаются наилучшие адгезионные свойства наряду с достаточно хорошей когезией.

Часто в качестве основы клея используют одновременно два и более полимеров. Так, совмещение эпоксидного и кремний-органического полимеров позволяет получать клеи с высокой адгезией, характерной для эпоксидных смол, и повышенной теплостойкостью. При использовании фенолоформальдегидных смол в сочетании с каучуками получают клеи с высокими прочностью и теплостойкостью, характерными для фенолоформальдегидных смол, и улучшенными эластическими характеристиками. Однако необходимо помнить, что при совмещении двух полимеров возможно и ухудшение некоторых свойств.

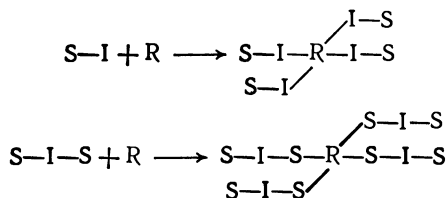
При использовании смеси полимеров очень важно, чтобы она была гомогенной. Это трудно обеспечить, в частности, при смешении эластомеров и полимеров с различными полярностью и взаимной растворимостью. В таком случае в состав клея вводят специальные гомогенизирующие агенты — в основном смеси алифатических и ароматических полимеров, а также нефтяных углеводородов [12]. Эти соединения одновременно являются и смачивающими веществами, облегчающими введение в композицию наполнителей. Гомогенизирующее вещество не только улучшает дисперсность композиции, но и ускоряет достижение равновесия и формирование непрерывной фазы.

Весьма эффективными клеящими материалами являются клеи на основе продуктов совмещения неплавких и нерастворимых трехмерных полимеров — взаимопроникающих полимерных сеток [13]. Особенность таких систем заключается в различной скорости отверждения двух сосуществующих в одной композиции сеток. Примером клеев со взаимопроникающими сетками являются системы на основе полиэфира и диизоцианата. При отверждении этой системы сначала полимеризуется полиэфир-

ная смола и клей представляет собой отвержденную полиэфирную смолу, пластифицированную диизоцианатом. Далее наблюдается полимеризация диизоцианата с образованием взаимопроникающих сеток. Как видно из рис. 1.1, адгезионная прочность при использовании клеев с взаимопроникающими сетками значительно превосходит прочность соединений, выполненных клеями на основе каждого из входящих в состав сетки полимера. При использовании клеев на основе взаимопроникающих сеток наблюдается уменьшение внутренних напряжений и повышение длительной прочности.

Взаимопроникающие полимерные сетки образуются, в частности, при набухании сетки первого полимера в растворе мономера и сшивающего агента с последующей полимеризацией, в результате которой образуется сетка второго полимера. Такие системы ведут себя как смеси совместимых полимеров и обеспечивают высокую прочность клеевых соединений [14].

Клеи с улучшенными адгезионными свойствами можно получать и на основе звездообразных блок-сополимеров, которые по сравнению с линейными имеют более высокую когезионную прочность [15]. Звездообразные сополимеры получают с использованием сшивающих веществ (R), в качестве которых, как, например, в случае сополимеров стирола (S) с изопреном (I), используют дивинилбензол, четыреххлористый кремний и 1,2,4,5-тетракис(хлорметил)бензол. Схематически структурную формулу таких блок-сополимеров можно представить следующим образом:



Когезионная прочность звездообразных сополимеров выше прочности линейных, причем трехблочные сополимеры, имеющие блоки стирол — изопрен — стирол, обеспечивают более высокую когезионную прочность (15 МПа), чем блок-сополимеры, имеющие блоки изопрен — стирол (10,6 МПа).

Эффективно использование в качестве компонентов клеев некоторых полисопряженных полимеров, например полиариленихинонов [16, с. 25]. Их вводят в композиции в сочетании с другими полимерами, при этом оптимальные свойства обеспечиваются при использовании продуктов с молекулярной массой 200—700. Введение в состав клеев полифенилена в количестве 3—6% (масс.) приводит к повышению их прочности и теплоустойчивости.

В последнее время появились сообщения о перспективности использования в клеях двух полимеров, один из которых явля-

ется термопластичным, второй — термореактивным. Известно, например, применение полиэфирного клея-расплава в сочетании с эпоксидной смолой. Такие клеи обеспечивают получение герметичного соединения, стойкого к воздействию нагрузок и не подверженного ползучести под нагрузкой [17]. При совмещении термопластичного и термореактивного полимеров достаточная адгезионная прочность обеспечивается при высокой однородности смеси. Смеси, полученные из растворов, являются более однородными, чем смеси, полученные из расплавов. Данные о прочности соединений, выполненных клеями на основе таких смесей, приведены на рис. 1.2.

Вторым важным компонентом клеев являются отвердители. Необходимо отметить, что некоторые клеящие полимеры отверждаются без введения в систему отвердителей — процесс отверждения проходит за счет реакций функциональных групп полимера. К таким полимерам относятся фенолоформальдегидные резольного типа, полиароматические, некоторые полиакрилаты и др. В клеях, в состав которых входят несколько полимеров, отверждение может протекать за счет взаимодействия реакционноспособных групп этих полимеров друг с другом. Однако для отверждения большинства клеев в их состав необходимо вводить отвердители и катализаторы (или ускорители) отверждения. Для каждого полимера имеются свои отвердители, при этом вклад отвердителя в адгезионную прочность иногда больше вклада полимера. Условия отверждения, жизнеспособность, а также прочностные характеристики клеевых

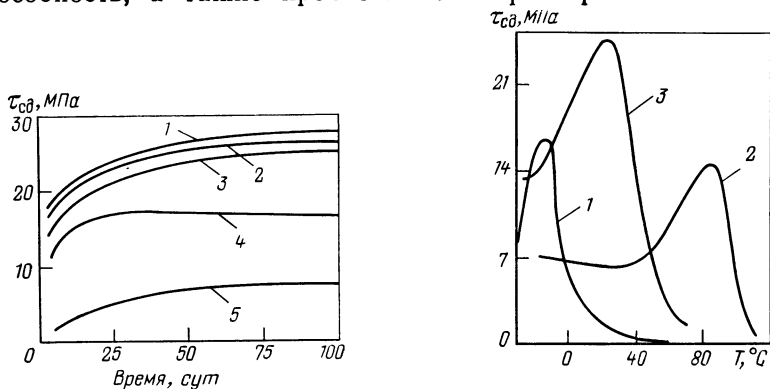


Рис. 1.1. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений от продолжительности отверждения:

1—3 — клей на основе взаимопроникающих сеток (склеиваемые материалы: 1 — сталь 1Х18Н9Т, 2 — сталь 3, 3 — Д16АТ); 4 — полиэфирный клей (склеиваемый материал — сталь 3); 5 — полиуретановый клей (склеиваемый материал — сталь 3).

Рис. 1.2. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава от температуры испытания:

1 — полиэфирный клей-расплав; 2 — клей на основе эпоксидной диановой отвержденной смолы с молекулярной массой 500—800; 3 — клей на основе отвержденной смеси полиэфирного клея-расплава с эпоксидной смолой в соотношении 1:1 (по массе).

соединений в значительной степени зависят от химической природы отвердителя.

Процесс отверждения осуществляется при формировании клеевого соединения. Полимеры отверждаются в результате реакций поликонденсации (с выделением побочных, как правило газообразных, продуктов) или полимеризации. При отверждении по механизму полимеризации образуется монолитный клевой шов (без воздушных включений, раковин), меньше вероятность усадки полимера, при склеивании не требуется высокое давление.

Соотношение полимера и отвердителя в клее зависит от их природы, а также от содержания в их молекулах реакционно-способных групп. Для обеспечения хороших эксплуатационных характеристик клеевых соединений все реакционноспособные группы клеящей системы при проведении процесса отверждения должны вступить в химическую реакцию. Это достигается при эквимольном соотношении полимера и отвердителя. Полному завершению процесса отверждения способствуют правильно подобранные температура и продолжительность отверждения, а также использование катализаторов (или ускорителей).

Строение отвержденного полимера (линейное или пространственное) зависит от функциональности исходного олигомера, а также используемого отвердителя. При функциональности, равной двум, образуется линейный полимер. С увеличением функциональности олигомера и отвердителя возрастает степень сшивания макромолекул, что приводит к повышению теплостойкости клеев и стойкости к действию различных сред. Однако повышение степени сшивания выше определенного предела влечет за собой увеличение внутренних напряжений в системе и снижение теплостойкости за счет, вероятно, увеличения жесткости полимера.

От строения полимера и отвердителя зависит прочность клеевых соединений. Так, наличие полярных групп в молекуле полимера приводит к возрастанию межмолекулярного взаимодействия между соседними цепями. Ароматические кольца и другие объемные группы снижают гибкость макромолекул, в результате чего уменьшается эластичность клеевых соединений. Использование для получения клея только алифатических полимеров, имеющих линейное или разветвленное строение, обуславливает малую плотность поперечных связей в системе и высокую гибкость цепей. Соединения, выполненные такими клеями, имеют невысокую прочность, характеризуются повышенной ползучестью. Поэтому при выборе компонентов клеев необходимо, чтобы в молекулу полимера входили как алифатические, так и ароматические фрагменты, а их соотношение для каждого клеящего полимера выбирается экспериментальным путем.

Ниже рассмотрены свойства клеящих полимеров, причем полимеры расположены в порядке возрастания объема их применения.

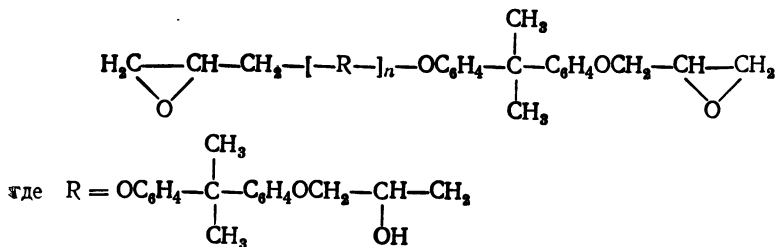
ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Эпоксидные олигомеры относятся к числу соединений, наиболее широко используемых для создания клеев. Благодаря наличию эфирных и гидроксильных групп, они имеют адгезию к большому числу самых разнообразных материалов, быстро и легко отверждаются (практически без выделения летучих), устойчивы к термоокислительной деструкции, имеют хорошие диэлектрические свойства. При формировании клеевого шва и в процессе последующей эксплуатации наблюдается незначительная усадка, остаточные напряжения в клеевых соединениях на эпоксидных клеях невелики. Важно и то, что эпоксидные олигомеры легко модифицировать различными соединениями с целью улучшения свойств клеев и клеевых соединений. Это объясняется высокой активностью эпоксидной группы, способной реагировать с большим числом соединений. Высокая реакционная способность эпоксидных олигомеров позволяет отверждать их многочисленными отвердителями.

Эпоксидные олигомеры получают конденсацией в щелочной среде эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, — фенолами, аминами, гликолями, кислотами, а также эпоксидированием непредельных соединений органическими надкислотами (циклоалифатические олигомеры). В качестве фенолов используют дифенилпропан, резорцин, фенолоальдегидные новолачные олигомеры. Анилин, *p*-аминофенол и α -нафтиламин являются основой азотсодержащих олигомеров, к которым относятся также продукты взаимодействия эпихлоргидрина с циануровой кислотой.

Наиболее широко для создания клеев применяются эпоксидные диановые смолы марок ЭД-8, ЭД-24, ЭД-24Н, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-16Р, ЭД-14, ЭД-14Д, ЭД-НСП, ЭД-20СП [19], представляющие собой продукты конденсации дифенилолпропана с эпихлоргидрином. В зависимости от молекулярной массы они могут быть жидкими или твердыми.

Если представить формулу эпоксидного дианового олигомера следующим образом



то в зависимости от степени полимеризации n будут меняться молекулярная масса и свойства смолы. Некоторые свойства

Таблица 1.1. Свойства эпиксидных олигомеров на основе дифенилпропана

Молекулярная масса	Содержание эпиксидных групп, %	Содержание ОН-групп, %	Содержание полимеромонов различной степени полимеризации, % (масс.)					Вязкость, Па·с	Температура размягчения, °С
			n=0	n=1	n=2	n=3	n>3		
350—400	21,5—24,8	0,1—0,8	85—92	8—15	2—3	0	0	0,8—2,0 (40 °С)	—
400—600	14,5—21,5	0,8—2,5	45—50	15—20	8—10	5—10	5—10	20—60 (40 °С)	—
600—800	10,0—14,5	2,5—4,6	20—50	12—16	8—11	45—50	45—50	≈2 (100 °С)	—
800—1000	8,0—10,0	4,6—5,1	13—20	12—14	9—12	55—60	55—60	—	50—55
1000—1400	6,0—8,0	5,1—6,0	8—13	7—9	8—10	70—75	70—75	—	55—70
1400—1800	4,0—6,0	6,0—6,5	4—6	6—8	8—10	80—85	80—85	—	70—85
1800—3500	2,0—4,0	6,5—6,8	2—4	3—5	5—8	83—90	83—90	—	85—100

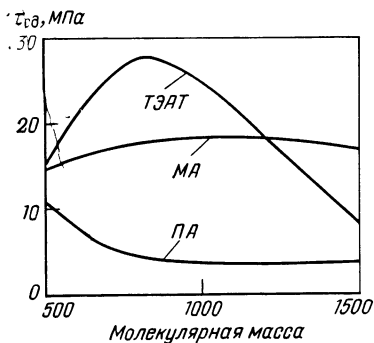


Рис. 1.3. Влияние молекулярной массы полимеров, полученных с применением различных отвердителей (ТЭАТ — триэтаноламинотитанат, МА — малеиновый ангидрид, ПА — низкомолекулярный полиамид), на прочность клеевых соединений.

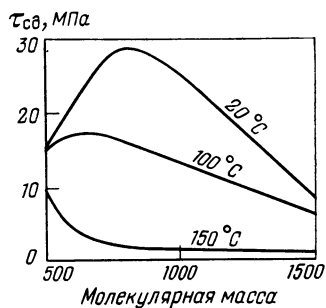


Рис. 1.4. Влияние молекулярной массы эпоксидного полимера, отвержденного триэтаноламинотитанатом, на прочность клеевых соединений при различных температурах.

эпоксидных смол на основе дифенилолпропана приведены в табл. 1.1.

Как видно из таблицы, молекулярная масса дифенилолпропановых эпоксидных олигомеров находится в пределах 350—3500. Лучшими клеевыми свойствами при различных температурах характеризуются олигомеры с молекулярной массой от 700 до 1100, отвержденные различными отвердителями (рис. 1.3 и 1.4).

Заслуживает внимания способ повышения адгезионной прочности эпоксидных композиций введением в их состав олигомеров с различными молекулярными массами, например 300—350 и 3000—3500. Значительного (до 30—40%) увеличения адгезионной прочности удалось достигнуть при введении в эпоксисинволачный клей смеси низко- и высокомолекулярных олигомеров [57]. Использование в составе клея смеси трех отечественных эпоксидных олигомеров — ЭД-24 ($M=340-370$), Э-44 ($M=1900$) и Э-49 ($M=3200$) — позволило создать композицию, обеспечивающую клеевым соединениям прочность при сдвиге 39—40 МПа (20 °С).

Увеличение прочности обусловлено, очевидно, формированием пространственной сетки, содержащей короткие и длинные участки цепи, что способствует увеличению сегментальной подвижности сетки и снижению концентрации напряжений в композиции [55].

Молекулярно-массовое распределение промышленных эпоксидных олигомеров может быть различным в зависимости от способа их получения. Имея одинаковую среднюю молекулярную массу, олигомеры существенно различаются по реакционной способности, вязкости, температуре плавления, механичес-

Таблица 1.2. Свойства отечественных промышленных эпоксидных олигомеров на основе дифенилолпропана

Олигомер	Молекулярная масса	Содержание эпоксидных групп, %	Время желатинизации малеиновым ангидридом при 100 °С, ч, не менее	Условия вязкости (по шариковому вискозиметру) после смешения с отвердителем при 100 °С, с
ЭД-24	340—370	23	—	—
ЭД-22	Не более 390	22,1—23,5	6,0	10,0
ЭД-20	390—430	19,9—22,0	4,0	10,0
ЭД-16	480—540	16,0—18,0	3,0	20,0
ЭД-14	540—620	13,9—15,9	2,5	20,0
Э-40	600	16,0—21,0	—	—
ЭД-10	660—860	10,0—13,0	2,0	50,0
ЭД-8	860—1100	8,0—10,0	2,0	60,0
Э-44	1600	6,0—8,5	—	—

ким и адгезионным характеристикам. Так, промышленный олигомер с молекулярной массой 540 ($n=2$) содержит более 50% фракции с $n=3$; 4 и 5; около 15% фракции с $n=2$; 15% фракции с $n=1$ и около 20% фракции с $n=0$ [50].

Отечественные промышленные дифенилолпропановые смолы характеризуются данными, приведенными в табл. 1.2. Большинство из них — вязкие продукты, содержащие от 0,3 до 1,0% летучих, 0,007% иона хлора и 0,2—1,0% общего хлора. Олигомеры ЭД-8, Э-44 и Э-49 — твердые продукты с температурой размягчения (по методу шара и кольца) 45—60, 82—88 и 95—100 °С соответственно.

Азотсодержащие эпоксидные олигомеры получают конденсацией n -аминофенола и эпихлоргидрина с последующим дегидрохлорированием [19]. По сравнению с диановыми эпоксидными смолами они обладают повышенной реакционной способностью, что позволяет отверждать клеи на их основе при более низких температурах. Кроме того, клеи на основе таких смол обеспе-

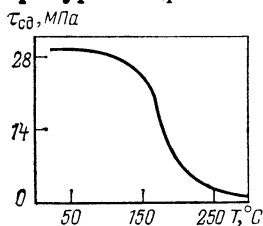


Рис. 1.5. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений, выполненных клеем из олигомера на основе n,n' -бис[ди(2,3-эпоксипропил)амино]дифенилолпропана, от температуры (отвердитель — метиленадиамин).

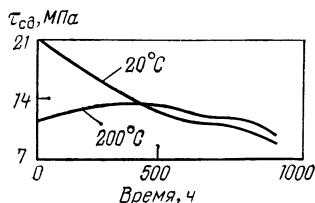
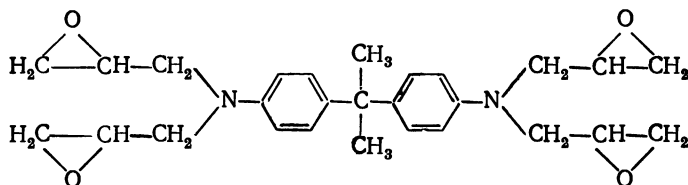


Рис. 1.6. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее из смолы на основе n,n' -бис[ди(2,3-эпоксипропил)амино]дифенилолпропана от продолжительности старения при 200 °С.

чивают повышенные прочностные характеристики и теплостойкость клеевых соединений. Примером отечественной азотсодержащей эпоксидной смолы является смола УП-610 (содержание эпоксидных групп 33%). К азотсодержащим эпоксидным смолам относятся также продукты взаимодействия эпихлоргидрина с циануровой кислотой, в том числе кристаллический триглицидилцианурат, имеющий после отверждения теплостойкость (по Мартенсу) до 300 °С.

Высокими прочностными характеристиками, очень хорошей термостойкостью и термостабильностью обладает олигомер на основе *n,n'*-бис[ди(2,3-эпоксипропил)амино]дифенилпропана



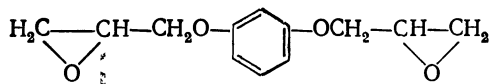
Данные об адгезионных свойствах клеевых соединений на его основе приведены на рис. 1.5 и 1.6.

Азотсодержащие эпоксидные олигомеры с теплостойкостью в отвержденном состоянии, достигающей 300 °С, могут быть получены при введении в основную цепь амидных и имидных групп [21, с. 21].

Для получения азотсодержащих клеевых эпоксидных смол могут быть использованы акриламид, бензамид, диамид фталевой кислоты, пиромеллитовый диимид, диимид на основе ангидрида тримеллитовой кислоты и др.

Азотсодержащие олигомеры отверждаются ангидридами дикарбоновых кислот, ароматическими аминами и другими отвердителями.

Эпоксидные олигомеры на основе двухатомных фенолов, в частности резорцина



характеризуются повышенной теплостойкостью (130—170 °С по Мартенсу) и удовлетворительными прочностными характеристиками. Они представляют собой вязкие жидкости; отверждаются любыми отвердителями. Однако клеевые соединения на их основе недостаточно эластичны. Некоторого уменьшения хрупкости при незначительном снижении теплостойкости удастся достигнуть введением в эпоксирезорциновый олигомер пентаэритрита (эпоксидные смолы УП-637, УП-635 и др.; табл. 1.3).

Необходимо отметить, что эпоксирезорциновые смолы отверждаются легче, чем диановые. Так, время желатинизации эпоксирезорциновой смолы с отвердителем диэтилентриамином составляет при 20 °С 29 мин, а диановой смолы — 161 мин.

Таблица 1.3. Свойства отечественных промышленных эпоксидных олигомеров на основе резорцина и его производных

Свойства	Диглицидиловый эфир резорцина (УП-637)	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина с фурфурилрезорцином (УП-635)	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина с пентаэритритом и резорцином (УП-639)
Динамическая вязкость при 20 °С, Па·с	2,0	4,8—6,0	7,0
Содержание, %, не более эпоксидных групп	30	21—23	26
общего хлора	1,60	0,80	6,0
иона хлора	0,01	0,016	0,15
летучих веществ	0,5	2,0	0,5
Теплостойкость отвержденного продукта по Мартенсу, °С	160—170	130—140	140—150

Следовательно, эти смолы могут быть использованы в тех случаях, когда требуется клей с коротким периодом отверждения [22].

В качестве компонента клеев могут быть использованы также неопределенные эпоксидные олигомеры, которые получают путем радикальной олигомеризации алкенил(2,3-эпоксипропоксиметил)циклопропанов в присутствии инициатора — динитрила изомасляной кислоты [23]. Они содержат эпоксигруппы в основной и в боковых цепях. Реакционная способность этих групп различна, что позволяет регулировать свойства клеев. Получены эпоксидные олигомеры на основе 1-винил-2-(2,3-эпоксипропоксиметил)циклопропана (I), 1-винил-1-метил-2-(2,3-эпоксипропоксиметил)циклопропана (II), 1-изопропенил-2-(2,3-эпоксипропоксиметил)циклопропана (III) и 1-изопропенил-1-метил-2-(2,3-эпоксипропоксиметил)циклопропана (IV). Свойства этих олигомеров представлены в табл. 1.4.

Эпоксидные группы в неопределенных эпоксидных олигомерах очень активны и легко взаимодействуют и с аминами, и с ангидридами. Свойства отвержденных продуктов представлены в табл. 1.5.

Циклоалифатические эпоксидные олигомеры, получаемые эпоксидированием ненасыщенных соединений, обладают рядом

Таблица 1.4. Характеристики неопределенных эпоксидных олигомеров

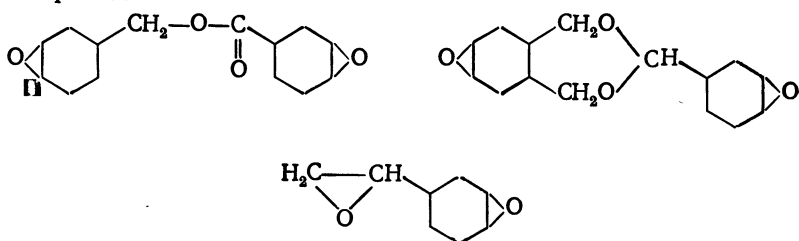
Олигомер	Содержание эпоксидных групп, %	Условная вязкость, с	Молекулярная масса	Олигомер	Содержание эпоксидных групп, %	Условная вязкость, с	Молекулярная масса
I	27—28	52—55	660—830	III	25—26	58—71	810—950
II	25—26	58—60	720—900	IV	23,0—23,5	67—70	860—920

**Таблица 1.5. Характеристики отвержденных неперелыхных
эпоксидных олигомеров**

Олигомер	Отвердитель	Теплостойкость по Вика, °С	Прочность при равномерном отрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
I	ПЭПА	135—145	9,6—9,8	15—16
	МА	260—265	15,4—16,5	2—4
II	ПЭПА	130—140	10,5—11,0	12—14
	МА	220—260	15—17	1
III	ПЭПА	110—125	9,0—10,4	10—13
	МА	250—270	15,3—16,3	2
IV	ПЭПА	121—132	9,2—10,0	10—11
	МА	240—260	14—16	2

особенностей, обусловленных их строением. К числу таких особенностей относятся повышенная деформационная теплостойкость, высокие дуго- и трекинговость, стойкость к ультрафиолетовому излучению, высокие диэлектрические показатели в широком интервале температур [24—27]. Отверждаются циклоалифатические олигомеры ангидридами поликарбоновых кислот. Свойства некоторых отечественных циклоалифатических смол представлены в табл. 1.6.

Практическое значение имеют диэпоксиды, формулы которых приведены ниже



а также эпоксициклогексеновые олигомеры бутадиена. Диэпоксид винилциклогексена используется преимущественно в качестве реактивного растворителя.

Обладая сравнительно высокой теплостойкостью, эпоксидные циклоалифатические олигомеры имеют узкий интервал между температурами размягчения под нагрузкой и деструкции [26]. Поэтому предельная рабочая температура полимеров на основе промышленных диэпоксидов не превышает 200 °С.

Одним из путей повышения термостойкости эпоксидных циклоалифатических смол является сочетание их с ароматическими диаминами. Эти олигомеры — циклоалифатические диэпоксидимиды — представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества с температурой плавления не выше 60 °С. Циклоалифатические эпексидимиды, содержащие три эпексидные группы в молекуле, способны отверждаться без отвердителей.

Таблица 1.6. Свойства циклоалифатических эпоксидных смол

Показатели	УП-612	УП-632	УП-644	УП-650Т	УП-640Т	Диоксид дицикло- пентадиена
Содержание, % (масс.) эпоксидных групп	27—29	27	19,5	36	32	48—52
летучих веществ	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	—
Динамическая вязкость, Па·с при 25 °С	—	0,2—0,6	1,5—4,0	0,4	2,0—4,0	—
при 40 °С	9,0	—	—	—	—	—

Учитывая относительную хрупкость некоторых отвержденных олигомеров, целесообразно сочетать их в клеевых композициях с другими олигомерами, в частности на основе дифенилолпропана [24].

Повышение упругости клеев на основе циклоалифатических смол достигается при введении в их состав в качестве добавки высокомолекулярного глицидилового эфира, который в процессе отверждения композиции образует в клее микропустоты, что повышает упругость клея. Микропустоты имеют сферическую форму (диаметр 4 мкм) и равномерно распределены в массе полимера.

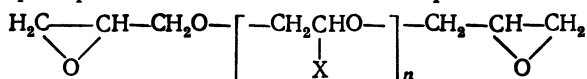
Пустоты не содержат твердых или жидких включений, хотя возможно присутствие в них небольшого количества паров отвердителя. Число и размер пор зависят в основном от соотношения исходных компонентов.

Пористые клеи можно получать из циклоалифатических смол и олигомеров на основе глицерина или триметилпропана. В такие клеи можно вводить загустители и наполнители [28].

Заслуживают также внимания алициклические эпоксиды, отличающиеся весьма высокой теплостойкостью [26]. Наличие в молекуле таких соединений сложноэфирных групп обеспечивает получение при отверждении полимеров с улучшенными адгезионными свойствами, удовлетворительной прочностью и эластичностью. У алициклических три- и тетраэпоксидов эти свойства проявляются в наибольшей степени.

Интерес представляют полиреакционноспособные эпоксиды, содержащие в одной молекуле глицидные и циклогексановые группировки. Олигомеры отверждаются ангидридами, комплексами BF_3 — бензиламин, триэтаноламинотитанатом и другими отвердителями с образованием композиций, имеющих низкую вязкость и высокую жизнеспособность (48—50 ч при 25 °С).

Алифатические олигомеры, получающиеся при взаимодействии эпихлоргидрина с многоатомными спиртами



(где X=H; CH₃; n=1—20), представляют собой низковязкие жидкости, образующие после отверждения аминами эластичные полимеры с пониженной водостойкостью (благодаря высокому содержанию гидроксильных групп) и относительно невысокой теплостойкостью. Амины вводят в композиции в количестве не более 25% от массы олигомера. Отверждение ангидридами дикарбоновых кислот приводит к образованию более водостойких полимеров. Алифатические олигомеры хорошо совмещаются с другими эпоксидными олигомерами и могут применяться в качестве активных разбавителей. Свойства некоторых отечественных алифатических эпоксидных олигомеров приведены в табл. 1.7.

Одним из способов увеличения водостойкости алифатических эпоксидных олигомеров является этерификация их метиловыми эфирами жирных кислот и взаимодействие с некоторыми изоцианатами.

Для создания клеев применяют также эпоксиноволачные блок-сополимеры (ЭНБС). Их получают при взаимодействии диановых эпоксидных и новолачных фенолоформальдегидных смол. ЭНБС представляют собой термореактивные материалы, необратимо переходящие при температурах выше 120 °С в неплавкое и нерастворимое состояние. В зависимости от состава блок-сополимеров, условий их получения и отверждения получают материалы с различными физико-механическими, теплофизическими и другими свойствами. Различия в свойствах обусловлены главным образом степенью отверждения и плотностью сетки. Эпоксиноволачные блок-сополимеры обладают всеми не-

Таблица 1.7. Свойства некоторых отечественных алифатических эпоксидных олигомеров

Олигомер	Молекулярная масса	Динамическая вязкость при 40 °С, Па·с	Содержание, %				
			эпоксидных групп	летучих, не более	общего хлора	иона хлора	гидроксильных групп
МЭГ-2*	170—200	0,01—0,015	28,5—33,0	2,5	1,5	0,027	5—6
ДЭГ-1**	240—260	0,015—0,030	24	2,5	2,0	0,075	4—5
ДЭГ-19**	—	0,080	17—22	2,5	2,5	0,1	7—9
ТЭГ-1***	300—320	0,010—0,015	19	2,5	2,5	0,1	3—4
ТЭГ-17***	—	0,1	15—20	2,5	2,5	0,1	7—9
ЭЭТ-1	440—460	0,3—0,6	23	2,0	2,0	0,1	6—7

* Продукт конденсации эпихлоргидрина с этиленгликолем.

** Продукт конденсации эпихлоргидрина с диэтиленгликолем.

*** Продукт конденсации эпихлоргидрина с триэтиленгликолем.

обходимыми для конструкционных клеев свойствами, и, в первую очередь, высокой адгезионной и когезионной прочностью [29], однако некоторые из них имеют повышенную хрупкость.

При отверждении ЭНБС образуются преимущественно простые эфирные связи, характеризующиеся высокой энергией диссоциации, что придает клеям и клеявым соединениям термостабильность, стойкость к действию воды, разбавленных и концентрированных щелочей и кислот, растворителей, масел и др. Отверждение происходит без выделения летучих продуктов. Готовые клеи хранятся в течение 1—1,5 лет, свойства их при этом практически не изменяются. К преимуществам ЭНБС перед немодифицированными эпоксидными смолами следует отнести пониженную токсичность, а также невысокую стоимость.

Прочность клеящих соединений, выполненных композициями на основе эпоксисилолачных клеев, при повышенных температурах выше прочности клеев на основе эпоксидных диановых смол, а теплостойкость достигает 200 °С:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
	20 °С	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С
Эпоксисилолачный олигомер	16,0	—	15,0	14,8	—
Глицидиловый эфир тетрафенилоэтана	15,5	—	—	15,5	10,5
Олигомер на основе дифенилолпропана (отвердитель дици- андиамид)	22,0	20,0	2,0	0	—

Для улучшения прочностных и эластических свойств полимеров и клеев на их основе эпоксисилолачные смолы целесообразно совмещать с диановыми. Прочность клеящих соединений при этом повышается на 20—25%.

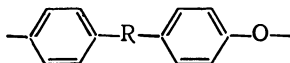
Повысить прочность и эластичность эпоксисилолачных клеев можно также введением в их состав в качестве модификаторов олигоглицидилового эфира фурфурилрезорцина (УП-63), диглицидилового эфира фурфурилрезорцина (УП-63А), эпоксидированного продукта конденсации фурилового спирта с резорцином при 10%-ном избытке последнего (УП-63М). Эти олигомеры представляют собой относительно низкомолекулярные продукты, их вводят в композиции в количестве 25—75 масс. ч. [30].

Кроме фенола для синтеза эпоксисилолаков могут быть использованы крезолы, резорцин, трифенол и др.

Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры, которые также применяют для получения клеев, в отвержденном состоянии обладают повышенной термостойкостью и пониженной горючестью [31]. Они представляют собой твердые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе, диметилформамиде. Эпоксидное число достигает 8%. Отверждаются эти олигомеры ангидридами ароматических кислот и ароматическими аминами.

Высокой теплостойкостью обладают также олигомеры на основе ди- и триглицидиловых эфиров алкилсиланов.

Высокомолекулярные ($M=25 \cdot 10^3—70 \cdot 10^3$) термопластичные гидроксилсодержащие полиэфиры (феноксисмолы), получающиеся при взаимодействии дифенолов с эпихлоргидрином или трихлоргидрином, представляют собой олигомеры следующей формулы:



Варьируя природу R, можно изменять свойства полимеров в желаемом направлении. Олигомеры содержат до 1% эпоксидных групп и 5—6% гидроксильных групп и по ряду свойств аналогичны отвержденным продуктам. Отверждаются они феноло- и аминоформальдегидными смолами, а также полиизоцианатами.

Введение феноксисмол в эпоксидные композиции существенно повышает их прочностные показатели. Ниже приведены составы (в масс. ч.) и свойства двух пленочных клеев, отвержденных при 120 °С и давлении 0,35 МПа в течение 1 ч [32]:

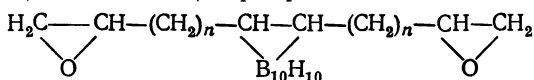
Состав	I	II
Эпоксидный олигомер с молекулярной массой 400—500	100	100*
Дициандиамид	8	11
Имидазол (ускоритель)	0,5	—
Феноксисмола	—	72,3

Показатели

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
при 20 °С	24,8	57,8
при 80 °С	36,7	50,0
при 120 °С	23,7	23,3
Прочность при отдире, кН/м	0,178	1,4

* В композицию введено также 3,8 масс. ч. сополимера этилена (58—61%) с винилацетатом (32—42%).

Для создания высокотеплостойких клеев перспективны эпоксидные олигомеры, содержащие карборановые группы, в частности 1,2-бис(эпоксиалкил)карборан [33]



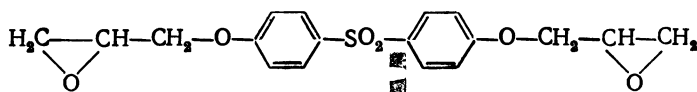
где $n = 4—6$.

Карборансодержащие олигомеры отверждаются в присутствии комплексов трехфтористого бора, три(диметиламинометил)-фенола при температурах не ниже 100 °С; наилучшими свойствами обладают олигомеры, отвержденные 4,4'-диаминодифенилсульфоном. Клеевые композиции на основе этих олигомеров

термостойки в течение длительного времени при температурах до 315 °С и кратковременно при 535 °С. Прочность клеевых соединений после выдержки при 260 °С в течение 2 ч составляет 12 МПа (при 260 °С). Прочность клеевых соединений при сдвиге увеличивается с возрастанием длины алифатической части молекулы карборансодержащего олигомера:

	$\tau_{\text{сд}}$, МПа
Бис(эпоксибутил)карборан	16,3
Бис(эпоксипентил)карборан	19,8
Бис(эпоксигексил)карборан	25,3

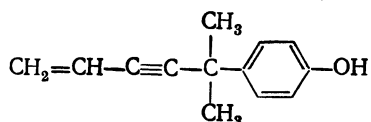
Высокой термостабильностью обладает глицидиловый эфир, образующийся при взаимодействии *n,n'*-дигидроксидифенилсульфона с эпихлоргидрином



с температурой плавления 162—163 °С. Однако клеевые композиции на его основе отверждаются с низкой скоростью [18].

Теплостойкие клеевые композиции с повышенной эластичностью получают при совмещении олигомера на основе фенолфталеина (продукт ЭФФ — твердое хрупкое вещество с температурой каплепадения 60—70 °С, содержащее 15—17% эпоксидных групп) с эпоксидным олигомером, имеющим молекулярную массу около 400.

Высокой адгезией к стали характеризуются олигомеры, представляющие собой продукты взаимодействия эпихлоргидрина с 1-гидрокси-4-(1,1-диметилпентен-4-ин-2-ил) бензолом:



Эти олигомеры легко отверждаются благодаря высокому содержанию ненасыщенных связей. Клеевые соединения на их основе отличаются высокими прочностными показателями.

Перспективными для получения пленочных клеев могут быть продукты взаимодействия димеркаптанов с эпихлоргидрином; они растворимы в феноле, образуют при окислении полисульфон, расплав которого имеет хорошие адгезионные свойства и высокую температуру плавления.

Для изготовления высокоэластичных клеев может быть использован олигодиенэпоксид (ПДИ-3А) с молекулярной массой 4000—5000 (содержание эпоксидных групп 2—3%; вязкость 2,0—2,5 Па·с при 25 °С), который после отверждения *m*-фенилендиамином (6—8 ч при 80 °С) представляет собой полимер с температурой стеклования —75 °С [34].

Модифицированные эпоксидные олигомеры

Синтетические каучуки. В качестве модификаторов эпоксидных смол предложено большое число различных синтетических каучуков, содержащих функциональные группы, способные взаимодействовать с эпоксидными и гидроксильными группами олигомеров. Наибольшее распространение получили твердые и жидкие карбоксилсодержащие сополимеры бутадиена, гидроксилсодержащие каучуки, уретановые и эпоксиуретановые сополимеры, нитрильные, метилвинилпиридиновые и другие эластомеры. В частности, для изготовления конструкционных клеев применяется отечественный карбоксилсодержащий бутадиеннитрильный каучук [35].

При взаимодействии эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350—400 (содержание эпоксидных групп 22%) и каучука СКН-26-1 (содержание карбоксильных групп 5,6%) в присутствии полиэтиленполиамина с увеличением содержания каучука в системе происходит снижение прочности при растяжении, увеличение относительного удлинения при разрыве (рис. 1.7) и уменьшение прочности клеевых соединений при сдвиге (рис. 1.8).

В процессе отверждения аминами эпоксикаучуковых композиций одновременно протекают реакции взаимодействия эпоксидных групп олигомера и карбоксильных каучука с аминогруппами ПЭПА с образованием амидопроизводных, которые в свою очередь реагируют с эпоксидными группами. С увеличением содержания каучука наблюдается значительное возрастание эластичности, которое существенно повышает адгезионную прочность, по-видимому, благодаря уменьшению остаточных напряжений и ускорению релаксационных процессов в системе. Возможно также, что при взаимодействии карбоксилсодержащего каучука с эпоксидным олигомером образуются гибкие попереч-

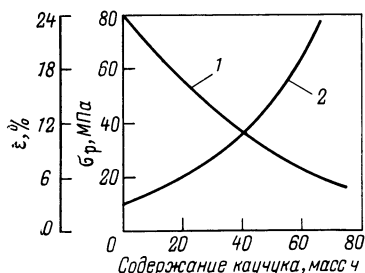


Рис. 1.7. Зависимость прочности при растяжении (1) и относительного удлинения при разрыве (2) эпоксикаучуковых композиций от содержания каучука СКН-26-1 (в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера).

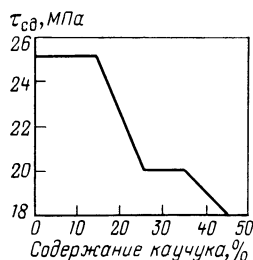


Рис. 1.8. Зависимость прочности при сдвиге (сжатие) клеевых соединений на эпоксикаучуковом клее от содержания каучука СКН-26-1.

ные мостики, положительно влияющие на прочностные и эластические свойства сшитого полимера.

После отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных каучуками, могут образовываться системы, в которых компоненты неравномерно распределены друг в друге, или же однородные продукты. В первом случае адгезионные свойства лучше. Состав (в масс. ч.) некоторых эпоксикаучуковых композиций и данные о прочности клеевых соединений на их основе приведены ниже:

	I	II	III
Эпоксидный олигомер* (мол. масса 300—400)	98	48	103,5
Нафталиндиол-1,5	12,4	—	—
Дифенилолпропан	—	18	—
2,2-Бис(4-гидроксифенил)сульфон	—	—	18
Карбоксилсодержащий бутадиеннитрильный каучук	15	15	15
Разрушающее напряжение при сдвиге при 120 °С, МПа	32,5	14,5	32,1

* Отвердитель дициандиамид (8 масс. ч.), ускоритель — 2-этил-4-метил-имидазол.

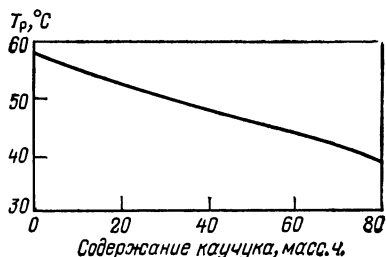
Эпоксикаучуковые композиции получают также на основе эпоксиноволачных блок-сополимеров [60 масс. ч. эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350—450 и 40 масс. ч. новолачного фенолоформальдегидного олигомера (смола СФ-010)] и низкомолекулярного карбоксилсодержащего каучука СКН-18-1. Высказано предположение, что каучук оказывает каталитическое действие на процесс отверждения [36].

Взаимодействие эпоксидных олигомеров с уретановыми каучуками приводит к улучшению эластических свойств отвержденных композиций и ускорению процесса отверждения в присутствии ароматических диаминов.

Исследование отверждения при комнатной температуре композиций, представляющих собой смеси эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой 400—500 (содержание эпоксидных групп 21,9%), жидкого уретанового каучука, полученного взаимодействием полиоксипропилендиолов с 2,4-толуиленизодиоцианатом (содержание групп NCO — 3,16%) в присутствии 1,3-дифенилендиамина, показало, что увеличение скорости отверждения системы объясняется участием каучука в образовании пространственной структуры конечного полимера. По-видимому, в процессе отверждения протекают одновременно две реакции: присоединение диамина к изоцианатным группам каучука и раскрытие эпоксидных циклов. Участие каучука в образовании сшитого полимера отражается на его эластичности; температура размягчения полимера понижается с увеличением содержания каучука в композиции (рис. 1.9).

Полиуретановые термопласты [35], особенно с молекулярной массой не более 20000, хорошо растворимы, обладают высокими

Рис. 1.9. Зависимость температуры размягчения отвержденных эпоксиуретановых композиций от содержания каучука (в масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера).



показателями адгезионных свойств и в сочетании с эпоксидными олигомерами представляют значительный интерес как клеи, не уступающие по прочности и эластичности эпоксиполиамидным (прочность клеевых соединений при сдвиге при 20 °C — 22,2 МПа) [37, с. 15].

Отечественный олигодиенуретанэпоксид (ПДИ-ЗАК) в сочетании с дифенилолпропановыми, эпоксианилиновыми и алифатическими эпоксидными олигомерами применяют для создания клеевых композиций с хорошими адгезионными и когезионными свойствами, стойких к действию различных сред [38].

Для модификации эпоксидных клеев используют также полисульфидные каучуки (тиоколы). Эти композиции представляют собой сложные системы, состоящие из сополимера (эпоксидный олигомер — тиокол) и эпоксидного олигомера, пластифицированного тиоколом. Для эпокси-тиокольных клеев характерна высокая эластичность, низкие внутренние напряжения, однако прочность клеевых соединений при сдвиге невысока. Теплостойкость их не превышает 80 °C, стойкость к действию воды удовлетворительная, диэлектрические характеристики ниже, чем у немодифицированных эпоксидов, особенно при повышенных температурах.

Полиамиды. Эпоксидные олигомеры, используемые для получения клеев, модифицируют высокомолекулярными полиамидами, представляющими собой главным образом растворимые (в спиртах, водно-спиртовых смесях и других растворителях) линейные продукты взаимодействия алифатических дикарбоновых кислот с различными диаминами. Для этой цели используют, в частности, полиамид на основе бис(4-аминоциклогексил)-метана и себаценовой кислоты с молекулярной массой 1000—35000 [35].

Эпоксиполиамидные клеи обычно получают в виде пленок методом полива или на каландрах. Клеевые соединения на этих клеях отличаются высокой прочностью, достигающей 63 МПа при 20 °C, но недостаточно водостойки.

Водостойкую эпоксиполиамидную композицию предложено получать совмещением 80 масс. ч. смеси эпоксидного олигомера и жидкого эпоксиноволачного (компонент А) с 20 масс. ч. нерастворимого в этой смеси полиамида на основе 11-аминоундекановой кислоты (компонент Б) и 6 масс. ч. смеси равных ко-

Таблица 1.8. Влияние состава эпоксиполиамидной композиции на прочность клеевых соединений при сдвиге

Композиция	Компоненты, масс. ч.			Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	А	Б	В	20 °С	82 °С	1176 °С
I	80	20	6	33,7	26,4	7,0
II	80	20	—	14,8	10,5	3,5
III	80	—	6	19,0	21,1	2,8

личеств резорцина и пирокатехина (компонент В). В качестве отверждающего агента используют меламина (3 масс.ч.). Клей отверждается при 175 °С в течение 1 ч [39]. В табл. 1.8 показано, как влияют перечисленные компоненты на прочностные свойства клеевых соединений.

Ацетали поливинилового спирта относятся к модификаторам эпоксидных олигомеров, повышающим их прочностные характеристики. Оптимальное содержание поливинилбутирала в композиции на основе эпоксидного олигомера, отверждаемого дициандиамином, составляет 50% (рис. 1.10). Совмещение эпоксиноволачных смол с поливинилбутиралем может быть осуществлено путем экструзии при 140—160 °С гранулированного порошка, полученного при смешении и вальцевании твердой смолы с поливинилбутиралем. Оптимальное соотношение компонентов 1:1.

Недостатком эпоксидных олигомеров, модифицированных ацеталами поливинилового спирта, является их пониженная эластичность. Этот недостаток частично устраняется при использовании более высокомолекулярных ацеталей или введении пластификаторов. Однако это может отрицательно повлиять на прочность клеевых соединений [6, с. 78].

Полиуретаны и полиизоцианаты также применяют в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров, повышающих их прочностные характеристики. При взаимодействии изоцианатных групп с эпоксидными образуются полиуретандиепоксиды, макромолекулы которых отличаются высокой гибкостью и адгезией.

Перспективными для создания прочных клеящих композиций можно считать полиуретандиепоксиды [21, с. 45], содержащие 2—8% эпоксидных групп и характеризующиеся высокой эластичностью.

Термопластичные сополимеры. Иногда несовместимость компонентов в клеях не является недостатком, а позволяет в ряде случаев получать клеи с улучшенными свойствами [40; 16, с. 46; 41; 42]. Такими несовместимыми с эпоксидными олигомерами модифицирующими добавками являются термопластичные сополимеры, например этилена с винилацетатом [43]. Вполне вероятно, что введение в отверждающуюся клеевую композицию несовместимого с эпоксидом полимера позволяет значительно

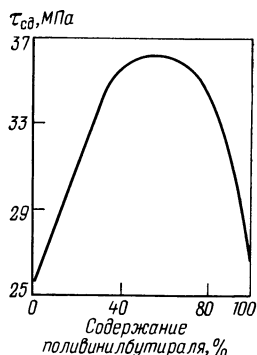


Рис. 1.10. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на эпоксиполивинилбутиральном клее от содержания поливинилбутирала.

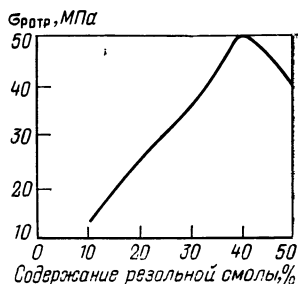


Рис. 1.11. Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений на эпоксифенольном клее от содержания резольной смолы.

повысить прочность соединения за счет уменьшения дефектов, препятствует развитию дефектных микротрещин, влияет на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение. Повышение прочности зависит, естественно, от природы и количества вводимого сополимера, а также от размера его частиц [43].

Основой эпоксидных клеев, содержащих термопластичные добавки, могут быть олигомеры на основе дифенилолпропана, циклоалифатические эпоксиды, продукты реакции эпихлоргидрина с резорцином, эпоксиноволачные олигомеры и другие эпоксидные соединения.

Термопластичными добавками могут служить также фенокисмолы, полисульфоны и другие полимеры [44]. Составы и свойства подобных композиций приведены в табл. 1.9. Видно, что введение сополимера этилена с винилацетатом, а также фенокисмолы повышает прочность при сдвиге при 20 °С в 2 и более раза. Введение только фенокисмолы дает возможность повысить прочность при 82 °С, но пластичность такого клея невысока.

Фенолоформальдегидные смолы используют для повышения термостойкости эпоксидных клеев. Для этих целей применяют олигомеры как резольного, так и новолачного типа. При сплавлении эпоксидного олигомера с молекулярной массой 350—400 и резольной смолы при 95—110 °С получают композиции, обеспечивающие не только повышенную термостойкость, но и высокую прочность клеевых соединений при равномерном отрыве. Наиболее высокая прочность (50 МПа) достигается при соотношении эпоксида и резольного олигомера (К-21) 60:40 (рис. 1.11). Клеи на основе этой композиции могут быть получены в виде армированной пленки.

Таблица 1.9. Состав клеевых композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластичными сополимерами и полиэфирами, и свойства клеевых соединений*

Состав и свойства	I	II	III	IV	V
Состав, масс. ч.					
Эпоксидный диановый олигомер с мол. массой 350—400	100	100	100	70	100
Эпоксидный диановый олигомер с мол. массой 3500—4000 (темп. размягчения 145—155 °С)	—	100	—	130	—
Сополимер этилена с винилацетатом 32—42% винилацетата и 58—61% этилена	—	25	25	28	—
27—29% винилацетата и 71—73% этилена	—	—	—	—	3,8
Дициандиамид	8	8,4	8	9,8	11
Имидазол	0,5	0,5	0,5	0,5	—
Феноксисмола	—	—	60	—	72,3
Аэросил	5	—	—	—	—
Алюминиевый порошок	—	—	—	—	44
Диоксид титана	—	—	—	2	—
Показатели					
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	24,8	45,8	50,8	54,0	57,8
при 20 °С	36,7	37,6	48,1	38,2	50,0
при 82 °С	23,7	13,3	17,9	—	23,3
при 120 °С	0,178	3,2	5,72	8,6	1,4
Прочность при отдиरे, кН/м					

* Клея отверждали при 120 °С в течение 1 ч при давлении 0,35 МПа.

Термостойкие клеевые композиции получают и при модификации эпоксидных олигомеров с молекулярной массой 480—540 новолачными смолами [6, с. 78].

Фенолоформальдегидные олигомеры являются также отвердителями эпоксидных олигомеров. Отверждение происходит при 150—200 °С (в зависимости от состава композиций) без выделения газообразных продуктов; продолжительность отверждения 60—10 мин. Введение в состав композиции 0,1% (масс.) триэтанолamina позволяет снизить температуру отверждения.

Эпоксифенольные клеи работоспособны до 260 °С и имеют исключительную стойкость к длительному воздействию влаги. Прочность клеевых соединений при сдвиге при 20 °С достигает 26 МПа [45, с. 22].

Элементоорганические соединения, преимущественно полисилоксаны, являются наиболее эффективными модификаторами эпоксидных олигомеров, используемыми для повышения их термостойкости [46, с. 17]. При совмещении эпоксидов с полисилоксанами в процессе отверждения происходит взаимодействие гидроксильных и эпоксидных групп олигомера с алкокси- и

гидроксильными группами кремнийорганических соединений. Отверждаются эти композиции при более высоких температурах, чем клеи на основе немодифицированных эпоксидов.

Эпоксикремнийорганические клеи могут быть получены совмещением эпоксидов с кремнийорганическими соединениями непосредственно в клеевых композициях либо предварительно. В композициях, полученных предварительным смешением, сохраняются эпоксидные группы, которые и взаимодействуют с функциональными группами отвердителя. Клеевые соединения, выполненные эпоксикремнийорганическими клеями, отличаются высокой прочностью и могут эксплуатироваться при 260—400 °С.

Отвердители

Эпоксидные клеи отверждаются в результате поликонденсации эпоксидов с полифункциональными соединениями (полиамины, полиангидридами, изоцианатами, феноло- и аминокформальдегидными олигомерами, полиамидами и др.) или ионной полимеризации в присутствии инициаторов. По механизму полимеризации отверждение происходит в присутствии третичных аминов, аминокфенолов, кислот Льюиса и их комплексов с основаниями. При использовании латентных (скрытых) отвердителей, в частности дициандиамида, при отверждении одновременно протекают реакции и поликонденсации, и полимеризации. Отверждение происходит в процессе формирования клеевого соединения при комнатной или повышенной температуре.

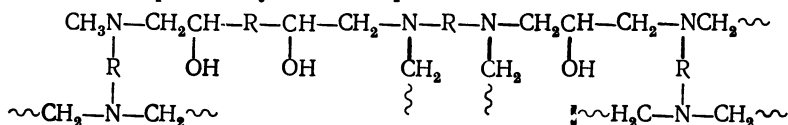
О влиянии химической природы отвердителя и условий отверждения на свойства клеевых соединений дуралюмина, выполненных клеем из дифенилолпропанового эпоксидного олигомера, до и после старения можно судить по данным табл. 1.10.

Таблица 1.10. Влияние химической природы отвердителя на свойства клеевых соединений дуралюмина, выполненных эпоксидным клеем

Отвердители	Режим отверждения		Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге, МПа							
			при 25 °С		при 82 °С		при 121 °С		при 260 °С	
	продолжительность, ч	температура, °С	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Диэтилентриамин	1	93	14,0	1,4	11,4	0,25	4,8	—	—	—
Низкомолекулярный полнамид	1,5	93	17,6	2,4	9,0	0,35	2,0	0,15	—	—
Комплекс BF ₃	2	160	11,6	2,2	3,6	3,8	1,2	3,2	1,4	0,6
Фталевый ангидрид	3	160	13,2	2,5	10,5	1,5	11,5	2,1	0,9	2,3
Дициандиамид	2	177	14,4	1,1	21,2	1,6	11,2	1,4	1,3	2,0
Пиромеллитовый диангидрид	1	177	15,8	12,3	13,6	11,8	11,9	11,1	7,0	4,6

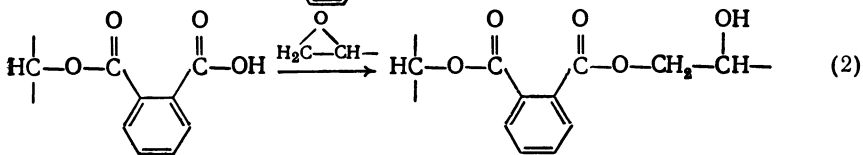
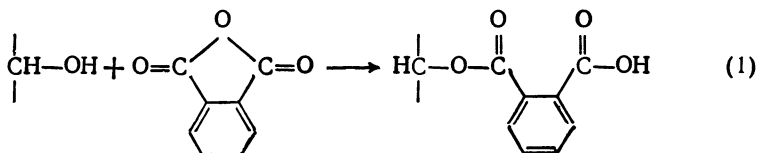
Применение алифатических аминов и полиамидов, как правило, приводит к образованию менее теплостойких композиций, чем при отверждении ангидридами кислот, ароматическими аминами и дициандиамидом. Наиболее высокими термостойкостью и термостабильностью характеризуются клеи, отвержденные пиромеллитовым ангидридом. Высокие прочностные показатели при повышенных температурах (80 °С) имеют композиции, отверждаемые дициандиамидом и гексагидрофталевым ангидридом.

При отверждении эпоксидов первичными аминами образуются полимеры следующего строения:



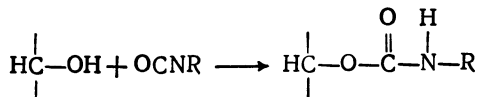
В результате взаимодействия дифункциональных эпоксидов со вторичными аминами образуются полимеры линейного строения; возникновение поперечных связей происходит только при наличии в молекуле более двух эпоксидных групп.

При отверждении эпоксидов ангидридами органических кислот, по-видимому, вначале происходит ацилирование гидроксильной группы эпоксиды с образованием эфира (1), после чего карбоксильная группа образовавшегося эфира взаимодействует с эпоксидной группой другой молекулы (2):



Гидроксильная группа способна к дальнейшим превращениям по реакции (1).

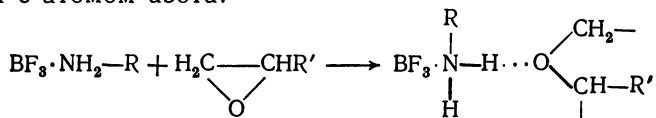
Процесс отверждения эпоксидов изоцианатами протекает по схеме:



При взаимодействии эпоксидов с диизоцианатами образуются пространственные структуры [47].

При отверждении эпоксидов по реакции полимеризации в присутствии инициаторов, например кислот Льюиса и их комплексов с различными соединениями (комплексы трехфтористого

бора), вероятно, имеет место сольватация комплекса эпоксидными группами олигомера с образованием водородной связи между кислородом эпоксидной группы и атомом водорода, связанным с атомом азота:



Отверждение под действием инициаторов ионной полимеризации протекает при комнатной температуре значительно быстрее, чем отверждение алифатическими аминами.

Комплексы BF_3 с гликолями рекомендуется использовать для получения быстроотверждающихся при относительно низких температурах композиций на основе олигомеров с повышенной реакционной способностью (например, на основе циануровой кислоты, резорцина). Композиции с высокой скоростью отверждения при 120—200 °С могут быть получены и с участием комплексов BF_3 с алифатическими аминами. К отечественным отвердителям этого типа относятся комплексы трехфтористого бора с анилином (УП-605/1), бензиламином (УП-605/3), *n*-толуидином (УП-605/5) и моноэтиламином (УП-606) [34].

Алифатические амины (табл. 1.11) относятся к наиболее широко используемым отвердителям эпоксидных клеев. Эти отвердители пригодны для отверждения как при комнатной, так и при повышенных температурах.

Таблица 1.11. Свойства отечественных алифатических аминных отвердителей

Отвердители	Температура, °С			Количество отвердителя, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера	Условия отверждения
	плавления	кипения	совмещения с олигомером		
Диэтилентриамин (ДЭТА)	—	206,7	20—40	8—12	25 °С, 5 сут 80 °С, 8—10 ч 100 °С, 4—6 ч
Триэтилтетрамин (ТЭТА)	—	77	20—40	10—13	150 °С, 20 ч
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	—	—	20—30	10—14	25 °С, 5 сут 80 °С, 8—10 ч 100 °С, 4—6 ч
Гексаметилендиамин (ГМДА)	42	200	40—60	10—15	60 °С, 10 ч 80 °С, 8 ч 100 °С, 6 ч 120 °С, 3 ч
Сложные амины на основе кубовых остатков ГМДА	—	—	20—40	15—20	25 °С, 5 сут 80 °С, 10—12 ч 100 °С, 4—6 ч 120 °С, 3 ч
Триэтаноламин (ТЭА)	—	170—225	40—80	15—20	80—100 °С, 6—8 ч
Дициандиамид (ДЦДА)	205—209	—	150—170	15—20	170 °С, 40 мин

Для получения композиций, отверждающихся при комнатной температуре, используют преимущественно первичные амины.

Природа аминного отвердителя влияет на жизнеспособность композиции. Большой жизнеспособностью отличаются клеи, отверждаемые диэтиламинопропиламином. Ниже приведены данные о жизнеспособности при комнатной температуре композиции на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 400—600, отвержденной различными аминами:

	Жизнеспособность, мин
Диэтилентриамин (8 масс. ч.)	53
Диметиламинопропиламин (6 масс. ч.)	55
Диэтиламинопропиламин (6 масс. ч.)	210
Диэтиламин (12 масс. ч.)	6

Степень отверждения при комнатной температуре не превышает 65—70%.

Зависимость прочности клеевых соединений на эпоксидных клеях, отвержденных аминами, от температуры и продолжительности отверждения приведена на рис. 1.12, а данные о теплостойкости таких клеев — на рис. 1.13.

Увеличение содержания алифатических аминов в клеевой композиции снижает водостойкость (при 60 °С) и прочность клеевых соединений, что может быть объяснено блокированием части активных центров поверхности субстрата [15].

Алифатические амины используют также для ускорения отверждения эпоксидных олигомеров ангидридами двухосновных кислот.

В качестве отвердителя широко используется также дициандиамид (ДЦДА), который взаимодействует как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами эпоксидного олигомера. ДЦДА — кристаллическое вещество с температурой плавления 205—209 °С, совмещается с эпоксидами при 150—170 °С, раство-

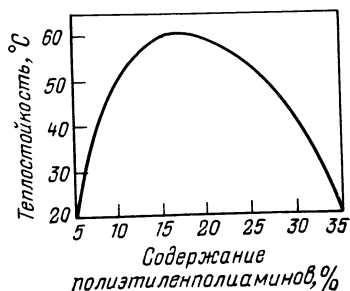
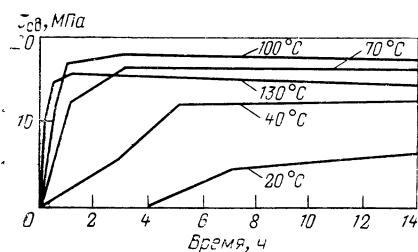
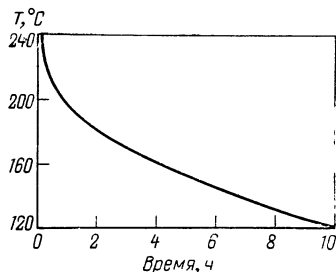


Рис. 1.12. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений металла на клеи, отвержденные алифатическим амином, от температуры и продолжительности отверждения.

Рис. 1.13. Зависимость теплостойкости эпоксидного клея от содержания полиэтиленполиаминов.

Рис. 1.14. Зависимость продолжительности отверждения эпоксидной композиции дициандиамидом от температуры.



рим в метил- и этилцеллозольве и диметилформамиде. Количество дициандиамида, вводимого в композицию, может составлять 6—26% от массы олигомера; обычно вводят 10%.

ДЦДА относится к числу латентных (скрытых) отвердителей, смеси которых с эпоксидами представляют собой готовые композиции, способные длительно (недели, месяцы и даже годы) храниться при комнатной температуре и сравнительно быстро отверждаться при нагревании (не ниже 120 °C). На рис. 1.14 приведена зависимость продолжительности отверждения ДЦДА твердого эпоксидного олигомера от температуры.

Введение в эпоксидный клей, отверждаемый ДЦДА, сульфаниламида [до 15% (масс.)] приводит к образованию композиций с высокой стойкостью к длительному действию кипящей воды. Вероятнее всего, что сульфаниламид является дополнительным отвердителем, способствующим достижению высокой степени отверждения и образованию достаточно жесткой пространственной структуры.

Кроме ДЦДА к числу латентных отвердителей относятся ароматические амины и комплексы BF_3 —амин. Сообщается о возможности использования в качестве однокомпонентного латентного отвердителя смеси, состоящей из 10 масс. ч. тримеллитового ангидрида и 0,5 масс. ч. 2-метилимидазола [47].

Латентными отвердителями могут служить также дигидразиды карбоновых кислот. Отверждение ими при 180 °C происходит за несколько минут. В реакцию с эпоксидной группой вступают два атома водорода аминогруппы гидразидной группировки.

Интересно применение в качестве латентного отвердителя алкиламиноборанов общей формулы R_3NBH_5 . В этом случае композиция, имеющая длительный срок хранения, отверждается при 120 °C в течение 1 ч.

Ангидриды карбоновых кислот отверждают эпоксиды только при повышенных температурах. Так, олигомеры на основе дифенилолпропана отверждаются ангидридами ди- и поликарбоновых кислот при температуре выше 100 °C, причем в течение довольно длительного времени, за которое происходит частичное улетучивание ангидрида. Процесс отверждения ускоряется при введении в клеевые композиции третичных аминов, причем оптимальные свойства удается получить при эквимольном соотношении олигомера и ангидрида.

В табл. 1.12 приведены основные свойства наиболее часто применяемых в качестве отвердителей ангидридов карбоновых

кислот. Количество отвердителя рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{\mathcal{E}M}{43} K$$

где \mathcal{E} — содержание эпоксидных групп, %; M — молекулярная масса ангидрида; 43 — молекулярная масса эпоксидной группы; $K=0,15-1,20$ — коэффициент, определяемый экспериментально и зависящий от типа ангидрида.

Удобным для применения является метилэндиковый ангидрид — жидкий при комнатной температуре продукт, легко совмещающийся с эпоксидными олигомерами. Клеевые композиции с этим отвердителем имеют длительный срок хранения (более 2 мес.), однако для достижения высокой прочности при повышенной температуре требуется длительное отверждение. При использовании диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты термостойкие композиции получают даже при отверждении олигомеров на основе дифенилпропана. Отверждаются такие клеи при 200 °С в течение 2 ч.

Высокой термостойкостью характеризуются композиции с пиромеллитовым ангидридом, но его использование затруднено вследствие высокой температуры плавления.

Для отверждения эпоксидов используют также ангидрид бицикло[2,2,1]гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты (надик-ангидрид), растворяющийся в жидких эпоксиде при 130 °С. Он применяется в сочетании с бензилдиметиламином; повышает теплостойкость композиций. Для этой же цели применяют ангидрид метилбицикло [2,2,1] гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты (метилнадиковый ангидрид) — вязкую жидкость, образующую с эпоксидами композицию с высокой жизнеспособностью (более

Таблица 1.12. Свойства ангидридов карбоновых кислот

Отвердитель	Температура плавления, °С	Количество отвердителя, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера	Температура, °С	
			олигомера при внесении отвердителя	отверждения
Малеиновый ангидрид (МА)	52—53	(0,85÷1)·2,28 э	55—60	120—150
Фталевый ангидрид (ФА)	130	3,45 э	135—140	120—150
Метилтетрагидрофтале- вый ангидрид (МТГФА)	60—64	(0,85÷1)·3,86 э	60—70	120—150
Тетрагидрофтале- вый ангидрид (ТГФА)	98—101	(0,85÷1)·3,54 э	100—105	120—150
Хлорэндиковый ангидрид (ХЭ)	238	3,54 э	240—245	180
Эндиковый ангидрид (ЭА)	163	3,5 э	165—170	180
Пиромеллитовый диан- гидрид (ПДА)*	286	5,27 э	290—295	180—200

* ПДА применяют в виде эвтектической смеси с ФА или МА.

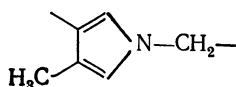
2,5 мес.), и додециланта́рный ангидрид, применяемый вместе с ускорителем — бензилдиметиламино́м.

Отечественной промышленностью выпускаются полиангидриды себаценовой кислоты (УП-607), адипиновой кислоты (УП-608) и другие отвердители этого типа [34].

Малеиновый ангидрид широко применяют в качестве отвердителя эпоксидных клеев, однако он летуч при повышенной температуре и токсичен. Более удобными в употреблении являются жидкие эвтектические смеси МА с другими ангидридами или неопределенными соединениями (N-винилсукцинимидом, N-винилпирролидоном и N-винилфталимидом), которые образуют с МА жидкие или низкоплавкие комплексы (при эквимольном соотношении) [53]. Летучесть комплексов при повышенной температуре в 2—3 раза, а вязкость в 1,5—2 раза меньше по сравнению с самим ангидридом.

Для отверждения эпоксидных смол можно применять полиамидоэфир, которые получают на основе ангидридов, в частности, поликонденсацией 3-метилтетрагидрофталевого ангидрида с моноэтаноламино́м и карбамидом [54]. Отверждение эпоксидных смол этими соединениями происходит при 150—155 °С, оптимальное содержание отвердителя (на 100 масс. ч. смолы ЭД-20) составляет 20—80 масс. ч. Их следует применять в сочетании с пластификаторами.

Для отверждения эпоксидных смол можно использовать термoplastичные и термореактивные полимеры на основе формальдегида, в состав которых входит пиазольный гетероцикл [55]. Это твердые продукты, легко растворимые в спиртах, диметилформамиде, но нерастворимые в углеводородах, ацетоне, диоксане. Температура их размягчения составляет 150—170 °С, молекулярная масса 3000—4000. Для отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 требуется 5—13% (масс.) отвердителя общей формулы

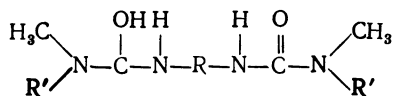


Отвержденные композиции имеют более высокие диэлектрические показатели, чем в случае отверждения их ангидридами.

К числу отвердителей эпоксидов относятся также гидантоины, например 1,1'-метиле́нбис(3-γ-аминопропил-5-изопропилгидантоин). Отверждение происходит при 40 °С в течение 24 ч, а в случае необходимости с последующим нагреванием при 100 °С в течение 6 ч [56].

Эффективными отвердителями могут быть ароматические соединения, содержащие не менее трех подвижных атомов водорода при атоме азота: фенилендиамин, бис-*n*-аминофенилметан, бис-*n*-аминофениловый эфир, бис(*n*-аминофенил)кетон и бис(*n*-аминофенил)сульфон, а также аниноформальдегидные олигомеры.

Отвердители общей формулы



(где R — ароматический радикал, а R' — метильная или оксипропиловатильная группа) отверждают эпоксиды при 86—107 °С. Клеевая композиция помимо этого отвердителя может содержать дициандиамид, сукцинимид или цианацетамид [57—60].

При использовании в качестве отвердителей имидазолов получают клеи с высокой химической и термостойкостью, с повышенными диэлектрическими показателями, стойкие к действию окислителей. Наиболее часто в качестве отвердителя используют 2-этил-4-метилимидазол (представляющий собой переохлажденную жидкость) [46, с. 33], который входит в цепь полимера. Имидазолы способны отверждать эпоксиды даже при комнатной температуре. Они значительно менее токсичны, чем ароматические амины.

С целью создания нетоксичных клеев с повышенной жизнеспособностью используют метод микрокапсулирования — временного изолирования компонентов в оболочке из инертного материала с последующим взаимодействием всех составных частей композиции в процессе формирования клеевого соединения под воздействием давления, температуры и других факторов.

Ускорители отверждения

Для ускорения отверждения эпоксидных олигомеров алифатическими аминами наиболее эффективны соединения, содержащие гидроксильные группы, — фенол, *n*-крезол, *m*-нитрофенол (около 15%).

Ускорителями отверждения ангидридами ди- и поликарбоновых кислот могут служить амины, щелочные соли органических кислот, спирты, фенолы, соединения мышьяка, сурьмы и др. Их вводят в клеевые композиции в количестве 0,5—3,0% (масс.). В качестве ускорителя предложен 4,4'-тетраметилдиаминобензофенон.

При отверждении эпоксидов ангидридами ускорителями могут быть также фосфор- и оловоорганические соединения [48], четвертичные аммониевые основания, комплексы на основе имидазолов и бензимидазолов [49], хелатные комплексы [50], органические соединения, содержащие серу (меркаптаны и сульфиды) [51]. Процесс отверждения может быть ускорен с 6 ч до 24 мин (при 140 °С) при использовании таких ускорителей, как N,N-диметил-N-(4-эпоксибензил)карбамид, N,N-диаллил- и N,N-диэтилмеламины [52].

В качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол ангидридами при создании клеев можно применять и соли (Mg

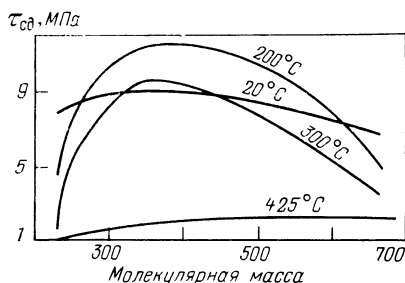
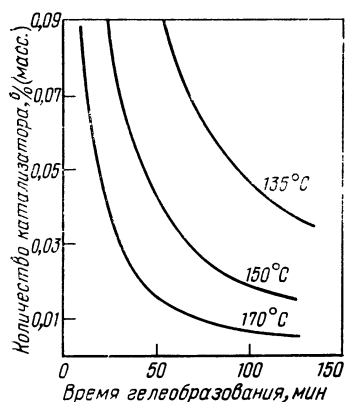


Рис. 1.16. Влияние молекулярной массы на адгезионные свойства феноло-формальдегидных олигомеров резольного типа при различных температурах.

Рис. 1.15. Влияние четвертичных фосфониевых солей на скорость отверждения эпоксидной диановой смолы метилтетрагидрофталевым ангидридом (стехиометрическое соотношение 1 : 1).

или Са) монооксиэтилфталата [58], которые вводят в ангидрид в мольном соотношении 1 : 10. Смесь нагревают до 130 °С и перемешивают до получения гомогенного продукта, который и используют для отверждения эпоксидных клеев. Клеевые соединения алюминиевого сплава, выполненные с применением таких составов, имеют прочность при сдвиге 17 МПа после прогрева в течение 1 ч при 120 °С и 22,5 МПа через 2 ч при 140 °С.

Весьма перспективно также применение в качестве ускорителей отверждения эпоксидных клеев четвертичных фосфониевых солей [59], растворимых в эпоксиде при комнатной температуре. На примере композиции, состоящей из эпоксидной диановой смолы и метилтетрагидрофталевого ангидрида, показано, что в отсутствие ускорителя для обеспечения гелеобразования при 150 °С необходимо не менее 10 ч, в присутствии 0,6% (масс.) ускорителя этот процесс проходит менее чем за час (рис. 1.15).

Фосфониевые соли стабильны при температурах до 200 °С и являются латентными ускорителями. При содержании в композиции 0,01% (масс.) метилтрибутилфосфонийдиметилфосфата клеевая композиция хранится 160 сут без изменения свойств.

В качестве ускорителей отверждения эпоксисилово-лачных блок-сополимеров можно использовать ацетилацетонаты металлов, например диацетилацетонаты кобальта (ДАК) и никеля. Эпоксисилово-лачные клеи, содержащие ДАК, отверждаются при 180 °С в течение 1 ч или при 150 °С в течение 6 ч. Отвержденные композиции характеризуются высокой прочностью после длительного нагревания при 180 и 200 °С. Необходимо отметить, что клеи, отверждаемые в присутствии ДАК, являются более термостойкими, чем клеи без ускорителя. Жизнеспособность клеевых композиций с ускорителем превышает 1 год [60].

*Таблица 1.13. Состав, основные свойства и назначение
и неметаллических*

Марки	Состав				
	олигомер (100 масс. ч.)	отвердитель	количество, масс. ч. на 100 масс. ч. олиго- мера	модифицирующая добавка	количество, масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера
Л-4 Д-6 Д-9	Э-40 ЭД-16 ЭД-16	ПЭПА, ГМДА, сложные ами- ны на основе кубовых остат- ков ГМДА	8—12	ДБФ	10—15
ЭПЦ-1	ЭД-20	Сложные ами- ны ПЭПА	20 15	МГФ-9	20
К-153	ЭД-20	ПЭПА ГМДА Сложные ами- ны	12 12 18	МГФ-9, тиокол и наполнитель (це- мент)	—
ВК-9	ЭД-20	Низкомолеку- лярный поли- амид ПО-300	—	Клей содержит ус- коритель и напол- нитель	—
К-300-61	Декалит-6	Низкомолеку- лярный поли- амид	—	Клей содержит на- полнитель	—
К-400	Т-111	Низкомолеку- лярный поли- амид Л-20	40	Нитрид бора	60
СКДА	Эпоксикремний- органический олигомер	—	—	Клей содержит на- полнитель	—
ТКМ-75	Эпоксикремний- органический олигомер ТК-75	Малеиновый ангидрид	30	Нитрид бора Карбид бора	30 65
Т-111	Эпоксидный олигомер Т-111, модифициро- ванный полиор- ганосилоксаном	—	—	Клей содержит на- полнитель	—
Эпоксид П и Пр	Э-40	Дициандиамида	—	Может быть вве- дена алюминиевая пудра	—
Д-54	ЭД-16 или ЭДЛ	Дициандиамида	—	Метилцеллозольв	120—140
МЭ-1	Олигомер с мол. массой 350—450	Дициандиамида	—	Поливинилбути- раль	100

* Образцы толщиной 4 мм с длиной нахлестки 8 мм.

*отечественных эпоксидных клеев для склеивания металлов
материалов*

Максимальная рабочая температура, °С	Режим отверждения			Разрушающее напряжение клеевых соединений дуралюмина при 20 °С, МПа		Назначение
	температура, °С	давление, МПа	продолжительность, ч	при сдвиге	при равномерном отрыве	
60—80	25±10	0,01—0,03	Не менее 24	6,0—9,0	13,0—25,0	Склеивание черных и цветных металлов, керамики, пластмасс, пенопластов и других материалов
65	20	0,01—0,5	24	12,0	—	Склеивание асбестоцемента и металлов в строительных и других конструкциях
60—80	18—20	0,05—0,5	8	20,5	13,6—25,8	Склеивание металлов, стеклопластиков и других материалов
125	20	0,01—0,1	18—24	15,0—23,0	20,0	Склеивание металлов, стеклопластиков, керамики, дерева и других материалов
300	20	0,05	30—40	12,5—15,0	—	Склеивание стали, титановых, алюминиевых и магниевых сплавов, асбесто- и стеклотекстолитов
Длительно 200, кратковременно 400	20	0,08—0,1	48	20,0—32,0	—	Склеивание металлов и неметаллических материалов
	80	0,1—0,3	10	6,5—13,0	—	Склеивание стали, титана, меди, латуни и других металлов
	50					
400	100	—	4	—	—	Склеивание режущих частей при изготовлении инструмента
300	200	Контактное	3	2,0	—	Склеивание металлов и неметаллических материалов
300	—	—	—	20,0	—	Склеивание стали, титана, керамики, стеклотекстолита, феррита
100	150	0,05—0,3	5	20,0	40,0—45,0	Склеивание металлов, пластмасс, керамики, фарфора, стекла
	180					
80—100	180—190	0,05—0,3	3—5	40,0*	83,0	Склеивание черных и цветных металлов, керамики и стекла
80	150	0,2—0,3	4,0	36,0	—	Склеивание алюминиевой фольги для сотового заполнителя
	160		2,5			
	170		1,5			

Таблица 1.14. Свойства и назначение отечественных эпоксидных пленочных клеев

Показатели	ВК-24	ВК-31	ВК-36	ВК-40	ВК-41
Толщина, мм	0,27—0,35	0,22—0,30	0,24±0,04	0,2±0,03	0,22—0,30
Масса 1 м ² , г	375±25	280±25	250±25	200±20	275±25
Содержание летучих, %	2	1	До 2	До 2	1
Срок хранения, мес.	3	1 (при 20±5 °C) 3 (при 0—5 °C)	1 (при температуре не выше 5 °C) 3 (при температуре не выше 25 °C)	3	1 (при 20±5 °C) 3 (при 0—3 °C)
Условия склеивания					
температура, °C	175	175	175	120	120
продолжительность, ч	3	1,5	3	2	3
давление, МПа	0,05—0,1	0,05—0,1	0,05—0,1	0,3—0,5	0,1—0,65
Разрушающее напряжение клеевых соединений при 20 °C, МПа					
при сдвиге	25,0	30 (при 20 °C) 24,5 (при 80 °C)	34,3 (при 20 °C) 24,5 (при 150 °C)	30,0—35,0 —	32,5±2,5 8,9
при отрыве обшивки от сотового заполнителя	5,5	8,0	2,45 (при 150 °C)	—	—
Назначение	Склеивание металлов, стеклопластиков, композиционных материалов и сотовых конструкций			Склеивание металлов, неметаллических и слоистых таллических конструкций	Склеивание металлов, стеклопластиков и сотовых конструкций

Применение координационных комплексов ацетонатов ряда металлов, в частности кобальта, с пиридином и пиколином [61] значительно сокращает продолжительность отверждения эпоксидных клеев.

Состав, основные свойства и назначение отечественных эпоксидных клеев приведены в табл. 1.13 и 1.14.

ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Хорошими адгезионными свойствами отличаются олигомеры, представляющие собой продукты конденсации различных фенолов с альдегидами. Они применяются в качестве основы клеевых композиций.

Адгезионные и когезионные свойства, а следовательно, и клеящая способность фенолоформальдегидных олигомеров зависят от природы катализатора, применяемого в процессе их синтеза, фракционного состава, типа растворителя и т. д. Изучение влияния природы катализатора реакции поликонденсации фенола с формальдегидом показало, что лучшими адгезионными свойствами обладают резольные олигомеры, полученные в присутствии аммиака [47]. В качестве растворителя лучше всего использовать этиловый спирт, что, по-видимому, связано с хорошими адсорбционными свойствами этого растворителя, а, возможно, и с его химическим взаимодействием с функциональными группами олигомера [64].

Как известно, в фенолоформальдегидных олигомерах присутствует свободный фенол (до 25%). Это положительно сказывается на адгезионной прочности клеевых соединений, что связано с его пластифицирующим действием. Однако наличие фенола в составе клеев обуславливает их токсичность, поэтому иногда используют клеи на основе обесфеноленных фенолоформальдегидных смол. Получить обесфеноленные резольные смолы весьма сложно, поэтому на практике используют обесфеноленные новолачи.

Молекулярная масса фенолоформальдегидных олигомеров новолачного и резольного типов находится в пределах от 200 до 1300. Исследование обесфеноленного резольного олигомера со средней молекулярной массой 440 путем фракционного осаждения водой из ацетонового раствора показало, что наилучшие адгезионные свойства имеют фракции с молекулярной массой 300—500, т. е. содержащие 3—5 фенольных ядер в цепи. Адгезионные свойства высокомолекулярных фракций с высокими температурами плавления и с пониженной концентрацией метильных групп значительно хуже адгезионных свойств низкомолекулярных олигомеров, содержащих большое число метильных групп (рис. 1.16). В табл. 1.15 приведены данные, иллюстрирующие влияние молекулярной массы на адгезионные свойства фенольных клеев.

В качестве основы клеев применяют и новолачные, и резольные олигомеры [46, с. 54], причем резольные — чаще. Феноло-

Таблица 1.15. Влияние молекулярной массы фенолоформальдегидного олигомера на адгезионные свойства фенолокремнийорганического клея

Олигомер	М	$\tau_{сд}$, МПа		$\sigma_{н.отр}$, МН/м	
		20 °С	400 °С	20 °С	275 °С
В исходном состоянии	745	18,4	6,9	170	150
Переосажденный	820	18,7	6,5	120	120
Фракция I	1080	6,6	3,1	30	30
Фракция II	720	6,9	3,7	30	30
Фракция III	460	12,6	5,0	50	50
Фракция IV	310	14,0	5,0	80	60
Фракция V	280	14,8	4,7	110	80

формальдегидные олигомеры резольного типа отверждаются по реакции поликонденсации без введения в систему отвердителей. Новолачные смолы отверждаются при повышенных температурах гексаметиленetetрамином (ГМТА), который вводят в количестве от 5 до 12% (масс.). Отвердителем может служить также параформ. Прочность соединений на клеях, отвержденных параформом, выше, чем при отверждении ГМТА. Отверждение с помощью эпоксидных олигомеров происходит за счет взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами фенолоформальдегидного олигомера. В этом случае не происходит выделения летучих продуктов, поэтому давление при отверждении не требуется.

В качестве ускорителей отверждения фенольных смол, особенно аминофенолоформальдегидных, применяют сульфаты, фосфаты и хлориды аммония, которые вводят в клеевые композиции в количестве 0,1—5% (масс.) [67].

Возможно также использование смеси резольных смол с новолачными, при этом получают клеи менее жесткие, чем клеи на основе резольных смол, и с лучшими адгезионными свойствами, чем у новолачных. По-видимому, новолачная смола пластифицирует резольную, в результате чего свойства клеевых соединений улучшаются. При этом большое значение имеет соотношение новолачной и резольной смол (рис. 1.17).

Водорастворимые фенольные смолы, как правило, для получения конструкционных клеев не применяют, поскольку они не совместимы с эпоксидными и другими смолами, а также с каучуками. В большинстве случаев

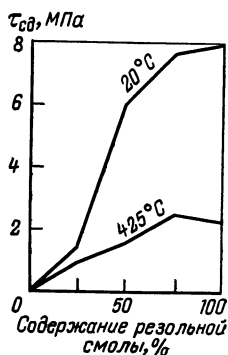
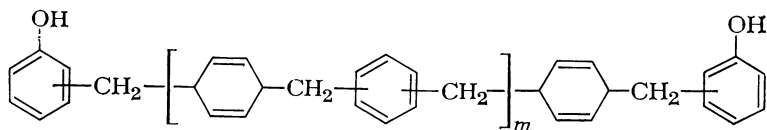


Рис. 1.17. Влияние содержания резольного олигомера на адгезионную прочность системы резол — новолак при склеивании стали 30ХГСА.

для получения клеев применяют фенольные смолы в виде растворов в этиловом или бутиловом спирте.

Фенолоформальдегидные смолы отличаются высокой стойкостью к термодеструкции. Наличие в них гидроксильных групп обеспечивает адгезию к металлам и неметаллическим материалам. Недостатком отвержденных систем является повышенная хрупкость.

Для получения термостойких клеев используют олигомеры [63] следующего строения:



Эти смолы выпускаются за рубежом под маркой Xylok и представляют собой однокомпонентные системы в виде раствора форполимера. Они отверждаются гексаметиленetetрамином при 120—140 °С, легко совмещаются с фенольными новолачными смолами. Их термостойкость выше, чем обычных фенольных смол.

Для создания клеев с пониженной температурой отверждения применяют алкилрезорцинофенольные смолы [64, с. 41]. Их получают на основе доступного природного сырья — смеси сланцевых алкилрезорцинов и используют для создания клеев холодного отверждения, предназначенных для склеивания древесины.

Фенолоанилиноформальдегидные смолы отличаются повышенной адгезионными характеристиками и способны отверждаться с большей скоростью, чем обычные фенолоальдегидные олигомеры [64, с. 25].

Весьма интересным является использование в качестве основы клеев фенолоформальдегидных смол, содержащих карборановые группы. Карборансодержащие олигомеры резольного типа отверждаются при 200—220 °С и отличаются очень высокой термической стойкостью. Потери массы при термическом

Таблица 1.16. Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА, выполненных клеем на основе карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы

Условия термостарения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	400 °С	500 °С	600 °С
До старения	—	12	13	12	9
350	10 000	11,5	12	—	—
400	1 000	12,3	12,7	—	—
500	500	11,6	—	11,8	—

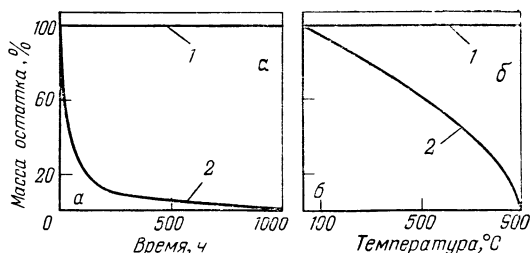


Рис. 1.18. Результаты изотермического старения (а) и термогравиметрического анализа (б) карборансодержащего фенолоформальдегидного олигомера (1) и обычной фенолоформальдегидной смолы (2).

старении (350 °С) в течение 1000 ч у отвержденного карборансодержащего олигомера практически не происходит, тогда как обычные фенолоформальдегидные смолы в этих условиях деформируются полностью. Результаты термогравиметрического анализа и изотермического старения при 350 °С карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы приведены на рис. 1.18.

Использование карборансодержащих фенолоформальдегидных смол позволяет получать клеевые композиции, способные длительно работать при 350—500 °С; при этом прочность клеевых соединений практически не изменяется. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА, выполненных клеем на основе карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы, приведены в табл. 1.16.

Фенолкаучуковые композиции. Клеи на основе фенолоформальдегидных олигомеров отличаются повышенной хрупкостью. Для улучшения эластических характеристик их совмещают с различными каучуками — бутадиеннитрильными, натуральными, метилвинилпиридиновыми и др. Введение в клеи каучуков резко улучшает эластические свойства клеев, но существенно снижает

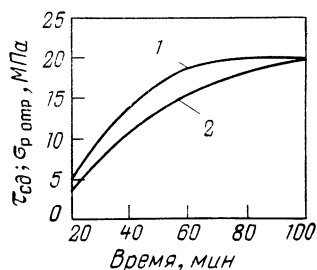
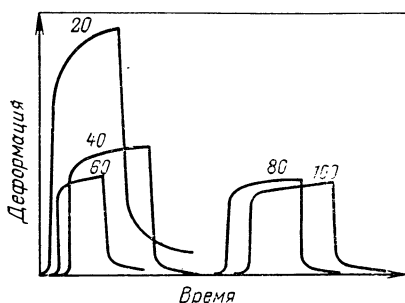
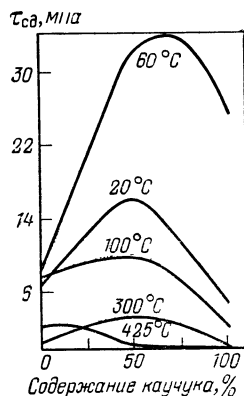


Рис. 1.19. Термомеханические кривые фенолкаучукового клея, отвержденного при 180 °С (цифры у кривых — продолжительность отверждения в мин).

Рис. 1.20. Зависимость прочности клеевых соединений на фенолкаучуковом клее при сдвиге (1) и равномерном отрыве (2) от продолжительности отверждения при 180 °С.

Рис. 1.21. Влияние содержания бутадиеннитрильного каучука СКН-40 в фенолокаучуковом клее на прочность при сдвиге клеевых соединений дуралюмина при различных температурах.



их термостойкость. Для совмещения с каучуками используют как новолачные, так и разольные смолы. На основе совмещенных продуктов получают пленочные клеи.

При создании конструкционных фенолокаучуковых клеев необходимо подбирать соотношение скоростей отверждения фенолоальдегидного олигомера и вулканизации каучуков. Небольшие скорости отверждения олигомеров способствуют получению клеевых соединений с более высокими прочностью и теплостойкостью [30]. При медленном отверждении химические реакции протекают более полно, и непрореагировавший каучук распределяется в композиции более равномерно.

Результаты исследования термомеханических свойств фенолокаучуковых клеев показывают, что после нагревания в течение 20 мин полимер обнаруживает значительную высокоэластическую деформацию; полимер, нагревавшийся 40 мин, характеризуется значительно меньшей, преимущественно упругой деформацией, которая в дальнейшем существенно не изменяется (рис. 1.19). Полученные результаты подтверждаются данными, приведенными на рис. 1.20: показатели прочности при сдвиге и равномерном отрыве монотонно возрастают и достигают максимального значения через 80 мин, прочность при неравномерном отрыве достигает максимума уже через 40 мин.

Большое влияние на свойства композиций оказывает соотношение применяемых компонентов. На рис. 1.21 приведены данные, характеризующие прочностные свойства клеевых соединений на фенолокаучуковых композициях при различных температурах в зависимости от содержания бутадиеннитрильного каучука СКН-40 в системе [68, с. 27]. При выборе каучуков для получения клеевых композиций следует учитывать, что с увеличением содержания акрилонитрила в сополимере с бутадиеном, по-видимому, возрастает гибкость макромолекул и наблюдается увеличение прочности клеевых соединений вплоть до 50%-ного содержания акрилонитрила (рис. 1.22).

Из анализа приведенных данных следует, что для разработки конструкционных фенолокаучуковых клеев целесообразно использовать резольные олигомеры с относительно невысокой скоростью отверждения и сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие максимальные количества акрилонитрила.

На основе фенолоформальдегидных олигомеров и карбоксилсодержащих каучуков получают клеи с повышенной теплостойкостью, которые используют для создания высокопрочных

клеевых соединений. Ниже приведены примерные составы фенолокаучуковых клеев [35]:

Количество, масс. ч.		Количество, масс. ч.	
Бутадиен-нитрильный каучук (около 30% акрилонитрила) . . .	100	Ускоритель . . .	0,5—1,0
		Антистатик . . .	0—5
Фенолоформальдегидный олигомер (новолачный) . . .	75—200	Стеариновая кислота . . .	0—1
		Технический углерод . . .	0—50
Фенолоформальдегидный олигомер (резольный) . . .	0—200	Наполнитель . . .	0—100
		Пластификатор . . .	0—10
Оксид цинка . . .	5	Растворитель . . .	20—50%
Сера . . .	1,3	(от массы композиции)	

Склеивание такими клеями производят в течение 20—120 мин при 150—200 °С и давлении 0,35—1,0 МПа.

Наряду с высокими прочностными показателями при температурах до 200 °С фенолокаучуковые клеи характеризуются высокой стойкостью к длительному (до 30 000 ч и более) при 150—200 °С и кратковременному (500—1000 ч) при 300 °С старению. По стойкости к действию воды и различных климатических факторов это лучшие из известных конструкционных клеев.

К недостаткам клеев этого типа относятся высокое давление при склеивании (до 1,0 МПа) и относительно большое содержание летучих продуктов.

Фенолополивинилацетальные композиции. Совмещение фенолоальдегидных олигомеров с ацеталами поливинилового спирта приводит к образованию полимеров с очень высокой адгезией к различным материалам. Эти полимеры являются основой многих конструкционных клеев. Адгезионные свойства композиций зависят как от природы фенольного олигомера, так и (в боль-

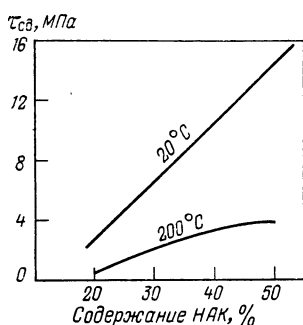


Рис. 1.22. Влияние содержания акрилонитрила (НАК) в бутадиеннитрильном каучуке на прочность при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на фенолокаучуковом клее при различных температурах.

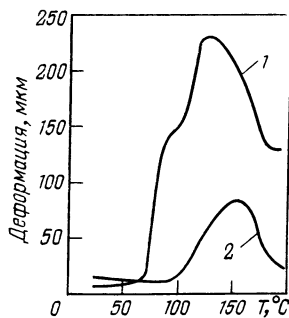


Рис. 1.23. Зависимость деформации композиции, состоящей из 85% поливинилбутирала и 15% резол (1), 50% поливинилбутирала и 50% резол (2), от температуры.

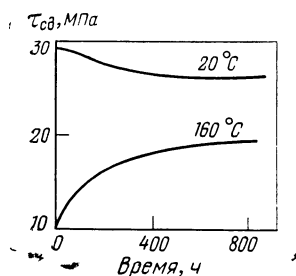


Рис. 1.24. Влияние старения при 215 °C на прочность при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на фенолополивинилформальной композиции.

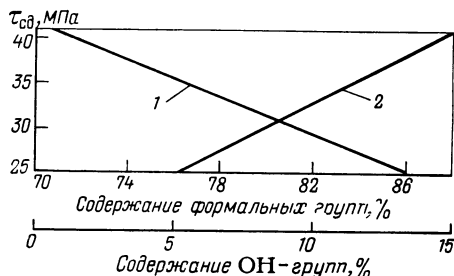


Рис. 1.25. Влияние содержания формальных (1) и гидроксильных (2) групп в поливинилформале на прочность при сдвиге клеевых соединений на фенолополивинилформальной композиции (соотношение компонентов 1 : 1).

шей степени) от строения ацетала. Чаще всего фенолополивинилацетальные клеи получают на основе резольных олигомеров.

При совмещении фенолоальдегидного олигомера с поливинилбутиралем при 150—160 °C образуется сшитый полимер с пониженной растворимостью. Содержание бутиральных групп в нем такое же, как и в поливинилбутирале, а число гидроксильных групп уменьшается вследствие образования поперечных связей. Образование сшитых продуктов подтверждается характером термомеханических кривых композиций, состоящих из 85% поливинилбутирала и 15% резольного олигомера, а также продукта, полученного при взаимодействии компонентов в соотношении 1 : 1 (рис. 1.23). Кроме того, наблюдается значительное увеличение прочности клеевых соединений при повышенных (100—125 °C) температурах.

В условиях длительного старения при 215 °C прочность клеевых соединений на фенолополивинилформальном клее не снижается (рис. 1.24). На прочность клеевых соединений при соотношении фенолоформальдегидной смолы и поливинилформала 1 : 1 большое влияние оказывает содержание функциональных групп в ацетале. С увеличением содержания гидроксильных групп и уменьшением числа формальных групп в ацетале разрастающееся напряжение при сдвиге возрастает (рис. 1.25).

Прочность клеевых соединений зависит и от температуры отверждения: с повышением температуры прочность увеличивается. При 160—175 °C получают соединения с максимальной прочностью, выше 175 °C происходит резкое ее снижение.

В процессе отверждения этих клеев образуются продукты сложной структуры, в состав которых входят как исходные вещества, так и новые, образующиеся при взаимодействии метильных групп фенолоальдегидного олигомера и гидроксильных групп ацетала [64, с. 27].

Таблица 1.17. Состав, основные свойства и назначение отечественных клеев на основе модифицированных фенолольдегидных олигомеров

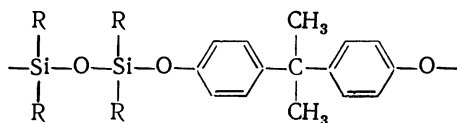
Марки	Состав	Режим отверждения			Максимальная рабочая температура, °С	Разрушающее напряжение при 20 °С, МПа		Назначение
		температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа		при сдвиге	при равномерном отрыве	
ВК-32-200	Резольный олигомер, бутадиен-нитрильный каучук и отвердитель	175±5	1	0,6—2,0	200	15	18	Склеивание металлов, со- говых конструкций и неме- таллических материалов То же
ВК-3	Резольный олигомер, моди- фицированный бутадиен- нитрильным каучуком	165±5	1	0,6—2,0	150	18	13	
ВК-13	Резольный олигомер, кар- боксилсодержащий каучук	200	2	0,6—0,8	200	20	18	Склеивание металлов и теп- лостойких стеклотекстолитов, асбестокловолокнистых Склеивание металлов, пластмасс, керамики и дру- гих материалов
БФ-2	Резольный олигомер, поли- винилбутираль, этиловый спирт	140—175	1	0,8—2,0	60	12—15	20—30	Склеивание металлов, пластмасс и изготовление печатных схем в производстве фольгированных материалов
БФР-2К	Резольный олигомер, поли- винилбутираль, фурфураль, этиловый спирт	150—180	1—2	1—2	200	20	—	Склеивание металлов и неметаллических материалов, приклеивание тормозных накладок к дискам сцепления
ВС-10Т	Резольный олигомер, поли- винилформальдегидаль, алко- ксилан, смесь органиче- ских растворителей	180	2	0,06—0,2	300	20	—	Склеивание металлических и неметаллических конст- рукций
ВК-18	Фенолокремнийорганиче- ский олигомер	180	3	0,03—0,2	500	16,5—17,0	30	

Отечественные фенолополивинилацетальные клеевые композиции представляют собой растворы фенолоформальдегидных олигомеров, совмещенные с ацеталами поливинилового спирта в общем растворителе (обычно в спирте). Соотношение компонентов (в зависимости от назначения) для отечественных фенолобутварных композиций составляет 1:1 (клей БФ-2) и 1:5,7 (клей БФ-4). Для композиций фенольный олигомер — поливинилформаль оптимальное соотношение 1:2 [61].

Повышение теплостойкости фенолополивинилацетальных композиций достигается при использовании ацеталей, содержащих фурфурольные группировки, а также различных элементоорганических соединений. Интерес представляет совмещение фенолоальдегидных олигомеров с карборансодержащими.

Фенолополивинилацетальные клеи могут быть не только жидкими однокомпонентными, но и пленочными.

Фенолоформальдегидные олигомеры, совмещенные с элементоорганическими соединениями. Для повышения термической стойкости клеев фенолоформальдегидные олигомеры совмещают с кремнийорганическими соединениями общей формулы



Продукты совмещения фенольных олигомеров с содержащими титан кремнийорганическими соединениями являются основой клеевых композиций, пригодных для работы при температурах до 1200 °С [46, с. 54]. К таким клеям относятся клеи ВК-18 и ВК-18М. При сочетании фенолоальдегидных олигомеров с титансодержащими кремнийорганическими соединениями повышается и прочность клеевых соединений [66].

Состав, основные свойства и назначение отечественных клеев на основе модифицированных фенолоальдегидных олигомеров представлены в табл. 1.17.

ПОЛИУРЕТАНЫ

Полиуретаны содержат в макромолекулах уретановые группы HNCOO , отличающиеся высокой энергией когезии. Кроме уретановых в макромолекулах могут быть амидные, мочевиные, аллофанатные, эфирные и другие функциональные группы, что обуславливает исключительное разнообразие структуры и свойств полимеров.

Свойства полиуретанов в большой степени зависят от природы, числа и распределения межмолекулярных, а также водородных связей между уретановыми группами, уретановой и сложноэфирной группами, а также между уретановой группой и кислородом простой эфирной связи.

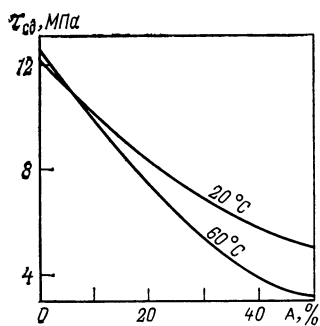


Рис. 1.26. Влияние *n,n',n''*-трифенилтриизоцианата (А) на адгезионную прочность соединений, выполненных полиуретановым клеем на основе гексаметилендиизоцианата.

В процессе исследования связи между строением и адгезионными свойствами полиуретанов было установлено, что хорошие клеящие свойства имеют полимеры, в которых чередуются алифатические и ароматические звенья, например, продукт взаимодействия гидроксилсодержащего эфира на основе себаценовой кислоты, гликоля и глицерина с толуилендиизоцианатом.

Для полиуретанов, полученных взаимодействием олигоэфира, содержащего свободные гидроксильные группы, на основе адипиновой кислоты, триметилолпропана и этиленгликоля с толуилендиизоцианатом с увеличением жесткости структуры (в результате повышения содержания триметилолпропана в полиэфире при постоянном гидроксильном числе) возрастает сопротивление отслаиванию клеевых соединений. При замене толуилендиизоцианата на 4,4-дифенилметандиизоцианат, а также при использовании полиэфира на основе фталевой кислоты, т. е. с увеличением числа ароматических ядер, наблюдается улучшение адгезионных свойств полимеров.

Однако чрезмерное увеличение жесткости неблагоприятно влияет на адгезионную способность полиуретанов. Так, при исследовании свойств полимеров на основе гидроксилсодержащего полиэфира, гексаметилендиизоцианата и *n,n',n''*-трифенилметантриизоцианата было показано, что с увеличением концентрации последнего показатели адгезионных свойств полимеров значительно снижаются (рис. 1.26) [11, с. 172].

Физико-механические свойства клеев на основе шитых полиуретанов зависят не только от природы олигомера и изоцианата, но и от плотности пространственной сетки, а также молекулярной массы олигомера. Наличие сеток изменяет физико-механические и реологические свойства полиуретанов, приближая их к свойствам блок-сополимеров. В качестве примера можно привести клеевую композицию на основе олигодизетиленгликольмалеинатфталата и связанного диизоцианата. Олигоэфир в присутствии перекисного инициатора и нафтената кобальта полимеризуется значительно быстрее связанного изоцианата. На первой стадии, после полимеризации олигоэфира, систему можно рассматривать как олигоэфир, пластифицированный изоцианатом, на следующей стадии клей представлял собой уже взаимопроникающую сетку, образовавшуюся после полимеризации изоцианата. Естественно, что физико-механические свойства такого полимера существенно изменялись.

Полиуретановые клеи могут быть трех типов. Наиболее распространены двухкомпонентные составы, состоящие из изоцианата и диола (полиэфира). Такие клеи готовят перед применением; образование полиуретана происходит непосредственно в клеевом шве в процессе отверждения клея. В зависимости от природы изоцианата и диола клеи могут содержать или не содержать растворитель.

Второй путь — получение полиуретана и приготовление раствора этого продукта в органическом растворителе. Типичную полиуретановую клеевую композицию готовят следующим образом: 66,6 моль полигексаметиленадипинадигликоля с молекулярной массой 2140 тщательно перемешивают при нагревании с 33,4 моль гександиола, после чего добавляют 99 моль 4,4-дифенилметандиизоцианата, и смесь отверждают при 140 °С в течение 10 ч. Полученный твердый линейный полимер растворяют в подходящем растворителе, получая полиуретановый клей. Полиуретан может быть синтезирован непосредственно в растворе, в неактивном по отношению к изоцианату растворителе, например в этилацетате. Обычно получают растворы $\approx 65\%$ -ной концентрации. Для прекращения реакции и удаления непрореагировавшего изоцианата используют этиловый спирт. Склеивание такими клеями проводят при повышенных температурах.

Повышение адгезии полиуретановых клеев достигается при увеличении содержания уретановых групп и степени разветвленности полимера. Для этого в раствор клея непосредственно перед использованием вводят форполимер со свободными изоцианатными группами. Использование форполимера позволяет предотвратить преждевременное отверждение клеевого раствора, так как содержание в форполимере реакционноспособных изоцианатных групп незначительно. Такие клеи сохраняют жизнеспособность в течение нескольких месяцев, а окончательное отверждение протекает чрезвычайно быстро [68].

К полиуретановым клеям третьего типа относятся однокомпонентные составы, отверждаемые водой. Такие клеи могут длительно сохранять клеющую способность при отсутствии контакта с влагой, но сравнительно быстро отверждаться при комнатной температуре после нанесения на субстрат, абсорбируя влагу из него и окружающего воздуха. Скорость отверждения возрастает с увеличением концентрации воды в клее и повышением температуры [69]. В зависимости от состава клеи этого типа имеют следующие характеристики:

Содержание, %	
групп NCO	10—15
твердого вещества	95—100
Вязкость, Па·с	5—10
Плотность, кг/м ³	1050—1150

Клеи могут храниться в герметично закрытой емкости 1 год; жизнеспособность после нанесения на склеиваемые поверхности слоем 0,25 м на воздухе при 23 °С и влажности 50% составляет

от 15 мин до 5 ч, время отверждения в тех же условиях от 1 до 18 ч. Проводя отверждение при повышенных температурах, его можно сократить до 5 мин. Давление при склеивании 0,02—0,2 МПа. Интервал рабочих температур клеев от 40 до 120 °С.

К недостаткам клеев, отверждаемых водой, относятся чрезмерно высокая вязкость, осложняющая использование клея, неудовлетворительное смачивание склеиваемой поверхности, сложность нанесения тонкого слоя клея. Нагреванием клея до 90 °С или введением незначительного количества растворителя эти недостатки устраняются, так как вязкость при этом может быть снижена до 0,3 Па·с.

Наиболее подробно в литературе описаны полиуретановые клеи первого типа. Они способны работать при криогенных температурах, однако верхний предел их работоспособности ограничивается 100 °С. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений, выполненных этими клеями, достигает 12 МПа при комнатной температуре и возрастает до 31, 34 и 55 МПа соответственно при температурах —73, —195 и —253 °С [71].

В качестве гидроксилсодержащих соединений для получения клеев используют олигоэфиры на основе адипиновой и себациновой кислот, триметилпропан или глицерин, 1,3-бутиленгликоль. Отечественный олигоэфир (продукт 24К) представляет собой воскообразное вещество с молекулярной массой 800—1200, легко растворимое в ацетоне, содержит 5,2—8,0% гидроксильных групп, кислотное число 5,6—20. Используется в виде 50%-ного раствора в ацетоне с вязкостью 10—32 мПа·с для клея марки ПУ-2.

В качестве полиизоцианатов применяют толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 60:40), гексаметилендиизоцианат, дифенилметан-*n,n'*-диизоцианат, *n,n'n''*-трифенилметантриизоцианат, а также значительно менее токсичные аддукты («скрытые изоцианаты»), представляющие собой продукты взаимодействия толуилендиизоцианата или гексаметилендиизоцианата (3 моль) с триметилпропаном (1 моль). При нагревании выше 100 °С они распадаются на исходные компоненты.

Широко используются также полиметилениполифенилизоцианат, который гораздо менее токсичен по сравнению с другими изоцианатами. Описано применение дианизидандиизоцианата и других полиизоцианатов. Находят применение продукты тримеризации диизоцианатов [35].

В качестве компонента полиуретановых клеев можно использовать вместо изоцианатов имиды, которые получают при взаимодействии триалкилгидразинийхлоридов с алкильными эфирами дикарбоновых кислот. При нагревании они разлагаются с образованием изоцианатов. Отверждение клеев происходит при 200 °С в течение 10 мин или при 270 °С за 2 мин. Прочность клеевых соединений при сдвиге стали 3 достигает 15—16 МПа [73, с. 52].

Таблица 1.18. Свойства отечественных полиуретановых клеев

Марка клея	Рабочие температуры, °С	Температура отверждения, °С	$\tau_{сд}$ при 20 °С, МПа	Назначение
ПУ-2	До 100	20 (72 ч) 105 ± 5 (4 ч)	20	Склеивание металлов и неметаллических материалов, включая «инертные» пластики (после обработки поверхности)
51К-25	От -70 до 120	20	5—6	Склеивание полиуретановых резин, прорезиненных тканей, декоративных отделочных материалов между собой, с пластмассами и металлами
ВИЛАД-1К	До 40	20	Выше прочности склеиваемых материалов	Крепление ворса к подложке при изготовлении ковровых изделий
ВИЛАД-3К	До 60	20	То же	Крепление полиэфирного ворса к резиновой подложке, приклеивание молдингов
ВИЛАД-6К	До 100	20	Выше прочности пластмасс	Приклеивание пластмасс к металлам
ВИЛАД-7К	До 100	20	То же	Дублирование полимерных пленочных материалов
ВИЛАД-11К	От -190 до 100 (150 — кратковременно)	20 (способен отвержаться при отрицательных температурах)	26	Склеивание металлов и неметаллических материалов
ВИЛАД-13-2	От -60 до 160 (кратковременно)	20	1,2 (через 3 ч) 5,5 (через 3 сут)	Склеивание оптических элементов
КИП-Д	От -60 до 100	От -10 до 35	4—6,5	Склеивание металлов, керамики, поливинилхлорида в судостроении и судоремонте
Стык	От -60 до 120	От -30 до 90 (5—0,5 сут)	1	Склеивание металлов и неметаллических материалов

Для получения клеев наибольшее значение имеют не линейные, а разветвленные или сшитые полиуретаны, компоненты которых содержат не менее трех функциональных групп (например, три- или полиизоцианат или олигоэфир, содержащий три гидроксильные группы).

Для повышения термостойкости полиуретановых клеев в их состав вводят соединения, содержащие большое число ароматических ядер. Высокой термостойкостью отличаются полиуретановые клеи, в состав которых входят полиэфиркарбораны. Такие клеевые композиции, в частности клеи ВК-20 и ВК-20М, работоспособны при температурах до 800 °С [46, с. 107].

Полиуретановые клеи второго типа можно получать на основе термопластичных полиуретанов (термоэластопластов), например отечественного продукта марки УК-1 [71]. Некоторые клеи представляют собой форполимеры на основе полиэфиров и полидиендиолов и отверждаются жидкими отвердителями — смесями полиолов или ароматических диаминов с полиолами. Примерами отечественных клеев такого типа являются УГ2, УГ2Т, ВИЛАД-6К [72, с. 90; 73, с. 35].

Примером полиуретанового клея третьего типа является КИП-Д. Основу его составляет полиуретановый форполимер, содержащий свободные изоцианатные группы. Отверждение происходит в основном в результате взаимодействия изоцианатных групп с водой. Поскольку диффузия влаги в клеевой шов идет медленно, используют катализаторы отверждения, которые предварительно наносят на склеиваемую поверхность или вводят в состав клея. В качестве катализаторов можно использовать 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол, а также третичные амины или соли переходных металлов. Содержание катализатора составляет 0,5—2% [16, с. 67].

Свойства некоторых отечественных полиуретановых клеев представлены в табл. 1.18 [74].

ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Эти полимеры являются основой большого числа клеев, образующих клеевые соединения высокой эластичности. Способность к большим обратимым деформациям при невысоком модуле упругости определяет особую ценность этих клеев. Кроме того, полимеры содержат двойные связи, что обуславливает их хорошие адгезионные свойства.

На основе эластомеров разработано большое число клеев, основное назначение которых склеивание резин и крепление их к металлам и другим конструкционным материалам. Поэтому эти клеи часто называют резиновыми.

При склеивании резин и подобных им материалов большое значение приобретает диффузия адгезива в субстрат, поэтому прочность склеивания определяется в значительной степени скоростью и глубиной проникновения молекул адгезива в субстрат. Это, в свою очередь, обусловлено строением макромолекул

эластомера, их длиной (т. е. молекулярной массой), а также контактным давлением при склеивании и продолжительностью контакта. Так, уменьшение молекулярной массы приводит к увеличению скорости диффузии. Подбирая подходящее молекулярно-массовое распределение путем введения в клей низкомолекулярных добавок, можно добиться сочетания исходной клейкости клеев при мгновенном контакте с высокой прочностью клеевых соединений [83].

Резиновые клеи бывают невулканизирующимися и вулканизирующимися. Склеивание невулканизирующимися клеями происходит в результате испарения растворителя. Образующиеся клеевые соединения характеризуются относительно невысокой прочностью. Основой клеев является натуральный каучук.

В состав вулканизирующихся клеев кроме каучуков входят добавки (вулканизирующие агенты), которые вызывают их структурирование. Такие клеи получают на основе полихлоропрена, бутадиеннитрильных, полиуретановых, кремнийорганических и других каучуков. Как правило, это двухкомпонентные системы. В зависимости от типа используемого вулканизирующего агента они отверждаются при комнатной или повышенной (140—150 °C) температуре. Для склеивания вулканизированных резин используют как первые, так и вторые клеи; невулканизированные резины склеивают клеями горячего отверждения с последующим их отверждением в процессе вулканизации резин [75, с. 13].

В вулканизированных эластомерах макромолекулы связаны между собой прочными химическими связями в трехмерную сетку. Однако число таких связей невелико, в связи с чем когезионная прочность немодифицированных клеев невысока. Для повышения прочностных характеристик клеев их модифицируют различными смолами. При этом одновременно с повышением прочности уменьшается гибкость макромолекул. Наиболее часто для модификации используют фенолоальдегидные, карбамидные, меламиновые и анилиноформальдегидные смолы. Прочность и эластичность совмещенных продуктов зависят от соотношения смолы и каучука. При выборе клеев для склеивания резин необходимо помнить, что их полярность должна быть близкой к полярности резин.

В качестве основы эластомерных клеев могут быть использованы самые различные каучуки (табл. 1.19) [76]. Наиболее широко для создания резиновых клеев применяют бутадиеннитрильные каучуки. Клеи на их основе стабильны при хранении, имеют хорошие клеящие свойства. Для увеличения клейкости в их состав вводят технический углерод, силикаты кремния и кальция. В качестве стабилизаторов используют ZnO , FeO , TiO_2 . Для повышения прочностных характеристик клеев их модифицируют алкилфенолформальдегидными олигомерами, из которых наиболее эффективны *n*-трет-бутилфенол и *n*-изооктилфенол, а также дисульфид алкилфенола. Эти соединения способствуют образованию дополнительных химических связей в сис-

Таблица 1.19. Свойства каучуков, используемых в качестве основы клеев

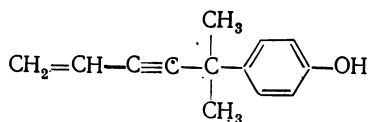
Каучук	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Интервал рабочих температур, °С	Стойкость к погодным условиям	Особые свойства
Натуральный	7—28	От —54 до 82	Плохая	Износостойкость —
Бутадиенстирольный	1,4—24,5	От —51 до 82	Удовлетворительная	—
Изопреновый	17,5—28,0	От —54 до 82	То же	Высокая водостойкость —
Хлоропреновый	21	От —40 до 116	Отличная	—
Бутадиеннитрильный	24,5—28,0	От —51 до 149	Удовлетворительная	—
Бутилкаучук	17,5—21,0	От —45 до 149	Хорошая	Демпфирующие свойства —
Этиленпропиленовый	24,5	От —51 до 177	Отличная	—
Хлорсульфированный полиэтилен	10,5—17,5	От —40 до 163	»	Высокая стойкость к окислению
Полиакрилатный	14,0—17,5	От —29 до 177	Удовлетворительная	Стойкость к растрескиванию
Кремнийорганический	4,2—9,1	От —118 до 315	Отличная	То же
Полиуретановый	70	От —54 до 116	Хорошая	—
Фторкаучук	10,5—21,0	От —23 до 260	»	Стойкость к агрессивным средам —
Эпихлоргидриновый	14,0—21,0	От —62 до 149	Удовлетворительная	—
Фторсиликоновый	8,4	От —68 до 204	Отличная	Стойкость к агрессивным средам
Оксипропиленовый	7,0	От —62 до 149	»	—
Полисульфидный	1,7—7,0	От —54 до 121	Хорошая	—

теме. Так, метилольные группы алкилфенольных смол участвуют в реакции сшивания каучука по CN-группам, присоединяясь по двойным связям, а также образуя иминоэфирные связи. Дисульфиды алкилфенолов в процессе вулканизации распадаются с образованием ди- и полисульфидных связей.

Стеариновая, бензойная, фумаровая и другие кислоты, а также хлорированные парафины, полихлоропрен в сочетании с оксидом цинка ускоряют вулканизацию каучуков [77].

Клеи на основе нитрильных каучуков в сочетании с фенолоальдегидными олигомерами работоспособны до 150 °С.

Для повышения адгезионных характеристик каучуков эффективны олигомеры на основе *пара*-замещенного фенола, содержащего непредельный заместитель



Клеевые соединения алюминиевого сплава, выполненные клеем из олигомера на основе *пара*-замещенного фенола с **непредельным** заместителем в сочетании с бутадиеннитрильным каучуком, обладают высокой стойкостью к термическому старению при 300 °С [78, с. 34].

Разрушающее напряжение при сдвиге,
МПа

до старения									
при 20 °С	16,5—17,5	
при 200 °С	2,5—3,5	
после старения									
при 300 °С									
400 ч	3,5—3,8	
600 ч	2,8	

Интересно использование в качестве основы клеев бутадиеннитрильных каучуков с карбоксильными группами, которые весьма активны по отношению к различным вулканизующим агентам, а также способствуют улучшению адгезионных свойств клеев. В работе [79] описано применение карбоксилсодержащих бутадиеннитрильных каучуков в сочетании с полиамидами, которые представляют собой продукты конденсации полимерной жирной кислоты (имеющей 8—24 атомов С) с алкиленполиамидом $\text{H}_2\text{N}—[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—}]_n$. Массовое соотношение каучука и смолы может быть от 100 : 0,5 до 100 : 100.

В качестве основы резиновых клеев используют и бутадиенстирольные каучуки, которые хорошо совмещаются с различными смолами. Эти клеи менее липкие, чем клеи на основе натурального и нитрильного каучуков, более стойки к термостарению. При введении в молекулы этих каучуков до 1% карбоксильных групп прочностные характеристики клеев повышаются, но при большем их содержании увеличивается жесткость. Для повышения стойкости к старению клеев на основе бутадиенстирольных каучуков в их состав вводят пероксиды.

Широкое применение в качестве основы клеев нашел полихлоропрен. Клеи на его основе относятся к универсальным, так как имеют адгезию к большому числу различных материалов (к резинам, металлам, стеклу, бетону, коже, керамике, дереву, тканям и др.). Универсальность, хорошие технологические свойства, высокие прочностные характеристики клеевых соединений, сравнительно низкая стоимость сделали эти клеи незаменимыми во многих отраслях народного хозяйства [80]. Ниже приведен состав (в масс. ч.) типичной клеевой композиции на основе полихлоропрена:

Полихлоропрен	100
Смолы	0—150
Оксиды металлов	5—15
Наполнитель	0—100
Противостаритель	0—2
Растворитель	До обеспечения необходимой вяз- кости

Из оксидов металлов чаще всего применяют MgO (5—15 масс. ч.) и ZnO (5 масс. ч.).

Хлоропеновые каучуки представляют собой полимеры, состоящие в основном из *транс*-2-хлорбутиленовых звеньев (85—90%), присоединенных друг к другу в положении 1,4. Кроме того, они содержат структуры *цис*-1,4- (≈ 10 —12%), 1,2- ($\approx 1,5\%$) и 3,4- ($\approx 1,0\%$). Благодаря высокому содержанию в полихлоропрене *транс*-звеньев он кристаллизуется уже при комнатной температуре и поэтому отличается высокой когезионной прочностью.

Наличие атомов хлора в молекуле обеспечивает хорошую адгезию к различным материалам.

От степени кристалличности полихлоропрена зависят прочность и термостойкость клеевых соединений. Скорость кристаллизации полихлоропрена определяет также продолжительность сохранения клейкости пленки клея, нанесенной на склеиваемые поверхности, и скорость ее отверждения. Так, каучуки с очень высокой скоростью кристаллизации используют для создания реактивируемых клеев. На основе каучуков с высокой скоростью кристаллизации разработаны контактные клеи с повышенной теплостойкостью. Открытая выдержка при использовании таких клеев должна быть непродолжительна, так как из-за высокой скорости кристаллизации нанесенная на поверхность пленка клея быстро теряет клейкость. Каучуки со средней скоростью кристаллизации применяют для создания клеев, не содержащих растворителей. Каучуки с низкой скоростью кристаллизации пригодны для создания чувствительных к давлению и контактных клеев.

Свойства полихлоропрена зависят от природы используемого при его синтезе регулятора молекулярной массы. Наиболее часто в клеях используют полихлоропрен, синтезированный в присутствии меркаптанов и серы в сочетании с тетраметилтиурамдисульфидом (тиурам Е). Количество серы составляет 0,4—0,8% (масс.). При этом на одну молекулу ПХ приходится от 12 до 28 атомов серы, молекулярная масса полимера находится в пределах от $2 \cdot 10^4$ до $95 \cdot 10^4$. Для вулканизации полихлоропрена, полученного в присутствии серы, при создании клеев используют оксиды металлов (обычно 5 масс. ч. ZnO и 4 масс. ч. MgO). К недостаткам таких полимеров относится низкая стабильность свойств при хранении и трудность получения клеев с требуемой вязкостью. Для повышения стабильности полихлоропеновых клеев в их состав вводят добавки дикарбоновых кислот, меркаптанов, полисульфидов и производных бензтиазола, а также алкилфенолоформальдегидные смолы, которые являются стабилизаторами клеев.

Каучуки с меркаптановыми регуляторами более стабильны, поэтому их использование в клеях является более предпочтительным по сравнению с полихлоропреном, полученным в присутствии серы.

При создании клеев полихлоропрен, как правило, применяют в сочетании с различными смолами. Наиболее часто для этих целей используют терморезактивные алкилфенольные смолы, фенольную смолу, модифицированную эфиром канифоли, терпенфенольные и кумароновые смолы, эфир канифоли. Все эти смолы можно условно разделить на две группы: смолы, повышающие клейкость и увеличивающие продолжительность открытой выдержки клеев, и смолы, улучшающие адгезионные и прочностные свойства клеев.

К смолам первой группы относятся терпенфенольные, кумароновые, алкилфенолоформальдегидные, а также низкоплавкие эфиры канифоли. Ко второй группе относятся алкилфенолоформальдегидные смолы и высокоплавкие эфиры канифоли.

При создании клеев для склеивания резин с металлами в большинстве случаев используют фенолоформальдегидные смолы на основе замещенных фенолов, в частности алкилфенолоформальдегидные смолы на основе *n*-трет-бутилфенола (смола марки 101K). Эти смолы, содержащие гидроксильные, метильные и диметиленэфирные группы, активно взаимодействуют с другими компонентами клея.

Тип и содержание смолы в клеях определяют их адгезионные свойства. Как правило, клеи, предназначенные для склеивания резин и других неметаллических материалов с металлами, должны содержать не менее 80 масс. ч. смолы на 100 масс. ч. каучука, в то же время при склеивании резин, кожи и подобных материалов между собой в клеевую композицию достаточно ввести 45 масс. ч. смолы.

Для изготовления клеев применяют также эпихлоргидриновые каучуки с молекулярной массой $5 \cdot 10^5$ в сочетании с полиизоцианатами (вулканизующий агент) и бутилфенольной смолой. Полиизоцианат в таких системах взаимодействует с небольшим количеством воды, которая всегда есть в растворителях, и с ОН-группами каучука. Эти клеи применяют в обувной промышленности для склеивания натуральной и искусственной кожи [81].

С успехом используются для создания клеящих систем фторсодержащие каучуки, представляющие собой сополимеры винилиденфторида с трифторхлорэтиленом, гексафторпропиленом, перфторметилвиниловым эфиром и другими мономерами. При изменении соотношения мономеров, которое может варьироваться в широких пределах, изменяются и свойства эластомеров. Например, с увеличением содержания гексафторпропилена в сополимере с винилиденфторидом повышается эластичность и уменьшается прочность каучуков, а в сополимере с трифторхлорэтиленом с увеличением содержания последнего эластичность сильно снижается.

При нагревании фторсодержащих каучуков выше 200°C , а также при взаимодействии с веществами щелочного характера в результате отщепления галогенводорода в макромолекуле об-

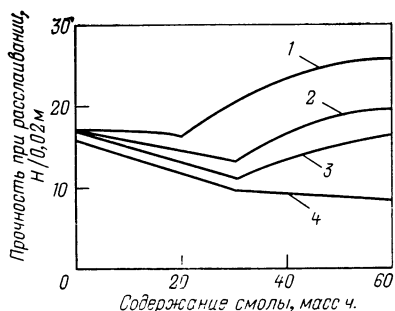


Рис. 1.27. Зависимость прочности клеевых соединений при расслаивании (для образца шириной 0,02 м) от содержания в клее на основе полихлоропренового латекса терпенфенольной смолы эмульгаторов и стабилизаторов:

1 — аммонийный; 2 — щелочной; 3 — алкилфенолоэфирсульфат щелочных металлов; 4 — этиловый эфир жирных кислот.

разуются изолированные и сопряженные двойные связи, участвующие в дальнейших превращениях, приводящих к образованию пространственных структур.

В состав клеев кроме каучуков могут входить различные смолы, например винилэтилфенольные. Клеевые соединения, выполненные такими клеями, работоспособны до 300 °С и обладают высокой стойкостью в агрессивных средах. Необходимо помнить, однако, что при нагревании до температур выше 300 °С полимер деструктурирует с образованием HF, в связи с чем клеи могут оказаться коррозионно-активными.

Широкое применение в качестве основы клеев нашли латексы, в частности полихлоропреновые, с различной способностью к кристаллизации или вообще некристаллизующиеся [82]. На прочность склеивания клеями на их основе существенно влияют используемые эмульгатор и стабилизатор. На рис. 1.27 приведены данные о влиянии различных эмульгаторов и стабилизаторов на прочность склеивания.

На прочность клеевых соединений влияет также вводимая в состав клея смола. В латексные клеи обычно вводят такие смолы, как терпенфенольные, канифольномалеиновые, а также эфиры глицерина и др. Клеевые композиции с терпенфенольной смолой (40—50 масс. ч.) или полимеризующимися эфирами природных смол (50—60 масс. ч.) обеспечивают самую высокую адгезионную прочность. Так, при введении в композицию терпенфенольной смолы прочность увеличивается на 25%. Выдержка композиций в течение 4—5 сут приводит к повышению прочности клеевого соединения на 10—20%.

Продолжительность склеивания существенно зависит от типа хлоропренового латекса и применяемой смолы, а также ее содержания. Так, продолжительность склеивания композиций на основе быстро кристаллизующегося латекса и полимеризующейся природной смолы составляет около 1 ч. Прочностные характеристики невулканизированной клеевой пленки на основе полихлоропренового латекса возрастают при переходе к более быстро кристаллизующимся полимерам. В то же время прочность сшитых пленок на основе медленно кристаллизующегося латекса выше прочности пленок из быстро кристаллизующегося.

Карбоксилсодержащий неопреновый латекс является основой чувствительных к давлению клеев. Он не кристаллизуется и обеспечивает быстрое прилипание при незначительном давлении [83]. Такие латексы, диспергированные и стабилизированные поливиниловым спиртом, получают на основе сополимеров хлоропрена с метакриловой кислотой. Они не кристаллизуются, стабильны при хранении, способны образовывать трехмерную сетку при комнатной и повышенной температурах, хорошо совмещаются с различными смолами и обеспечивают высокую прочность клеевых соединений. Вводить в такие композиции оксиды металлов не рекомендуется, так как они резко снижают липкость клея.

Для получения клеев используют также латексы на основе карбоксилированных сополимеров винилиденхлорида и бутадиена [84]. Размер частиц в таких латексах составляет ≈ 1500 А, содержание сухого остатка 45—50% (масс.), содержание хлора 35—45%; все это обеспечивает высокую огнестойкость клеев. Карбоксилирование сополимеров обуславливает высокую стабильность латекса при малом содержании поверхностно-активных веществ.

Латексы на основе карбоксилированных сополимеров винилиденхлорида с бутадиеном не требуют применения вулканизующих агентов. Пленки на их основе имеют высокие эксплуатационные характеристики после сушки как при комнатной, так и при повышенной температурах. Их свойства можно улучшить, вводя в композиции соли тяжелых металлов или меламинаформальдегидные смолы, которые взаимодействуют с карбоксильными группами.

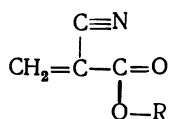
Наличие хлора в латексе может привести к коррозии, поэтому при склеивании неметаллических материалов с металлами их следует применять весьма осторожно. Введение в состав клеев 3—5% гидроксида магния существенно подавляет коррозию в случае контакта пленки клея с алюминиевыми сплавами или другими металлами. Одновременно гидроксид магния является вулканизующим агентом. Клеи на основе этих латексов применяют главным образом для склеивания фольги с бумагой или с различными тканями, пленок на основе виниловых полимеров со стеклотканями и т. д.

ПОЛИАКРИЛАТЫ

За последние 20 лет широкое применение получили различные типы акриловых клеев. К этим клеям относятся цианакрилатные, анаэробные, а также эмульсионные акриловые (на основе акриловых мономеров) и конструкционные клеи, отверждающиеся по реакции полимеризации в присутствии пероксидов [86]. Акриловые клеи характеризуются высокой адгезией к различным материалам, обеспечивают высокую прочность и долговечность клеевым соединениям, имеют высокую скорость от-

верждения, малотоксичны. Их недостаток — высокая стоимость, однако при использовании специальных приспособлений для автоматизированного нанесения клеев их применение экономически выгодно.

Цианакрилатные клеи получают на основе полимеров, образующихся при ионной полимеризации соединений общей формулы



где R — метил, этил, пропил, бутил или аллил.

Эти соединения легко отверждаются под действием влаги, адсорбированной на склеиваемой поверхности или находящейся в воздухе. Процесс протекает быстро с образованием достаточно прочных соединений (рис. 1.28). При избытке влаги скорость полимеризации увеличивается. Адгезионные свойства цианакрилатов определяются наличием полярных нитрильных и сложноэфирных групп [87, с. 13]. Продукты с большей молекулярной массой имеют меньшую скорость полимеризации и образуют, за исключением аллиловых производных, более эластичные клеи. Клеи на основе аллиловых эфиров имеют меньшую чувствительность к теплу и влаге.

Адгезионная прочность соединений, выполненных клеями на основе эфиров α -цианакриловой кислоты, зависит от строения молекул мономеров: с увеличением длины алкильного радикала нормальное строение адгезионная прочность соединений (в частности, дуралюмина) уменьшается, по-видимому, в связи с ухудшением когезионных характеристик (рис. 1.29).

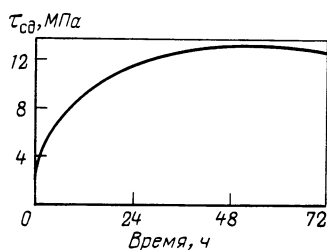


Рис. 1.28. Влияние продолжительности отверждения на прочность клеевых соединений Д16АТ, выполненных клеем на основе эфира α -цианакриловой кислоты.

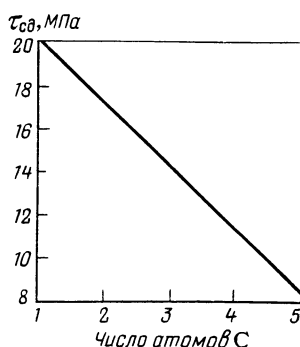


Рис. 1.29. Зависимость адгезионной прочности соединений, выполненных клеями на основе метилового эфира α -цианакриловой кислоты, от числа углеродных атомов в алкильном радикале.

Цианакрилатные клеи характеризуются низкой стойкостью к воздействию окружающей среды и повышенной хрупкостью, они не способны заполнять большие зазоры, ими нельзя склеивать большие поверхности.

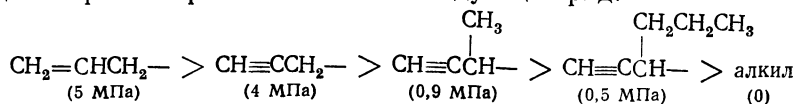
Введение в состав клеев бифункциональных соединений приводит к образованию пространственных структур и изменению их свойств. Так, при введении диаллилфталата возрастает теплостойкость клеевых соединений; небольшие добавки циклопентадиена, дивинилбензола и глицидилметакрилата повышают водостойкость клеев. Для повышения водо- и вибростойкости цианакрилатных клеев в их состав вводят 0,1—5 масс. ч. глицеринового эфира абиетиновой кислоты [91]. Для повышения адгезионной прочности клеевых соединений в цианакрилатные клеи вводят небольшие добавки 3,4,5-триоксибензойной кислоты или ее эфиров [92].

Кроме цианакрилатных мономеров, в клеи входят стабилизаторы, пластификаторы, вещества, регулирующие вязкость и способствующие повышению адгезии. Для подавления самопроизвольной полимеризации используют ингибиторы. Характеристики цианакрилатных клеев приведены в табл. 1.20 [86].

Немодифицированные цианакрилатные клеи, как правило, могут эксплуатироваться при температурах от -125 до 120°C . Это клеи марок Циакрин, ТК-200, ТК-201, КМ-200, КМ-201, КМ-203 [89, с. 20]. Известны клеи, например марки Terotor, которые могут кратковременно работать при 150°C [88].

При модификации клеев специальными добавками их термостойкость может быть повышена до 250 — 300°C . Одним из путей повышения термостойкости цианакрилатных клеев является введение в молекулу адгезива ненасыщенных групп [89]. Предполагают, что при использовании ненасыщенных 2-цианакрилатов после их анионной полимеризации под действием воды, адсорбированной на поверхности субстрата, протекает радикальная полимеризация (при нагревании), приводящая к образованию трехмерной полимерной сетки, обладающей повышенной термостойкостью.

Прочность клеевых соединений зависит главным образом от числа атомов углерода в эфирной группе и изменяется от 18 (для метилового эфира) до 0,9 МПа (для гептилового эфира). Наличие тройной и двойной связей в эфирной группе увеличивает прочность клеевых соединений на цианакрилатных клеях. По прочности клеевых соединений (при 150°C) непредельные цианакрилаты располагаются в следующий ряд:



Даже после нагревания при 200°C в течение 24 ч прочность клеевых соединений нержавеющей стали на таких клеях превышает 2 МПа.

*Таблица 1.21. Состав, свойства и назначение отечественных клеев холодного отверждения на основе эфиров цианакриловой кислоты**

Марки	Состав	Максимальная рабочая температура, °С	Разрушающее напряжение, МПа			Назначение
			при сдвиге			
			при 20 °С	после выдержки в воде в течение 10 суток	при равномерном отрыве	
Циакрин-ЭО	Этиловый эфир цианакриловой кислоты	80	18,0	8,5	22	Склеивание металлов, пластмасс и лавсанового фольгированного диэлектрика
Циакрин-ЭП	Смесь этилового эфира цианакриловой кислоты (90%) и дибутилфталата (10%)	160	17,0	9,5	20	Склеивание металлов, пластмасс в технике и медицине
ТК-200	Модифицированный эфир цианакриловой кислоты	100	13,9	6,0	—	Склеивание сталей, цветных металлов и стеклопластиков
КМ-200**	То же	120	13,6	13,5	—	
КМ-203	»	125	5,5	3,7	—	

* Продолжительность отверждения клеев от нескольких минут до 0,5 ч при давлении 0,01—0,03 МПа.

** Клей пригоден для работы при температурах до —196 °С.

В табл. 1.21 представлены состав, свойства и назначение отечественных клеев холодного отверждения на основе эфиров цианакриловой кислоты.

Анаэробные клеи — это жидкие составы на основе производных акриловой или метакриловой кислоты, которые отверждаются без доступа воздуха с образованием твердых продуктов [93]. Вязкость анаэробных композиций может быть в пределах от 10 мПа·с до 1000 Па·с. Их поставляют в готовом виде; на воздухе они могут храниться не менее года и отверждаются в результате самопроизвольной полимеризации в зазорах размером 0,2—0,6 мм, в которые нет доступа воздуха. Низковязкие композиции благодаря их высокой смачивающей способности можно использовать даже после сборки изделий [89, с. 61; 94].

Основой анаэробных композиций служат полимеризационно-способные соединения акрилового ряда — чаще всего диметакриловые эфиры полиалкиленгликолей и их смеси с монофункциональными акрилатами. Для этих композиций характерна высокая скорость превращения в отсутствие кислорода в сшитые

полимеры. Гелеобразование наступает при глубине превращения менее 1%.

Основой некоторых анаэробных клеев являются олигоэфиркарбонаты. От клеев на основе олигоэфиракрилатов они отличаются более высокими скоростями отверждения (15—30 мин) на любых металлических поверхностях (даже при температурах до -10°C) и лучшими физико-механическими характеристиками. К сожалению, немодифицированные анаэробные клеи имеют невысокую адгезию, в связи с чем основное их назначение — соединение соосных деталей путем их механического заклинивания [86].

Анаэробные клеи можно получать также на основе полиэфиров, азотсодержащих соединений, фосфатов и силанов. Анаэробные композиции с повышенной термостойкостью можно получать на основе полиакрилатсилоксанов [95], однако это сложно и дорого.

Правильное составление анаэробной композиции — весьма сложная задача, так как необходимо обеспечить нужную вязкость материала при сохранении его химической активности, которая при повышении вязкости снижается. Необходима также высокая чистота исходных продуктов, так как многие примеси являются нестабильными веществами, взаимодействующими с кислородом воздуха.

Кроме основного компонента в анаэробные композиции входят сомомеры (для повышения адгезии и теплостойкости), полимерные загустители (для регулирования вязкости), инициаторы полимеризации, регуляторы, ускорители, активаторы и ингибиторы полимеризации.

В качестве сомомеров применяют акриловую и метакриловую кислоты, амиды ненасыщенных кислот (метакриламид и др.). В качестве полимерных загустителей используют растворимые в олигомере полимеры и сополимеры акриловых и метакриловых мономеров с молекулярной массой от 2000 до 50 000. Применяют и нерастворимые полимеры, но хорошо распределяющиеся в олигомере с образованием воскообразной массы.

Инициаторами полимеризации анаэробных композиций являются органические гидропероксиды (в основном гидропероксид кумола), пероксиды бензоила и метилэтилкетона, а также их смеси.

В качестве активаторов применяют соли металлов переменной валентности органических и неорганических кислот (FeCl_3 , CuCl_2), соли жирных кислот Pb, Co и Ni (сиккативы). Соли являются очень сильными ускорителями, поэтому их можно вводить в композицию только перед применением или наносить на склеиваемые поверхности. С целью уменьшения активности солей используют комплексы солей с органическими продуктами или хелатные соединения, например ацетилацетонат марганца, хелаты железа, кобальта и других металлов переменной валентности. Ионы металлов могут действовать как восстановители

(двухвалентное железо) или как окислители (четырёхвалентный церий). Ионы кобальта и марганца действуют по обоим механизмам, т. е. ионы низшей валентности восстанавливают гидропероксиды, а ионы высшей валентности окисляют их, являясь, таким образом, катализаторами разложения гидропероксидов. Подбирая активатор полимеризации, регулируют скорость отверждения композиции.

Ингибиторами полимеризации обычно служат фенолы, замещенные фенолы или вторичные ароматические амины, содержащие легко отщепляющиеся атомы водорода и образующие стабильные малореакционноспособные радикалы.

При хранении анаэробных композиций их компоненты взаимодействуют с кислородом воздуха, в результате чего реакционная способность снижается. Когда поступление кислорода прекращается, начинается полимеризация, которая идет с большой скоростью. В присутствии металлов, особенно черных, полимеризация ускоряется.

Отечественной промышленностью в настоящее время выпускаются анаэробные составы Анатерм, Унигерм и ВАК. В зависимости от состава они обеспечивают соединениям работоспособность при температурах от -253 до 300°C . Основные области их применения — стопорение и уплотнение резьбовых соединений с одновременной герметизацией, фиксация скользящих соединений (в роликовых подшипниках, подшипниках скольжения, зубчатых колесах, муфтах сцепления и т. п.), герметизация пористого литья, а также уплотнение фланцевых соединений [96].

Некоторые свойства анаэробных составов приведены в табл. 1.22.

Прочие акриловые клеи. На основе полиакрилатов разработаны клеи, отверждающиеся под действием УФ-света [86].

Акриловая кислота на свету почти не полимеризуется, так как она поглощает только в далекой области УФ-спектра. Введение в молекулу фенильных групп (коричная кислота и ее производные) не только активрует винильную группу, но и сдвигает полосу поглощения в более удобную область.

Для генерирования радикалов под действием УФ-света в композицию вводят различные добавки: карбонильные (бензофенон) и сероорганические (дибутилсульфид) соединения, пероксиды (ди-*трет*-бутилпероксид), галогенсодержащие продукты (CCl_4 , CBr_4 , 2-нафталинсульфонилхлорид), карбонилы металлов (марганца), различные фотовосстанавливаемые красители и восстановители (акрифлавин, эозин, флуоресцеин с аскорбиновой кислотой) и др. Клеи предназначены для склеивания стекол и работоспособны до 150°C .

Конструкционные акриловые клеи можно разделить на две группы: двухкомпонентные, в которые катализатор полимеризации вводят непосредственно перед применением, и двухкомпонентные, требующие предварительного нанесения катализатора

Таблица 1.22. Свойства анаэробных составов

Марки	Вязкость по Хепплеру при 20 °С, МПа·с	Прочность на сдвиг при трении, МПа	Допустимый зазор, мм	Интервал рабочих температур, °С	Назначение
Анатерм-1	10,5—17,5	7 ($\sigma_{p.отр}$)	0,07	От —193 до 150	Пропитка и заделка пористого литья, сварных швов, прессованных и штампованных деталей, микротрещин и других дефектов
Анатерм-50	40—50	3—6	До 0,1	От —50 до 100	Герметизация гладких цилиндрических соединений малого диаметра с прессовой посадкой, подлежащих демонтажу
ДН-1	100—150	15	0,15	От —60 до 120	Уплотнение, контровка и фиксация гладких и резьбовых соединений до M_{16}
Анатерм-125Ц	100—150	4—6	0,15	От —50 до 120	Контровка, фиксация и герметизация втулок, подшипников, соединений с гладкими цилиндрическими поверхностями
Анатерм-10	125—175	1,0—4,5	0,1	От —193 до 150	Контровка и уплотнение разъемных соединений в изделиях, подвергающихся воздействиям вибрации и ударных нагрузок
Анатерм-5М	200—550	10	0,1—0,2	От —193 до 150	Уплотнение, контровка и герметизация резьбовых соединений
ДН-2	1000—3000	≥ 7	0,3	От —193 до 150	Уплотнение, контровка и фиксация гладких резьбовых соединений
Анатерм-6В	4000—8000	9—16	0,45	От —100 до 150	Уплотнение и герметизация трубопроводов, контровка резьбовых соединений до M_{270}
Анатерм-17, Анатерм-18	4000—6000	0,5—2 2—4	0,1 0,6	От —60 до 120	Герметизация и контровка резьбовых соединений

Марки	Вязкость по Хепплеру при 20 °С, МПа·с	Прочность на сдвиг при трении, МПа	Допустимый зазор, мм	Интервал рабочих температур, °С	Назначение
Унигерм-4ГР	8—14	7 (σ _{р.отр})	0,07	От —253 до 200	Пропитка пористого литья, сварных швов, штампованных и прессованных деталей
Унигерм-2Н	100—200	3,0—4,5	0,15	От —253 до 200	Герметизация и фиксация резьбовых соединений до М ₂₇
Унигерм-2С	300—600	3,0—4,5	0,2	От —253 до 200	Герметизация и фиксация резьбовых и фланцевых соединений
Унигерм-1	3000—5000	6,0—13,5	0,4	От —253 до 200	Герметизация беспрокладочных и прокладочных соединений при одновременной контровке резьбовых соединений
Унигерм-1К	500—800	6,0—13,5	0,25	От —253 до 200	То же
Унигерм-3	3000—5000	4—12	0,4	От —200 до 300	»
Анатерм-102	1700—2300	25 (σ _{р.отр})	0,3	От —60 до 120	Склеивание и герметизация плоских и цилиндрических соединений

полимеризации на соединяемые поверхности. Клеи первой группы отверждаются в результате полимеризации по радикальному механизму. Для их получения используют различные акриловые эфиры, обычно низкомолекулярные. По клеящим свойствам они сравнимы с эпоксидными. Клеи второй группы по технологии и методам получения напоминают анаэробные, отличаясь от них более высокими прочностными характеристиками. Типичные свойства соединений на конструкционных акриловых клеях представлены в табл. 1.23.

В отличие от других типов клеев конструкционные акриловые клеи характеризуются высокой стойкостью к воздействию окружающей среды.

В последнее время разработаны двухкомпонентные акриловые клеи, имеющие адгезию к замасленным поверхностям некоторых металлов. Они известны под названием «реактивные жидкости» или «акриловые клеи второго поколения» [97]. Клеи представляют собой быстроотверждающиеся при комнатной температуре двухкомпонентные составы. Один компонент — смесь

Таблица 1.23. Свойства клеевых соединений травленого
алюминиевого сплава на конструкционных акриловых клеях

Тип клея	Исходная прочность при сдвиге, МПа	Длительная прочность при 50 °С и $\phi=100\%$	
		напряжение, МПа	среднее время до разрушения, сут
Акриловый двухкомпонентный на активированной поверхности	32,36	6,46	122
Акриловый двухкомпонентный, смешанный перед применением	26,97	5,38	180

мономеров и реакционноспособных форполимеров, которая может иметь самую различную вязкость. Обычно это растворы каучукоподобных полимеров в метакрилате [98]. Второй компонент — активатор. Для соединений толщиной 1—1,5 мм применяют активатор в виде раствора в хлорированном растворителе, который после нанесения на субстрат быстро испаряется, оставляя на нем сухую тонкую пленку, способную сохраняться в течение нескольких месяцев. При заполнении больших зазоров применяют активатор без растворителя в виде пасты, которую вводят в первый компонент непосредственно перед склеиванием. Соотношение компонентов в акриловых клеях бывает 10:1 или 20:1.

Акриловые клеи «второго поколения» быстро отверждаются при комнатной температуре: менее чем через 2 мин соединение становится достаточно прочным, но требуемая для сборки адгезионная прочность достигается за 12—14 мин. Недостатком таких акриловых клеев является трудность смешения компонентов в клеевом слое.

В последнее время разработаны акриловые двухкомпонентные клеи, каждый из компонентов которых предварительно наносят на склеиваемые поверхности [99]. Эти клеи известны как акриловые клеи «третьего поколения». Один компонент является активатором и его наносят на одну из склеиваемых поверхностей. После испарения растворителя (через 2—5 мин) склеиваемые детали можно транспортировать и хранить. Вторую склеиваемую поверхность предварительно обрабатывают акриловой (метакриловой) смолой. После соединения обработанных таким образом поверхностей начинается процесс полимеризации клея. Отвердителем, как и для клеев «второго поколения», является пероксид бензоила. Процесс отверждения заканчивается за несколько минут. Применение клеев ограничивается из-за лимитированной толщины клеевого шва, которая составляет 0,4—0,5 мм.

Применяют также клеи на основе акрилового латекса, которые негорючи, нетоксичны и не имеют запаха [100].

В качестве основы полиэфирных клеев используют олигомеры на основе ненасыщенных многоосновных кислот и многоатомных спиртов с молекулярной массой 500—3000. При получении клеев их совмещают с такими мономерами как стирол, винилацетат, метилметакрилат, а также полифункциональными соединениями — аллиловыми эфирами дикарбоновых кислот, олигоэфиракрилатами и триаллилциануратом. При сополимеризации ненасыщенного олигомера с мономером образуются полимеры пространственного строения. Степень сшивания зависит от числа двойных связей в олигомере и количества сшивающего агента.

Модифицируя ненасыщенные олигомеры насыщенными дикарбоновыми кислотами или удлинняя цепь многоатомного спирта, можно увеличить гибкость макромолекул полимера, а замена обычно применяемого стирола диаллилфталатом или триаллилциануратом позволяет повысить его термостойкость.

Отверждаются совмещенные с мономерами олигомеры как при нагревании, так и на холоду в присутствии инициаторов (в частности, пероксидов). При отверждении клеящей композиции, состоящей из диэтиленгликольмалеината (75%) и стирола (25%) пероксидом бензоила (0,5—1,0%) через 20 мин достигается 85%-ный выход нерастворимого полимера (рис. 1.30).

Составы, свойства и режимы отверждения отечественных полиэфирных клеевых композиций на основе смолы ПН-1 приведены в табл. 1.24.

Композиции, способные быстро отверждаться при комнатной температуре, могут быть получены на основе ненасыщенных полиэфиров, содержащих третичный атом азота. В качестве второго компонента применяют стирол или олигоэфиракрилат. Инициатором служит пероксид бензоила. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на таких клеях составляет 3,4—7,4 МПа при 20 °С и 0,4—1,0 МПа при 100 °С.

Для получения термостойких клеев можно использовать ненасыщенные карборансодержащие полиэфиры в сочетании со стиролом. Так, на основе полиэфиров, содержащих 2—3% бора, получены термостойкие клеевые композиции с хорошими адгезионными

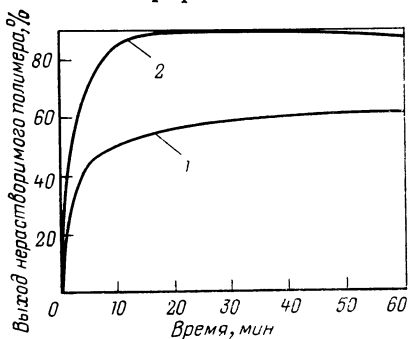


Рис. 1.30. Зависимость содержания нерастворимого полимера в клеящей композиции на основе диэтиленгликольмалеината (1) и его смеси со стиролом (2) от продолжительности отверждения при 20 °С.

Таблица 1.24. Состав, свойства и режимы отверждения клеев на основе полиэфира ПН-1

Состав композиции, масс. ч. на 100 масс. ч. ПН-1				Жизнеспособность при 17—18 °С	Условия отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа		
гипериз	пероксид бен- зонла*	нафтенат ко- бальта	диметилани- лин		температура, °С	продолжи- тельность, мин	через 1 ч пос- ле снятия дав- ления	через 3 сут после снятия давления	после 6 мес. пребывания в воде
3	—	8	—	2 ч 20 мин	80	20	7,6	8,4	7,5
1	—	8	0,02	4 ч 15 мин	18—20	24 ч	—	7,0	7,2
—	5	—	—	Более 6 ч	80	30	8,4	8,2	7,5
					80	20	8,0	8,0	7,2

* 50%-ная паста.

свойствами. Прочность при сдвиге клеевого соединения, выполненного клеем на основе стирола и карборансодержащего полиэфира, в 2 раза выше, чем при использовании аналогичной клеевой композиции, в которой карборановые группировки отсутствуют. Для некоторых композиций этот показатель достигает 33 МПа при 25 °С и 5—6 МПа при 250 °С [101].

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ И СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛАЦЕТАТА

Поливинилацетат представляет собой твердый или вязкий прозрачный продукт с плотностью 1180—1190 кг/м³ и молекулярной массой $1 \cdot 10^4$ — $16 \cdot 10^5$. Рабочая температура полимера не превышает 100 °С; при 120 °С наблюдается пластическое течение, а выше 130 °С полимер разлагается с выделением уксусной кислоты.

Поливинилацетат хорошо совмещается с такими пластификаторами, как дибутилфталат, трикрезилфосфат, эфиры целлюлозы, а также с фенолоальдегидными олигомерами, некоторыми полиэфирами, акрилатами, производными целлюлозы, хлоркаучуком, карбамидными олигомерами. Модифицируя полимер перечисленными соединениями, можно достигнуть повышения водостойкости, твердости и адгезионных характеристик. Увеличение адгезии поливинилацетатных клеев наблюдается также при увеличении содержания в полимере гидроксильных групп.

Для создания клеящих композиций используют главным образом водные эмульсии поливинилацетата, но применяют также и его растворы в органических растворителях. Возможно использование раствора полимера в винилацетате или в продукте его частичной полимеризации.

Такие композиции отверждаются в присутствии обычных инициаторов полимеризации.

Поливинилацетатные эмульсионные клеи нетоксичны и негорючи. Они содержат частицы полимера размером от 0,05 до 10,0 мкм. Для достижения оптимальных адгезионных свойств рекомендуется использовать полимер с молекулярной массой 5 000—10 000. Концентрация эмульсионных клеев колеблется от 35 до 60%, вязкость эмульсий находится в пределах от 0,3 до 7 Па·с, pH=4—5. В качестве пластификатора обычно используют дибутилфталат или его смесь с другими пластификаторами. Ниже приведен примерный состав (в %): эмульсионного поливинилацетатного клея (концентрация 58—66%):

Поливинилацетат	38,7—44,0
Смесь дибутилфталата и трикрезилфосфата	18,3—22,2
Этанол	3,3—3,9
Вода	28,3—36,8
Поливиниловый спирт*	1,2—1,9

* В качестве защитного коллоида.

Водно-эмульсионные клеи могут быть получены также на основе сополимеров винилацетата с винилхлоридом, акриловыми и метакриловыми эфирами, а также с эфирами малеиновой и фумаровой кислот. Повышенной адгезией к различным материалам отличаются клеи на основе сополимеров винилацетата с карбоксилсодержащими соединениями. В качестве примера можно привести дисперсии, а также растворы сополимеров винилацетата с небольшими количествами акриловой, метакриловой, малеиновой, итаконовой и кротоновой кислот. Сополимеры винилацетата, имеющие карбоксильные группы, содержат 1,5—3% летучих веществ, вязкость водных растворов при 55%-ной концентрации составляет 0,2—1,6 Па·с, а при 60%-ной концентрации 0,7—7,8 Па·с. Они могут длительно храниться, их удобно транспортировать.

Следует отметить, что некоторые клеи на основе сополимеров винилацетата имеют существенные преимущества перед обычными поливинилацетатными эмульсионными клеями по водостойкости, теплостойкости и адгезии к неполярным материалам [35]. Так, сополимеры винилацетата с алкилакрилатами, особенно с 2-этилгексилакрилатом, имеют повышенную адгезию к поливинилхлориду и древесине. На основе этого же сополимера можно получать липкие клеи (из водных суспензий).

Сополимеры винилацетата с эфирами малеиновой и фумаровой кислот близки по свойствам к сополимерам с акрилатами, но имеют более высокую температуру стеклования.

В качестве сомономеров предложен также N-метилолакриламид (около 10%). При отверждении клеев на основе таких сополимеров образуются полимеры, обеспечивающие теплостойкость, стойкость к действию различных химических агентов и малую ползучесть клеевых соединений. Такие клеи могут применяться в производстве нетканых материалов [35].

Клеи на основе поливинилового спирта представляют собой растворы полимера в воде или в органических растворителях. Растворимость поливинилового спирта в воде определяется степенью гидролиза: низкомолекулярные полимеры со степенью гидролиза 70—80% хорошо растворимы в воде при комнатной температуре; полимеры со средней степенью гидролиза (80—95%) растворяются при медленном смешении с холодной водой, а поливиниловый спирт со степенью гидролиза 95—100% растворяется путем диспергирования в холодной воде с последующим нагреванием при 80—90 °С. Считается, что лучшими клеящими свойствами должны обладать полимеры со степенью гидролиза 99—100% [35]. Обычно для создания клеев используют поливиниловый спирт со степенью гидролиза 90—100%.

Поливиниловый спирт растворим также в гликолях, глицерине, диметилформамиде, феноле и других соединениях. Гликоли, глицерин и фосфорная кислота могут служить пластификаторами клеевых композиций.

Клеи на основе поливинилового спирта стойки к действию масел, жиров, углеводов и многих органических растворителей, однако клеевые соединения недостаточно водостойки, отличаются низкими теплостойкостью и прочностью.

Для устранения этих недостатков поливиниловый спирт модифицируют непредельными двухосновными кислотами, а также метилольными производными карбамида и водорастворимыми феноло- и меламинаформальдегидными олигомерами. В клеи для бумаги, картона, тканей, нетканых материалов, различных упаковочных и других целлюлозных материалов обычно вводят крахмал и декстрин. Наполнителями могут быть глина, казеин, некоторые производные канифоли.

Ацетали поливинилового спирта используют главным образом как компоненты эпоксидных и фенолоформальдегидных клеев.

Свойства поливинилацеталей зависят от степени полимеризации: с увеличением степени полимеризации возрастают температура размягчения, прочность при растяжении, относительное удлинение и стойкость к действию пониженных температур. Увеличение числа ацетальных групп приводит к повышению водостойкости, показателей эластических свойств, к снижению температуры размягчения, твердости и прочностных характеристик (рис. 1.31, 1.32). Чем больше атомов углерода в цепи ацетала, тем выше водостойкость, стойкость к действию низких температур, эластичность и растворимость полимеров в органических растворителях, но тем ниже температура плавления, плотность, твердость и прочность при растяжении.

Наличие ароматических групп в макромолекулах ацеталей повышает их водостойкость, а замена части бутиральных групп фурфуральными (синтез смешанных ацеталей) благоприятно

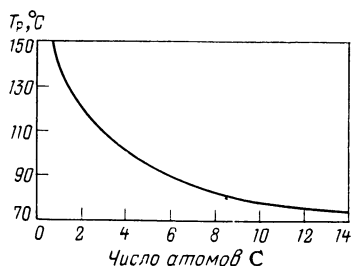


Рис. 1.31. Зависимость температуры размягчения алифатических поливинилацеталей от числа углеродных атомов в ацетальной группе.

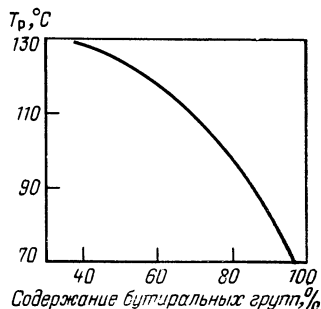


Рис. 1.32. Зависимость температуры размягчения поливинилбутирала от содержания бутиральных групп.

влияет на теплостойкость полимеров. Введение в поливинилформаль этилальных групп положительно сказывается на растворимости, но сильно ухудшает водостойкость полимера и приводит к снижению модуля упругости.

Растворимость поливинилацеталей зависит от степени ацеталирования: высокоацеталированные полимеры растворимы в ароматических углеводородах и некоторых других слабополярных растворителях; полимеры средней степени ацеталирования растворяются в смесях ароматических углеводородов и спиртов, низкой — в спиртах.

Поливинилформали и поливинилбутирала совместимы в любых соотношениях с эпоксидами, изоцианатами, немодифицированными фенолоальдегидными олигомерами, α -пиненом и некоторыми производными канифоли, кумароноинденовыми смолами; частично совместимы с алкидными, карбамидными и меламиновыми смолами, некоторыми кремнийорганическими соединениями (в особенности поливинилбутираль с небольшим содержанием гидроксильных групп). Полимеры несовместимы с акрилатами, сополимерами винилхлорида, хлоркаучуком, ацетатом целлюлозы.

Пластификаторами для поливинилацеталей, в частности для поливинилформала и поливинилбутирала, могут быть фталаты (диэтил-, дибутил- и дифенилфталаты), фосфаты (трибутил-, трифенил- и трикрезилфосфаты), некоторые полиэферы. Поливинилформаль может быть пластифицирован также хлорнафталином, эпоксидированным соевым маслом; поливинилбутираль — гликолями и их производными, моноолеатом глицерина, касторовым и льняным маслами и производными канифоли [35]. Пластифицированные полимеры отличаются повышенной морозостойкостью (до -60°C), высокими прочностью при растяжении (25—30 МПа) и относительным удлинением при разрыве (до 40%). Адгезионная прочность клеевых соединений дуралю-

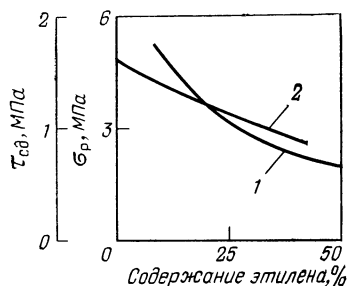


Рис. 1.33. Зависимость механических свойств ацеталей сополимеров этилена с поливиниловым спиртом от содержания этилена в сополимере:

1 — разрушающее напряжение при растяжении;
2 — разрушающее напряжение при сдвиге.

мина при 20 °С составляет ≈ 22 МПа, а при 60 °С снижается примерно до 5 МПа.

Теплостойкость поливинилацеталей повышается при сочетании с меламинами. При обработке поливинилацеталей глиоксалем они становятся нерастворимыми, повышается температура их размягчения. Модификация полиацеталей этиловым эфиром ортокремневой кислоты приводит к повышению тепло- и водостойкости полимеров.

Следует упомянуть и об ацеталах сополимеров этилена с поливиниловым спиртом (ЭВС), которые могут применяться для модификации эпоксидных олигомеров с целью улучшения их адгезионных и эластических свойств, а также теплостойкости.

Поливинилацетальэтилены растворяются в спиртах, сложных эфирах, диоксане, диметилформамиде. При введении звеньев этилена прочность полимеров уменьшается (рис. 1.33), а эластичность возрастает. При термообработке (150 °С) образуются полимеры пространственного строения.

ПОЛИАМИДЫ

Наличие амидных групп, способных образовывать водородные связи, определяет высокую прочность, адгезионную способность и химическую стойкость полиамидов. От соотношения амидных и метиленовых групп в молекуле полиамида зависят температура плавления, модуль упругости, водопоглощение, растворимость, стойкость к пониженным температурам и другие свойства полимеров. С увеличением числа метиленовых групп снижаются температура плавления и прочность, возрастают водостойкость, эластические и диэлектрические характеристики.

Очень плохая растворимость кристаллических гомополиамидов сильно ограничивает возможность их использования для создания клеев. Полиамиды, синтезированные из двух и более мономеров, имеют меньшую степень кристалличности, растворяются в низших спиртах и водно-спиртовых смесях, но характеризуются пониженной прочностью и водостойкостью. Такие полиамиды применяют главным образом для модификации эпоксидных и фенолоальдегидных клеев, а также для получения клеев-расплавов.

Для улучшения адгезионных свойств полиамидов их обрабатывают формальдегидом, при этом образуются олигомеры с метилольными группами [101].

Олигомеры способны отверждаться при высоких температурах (150—200 °С) и при комнатной под действием щавелевой, маленновой и других кислот. В процессе отверждения образуются метиленовые и метиленэфирные мостики [102].

Полиамиды отличаются хорошими показателями механических свойств, высокой эластичностью, но не водостойки. Для увеличения водостойкости их совмещают с фенольными или карбамидными олигомерами.

Для создания клеевых композиций большой интерес представляют олигоамиды с молекулярной массой до 10 000, получаемые из димеризованных кислот растительных масел и некоторых полиэтиленполиаминов. Эти соединения обладают очень хорошими адгезионными свойствами и могут использоваться в качестве клеев, а также применяться для отверждения эпоксидных олигомеров.

Отечественные низкомолекулярные олигоамиды являются продуктами реакции различных фракций полиэтиленполиаминов с димеризованными метиловыми эфирами жирных кислот льняного (Л), соевого (С), таллового (Т) масел и полимеризованных эфиров жирных кислот льняного масла и этиленгликоля (ЛТ) (табл. 1.25).

При получении клеев олигоамиды обычно растворяют в смесях: изопропиловый спирт + толуол (1:1), ксилол + бутанол (4:1), ксилол + этилцеллозольв (9:1).

Таблица 1.25. Свойства отечественных низкомолекулярных олигоамидов

Марка	Внешний вид	Аминное число*	Вязкость при 20 °С, Па·с
Л-18	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета	160—185	30—40
Л-19	То же	210—235	14—20
Л-20	»	300—340	7—10
С-18	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до бурого цвета	145—185	14—20
С-19	То же	190—235	5—12
С-20	»	270—325	3—10
Т-19	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета	120—160**	—
ЛТ-13	Твердые куски коричневого цвета	4—16**	—
ПО-90	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета	80—100	—
ПО-200	То же	170—210	50—70
ПО-300	»	280—310	35—45

* Выражается числом мг КОН, эквивалентным числу мг кислоты, израсходованной на титрование 1 г олигоамида.

** Выражается в мг HCl, израсходованных на титрование 1 г олигоамида.

Аминное число является показателем реакционной способности олигоамида и может быть использовано для вычисления стехиометрических соотношений компонентов для композиций на основе эпоксидных олигомеров. Так, соотношение олигоамида с аминным числом около 225 и низкомолекулярного дифенолпропанового олигомера должно составлять 80:100, а с аминным числом 300 — приблизительно 45:100. Эти соотношения могут меняться в зависимости от требуемых свойств клеевой композиции. Так, чем больше (в допустимых пределах) количество полиамида, тем больше гибкость макромолекул полимера. В случае необходимости для ускорения отверждения в систему может быть введен дополнительный отвердитель, например ароматический амин.

Примерные составы (в масс.ч.) клеев на основе полиамидов приведены ниже [35]:

	I	II	III	IV
Полиамид на основе гексаметилендиамина и капролактама (1:1)	25	—	—	—
Олигоамид с метилольными группами*	—	25—30	—	90
Олигоамид с аминным числом 210—235	—	—	60—100	—
Фенолоальдегидный олигомер	—	—	—	10
Эпоксидный олигомер	—	—	10,0	—
Спирт (метанол, этанол)	50	37,5—40	—	До получения требуемой вязкости
Пластификатор	—	—	10—15	—
Вода	25	32,5—35	—	—

* С добавлением в качестве отвердителя щавелевой или малеиновой кислоты.

Композиции I и II пригодны для соединения неметаллических материалов, III и IV — для склеивания металлов и неметаллических материалов; прочность клеевых соединений алюминиевого сплава при сдвиге (20 °C) на таких клеях составляет 15—25 МПа. Композиция IV может быть получена в виде пленки методом полива из раствора.

КАРБАМИДОАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Клеевые карбамидоальдегидные смолы представляют собой линейные олигомерные продукты конденсации (степень поликонденсации обычно не превышает 10) карбамида чаще всего с формальдегидом. В большинстве случаев — это водные растворы метилольных производных карбамида. При отверждении они образуют прозрачные, светостойкие, но малоэластичные твердые полимеры, нестойкие к действию воды, склонные к усадке, сопровождающейся возникновением больших внутренних напряжений, и растрескивающиеся с течением времени.

Олигомеры отверждаются как при нагревании, так и при комнатной температуре в присутствии различных веществ кислого характера, преимущественно щавелевой, сульфонафтенной, соляной кислот и хлорида аммония (0,5—1 %).

Жизнеспособность смеси олигомера с отвердителем (1 % хлорида аммония) составляет в большинстве случаев 2—24 ч; продолжительность отверждения этой же смеси (при 20 °С) находится в пределах 30—120 с. При $\text{pH}=5,5\text{--}6$ олигомеры отверждаются при нагревании, при $\text{pH}=3\text{--}5$ — при комнатной температуре. Продолжительность склеивания при комнатной температуре составляет 3—6 ч; при нагревании (90—120 °С) — 3—12 мин.

В клеевые карбамидоальдегидные композиции обычно вводят наполнители — древесную муку, крахмал, некоторые минеральные вещества (8—10 %) и пластификаторы.

Карбамидоальдегидные клеи используются главным образом для соединения различных древесных материалов (фанеры, древесностружечных плит, древесных пластиков и др.). Прочность таких соединений при скалывании колеблется от 1,5 до 4,0 МПа при 20 °С в сухом состоянии; после выдержки в воде при 20 °С в течение 2 сут она составляет около 3,0 МПа, а после кипячения в воде в течение 1 ч соединения разрушаются.

Один из основных недостатков карбамидных клеев — их токсичность из-за наличия свободного формальдегида, содержание которого колеблется обычно в пределах от 0,9 до 7 %. Токсичность может быть уменьшена в процессе синтеза олигомера, например путем постепенного введения в реакционную смесь карбамида или добавления в процессе конденсации некоторых карбоксилсодержащих катионитов. Содержание формальдегида в таких олигомерах не превышает 0,5—1 %. Их молекулярная масса в 2—2,5 раза больше молекулярной массы обычных олигомеров, а в отвержденном состоянии они характеризуются значительно более высокой стойкостью к кипящей воде.

Одним из наиболее эффективных методов улучшения свойств карбамидных клеев (повышения прочности и водостойкости соединений, уменьшения токсичности) является получение комбинированных карбамидомеламиновых смол. Такие смолы (например, смолы ММС и КВС) [6, с. 84] содержат 0,5—1 % несвязанного формальдегида, клеевые соединения на их основе отличаются повышенной прочностью и стойкостью к действию кипящей воды. При введении 15 % меламина олигомера в карбамидный прочность клеевого соединения фанеры после кипячения в воде в течение 3 ч составляет 2,2 МПа.

Клеевые соединения на модифицированном поливинилацетатом карбамидомеламиновом клее марки КС-В-СК после двухнедельного пребывания в воде комнатной температуры имеют разрушающее напряжение при скалывании 72,6 МПа, а после выдержки в воде с температурой 90 °С — 11,6 МПа; после сушки прочность возрастает до 84,6 и 15,5 МПа [89, с. 35].

Водостойкость карбамидных клеев может быть повышена также введением таких добавок, как фуриловый и бензиловый спирты, которые, по-видимому, являются пластификаторами. Улучшение водостойкости и прочностных характеристик карбамидных клеев достигается и введением резорцина.

Для предотвращения усадки и растрескивания в качестве гидрофильных добавок в клей вводят поливиниловый спирт, крахмал, некоторые белковые вещества, а также органические наполнители — главным образом древесную муку.

Для увеличения жизнеспособности клеевых карбамидных композиций могут быть использованы латентные отвердители, в частности гидрохлорид диметилхлорпропиламина [35].

Эластические характеристики карбамидных клеев могут быть улучшены путем модификации поливинилацетатом (главным образом в виде эмульсии), дисперсиями полиметилметакрилата, каучуковыми латексами. Прочность и эластичность клеевых пленок на основе карбамидолатексных композиций зависят от соотношения смолы и латекса: с уменьшением содержания латекса эластичность и прочность снижаются.

Карбамидные клеи применяют и во вспененном виде. Для вспенивания могут быть использованы альбумин, сапонин, натриевая соль сульфокислоты. Альбумин вводят в количестве от 0,2 до 1% от массы карбамидного олигомера. Прочность клеевых соединений фанеры на вспененных клеях составляет 2,1—3,3 МПа, после выдержки в воде — 1,2—2,5 МПа.

Технология получения карбамидных клеев упрощается при использовании порошкообразных смол. Их получают путем распыления жидкой смолы и последующей сушки мельчайших частиц горячим воздухом или топочными газами.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Ароматические полимеры, содержащие гетероциклы, являются основой большого числа клеящих систем, обладающих исключительно высокой термостойкостью, адгезией к различным материалам и рядом других ценных свойств. К числу таких полимеров относятся полибензимидазолы, полиимиды, полибензотиазолы, полихиноксалины, полиоксадиазолы, политриазолы и др. [46, с. 72].

Клеевые соединения на основе гетероциклических полимеров пригодны для длительной эксплуатации при 260—315 °С и кратковременной — при 540 °С. Термогравиметрические исследования показывают, что потери массы наблюдаются лишь при температурах выше 500 °С.

Основное назначение клеев — склеивание металлов и композиционных материалов (боро- и углепластиков). Помимо высокой термостойкости клеи характеризуются стойкостью к воздействию агрессивных сред, низких температур и радиации.

Большим недостатком клеев является высокая температура отверждения (260—300 °С, а полибензоксазольных — 425—

480 °С) с выделением летучих (преимущественно воды и фенола) и в ряде случаев — высокое давление склеивания. Наибольшее количество летучих выделяется при отверждении полибензимидазолов (до 25%), наименьшее (менее 1,5%) — при отверждении полихиноксалинов. При отверждении полиимидов выделяется до 12% летучих.

Для получения клеевых композиций на основе гетероциклических полимеров в качестве растворителей применяют N,N-диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин и некоторые другие растворители.

Клеи на основе полибензимидазолов — это растворы полимера в диметилсульфоксиде или в других растворителях. Они термостабильны в течение 1000 ч при 260 °С и кратковременно выдерживают нагревание до 540 °С. Клеевые соединения стойки к воздействию влажного воздуха, тропического климата, агрессивных сред и криогенных температур. При —196 °С разрушающее напряжение при сдвиге равно 34 МПа, при —253 °С оно составляет 40 МПа. Клеевые соединения достаточно стойки к термоокислительной деструкции и могут быть использованы при изготовлении сотовых конструкций.

При разработке клеящих композиций следует иметь в виду, что введение между бензольными ядрами атомов кислорода, групп CH_2 и SO_2 вызывает снижение их термостойкости.

Исключительно высокой термостойкостью, стабильностью размеров и низкой ползучестью при повышенных температурах характеризуются полиимиды. Они представляют собой твердые негорючие вещества преимущественно аморфной структуры с высокой плотностью, достигающей 1480 кг/м³. Молекулярная масса находится в пределах $5 \cdot 10^4$ — $15 \cdot 10^4$. Большинство полиимидов нерастворимо в органических растворителях и отличается высокой стойкостью к действию масел, разбавленных щелочей и других жидких сред. Полимеры с боковыми метильными, метоксильными и циклическими группировками растворяются в диметилформамиде, диметилацетамиде, метиленхлориде, диоксане, крезоле, нитробензоле.

Максимальная прочность клеевых соединений при сдвиге (титановый сплав) — до 43,3 МПа при 20 °С — достигается при использовании в качестве основы клея полиимида на основе 3,3'-диаминобензофенона и диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты. Однако при 225 °С прочность снижается до 20 МПа.

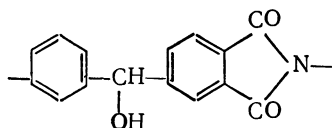
Термостойкость клеевых соединений можно повысить путем замены части диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты на пиромеллитовый диангидрид. Так, при замене 35% диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты пиромеллитовым диангидридом прочность клеевых соединений при 260 °С составляет 9,1 МПа. Повышению адгезионной прочности способствует также введение в макромолекулу полиимида ацетиленовых групп.

В качестве основы клеев используют также фторсодержащие полиимиды. Термостойкость соединений на таких клеях достигает 250—300 °С, они способны работать во многих агрессивных средах при комнатной и повышенных температурах. Кроме того, они устойчивы к старению при повышенной влажности.

Повышения эластических характеристик клеев добиваются путем модификации полиимидов. Например, при получении линейных полиимидов на основе *м*-фенилендиамина и диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты некоторое количество *м*-фенилендиамина заменяют 2,4-диаминоацетанилидом и 3,5-диаминобензойной кислотой. В этом случае карбоксильная и ацетамидная группы взаимодействуют друг с другом с образованием поперечных связей, повышающих эластичность системы при комнатной температуре; после старения при 315 °С в течение 1000 ч эффект увеличения эластичности исчезает.

На основе отечественных полиимидов получают клеящие композиции с термостойкостью до 350 °С и хорошей термостабильностью.

Особый интерес представляет полиимид



на основе которого получена композиция, сочетающая высокую прочность со стойкостью к термоокислительной деструкции (полиимид А-380). В состав композиции входят соединения мышьяка в качестве стабилизатора и алюминиевая пудра, растворителем является N-метилпирролидон. Клей выпускают в виде пленки, армированной стеклянной сеткой. Пленочный клей применяют в сочетании с жидким подслоем. Достаточно высокая прочность соединений на этом клее сохраняется почти до

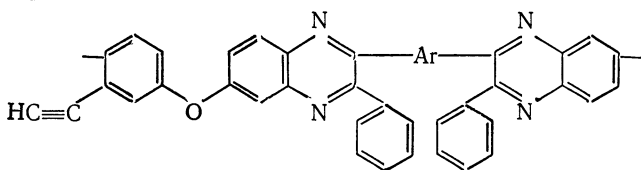
Таблица 1.26. Свойства клеевых соединений, выполненных клеями на основе ароматических гетероциклических полимеров

Температура испытания, °С	Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	температура, °С	продолжительность, ч	полихиноксалины	полибензотиазолы	полибензоксазолы
25	—	—	16,1	15,7	13,7
325	—	—	14,8	12,7	12,1
360	360	1	9,9	10,8	8,4
360	360	10	5,8	4,0	2,9
425	—	—	8,6	7,7	7,0
425	425	1	6,5	36,5	3,0
535	—	—	5,6	4,2	36,5
535	535	1	1,6	24,5	1,6

300 °С. Старение соединений при 300 °С в течение 6000 ч не вызывает изменения прочности при 20 и 300 °С.

Для создания термостойких клеевых композиций могут быть использованы также полибензоксазолы, полиоксадиазолы, полибензотиазолы, полихиноксалины, полипирролонимиды, полибензимидазопирролоны [104—108]. Клеи на их основе помимо высокой термостойкости отличаются хорошей адгезией к металлам и некоторым неметаллическим материалам. Данные о прочности клеевых соединений, выполненных клеями на основе полихиноксалинов, полибензотиазолов и полибензоксазолов, приведены в табл. 1.26.

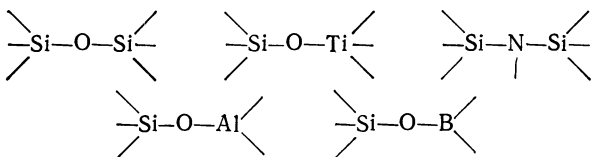
Олигофениленхиноксалины с ацетиленовыми группами



растворимы в метиленхлориде, хлороформе, диоксане и также могут быть использованы для получения клеев [109, 110]. Склеивание этими клеями проводят при 288—315 °С и давлении 0,7—2,1 МПа с последующей термообработкой при 288 °С в течение 6 ч.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Большую группу клеев, отличающихся высокой термостойкостью, составляют клеи на основе элементоорганических полимеров. Наиболее часто в качестве компонентов клеев применяют элементоорганические полимеры, содержащие в основной цепи следующие группировки:



Особый интерес среди элементоорганических полимеров, применяемых для создания клеев, представляют полиорганосилоксаны, что объясняется их высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, морозо-, водо- и светостойкостью и другими специфическими свойствами.

Стойкость элементоорганических клеев к термической и термоокислительной деструкции обусловлена высокой энергией связи Si—O . В то же время ионный характер этой связи определяет слабое межмолекулярное взаимодействие и как следствие этого — невысокую когезионную прочность. В отличие от обычных органических полимеров термоокисление кремнийор-

ганических полимеров не затрагивает основную цепь. Окисление связей Si—C сопровождается образованием силоксановых связей, благодаря чему повышается степень структурирования и, следовательно, стойкость к термической и термоокислительной деструкции. При этом прочность на первых этапах окисления увеличивается, а затем при определенном соотношении связей Si—C и Si—O—Si снижается.

Клеи на основе немодифицированных элементоорганических полимеров представляют собой растворы в органических растворителях, содержащие в качестве наполнителя либо порошкообразные оксиды металлов, либо волокна. Они отверждаются при высоких температурах и давлениях ($250\text{—}270^\circ\text{C}$; $0,8\text{—}1$ МПа), образуя клеевые соединения сравнительно невысокой прочности (до 8 МПа) [46, с. 11].

В последнее время в качестве основы термостойких клеев все более широко применяется новый класс кремнийорганических соединений — органосилазаны, содержащие группировки Si—NH—Si [111, с. 34]. Эти группы характеризуются высокой реакционной способностью и взаимодействуют с различными соединениями уже при комнатной температуре. Силазаны могут с успехом использоваться и в качестве сшивающих агентов для полимеров, содержащих ОН-группы. При частичном гидролизе органосилазанов образуются олигоорганосилоксисилазаны, которые превращаются в шитые силоксаны в атмосферных условиях.

Адгезионные и когезионные свойства элементоорганических клеев зависят от строения полимера, размера боковых радикалов и содержания функциональных групп. Наиболее прочные и термостабильные клеевые соединения металлов удается получить при использовании полимеров, в макромолекулах которых есть ароматические ядра, связанные с атомом кремния непосредственно или через кислородный атом [112, с. 64]. Зависимость прочности клеевых соединений стали 30ХГСА от состава и структуры полиорганосилоксанов приведена в табл. 1.27.

Изучение адгезии кремнийорганических полимеров к стеклянному волокну позволило сделать вывод, что адгезионная прочность в значительной степени зависит от типа неполярного органического радикала и не зависит от содержания полярных гидроксильных и метоксильных групп [112]. Вероятно, это можно объяснить различиями в объеме органических радикалов, а также своеобразной (спиралевидной) формой молекул полиорганосилоксанов. При нагревании полиорганосилоксанов (в условиях поликонденсации) спирали макромолекул могут вытягиваться, при этом обнажаются полярные группы отдельных звеньев и увеличивается межмолекулярное взаимодействие.

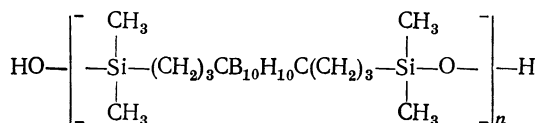
Повышения адгезии кремнийорганических клеев можно достигнуть, вводя в их состав полисилоксаны, содержащие атомы бора, титана, алюминия. В этом случае образуются координационные связи между атомами кислорода и металла. Наиболее

Таблица 1.28. Влияние полиорганометаллсилоксанов на свойства клеевых композиций на основе фенолокремнийорганической смолы Б-1

Введенный элемент	Содержание, %	$\tau_{сд}$ до термостарения, МПа		$\tau_{сд}$ после термостарения, МПа				$\sigma_{н. отр'}$ МН/м	
				350 °С, 24 ч		425 °С, 4 ч			
		20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	250 °С
—	—	7,6	2,5	3,2	1,0	2,2	1,7	75	—
Бор	0,3	16,0	4,8	8,0	4,5	8,0	4,7	140	80
Бор	0,05	9,3	3,6	7,1	4,3	6,8	4,0	—	—
Титан	0,16	11,0	5,0	3,0	3,2	8,1	4,8	110	60
Алюминий	0,12	5,6	2,4	4,7	3,4	3,6	4,2	—	—

высокие значения прочности клеевых соединений достигаются при введении в состав полимеров 0,3% бора (табл. 1.28).

Одним из путей повышения термостойкости кремнийорганических клеев является введение в основную цепь карборановых фрагментов — получение поликарборансилоксанов следующего строения:



Кроме метильных радикалов полимеры могут содержать и другие, например, фенильные. Данные термогравиметрического анализа в условиях динамического нагревания до температуры 800 °С показывают (рис. 1.34), что карборансодержащая полисилоксановая смола значительно превосходит по термостабильности обычную полисилоксановую К-9: потери массы при температурах до 400 °С незначительны. В [113] приводится пример получения клеевой композиции на основе карборансодержащих продуктов. Согласно этому методу, смесь, состоящую из 1,7-бис-(метоксидиметилсиллил)-м-карборана (176,4 г), 1,7-бис(хлордиметилсиллил)-м-карборана (44,42 г), Me_2SiCl_2 (53,64 г), FeCl_3 (0,45 г) и гидратированного FeCl_3 (0,45 г), нагревают при 130—135 °С в течение 1 ч в среде азота, затем добавляют по 0,45 г безводного и гидратированного FeCl_3 и продолжают нагревание при 180—185 °С в течение 15 мин при перемешивании и 1 ч без перемешивания. В результате получают термостойкий каучукоподобный продукт, который применяют в качестве клея.

Подобные полимеры способны длительно работать при 260 °С и кратковременно при 450 °С. Отверждаются клеевые композиции при 315 °С и давлении 0,15 МПа. При склеивании титанового сплава таким клеем прочность клеевых соединений достигает 22,5 МПа [114]. Некоторые из клеев работоспособны до 400 °С и сочетают высокую термостойкость с оптической прозрачностью [115].

Максимальная реализация свойств полимера в клее возможна при условии обеспечения оптимальной адгезии его в отвержденном состоянии, создания совершенной границы раздела полимер — субстрат, а также повышения монолитности клеевой прослойки. Основные макроструктурные дефекты обусловлены объемной усадкой и выделяющимися при отверждении летучими продуктами. Кремнийорганические полимеры, как правило, отверждаются по поликонденсационному механизму с выделением летучих продуктов. Кроме того, большинство из них является твердыми продуктами и поэтому их перерабатывают в виде растворов в инертных растворителях (спирт, ацетон, этилацетат и др.). Это также способствует повышению дефектности клеевого слоя.

Одно из перспективных направлений повышения монолитности клеев — введение в их состав жидких реакционноспособных олигомеров, отверждающихся вместе с полимером с образованием пространственного полимера. Это исключает необходимость применения растворителей, способствует направленной модификации свойств композиций.

Примером полученного таким образом клея может служить элементоорганический клей холодного отверждения ВК-22 [116]. Из представленной на рис. 1.35 зависимости прочностных свойств клеевой композиции от содержания олигомера видно, что она имеет максимум, соответствующий содержанию олигомера 20—30%.

Эластические и прочностные характеристики элементоорганических клеев повышают путем введения в их состав каучуков, однако термостойкость модифицированных систем существенно снижается [117]. Данные об изменении свойств клеящих композиций на основе фенолокремнийорганической смолы Б-1

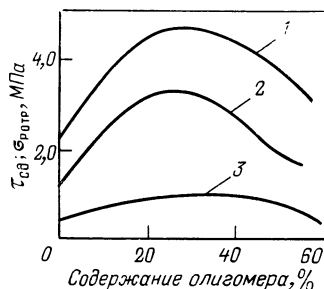
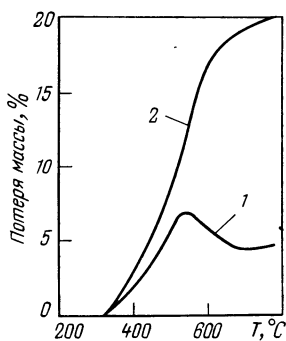


Рис. 1.34. Результаты термогравиметрического анализа поликарборансилоксановой (1) и полисилоксановой (2) смол.

Рис. 1.35. Зависимость прочности клеевых соединений от содержания олигомера в клеевой композиции:

1 — σ_p от при 20 °C; 2 — $\tau_{св}$ при 20 °C; 3 — $\tau_{св}$ при 425 °C.

Таблица 1.29. Влияние каучуков на свойства клеевых соединений на основе смолы Б-1

Каучук	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа										Прочность при неравноммерном отрыве при 20 °С, МН/м
	в исходном состоянии					после термостарения					
	20 °С	425 °С	500 °С	800 °С	1000 °С	300 °С, 24 ч		425 °С, 4 ч		1000 °С, 4 ч	
						20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	
Без каучука	10	3,1	—	—	—	3,5	2,0	4,0	3,0	2,0	75
Карбоксилсодержащий нитрильный	20	4,3	1,7	1,5	1,2	10	3,6	4,4	3,5	1,9	250
СКН-26-1,25											
Нитрильный	13,7	3,1	—	—	—	—	—	1,8	0,9	—	230
СКН-40											

при модификации ее некоторыми каучуками приведены в табл. 1.29.

Большой интерес представляет создание клеев на основе элементоорганических эластомеров. Это клен-герметики, отверждающиеся, как правило, при комнатной температуре и способные работать при температурах от —110 до 260—300 °С. За рубежом такие материалы известны как RTV-силиконы. Они обеспечивают невысокие прочностные характеристики клеевых соединений (до 4 МПа), но обладают прекрасными эластическими свойствами, что обеспечивает их широкое применение при склеивании разнородных материалов с различными коэффициентами линейного расширения.

Для изготовления эластичных вулканизирующихся при комнатной температуре клеящих композиций используют полисилоксаны с молекулярной массой от 10—20 до 80 тыс. [118, с. 5]. Работоспособность таких композиций при отрицательных температурах определяется строением эластомера: полидиметилсилоксаны способны работать при температурах от —60 до —90 °С, полиметилфенилсилоксаны до —110 °С. Полидиметилсилоксановые каучуки выпускают в СССР под маркой СКТН, полиметилфенилсилоксановые — СКТНФ; композиции на их основе представляют собой одно- и двухкомпонентные составы.

Многие кремнийорганические клеи способны отверждаться без введения в их состав специальных отвердителей. Примером могут служить клеи ВК-2, КТ-15 и др. Однако если кремнийорганическая смола содержит значительное число гидроксильных, винильных и других функциональных групп, для получения оптимальных свойств клея требуется введение специальных отвердителей. Отвердителями могут быть, например, эпоксидные, фенольные и другие олигомеры. В качестве вулканизирующих агентов кремнийорганических эластомеров используют амины,

Таблица 1.30. Состав, основные свойства и назначение отечественных клеев на основе элементоорганических соединений

Марки	Состав	Режим отверждения			Разрушающее напряжение при равномерном открытии при 20 °С, МПа	Максимальная рабочая температура, °С	Назначение
		температура, °С	продолжительность, ч	давление, МПа			
ВК-15	Кремнийорганический сополимер, асбест, растворитель*	150	2	0,1—0,3	—	До 1200 (кратковременно)	Склеивание сталей, титановых сплавов и теплоустойчивых неметаллических материалов
КТ-25	Модифицированный кремнийорганический олигомер, отвердитель, титановые белила, этилацетат	150	3	0,02—0,03	1,8—9,16	250	Приклеивание полисилоксановых резин к металлам в процессе термообработки
КТ-30	Поливинилсилан, толуол	20	48	0,2—0,3	1,2	300	Склеивание полисилоксановых резин и крепление их к различным металлам
КХС	Композиция на основе органических силизанов	150—200	20 мин	Контактное	2,0—3,0	300	Крепление резин на основе кремнийорганических каучуков и фторированных кремнийорганических каучуков к металлам
МАС-1В	Модифицированный кремнийорганический олигомер, отвердитель, смесь толуола и бутанола	По режиму вулканизации изделий			2,0—2,35	300	Склеивание любых полисилоксановых резин с металлами в процессе вулканизации
ВКТ-2	Смесь модифицированного кремнийорганического олигомера и сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой	20	72	Контактное	—	400	Приклеивание стекловолоконистой теплоизоляции к металлам

* Разрушающее напряжение при сдвиге (20 °С) — 11,0 МПа.

этилсиликат, оловоорганические соединения, оксими и др. [118, с. 19].

Катализатором процесса отверждения кремнийорганических клеев может быть полиметилсилазобороксан или его смесь с полиметилсилазаном. В клеях-герметиках на основе кремнийорганических каучуков в качестве ускорителей используют оловоорганические соединения, например диэтилдикаприлат олова. В качестве катализатора отверждения может применяться также фосфонитриланилид. При введении этого продукта в полифенилсилоксановую смолу в количестве 5% (масс.) полное отверждение смолы происходит по режиму 200 °С—2 ч, тогда как в отсутствие этого продукта полное отверждение наступает при прогреве до 350 °С [46, с. 97].

Состав, свойства и назначение отечественных клеев на основе элементоорганических соединений представлены в табл. 1.30.

ПОЛИОЛЕФИНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Поскольку полиолефины не содержат функциональных групп, они не обладают явно выраженными адгезионными свойствами. Полиэтилен не только не является адгезивом, но и практически не поддается склеиванию большинством существующих клеев. В основном он применяется как компонент клеев-расплавов. Полиизобутилен, имеющий боковые заместители, уже обладает адгезионными свойствами, что, по-видимому, объясняется повышением гибкости цепей полимера и уменьшением плотности их упаковки. Однако адгезионная прочность соединений на основе полиизобутилена невысока, и, как правило, его применяют для получения липких лент и бумаг, а также в качестве добавок в клеевые композиции.

Галогенпроизводные предельных углеводородов, применяемые в качестве клеящих полимеров, — это главным образом хлорсодержащие соединения: поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида с винилацетатом и винилмалеинатом, тройные сополимеры.

Из-за относительно плохой растворимости поливинилхлорида его подвергают частичной деполимеризации или дополнительно хлорированию, что позволяет при его использовании в клеящих композициях применять обычные растворители. Некоторые клеи на основе поливинилхлорида являются однокомпонентными системами, представляющими собой диспергированный в пластификаторах поливинилхлорид [102]. При их отверждении химические реакции не протекают: диспергированный в пластификаторах поливинилхлорид при нагревании (150—170 °С) превращается в пластифицированный, упругий. Эти клеи известны под названием пластизольных и имеют два преимущества: во-первых, дешевы, а, во-вторых, ими можно склеивать замасленные поверхности. Прочность клеевых соединений состав-

ляет примерно 5 МПа. Клеевые соединения отличаются стойкостью к воздействию агрессивных сред, высокой прочностью при расслаивании и работоспособны при температурах до 60 °С. Для повышения прочностных характеристик клеевых соединений клеи модифицируют эпоксидными смолами. Примерами отечественных пластизольных клеев являются ГИПК-133 и ГИПК-134 [103, с. 6].

Общим недостатком клеев, содержащих галогенпроизводные, является опасность коррозии металлических поверхностей при контакте с клеем.

В качестве основы клеевых композиций применяют также различные сополимеры винилхлорида; наиболее часто используют сополимеры винилхлорида (87%) и винилацетата (13%) с молекулярной массой около $25 \cdot 10^3$. Соплимеры хорошо совместимы с различными каучуками, полимерами производных акриловой и метакриловой кислот.

Хорошими адгезионными свойствами характеризуются привитые и блок-сополимеры винилхлорида или поливинилхлорида с бутадиеном, изопреном, бутилакрилатом и пипериленом.

ОГНЕСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Поскольку вопросам получения огнестойких клеев в последнее время уделяется большое внимание, то, по-видимому, целесообразно рассказать о возможностях создания огнестойких полимеров для клеев в отдельном разделе.

Наиболее распространенным способом получения огнестойких олигомеров является введение в их молекулы атомов галогена (хлора, брома). Этот способ эффективно используется при получении негорючих эпоксидных клеев, при этом атомы галогена можно вводить как в смолу, так и в отвердитель [37, с. 57]. Однако необходимо учитывать, что введение в клеевые композиции галогенсодержащих эпоксидных олигомеров и отвердителей может привести к ухудшению физико-механических характеристик (особенно эластичности), водостойкости, а также к повышению коррозионной активности.

Наиболее часто при создании трудновоспламеняемых эпоксидных клеев применяют бромсодержащие эпоксидные олигомеры, причем можно сочетать бромсодержащие олигомеры и галогенсодержащие отвердители. Примером может служить клей горячего отверждения КВС-21, в состав которого входит дибромрезорциновая эпоксидная смола УП-637Б и отверждающая система, одним из компонентов которой является дихлордиаминодифенилметан. Эти клеи менее горючи, чем клеи, в состав которых входит только галогенсодержащий олигомер.

Другим способом получения огнестойких клеев является модификация эпоксидных и фенольных олигомеров фосфорсодержащими соединениями. Пониженной горючестью отличаются полимеры, содержащие группу N_3P_3 [119].

Повышенной теплостойкостью и пониженной горючестью обладают фосфазенсодержащие эпоксины на основе соединений общей формулы $(\text{PhO})_3\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_3$ и эпихлоргидрина. Фосфазенсодержащие эпоксины растворяются в ацетоне, хлороформе, диметилформамиде. Они отверждаются ангидридами ароматических кислот и ароматическими аминами [120].

Для снижения горючести эпоксидных клеев в их состав можно ввести полидиоксиарилефосфазены (ПАФ) [16, с. 15], которые служат отвердителями эпоксидных олигомеров. При создании термостойких огнестойких клеев ПАФ можно использовать и в качестве их основы. Для отверждения таких клеев применяют оксиды металлов (Zn, Mg, Ca, Ba, Cd). Лучшие результаты получают при введении 10% (от массы ПАФ) ZnO . Отверждение оксидами протекает при 180—250 °С; прочность клеевых соединений при сдвиге может достигать 9,6—12,1 МПа при комнатной температуре и 3,2—4,7 МПа при 400 °С.

Огнестойкие клеи холодного отверждения получают при отверждении ПАФ алкоксисиланами. После отверждения при комнатной температуре в течение 10 сут прочность при сдвиге клеевых соединений стали 3 составляет 7 МПа.

Огнестойкие клеи получают на основе хлорированных эластомеров, например винилиденхлоридбутадиеновых и неопреновых латексов [121]. Ниже приведены кислородные индексы клеев различного состава на основе винилиденхлоридбутадиеновых латексов (ВХБЛ):

Состав клея				Кислородный индекс (метод ASTM 2863—74)
ВХБЛ				24—29
ВХБЛ+50	масс. ч.	$\text{Al}(\text{OH})_3$		31,8
ВХБЛ+10	масс. ч.	Sb_2O_3+50	масс. ч.	
$\text{Al}(\text{OH})_3+40$	масс. ч.	CaCO_3		37,0—46,0

К негорючим относятся также клеи, получаемые с применением фосфатных связующих [122, с. 92]. Можно использовать жидкие фосфатные связующие в качестве основы клеев, а также порошкообразные связующие в качестве наполнителей.

Важным фактором является токсичность газообразных продуктов, образующихся при горении полимеров. Установлено, что токсичность газообразных продуктов пиролиза полимеров, как правило, возрастает с выходом кокса. Хотя при пиролизе полимеров, в которых выход кокса больше, образуется меньшее количество летучих продуктов деструкции, токсичность этих продуктов очевидно выше, чем у полимеров с низким выходом кокса. Поэтому надо учитывать, что методы химической модификации полимеров, позволяющие увеличить выход кокса, далеко не всегда целесообразны из-за токсичности газообразных продуктов пиролиза. В частности, повышение выхода кокса влечет за собой повышение токсичности летучих продуктов в случае азот- и серосодержащих полимеров и эластомеров [123].

ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ

Клеями-расплавами принято называть термопласты, переходящие в вязкотекучее состояние при нагревании и снова затвердевающие при охлаждении. Отсутствие органических растворителей в клеях исключает открытую выдержку, что ускоряет процесс склеивания и делает его практически безвредным для работающих с клеями [89, с. 128]. Клеи-расплавы совершенно нелетучи, не вытекают из клеевого шва и не проникают в субстрат. Свойства клеев-расплавов на основе различных полимеров представлены в табл. 1.31 [124].

По стоимости клеи-расплавы можно расположить в следующий ряд (в порядке увеличения): сополимер этилена с винилацетатом и полиэтилен, полиамиды и полиэфиры, иономеры. Полиэтилен наиболее широко применяют для получения клеев-расплавов. Для увеличения адгезии, как правило, используют сополимеры этилена. Сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА), этилакрилатом (ЭЭА) и акриловой кислотой (ЭАК) используют и в качестве основы клеев-расплавов. Свойства этих сополимеров и клеевых соединений на их основе приведены в табл. 1.32.

Из таблицы следует, что для сополимеров ЭВА прочность клеевых соединений возрастает при увеличении содержания сомономера. Улучшение клеящих свойств ЭВА с ростом содержания винилацетата обусловлено наличием полярных ацетатных групп [126]. Сополимеры, содержащие менее 10% винилацетата, т. е. содержащие очень небольшое число ацетатных групп, не могут быть использованы в качестве клеев.

Наибольший интерес представляют сополимеры ЭВА, в которых содержится от 15 до 40% (масс.) винилацетата. Они имеют хорошую адгезию ко многим субстратам, хорошо совмещаются с другими компонентами клеев, имеют наибольшие липкость и морозостойкость [127]. Для повышения прочности

Таблица 1.31. Свойства клеев-расплавов

Полимерная основа клея	Температура, °С		Разрушающее напряжение, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при отслаивании, Н/м
	размягчения	плавления	при растяжении	при сдвиге		
Сополимеры этилена с винилацетатом	40	95	19,3	—	800	1,78
с этилакрилатом	60	90	14,1	—	700	8,03
с акриловой кислотой	70	—	23,2	12	600	21,43
Иономер	75	—	28,1	—	450	21,43
Полиамид	100	—	14,1	7,4	300	—
Полиэфир	—	266	31,6	—	500	8,93
Полиэтилен	—	136	14,1	—	150	3,57
Поливинилацетат	65—195	—	35,2	—	10	—
Полivinилбутираль	—	130	45,7	—	100	—

Таблица 1.32. Характеристики полиэтилена и сополимеров этилена и прочность клеевых соединений на их основе

Основа клея	Содержание сомономера, % (масс.)	Температура плавления, °C	Средняя прочность при расслаивании (при склеивании* полиэтилена), Н/0,025 м	
			$T_c=110\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_c=140\text{ }^{\circ}\text{C}$
ПЭ	—	106—107	0,02	3,5
ЭВА-1	8	93	0,35	3,9
ЭВА-2	14	87	0,6	1,65
ЭВА-3	19	80	0,26	0,8
ЭВА-4	19	77	—	1,23
ЭВА-5	28	—	—	0,17
ЭВА-6	28	—	—	0,3
ЭЭА-1	15	87—89	2,5	4,5
ЭЭА-2	18	87	1,5	4,5
ЭЭА-3	19	83—85	2,4	4,5
ЭАК-1	6—7	96	—	1,07
ЭАК-2	6—7	97	—	1,3
ЭАК-3	20	95	—	0,05

* T_c — температура склеивания.

клеевых соединений ЭВА применяют в сочетании с канифолью, оптимальное содержание которой составляет 35—45% (масс.) [126].

Сополимеры ЭВА хорошо склеивают алюминиевую фольгу, крафт-бумагу и полиэтилен. Сополимеры ЭЭА превосходят ЭВА по теплостойкости, жесткости и адгезии к большинству субстратов. Сополимеры ЭАК обладают хорошей адгезией ко многим металлам, но образующийся клеевой шов недостаточно влагостоек. Для разных типов сополимеров этилена адгезионная прочность возрастает в следующей последовательности: ЭЭА>ЭВА>ЭАК.

Широкое применение в качестве компонентов клеев-расплавов находят также полиамиды [89, с. 128]. При использовании алифатических диаминов типа этилендиамина получают полимер с температурой плавления 100—120 °C. Более высокую температуру плавления (130—180 °C) имеют полиамиды, получаемые на основе смеси полимерных жирных кислот.

Полиэфирные клеи-расплавы имеют температуру плавления 200—220 °C [89, с. 128]. В качестве компонентов таких клеев применяют самые различные полиэфиры, от которых зависят свойства клеев-расплавов. Так, замена этиленгликоля 1,4-бутандиолом приводит к получению более эластичного и менее склонного к кристаллизации клея-расплава. Скорость кристаллизации полиэфира определяет скорость затвердевания и схватывания клея-расплава, однако чем быстрее полиэфир кристаллизуется, тем он более хрупок. Для получения эластичного клея с высокой скоростью кристаллизации в сравнительно медленно

кристаллизующийся полиэфир вводят вещества, играющие роль зародышей кристаллизации.

На основе линейных сложных полиэфиров получают клеи, которые обеспечивают высокую прочность клеевых соединений в интервале температур от -29 до 74°C . При нанесении на поверхности такие клеи следует нагревать до 204°C [128].

Клеи-расплавы используют также для получения липких лент. Как правило, в этом случае в их состав входят следующие компоненты [129]: связующее (в большинстве случаев эластомеры), агент липкости (производные канифоли и терпеновые смолы), пластификатор, стабилизатор, антиоксидант. Наиболее часто для таких клеев используют сополимеры ЭВА. Широкое применение нашли также термоэластопласты (ТЭП), например стирольные блок-сополимеры, в которых сочетаются полистирольные блоки со степенью полимеризации 600—5000 с блоками полидиена со степенью полимеризации 1000—15 000.

Наиболее широко применяются ТЭП, содержащие блоки полибутадиена, полиизопрена и сополимера этилена с бутиленом [130].

* *
*

Итак, мы рассмотрели все основные полимеры, используемые при создании клеев. Выбор полимера в значительной степени зависит от природы и свойств склеиваемого материала.

Универсальных клеев не существует, и чаще всего говорят о клеях для металлов и для неметаллических материалов. Однако довольно часто клей, хорошо склеивающий металл, может быть использован и для соединения неметаллов, но гораздо реже бывает наоборот. В качестве примера можно привести эпоксидные и полиуретановые клеи, прекрасно склеивающие почти все материалы (за исключением полиолефинов и фторопластов, не подвергнутых специальной обработке), тогда как хорошо соединяющие различные неметаллические материалы карбамидные, поливинилацетатные, немодифицированные фенолоальдегидные клеи не пригодны для склеивания металлов.

Более двадцати лет тому назад, одним из крупнейших ученых в области полимеров Марком была сделана попытка представить себе состав «идеального» адгезива. Во-первых, такой адгезив должен содержать мономеры, способные удалять влагу и загрязнения с поверхности субстрата, хорошо смачивать его, обеспечивая большую площадь контакта, и быстро полимеризоваться с образованием прочной связи между склеиваемыми материалами. Такими мономерами являются акриловые соединения, например β -оксиэтилакриламид или акрилонитрил. Однако эти мономеры при полимеризации подвергаются значительной усадке, поэтому для ее уменьшения в адгезив необходимо вводить мономеры с функциональными группами, взаимодействующими с функциональными группами основного мономера с

образованием сополимера, например 2-этилгексилметакрилат или изооктилакрилат. Далее, для повышения стойкости адгезива к действию растворителей и термостойкости следует вводить некоторое количество полифункционального мономера, например диметилакрилового эфира этиленгликоля. Смесь трех перечисленных мономеров имеет очень низкую вязкость и для ее повышения нужно добавить небольшое количество полимера, например полиметилметакрилата. Наконец, в композицию необходимо ввести соответствующий инициатор, растворимый в смеси используемых мономеров, например смесь пероксида бензоила и диметилтолуидина. В результате должна получиться композиция следующего состава (в масс. ч.):

β-Оксиэтилакриламид или акрилонитрил	50
2-Этилгексилметакрилат или изооктилакрилат	50
Полиметилметакрилат	10
Диметакриловый эфир этиленгликоля	5
Инициатор	0,5—1,5

Подобные клеевые композиции действительно были созданы, но клеевые соединения не обладали необходимыми прочностными и эксплуатационными характеристиками. Несмотря на это, необходимость научного подхода к созданию клеящих систем не вызывает сомнения. В настоящее время накоплено достаточно данных для того, чтобы рекомендовать конкретный полимер для создания клея для склеивания тех или иных материалов. Так, для металлов пригодны эпоксидные и модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры, полиуретаны, полисилоксаны и гетероциклические соединения. Наиболее интересными являются эпоксидные олигомеры, представляющие собой основу большинства конструкционных жидких, пастообразных и пленочных клеев для соединения металлов между собой и с конструкционными неметаллическими материалами.

Рассмотрим путь создания эпоксидного клея. Казалось бы, что в такой клей может входить всего два компонента — клей и отвердитель. Однако такие системы, отверждающиеся при комнатной температуре (дифенилолпропановый олигомер — алифатический полиамин), образуют клеевые соединения с невысокими прочностью и термостойкостью, малой эластичностью; сами клеи имеют сравнительно небольшую жизнеспособность, недостаточно стойки к действию атмосферных условий, горючи, требуют соблюдения специальных мер по технике безопасности, но, являясь практически универсальными клеями, широко и успешно применяются в промышленности. Для повышения прочности и эластичности вместо дифенилолпропановых олигомеров применяют их смеси с олигоэфиракрилатами (например, МГФ-9) или вводят олигоэфиракрилат и полисульфид, а также карбоксилсодержащий каучук (например, СКН-26-1). Однако повышение прочности при введении олигоэфиров и эластомеров приводит к снижению рабочих температур клеевых соединений.

Так, если немодифицированная композиция обеспечивает работу клеевых соединений при температурах до 80 °С, то при добавлении олигоэфиракрилата рабочая температура снижается до 65 °С.

До сих пор мы говорили о композиции, отверждаемой алифатическим полиамином. Если вместо него в качестве отвердителя использовать низкомолекулярный полиамид (ПО-200 или ПО-300), также удастся повысить прочность и термостойкость клеевых соединений. При этом уменьшается и токсичность композиции. Низкомолекулярные полиамиды, кроме того, повышают стойкость к действию воды, атмосферостойкость.

Аналогичные примеры можно привести и для клеящих полимеров других типов. Из этих примеров ясно главное: правильно выбрав полимерную основу клея, мы можем заранее предсказать прочность и интервал рабочих температур клеевых соединений, а также основные технологические параметры клеевой композиции.

Глава 2

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Современные клеи, как мы уже говорили, являются сложными системами, в состав которых помимо полимера входят растворители и разбавители, пластификаторы и наполнители, антипирены и тиксотропные добавки, стабилизаторы и др. Безусловно, правильный выбор основы клея определяет его рабочие температуры и основные технологические характеристики (температуру и давление при отверждении и т. д.). Однако и другие компоненты играют не менее важную роль — позволяют регулировать такие параметры, как вязкость клея (а следовательно, его способность смачивать склеиваемые поверхности), коэффициент линейного термического расширения, стойкость клеев при длительном воздействии повышенных температур, влажности и плесневых грибов, липкость и др. Этот путь регулирования свойств клеев является более простым, чем создание клеев с использованием новых полимеров, и обеспечивает получение клеев с заданными свойствами при наименьших затратах на научный поиск, разработку и внедрение.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие возможности регулирования свойств клеев введением в их состав различных добавок. Эпоксидный клей является вязким и не заполняет небольшие зазоры — для снижения его вязкости могут быть использованы разбавители. Слой клея не проводит тепло, и при работе клееного режущего инструмента в зоне резания резко повышается температура — для обеспечения теплоотвода необходимо в клей ввести теплопроводящий наполнитель (алюми-

ниевый порошок или нитрид бора). Изделия с клеевыми соединениями должны эксплуатироваться в районах с влажным теплым климатом, где слой клея обрастает плесневыми грибами, в результате чего резко снижается прочность клеевых соединений — это нежелательное явление можно устранить, введя в состав клея небольшие добавки фунгицидов (биоцидов). Для снижения пожароопасности в салонах пассажирских самолетов используемый для приклеивания декоративно-облицовочных материалов клей должен быть негорючим или самозатухающим, что достигается с помощью антипиренов.

Ниже приведены сведения о наиболее широко применяемых компонентах клеевых композиций и их влиянии на свойства клеевых соединений.

НАПОЛНИТЕЛИ

Наполнитель — один из основных компонентов клеев, который выполняет несколько функций; обеспечивает необходимую вязкость клея, придает ему тиксотропные свойства, обеспечивает минимальную усадку при отверждении, способствует сближению коэффициентов линейного термического расширения клея и субстрата, улучшению эксплуатационных свойств клеевых соединений, повышению термостойкости и др. [46, с. 38; 131, с. 34]. Введение в клеи наполнителей влияет на внутренние напряжения, как правило, снижая их. Дело в том, что возникновение местных внутренних напряжений вокруг отдельных частиц наполнителя, направленных в разные стороны, может привести к тому, что суммарные напряжения будут ослаблены. Кроме того, введение наполнителей обеспечивает такие важные характеристики, как электро- и теплопроводность, уменьшает ползучесть клея. При введении в клеи наполнителей часто повышается их ударная прочность, поскольку наполнитель способствует поглощению нагрузок [132]. Наполнители используют также для снижения стоимости клеев и придания им нужной окраски (в частности, для клеев, применяемых в строительстве) [54, с. 11]. Однако прочность клеевых соединений при комнатной температуре для нетеплостойких ненаполненных систем обычно выше, чем для наполненных. Исключение составляют клеи, в которых в качестве наполнителей применяют небольшие количества специальных сортов оксида алюминия или оксида железа [133].

В качестве наполнителей используют порошкообразные металлы и их оксиды, различные соли, нитриды бора и алюминия, кремнезем, каолин и глины, асбестовые и стеклянные волокна, ткани, сетки и др. Следует также упомянуть о применении микросфер и газообразных наполнителей, которые существенно снижают массу клея, что весьма важно, в частности, в космической технике.

Некоторые наполнители не улучшают свойств клеев, и, более того, введение их в состав клеев приводит к незначительно-

му ухудшению свойств. Такие наполнители называют экстендерами или балластными. Их обычно используют в качестве твердых разбавителей для снижения стоимости клея. Экстендеры иногда положительно влияют на свойства клея, обеспечивая упрочнение полимера и препятствуя его растрескиванию. Наиболее часто в качестве экстендеров используют различные мелкодисперсные порошки, растворимый лигнин и порошкообразные частично отвержденные полимеры [131, с. 34].

И, наконец, следует отметить, что введение некоторых наполнителей обеспечивает антикоррозионные свойства клеев. В качестве таких наполнителей используют порошкообразные хроматы стронция, бария, кальция, соединения свинца, молибдат цинка [1—10% (масс.)] [160].

Для различных наполнителей максимальная прочность клеевого соединения наблюдается при разных температурах и зависит от концентрации наполнителя. Как правило, лучшие результаты удается получить в тех случаях, когда наполнитель вводят в количествах, обеспечивающих смачивание полимером каждой его частички. Оптимальное содержание наполнителя — величина индивидуальная, так как различные наполнители имеют разные площади поверхности. Этот фактор может существенно влиять на технологические характеристики клея.

Вязкость клеевых композиций зависит от формы частичек наполнителя, плотность — от плотности наполнителя. Необходимо, чтобы наполнитель в клее был распределен равномерно. При неравномерном распределении возникают агломераты частиц наполнителя, содержащие внутренние пустоты и имеющие меньший модуль, что приводит к ухудшению свойств материала и повышению вязкости клея при малом объеме наполнителя.

Несомненный интерес представляет возможность прогнозировать влияние наполнителя на свойства композиции без изготовления материала и его испытаний. Для этой цели можно использовать уравнения, приведенные в [134].

Необходимо помнить, что при введении наполнителей в клей может значительно увеличиться время гелеобразования. На примере эпоксидной композиции, отверждаемой низкомолекулярным полиамидом (ЭД-20+Л-19), было показано, что введение в ее состав волокнистого наполнителя значительно увеличивает время гелеобразования. При этом чем больше содержание наполнителя, тем сильнее замедляется скорость отверждения. Такое действие наполнителя особенно проявляется в том случае, когда на его поверхности имеются ОН-группы, что, вероятно, связано с образованием водородных связей между эпоксидными группами смолы и ОН-группами наполнителя [135].

Введение в состав клеев наполнителей может влиять и на водостойкость клеевых соединений. На примере эпоксидных клеев, отвержденных метилтетрагидрофталевым ангидридом, показано, что введение гидроксида алюминия или его смеси с кварцевым песком улучшает водостойкость [136].

Поскольку один наполнитель, как правило, не может удовлетворять всем предъявляемым требованиям, в ряде случаев применяют смесь наполнителей. Весьма эффективно использование смеси, состоящей из двух наполнителей, имеющих различную форму, например волокон и стеклянных микросфер. При правильном выборе размера частиц наполнителей более мелкие частицы располагаются внутри обогащенных связующим областей, образованных более крупными частицами, и вытесняют полимерное связующее. Это улучшает смачивание частиц связующим и повышает текучесть композиции и механические свойства отвержденного материала [137].

При введении наполнителей в полимерную систему они адсорбируются на границе раздела клей — наполнитель. Влиять на этот процесс можно путем модифицирования поверхности наполнителя [138]. Некоторые неорганические наполнители часто обрабатывают кремнийорганическими соединениями (аппретами), которые способствуют образованию прочных связей между полимером и наполнителем и, следовательно, улучшению механических свойств системы. Характерно, что увеличение адгезии наблюдается и во влажной атмосфере. Обработка поверхности наполнителя аппретом приводит также к улучшению его смачивания связующим (см. гл. 4).

Влияние наполнителей на прочность клеевых соединений

Прочность клеевых соединений зависит от типа и количества вводимого наполнителя. В табл. 2.1 представлены данные о влиянии ряда наполнителей на прочность клеевых соединений алюминиевого сплава, выполненных композицией на основе эпоксидной смолы, в которую введено максимально возможное количество наполнителя. Данные о влиянии различных количеств некоторых наполнителей на прочностные характеристики клеевых соединений, выполненных эпоксидным клеем, приведены в табл. 2.2 [154]. Представленные в таблицах данные свидетельствуют о том, что лучшие прочностные характеристики клеевых соединений на эпоксидных клеях при температурах до 80 °С обеспечивают алюминиевый порошок, оксид железа и аэросил. Необходимо иметь в виду, что введение в клеи аэросила сказывается положительно на тиксотропности эпоксидных и других клеев, однако вызывает ухудшение эластических свойств композиций. Поэтому его следует вводить в клеи в умеренных количествах или в сочетании с другими наполнителями, например с алюминиевой пудрой.

Наполнители эффективно влияют на свойства клеев и при более высоких температурах. Так, при введении в эпоксидные клеи больших количеств наполнителя получают составы, которые успешно используют при температурах до 250 °С. Их применяют также для заполнения трещин и усадочных раковин, а в некоторых случаях в качестве электропроводящих клеев. Свойства таких составов представлены в табл. 2.3 [139].

*Таблица 2.1. Влияние различных наполнителей
на прочность клеевых соединений*

Наполнитель	Количество наполните- ля, г на 100 г клея	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		20 °С	80 °С
Без наполнителя	—	18	9
Оксид цинка	100	16	17,5
Диоксид титана	133,3	16,5	20,5
Оксид кальция	87	19	18
Оксид никеля	20	16	20,3
Оксид свинца	217	16,5	22,7
Диоксид марганца	283,3	17,5	18,7
Оксид меди	313,3	16,9	12,8
Оксид железа	100	18,7	23,2
Алюминиевый порошок	70	18,8	21,7
Стеклоткань	30	21,2	12,3
Аэросил	16,6	16,7	12,1
Шелковый трикотаж	6,6	16,7	12,1
Асбест 7TF1	25,3	22,2	18,6
Найлоновая ткань	20	22	13,4
Оксид никеля	37,5	14,6	10,7
Оксид серебра	37,5	3,1	—
Бентонит	37,5	15,9	15,3
Слюда	37,5	9,6	6,6
Оксид магния	37,5	4,4	18,3
Ацетиленовый технический углерод	25	13,8	15,6

*Таблица 2.2. Зависимость прочности клеевых соединений
от концентрации наполнителей*

Наполнитель	Количество наполните- ля, г на 100 г клея	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
		—50 °С	20 °С	80 °С
Диоксид титана	166,7	10	10,5	14
	150	11,5	12,5	18
	100	14	13,5	17
	66,7	15,5	18	11,5
Оксид никеля	233,3	15	12	17,5
	216,7	12	13	15,5
	166,7	14	13,5	16
	90	13,5	13,5	18
Оксид железа	331,3	14,5	16,5	24,5
	108,9	13	20,5	21,5
	83,3	17	17,5	19,5
	66,7	16	19	18,5
Алюминиевый порошок	103,3	13,5	13	16,5
	86,7	14	16	19
	53,3	16,5	18	17,5
	36,7	13,5	20,5	14,5
Аэросил	23,3	15,5	21,5	15
	20	16	22	12
	13,3	17	19,5	11
	10	15	19,5	12

*Таблица 2.3. Свойства клеевых соединений, выполненных
эпоксидной смолой с большим количеством наполнителя*

Наполнитель	Разрушающее на- пряжение при сдви- ге, МПа			Наполнитель	Разрушающее на- пряжение при сдви- ге, МПа		
	20 °С	100 °С	250 °С		20 °С	100 °С	250 °С
Оксид алюми- ния	12	9	6	Диоксид тита- на	15	11	8
Порошок алю- миния	15	12	10	Цинковая пыль	28	26	10
Асбестовое во- локно	14	27	12				

Ниже представлены данные о совместном влиянии двух наполнителей на свойства клея на эпоксидной смоле Эпон 828 (жидкая смола на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана), отвержденной диангидридом 3, 3', 4, 4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (массовое соотношение 10:6); этим клеем склеивали образцы из алюминиевого сплава, поверхность которых была подвергнута травлению в кислой ванне [140].

Использование в эпоксидном клее железного порошка в количестве 150 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы позволяет получать слой клея в соединении толщиной до 3 мм при сохранении высокой прочности, при этом исключается тщательная подгонка поверхностей и обеспечивается высокая точность размеров при работе соединения [40, с. 140].

Иногда необходимо склеивать элементы конструкций, между которыми имеется существенный зазор, например некоторых конструкций на железнодорожном транспорте. В этом случае в эпоксидные клеи в качестве наполнителей вводят различные стекловолоконные материалы, причем наибольшую прочность обеспечивает стеклоткань Т-11 (на 10—12% выше, чем при использовании других стекловолоконных наполнителей). Слой такого клея в клеевом соединении может иметь толщину до 5 мм, а число слоев стеклоткани можно варьировать от 1 до 8, и это практически не сказывается на прочности соединения [89, с. 76; 141, с. 113].

*Таблица 2.4. Свойства клеевых соединений алюминиевого сплава,
выполненных наполненной эпоксидной смолой Эпон 828*

Наполнитель (% от массы смолы)	Разрушаю- щее нап- ряжение при сдвиге, МПа		Наполнитель (% от массы смолы)	Разрушаю- щее нап- ряжение при сдвиге, МПа	
	20 °С	260 °С		20 °С	260 °С
Без наполнителя	12,5	4,1	Аэросил (3)	12,2	6,0
Алюминиевая пудра (100)	14,5	6,1	Алюминиевая пудра (100) + аэросил (3)	17,3	8,5

При склеивании графитовых деталей, главным образом из силицированного графита, с металлами в клеи в качестве наполнителя вводят 26—40% (масс.) искусственного графита с размером частиц 0,09 мм [239].

При наполнении некоторых клеев на основе сополимеров бутадиена с различными ненасыщенными соединениями (метилвинилпиридином и др.) SiO_2 высокой степени чистоты (5—180 масс.ч.) прочностные характеристики клеевых соединений значительно повышаются. Так, клеевая композиция, представляющая собой смесь 12%-ного латекса сополимера (90% бутадиена и 10% 2-винилпиридина) и 20%-ной водной дисперсии SiO_2 (с размером частиц 3—4 нм), обеспечивает при склеивании резиновой смеси на основе натурального каучука со сталью (вулканизация при 135 °С в течение 1 ч) прочность при отслаивании 185 МН/м, в то время как прочность соединения, выполненного тем же клеем без наполнителя, составляет 30 МН/м [142].

В качестве наполнителей в клеях могут быть использованы различные волокна. При введении в полиметилметакрилатный клей арамидных волокон Кевлар 29 со средней длиной 1,3 см в количестве 7% (масс.) прочность при растяжении увеличивается на 32%, а вязкость при разрушении на 74% по сравнению с характеристиками образцов, склеенных клеем без наполнителя. При введении в этот же клей углеродных волокон в количестве 2% (об.) увеличение разрушающего напряжения при сдвиге в 3 раза больше [143].

Таким образом, для регулирования прочностных характеристик клеевых соединений в состав клеев можно вводить самые различные наполнители. Рассмотрим, какие наполнители являются предпочтительными для отдельных классов клеев.

В качестве наполнителей цианакрилатных клеев предложено использовать различные неорганические наполнители: диоксид кремния, оксид алюминия, фторид натрия, карбонаты кальция и бария, дифторид олова и фторфосфат кальция, некоторые порошкообразные металлы, например алюминий. В ряде случаев введение этих наполнителей позволяет повысить адгезионную прочность соединений на 30—40%. Однако многие из них, активируя полимеризацию клея, одновременно уменьшают стабильность композиции во времени. Поэтому их вводят в композицию непосредственно перед употреблением или после специальной обработки поверхности [144].

Для клеевых композиций на основе олигоэфиракрилатов в качестве наполнителей используют аэросил и оксид алюминия в количестве 10—20% (масс.). При содержании наполнителей более 30% (масс.) прочность клеевых соединений, как правило, снижается [145].

Весьма важную роль играют наполнители в термостойких клеях. В ряде случаев они являются ответственными за прочность клеевых соединений при высоких температурах. Ряд поли-

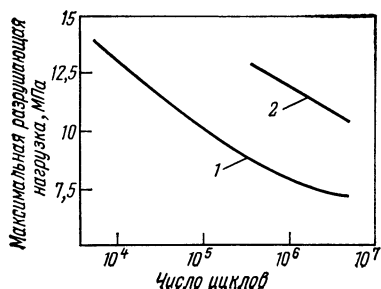


Рис. 2.1. Влияние наполнителя на усталостную стойкость полиимидного клея NR-150AG:

1 — клей без наполнителя; 2 — клей, армированный стеклотканью 112Е.

мерных систем без наполнителей вообще не способны работать при 250 °С, в то время как при правильном подборе наполнителей удастся обеспечить их работоспособность при 500—600, а в некоторых случаях — при 1200—1400 °С. Например, клеевые соединения титанового сплава, выполненные полиимидным клеем NR-150 без наполнителя, имеют прочность при сдвиге при температуре 316 °С равную 7 МПа. Наполнение клея алюминиевой пудрой [65% (масс.)] приводит к уменьшению количества летучих продуктов, остающихся в клеевом шве, повышению температуры стеклования отвержденной композиции и увеличению прочности при сдвиге до 15—16 МПа [146].

На примере полиимидного клея NR-150AG, основой которого является форполимер, получаемый взаимодействием диангидрида с 4,4'-оксидианилином, можно увидеть, что введение наполнителя (клей NR-150A2G) существенно повышает усталостную прочность клеевых соединений (рис. 2.1) [147].

Данные о влиянии наполнителей на прочность клеевых соединений, выполненных полиуретановым карборансодержащим клеем ВК-20, при высоких температурах приведены в табл. 2.5. Как видно из таблицы, введение наполнителей позволяет значительно повысить прочность клеевых соединений, особенно при

Таблица 2.5. Влияние наполнителей на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА (одноразрушенной), выполненных клеем ВК-20

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч. на 100 масс. ч. связующего	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа						
		исходные образцы			после термостарения			
					350 °С, 100 ч		400 °С, 25 ч	
		20 °С	350 °С	400 °С	20 °С	350 °С	20 °С	400 °С
Без наполнителя	—	16,0	2,5	2,9	2,4	3,1	1,7	1,9
Корунд	1,5	16,5	11,4	4,6	4,6	4,3	4,1	5,0
Нитрид бора	0,5	12,0	2,7	1,2	3,6	3,6	3,7	3,7
Асбест переработанный	0,5	19,8	5,6	5,6	7,4	5,7	8,8	7,2
Алюминиевый порошок	2,0	18,3	9,3	7,9	9,5	5,8	9,3	9,5

350 и 400 °С и после термостарения при 400 °С в течение 25 ч. Наиболее высокие значения прочности клеевых соединений достигаются при использовании в качестве наполнителей переработанного асбеста и алюминиевого порошка.

Наполнитель существенно влияет и на уровень термических напряжений в клеевом соединении. Так, введение корунда в клей ВК-20 приводит к повышению уровня термических напряжений, а переработанного асбеста, нитрида бора и алюминиевого порошка — к снижению (особенно это относится к асбесту и алюминиевому порошку, рис. 2.2).

На прочностные характеристики клеевых соединений влияет дисперсность наполнителя. Так, при исследовании влияния дисперсности алюминиевого порошка на свойства фенолокремний-органического клея ВК-18 и клеевых соединений на его основе показано, что лучшим можно считать порошкообразный наполнитель с величиной частиц 50 мкм [149, с. 184].

Для повышения термостойкости клеев весьма эффективно использование в качестве наполнителей порошкообразных карбидобразующих металлов (соединения IV и V групп), их оксидов и солей. Введение в фенолоформальдегидные композиции до 20% (масс.) металлов (W, Nb, Ti, Cr, Si), образующих термостойкие (до 1400—1600 °С) карбиды, способствует увеличению коксового остатка клея после карбонизации при 1200 °С до 73% (рис. 2.3). В то же время добавка металлов, термостойкость карбидов которых невысока (500—600 °С), приводит к низкому выходу карбонизата в тех же условиях и не обеспечивает требуемых прочностных характеристик клеевых соединений при температурах выше 500—600 °С. Клеи с такими наполнителями используют для соединения углеграфитовых материалов при изго-

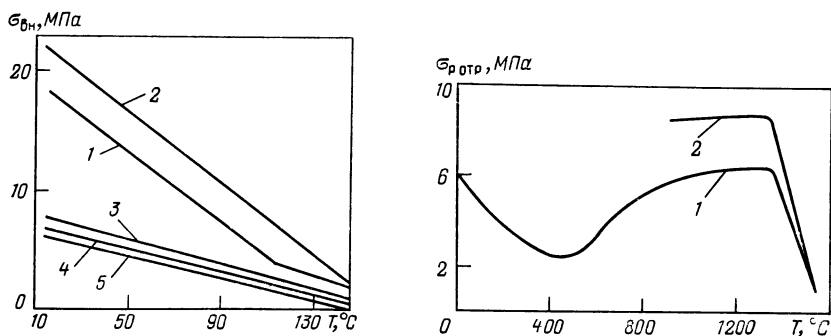


Рис. 2.2. Зависимость внутренних напряжений от температуры для клея ВК-20 с различными наполнителями:

1 — без наполнителя; 2 — корунд; 3 — нитрид бора; 4 — асбест переработанный; 5 — алюминиевый порошок.

Рис. 2.3. Зависимость прочности клеевых соединений при равномерном отрыве от температуры испытания для клеев, наполненных кремниевым (1) и ниобиевым (2) порошками.

товлении электродов, токоподводов и т. д. При этом для склеивания изделий, работающих в восстановительных или нейтральных средах, используют композиции с добавками ниобиевого порошка, в окислительных средах — порошка кремния. При низких температурах (до 200 °С) за прочность клеевого соединения «отвечает» полимер, используемый в качестве основы клея. При последующей термообработке клеевых соединений образуются жаропрочные карбиды, которые обеспечивают работоспособность соединений при температурах до 1400—1600 °С. Рассматривая процессы, протекающие в клеевом слое, необходимо отметить, что при 200 °С начинается деструкция полимерного связующего, которая заканчивается при 500 °С. Этот процесс сопровождается снижением прочности клеевых соединений. При дальнейшем нагреве до 600 °С происходит взаимодействие углерода коксового остатка с металлическим наполнителем с образованием карбидов, которое заканчивается при 1200 °С. Прочность клеевых соединений, выполненных ниобийсодержащими клеями, при температурах 1200—1400 °С несколько выше, чем при использовании кремния [150].

Можно предположить, что при введении в фенолоформальдегидные клеи некоторых металлов или их соединений образуются ионно-координационные связи между наполнителем и полимером, которые влияют на формирование надмолекулярной структуры и термостабильность клеев.

Заметно уменьшают образование карбонизата таких клеев, а следовательно, прочность клеевых соединений, добавки оксидов переходных металлов (Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3). Предполагается, что оксиды катализируют взаимодействие между связующим и наполнителем при деструкции, протекающее с поглощением тепла.

Ингибирующее влияние некоторых соединений Са и Mg на термическую деструкцию фенолоформальдегидных смол объясняется образованием хелатных соединений. Термостабильность полимеров в присутствии бората, карбоната, хромата и фторсилката цинка повышается.

При введении в фенолоформальдегидные клеи больших количеств аморфных В и Si повышается их термостойкость, что связано с образованием в процессе деструкции значительных количеств карбидов кремния и бора. Образование карбида кремния начинается в основном при 1300 °С и завершается за 24 ч, а при 1400 °С для этого достаточно 4 ч. Появление карбида бора наблюдается при 1200 °С. Материал, содержащий карбид кремния, может длительное время (более 50 сут) эксплуатироваться при 700—1000 °С [151].

Для клеев на основе полифосфазенов лучшими наполнителями являются оксиды металлов (ZnO , MgO , CaO , BaO , CdO), которые активно влияют на процесс отверждения полимеров. При исследовании отвержденных систем методами динамического и изотермического термогравиметрического анализов установлено,

что термостойкость клеев на основе полифосфазенов зависит от природы оксида. Незначительны потери массы при 450—550 °С для композиций, в состав которых входят ZnO и CdO , хуже ведут себя композиции с MgO и CaO . Наиболее высокая прочность клеевых соединений достигается при введении в клей 15% (масс.) ZnO [152, с. 19]. Эффективно также использование асбеста, введение которого повышает прочность соединений при комнатной температуре и после воздействия температуры 300 °С в течение 1 ч [16, с. 15].

В качестве наполнителей элементоорганических клеев можно применять асбест, порошки металлов, оксиды, стеклянное волокно и др., которые существенно улучшают прочностные и эластические свойства клеев [153]. Особенно эффективным наполнителем кремнийорганических клеев является асбест. Он взаимодействует с полимером с образованием структур, обеспечивающих значительное повышение термостойкости и прочности клеевых соединений.

При использовании в качестве наполнителей различных оксидов необходимо помнить, что некоторые из них, повышая исходную прочность клеевых соединений, являются катализаторами разложения элементоорганических соединений. Так, Al_2O_3 и аэросил при температурах выше 300 °С заметно ускоряют разложение полидиметилсилоксана. В присутствии CaO , BeO и особенно MgO полидиметилсилоксан разлагается с образованием низкомолекулярных циклических продуктов; этот процесс особенно интенсивно протекает в интервале температур 150—350 °С.

Особенно сильно влияют наполнители на термостойкость органосиликатных клеев. В состав этих клеев входят наполнители (силикаты) и различные оксиды, которые при отверждении взаимодействуют с основным компонентом клея — элементоорганическим связующим. В качестве наполнителей применяют хризотилковый асбест, слюду, мусковит, тальк, а также оксиды переходных металлов (хрома, титана, кобальта, ванадия и др.) [155, с. 23].

Между компонентами системы происходит химическое взаимодействие как при отверждении клеев (250—270 °С), так и в процессе деструкции полиорганосилоксана (400—600 °С). При отверждении гидроксильные группы полиорганосилоксанов взаимодействуют с силанольными группами, находящимися на поверхности силикатов. При термодеструкции, вероятно, в местах отщепления углеводородных радикалов образуются активные центры, взаимодействующие и с силикатами, и с оксидами, что приводит к повышению термостойкости клеев. Оксиды, входящие в состав клеев, служат иногда катализаторами отверждения кремнийорганических полимеров.

Силикаты перед приготовлением клея прокаливают при 200 (мусковит, тальк) или 350 °С (хризотилковый асбест), что способствует их поверхностной активации, и вводят в клеи в виде

мелкодисперсных порошков с размером частиц от 10 до 50 мкм. Уменьшение размера частиц до 1 мкм способствует улучшению свойств клеевых композиций.

Введение в состав органосиликатных клеев тонкоизмельченных стекол повышает примерно на 200 °С их термостойкость, а также прочность клеевых соединений [156].

Наполнители являются важными компонентами фосфатных клеев и активно взаимодействуют как с фосфорной кислотой, так и с фосфатными связующими [46, с. 152; 122, с. 92]. В качестве наполнителей применяют металлы, оксиды металлов, фосфаты и гидроксиды Ti, Al, Fe. Многие фосфатные клеи содержат одновременно несколько наполнителей, таких как нитриды, силициды, карбиды и др. Активность, продолжительность отверждения и прочностные характеристики фосфатных клеев и клеевых соединений можно регулировать, изменяя состав наполнителей. Так, активность фосфатных цементов повышается в ряду наполнителей: фосфат — оксид — гидроксид.

Эффективными наполнителями фосфатных клеев являются также стекла, представляющие собой смеси двух или более оксидов, например $PbO-B_2O_3$, $ZnO-B_2O_3$, $CdO-B_2O_3$, $MeO-Al_2O_3-B_2O_3$, $MeO-Al_2O_3-SiO_2$. Использование стекол позволяет увеличить продолжительность схватывания клея и повысить прочность клеевых соединений в 2—3 раза (по сравнению с клеями, наполненными индивидуальными оксидами).

Эффективно использование в фосфатных клеях некоторых огнеупорных оксидов в сочетании с порошками металлов, например диоксида циркония и порошков титана, хрома, никеля и железа. Кроме повышения прочности использование порошков металлов позволяет регулировать коэффициент линейного термического расширения в широких пределах и снизить температуру отверждения до 20 °С [122, с. 92].

Влияние наполнителей на электропроводность клеев

Электропроводность клеев обеспечивается за счет введения в их состав специальных наполнителей и зависит от типа и количества применяемого наполнителя. Для получения электропроводящих клеев используют порошкообразные, а также тканые (из металлической проволоки) наполнители [161]. Наиболее часто применяют порошкообразные наполнители: графит, технический углерод, карбонильный никель и мелкодисперсные порошки металлов. Наиболее высокую электропроводность обеспечивают мелкодисперсные серебряные порошки, которые вводят в количествах, в 2—3 раза превышающих массу полимера. Удельное объемное сопротивление таких систем достигает 10^{-5} — 10^{-6} Ом·м [162]. В качестве наполнителя можно использовать готовые (МРТУ 6-09-152—73) или свежеприготовленные порошки серебра, полученные из азотнокислого серебра контактным восстановлением на медном стержне или восстановлением

серебра муравьинокислым натрием [163, с. 70]. 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 °С в течение 5 ч [148]. При наполнении клеев мелкодисперсным серебром с плоскими частицами электропроводность меньше, чем при наполнении сферическими частицами [164].

При изготовлении некоторых токопроводящих клеев используют полированные порошки серебра.

Высокая электропроводность клеев сохраняется при замене части серебряного порошка порошком Ni и (или) Mo. При введении смеси порошков целесообразно использовать металлы с удельной массой, близкой к массе Ag, например Bi, Cd, Co, Cu, Pb, Pd, Ph, Ru, Th и др. Добавление в качестве наполнителя порошка, в состав которого входит 36 масс.ч. Ag и 24 масс.ч. Ni, обеспечивает электропроводность эпоксидного клея $1 \cdot 10^{-11}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ Ом·м [165].

Повышение электропроводности наблюдается при введении в состав эпоксидных клеев, содержащих мелкодисперсное серебро, 2,5% (масс.) монобутилового эфира диэтиленгликоля или моноэтилового эфира диэтиленгликоляацетата. Такие добавки позволяют снизить электрическое сопротивление клеев в 2—3 раза [166].

В качестве наполнителя токопроводящих клеев, подвергающихся в процессе работы воздействию кислот, применяют золото. Электропроводность таких клеев несколько выше электропроводности композиций, наполненных серебром. Однако сереб-

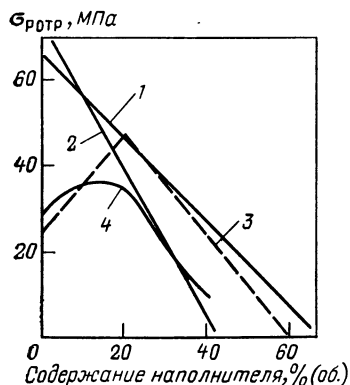


Рис. 2.4. Зависимость прочности клеевых соединений алюминиевого сплава (1, 2) и меди (3, 4), выполненных эпоксиполиэфирным клеем, от содержания палладия (2, 4) и серебра (1, 3).

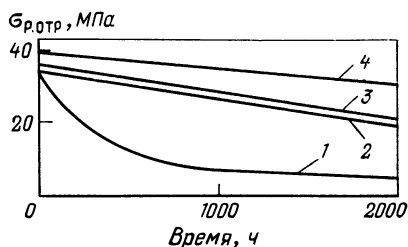


Рис. 2.5. Зависимость прочности клеевых соединений алюминиевого сплава (1, 2) и меди (3, 4), выполненных эпоксиполиэфирным клеем, наполненным серебром (1, 4) и палладием (2, 3), от продолжительности термостарения при 175 °С.

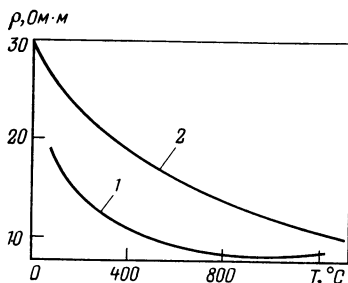


Рис. 2.6. Температурная зависимость удельного объемного электрического сопротивления цельных (1) и клеенных карбидным клеем термообработанных (2) образцов.

ро и золото настолько дорогостоящие наполнители, что использовать их можно только в исключительных случаях.

Для получения токопроводящих клеев, не уступающих по электропроводности наполненным серебром, можно применять порошки меди [46, с. 33]. 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.) от массы связующего. Эпоксидные токопроводящие клеи, наполненные медным порошком, имеют удельное объемное электрическое сопротивление $1 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [37, с. 33].

Весьма перспективными наполнителями для электропроводящих клеев являются порошки палладия [129, с. 51]. 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 угольным наполнителем, диэлектриками. На рис. 2.4 и 2.5 приведены данные о прочности клеевых соединений меди и алюминия, выполненных эпоксиполиэфирным клеем, наполненным палладием и серебром.

В тех случаях, когда клей не должен обладать высокой электропроводностью и выбор наполнителя ограничивают требования низкой стоимости, в качестве наполнителей токопроводящих клеев используют карбонильный никель и графит. Удельное объемное электрическое сопротивление таких клеев составляет $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Для повышения электропроводности клеев, в состав которых входят такие порошки, на их поверхность можно напылить тонкий слой серебра.

Для обеспечения электропроводности клеев на основе фосфатных связующих, предназначенных для эксплуатации при температурах до 1200°C , в их состав в качестве наполнителей вводят дисилицид молибдена. Удельное объемное электрическое сопротивление таких клеев находится в пределах $1,3 \cdot 10^{-3}$ — $4,2 \cdot 10^{-3}$ Ом·м, разрушающее напряжение при сжатии составляет 2 МПа [152, с. 23].

Таблица 2.6. Свойства токопроводящих клеев

Марка клея	Напол- нитель	ρ_v , Ом·м	σ р. отр. при 20 °С, МПа	Темпе- ратура отверж- дения, °С	Макси- мальная рабочая темпера- тура, °С	Жизнеспо- собность
K-8	Ag	$(2-3) \cdot 10^{-6}$	5—10	120—190	155	6 мес.
K-11	Ag	$(3-8) \cdot 10^{-6}$	3—5	70—100	125	3 мес.
K-12	Ag	$(0,4-2) \cdot 10^{-5}$	7—15	70—120	125	4 сут.
K-13	Ag	$(1-5) \cdot 10^{-6}$	3—5	20—120	125	3 мес.
K-16	Ag	$(2-5) \cdot 10^{-6}$	5—7	150—200	155	1 мес.
K-17	Ag	$(0,8-4) \cdot 10^{-6}$	15—30	170—180	175—200	3 мес.
K-18	Ag	$(1-4) \cdot 10^{-6}$	5—15	175—200	155	1 мес.
K-19	Ag	$(3-5) \cdot 10^{-5}$	7—10	20—120	125	6 ч
K-20	Ag	$(5-10) \cdot 10^{-7}$	1—2	20—80	80	3 мес.
K-21	Ag	$(2-4) \cdot 10^{-6}$	5—10	180—200	250—300	6 ч
K-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	20—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.

Электропроводящие термостойкие фенолоформальдегидные клеи получают, используя в качестве наполнителей металлы IV и V групп, способные взаимодействовать с основой клея с образованием карбидов. Такие клеи используют для склеивания деталей (электродов, токоподводов и т. д.). Электрическое сопротивление клеевых соединений несколько выше сопротивления графита (рис. 2.6).

В качестве наполнителей токопроводящих клеев, работоспособных при температурах до 316 °С, используют порошкообразные (дисперсность от 325 до 725 меш) Pd, Rh, Ru, графит, Ni, Mo, Pt, Ir, W, а также карбиды вольфрама, Pd, Ni [167].

Обработка наполнителей токопроводящих клеев поверхностно-активными веществами, например синтетическими жирными кислотами, способствует более равномерному распределению частиц наполнителя в полимере, повышению адгезии клея и проводимости системы примерно в 10 раз по сравнению с клеями, содержащими необработанный наполнитель. Необходимо помнить, что наполнители, входящие в состав токопроводящих клеев, совместимы не со всеми металлическими склеиваемыми материалами. Так, клеями, содержащими серебро, можно склеивать Ag, Pd, Cu и др., но нельзя их использовать для склеивания таких материалов, как никель и алюминиевые сплавы [40, с. 100]. Данные о свойствах некоторых токопроводящих клеев приведены в табл. 2.6.

Влияние наполнителей на теплопроводность клеев

Как известно, клеи имеют невысокую теплопроводность, гораздо более низкую, чем склеиваемые металлы. Разность в значениях теплопроводности клея и склеиваемого материала приводит к температурному скачку на границе между склеенными поверхностями и соответственно к дополнительному повышению температуры рабочей зоны конструкции при прохождении теплового потока. Теплопроводность клеев можно регулировать, вводя в их состав наполнители [168, с. 6]. Ниже приведены значения теплопроводности некоторых наполнителей $[\text{Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})] \cdot 10^{-5}$ [169, с. 20]:

Карбид титана . . .	0,029	Алюминиевый поро-	
Нитрид бора . . .	0,020	шок	0,190
Оксид алюминия . . .	0,024	Оксид бериллия . . .	0,142
Порошкообразная		Диоксид титана . . .	0,014
медь	0,940	Кремний	0,078
		Асбест	0,0008

Клеи с высокой теплопроводностью получают при введении в их состав порошкообразного бериллия, однако термостойкость при этом несколько снижается [170]. При введении в клеи порошкообразных металлических порошков наиболее высокой теплопроводности добиваются при размере частиц наполнителя ≤ 100 мкм [171].

Зависимость теплопроводности клеев от типа и количества наполнителя исследована на примере модифицированного эпоксидного клея ВК-28. Наименьшей теплопроводностью обладают композиции, наполненные переработанным асбестом и диоксидом титана, наибольшей — образцы с алюминиевой пудрой и нитридом бора. С увеличением содержания наполнителя до 27 масс. ч. на 100 масс. ч. композиции коэффициент теплопроводности λ возрастает практически линейно (рис. 1.27). При большем наполнении начинает сказываться объемный эффект, вызывающий увеличение вязкости системы и замедление роста λ . Теплопроводность клеев зависит от температуры: при использовании переработанного асбеста теплопроводность клея при повышении температуры возрастает, в то же время для композиций с такими наполнителями, как диоксид титана, нитрид бора и алюминиевый порошок, эта величина уменьшается (рис. 2.8) [172].

Аналогичные закономерности были получены также для модифицированного полиуретанового клея ВК-20 [148].

При выборе теплопроводящего наполнителя следует учитывать, что при одинаковой теплопроводности в клеевых соединениях, выполненных клеями, наполненными алюминиевым порошком, внутренние напряжения меньше, чем при наполнении нитридом бора.

Все рассмотренные выше наполнители являются минеральными. Однако кроме минеральных в клеях можно использовать

и органические наполнители. К органическим наполнителям относятся мелкодисперсные полимеры, а также полимерные армирующие материалы на основе синтетических волокон. Так, в состав эластичных клеев для повышения прочности клеевых соединений при отдире в качестве наполнителей вводят порошки полиэтилена, полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом. Размер частиц этих материалов должен быть не более 200 мкм (предпочтительнее не более 50 мкм). К этим полимерам клеи не имеют адгезии, в связи с чем прочность клеевого соединения снижается за счет пониженной когезионной прочности, что способствует уменьшению напряжений в краевых зонах и склонности к растрескиванию [157].

В качестве наполнителей клеев можно использовать также полые микросферы, например фенольные или стеклянные, которые вводят в композиции в количестве 25—35 масс. ч. Перед введением в композиции микросферы сушат при 80—100 °С в течение 2—3 ч (слоем, толщиной до 20 мм), затем (до употребления) их хранят в герметично закрывающейся таре. Наиболее часто их используют в эпоксидных клеях. Применение микросфер позволяет снизить плотность клеев до 600—700 кг/м³ [158, с. 31].

Применение армирующих органических наполнителей способствует повышению прочности клеевых соединений главным образом благодаря сближению коэффициентов термического расширения волокна и связующего и образованию прочной связи между ними. Применение полимерных армирующих наполнителей приводит также к повышению ударной прочности и снижению плотности клеев [159, с. 196].

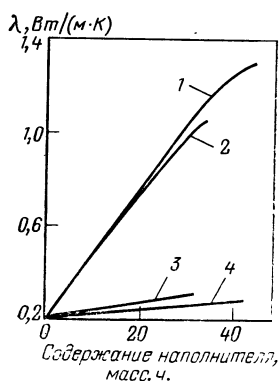


Рис. 2.7. Зависимость коэффициента теплопроводности клея ВК-28 при 20 °С от содержания нитрида бора (1), алюминиевой пудры (2), асбеста переработанного (3) и диоксида титана (4).

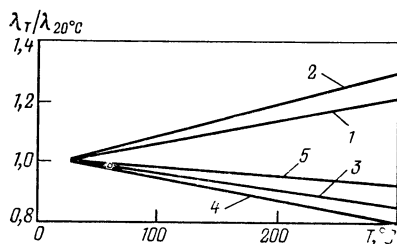


Рис. 2.8. Зависимость относительного коэффициента теплопроводности клея ВК-28, содержащего 32,5 масс. ч. различных наполнителей, от температуры:

1 — без наполнителя; 2 — асбест переработанный; 3 — диоксид титана; 4 — нитрид бора; 5 — алюминиевая пудра.

Для снижения стоимости алкилрезорциновых клеев, а также для повышения их стойкости к старению и уменьшения хрупкости их наполняют измельченным гидролизным лигнином с удельной поверхностью 2600—3500 см²/г. Его вводят в количестве 5—7 масс. ч. [64, с. 64].

АНТИПИРЕНЫ

Антипирены (огнегасящие добавки) вводят в клеи для придания им огнестойкости. В качестве антипиренов используют хлор- и бромсодержащие органические вещества, соединения сурьмы, элементоорганические и неорганические соединения, борат цинка, модифицированный борат бария, карбонат гуанидина, Na-соль вольфрамовой кислоты и др.

Хлорсодержащие антипирены могут быть алифатическими, ароматическими и циклоалифатическими. Лучше всего использовать их в сочетании с триоксидом сурьмы. Их влияние в основном сводится к ингибированию деструкции твердого полимера в зоне, соседней с зоной горения. В случае использования хлорсодержащих соединений в сочетании с Sb₂O₃ огнестойкость определяется главным образом влиянием галогенводорода и продуктов его взаимодействия с Sb₂O₃ на реакции, происходящие непосредственно в пламени [175].

Продукты деструкции хлорсодержащих соединений могут вызывать коррозию металлов. Для предотвращения коррозии их используют в сочетании с оловоорганическими производными меркаптокарбоновых кислот.

Триоксид сурьмы применяют в качестве антипирена не только в сочетании с хлорсодержащими продуктами, но и без них. Огнестойкие композиции получают при введении в их состав 2—8% (масс.) Sb₂O₃ [176]. Размер ее частиц может варьироваться от 15 мкм до 2 мкм. Представляет интерес смесь Sb₂O₃ с инертным кремнием, который повышает эффективность Sb₂O₃. В качестве антипиренов могут использоваться также сульфиды сурьмы.

Весьма эффективными добавками, повышающими огнестойкость клеев, являются наполнители, такие как каолин, тальк, CaCO₃, Al(OH)₃, Al₂O₃ и др., на поверхность которых нанесена Sb₂O₃. Общее содержание в наполнителе Sb₂O₃ составляет 30—60% (масс.). Время горения полимеров, в состав которых введены такие добавки, меньше времени горения образцов, содержащих каждую из добавок в отдельности, а также смесь Sb₂O₃ с минеральным наполнителем [177].

Бромсодержащие вещества являются более эффективными антипиренами, чем хлорсодержащие [178]. Применяют алифатические, циклоалифатические и ароматические бромсодержащие антипирены. Бромсодержащие соединения часто используют в сочетании с хлорсодержащими, при этом достигается некоторое усиление огнезащитного действия, вероятно, за счет ступенчатого отщепления атомов галогенов.

Эффективными антипиренами являются бромфос-3 $\text{CH}_2\text{BrCBr}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ [179], который вводят в количестве 10 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера, а также пентабромфторбензол, который применяют самостоятельно или в сочетании с другими соединениями и вводят в клеи в количестве от 1 до 6% (масс.) [180].

Из элементоорганических соединений в качестве антипиренов применяют фосфорорганические соединения чаще всего в сочетании с хлор- и бромсодержащими соединениями или Sb_2O_3 . Атомы галогена можно вводить и непосредственно в молекулу фосфорорганических соединений. Примером может служить 0,0-ди(2,3-дибромпропил)метилфосфонат общей формулы $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br})_2$, который вводят в количестве 0,5—15% [218]. Фосфорсодержащие продукты, которые часто используют в качестве пластификаторов, например трикрезилфосфат, одновременно являются и антипиренами [182]. Необходимо отметить, что с уменьшением длины углеродной цепи при атоме фосфора улучшаются огнезащитные свойства антипирена [179].

В качестве антипиренов для клеев на основе поливинилацетата рекомендованы разработанные фирмой «Monsanto» *n*-трет-бутилфенилдифенилфосфат (фирменная марка Santicizer-154) и алкилдиарилфосфаты, в частности изодецилфенилфосфат (фирменная марка Santicizer-148). Первый антипирен способствует отщеплению хлора от поливинилхлорида или другого галогенсодержащего полимера, входящего в состав поливинилацетатного клея. Кислородный индекс поливинилацетатного клея, содержащего этот антипирен и поливинилхлорид, равен 28,9 [183]. Антипирен Santicizer-148 является промотором образования кокса, т. е. снижает горючесть материала и количество образующегося при горении дыма. Он значительно эффективнее диалкилфталата, который часто используют в качестве антипирена в поливинилацетатных клеях.

Как указывалось выше, весьма эффективным является использование в клеях одновременно нескольких антипиренов; при этом, как правило, наблюдается синергический эффект. Синергическое действие Sb_2O_3 и фосфорсодержащих соединений может быть проиллюстрировано на примере клея Эпоксид ПМ, получаемого с использова-

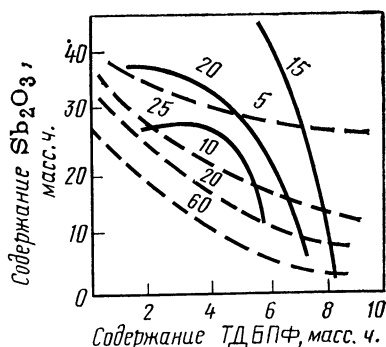


Рис. 2.9. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава Д-16Т (сплошные кривые; МПа) и времени самостоятельного горения (пунктир; с) от содержания Sb_2O_3 и трис(2,3-дибромпропил)фосфата (ТДБПФ) в клее Эпоксид ПМ.

Таблица 2.7. Свойства клеевых соединений, выполненных композициями на основе олигомера ЭД-8, содержащими антипирены

Антипирен	Содержание антипирена, масс. ч.	Время загорания, с	Время самостоятельного горения, с	Потеря массы, %	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
—	—	3	60	89	25,5
ДБФ	5	9	60	68	14,5
ДБФ	10	10	60	40	8,6
ДБФ	20	11	15	10	5,8
ДБФ	30	12	4	3	3,7
ДБФ	20	21	78	23	25,2
ДБФ	40	24	1	1	18,1
ДБФ+ Sb ₂ O ₃	3	38	8	3	22,8
ДБФ+ Sb ₂ O ₃	4	42	6	2	25,8
ДБФ+ Sb ₂ O ₃	25				

нием эпоксидного олигомера ЭД-8 (100 масс. ч.), дициандиамида (3—5 масс. ч.), диацетилацетоната цинка в качестве ускорителя (1—3 масс. ч.) и трис(2,3-дибромпропил)фосфата в качестве антипирена [141, с. 44]. На рис. 2.9 и в табл. 2.7 приведены данные о свойствах клеевых соединений алюминиевого сплава Д-16Т (зашкуренного) в зависимости от содержания в клее различных антипиренов. Клей отверждали при 125 °С в течение 4 ч. Оптимальное содержание Sb₂O₃ составляет 20—25 масс. ч., а фосфорсодержащего антипирена ДБФ—4—5 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера ЭД-8.

К неорганическим антипиренам можно отнести гидроксид алюминия, а также борат цинка марки 2335 [184]. Борат цинка имеет ряд преимуществ перед другими антипиренами: он нетоксичен, не обезвоживается при температурах до 250 °С, может быть использован для замены в композициях значительной части Sb₂O₃.

Некоторые наполнители клеев, главным образом гидроксиды алюминия и магния, также являются антипиренами. При их использовании значительно уменьшается дымовыделение при горении полимерных продуктов [173, 174]. Эффективность Mg(OH)₂ как замедлителя горения, а также механические свойства материалов, в состав которых этот продукт вводят, зависят от размера кристаллитов [175].

Весьма эффективными наполнителями, замедляющими процесс горения, являются также мелкодисперсный кремний, СаСО₃, порошкообразный асбест.

Известны вещества (хотя их очень немного), введение которых в полимеры способствует подавлению образования дыма при горении. В США для этой цели применяют ферроцен, в Англии— тригидрат оксида алюминия (в частности, в полиэфирных композициях), во Франции— оксалаты или октоаты железа, применение которых в композициях на основе ненасыщенных полиэфиров снижает выделение дыма на 40% [185].

Эффективными добавками, способствующими обугливанию, являются соединения двух- и трехвалентного железа, в присутствии которых образуются вещества, снижающие дымовыделение.

Другим путем снижения дымовыделения при горении является создание инертного барьера, препятствующего распространению пламени. Для этой цели в полимер вводят гидратированные минеральные наполнители (например, гидроксид алюминия), которые при повышенных температурах претерпевают эндотермические реакции дегидратации [185].

ТИКСОТРОПНЫЕ ДОБАВКИ

Тиксотропные добавки используют в тех случаях, когда клеям необходимо придать тиксотропные свойства, т. е. способность удерживаться на поверхности (в том числе на вертикальной), не стекая с нее. В качестве тиксотропных добавок используют аэросил 200 и 300, оксид алюминия марки С, кремниевые кислоты К-320 и К-320DS, а также силикат алюминия Silteg AS7, содержащий 7,5% оксида алюминия, и силикат кальция Calsil [186].

Наиболее часто используют аэросил (коллоидная SiO_2), который вводят в клеи в количестве до 5% (масс.). Добавление 3% аэросила 200 в эпоксидные клеи способствует, кроме того, совмещению смолы и отвердителя и полному отверждению клея. В дисперсионных клеях он позволяет регулировать их вязкость. Введение аэросила в контактные клеи на основе полихлоропрена [2—7% (масс.)] приводит к увеличению адгезии и термостабильности клея [186].

В качестве тиксотропных добавок рекомендуются также бентонит, тонко измельченные порошки оксида алюминия (в количестве 6—10 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера) [46, с. 57] и измельченный асбест. В состав анаэробных клеев в качестве тиксотропных добавок вводят мелкодисперсные неорганические наполнители (TiO_2 и SiO_2) [187].

Необходимо помнить, что при введении в состав клеев тиксотропных добавок изменяются их свойства. Так, наличие аэросила снижает эластические характеристики клеев, делает клей более густыми, что в свою очередь усложняет нанесение их на склеиваемые поверхности. Тиксотропные свойства ухудшаются при повышении температуры.

В США выпускаются специальные жидкие тиксотропные добавки под общим торговым названием Irgogel, которые представляют собой комплексные соединения цинка или кальция [188]. Эти добавки легко вводить в композиции, они не повышают вязкость клеев, тиксотропные свойства сохраняются при повышенных температурах, клеи стабильны при хранении. Количество вводимых добавок определяют экспериментально.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ

С целью улучшения свойств полимеров, используемых для создания клеев, в них часто вводят пластификаторы — вещества, изменяющие вязкость, увеличивающие гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур и т. д. Это приводит к повышению температур стеклования и текучести, а также к изменению механической и адгезионной прочности, хрупкости, эластичности, морозостойкости и других свойств [189, 190].

В качестве пластификаторов используют высококипящие малолетучие жидкости или твердые вещества с невысокой температурой плавления. Существует предел совместимости пластификатора и олигомера, выше которого избыточное количество пластификатора может выделяться из клея при его отверждении или при хранении и эксплуатации. Обычно пластификатор вводят в количестве до 30% от массы олигомера.

Чаще всего в качестве пластификаторов применяют эфиры фталевой, себациновой, фосфорной и других кислот, хлорированный дифенил, а также продукты природного происхождения (нефтяные битумы, каменноугольные смолы). Для пластификации линейных полимеров, например полиизобутилена, эффективно добавление низкомолекулярных полимеров к высокомолекулярным.

Наиболее эффективное действие пластификаторы оказывают на полимеры с жесткими цепями, температура стеклования в этом случае сильно снижается (табл. 2.8).

Не следует забывать, что при введении пластификатора ухудшается термостойкость полимеров, снижается их механическая прочность, возрастает относительное удлинение при разрыве. Вместе с тем пластификаторы эффективно снижают внутренние напряжения. Так, введение всего 0,04% пластификатора (трикрезилфосфата) в клеевую композицию на основе поливинилформальдегида уменьшает внутренние напряжения с 13,6 до 4,3 МПа.

На примере эпоксидных олигомеров можно проследить уменьшение адгезионной прочности полимера при введении дибутилфталата:

Количество дибутилфталата, %	10	15	20
Разрушающее напряжение (20 °C), МПа	13,2	10,4	9,4

Для пластификации эпоксидных олигомеров предложены капролактамы, производные лактонов и лактамов, гликолевые эфиры жирных и нафтеновых кислот [191].

При введении небольших количеств (до 1%) некоторых пластифицирующих добавок в ряде случаев имеет место эффект антипластификации, приводящий к повышению жесткости композиций. К таким добавкам относится, в частности, хлорированный дифенил и др.

*Таблица 2.8. Температуры стеклования некоторых
пластифицированных линейных полимеров*

Полиметилмет- акрилат+дибу- тилфталат		Поливинилхло- рид+диоктил- фталат		Полиметилмет- акрилат+дибу- тилфталат		Поливинилхло- рид+диоктил- фталат	
концент- рация пластифи- катора, % (масс.)	T_g , °C	концент- рация пластифи- катора, % (масс.)	T_g , °C	концент- рация пластифи- катора, % (масс.)	T_g , °C	концентрация пластифика- тора, % (масс.)	T_g , °C
0	110	0	81	15	76	23,0	22
5	97	9,1	55	20	64	33,4	—8
10	82	16,6	35	30	51	50	—45

Пластификаторами являются также и эластомеры, которые не снижают адгезионных, механических и эксплуатационных характеристик полимерных систем.

ЗАГУСТИТЕЛИ

Для склеивания пористых поверхностей требуются вязкие клеи. Однако некоторые клеи представляют собой подвижные жидкости (например, цианакрилатные, анаэробные и др.). Для регулирования вязкости таких клеев в их состав вводят загустители. В качестве загустителей цианакрилатных клеев используют полиалкилцианакрилаты, их сополимеры со стиролом, полиакрилаты и полиметакрилаты, эфиры целлюлозы, поливинилацетат, сополимеры винилацетата с винилбутиловым эфиром, поливиниловые простые эфиры, привитые сополимеры стирола с каучуками, поливинилацетали, полидиаллилфталаты, уретановый каучук и др. [144]. Однако некоторые из перечисленных загустителей (полиметилметакрилат, поливинилацетат) не позволяют получать композиции с достаточно высокой вязкостью; кроме того, в ряде случаев ухудшаются прочностные характеристики клеевых соединений.

Более значительного повышения вязкости цианакрилатных клеев можно достигнуть путем радикальной форполимеризации мономера в присутствии различных инициаторов пероксидного типа или под действием УФ-света или рентгеновских лучей. Этот метод представляет большой интерес, поскольку обеспечивает получение достаточно стабильных клеевых составов с вязкостью от 50 до 10^5 мПа·с; при этом высокие прочностные характеристики клеевых соединений сохраняются.

В качестве полимерных загустителей анаэробных клеев используют растворимые в олигомере полимеры и сополимеры акриловых и метакриловых мономеров с молекулярной массой от $2 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$. Применяют также нерастворимые полимеры, но хорошо распределяющиеся в олигомере с образованием воскообразной массы [94, с. 6]. Загустителем для латексных клеев может служить полиакрилат натрия [192].

СТАБИЛИЗАТОРЫ

Стабилизаторы добавляют в клей для повышения его стойкости к воздействию тепла, света и радиации, для предотвращения изменения свойств клеевых соединений в процессе эксплуатации. Их количество, как правило, не превышает 5 масс. ч.

Наиболее часто используют стабилизаторы для повышения стойкости клеев при высоких температурах (термостабилизаторы). Как правило, термическая деструкция полимеров протекает с меньшей скоростью, чем окислительная, поэтому важно ввести в полимер стабилизатор, предотвращающий окислительную деструкцию. Это соединение должно обладать при повышенной температуре высокой активностью и взаимодействовать с кислородом с образованием инертного продукта. Ввести такой активный стабилизатор в полимер практически невозможно, поэтому вводят относительно инертные соединения, которые при повышенной температуре распадаются непосредственно в полимере с образованием активных продуктов [46, с. 7]. Для этой цели применяют хелаты и нафтенаты металлов (в составе эпоксидных, эпоксиполиамидных и эпоксикремнийорганических клеев). В качестве термостабилизаторов эпоксиноволачных и эпоксифенольных клеев используют ацетилацетонаты металлов (например, никеля и кобальта). Введение этих соединений одновременно приводит к снижению температуры и продолжительности отверждения клеев [60].

В фенолокремнийорганические, полиимидные, полибензимидазольные и другие клеи в качестве термостабилизаторов вводят соединения мышьяка. Так, оксид мышьяка (V) используется в составе клея Метлбонд 311 (фирмы «Narmco», США) [46, с. 66].

Для повышения термостойкости клеев на основе гетероциклических полимеров используют соединения мышьяка и Sb_2O_3 . Из соединений мышьяка применяют оксид мышьяка (V), сульфид мышьяка и тиоарсенат мышьяка, которые вводят в количестве 5% (масс.). Клеевые соединения на полиимидных клеях, в состав которых введен As_2O_5 или Al_2O_3 , после старения на воздухе при $315^\circ C$ в течение 1000 ч в 8 раз прочнее, чем соединения на клеях без этих добавок [179]. Однако соединения мышьяка токсичны и дороги. Поэтому предпочтительнее использовать Sb_2O_3 в количестве 5% (масс.).

Весьма перспективно применять в качестве стабилизаторов клеев полиариленихиноны, в частности полифениленхинон (ПФХ). Введение ПФХ в клеевые композиции на основе полибензимидазолов позволяет повысить прочность клеевых соединений при сдвиге при температуре испытания $250^\circ C$, а также стойкость к старению при $320^\circ C$. Однако исходная прочность клеевых соединений при комнатной температуре снижается, вероятно, в результате повышения жесткости системы. Оптимальным является введение 3—6% ПФХ от массы полимера [16, с. 28]. Повышение термостойкости полибензимидазольных клеев

наблюдается также при введении в них полиазофенилена, полученного электролизом бензидина, азотированного по обоим аминогруппам.

В качестве активных стабилизаторов окислительной деструкции могут применяться металлы (Fe, Cu, Cr и др.) в атомарном или высокодисперсном состоянии. Очень важно, чтобы поверхность металлов не была покрыта оксидной пленкой, поэтому в состав композиций вводят органические соли этих металлов (например, формиаты), которые при повышенных температурах разлагаются с образованием активных атомов металлов или оксидов [193, с. 174]. Эти соединения являются весьма эффективными стабилизаторами для клеев на основе элементоорганических соединений.

В качестве стабилизаторов кремнийорганических клеев нашли применение этилендиаминбисацетилацетонат и фталоцианин меди [45, с. 48].

Прекрасными стабилизаторами клеев являются полисопряженные системы (ПСС). Они не только предотвращают деструкцию, но и положительно влияют на адгезионные свойства. Так, введение всего 0,08% (масс.) ПСС в полиэфирный лак повышает сопротивление отслаиванию пленки из этого лака от алюминиевой фольги примерно в 1,5 раза [6, с. 7].

Для повышения термостойкости и стойкости к термоокислительной деструкции клеев эффективно введение в их состав карборансодержащих соединений. При введении карборановых фрагментов в фенолоформальдегидные олигомеры в процессе их отверждения образуются сшитые полимеры [194]. Потери массы при термическом старении при 350 °С в течение 1000 ч у отвержденного карборансодержащего олигомера практически отсутствуют, тогда как обычные фенолоформальдегидные смолы в этих условиях разрушаются полностью [46, с. 54]. Однако прочность клеевых соединений, выполненных карборансодержащими фенолоформальдегидными клеями, снижается (при комнатной температуре), причем это снижение прямо пропорционально содержанию бора и может быть объяснено повышением хрупкости систем и стерическими затруднениями.

Для повышения термостойкости клеев на основе аминокформальдегидных смол применяют гуанамины.

Для стабилизации α -цианакрилатных клеев в их состав вводят 0,0005—5 (обычно 0,001—0,5) масс. ч. эфира фосфорной кислоты $(\text{RO})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{3-n}$ (где R — алкил, арил, метакрил, акрил, аллил и др.; $n=1-2$). Введение этих соединений предотвращает снижение адгезии в процессе хранения клеевых соединений [95].

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) вводят в состав клеев для придания им нужной текучести, смачивающей способности, а также регулирования размера пор при вспенивании.

ПАВ влияют на поверхностное натяжение, а также на внутренние напряжения. В некоторых случаях ПАВ способствуют увеличению адгезионной прочности клеевых соединений, причем это наблюдается лишь в строго определенном узком интервале концентраций, так как при использовании больших количеств ПАВ адгезионная прочность уменьшается вследствие образования слабых граничных слоев [37, с. 40].

Для предотвращения образования подобного рода мицелл следует использовать поверхностно-активные вещества, содержащие функциональные группы, способные вступать в химическое взаимодействие с компонентами клея [196]. Такие ПАВ называют реакционноспособными (РПАВ) в отличие от химически индифферентных. При взаимодействии РПАВ с олигомерной основой клея образуются разветвленные макромолекулы. По мере накопления в системе таких макромолекул мицеллы разрушаются.

РПАВ обладают различной активностью по отношению к границе раздела клей — воздух и клей — подложка. Так, РПАВ с большой молекулярной массой и разветвленной структурой адсорбируются в основном на границе раздела клей — воздух, а линейные низкомолекулярные с высокой поляризуемостью склонны к адсорбции на межфазной границе клей — металл.

В качестве РПАВ можно использовать продукты ОП-10, который адсорбируется в эпоксидной смоле только на границе с воздухом, и АТЖ, адсорбирующийся в полиэфирной смоле только на границе с металлом. К РПАВ относятся также продукты АТЖ-М, АТЖ-С, фторированный спирт и некоторые другие [89, с. 118]. В процессе приготовления клея РПАВ вводят в полимер, тщательно перемешивают и только после этого добавляют остальные компоненты. В состав клея одновременно можно вводить несколько РПАВ.

Можно привести много примеров влияния РПАВ на свойства клеев. Так, введение продукта АТЖ в клей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 приводит к снижению межфазного натяжения (например, для системы клей — ртуть с 360 до 290 МН/м) и повышению адгезионной прочности клеевых соединений стали на 70%. Для полиуретанового клея Спрут-4, в состав которого входят два РПАВ — АТЖ и фторированный спирт, характерно повышение прочности клеевых соединений даже после 6 лет эксплуатации в воде. В состав клея Спрут-9М на основе ненасыщенной полиэфирной смолы входят три РПАВ, одно из которых способствует проникновению клея через слой продуктов коррозии на поверхности металла и ее гидрофобизации. Этот клей можно использовать для склеивания покрытых ржавчиной металлов. Данные о влиянии содержания РПАВ на свойства клеевых соединений, выполненных клеем Спрут-9М, приведены в табл. 2.9.

В качестве поверхностно-активных веществ, используемых в эпоксидных клеях и обеспечивающих способность склеивать

*Таблица 2.9. Влияние РПАВ на прочность соединений
прокорродированной стали 3, выполненных клеем Спрут-9М*

Содержание РПАВ, масс. ч.	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С после выдержки в солевом тумане, МПа				Содержание РПАВ, масс. ч.	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С после выдержки в солевом тумане, МПа			
	0 сут	3 сут	10 сут	30 сут		0 сут	3 сут	10 сут	30 сут
—	9,3	9,1	8,5	5,8	5,0	14,4	14,6	14,8	15,1
0,5	10,1	10,2	10,8	10,0	10,0	12,0	12,1	12,5	13,1
2,0	11,0	11,2	12,4	12,0					

в воде, используют алкиламины, которые вводят в количестве 0,5—5 масс. ч. [197].

Поверхностно-активные вещества можно применять в качестве компонентов вспенивающихся клеев. В этом случае они формируют на поверхности растущих ячеек оболочку с высокой механической прочностью; прочность клеевых соединений при этом возрастает [198].

ВСПЕНИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

При склеивании некоторых конструкций весьма трудно подогнать склеиваемые поверхности так, чтобы зазор между ними составлял 0,1—0,2 мм. Однако клей в таких конструкциях должен равномерно заполнять зазор между склеиваемыми поверхностями. В этих случаях для склеивания могут быть использованы вспенивающиеся клеи, которые в процессе отверждения вспениваются, и толщина слоя клея увеличивается в 1,5—2 раза. Вспенивающиеся клеи получают, вводя в состав обычных клеев вспенивающиеся агенты [141, с. 47]. При выборе вспенивающих агентов особое внимание следует обращать на соответствие температурного интервала их разложения температуре отверждения клея. Для регулирования объема и формы ячеек пенообразователи используют в сочетании с поверхностно-активными веществами. Лучшими из них являются полисилоксаны [199].

Скорость выделения газа при вспенивании имеет очень большое значение. Слишком быстрое образование газа в низковязком полимере приводит к разрушению ячеек и улетучиванию газа или получению материала с крупноячеистой структурой [6, с. 53].

Все вспенивающие агенты, используемые в клеях, можно разбить на две группы:

«химические» газообразователи — твердые или жидкие соединения, выделяющие необходимый для вспенивания газ в результате химических реакций (при взаимодействии с другими компонентами или в результате термического разложения) [200, с. 148];

«физические» газообразователи — низкокипящие жидкости или газы, вспенивание которыми происходит за счет испарения под действием тепла.

В качестве химических газообразователей используют диазоаминобензол и диамид азокарбоновой кислоты (марки ЧХЗ-21), которые вводят в клеи в количестве 1—1,5% (масс.). Первый продукт разлагается в интервале температур 120—150 °С, второй — при 140—170 °С. Вообще азосоединения наиболее предпочтительны, поскольку образующиеся при их разложении продукты (азот и др.) не являются коррозионноактивными. В качестве физических вспенивающих агентов могут быть использованы низкокипящие жидкости, например фреоны [200, с. 71].

При вспенивании фенолоформальдегидных клеев можно применять карбонаты некоторых металлов, выделяющие CO₂, а также динитрозопентаметилентетрамин, диазоаминобензол и др. [200, с. 148].

Для вспенивания эпоксидных клеев, отверждающихся при повышенных температурах, в их состав вводят азосоединения и гидразиды, карбаматы, азиды, боргидриды, низкокипящие жидкости. Интересен способ вспенивания эпоксидных систем, отверждающихся при комнатной температуре, путем использования двух вспенивающих агентов: основного — *n,n'*-оксибисбензолсульфонилгидразида и вспомогательного — низкокипящих жидкостей, фреонов. Под действием тепла, выделяющегося при взаимодействии отвердителя с эпоксидным олигомером, происходит разложение основного газообразователя, испарение вспомогательного и вспенивание композиции. При этом основная функция вспомогательного агента заключается в поглощении избыточного тепла, выделяющегося при отверждении, чтобы предотвратить возможный перегрев и деструкцию клея [200, с. 216].

В качестве пенообразователей в вспенивающихся клеях-расплавах используют азодикарбонамид [201].

Вещества, повышающие липкость клеев

Липкость — это способность клея мгновенно образовывать соединение при контакте с твердой поверхностью [131, с. 364]. Это свойство необходимо для клеев, используемых, например, для приклеивания декоративно-отделочных материалов, теплоизоляционных волокнистых материалов, для склеивания мягких топливных емкостей, для создания липких лент и т. д. Липкость клеев является важной технологической характеристикой при производстве резиновых изделий, например шин.

Для повышения липкости каучуковых клеев используют пластицированный натуральный каучук. Он мгновенно смачивает поверхность, с которой приведен в контакт, благодаря высокой вязкотекучести.

Липкость латексных клеев можно повысить, добавляя в эмульсию небольшие количества растворителей с высокой тем-

пературой кипения, некоторые смолы, нелетучие масла или мягчители. Растворители рекомендуется вводить в процессе изготовления эмульсии, причем не в чистом виде, а в виде раствора каучука в растворителе. Весьма эффективно добавление в каучуковый латекс метанола [10% (об.)] перед введением растворителя эмульсии. Смолы для улучшения липкости вводят в виде стабилизированных суспензий. К смолам, улучшающим липкость, относятся канифоль и ее эфиры, политерпены, полиэфирные смолы и др. Нелетучие масла и мягчители следует вводить весьма осторожно и в небольших количествах (5—10% от массы полимера), поскольку они могут быть несовместимы с каучуком и мигрировать на поверхность раздела, снижая адгезию [51, с. 85].

Для повышения липкости полихлоропреновых клеев используют канифоль и ее производные, алкил- и терпенфенольные смолы, кумаронинденовые, хлорированный натуральный каучук. При введении алкилфенольной смолы достигается более высокая прочность при расслаивании, чем с терпенфенольной смолой. Добавление к смолам канифоли и ее производных обеспечивает более высокие прочностные характеристики клеевых соединений. Применение в качестве добавки хлорированного каучука вместо канифоли и ее производных способствует еще большему повышению прочности клеевых соединений. Хлорированный каучук применяют только в сочетании с терпенфенольными и алкилфенольными смолами, поскольку в чистом виде он уменьшает способность полихлоропрена к смачиванию и соответственно ухудшает его адгезионные свойства.

При создании липких клеев в качестве компонентов, обеспечивающих липкость, используют натуральный и регенерированный каучуки в сочетании с канифолью. В связи с тем, что липкие клеи должны долгое время сохранять липкость, а некоторые виды канифелей со временем кристаллизуются, применяют производные канифоли, например гидрированную канифоль, канифоль, модифицированную фенолами, глицериновый эфир гидрированной живичной канифоли (алкан А-120) и др. Дефицитный натуральный каучук можно частично заменять на синтетические, например на бутадиеннитрильный. Кроме того, для обеспечения липкости можно использовать полиизобутилен и перхлорвиниловую смолу [6, с. 118].

В качестве агентов липкости используют также низкомолекулярные политерпены и ненасыщенные термопластичные смолы, содержащие 30—55 звеньев пиперилена, с температурой размягчения 70—110 °С.

Для повышения липкости поливинилхлоридных клеев в их состав вводят 25% (масс.) органического или неорганического бентонита, а также силикаты.

В составе липких клеев целесообразно использовать кумаронинденовые и терпеновые смолы. При использовании терпеновой смолы, имеющей температуру размягчения 76 °С, пол-

зучесть липкого слоя под нагрузкой увеличивается при увеличении содержания смолы и повышении температуры. Поэтому при создании липких лент для склеивания магнитной пленки, работающей при воздействии нагрузок, целесообразно использовать производные канифоли [89, с. 47].

Для получения термостойких липких лент успешно используют элементоорганические каучуки, являющиеся достаточно липкими продуктами [104, с. 149]. При необходимости повышения их липкости добавляют 2-оксипропилметакрилат (в количестве 4—36 масс.ч.) и некоторые полимеры, например поливинилхлорид.

Некоторые полимеры сами являются достаточно липкими и не требуют введения дополнительных агентов липкости при создании на их основе клеев. К таким полимерам относятся полиалкилвиниловые и полиалкилакриловые эфиры. Часто в качестве основы липких клеев используют сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5). Этот сополимер не обладает собственной липкостью, однако приобретает ее при совмещении его с пластификаторами, например с касторовым маслом. Оптимальное содержание касторового масла составляет 60—70 масс. ч. на 100 масс. ч. БМК-5. При дальнейшем повышении концентрации пластификатора увеличивается адгезия к древесине, но снижаются когезия и адгезия к металлам [89, с. 40; 202]. Вместо БМК-5 можно применять сополимер бутилакрилата с акриловой кислотой. Этот сополимер в отличие от БМК-5 обладает собственной липкостью, которая зависит от содержания акриловой кислоты [оптимальное содержание акриловой кислоты 8—12% (мол.)] [203].

Липкие клеи могут быть получены из растворов каучукоподобных полиакрилатов в метакрилатах. Они состоят из двух компонентов, представляющих собой растворы, после смешения которых образуется твердый продукт [204].

На основе полиакрилатов получают неармированные, чувствительные к давлению пленочные клеи. В качестве примера можно привести клей Tackmaster 87-1050, выпускаемый фирмой «National Strach Chemical Corp.» (США). Это клей защищен с двух сторон антиадгезионными пленками. Перед применением защитную пленку снимают с одной из сторон, клей прикладывают этой стороной к склеиваемой поверхности, прикатывают, снимают защитную пленку со второй стороны и прикладывают вторую склеиваемую поверхность. Клеевые соединения, выполненные такими пленочными клеями, отличаются высокой прочностью при отслаивании и стойкостью к действию повышенных температур [205].

Как уже говорилось выше, весьма важно обеспечить липкость клеев, используемых для приклеивания декоративно-отделочных материалов. Для этих целей можно применять перхлорвиниловую смолу. Примером такого клея может служить клей ВК-11, представляющий собой полиуретановую композицию, мо-

дифицированную перхлорвиниловой смолой в количестве 10 масс.ч. [206].

Для придания липкости клеям, используемым для приклеивания стекловолокнутой теплоизоляции, используется сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой. Введение этого продукта в клеи на основе кремнийорганических соединений обеспечивает возможность склеивания при комнатной температуре; клеевые соединения можно эксплуатировать при температурах до 400 °C [11, с. 197].

ВЕЩЕСТВА, ЗАЩИЩАЮЩИЕ ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

При эксплуатации клеевых соединений их прочность может снижаться в результате воздействия плесневых грибов. С целью повышения грибостойкости клеевых соединений в состав клеев вводят специальные вещества — фунгициды (биоциды). К числу таких соединений относятся фенол, трифенилхлорметан, ртуть- и хлорорганические соединения, некоторые соли аммония, соединения меди, галоген- и серосодержащие соединения, гетероциклические производные мышьяка. Фунгициды вводят в клеи в количестве 0,025—2% (масс.). Так, введение в состав клея ГИПК-117 (на основе эпоксикремнийорганической смолы Т-111) 2% (масс.) трифенилметана приводит к существенному повышению его грибостойкости; адгезионные свойства при этом не изменяются [207, 208].

Гетероциклические соединения мышьяка являются эффективными биоцидами для поливинилацетатных клеев; их вводят в количестве 0,025—0,035% (масс.) [269]. Для повышения грибостойкости эпоксидных клеев в их состав вводят соединения брома [209].

Фирмой «Thiokol Corp.» (США) разработаны противомикробные добавки, поставляемые в виде жидких концентратов. Они известны под марками Cunilate, Cuniphen, Durotex, Cunimene и Vinyzene. Их используют для защиты водорастворимых клеев и клеев, содержащих растворители. Одновременно они способствуют сохранению вязкости клеев при хранении [210].

Поливинилацетатные клеи, содержащие в качестве стабилизатора поливиниловый спирт и пластификатор (дибутилфталат), не подвержены биоповреждению грибами и не требуют дополнительного введения биоцидов [207].

При введении в состав клеев биоцидов необходимо учитывать коррозионное воздействие некоторых из них на металлы.

РАСТВОРИТЕЛИ

На свойства клеев существенное влияние оказывает входящий в их состав растворитель. Необходимо оговориться, что растворители используют не во всех клеях. Так, если смола, отвердитель и другие компоненты являются жидкими, то растворитель не требуется, поскольку компоненты легко совмещаются.

Применение растворителей не требуется также при изготовлении клеев-расплавов, а также клеев в виде таблеток, прутков и др. Однако нанесение таких клеев (кроме клеев-расплавов) на склеиваемые поверхности требует подогрева поверхности или клея, что не всегда удобно.

При изготовлении клеев из твердых компонентов их, как правило, используют в виде растворов. В качестве растворителей применяют этил- и бутилацетаты, бензин, ацетон, спирты, метилэтилкетон, метилпирролидон и др. В ряде случаев используют смесь растворителей. Необходимо, чтобы полярность растворителя была близка к полярности растворяемого вещества [211].

При нанесении на поверхность раствора полимера растворитель немедленно начинает испаряться, оставляя в массе «дыры». Пока раствор достаточно жидкий и маловязкий, «дыры» быстро заполняются сегментами полимерных молекул и пленка сокращается в объеме на величину объема испарившегося растворителя. При увеличении концентрации раствора подвижность сегментов снижается, а иногда и исчезает. При этом в пленке появляются остаточные напряжения [211]. Правильным подбором растворителя можно уменьшить внутренние напряжения в клеях. Так, использование более высококипящего растворителя (например, смеси этилцеллозольва, ксилола и ацетона) вместо этанола снижает внутренние напряжения в клеевых соединениях на различных кремнийорганических клеях в 1,3—1,6 раза [46, с. 11].

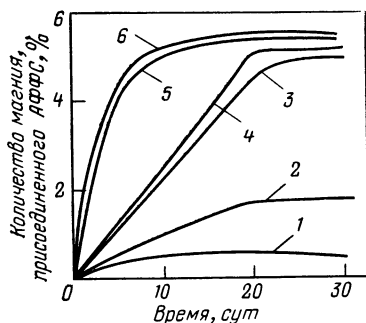
Растворитель влияет также на вязкость клеев (особенно резиновых), их однородность, склонность к гелеобразованию при пониженных температурах, токсичность и пожароопасность [80, с. 32]. Ни один растворитель не может удовлетворять всем предъявляемым к нему требованиям, поэтому часто используют смеси растворителей. Например, резиновые клеи, приготовленные на растворителях, представляющих собой ароматические углеводороды, не только токсичны, но и медленно отверждаются. Для получения клея с высокой скоростью отверждения к ароматическим углеводородам чаще всего добавляют бензин или гексан. Еще эффективнее смеси трех растворителей: толуола, бензина и метилэтилкетона (или этилацетата).

Как уже отмечалось, используемый в составе клея растворитель влияет на вязкость раствора полимера. Ниже показано, как меняется вязкость 25%-ных растворов неопрена в различных растворителях (в масс. ч.):

	Вязкость, мПа·с
Толуол	2700
Толуол (20) + циклогексан (80)	3000
Толуол (20) + этилацетат (80)	1500
Толуол (20) + МЭК (80)	1500
Ацетон (40) + бензин (60)	1200
Этилацетат (70) + бензин (30)	1200

Рис. 2.10. Влияние типа растворителя на взаимодействие АФФС с MgO :

1 — обезвоженный толуол; 2 — ацетон; 3 — этилацетат; 4 — этилацетат : бензин (2 : 1 по массе); 5 — этилацетат : бензин (1 : 1); 6 — толуол; 7 — этилацетат : бензин : толуол (1 : 1 : 1).



Растворитель может влиять и на взаимодействие между компонентами клея. Так, при использовании ацетона в неопреновом клее взаимодействие входящих в его состав алкилфенолоформальдегидной (АФФС) смолы и MgO (рис. 2.10) не приводит к образованию хелатных соединений; реакция быстрее и полнее протекает в менее полярных растворителях. Содержание влаги в растворителе также оказывает влияние на свойства клея, так как влага является катализатором процесса взаимодействия смолы с MgO . Однако чаще примеси воды в растворителях отрицательно влияют на прочностные свойства клеевых соединений.

В последнее время увеличивается производство и потребление водоземulsionных клеев. Их получают на основе хлоропрена, акрилатов и синтетических каучуков. Наиболее широко используются латексы на основе синтетических каучуков. Однако для склеивания металлов их следует применять с осторожностью, поскольку в ряде случаев возможна коррозия металла. Необходимо отметить, что для удаления воды при склеивании этими клеями требуются значительно большие энергозатраты, чем для удаления органических растворителей. Водоземulsionные клеи применяют в строительстве, а также в производстве высококачественных изделий из древесины вместо клеев на основе феноло- и резорциноформальдегидных смол [212, 213].

Останавливаясь на преимуществах и недостатках клеев с различными растворителями, следует отметить, что клеи с органическими растворителями пригодны для склеивания большого числа различных материалов, имеют значительную водостойкость, легко склеивают пористые поверхности. В то же время они пожароопасны и при работе с ними требуется соблюдение специальных мер по технике безопасности. Многие растворители являются дорогостоящими. Клеи, в которых в качестве растворителя используется вода, имеют низкую стоимость, огнестойки, нетоксичны. Оборудование, используемое для изготовления и нанесения клеев, а также тару легко мыть водой. Их недостатками являются низкие водо- и термостойкость, эластичность, коробление некоторых склеиваемых материалов (например, бумаги) и коррозия некоторых металлов при контакте с ними, ухудшение свойств клеев при замерзании воды (особенно водоземulsionных клеев, которые при этом теряют адгезионные свойства).

Необходимо помнить, что после нанесения клеев с растворителями и водоэмульсионных клеев на склеиваемые поверхности следует дать открытую выдержку до соединения поверхностей для полного удаления растворителя. Температура и продолжительность выдержки определяются типом растворителя и клеящего полимера. Как правило, сначала дают открытую выдержку при комнатной температуре, затем при повышенной. Так, после нанесения фенолокаучуковых клеев, растворителем в которых является смесь этилового спирта с бутил- или этилацетатом, дают открытую выдержку при комнатной температуре в течение 30 мин, затем при 65°C в течение 90 мин. Оставшийся в клеевом соединении растворитель способствует образованию пористого клеевого слоя, что приводит к снижению прочности соединения.

Весьма перспективным является использование в составе клеев так называемых реакционноспособных растворителей (или активных разбавителей) [20, с. 41]. Эти соединения имеют низкую вязкость, способны растворять твердые продукты и вступать в химическое взаимодействие с компонентами клеев при отверждении. Для клеев, содержащих вместо органических растворителей и воды реакционноспособные растворители, не требуется открытая выдержка. Некоторые из этих продуктов одновременно являются пластификаторами клеев. К реакционноспособным растворителям можно отнести моноэпоксидные соединения, смеси алифатических эпоксидных олигомеров с фенилглицидиловым эфиром (ЭФГ, УП-616, УП-624) и другие соединения [85]. Их применяют в качестве растворителей для эпоксидных клеев.

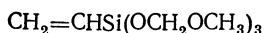
К числу элементоорганических реакционноспособных растворителей, вступающих в химическое взаимодействие с компонентами клеящих систем, относятся фенилтриглицидоксисилан и дифенилдиглицидоксисилан. Введение в эпоксидные композиции 20% фенилтриглицидоксисилана в 5 раз снижает их вязкость без изменения свойств отвержденных клеев.

В качестве активных разбавителей предложены также аллилглицидиловый эфир, 1,4-бутандиолглицидиловый эфир, фенол, фуриловый спирт, бутиролактон, трифенилфосфат и др. [35].

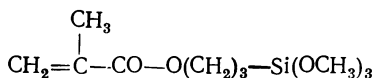
ВЕЩЕСТВА, ПОВЫШАЮЩИЕ АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Адгезионные и другие свойства клеев можно направленно изменять, вводя в их состав некоторые добавки. Так, введение в состав эпоксидных, фенолокаучуковых, полисульфоновых и других клеев кремнийорганических соединений с функциональными группами (не более 1%) приводит к повышению прочности клеевых соединений на 50—100%. Для этих целей приме-

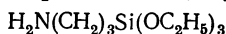
няют следующие соединения [214]:



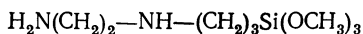
Винилтри(метоксимети-
локси)силан (А-172)



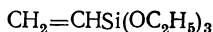
3-Метакрилоксипро-
пилтриметоксисилан
(А-174)



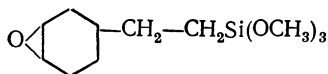
3-Аминопропилтриэток-
сисилан (А-1100)



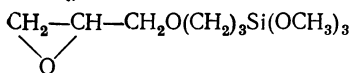
Аминоэтиламинопропил-
триметоксисилан
(А-1120)



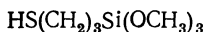
Винилтриэтоксисилан
(А-151)



2-(3,4-Эпоксциклогек-
сил)этилтриметоксисил-
ан (А-186)



Триметокси-2,3-эпокси-
пропоксипропилсилан
(А-187)



Триметокси-3-меркапто-
пропилсилан (А-189)

Весьма эффективными являются также азиды [215]. Находят применение силансульфонилазиды общей формулы $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiRSO}_2\text{N}_3$. Адгезия эпоксидных клеев повышается также при введении в их состав 2—5% полиметилсилазанов, в основной цепи которых чередуются атомы кремния и аминогруппы, а также оксимов [216].

Весьма эффективно введение в состав клеев комплексных соединений хрома и титана. Кроме повышения адгезионной прочности они ускоряют процесс отверждения клеев, улучшают их текучесть, повышают модуль упругости, удлинение и ударную вязкость клеевых соединений, придают негорючесть [217].

Весьма эффективно для улучшения адгезионных свойств клеев на основе сетчатых полимеров, например эпоксидных, введение в их состав так называемых легирующих добавок [129. с. 13]. Их вводят в состав клеев в количестве 2—4% (масс.). К таким добавкам относятся кремнийорганические каучуки, содержащие эпоксидные, метильные, фенильные и другие группы. В их присутствии примерно в 1,5 раза увеличиваются скорости реакций эпоксидной группы. Эти добавки несовместимы с эпоксидным олигомером и присутствуют в нем в виде гетерофазных включений.

Увеличения адгезионной прочности эпоксидных клеев, отверждаемых аминами, можно достигнуть введением в их состав 2,5—4,0 масс.ч. продукта взаимодействия полиоксипропиленгликоля ($M=2000-3000$) с аддуктом триметилпропана и толуилендиизоцианата в соотношении 1:2.

Для улучшения смачивающей способности эпоксидных клеев в их состав можно ввести 2% эфира лауриновой кислоты и оксадолидина-Т (оксиметилксадолидина). Увеличение содержания оксадолидина-Т более 2% приводит к уменьшению прочности соединений [218].

Глава 3

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЛЕЕВ

Приготовление клеев — это первая стадия технологического процесса склеивания, от которой в значительной степени зависит качество клея. Клей готовят на месте потребления непосредственно перед применением (клеи холодного отверждения и клеи с ограниченной жизнеспособностью) или в условиях специализированного производства, что является более предпочтительным, но не всегда возможно. Каждый компонент клея должен иметь паспорт завода-поставщика и быть проверен на соответствие требованиям технических условий. Нельзя использовать компоненты с просроченным сроком хранения (даже если они удовлетворяют всем требованиям технических условий) без согласования с разработчиком клея. Хранить клеи и их компоненты следует в строгом соответствии с требованиями технических условий. Если клеи или его компоненты хранились при пониженной температуре, перед использованием их надо выдержать в помещении при комнатной температуре в течение некоторого времени. Продолжительность выдержки зависит от массы продукта и составляет от 6 до 24 ч. Перед взятием навески в процессе приготовления клеев компоненты, не являющиеся индивидуальными веществами, должны быть тщательно перемешаны. Необходимо также соблюдать последовательность введения компонентов и тщательно перемешивать готовый клей. Контроль качества перемешивания клеев, компоненты которых имеют различный цвет, осуществляют, проверяя равномерность окраски клея. Иногда в клеи, компоненты которых имеют одинаковый цвет, вводят небольшие количества безвредного для клея красителя, и равномерность распределения компонентов контролируют по равномерности распределения красителя.

Весьма удобны пленочные клеи, причем наиболее предпочтительно получать их из расплава, так как в этом случае пленка не имеет дефектов, образующихся при удалении из смеси растворителя. В то же время при получении клеев в виде растворов расходуется меньше усилий на смешение компонентов и отпадает опасность деструкции полимера. Сравнивая непрерывные и периодические способы изготовления клеев, необходимо отметить, что первые являются более экономически выгодными, в связи с чем их следует использовать там, где это возможно.

ЖИДКИЕ КЛЕИ

В силу ограниченной жизнеспособности жидких клеев их часто готовят непосредственно перед применением. Существуют несколько способов приготовления клеев — в виде раствора и без растворителя. Готовить клеи в виде раствора удобнее, поскольку при этом расходуется меньше усилий на перемешивание компонентов и устраняется опасность разрушения материала при переработке. Компоненты клея должны иметь температуру, близкую к температуре помещения, в котором проводятся работы. Если компоненты хранились при пониженной температуре, то, как уже было сказано, их необходимо предварительно выдержать в отапливаемом помещении во избежание конденсации влаги из воздуха. В случае поступления термореактивного полимера в замороженном виде не рекомендуется нагревать тару, в которой он находится, паром, так как при этом возможно его частичное отверждение. При использовании для приготовления клея наполненных полимеров их лучше всего перемешивать в течение некоторого времени в закрытом контейнере на вибраторе [219, с. 57].

Для повышения жизнеспособности клея его компоненты (связующее с вязкостью от 10 Па·с до практически твердых и отвердители с вязкостью ≈ 3 Па·с) располагают слоями в посуде и смешивают непосредственно перед употреблением. Необходимо, чтобы на границе слоев не образовывалась пленка за счет взаимодействия компонентов, поэтому температура хранения клея должна быть от 0 до 6 °С. Так, приготовленный таким образом клей, состоящий из эпоксидной диановой смолы с вязкостью 10—16 Па·с и отвердителя на основе продукта взаимодействия полиамина с диацетонакриламидом (вязкость 3 Па·с), при температуре окружающей среды живет 3 ч, при хранении в холодильнике — 24 ч [220].

Важную роль в приготовлении клеев играет взвешивание, которое следует проводить тщательно. Чашки весов должны содержаться все время в абсолютной чистоте, перед каждым взвешиванием следует проверять правильность показаний. Неправильное взвешивание может привести к нарушению соотношения компонентов в композиции и снижению прочностных характеристик клеевых соединений.

Приготовление клеев проводят в посуде, изготовленной из материалов, стойких к воздействию компонентов клея и органических растворителей (фарфора, фаянса, полиэтилена и др.). Посуда должна плотно закрываться крышкой, на ее внутренних поверхностях не должно быть следов влаги, остатков старого клея, посторонних продуктов и других загрязнений [221, с. 8].

В процессе изготовления клеев важную роль играет порядок введения компонентов. В последнюю очередь, особенно при изготовлении клеев холодного отверждения, следует вводить компоненты, вызывающие отверждение клея (отвердители, катали-

заторы, ускорители). При изготовлении многокомпонентных клеевых систем можно предварительно разделить компоненты на две группы и изготовить из них смеси, составляющие которых не взаимодействуют при комнатной температуре. Затем клей готовят, перемешивая эти две смеси. Например, при приготовлении эпоксидного многокомпонентного клея можно предварительно приготовить смесь эпоксидных олигомеров, пластификатора и наполнителя, а отвердитель можно перемешать с ускорителем и катализатором.

Некоторые компоненты клеев рекомендуется предварительно нагревать. Так, полиэтиленполиамин прогревают при 110—120 °С в течение 1 ч для удаления содержащегося в нем свободного аммиака. При использовании наполнителей некоторые из них предварительно просеивают для удаления крупных включений и затем также прогревают. Например, цемент после просеивания просушивают в термостате при 110—120 °С в течение 2—3 ч. При использовании в качестве наполнителя металлических порошков их предварительно обезжиривают бензином Б-70 и после испарения бензина просушивают в термостате при 110—120 °С в течение 2—3 ч. Просушенные компоненты клеев рекомендуется хранить в эксикаторах с притертой крышкой [221, с. 9].

При изготовлении клеев на основе каучуков их предварительно пластицируют на вальцах. Режим пластикации зависит от типа каучука. Так, для бутадиеннитрильных каучуков наиболее широко используют режим 40—50 °С—40 мин, изопреновых и бутадиеновых — 5—10 мин на холодных вальцах. После пластикации каучук нарезают на мелкие кусочки и растворяют в рекомендуемом растворителе, предварительно дав ему набухнуть.

Для перемешивания клеев можно использовать различные механические смесители — начиная от небольших ручных и стационарных клеевых смесителей и кончая огромными смесителями, применяемыми в массовом производстве. Приготовление небольших порций клеев целесообразно проводить вручную, не применяя специальных смесителей.

Для перемешивания клеев можно использовать электродрель, снабженную специальными лопастями [222]. Если при смешивании компонентов клеев имеет место экзотермический эффект, необходимо охлаждать клей в процессе приготовления. В таких случаях клей готовят в емкостях с двойными стенками, между которыми заливают охлаждающий агент, например холодную воду.

Применение механизированного перемешивания клеев позволяет повысить прочность клеевых соединений примерно на 10% по сравнению с ручным перемешиванием. Весьма эффективно использование для приготовления клеев, особенно содержащих наполнитель, ультразвукового диспергатора УЗДН-1, при этом прочность клеевых соединений повышается на 20% по сравнению с ручным перемешиванием. Это объясняется улучшением

**Таблица 3.1. Влияние способа приготовления клея ТКМ-75
на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА**

Способ перемешивания	Продолжительность перемешивания	Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге (сжатие) при 20 °С, МПа
Ручной	15—20 мин	52,8
Механизированный	5—8 мин	59,2
Ультразвуковой	7—15 с	62,9

смачиваемости клеем частиц наполнителя, интенсификацией смешения, уменьшением попадания воздуха в клей [89, с. 154; 223]. Данные о влиянии способа приготовления эпоксикремний-органического клея ТКМ-75 на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА представлены в табл. 3.1.

Для повышения прочности и теплостойкости клеевых соединений компоненты клея в процессе приготовления или сам клей подвергают воздействию рентгеновского излучения (доза облучения 1500—3000 р) [279]. По-видимому, при этом происходит более полное отверждение клея.

При изготовлении клеев используют клеемешалки с механическим приводом. Лопастимешалки должны делать не более 50 об/мин при получении вязких клеев с большим количеством наполнителей (типа эпоксидных) и не более 80 об/мин при изготовлении клеев без наполнителей (каучуковых и полиэфирных). Повышение числа оборотов лопастей мешалки против указанного не рекомендуется во избежание сильного вспенивания клея. Клей с наполнителями предпочтительнее готовить в клеемешалках с планетарным вращением лопастей [225, с. 103]. Продолжительность перемешивания компонентов в клеемешалках (если не требуется растворения одного компонента в другом) составляет 5—10 мин.

Весьма удобно использование съемных портативных клеемешалок, которые можно крепить к любой емкости, в которой готовится клей. Особенно такие мешалки удобны для приготовления каучуковых клеев. Навески компонентов помещают в обычный бидон и к нему прикрепляют мешалку. В качестве таких мешалок можно использовать электродрели, гайковерты и т. д. Их крепят к крышкам, диаметр которых несколько больше диаметра емкости, в которой перемешивается клей. Через крышку пропускается вал с лопастными винтами. Верхние лопасти перемещают массу ко дну емкости, а нижние — к поверхности. Вал соединяется с электродрелью при помощи переходной втулки. Мешалка подвешивается на роликовой каретке с блоком и может перемещаться по монорельсу, обслуживая несколько емкостей. Мешалку можно легко поднимать и опускать [225, с. 105].

Для приготовления эпоксидных клеев можно использовать установку, обеспечивающую равномерное перемешивание ком-

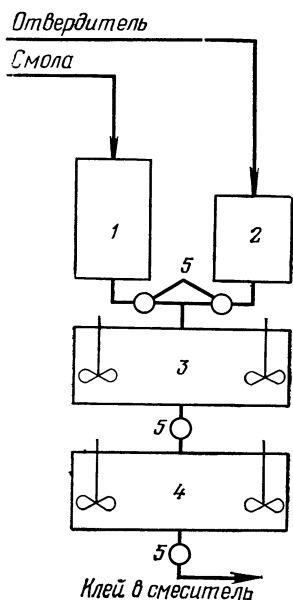


Рис. 3.1. Принципиальная схема клеесмесительной установки ДСМ1-12:

1, 2 — дозирочные емкости для смолы и отвердителя; 3 — смеситель; 4 — расходный сборник связующего; 5 — автоматически управляемые клапаны.

понентов без образования воздушных включений. Установка работает по принципу мешалки типа «наклонная чаша». Перемешивание производится в полиэтиленовом сосуде, имеющем форму чаши, который устанавливают на платформу, передающую ему одновременно вращательное и качающее движение вокруг оси. Механические характеристики клеевых соединений, выполненных изготовленным таким способом клеем, на 20—30% выше, чем соответствующие показатели клеев, полученных обычным перемешиванием [226].

Для упрощения процесса изготовления клеев и исключения операции взвешивания компонентов можно использовать объемный метод дозирования компонентов [227; 228, с. 189]. Для этой цели используют, в частности, специальную тару из полиэтилена с делениями 5; 10; 15 и 20 см³ в виде усеченного конуса с крышкой. Зная плотность компонентов, можно пересчитать их содержание в рецептуре в объемных частях. Для дозирования малых количеств жидкого отвердителя или ускорителя можно использовать бюретку с краном.

Объемное дозирование компонентов клея может быть механизировано [227]. Одна из схем механизированного объемного дозирования при получении фенолоформальдегидного клея в деревообрабатывающей промышленности на установке ДСМ1-12 представлена на рис. 3.1. Растворы смолы и отвердителя поступают в дозирочные бачки 1, 2, датчики уровня которых настраивают в соответствии с требуемым объемным соотношением компонентов. Через управляемые клапаны 5 смола и отвердитель поступают в смеситель 3, где интенсивно перемешиваются двумя пропеллерными мешалками, вращающимися со скоростью 1460 об/мин. Перемешивание продолжается 1,5—2 мин. Далее раствор поступает в расходный сборник 4, где также интенсивно перемешивается. Из расходного сборника клей можно отбирать в необходимых количествах. Такой способ дозирования способствует снижению загрязнения воздуха токсичными веществами.

Предложена система для дозирования компонентов в композициях, состоящих более чем из шести компонентов [229]. Одно-

временная подача компонентов в смесительное устройство осуществляется при использовании для каждого из компонентов индивидуального сборника, насоса с постоянной подачей и дозирующего блока с переливной трубой, по которой избыток компонента возвращается в сборник, причем дозирующий блок имеет регулирующийся клапан (на входе в блок подводящего трубопровода) с механической или ручной регулировкой и указателем степени его открытия, отсечной клапан с пневмоприводом и дроссельный клапан (на линии перелива). Положение дроссельного клапана механически связано с положением регулирующего клапана, а также может изменяться пневматическим приводом, так что дроссельный клапан может выполнять роль отсечного. Такое устройство дозирующего блока делает его компактным, а использование насоса с постоянной подачей существенно упрощает и удешевляет всю систему дозирования при большом числе компонентов.

При изготовлении жидких клеев с высокой вязкостью (пастообразных) в них попадают пузырьки воздуха. С целью удаления пузырьков, образующихся при смешивании компонентов, клей рекомендуется подвергать вакуумированию при остаточном давлении до 1,3 кПа [226; 230, с. 40].

В тех случаях, когда в процессе приготовления клея требуется одновременно измельчить наполнитель, например при использовании в качестве наполнителя рубленого стеклянного волокна или волокнистого асбеста, для изготовления клея применяют вибромельницы. Так, в частности, получают кремнийорганический клей ВК-2.

Для контроля качества перемешивания клея и его однородности в смесь компонентов можно добавить небольшое количество инертного красителя.

Для предотвращения деструкции компонентов клеевых композиций перемешивание можно вести в атмосфере азота. Кроме того, надо стараться по возможности уменьшить продолжительность воздействия повышенных температур на композицию. В связи с этим предпочтительным является приготовление клеев в периодических смесителях непрерывного действия, а также применение закрытых систем вместо открытых. Для получения однородного продукта при непрерывном способе изготовления клеев необходимо обеспечить равномерную и точную подачу компонентов [231].

При изготовлении клеев, имеющих ограниченную жизнеспособность, используют метод микрокапсулирования отвердителей. Быстродействующий отвердитель заключают в сферические капсулы размером в несколько микрон, затем его перемешивают со смолой. Готовый клей может храниться в течение нескольких месяцев. При склеивании под давлением или при нагревании капсулы разрушаются и отвердитель совмещается со смолой. После этого процесс отверждения заканчивается в течение нескольких минут или даже секунд. Мож-

но микрокапсулировать не только отвердитель, но и смолу. Микрокапсулированный клей можно использовать, например, для контровки резьбовых соединений [232, 233].

ТВЕРДЫЕ КЛЕИ

Твердые клеи (например, эпоксидные, эпоксисилолачные) могут быть порошкообразными, а также иметь форму брусков (прутков), таблеток или гранул. Для приготовления порошкообразных эпоксисилолачных клеев компоненты помещают в фарфоровые шаровые мельницы с диабазовыми шарами. Соотношение массы шаров и клея составляет $(2-2,5) : 1$, продолжительность измельчения 1,5 ч. Измельченный клей просеивают, отбирая фракцию, проходящую через сито № 04. Полученные порошки в процессе длительного хранения и транспортирования могут комковаться, поэтому перед использованием их повторно измельчают [29]. Во избежание слеживания порошкообразные клеи рекомендуется хранить при температуре не выше 20 °C.

Для получения брусков (прутков) порошкообразный клей расплавляют, в расплавленном виде заливают в формы требуемого размера и охлаждают до комнатной температуры.

Клеи в виде таблеток можно изготовить из порошкообразного клея прессованием на пресс-автомате. Клеи в виде гранул получают грануляцией порошкообразных клеев на червячных или дисковых экструдерах [234, с. 18].

Некоторые клеи, например на основе твердых эпоксидных смол и дициандиамида, получают в виде клеящих карандашей. Для приготовления таких клеев можно использовать композицию, состоящую из N-алкилациламинокислот или их солей со щелочными металлами, полиоксисилоленов, высокомолекулярного соединения, растворимого или диспергируемого в воде (поливинилпирролидон, карбоксиметилцеллюлоза и др.), и воды или ее смесей с органическими растворителями [291]. Компоненты расплавляют и перемешивают при 70 °C в течение 1 ч до получения однородной полупрозрачной массы, которая затвердевает через 10 мин после охлаждения до 20 °C [235].

В последние годы во многих отраслях промышленности находят применение клеи-расплавы. Процесс их изготовления включает стадии плавления, смешения и гомогенизации, а также охлаждения клея. Клеи-расплавы можно получать двумя способами [6, 57]:

смешением компонентов на горячих вальцах с последующим расплавлением в экструдере и разливом в формы;

смешением компонентов в смесителе, снабженном рубашкой для подогрева и мешалкой, с последующим разливом в формы через нижнее сливное отверстие смесителя.

Первый способ наиболее пригоден для изготовления клеев-расплавов на основе полимеров, температура плавления кото-

рых выше их температуры деструкции (синтетические и натуральные каучуки), а также полимеров, содержащих большое количество наполнителей. В промышленности клей-расплавы готовят преимущественно вторым способом.

Основной характеристикой технологических свойств клеев-расплавов является вязкость: по этому показателю их можно разделить на низковязкие (от 0,1 до 10 Па·с), средневязкие (от 10 до 100 Па·с) и высоковязкие (более 100 Па·с). Низковязкие клеи получают плавлением компонентов при 150—250 °С в плавильных котлах или отдельным плавлением в резервуарах, снабженных мешалками, с последующим дозированием расплавов насосами-дозаторами в конечный смеситель. Для изготовления клеев средней вязкости, содержащих наполнители, используют смесители с сигмаобразными лопастями, которые обеспечивают достаточно быстрое плавление и гомогенизацию. Из серийно выпускаемого оборудования для этих целей можно применять аппараты серии СРШ или СМ [236, 292].

Клей-расплавы, особенно ненаполненные, можно готовить в смесителе, в котором под обычными лопастями (параллельно им) расположен шнек, способный вращаться в двух направлениях. В процессе смешения шнек возвращает материал внутрь смесителя, что интенсифицирует процесс смешения; при выгрузке клея направление вращения изменяют. На конце шнека расположена обогреваемая головка, через которую выходит 6—12 жгутов, охлаждаемых водой. Охлажденные жгуты гранулируют. Обогрев камеры смесителя можно осуществлять паром, но лучше — маслом [237].

Клей-расплавы в виде гранул получают следующим образом. В автоклав емкостью 2 л и диаметром 76 мм, снабженный мешалкой, загружают 1 л воды, содержащей диспергирующий агент фосфатного типа, и компоненты клея-расплава. Смесь нагревают до 200 °С, перемешивают со скоростью 1000 об/мин, выдерживают 10 мин, затем охлаждают при перемешивании (200 об/мин). После отделения воды фильтрацией получают гранулы клея-расплава размером 0,5—2 мм [238].

Главные недостатки перечисленных способов получения клеев-расплавов — это сравнительно невысокая производительность, длительное воздействие высоких температур на компоненты клея и сам клей, высокий градиент температур между стенками и центром аппарата, в результате чего появляется опасность термической и термоокислительной деструкции компонентов у стенок и местных перегревов в застойных зонах.

Более производительным является периодический способ получения клеев-расплавов. Он заключается в последовательном введении компонентов в реакционный аппарат (каждая порция загружается после плавления предыдущей).

При этом в первую очередь загружают компоненты с наиболее высокой температурой плавления.

Более подробно периодический способ производства клеев-расплавов можно рассмотреть на примере изготовления клея Крус [7, с. 147]. Общая площадь, занятая под это производство, составляет 305 м². Оборудование расположено на трех этажах. На первом производится дробление смолообразных компонентов в молотковой дробилке, прокаливание наполнителя, а также экструдирование и грануляция клея. На втором этаже установлен смеситель для предварительной гомогенизации массы, на третьем — дозирующие и загрузочные устройства.

Необходимые компоненты подаются в бункеры из подготовительного отделения ленточным транспортером или ковшовым элеватором. Из бункеров через дозирующее устройство компоненты клея в соответствии с рецептурой постепенно загружаются в предварительно разогретый смеситель периодического действия типа СГУ-800. Перемешивание производится двумя Z-образными роторами, вращающимися в противоположных направлениях с различными угловыми скоростями.

Плавление и перемешивание компонентов производится при 140—150 °С в течение 3—4 ч до получения однородной текучей массы. Готовая смесь порциями выгружается в сливной бункер через открытую крышку смесителя при опрокидывании его с помощью гидравлической системы.

Из сливного бункера по линии слива клей-расплав поступает в экструдер. Для предотвращения охлаждения клея и потери текучести линия слива устроена по принципу «труба в трубе». Обогрев смесителя, сливного бункера и линии слива осуществляется паром под давлением 0,5 МПа.

Для экструдирования клея-расплава используют однокорпусный экструдер МЧТ-90 с паровым обогревом. Длина рабочей части червяка 450 мм. Регулирование скорости вращения червяка — ступенчатое. Экструдер оснащен приборами для измерения температуры в цилиндре и головке.

Экструдирование клея-расплава ведется при 90—110 °С. Экструдат в виде жгутов охлаждают в ванне с водой и рубят на гранулы. Производительность всей технологической линии определяется числом экструдеров. При одном экструдере производительность составляет 200 т/год.

При периодическом способе производства клеев-расплавов компоненты вводят в смеситель при пониженной температуре и плавление происходит в основном за счет превращения механической энергии в тепловую [6, с. 139]. Этот способ отличается более высокой производительностью, меньшей продолжительностью перемешивания, снижением энергозатрат.

Наибольшей производительностью характеризуются непрерывные процессы производства клеев-расплавов. Процесс производства клеев-расплавов непрерывным способом включает операции по подготовке сырья для точного непрерывного дозирования и предварительному смешению компонентов, но исключаются стадии загрузки и выгрузки. Клеи получают в виде гранул или таблеток. Энергозатраты при вторичном (перед применением) плавлении этого клея уменьшаются [237]. В табл. 3.2 представлены сравнительные технико-экономические показатели непрерывного и периодических процессов получения клеев-расплавов.

Из непрерывных способов получения многокомпонентных клеев-расплавов наиболее перспективным является экструзионный. Разработан двухаппаратный метод непрерывного получения клеев-расплавов с использованием двухшнековых экструдеров, длина каждой секции корпуса которых составляет $\approx 3D$. Для дозирования твердых компонентов применяют

*Таблица 3.2. Сравнительные технико-экономические показатели
производства клея-расплава различными способами
при производительности 4000 т/год*

Способ производства	Удельные капитальные вложения, руб./т	Удельные энергозатраты, кВт·ч/т	Удельный расход металла, т/т	Производительность труда, т/чел.	Коэффициент использования сырья
Периодический с электрическим обогревом	145,05	925	0,0745	59,7	0,94
Периодический с паровым обогревом	72,1	402,4	0,0735	160	0,94
Непрерывный	10,46	120	0,0045	333,33	0,98

весовые или объемные дозаторы, а для жидкостей — насосы. Для производства клеев на основе сополимера этилена с винилацетатом можно использовать экструдер, имеющий отношение длины рабочей части к диаметру, равное 12—17. В этом случае нагревание и плавление компонентов происходит главным образом за счет диссипации механической энергии.

Исследование смесителей различных типов показало, что минимальная деструкция имеет место в смесителях непрерывного действия (экструдерах), а максимальная — в периодических смесителях с малыми сдвиговыми усилиями; периодические смесители с большими сдвиговыми усилиями занимают промежуточное положение. Замена воздуха инертным газом в смесителях периодического действия приводит к заметному снижению деструкции. Проведение процесса в закрытой системе более эффективно, чем в открытой.

Главным преимуществом смесителей непрерывного типа является то, что клеевая композиция находится в них недолго. Однако переход от одной композиции к другой легче осуществить в периодических смесителях, в связи с чем экономически оправдано применение непрерывных смесителей для получения больших партий одного материала. В то же время непрерывные смесители (в отличие от периодических) не нуждаются в устройствах для предварительного плавления материала. Непрерывные смесители значительно дороже периодических, но в них отсутствуют повторные стадии загрузки и выгрузки материала. Проблема увеличения размеров непрерывных смесителей решается проще, чем периодических [130].

Технологический процесс получения клеев-расплавов на основе термоэластопластов отличается от получения клеев-расплавов на основе термопластичных смол [130]. Обычно смешение компонентов таких клеев-расплавов в смесителях при 150—190 °С занимает много времени из-за большого различия в молекулярных массах ингредиентов и высокой вязкости каучука при низких скоростях сдвига. Количество энергии, расходуемой на смешение, как правило, не зависит от типа смесителя. Чистая затрата энергии на смешение почти

эквивалентна расходу тепла на нагревание композиции до температуры переработки. Для уменьшения деструкции клеевых композиций при их приготовлении имеется несколько путей: проведение процесса в атмосфере азота, снижение его температуры и продолжительности, использование высококачественных стабилизаторов и др. Наиболее приемлемым является первый способ.

ПЛЕНОЧНЫЕ КЛЕИ

Пленочные клеи могут быть изготовлены на подложке (ткань, сетка, бумага) и без нее. Способ изготовления пленочных клеев выбирают в зависимости от их состава. Армированные пленочные клеи получают на пропиточных машинах, неармированные — на поливочных.

При изготовлении армированных пленочных клеев используют вертикальные и горизонтальные пропиточные машины, которые состоят из четырех основных частей: пропитывающего устройства, сушильной шахты, подающего механизма и намоточного устройства. Принципиальные схемы пропиточных машин приведены в [240, с. 311]. Пропитываемый материал обрабатывают различными способами: погружением в клей, поглощением клея (с использованием флотационной ванны или валька, погруженного в ванну с пропитывающим составом), с использованием обратного валька [241]. При изготовлении армированных пленочных клеев необходимо обеспечить равномерную подачу пропитываемого материала и равномерное его натяжение при пропитке, нанесение слоя клея одинаковой толщины, сушку клея при строго определенной температуре и аккуратное сматывание в рулоны без гофров и складок. При этом во избежание слипания слоев клея их разделяют антиадгезионным материалом, например полиэтиленовой пленкой. Для регулирования толщины получаемого пленочного клея используют ограничительные ножи, регулируя зазор между которыми получают клей нужной толщины. Толщина пленки в значительной степени зависит от вязкости жидкого клея, используемого для пропитки, а также от толщины пропитываемого материала.

Получать пленочные клеи на пропиточных машинах можно как из растворов, так и из расплавов. При использовании расплавов ванна с клеем, в которую погружают пропитываемый материал, должна быть снабжена устройствами для обогрева и для регулирования температуры клея в строго определенных пределах.

При изготовлении пленочных клеев на горизонтальных пропиточных машинах подложка после пропитки поступает на горизонтально движущийся в сушильной камере транспортер, лента которого должна быть покрыта антиадгезионным составом (или материалом) для облегчения съема пленки после сушки.

Технология получения пленочных клеев на поливочных машинах близка к технологии получения армированных пленочных клеев на горизонтальных пропиточных машинах. Отличие заключается в том, что клей наносят непосредственно на ленту горизонтально движущегося транспортера с последующим удалением растворителя.

Поливом можно получать только такие пленочные клеи, в состав которых входят пленкообразующие компоненты (каучуки, поливинилбутираль и др.). Толщина пленочного клея зависит от концентрации раствора. Так, эпоксисилолачный клей, модифицированный поливинилбутиралем (марки БЭН-П), в зависимости от концентрации спиртоацетонного раствора может иметь толщину от 0,02 до 1 мм [29, с. 16].

Перспективным методом получения пленочных клеев является экструдирование на обычном экструзионном оборудовании для переработки термопластов. Этим методом можно получать, в частности, эпоксисилолачные модифицированные поливинилбутиралем клеи. Предварительно получают клей в форме таблеток или гранул, из которых затем получают пленки на червячных экструдерах, снабженных прямооточной плоскощелевой головкой, или выдавливанием через кольцевую головку с последующим раздуванием. Температура экструдера по зонам меняется от 90 до 120 °С, головка нагревается до 130—140 °С. При использовании плоскощелевых головок выходящую из машины пленку подают на гладильный каландр. Готовую пленку наматывают на бобины и для предотвращения слипания помещают между ее слоями полиэтилен [29].

Для получения пленок из клеев-расплавов используют каландры, укомплектованные устройствами для размотки и смотки пленочного материала, а также газовым ИК-нагревателем для прогрева клея непосредственно перед введением в зазор каландра [242].

Пленочные клеи-расплавы получают также экструзией смеси с последующим вальцеванием экструдата и вытяжкой полученных листов более чем в 2 раза [243].

Для получения пленочных клеев, вероятно, может найти применение способ, используемый при изготовлении препрегов эпоксисилолачных стеклопластиков. На армирующую основу напыляют порошкообразный клей, который затем расплавляется и пропитывает основу. Этот метод весьма перспективен, так как не требует громоздких пропиточных машин и позволяет увеличить скорость пропитки, которая в данном случае определяется временем, необходимым для расплавления клея [244].

ЛИПКИЕ ЛЕНТЫ

Липкие ленты представляют собой материалы, состоящие из основы и липкого слоя. В качестве основы используют различные пленочные материалы — полиэтилен, целлофан, поли-

винилхлорид, фольгу, бумагу, ткани, резины, пластикаты. Поверхность подложки перед нанесением клея в случае необходимости может быть активирована химическим путем (например, окислением поверхности), механической обработкой, обработкой коронным разрядом, УФ-излучением и т. д. [6, 105].

Различают липкие ленты с постоянной липкостью, активируемые растворителями или водой, а также липкие в обычных условиях, но приобретающие термореактивные свойства после воздействия повышенных температур [103, с. 21]. Липкие ленты могут быть односторонними (слой липкости нанесен на одну сторону) и двухсторонними (слой липкости нанесен на обе стороны). При получении двухсторонних липких лент необходимо дублировать клеевой слой полимерной пленкой или бумагой во избежание слипания ленты при наматывании в рулон. Дублирование, а также нанесение слоя антиадгезива на нелипкую сторону может быть использовано при получении односторонних липких лент (для предотвращения слипания ленты в рулоне).

Способ нанесения клея на основу зависит от типа используемого клея. Существуют «сухой» и «мокрый» способы. По «сухому» способу компоненты смешивают без растворителей в резиносмесителях, а затем при нагревании до температуры размягчения полимеров наносят на основу на каландрах. «Сухой» способ чаще всего применяют для нанесения липких клеев, содержащих синтетические каучуки [245].

Способы нанесения клеев при изготовлении липких лент можно классифицировать следующим образом.

1. Способы нанесения из растворов или эмульсий («мокрые»): фильерный; раковый; валковый; раково-валковый; пульверизацией или напылением через сопло; выдавливанием моноволокон клея на основу.

2. Способы нанесения из расплава: экструзией; плавно-валковый; распылением через сопло; напылением в псевдокипящем слое.

При нанесении клеев из растворов необходимо проверить, не растворяет ли используемый в клее растворитель материал основы липкой ленты. При использовании низковязких и подвижных клеев требуется, чтобы материал основы при нанесении клея находился в горизонтальном положении и был хорошо натянут (во избежание перетекания клея) и образовывался однородный по толщине слой. Этот способ неприемлем для получения липких лент на пористых подложках.

Из перечисленных выше способов наиболее широко распространен способ получения липких лент путем нанесения клеев в виде растворов («мокрый» способ). Технологический процесс состоит из трех стадий: подготовка исходных материалов (измельчение твердых компонентов, фильтрование и смешение растворителей); изготовление липкого клея в смесителях; нанесение клея на основу.

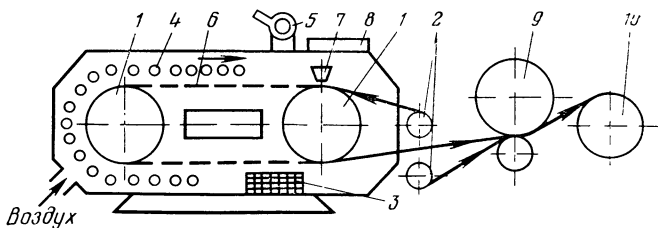


Рис. 3.2. Схема машины для получения липкой пленки:

1 — барабан; 2 — размоточные валки; 3 — калорифер; 4 — обогревательные трубки; 5 — вентилятор; 6 — лента; 7 — фильера; 8 — смотровое окно; 9 — дублирующие валки; 10 — намоточный валик.

Липкие клеи, содержащие растворитель, наносят на специальных машинах, имеющих узел размотки основы клея, приспособление для нанесения липкого слоя, сушильную камеру, устройства для разрезания основы с нанесенным липким слоем и намотки готовой липкой ленты. С размоточного устройства пленка (основа клея) через систему натягивающих и выравнивающих валков поступает в устройство для нанесения клея. Затем пленка с нанесенным на нее липким слоем по системе валков поступает в сушильную камеру, в которой слой липкости сушится в потоке нагретого воздуха. Температура и продолжительность сушки определяются составом липкого клея. Из сушильной камеры липкая лента поступает на резку и намотку.

Из перечисленных выше способов нанесения липкого клея из раствора наиболее широко применяют ракельный, фильерный и валковый, причем наиболее производительным является валковый. При ракельном способе основа поступает в узкую щель между рабочим валом машины и промазочным ножом (раклей), где на нее наносится тонкий слой клея. Толщину слоя клея регулируют, изменяя величину зазора между валом и кромкой промазочного ножа. Этот способ используют для нанесения вязких клеев, например на основе каучуков. При фильерном способе на поверхность основы наливают раствор клея. Для изготовления липких лент данным способом используют поливочные машины ленточного или барабанного типа. Схема лабораторной поливочной машины ленточного типа представлена на рис. 3.2. Толщину слоя клея регулируют перемещением губок фильеры по отношению к основе в вертикальном положении с помощью установочных винтов, а также изменением скорости движения ленты или барабана относительно фильеры. Зависимость толщины слоя клея от величины зазора между фильерой и пленкой (при скорости движения пленки 600 мм/мин) показана на рис. 3.3 [246]. При валковом способе нанесения используют устройство, состоящее из трех валков, — купающего (находящегося в ванне с рас-

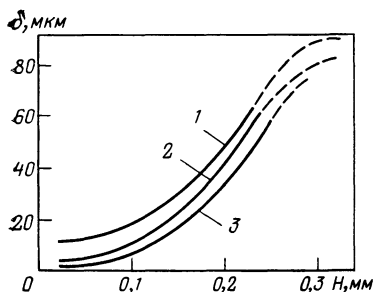


Рис. 3.3. Зависимость толщины липкого слоя (δ) от величины зазора между фильерой и пленкой (H) при вязкости клея по ВЗ-4, равной 100 (1), 85 (2) и 70 с (3) (пунктир — покрытие неравномерной толщины).

твором клея), намазывающего и прижимного. Возможны и другие варианты валковых механизмов, которые представлены схематически на рис. 3.4 [247]. Регулирование толщины липкого слоя производят путем изменения зазора между прижимным и намазывающим вальками.

Равномерность слоя клея по толщине зависит от таких факторов, как твердость поверхности валков, давление прижима валков, скорость их вращения, вязкость клея, свойства поверхности пленки-основы и др.

Наиболее универсальным вариантом валкового способа является способ, при котором клей наносят с помощью реверсивного или противоходового (по отношению к направлению движения полотна) валька. Количество наносимого клея при этом регулируется величиной зазора между вальками (с точностью до 2 мкм) и скоростью вращения наносящего валька относительно движения полотна. Этот способ характеризуется высокой точностью дозирования клея, не зависящей от натяжения полотна в месте контакта с наносящим вальком. Кроме того, процесс не зависит от колебаний толщины основы; колебания вязкости или текучести клея можно компенсировать изменением скорости вращения наносящего валька независимо от скорости движения основы [248, с. 19].

На практике иногда используют совмещенный способ нанесения липкого клея на основу, называемый ракельно-валковым [248, с. 21]. В этом случае в узле нанесения клея монтируется валик, противодействующий ракелю и поддерживающий полотно-основу. Этот способ применяют в том случае, когда толщина основы липких лент неравномерна. В отличие от валкового способа при такой технологии толщина наносимого слоя липкости не зависит от толщины основы и в то же время отсутствуют трудности по дозированию высоковязкого клея, характерные для ракельного способа. При нанесении высоковязких клеев ракельно-валковым способом используют прижимные реверсивные вальки. Основа, на которую наносят высоковязкий клей, огибает транспортный валик, и клей на нее наносят с помощью противоходового прижимного дозирующего валька, питаемого раклем.

В тех случаях, когда жидкий липкий клей требуется нанести на основу, которая подвержена действию растворителя, входящего в состав клея, используют трансферный способ. При этом клей предварительно наносят на промежуточную

подложку из материала, стойкого к воздействию данного растворителя и не имеющего адгезии к наносимому клею, а затем (после удаления растворителя) клей переносят под давлением на основу липкой ленты, пропуская всю систему между валками.

Жидкие липкие клеи можно наносить на основу также способом пульверизации через дозирующие сопла или распылением через форсунки. Этот способ используют при нанесении вододисперсионных, например поливинилацетатных, клеев. Установки должны быть снабжены эффективным сушильным оборудованием.

Еще один способ — нанесение на основу клея в виде моноволокон, выдавливаемых из фильеры, — применяется для по-

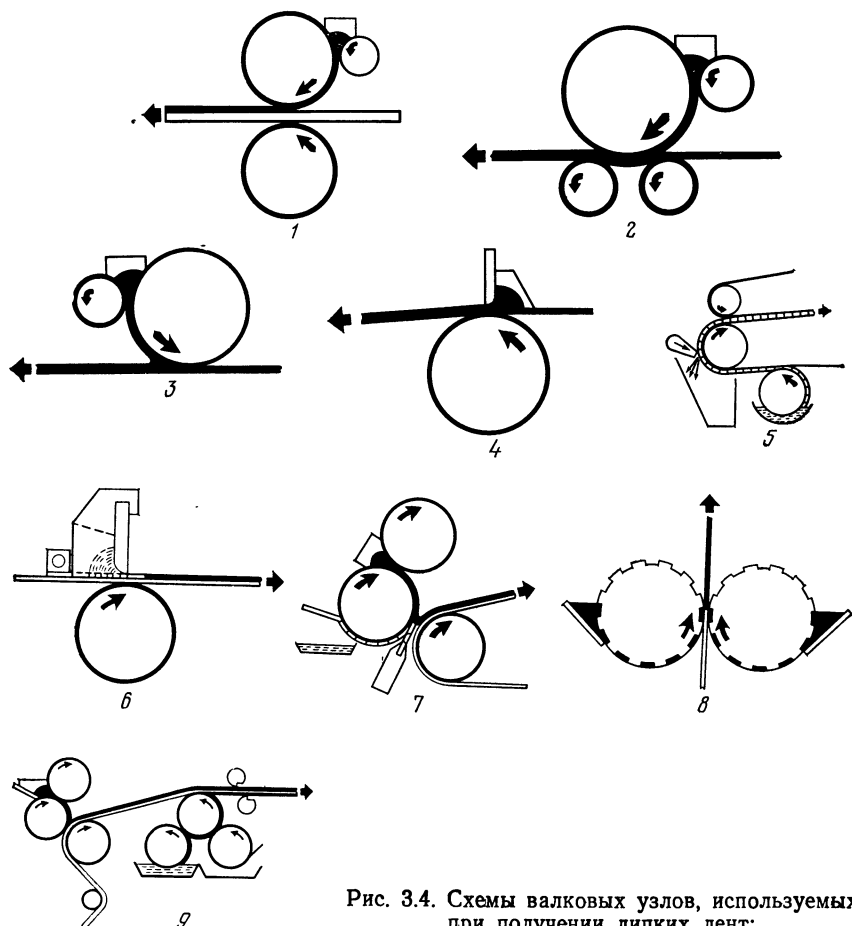


Рис. 3.4. Схемы валковых узлов, используемых при получении липких лент:

1 — нанесение клея на жесткую основу; 2 — нанесение клея на эластичный материал; 3 — нанесение клея дозирующим валиком; 4 — нанесение клея с помощью ракля; 5 — нанесение клея с помощью воздушного ножа; 6, 8 — нанесение клея в виде полос; 7 — устройство для получения липкой ленты; 9 — двухстороннее нанесение клея с помощью валков.

лучения специальных липких лент, имеющих слой клея только на отдельных участках основы.

При изготовлении липких лент путем нанесения на основу клеев в виде растворов и эмульсий особую важность приобретают вопросы, связанные с сушкой слоя липкости. Оборудование должно быть снабжено специальными сушилками, через которые пленка с нанесенным слоем клея, поддерживаемая бесконечной плоской лентой транспортера, перемещается без натяжения. Наиболее часто для сушки лент используют тоннельные камеры. Температура в камере должна быть ниже температуры размягчения основы. Производительность процесса получения липких лент лимитируется скоростью сушки.

При нанесении клея из расплава трудности, связанные с сушкой, исключаются. Клей в виде горячих пластизолой или расплавов наносят экструзией через плоскощелевую головку на движущуюся основу. Клей-расплав поступает в бункер экструдера в гранулированном виде. Для облегчения загрузки клея в экструдер (предотвращение слипания гранул и т. д.) в бункере можно установить ворошители или другие специальные устройства либо использовать метод постепенного дозирования клея. Клей-расплав расплавляется в материальном цилиндре экструдера и в гомогенном состоянии выдавливается через щелевую головку на основу, проходящую через специальный валковый агрегат, установленный под головкой. Для изготовления липких лент данным способом не требуется громоздких сушилок для сушки клея после его нанесения на основу, а производительность процесса не лимитируется операцией сушки.

Разновидностью данного способа является трансферный метод, при котором клей-расплав предварительно выдавливается на промежуточную (технологическую) термостойкую подложку с антиадгезионным слоем, а затем с помощью валкового механизма передавливается на основу липкой ленты.

Более простым и экономически выгодным способом является нанесение клеев в виде расплава с помощью плавящих и наносящих валков. Расплав передается из межвалкового зазора на промежуточный офсетный валок, который наносит слой клея на подложку. Клей подается в дозирующий бункер валковой машины в виде гранул, небольших брусков (брикетов) или в виде расплава (после предварительного плавления) по обогреваемому трубопроводу насосом. В данном случае может быть использован также трансферный способ.

Клей из расплава можно наносить также способом напыления, при котором после плавления он выдавливается из многолучевой плавильной головки и потоком горячего воздуха переносится на движущуюся подложку.

Необходимо отметить, что при нанесении клея из расплава в качестве основы липких лент могут использоваться только те материалы, термостойкость которых выше температуры

плавления клея. Кроме того, использование клея в виде расплава может приводить к частичной деструкции некоторых входящих в его состав компонентов.

Описанных выше недостатков лишен способ, который заключается в следующем. На подогретую до 60°C основу наносят тонко измельченный клей из псевдоожигенного (псевдокипящего) слоя, имеющего температуру примерно -70°C . После приведения в контакт клея и разогретой основы частички клея осаждаются на ней и затем плавятся. После этого основа с нанесенным таким образом слоем клея поступает в специальный нагреватель, где снизу она нагревается до 80°C , а сверху на слой клея воздействует инфракрасное излучение для обеспечения полного плавления слоя клея. Нанесение клея из псевдоожигенного слоя можно проводить в электростатическом поле, для чего внутреннюю поверхность аппарата, используемого для получения псевдокипящего слоя, и направляющие элементы для подложки соединяют с источником электроэнергии. Этот способ можно использовать при нанесении липких клеев, представляющих собой смесь эластомеров и различных смол [248, с. 27].

Некоторые специфические особенности имеет процесс изготовления липких пленок медицинского назначения, связанные с необходимостью придания им воздухо- и влагопроницаемости. Эта задача наиболее просто решается путем нанесения на основу липких пленок перфорации (отверстий). Отверстия наносят с помощью вырубных или просечных штампов с периодической (шаговой) подачей материала от размоточного до намоточного устройства. Недостаток этого способа — получение слишком больших отверстий (диаметром не менее $0,5\text{ мм}$). Более удачным является способ нанесения перфорации так называемым «прижимным проплавлением». Липкую пленку защищают с двух сторон тонкими защитными пленками из термостойкого полимера и пропускают между двумя вращающимися нагретыми валками, один из которых имеет рифленую гравированную поверхность, соответствующую рисунку требуемой перфорации. Таким образом можно нанести до 75 отверстий на 1 см^2 липкой пленки при общей площади отверстий 6% [248, с. 30].

Глава 4

ТЕХНОЛОГИЯ СКЛЕИВАНИЯ

Качество и работоспособность любой клееной конструкции зависят не только от того, насколько правильно выбран клей и какие он имеет свойства, но и насколько правильно выбрана и выдержана технология склеивания. Можно разработать и изготовить клей с высокими физико-механическими характе-

ристиками, способный склеивать различные материалы и обеспечивать работоспособность конструкции в различных условиях эксплуатации. Однако успешное применение клея зависит и от того, насколько прочные адгезионные связи он будет образовывать с субстратом. При этом важно, чтобы в процессе всего срока службы клеевого соединения на границе раздела клей—субстрат не образовывался слабый пограничный слой. Для выполнения этого требования склеиваемые поверхности должны быть тщательно подготовлены, клей должен хорошо их смачивать, иметь оптимальную толщину в клеевом соединении и быть отвержден по оптимальному для него режиму. Все это достигается при тщательном соблюдении технологии склеивания. Вот почему знание и соблюдение технологии склеивания является важным моментом для создания прочных и надежных клеевых конструкций.

Технологический процесс склеивания состоит из нескольких стадий, основными из которых являются: подготовка поверхностей под склеивание; приготовление и нанесение клея на склеиваемые поверхности; отверждение клея.

Свойства и работоспособность клеевых соединений зависят в значительной степени от того, насколько правильно разработана и выдержана технология склеивания. Так, плохая подготовка поверхности под склеивание приводит к снижению адгезии, а в некоторых случаях и к разрушению клеевого соединения. Даже незначительные отклонения от параметров технологического процесса склеивания могут повлечь за собой ухудшение адгезионных свойств клея. При подготовке поверхности необходимо обеспечить полное смачивание субстрата клеем, так как в противном случае даже при правильном проведении всех других операций качество соединения нельзя довести до максимально высокого уровня [219, с. 93].

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТЕЙ

Очистка и обезжиривание

Цель этих операций — удаление со склеиваемых поверхностей различных загрязнений, которые существенно влияют на прочность клеевых соединений. Уровень снижения прочности зависит от типа вещества, загрязняющего поверхность, его концентрации на поверхности, а также от природы склеиваемого материала и клея. Было проведено исследование влияния концентрации технологических загрязнений на поверхности каркаса для печатных схем (эпоксидный стеклопластик, одна сторона которого покрыта слоем луженой меди) на адгезию к ним эпоксидного и полиуретанового герметиков (табл. 4.1).

Обезжиривать поверхности, подлежащие склеиванию, можно органическими растворителями, водными растворами мою-

Таблица 4.1. Предельные концентрации некоторых продуктов на поверхности, влияющие на адгезию эпоксидного (Э) и полиуретанового (ПУ) герметиков

Концентрация, мг/1,5 см ²	Загрязнения		
	флюс для пайки	вакуумное масло	отверждаемая смола
>2	КР (Э)	КР (Э)	—
1	КР (ПУ)	—	КР (ПУ)
1—0,01	—	—	КР (Э)
0,01—0,0001	УВ (ПУ)	—	УВ (ПУ)
0,0001	—	УВ (ПУ)	—

Примечание. КР — катастрофическое разрушение, УВ — умеренное влияние на адгезию.

щих средств и щелочными составами. Выбор метода и средств обезжиривания определяется видом загрязнений, требуемой степенью очистки, воздействием обезжиривающего раствора на обрабатываемый материал, безопасностью при работе.

Для обезжиривания поверхностей используют бензин, керосин, уайт-спирит, ацетон и др. Для обезжиривания металлических поверхностей обычно применяют бензин и ацетон, для обезжиривания поверхностей полимерных материалов и резин — тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, изопропиловый спирт (при условии, что растворитель не вызывает растворения полимерных материалов и резин).

Свойства клеевых соединений зависят от природы используемого для обезжиривания растворителя. Зависимость краевого угла смачивания и прочности клеевых соединений углеродистой стали марки SAE 1010, выполненных эпоксидным клеем Эпон 828, от типа используемого для обработки поверхности растворителя представлена в табл. 4.2.

Органические растворители непригодны для удаления загрязнений, содержащих мыла, шлифовальную пасту, пыль и т. п., так как они растворяют жир и не удаляют полностью с поверхности металла неорганические соединения, входящие в состав загрязнений. Органические растворители непригодны также для обезжиривания влажных поверхностей, так как они не смешиваются с водой и на влажных участках не проника-

Таблица 4.2. Влияние используемого для обезжиривания растворителя на свойства клеевых соединений

Растворитель	Краевой угол смачивания, град	Разрушающее напряжение при сдвиге, %	Растворитель	Краевой угол смачивания, град	Разрушающее напряжение при сдвиге, %
—	77	28	Трихлорэтилен	42	100
Толуол	59	93			(13,5 МПа)
Гептан	51	93	Метилхлоро-	34—35	110—114
Метилэтилкетон	47	94	форм в сочетании		
Этилацетат	43	100	с ультразвуком		

ют к поверхности металла [251]. При обезжиривании пластмасс необходимо помнить, что большинство из них адсорбирует растворители, поэтому если после обезжиривания не дать достаточной открытой выдержки (до полного удаления растворителя) или не провести ускоренной сушки, то возможно образование пористого клеевого шва.

Для снижения пожароопасности органических растворителей в них вводят антистатические присадки, в частности Сигбол (ТУ 38-101741—78). Ее вводят в растворитель в количестве 0,002% (масс.).

Обезжиривание предпочтительнее проводить в парах растворителей (за исключением титановых сплавов). Для этого металлические детали подвешивают в камере, в которой испаряют хлорсодержащий растворитель, например трихлорэтилен, тетрахлорэтилен. Из-за разности температур горячего пара и холодного металла пары растворителя конденсируются на металлических деталях, растворяя жиры, масла, воскоподобные вещества и другие загрязнения. Кроме того, многие установки для обезжиривания в парах снабжают приспособлением для обрызгивания деталей чистым растворителем [219, с. 99]. В парах трихлорэтилена обезжиривают сталь, вольфрамовые, магниевые и молибденовые сплавы, в парах тетрахлорэтилена — алюминий, алюминиевые, вольфрамовые, магниевые и молибденовые сплавы. Продолжительность обработки 0,5—5 мин.

Для обезжиривания поверхностей можно использовать водные моющие средства. Весьма эффективными являются моющий раствор ТМС-31 (ТУ 38-40740—71), моющий препарат «Аполир», а также моющие средства «Термос-1» и «Термос-2»; лучшим из них является состав ТМС-31. Они представляют собой водные растворы смеси поверхностно-активных веществ, моноэтаноламидов, олеиновой кислоты, спирта и триэтаноламина [141, с. 86]. В табл. 4.3 показано, как влияют обезжиривающие водные растворы и органические растворители на прочность клеевых соединений стали 45, выполненных эпоксидным клеем (смола ЭД20+отвердитель № 254).

Таблица 4.3. Влияние обработки поверхности стали 45 на прочность клеевых соединений

Обезжиривающий состав	Количество обезжиривающего компонента, г на 1 л воды	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа	Обезжиривающий состав	Количество обезжиривающего компонента, г на 1 л воды	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа
Бензин+ацетон	—	70	«Аполир»	50	70,5
Трихлорэтилен	—	67,6	«Термос-1»	—	63,3
ТМС-31	80	74,9	и «Термос-2»		
			МС-6	20—30	71,5

В качестве моющего средства можно использовать также состав, содержащий тринатрийфосфат (16 г/л) и эмульгатор Синтаид-5 (2 г/л), который можно утилизировать путем биологического разложения [141, с. 86]. При этом исключается загрязнение окружающей среды.

Обезжиривание водными моющими средствами включает промывку (окунанием) в водных растворах моющих средств при 70—80 °С в течение 3—15 мин и последовательную промывку в горячей (60—70 °С) и холодной проточной (15—20 °С) воде. Для предотвращения коррозии металла после промывки в воде изделия обрабатывают холодным водным раствором хромпика (0,5%-ным) и сушат при 110—120 °С. Такая обработка рекомендуется для стали, медных, титановых, алюминевых и магниевых сплавов.

Водные моющие растворы и трихлорэтилен удаляют с поверхности минеральное масло, но не удаляют графит. Сочетание обработки водными моющими растворами и ультразвуком позволяет повысить качество обезжиривания, а также удалять остатки графита. Для этих целей можно использовать ультразвуковую установку типа УЗУ-0,25 с выходной акустической мощностью 230 Вт и частотой 18 кГц. Оптимальными параметрами режима обезжиривания являются: температура ванны 90—95 °С, продолжительность обезжиривания 0,5—1 мин, расстояние между ультразвуковыми преобразователями и обезжириваемой поверхностью деталей 50—60 мм [89, с. 154].

Для очистки деталей в трихлорэтилене с применением ультразвука можно использовать установку типа ОД, производительностью 30—48 м²/ч. Интенсивность ультразвуковых колебаний $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ Вт/м².

Как указывалось выше, для обезжиривания поверхностей можно использовать щелочные составы. Такие составы обычно состоят из соли щелочного металла, щелочного мыла, моющего и поверхностно-активного веществ. Для повышения эффективности очистки составы обычно подогревают. После обезжиривания поверхности промывают проточной водой (температурой от 15 до 60 °С) до нейтральной реакции промывной воды. Для промывки следует использовать деминерализованную воду. Большинство металлов после такой обработки дополнительно обрабатывают ингибитором коррозии (водный 0,5%-ный раствор хромпика с температурой 20—25 °С) в течение 0,5 мин [221]. После этого детали сушат при 15—30 °С, обдувая их чистым сжатым воздухом, или в сушильных шкафах.

Весьма эффективным способом удаления загрязнений со склеиваемых поверхностей является газоплазменная обработка с использованием установки мощностью 20 Вт при скорости струи 50 см³/мин в течение 20—60 мин [249]. Газоплазменная обработка повышает адгезию клеев к склеиваемым поверхностям, при этом объемные свойства субстрата не ухудшаются, поскольку такая обработка воздействует лишь на по-

верхностный слой глубиной не более 10 мкм. После газоплазменной обработки загрязненной поверхности в течение 60 мин адгезия полиуретанового и эпоксидного герметиков к ней такая же, как к незагрязненной поверхности. Кроме того, такая обработка улучшает смачиваемость поверхности герметиком, снижая контактный угол смачивания водой до нуля.

Способы подготовки поверхностей

Подготовка поверхности под склеивание является одной из наиболее ответственных операций технологического процесса склеивания. От этой операции зависит не только адгезионная прочность клеевых соединений, но и степень защиты металлов от коррозии. Идеальной можно считать такую подготовку поверхности, при которой наблюдается когезионное (по клею) разрушение клеевых соединений как непосредственно после склеивания, так и под действием эксплуатационных факторов.

Способ подготовки поверхности зависит от природы склеиваемых материалов, конструктивных особенностей изделия, условий эксплуатации и типа используемого клея. Способы подготовки поверхности можно разделить на физические (механические), химические и физико-химические. Наиболее эффективны химические способы. Для повышения коррозионной стойкости соединений на склеиваемые поверхности после обработки или непосредственно после обезжиривания целесообразно наносить защитные покрытия (хроматные покрытия, анодные пленки и т. д.). Склеивание деталей со свежеподготовленными поверхностями, как правило, повышает прочность и долговечность клеевых соединений [252, с. 32].

К физическим (механическим) способам подготовки поверхности под склеивание относятся абразивная обработка струйными методами и зачистка поверхностей шлифовальными шкурками.

Механические способы подготовки поверхности рекомендуются в тех случаях, когда число склеиваемых деталей невелико или состояние поверхности не позволяет использовать химические реагенты.

Абразивная обработка струйными методами рекомендуется для деталей толщиной не менее 3 мм. Для этих целей используют электрокорунд, кварцевый песок или карбид кремния. При толщине обрабатываемых деталей менее 3 мм применяют зачистку шлифовальными шкурками.

Необходимо отметить, что пескоструйная обработка способствует образованию клеевых соединений с низкой стойкостью к одновременному воздействию повышенных температур и влажности. Более эффективна гидropескоструйная обработка.

При абразивной обработке важную роль играют форма и размер частиц. Наиболее подходят для этих целей острые

*Таблица 4.4. Размеры частиц абразивных материалов,
используемых для дробеструйной обработки различных металлов*

Металл	Способ обработки	Дисперсность абразивного материала, число частиц на 1 см ²
Медь	Сухое обдувание	80—100
Алюминиевые сплавы	Влажное обдувание	140—325
Желтая медь	Сухое обдувание	80—100
	Влажное обдувание	140—325
Нержавеющая сталь	То же	140—325

частицы. В табл. 4.4 указаны размеры частиц абразивных материалов для обработки различных металлов [250].

Струйную обработку абразивными материалами проводят, соблюдая следующие условия:

Давление сжатого воздуха, МПа	0,3—0,5
Диаметр сопла, мм	8—12
Угол наклона сопла к обрабатываемой поверхности, град	45—65
Расстояние сопла от поверхности, мм	80—200

Гидропескоструйную обработку проводят под давлением 0,3—1 МПа суспензией следующего состава (в г/л):

Сода кальцинированная	4—6
Нитрит натрия	18—20
Абразивный материал	200—500

После гидропескоструйной обработки поверхность металлических деталей промывают составом, содержащим 100—150 г/л нитрата натрия и 10 г/л карбоната натрия, при 60—80°C в течение 2—3 мин. Такая обработка способствует повышению коррозионной стойкости металла.

При зачистке поверхности шлифовальными шкурками используют шкурки № 12—16. Можно использовать также опилку. В промышленности при подготовке поверхности металлов этот способ используется весьма ограниченно, так как в процессе обработки возможно внедрение в поверхность обрабатываемого металла инородных частиц, способных вызвать коррозию. Для подготовки поверхности неметаллических материалов он используется чаще. При склеивании стеклопластиков обработка поверхности механическим путем (зашкуриванием или зачисткой) обеспечивает разрушение клеевого соединения по субстрату и увеличение его прочности (по сравнению с данными, полученными при склеивании материала с необработанной поверхностью) [253]. Зачистку поверхности можно механизировать, используя приспособления типа полотеров. Пыль, образующуюся при такой зачистке, удаляют пылесосом. Для механической обработки поверхности можно использовать также вату из стальной проволоки [131, с. 233].

К механическим способам обработки поверхности относятся и фрезерование, которое используют для подготовки поверхности древесины непосредственно перед склеиванием [141, с 90].

Увеличению прочности адгезионного соединения способствует механическая обработка, например, в среде мономера, растворителя, родственного клею, самого клея и т. д. [254] (см. с. 165).

В последнее время в литературе появились сообщения о возможности замены механической (пескоструйной) обработки поверхности более прогрессивным способом — обработкой ионами аргона [255]. Так, обработка поверхности коррозионностойкой стали таким способом позволила повысить прочность клеевых соединений (при склеивании эпоксидным клеем) в 3 раза. Другим преимуществом этого способа является то, что качество поверхности не снижается в течение длительного хранения — склеивание может быть выполнено через несколько часов или даже месяцев без снижения прочности клеевого соединения.

К химическим (электрохимическим) способам подготовки поверхности относятся травление и анодное оксидирование. При обработке поверхностей в различных ваннах следует соблюдать следующие условия:

1) избегать брать руками обрабатываемые детали в процессе обработки, после обработки и перед склеиванием. Если это неизбежно, то следует пользоваться чистыми хлопчатобумажными или нейлоновыми перчатками;

2) при изготовлении обрабатывающего состава применяют дистиллированную или чистую (деионизированную) воду; при необходимости используют воду, содержащую твердых веществ не более 50 млн^{-1} и с $\text{pH} = 5,5\text{—}8$ (или с электрическим сопротивлением 30 мОм) [256]:

3) необходимо контролировать срок службы обрабатываемых ванн, который зависит от числа и габаритов обрабатываемых деталей; необходимо периодически брать пробы жидкости и проводить анализ содержания реактивов; одним из методов контроля срока службы является измерение pH ванн.

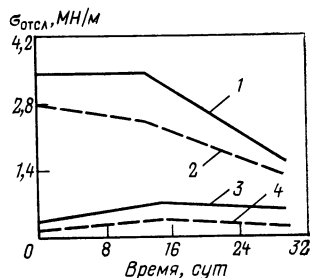
Подготовка поверхности металлов

Для подготовки поверхности алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, нержавеющей и углеродистых сталей, вольфрама, меди, молибдена и других металлов используют травление в растворах, содержащих серную, азотную, соляную и ортофосфорную кислоты [131, 219, 221].

Для подготовки поверхности алюминиевых сплавов, в частности, рекомендуется раствор, содержащий 22,5 масс. ч. H_2SO_4 (конц.), 7,5 масс. ч. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 70 масс. ч. воды [368,

Рис. 4.1. Зависимость прочности при отслаивании клеевых соединений, выполненных однокомпонентным эпоксидным клеем, от продолжительности хранения подготовленных к склеиванию образцов из алюминиевого сплава марки 5052/H34:

1, 2 — травленая поверхность [хранение при 24 °С и относительной влажности 50% (1) и при 50 °С и относительной влажности 95% (2)]; 3, 4 — очистка в парах растворителя [хранение при 24 °С и относительной влажности 50% (3) и при 50 °С и относительной влажности 95% (4)].



с. 57]. После травления детали обязательно надо промыть проточной холодной водой до нейтральной реакции промывной воды. Сушат детали, обдувая сжатым воздухом (при температуре помещения 15—30 °С), нагретым не выше 50 °С (в случае алюминиевых деталей) или 110 °С (для других металлических деталей).

После травления детали можно хранить до склеивания от 4 ч до 10—14 сут. При более длительном хранении подготовленных к склеиванию деталей прочность клеевых соединений снижается. Особенно резко снижается прочность при расслаивании — после хранения подготовленной поверхности до 30 сут этот показатель может снизиться до 80% (рис. 4.1). При хранении детали следует обертывать крафтбумагой для защиты от загрязнений [275].

Поверхность металлов можно обрабатывать растворами однозамещенных солей ортофосфорной кислоты (фосфатирование) [6, с. 121]. Перед фосфатированием поверхность должна быть тщательно очищена. Наиболее высокие показатели прочности клеевых соединений при склеивании эпоксидным клеем обеспечиваются при фосфатировании в 15%-ном растворе ортофосфорной кислоты в течение 50 мин при 23—25 °С; при этом разрушение происходит по клею и прочность соединения примерно на 25% выше, чем при склеивании нефосфатированных образцов.

Одним из наиболее широко используемых методов подготовки поверхности металлов является анодное оксидирование [254]. Образующаяся при этом анодная пленка обладает не только высокой адгезией, но и хорошими защитными свойствами. При анодном оксидировании детали погружают в электролит и соединяют с положительным полюсом источника тока. Во время прохождения тока через электролит на аноде выделяется кислород, который взаимодействует с алюминием с образованием оксидной пленки. С увеличением толщины пленки защитные свойства ее улучшаются, но прочность уменьшается.

Существуют три способа анодного оксидирования деталей: серноокислотный, хромовокислотный и фосфорнокислотный. Ре-

Таблица 4.5. Способы анодного оксидирования деталей

Параметры процесса	Способ анодирования		
	сернокис- лотный	хромово- кислотный	фосфорно- кислотный
Электролит	Серная кислота	Хромовая кислота	Фосфорная кислота
Содержание электролита, г/л	180—200	50—55	90—100
Температура электролита, °С	10—15	39±2	13—25
Плотность тока, А/дм ²	1—1,5	1	—
Продолжительность анодирования, мин	20—25	60	10—20
Толщина анодной пленки, мкм	5—8	3—4	—

жимы анодирования для каждого из этих способов представлены в табл. 4.5.

Образующаяся при сернокислотном способе анодная пленка обладает наилучшими защитными свойствами, однако она самая хрупкая и непрочная. При прочности клеевых соединений при сдвиге порядка 20 МПа происходит ее отрыв от поверхности металла. Кроме того, при сернокислотном анодировании наблюдается пониженная водостойкость клеевых соединений (влага проникает через оксидную пленку). Состав, в котором производится анодирование, требуется охлаждать до 10—15 °С, что связано с дополнительными трудностями. Сернокислотное анодирование может быть рекомендовано только как метод подготовки поверхности при склеивании не жесткими клеями (например, фенолокаучуковыми), прочность клеевых соединений на которых при сдвиге не превышает 20 МПа.

Анодное оксидирование в хромовой кислоте обеспечивает более высокую прочность клеевых соединений, образуется более плотная оксидная пленка, но ее защитные свойства хуже свойств пленки, образующейся при сернокислотном анодировании [258]. Недостатком этого способа является высокая токсичность, а также дефицитность электролита. Сравнение свойств клеевых соединений, выполненных эпоксидным клеем ВК-24 при подготовке поверхности различными способами, представлено в табл. 4.6.

Наиболее эффективным способом подготовки алюминиевых сплавов является анодирование в фосфорной кислоте [259]. Этот способ имеет преимущества перед другими: повышенная прочность клеевых соединений и незначительное ее изменение при колебаниях напряжения, температуры ванны и продолжительности анодирования, более высокая водостойкость и др.

Промывать детали после анодного окисления водой недопустимо, поскольку оксидные пленки легко гидролизуются и образующиеся гидроксиды служат центрами начала разруше-

*Таблица 4.6. Влияние способа подготовки поверхности
алюминиевого сплава Д16Т на прочность клеевых соединений,
выполненных эпоксидным пленочным клеем ВК-24*

Состояние образцов	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа								
	сернокислотное анодирование			хромовокислот- ное анодирование			пиклинг-про- цесс*		
	-60 °С	20 °С	80 °С	-60 °С	20 °С	80 °С	-60 °С	20 °С	80 °С
Исходные данные	14,6	18,0	15,6	21,5	28,0	25,6	24,0	24,3	18,6
После воздействия воды в течение 30 сут	16,8	16,3	4,2	22,0	28,5	25,0	26,0	28,8	15,2
После воздействия тро- пического климата в те- чение 3 мес.	15,0	17,8	4,2	22,4	27,4	10,0	19,5	17,0	—

* Обработка в растворе, содержащем 22,5 масс. ч. H_2SO_4 , 7,5 масс. ч. $Na_2Cr_2O_7$ и 70 масс. ч. H_2O при 60 °С в течение 30 мин.

ния клеевых соединений [260]. Сушить детали следует теплым сухим воздухом, очищенным от масла и пыли. Хранение де-
талей после анодного окисления приводит к снижению адгезии
анодной пленки и прочности клеевых соединений, поэтому склеи-
вание следует проводить непосредственно после подготовки, по-
верхности. Допускается хранение деталей после анодного окис-
ления до 3 сут при строгом соблюдении условий хранения,
исключающих их загрязнение.

Иногда для повышения прочности клеевых соединений при
подготовке поверхности сочетают различные методы. Так, при
подготовке поверхностей углеродистых сталей эффективно

*Таблица 4.7. Влияние способа подготовки поверхности на прочность
клеевых соединений стали, выполненных полиуретановым
клеем ВИЛАД-6К*

Способ подготовки поверхности	Масса фосфат- ного покрытия, мг/дм ²	Сопротивление отслаиванию ПВХ пленки, МН/м		
		после изготов- ления	после про- грева при 160 °С в те- чение 1 ч	после хранения в течение 1 г
Обезжиривание	—	8	10	8,4
Травление	—	12	13,2	10
Фосфатирование цинкофосфатное	25—30	9,3	9,8	
Фосфатирование железофосфатное				
с окислителями				
нитратным	1,5—3,5	22,5	45	36
	4,0—5,0	20	28	26
хлоратным	1,5—3,5	24	45,6	36
	4,0—5,0	21,5	32,2	28
броматным	1,5—3,0	22	37	30,81
	3,5—4,5	19	25	22,8

травление по пиклинг-процессу с последующим фосфатированием [261]. При этом между фосфатным покрытием и реакционноспособными группами основы клея образуются химические связи. Такая подготовка поверхности обеспечивает стабильность свойств клеевых соединений в процессе хранения.

На примере полиуретанового клея ВИЛАД-6К при склеивании фосфатированной стали с поливинилхлоридной пленкой показано, что между поверхностью фосфатированной стали и изоцианатными группами полиуретана образуются химические связи [262].

Адгезионная прочность соединения зависит от толщины (массы) аморфного фосфатного слоя. Наилучшие адгезионные характеристики получены при массе 1,5—3,5 мг/дм² (табл. 4.7).

Подготовка поверхности пластмасс и композиционных материалов

Подготовка поверхности неметаллических материалов имеет ряд особенностей по сравнению с подготовкой металлов. Во-первых, для многих неметаллических материалов исключается операция обезжиривания, поскольку при механической обработке с поверхности удаляется верхний слой и содержащиеся в нем загрязнения. Кроме того, при обработке поверхности пластиков органические растворители могут адсорбироваться и снижать прочность клеевых соединений. Свойства некоторых материалов (например, органического стекла) могут существенно ухудшаться при обработке органическими растворителями.

Для подготовки поверхности пластиков и композиционных материалов используют защитные удаляемые слои, которые не могут быть применены для металлов. Кроме того, большинство неметаллов, особенно пленочные материалы, имеют невысокую поверхностную энергию, которая ниже, чем у растворителей или клеев, а это в свою очередь может препятствовать эффективному смачиванию субстрата клеем и достижению высокой адгезионной прочности. В связи с этим используют специфические химические и физические способы обработки поверхности таких материалов для активации адгезии за счет придания поверхности субстрата более высокой энергии.

На поверхности стеклотекстолитов и композиционных материалов могут находиться различные вещества, используемые в качестве разделительных слоев при формировании этих материалов. Большинство из этих соединений придает поверхностям антиадгезионные свойства, в связи с чем перед склеиванием их следует удалять. Для этого поверхность за-

шкуривают, подвергают дробеструйной обработке и др. [263]. Как правило, такая обработка поверхности в дальнейшем приводит к разрушению по субстрату. Как известно, рельеф поверхности и ее шероховатость влияют на прочность склеивания. С увеличением шероховатости поверхности резко снижается скорость достижения равновесной смачиваемости ее клеем, и эта скорость может оказаться ниже скорости отверждения клея. В этом случае на границе контакта появляются пузырьки воздуха, и качество соединения резко снижается [264].

При подготовке поверхности стеклотекстолитов и композиционных материалов в ряде случаев на них наносят защитные слои, которые удаляют перед склеиванием. В качестве защитных слоев применяют стеклоткани и другие ткани (например, нейлоновые), которые предварительно обрабатывают специальными веществами для облегчения удаления их со склеиваемой поверхности [252, с. 128].

Шероховатость поверхности можно придать не только зашкуриванием, но и в процессе прессования путем передачи рисунка стеклоткани, применяемой в качестве промежуточно (удаляемого) слоя [265].

Для повышения адгезии клеев к поверхности формованных изделий, полученных с использованием разделительных смазок, на их поверхность наносят эмульгирующие, диспергирующие или смачивающие средства. Например, для полиуретановых изделий используют лаурилсульфонат, аддукты оксида алкилена и лаурилового спирта, дибутилнафталинсульфонат и др. Эти же соединения могут быть введены и в состав разделительной смазки. Так, при нанесении на поверхность формованного полиуретана, полученного с использованием в качестве разделительной смазки раствора воска в трихлорэтаноле, 10%-ного водного раствора оксиэтилированного олеилового спирта прочность клеевых соединений при расслаивании повышается примерно в 4 раза [266].

Для подготовки поверхности пластмасс под склеивание применяют также химическое модифицирование поверхности. Например, фенопласты обрабатывают ацетоновым раствором гидроксипроизводных бензола и других ароматических соединений. Перед склеиванием отвержденных реактопластов на основе кремнийорганических полимеров на склеиваемые поверхности наносят в качестве подслоя соединения типа этоксисилана или обрабатывают их раствором окислителя, например серной кислотой [318].

Улучшить адгезионные свойства полистирольных пластиков можно, напыляя на их поверхность медные покрытия (гальванохимические покрытия). Адгезионная прочность клеевого соединения ударопрочного полистирола, выполненного эпоксидным клеем на основе смолы ЭД-20, после такой обработки возросла в 2,5 раза [267].

Прочность склеивания стеклотекстолитов зависит также от степени отверждения связующего — при меньшей степени отверждения стеклотекстолита прочность клеевого соединения увеличивается. На примере склеивания эпоксидных стеклотекстолитов клеем ВК-9 было показано, что прочность клеевого соединения при равномерном отрыве увеличивается с 23,7 до 29,5 МПа при уменьшении степени отверждения связующего с 98 до 74 % [268].

Свойства образующегося при формировании термопластов поверхностного слоя влияют на прочность клеевых соединений. Для получения однородной поверхности без оболочки, представляющей собой область мелких деформированных образований или бесструктурный на оптическом уровне слой, необходимо тщательно выбирать режим формования [269].

Подготовка поверхности пленочных материалов

При склеивании пленочных материалов возникают особые трудности, так как большинство из них инертны по отношению к клеям [270]. Наиболее трудно склеиваются полиэтилен и фторопласт. Простейшим методом подготовки поверхности кристаллизующихся термопластов, например фторсодержащих полимеров, полиолефинов, полиамидов, к склеиванию является дублирование их со стеклотканью, стекловолокном или с другими подобными материалами. Дублирование можно проводить в прессах, на каландрах или проглаживанием обычным утюгом, нагретым до определенной температуры.

Для улучшения способности склеиваться детали из фторопласта-4 изготавливают, вводя в полимер на участках, подлежащих склеиванию, наполнители (оксиды железа и хрома, кварцевую муку, цемент, порошки металлов) [262]. Склеивание инертных материалов возможно только после специальной обработки поверхности, например, в натрийнафталиновом комплексе. Так, клеевые соединения необработанного фторопласта, выполненные эпоксиполиамидным клеем, имеют прочность при сдвиге 0,61 МПа, в то время как после обработки в натрийнафталиновом комплексе прочность достигает 8,22 МПа [271]. Для обработки можно использовать также дисперсии натрия в жидком аммиаке, натрийантраценовый комплекс или расплавленный ацетат калия.

Поверхность полиэтилентерефталатной пленки перед склеиванием можно обработать 30%-ным раствором NaOH при 80 °С в течение 3 мин, при этом прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений, выполненных эпоксиполиамидным клеем, увеличивается с 0,4 до 2,7 МН/м [271].

Адгезию пентапласта можно повысить, обрабатывая его поверхность окислительной пастой с последующим нанесением подслоя из γ -аминопропилтриэтоксисилана (продукт АГМ-

9). Пасту готовят, растворяя в 1 л воды 40 г бихромата калия и 100 г серной кислоты (плотность 1820 кг/м³) с последующим перемешиванием 91 масс. ч. раствора с 9 масс. ч. аэросила 1,75. Такой пастой можно обрабатывать не всю поверхность, а только некоторые участки, например, в случае крупногабаритных изделий. Обработку пастой проводят при 20—22 °С в течение 15 мин, затем обработанную поверхность тщательно промывают водой, сушат при 60 °С в течение 1 ч и обрабатывают 5%-ным раствором АГМ-9 в толуоле [272].

Поверхность полиэтилена перед склеиванием можно обрабатывать в ванне, содержащей 95,0 мол. ч. серной кислоты, 4,6 мол. ч. бихромата натрия и 7,2 мол. ч. дистиллированной воды. В этой ванне изделия выдерживают в течение 1—2 с при 120 °С. Недостатком такой подготовки поверхности является охрупчивание пленок.

Для полиолефинов и фторопластов эффективным является простой и доступный способ, названный механохимическим способом склеивания. Сущность способа заключается в механической обработке поверхности полимера после нанесения клея. Для этой цели используют обычное металло- и деревообрабатывающее оборудование (шлифовальные, полировальные, токарные станки, циклевочные машины и т. д.).

При механическом воздействии происходит разрушение химических связей в склеиваемом полимере с образованием свободных макрорадикалов. В результате химических реакций этих макрорадикалов на поверхности субстрата появляются полярные группы и неопределенные связи, а при взаимодействии с компонентами клея и привитые сополимеры [273, 274].

На примере клеевых соединений полипропилен+полипропилен, полиэтилен+алюминиевый сплав, полиэтилен+полиэтилен, выполненных эпоксидным клеем на основе смолы Эпон 828 и отвердителя версамид 140 (1:0,1), показано, что прочность при сдвиге образцов, поверхность которых обработана шерохованием на воздухе перед нанесением клея, значительно ниже, чем в случае активации шерохованием в присутствии клея (табл. 4.8) [274].

Таблица 4.8. Прочность при сдвиге клеевых соединений после обработки поверхности различными способами

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С после обработки поверхности, МПа	
	шерохованием	механохимическим способом
Полипропилен+полипропилен	3,8±0,4	6,3±0,4
Полиэтилен низкой плотности+алюминиевый сплав	4,8±0,6	6,9±0,4
Полиэтилен низкой плотности+полиэтилен низкой плотности	5,0±0,3	7,1±0,3

Еще более эффективна обработка поверхности, в частности стеклопластиков на основе ненасыщенного полиэфирного связующего, в присутствии мономера, родственного связующему стеклопластика. Следует отметить, однако, что после хранения клеевых соединений в течение нескольких месяцев их прочность снижается.

Поверхность полиэтилена перед склеиванием можно обрабатывать в течение 10 с пламенем пропановой горелки (до легкого помутнения поверхности). Прочность клеевых соединений обработанного таким образом полиэтилена возрастает примерно в 2 раза по сравнению с прочностью образцов, поверхность которых была обработана в концентрированной H_2SO_4 с добавкой 5 масс. ч. бихромата калия [275].

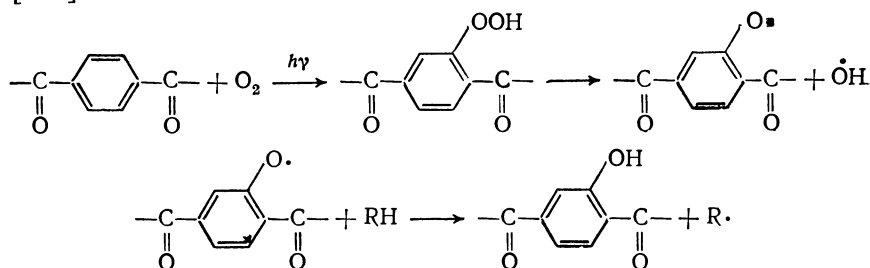
Полиэтиленовые, фторопластовые и полиэтилентерефталатные пленки обрабатывают коронным разрядом [276—281] в высокочастотном устройстве при частоте тока 20 кГц. Напряжение тока при обработке, а также расстояние между электродами влияют на адгезионную прочность, при этом с увеличением напряжения эффективность обработки повышается тем сильнее, чем меньше расстояние между электродами. Так, на примере полиэтиленовой пленки из полиэтилена низкой плотности марки 10802-020 и акрилатного клея медицинского назначения бутол показано, что при величине зазора между электродами 0,5 мм эффективность обработки настолько высока, что при напряжении не более 8 кВ клей не удаётся отслоить от полиэтиленовой пленки. При постоянном напряжении между электродами 10 кВ и зазоре 2 мм полиэтиленовую пленку можно обрабатывать при скорости ее перемещения от 10 до 60 м/мин. В этом случае прочность при отслаивании пленки уменьшается с 900 до 250 МН/м. Эффективность обработки пленки зависит и от ее толщины; обработку более толстых пленок следует проводить при более высоком напряжении.

Склеивание поверхностей надо проводить непосредственно после обработки их коронным разрядом. Если этого сделать не удастся, то перед склеиванием следует провести повторную активацию при невысоком постоянном напряжении, составляющим 7—8 кВ.

При обработке поверхностей различных материалов коронным разрядом на них образуются озонидные и пероксидные группы, которые и способствуют повышению адгезии. Однако эти группы быстро превращаются в карбоксильные, что приводит к снижению поверхностной энергии и прочности склеивания [281]. Методом рентгеновской фотоэлектрической спектроскопии и другими методами на поверхности обработанной коронным разрядом полиэтиленовой пленки обнаружены группы COOH и C=O .

При обработке коронным разрядом (частота тока разряда 20 кГц, напряжение 16 кВ) полиэтилентерефталатной

пленки на ее поверхности протекают следующие реакции [283].



Обработку поверхностей инертных материалов можно проводить в тлеющем разряде при напряжении 1100 В, плотности тока 0,6 мВ/см² и давлении $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. [272]. Такая обработка позволяет повысить полярность поверхности пентапласта, снизить краевой угол смачивания водой. Оптимальная прочность склеивания достигается при продолжительности обработки в тлеющем разряде 30 мин. Ниже приведены данные о прочности при сдвиге (в МПа) соединений алюминиевого сплава Д16АТ с пентапластом, выполненных клеями ПУ-2 и ВК-9:

	ПУ-2	ВК-9
Обезжиривание поверхности толуолом	0	0
Зашкуривание шлифовальной шкуркой	4,2	1,8
Обработка окислительной пастой	4,6	5,0
Обработка окислительной пастой + АГМ-9	7,2	9,0
Обработка в тлеющем разряде	13,4	14,0

Для улучшения гидрофильности и адгезионных свойств поверхности полиолефиновых пленок их подвергают воздействию электромагнитных волн высокой частоты (13,56 МГц) в атмосфере кислорода (плазменной обработке). Адгезионные свойства зависят от продолжительности обработки, времени, прошедшего между обработкой и склеиванием, и др. [284]. При обработке поверхности полиэтилена, например, в атмосфере кислорода электромагнитными волнами с частотой 13,56 МГц и мощностью 50 Вт в течение 10 мин прочность склеивания эпоксидным клеем увеличивается с 2 до 14 МПа [285].

Сравнивая прочность и характер разрушения клеевых соединений фторопластовой пленки, обработанной различными способами в различных условиях, следует отметить, что лучшие показатели имеют соединения, изготовленные с применением пленки, поверхность которой обработана уксуснокислым калием или тлеющим разрядом (табл. 4.9) [149, с. 131].

Адгезию полиэтиленовых, фторопластовых и полиэтилентерефталатных пленок можно также повысить при электронном и УФ-облучении. При УФ-облучении полиэтилена продолжительность обработки составляет 8—10 мин. Обработку фторо-

Таблица 4.9. Влияние способа подготовки поверхности фторопластовой пленки на прочность ее соединения с алюминиевым сплавом Д16АТ при склеивании полиуретановым клеем ПУ-2

Обработка	Прочность при расслаивании после циклических испытаний*, МН/м				Характер разрушения клеевых соединений после циклических испытаний
	0 цик-лов	26 цик-лов	50 цик-лов	76 цик-лов	
Натрийнафталиновым комплексом	17,1	8,3	4,9	0	По границе клей — пленка
Натрийантраценовым комплексом	14,2	6,1	3,2	0	То же
Уксуснокислым калием	13,2	13,0	12,8	13,2	Смешанный (по клею и верхнему слою пленки)
Тлеющим разрядом	13,0	13,5	12,9	13,0	Когезионный (по клею и пленке)

* Цикл включает УФ-облучение в течение 1 ч при 50 °С и относительной влажности 98%, выдержку в течение 1 ч в тех же условиях без УФ-облучения и охлаждения до —60 °С с выдержкой в течение 30 мин.

пласта ускоренными электронами проводят в течение 30 с при давлении 0,05 мм рт. ст., при этом прочность клеевых соединений при склеивании эпоксиполиамидным клеем составляет 8 МПа (в случае необработанной поверхности — 0,61 МПа). Прочность клеевых соединений повышается вследствие образования водородных связей между функциональными группами полимера (основы клея) и полярными группами, образующимися на склеиваемой поверхности при ее обработке [271].

Адгезию клеев к поверхности инертных материалов можно повысить и путем их металлизации [286]. Наиболее прочные соединения полиэтилена и фторопласта образуются при нанесении на их поверхность (термическим испарением в вакууме) Fe, Ni и Ti.

Одним из путей повышения адгезии клеев к инертным материалам является привитая сополимеризация. Так, поверхность полиэтиленовой пленки можно модифицировать различными мономерами [287]. Для такой прививки можно использовать самые различные соединения, например N-винилпирролидон-2, 4-винилпиридин, серный ангидрид и жидкие полибутиadiеновые каучуки марок СКДЖ и СКД-1А. При этом физико-механические свойства поверхностного слоя практически остаются неизменными, и значительная часть функциональных групп участвует в образовании адгезионных связей. Максимальной адгезионной прочности соответствует строго определенное содержание функциональных групп [288]. Реакционную смесь, представляющую собой раствор мономера и каучука, наносят на поверхность полиэтилена, затем проводят его обработку в атмосфере азота при давлении 0,1 МПа на ускорителе с энергией электронов 0,5 МэВ при скорости движения полиэтилена 1 м/мин и дозе излучения 8 Мрад. Проч-

ность клеевых соединений после такой обработки повышается в 2—3,5 раза.

Для увеличения адгезии клеев к полипропилену на его поверхность можно прививать метилметакрилат и стирол [141, с. 152]. Такая прививка производится из газовой фазы под воздействием ускоренных электронов с энергией 0,5 МэВ и плотностью тока, равной 0,66 мА/см². Мощность дозы излучения составляет 0,375 Мрад/мин.

При обработке пленок серным ангидридом происходит окисление полимера и побочная реакция—сульфирование с образованием на поверхности групп SO₃H. Модифицирование проходит на глубину от 11,4 до 18,2 мкм (по данным микроструктурного анализа). Образование кислотных групп на поверхности придает полиэтиленовой пленке гидрофильность, что способствует улучшению ее адгезионных свойств. Прочность при сдвиге соединения пленки с эпоксифенольным пластиком увеличивается в 3,5 раза (с 3,04 до 10,7 МПа) [289].

Эффективна модификация поверхности, например фторопласта, активными молекулами или атомами. Так, сильное воздействие на фторопласт оказывает атомарный фтор. Сущность такого способа обработки поверхности заключается в том, что полимер пропускают между электродами при электролизе электролитов, диссоциирующих на ионы активных по отношению к нему элементов (щелочных металлов, фтора и др.). Так, прочность клеевого соединения пленки фторопласта толщиной 100 мкм, которую пропускали между электродами в расплаве KF в процессе электролиза при температуре 120—140 °С в течение 2 мин, увеличивается на 50—60% [141, с. 82; 290].

В случае прививки стирола оптимальная прочность достигается при прививке 2,5—4% (масс.) этого мономера.

Адгезию пленок, например полиэтиленовых, можно повысить, вводя в их состав соединения, имеющие одновременно как акриловые, так и эпоксидные группы; при этом стойкость полиэтилена к термоокислительной деградации не ухудшается. Примером такого соединения может служить олигомер НЭО-20А—продукт взаимодействия акриловой кислоты и эпоксидиановой смолы ЭД-20. Олигомер вводят в полиэтилен низкой плотности в процессе вальцевания (15 мин) при 140 °С. Затем проводят прессование при 150 °С в течение 10 мин и давлении 5 МПа. Оптимальное содержание НЭО-20А—3% [291].

Адгезию пентапласта можно повысить путем его модификации гидропероксидами, в частности гидропероксидом изопропилбензола. При введении в полимер 1% гидропероксида путем обработки порошкообразного материала раствором гидропероксида и последующего прессования удастся значительно улучшить его адгезию, вероятно, за счет улучшения текучести расплава и ускорения микрореологических процессов на

границе полимер—металл. При этом механические и структурные характеристики материала меняются незначительно [292].

Подготовка поверхности резин

При выборе способа подготовки поверхности резин под склеивание необходимо учитывать, что многие из компонентов резин способны мигрировать на их поверхность, образуя слабые граничные слои, по которым в процессе эксплуатации разрушается клеевое соединение [293].

Способ подготовки поверхности резин зависит от состава резины и толщины ее слоя. Для сырых резин, вулканизацию которых проводят одновременно со склеиванием, специальных методов подготовки поверхности не требуется. Вулканизованные резины в большинстве случаев подвергают механической обработке (абразивная обработка, зачистка щеткой и наждачной шкуркой, обдув абразивным зерном, мокрая пескоструйная обработка) и обработке концентрированной серной кислотой (80—93%-ной). В зависимости от типа резины и концентрации серной кислоты выбирают продолжительность обработки. Так, резины, на основе натурального каучука обрабатывают 93%-ной кислотой в течение 2—10 мин, 80%-ной — от 5 до 10 мин. При обработке поверхности резин из синтетических каучуков используют концентрированную азотную кислоту, продолжительность выдержки составляет 4—8 мин [256].

Кислоту можно использовать в сочетании с тонкоизмельченным порошком диоксида кремния (аэросилом). Из них готовят тиксотропную пасту, которую наносят на склеиваемые поверхности и оставляют на 10—20 мин, а затем смывают водой. Во всех случаях после обработки кислотами поверхности тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре. Для нейтрализации кислоты резину перед промывкой водой можно погрузить на 5 мин в аммиачную воду 5—10%-ной концентрации. Затем резину изгибают, в результате чего на ее поверхности появляются мелкие трещины, которые способствуют повышению адгезии.

Обработка кислотами совершенно непригодна для тонкостенных резиновых технических изделий. Прочность обработанных таким способом резин снижается на 20—30%, поверхность их становится жесткой, ухудшается товарный вид изделий.

Более прогрессивным является бромирование поверхности резин так называемым ионным способом, который очень прост, не требует сложного аппаратного оформления и практически не влияет на исходную прочность резин [6, с. 18].

Ионный способ подготовки поверхности резин заключается в следующем: резины погружают в раствор бромистых солей

(КВг и КВгО₃) с минеральным окислителем. Время выдержки в растворе составляет от 60 до 120 с, определяется типом и составом резины и подбирается экспериментальным путем. Ионы брома, находящиеся в растворе, взаимодействуют с молекулами каучука с образованием поверхности, активной по отношению к клеям. Затем резину удаляют из раствора, промывают и высушивают.

Бромирование ионным способом обеспечивает высокую степень модификации поверхности резины, поскольку наряду с реакциями присоединения по двойным связям идут реакции замещения водорода в метильной группе и даже в фенильном кольце.

Особым приемом изменения клеящих свойств резин является введение в их состав добавок, способных мигрировать на поверхность резины и повышать прочность клеевых соединений. Примером такого соединения является бензотрихлорид.

Подготовка поверхности керамики и стекол

Поверхность керамики и стекол обычно подвергают абразивной обработке (зашкуриванию, обдуву водной суспензией карборундовых зерен) или травлению. Для травления поверхности керамики, например, используется раствор, содержащий 7 масс. ч. бихромата натрия, 7 масс. ч. воды и 400 масс. ч. 93%-ной Н₂SO₄. Керамику погружают в раствор комнатной температуры на 15 мин [131, с. 250].

Можно протравить керамическую и стеклянную поверхность в концентрированной азотной кислоте в течение 20—30 мин. При такой обработке поверхности прочность клеевых соединений увеличивается на 20—25%, как было показано на примере склеивания ситалла клеем ВК-9 [294]. По-видимому, происходит окисление поверхности ситалла и усиление донорно-акцепторного взаимодействия между функциональными группами клея и субстрата.

Смачиваемость и адгезию ситалла повышают также путем легирования его оксидами щелочных металлов. При этом адгезионные свойства улучшаются в ряду ВеО—MgO—CaO—BaO [295].

Адгезионные грунты и аппреты

Как уже было сказано выше, после травления и анодного окисления металлов их следует сразу же склеивать. Хранение анодированных изделий в течение, например, 30 сут приводит к снижению прочности клеевых соединений при сдвиге на 15—25%, при неравномерном отрыве и отслаивании — примерно в 2 раза [258]. В производственных условиях проводить склеивание непосредственно после обработки поверхности в ряде случаев бывает сложно, поэтому весьма эффективно использование

адгезионных грунтов, которые наносят непосредственно после анодного окисления. Адгезионные грунты предохраняют подготовленные к склеиванию поверхности во время промежуточной обработки, транспортирования и хранения, удлиняют допустимый промежуток времени между окончанием подготовки поверхности и началом склеивания, позволяют увеличить партию деталей, одновременно проходящих подготовку поверхности, способствуют смачиванию поверхности деталей клеем, защищают склеиваемые детали от коррозии, образуют защитный промежуточный слой, препятствующий нежелательному воздействию клея на склеиваемую поверхность, и др. [252, с. 41]. В то же время при использовании грунтов появляется лишняя технологическая операция, а, следовательно, требуется дополнительное оборудование, производственные площади, возрастает трудоемкость процесса, поэтому грунты следует применять только в тех случаях, когда это совершенно необходимо.

При правильном выборе грунта повышается длительная прочность клеевых соединений, уменьшается их ползучесть, обеспечивается водонепроницаемая защита склеиваемой поверхности, повышается эластичность клея. Однако необходимо отметить, что все-таки наибольшей долговечностью обладают клеевые соединения металлов без грунта, подвергнутых анодной обработке в фосфорной кислоте [295]. Грунт следует выбирать с таким расчетом, чтобы режим его окончательного отверждения совпадал с режимом отверждения клея.

Большинство адгезионных грунтов представляют собой растворы различных олигомеров и полимеров, являющихся основой конструкционных клеев. В состав адгезионных грунтов вводят модифицирующие добавки—цинкхроматные или стронцийхроматные соединения, защищающие от коррозии, а часто также пигменты, служащие наполнителями. Известны, в частности, грунты, представляющие собой 3%-ные растворы поливинилацетата (грунт СПМ-21 «а») или поливинилового спирта (грунты СПМ-70 «а» и СПМ-70 «б») с отвердителем и ингибиторами коррозии [89, с. 4].

После нанесения слоя грунта на поверхность его подвергают воздушной сушке или частичному отверждению. Как правило, срок хранения склеиваемых деталей, покрытых грунтами, не превышает 30 сут. Попадание масел и других загрязнений на загрунтованную поверхность может влиять на свойства клеевых соединений, поэтому детали следует (если это возможно) заворачивать в полиэтилен или пергаментную бумагу. В некоторых случаях перед склеиванием допускается активация («освежение») слоя грунта, который протирают растворителем. Смачивать растворителем надо не слишком обильно во избежание растворения грунта.

Необходимо помнить, что идеальных грунтов, отвечающих всем требованиям, нет, и иногда, улучшая один показатель клеевого соединения, можно ухудшить другой. Так, повышая

Таблица 4.10. Влияние адгезионных грунтов на прочность при сдвиге соединений сплава Д16АТ на эпоксидном пленочном клее ВК-40

Марка	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа			Марка	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа		
	исходные данные	после действия воды в течение 30 сут	после действия тропического климата в течение 30 сут		исходные данные	после действия воды в течение 30 сут	после действия тропического климата в течение 30 сут
Без грунта	31,8	28,0	28,0	СПМ-70«а»	30,0	27,0	28,0
СПМ-21«б»	32,0	27,7	31,0	СПМ-70«б»	35,0	33,3	32,0

эластичность термостойких клеев за счет применения эластичных подслоев, мы снижаем их термостойкость, а грунты, улучшающие термостойкость клея, снижают эластические характеристики соединения. В табл. 4.10 представлены данные о влиянии некоторых грунтов на свойства клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ.

Применение грунта, наносимого на металл, при склеивании металла с резиной обеспечивает сохранение свойств клеевых соединений при воздействии корродирующих агентов, например солевого тумана. В отсутствие грунтовки разрушение клеевых соединений происходит по границе раздела клей—металл [296]. Нанесение адгезионного грунта А-187 на поверхность стали улучшает водостойкость клеевых соединений, выполненных эпоксидным клеем на основе диановой эпоксидной смолы, отверждаемой третичными аминами (рис. 4.2) [297].

Характер связей, образующихся между поверхностью металла (сталью) и различными грунтами, был исследован с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и статической вторично-ионной масс-спектропии. При обработке стали грунтом А-187 на ее поверхности обнаружены свободные радикалы, что свидетельствует о химическом взаимодействии оксида железа с полисилоксаном. Очевидно, образуются связи Fe—O—Si, которые и способствуют повышению прочности клеевых соединений [297].

Адгезионные грунты можно наносить и на поверхность неметаллических материалов. Так, для повышения адгезии клеев к поливинилиденфториду на его поверхность наносят раствор полиуретана в полярном растворителе, например в диметилформамиде, диметилацетамиде, циклогексаноне, гексаметилацетамиде и т. д. Концентрация полиуретана в растворе может быть от 1 до 50%. После нанесения раствора растворитель удаляют при 120—300 °С. Обработанный таким образом поливинилиденфторид обладает адгезией к полиэфирам, эпоксидам, фенолоформальдегидным смолам, хлорированному каучуку и полиуретанам [298].

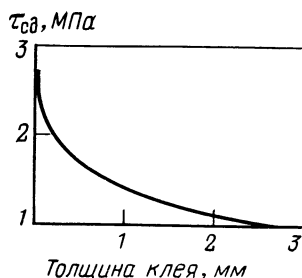
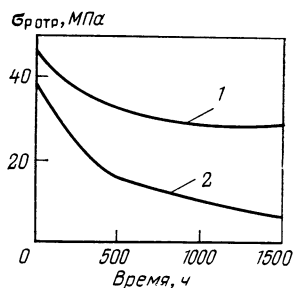


Рис. 4.2. Влияние адгезионного грунта на основе γ -глицидоксипропилтриметоксисилана на стойкость к горячей воде клеевых соединений малоуглеродистой стали В99ЕН3В, выполненных эпоксидным клеем:

1 — поверхность с грунтом; 2 — поверхность без грунта.

Рис. 4.3. Влияние толщины слоя клея на прочность клеевого соединения, выполненного кремнийорганическим клеем Genusil NG-3800.

Одним из видов грунтов являются силановые аппреты, или праймеры. К ним относятся вещества, имеющие два типа функциональных групп, один из которых может взаимодействовать с клеем, второй — с субстратом. Аппреты используют в виде сильноразбавленных растворов (до 1%), их наносят на субстрат, удаляют растворитель, после чего проводят склеивание [299, 300]. Применение таких веществ позволяет улучшить адгезию не только при воздействии влаги, но и при повышенных температурах. Так, нанесение на поверхности нержавеющей стали Х18Н9Т и титанового сплава аппретов позволило обеспечить стойкость клеевых соединений, выполненных полиимидным клеем, при 300 °С в течение 1000 ч [6, с. 13].

Для улучшения адгезии эпоксидных клеев к титановому сплаву его поверхность обрабатывают грунтом А-187. Обезжиренные детали из титанового сплава погружают на 2 мин в 1%-ный раствор грунта, затем сушат 20 мин при 110 °С и склеивают. Прочность клеевых соединений в исходном состоянии повышается примерно на 20%, после кипячения в воде в течение 24 ч — на 64% [301].

Нанесение праймеров под клеи на основе кремнийорганических каучуков позволяет повысить их адгезию к большинству субстратов. Применение RTV-силиконов в качестве клеев без праймеров практически невозможно, поскольку прочность клеевых соединений очень низка. При нанесении праймеров прочность клеевых соединений составляет 3—5 МПа при 100%-ном когезионном разрушении [300].

Применение аминоэтоксисиланов и подобных им соединений позволяет обеспечить адгезию клеев-герметиков (например, У-2-28) к полиимидной пленке, в то время как без них склеить ее не удастся [302, с. 203].

Универсальным способом повышения адгезионной прочности различных неметаллических материалов является обработка их поверхности стабильными органическими радикалами [149, с. 55]. К таким соединениям относятся иминоксильные (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил и др.), гидразильные (1,1'-дифенил-2,2'-пикрилгидразил, 1,1'-дифенил-1, 3,5-триацетоксифенилгидразил), углеводородные (перхлортрифенилметил), феноксильные [ди(бифенил-3,5-диизопропил-4-оксил)-фенил], вердазильные (трифенилвердазил). Их наносят на склеиваемые поверхности в виде 20%-ных растворов в различных органических растворителях, сушат на воздухе в течение 1,5—2,0 ч при 30—40 °С, после чего наносят клей. Такая обработка поверхностей приводит к повышению прочности клеевых соединений, например, поливинилхлорида на 50—115%, капролона не менее чем в 4 раза (с дуралюмином в 2—2,5 раза, со сталью на 15—65%), стеклотекстолитов — на 15—60%.

НАНЕСЕНИЕ КЛЕЕВ

При нанесении клеев на поверхности, подлежащие склеиванию, очень важно, чтобы слой клея был равномерной и строго определенной толщины. Толщина слоя клея должна быть в пределах 0,1—0,2 мм. При толщине слоя до 0,1 мм зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге от толщины слоя клея подчиняется логарифмическому закону. Максимально допустимая толщина слоя зависит от типа клея. Данные об изменении прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава при использовании клея на основе кремнийорганического каучука в зависимости от толщины клеевого слоя представлены на рис. 4.3 [303]. На примере полиуретанового клея ВИЛАД-11К показано, что при увеличении слоя клея от 0,2 до 7 мм прочность клеевых соединений снижается с 19 до 5—6 МПа [304].

Выбор способа нанесения клея определяется его вязкостью, конфигурацией и размерами склеиваемых поверхностей, имеющимся оборудованием. Для нанесения пастообразных клеев чаще всего используют шпатели и ракли, низковязких клеев — мягкие кисти или щетки. Низковязкие клеи можно наносить и валиками. Часто используют дырчатые валики; при этом масса клея, нанесенного на поверхность, зависит от размера ячеек валика, вязкости клея и его концентрации. Иногда клеи наносят с помощью обратного валика [305]. Данный способ наиболее рационален при нанесении клея на плоские листовые материалы и пленки, имеющие большую ширину; он обеспечивает максимальную производительность и получение слоя клея равномерной толщины [131, с. 259]. Для нанесения клеев по заданному рисунку используют шелковые трафареты. При нанесении клеев-расплавов применяют сопловые головки, валики и ножевые устройства.

Распространенным способом нанесения клея является погружение деталей в клей или распыление клея. При использовании последнего способа необходимо учитывать возможность вредного воздействия на работающих тумана, образующегося при распылении клеев, поэтому необходимо оборудовать рабочее место вентиляционной системой. Распылением наносят клеи, имеющие вязкость по ВЗ-1 не более 30 с и не образующие при нанесении нитевидных хлопьев. При распылении, однако, 40—50% клея не попадает на склеиваемую поверхность [3, с. 225].

Для улучшения качества нанесения и уменьшения расхода клея распыление проводят в электростатическом поле, где заряженные отрицательно частицы клея движутся к заряженной положительно поверхности детали и равномерно на ней осаждаются. Этот метод позволяет автоматизировать процесс склеивания и снизить потери клея до 5—10% [2, с. 87]. Метод используется, в частности, для нанесения фенолокаучуковых клеев на специальной механизированной установке УНК-6 [306, с. 228].

При нанесении пленочных клеев их следует тщательно прикатывать к склеиваемым поверхностям. При нанесении клеев, содержащих большое количество растворителя, на поверхности, контакт которых с этим растворителем ухудшает их свойства, используют так называемый метод отпечатка. Клей предварительно наносят на полиэтилен или фторопласт, дают открытую выдержку для удаления большей части растворителя, после чего клей переносят на склеиваемую поверхность, прикладывая к ней пленку с предварительно нанесенным клеем.

Для нанесения порошкообразных клеев используют метод напрессовки [149, с. 125]. Этот метод можно с успехом использовать в тех случаях, когда следует нанести клеевой слой строго определенной толщины с большой скоростью (например, при склеивании кольцевых поверхностей). Для нанесения клеев используют специальные пресс-формы. Нанесение клеев методом напрессовки способствует повышению прочностных характеристик клеевых соединений—прочность повышается на 80—110%. Применение этого метода обеспечивает также улучшение санитарных условий труда, поскольку клей наносят при комнатной температуре, при которой не происходит выделения летучих. Процесс нанесения клея легко автоматизировать.

При нанесении клея на поверхности в него попадает воздух, что приводит к образованию клеевого шва с воздушными включениями. Для удаления пузырьков воздуха из слоя клея после его нанесения целесообразно использовать ультразвуковую обработку [141, с. 102]. Для этого можно рекомендовать ультразвуковой генератор УЗГ-5-1,6/22 в сочетании с магнитострикционным преобразователем ПМС-15А-18,3. Оптималь-

ными параметрами технологического процесса при нанесении эпоксидного клея на основе смолы ЭД-20 являются:

Интенсивность ультразвуковых колебаний, Вт/см ² . . .	20
Скорость перемещения детали в ультразвуковой установке, мм/мин	50
Зазор между поверхностью детали и преобразователем ультразвукового генератора, снабженным специальным формующим инструментом, мм	0,15
Угол наклона формующего инструмента к поверхности детали, град	30

При всех способах нанесения клеев следует соблюдать рекомендуемые нормы расхода клея.

После нанесения клея во многих случаях требуется открытая выдержка для удаления из клея растворителя, а в некоторых случаях — для снижения текучести клея. Температура, при которой проводят открытую выдержку, зависит от использованного в клее растворителя и его свойств. Так, для фенолокаучуковых клеев, в которых в качестве растворителя использованы бутилацетат или этилацетат, открытую выдержку проводят при комнатной температуре в течение 20—30 мин с последующим нагревом при 60—65 °С в течение 1,5 ч.

При использовании жидких эпоксидных клеев, отверждающихся при повышенных температурах, часть клея в процессе склеивания может вытекать, что приводит к снижению прочности соединения. Непродолжительный прогрев таких клеев после нанесения на поверхность (например, при 80 °С в течение 0,5 ч) способствует уменьшению текучести и повышению прочности соединений — в некоторых случаях на 70%. Температура открытой выдержки в данном случае должна быть тщательно подобрана.

ОТВЕРЖДЕНИЕ КЛЕЕВ

Для достижения требуемой прочности клеевых соединений практически для всех клеев (кроме липких лент) необходимо отверждение. Процесс отверждения проводят после нанесения клея на склеиваемые поверхности. Технологический процесс может включать также стадию удаления летучих компонентов из клея (например, растворителя) после нанесения его на склеиваемые поверхности. Параметрами отверждения клеев являются температура и продолжительность, а также давление склеивания. Иногда, в частности при склеивании материалов, подверженных окислению, отверждение проводят в атмосфере инертного газа.

Температура отверждения клеев может быть в пределах от комнатной до 315 °С. Клеи холодного отверждения можно отверждать и при повышенных температурах, что позволяет сократить продолжительность отверждения, улучшить смачивание клеем субстрата, повысить прочность клеевых соединений.

Однако необходимо учитывать, что при этом снижается эластичность клея.

Поскольку все полимеры и большинство наполнителей, используемых для получения клеев, имеют низкую теплопроводность, отверждение и последующее охлаждение сопровождаются возникновением в клеевом соединении больших температурных градиентов. Температурные градиенты еще в большей степени возрастают, если отверждение сопровождается экзотермическим эффектом, что влечет за собой появление необратимых деформаций и как следствие этого — остаточных напряжений. Регулируя скорость изменения температуры при проведении склеивания, можно влиять на остаточные напряжения и прочностные характеристики клеевых соединений [46, с. 12]. В процессе отверждения при повышенной температуре очень важно, чтобы нагрев был равномерным по всей склеиваемой поверхности, в противном случае могут возникнуть локальные внутренние напряжения. Охлаждать клеевые соединения после отверждения следует медленно.

В качестве нагревательных приборов можно использовать печи (термостаты), нагревательные прессы, ИК-лампы, неизолированные нагреватели и др. Неизолированный нагреватель представляет собой нагреваемую электрическим током металлическую пластину, обладающую большим сопротивлением; он весьма удобен, например, при ремонтных работах. Вместо неизолированных нагревателей можно использовать проволоку с большим сопротивлением, например нихром, хромель [222]. Температуру в процессе отверждения можно контролировать термпарой.

Режим отверждения существенно влияет на характеристики клеевых соединений [307]. Так, отверждение клеевой композиции на основе диановой эпоксидной смолы и 4,4'-диаминодифенилметана при невысоких температурах приводит в основном к образованию линейного полимера с редкими поперечными связями и низкой температурой стеклования. С повышением температуры отверждения образуется сетчатый полимер с высокой температурой стеклования, и прочность клеевых соединений возрастает. Для клеевых соединений с одинарной нахлесткой наблюдается когезионное разрушение при степени отверждения 70—90% и адгезионное — при 90—100%. Для соединений с двойной нахлесткой адгезионное разрушение наблюдается всегда, при этом прочность соединений со степенью отверждения 70—90% составляет $26,4 \pm 2,6\%$ от прочности соединений со степенью отверждения 90—100%.

Для некоторых клеев, например на основе полигетероариленов, после отверждения требуется термообработка. На примере полиимидного клея NR-150 показано, что проведение термообработки при 316°C в течение 16 ч приводит к повышению прочности клеевых соединений титанового сплава (при 316°C) в 1,5—2 раза. Прочность при сдвиге клеевых со-

единений, не подвергнутых дополнительной термообработке, составила 18 и 10,2 МПа при 20 и 316°C, после дополнительной термообработки соответственно 24,5 и 15,8 МПа [308].

Для отверждения применяют резисторный и индукционный нагрев, а также инфракрасные, ультрафиолетовые, электронные, лазерные, плазменные и рентгеновские лучи, лучистую энергию, ультразвук, высокочастотные колебания, нагрев с помощью микроволн [309]. Применение некоторых из перечисленных выше способов нагрева эффективно с точки зрения экономии энергии. Например, в случае электронных и УФ-лучей эффективно используется соответственно 5 и 10% энергии, в то время как при отверждении клеев в термостатах только 1% [310]. При выборе способа отверждения клеев необходимо учитывать экономическую целесообразность применения каждого конкретного способа.

Процесс отверждения значительно ускоряется в поле токов высокой частоты (ТВЧ) напряженностью 150—500 В/см при частоте 20—27 МГц [311, 312]. После обработки в поле ТВЧ в течение 30—90 с повышаются температура стеклования и прочностные характеристики по сравнению с аналогичными характеристиками, полученными, например, после отверждения эпоксидных клеев при комнатной температуре в течение 24 ч и последующей обработке при 60—80°C в течение 24—32 ч. Данные рентгенографии свидетельствуют о том, что термообработка в поле ТВЧ приводит к перестройке надмолекулярной структуры полимера — возрастает степень ее упорядоченности. Клей ВК-9, отверждаемый при комнатной температуре за 24 ч с образованием 82,3% нерастворимых продуктов, в поле токов высокой частоты отверждается за 1 мин 45 с с образованием 96,8% нерастворимых продуктов.

Для склеивания можно использовать установки ТВЧ, например типа ВЧИ-25/440 [234, с. 18]. Весьма эффективно применение этого способа при склеивании инструмента, при этом прочность клеевых соединений и ударная вязкость при сдвиге повышаются. Так, прочность при сдвиге (сжатие) и ударная вязкость клеевых соединений сталь 45 — твердый сплав Т15К6, выполненных таблетированным клеем КТИ-1 на основе эпоксисинволачной смолы, составляют 63 МПа и 18,9 кДж/м² при отверждении в термостате при 180°C в течение 3 ч и 75 МПа и 23,4 кДж/м² при отверждении на установке ТВЧ 1—2 с.

Отверждение в поле ТВЧ используют главным образом при склеивании металлов или металлов с непроводниками (со стеклом, полимерными материалами). При склеивании непроводников в клей добавляют ферромагнитный порошок, например оксиды металлов [313].

При склеивании клеями-расплавами древесины также можно использовать высокочастотный нагрев (сила тока 0,4 А, частота 40,6 Гц). Прочность склеивания в значительной мере определяется содержанием воды в древесине.

В качестве источника радиочастотного излучения при склеивании клеями на основе фенолоформальдегидных смол и таннина можно использовать генераторы мощностью 6 кВт. Напряжение при склеивании поддерживают равным 3,6—4,0 В/см² [314].

При отверждении под действием ультразвука повышается текучесть клеев, снижаются остаточные напряжения и увеличивается прочность клеевых соединений. Однако это относится только к склеиванию однородных термопластичных материалов. Склеивание этим методом разнородных термопластов не эффективно, а терморектопластов—вообще невозможно. Введение между слоями пластиков различных пленочных клеев приводит к повышению прочности соединений [315].

При использовании различных пленок прочность склеивания различна: максимальная прочность при сдвиге (8,3 МПа) и наименьшая продолжительность обработки ультразвуком (1 с) для пары полифениленсульфид—фенольный пластик получены при давлении 2 МПа при использовании в качестве основы клея сополимера этилена с винилацетатом; для пары полифениленсульфид—полиацеталь экстремальные значения прочности (6,5 МПа) и продолжительности обработки (2 с) при давлении 2 МПа получены в случае использования клея на основе фенокисмол. Клеи на основе сополимеров этилена с винилацетатом являются также лучшими для пары полифениленсульфид—ударопрочный полистирольный пластик.

Наилучшим материалом для склеивания полифениленсульфида с алюминием является клей на основе фенокисмол.

Для отверждения акриловых клеев используют УФ-излучение [316, 317]. Для генерирования радикалов под действием УФ-света в клеи вводят различные добавки, например карбонильные соединения, серусодержащие органические соединения и др. Отверждение под действием УФ-лучей проводят при более низких температурах, чем обычное термическое отверждение. Это является существенным преимуществом данного метода перед другими традиционными способами отверждения, поскольку, во-первых, снижаются энергетические затраты, а, во-вторых, устраняются проблемы, связанные с чувствительностью некоторых склеиваемых материалов к температуре. Однако этот способ довольно дорог, так как стоимость УФ-лампы велика, а расчетное время ее работы 2000 ч. Кроме того, пропускная способность различных материалов по отношению к УФ-лучам различна, что приводит к неравномерному отверждению. Состав побочных продуктов, образующихся при УФ-отверждении клеев, а также степень их опасности пока не выяснены.

Радиационное отверждение клеев также имеет ряд преимуществ [318]. Прежде всего—это возможность быстрого отверждения при комнатной температуре под давлением; использование однокомпонентных клеев; применение клеящих

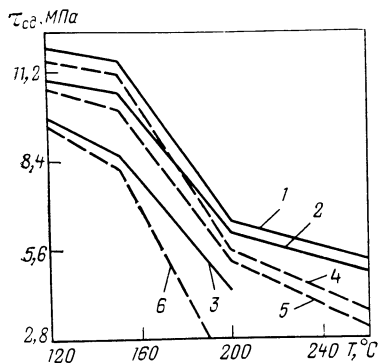


Рис. 4.4. Зависимость прочности клеевых соединений, выполненных клеями на основе дивинилбензола (1), триаллилцианурата (2) и стирола (3), от температуры после радиационного отверждения при 80 °С в течение 20 ч (4—6).

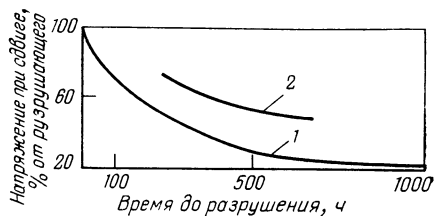


Рис. 4.5. Длительная прочность соединений на полиимидном клее, выполненных в прессе (1) и в автоклаве (2), после старения при 315 °С в течение 700 ч.

композиций, имеющих при комнатной температуре практически неограниченный срок хранения; отсутствие термических напряжений, часто возникающих в конструкциях при склеивании при высоких температурах; меньший расход энергии, а также большая монолитность клеевого слоя.

Под действием ускоренных электронов отверждают конструкционные клеи на основе ненасыщенных полиэфирных смол, продуктов взаимодействия акриловых мономеров с эпоксидами и др. [319]. На примере трех клеев, полученных на основе дивинилбензола (две двойные связи в молекуле), триаллилцианурата (три двойные связи) и стирола (одна двойная связь), было показано влияние количества двойных связей в молекуле на термостойкость клеевых соединений после радиационного отверждения. Установлено, что по мере увеличения содержания двойных связей в молекуле клеящего вещества повышается прочность клеевых соединений, особенно при повышенной температуре испытания (рис. 4.4). Двойные связи в различных соединениях имеют различную активность при воздействии ускоренных электронов. Так, при отверждении клея на основе полиэтиленгликольмалеинатметилтетрагидрофталата даже при дозе 20 Мрад остается 60% непрореагировавших двойных связей, и эта величина при дальнейшем отверждении не изменяется, а при отверждении полиэтиленгликольфумаратметилтетрагидрофталата двойные связи ведут себя более активно.

Кинетика отверждения клеев на основе ненасыщенных соединений под действием ускоренных электронов существенно отличается от кинетики отверждения обычными методами (с помощью пероксидов и УФ-излучения). При классическом отверждении ненасыщенных полиэфиров радикалы образуются постепенно, гелеобразование происходит ступенчато и, нако-

нец, наступает полное отверждение системы. При активации электронным лучом радикалы образуются сразу и в большом количестве, композиция отверждается за $1/300$ — $1/3000$ с [320].

В некоторых случаях радиационное отверждение приводит к образованию клеевых соединений с низкой прочностью. Так, прочность соединений, выполненных полиимидным клеем, после радиационного отверждения составила 2,5—3,2 МПа, что, по-видимому, связано с повышенной хрупкостью полиимидного клея после радиационного отверждения [319].

При отверждении клеев можно использовать постоянное магнитное поле. В зависимости от химической природы клея и типа склеиваемых поверхностей прочность клеевых соединений может повышаться от 35—40 % до 1,5—2,8 раз [2, с. 88]. На адгезионную прочность влияют также напряженность поля и продолжительность обработки. По-видимому, магнитное поле влияет на характер адгезионного контакта, способствуя возникновению более упорядоченной структуры и оказывая упрочняющее воздействие на полимер.

Важным технологическим фактором является давление склеивания, которое определяется типом используемого клея, размером клеевых соединений, качеством их подгонки. Давление не только фиксирует положение склеиваемых поверхностей, но и способствует улучшению смачивания клеем субстрата и, следовательно, заполнению микронеровностей поверхности. Кроме того, давление препятствует выделению летучих продуктов, образующихся в процессе отверждения клея, что исключает образование пористого непрочного клеевого шва.

Давление — важный параметр технологического процесса склеивания, который регламентируется технической документацией на клеи. Как правило, при отверждении жидких и пастообразных клеев требуется незначительное давление — только для фиксации склеиваемых поверхностей. Так, при отверждении пастообразных эпоксидных клеев давление может составлять всего 0,01 МПа. При использовании пленочных клеев давление требуется для улучшения текучести клея; оно должно быть в пределах от 0,3 до 1,4 МПа. Для того, чтобы исключить образование пористого клеевого шва при использовании клеев, отверждающихся по механизму поликонденсации (с выделением газообразных продуктов), давление может быть повышено до 2 МПа. Давление никогда не должно быть выше указанного в документации на клей, поскольку это может повлечь за собой вытекание клея и образование «голодного» клеевого соединения.

Существует ряд клеев, при склеивании которыми давление не требуется. К ним относятся липкие клеи, при использовании которых контакт и фиксация склеиваемых поверхностей осуществляются путем прикатки роликом. Иногда в клеи, в частности предназначенные для приклеивания декоративно-отделоч-

ных и теплоизоляционных материалов, специально вводят соединения, обеспечивающие их липкость, для того чтобы без давления наклеивать эти материалы на поверхности.

Для обеспечения давления в процессе формирования клевого соединения могут быть использованы различные грузы, струбцины, гидравлические прессы, гидравлические и вакуумные мешки, автоклавы. Необходимо помнить, что прессы можно использовать только для склеивания плоских поверхностей. При склеивании в вакууме в некоторых случаях может образоваться пористый клеевой шов, а при склеивании в автоклаве — искажаться форма склеиваемого изделия. На рис. 4.5 показано влияние способа создания давления на свойства клеевых соединений. Подробно оборудование для склеивания под давлением рассмотрено в [131, с. 264].

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОТОВЫХ, СЛОИСТЫХ И КОМБИНИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сотовые конструкции

Сотовые конструкции представляют собой две листовые обшивки, между которыми помещают сотовый наполнитель, придающий конструкции устойчивость при нагружении. Особенно широкое применение находят сотовые конструкции в самолето- и вертолетостроении [306, с. 5], что объясняется их существенными преимуществами перед обычными клееными и клепаными конструкциями. Так, например, использование сотовых конструкций при изготовлении лопастей несущего винта вертолетов, наряду с усовершенствованием конструкции, позволило продлить срок их службы от 200 до 2000 ч [321].

Основной технологической операцией при изготовлении сотовых конструкций является вклеивание сотового наполнителя между обшивками. Слой клея, расположенный между обшивками и сотовым наполнителем, одновременно выполняет функции соединительного и демпфирующего элемента, а также защищает обшивки от коррозии. Сотовый наполнитель воспринимает напряжения, возникающие при местном изгибе обшивок, и обеспечивает совместную работу несущих слоев как при изгибе, так и при воздействии нормальных и касательных напряжений [322, с. 15].

В зависимости от назначения, рабочей температуры и условий нагружения сотовой конструкции наполнители изготавливают из различных металлических и неметаллических материалов с ячейками различных форм и размеров. Металлические сотовые наполнители готовят из алюминиевой фольги, титановых сплавов и нержавеющей сталей. Для эксплуатации при температурах до 140 °С используют сотовые наполнители из алюминиевых сплавов, для конструкций, эксплуатирую-

щихся при более высоких температурах, применяют титановые и стальные соты. Наиболее часто для изготовления сотовых заполнителей применяют фольгу АМг2-Н. Форма ячеек сотового заполнителя может быть различная — прямоугольная, шестигранная, ромбическая, в виде мальтийского креста [306, с. 15] и т. д., однако наиболее удобно изготавливать заполнители с шестигранными ячейками. Кроме того, сотовый заполнитель с такими ячейками имеет наибольшую площадь склеивания с обшивкой и высокий коэффициент формы.

Металлические сотовые заполнители могут быть с дренажными отверстиями и без них. Дренажные отверстия располагают на несклеиваемых гранях заполнителя, при этом на гранях, имеющих высоту 10 мм и более, число отверстий должно быть не менее двух. Диаметр отверстия не должен превышать 0,5 мм. Основное назначение дренажных отверстий — выравнивание давления между полостями сотовых ячеек и окружающей средой, а также удаление газообразных продуктов, выделяющихся из клея при его отверждении. Недостатком перфорированного сотового заполнителя является негерметичность конструкции, что приводит к образованию внутри ячеек конденсата и проникновению влаги в полость сотовой ячейки. Это, естественно, сказывается на долговечности клееной конструкции. Поэтому желательно применять в сотовых конструкциях неперфорированный сотовый заполнитель. Однако это возможно только при использовании клеев, при отверждении которых не выделяются газообразные продукты (например, эпоксидных).

При эксплуатации сотовых конструкций с заполнителем из алюминиевых сплавов в определенных условиях возможна коррозия фольги. Чтобы избежать коррозии, во-первых, рекомендуется применять фольгу толщиной не менее 0,040 мм, наносить на сотовые заполнители защитные покрытия, тщательно герметизировать панели в углах и на всех наружных клеевых швах, а также заклепки [323].

При изготовлении некоторых конструкций, в частности элементов интерьера салонов пассажирских самолетов, несилowych элементов конструкции, обтекателей антенн радиолокационных станций и поверхностных антенн самолетов, более рациональным является использование неметаллического сотового заполнителя [306, с. 130].

Неметаллические сотовые заполнители изготавливают из полимерной бумаги (полимеросотопласты) и различных тканей. Заполнители из полимерной бумаги в 1,5—2 раза легче сотопластов на основе стеклотканей; они используются при изготовлении элементов интерьера. Применение полимеросотопластов позволяет снизить массу самолетов, увеличить ресурс их работы за счет повышения усталостных характеристик и коррозионной стойкости, способствует снижению шума в салонах самолета. Они негорючи, обладают малой массой

(от 25 до 70 кг/м³): выпускаются как с шестигранными, так и с прямоугольными ячейками [158, с. 6].

Из тканей для изготовления сотовых заполнителей используют хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые и др. Наиболее распространены стеклосотопласты с низкой плотностью (40—60 кг/м³) и крупными ячейками (от 5 мм и более). Применяются также ткани из полых волокон [158, с. 17].

Большое значение для обеспечения работоспособности сотовых конструкций имеет правильный выбор клея. При использовании жидких клеев после их нанесения на поверхность весьма целесообразно давать открытую выдержку при повышенной температуре. Так, после выдержки при 82°C в течение 30 мин прочность повышается иногда до 70%. Из жидких клеев применяют, например, клеи А135-7В и PL 729-3 (фирма «Goodrich», США) [324]. Весьма рационально использовать пленочные клеи, так как они обеспечивают нанесение равномерного слоя клея по всей склеиваемой поверхности при возможности механизации раскроя пленок и прикатки их к поверхности. Пленки клея могут быть не сплошными, а сетчатыми (их изготовляют, нанося жидкий клей на марлю) [325], при этом расход клея снижается.

Перспективно также использование порошкообразных клеев, которые можно наносить как на обшивки, так и на сотовый заполнитель. После нанесения клея детали помещают в специальную печь, в которой его оплавляют при 50°C. При оплавлении клей прилипает к поверхности деталей, после чего готовые к склеиванию детали можно хранить до склеивания в течение не менее двух недель при температуре до 32°C. Такая технология позволяет автоматизировать процесс нанесения клея, регулировать его расход, при этом повышается производительность труда [252, с. 171].

При изготовлении сотовых конструкций иногда клеи наносят в горячем виде (в виде расплавов определенной вязкости); после охлаждения образуются сшитые полимеры [324].

При изготовлении сотовых конструкций наиболее широкое применение находят клеи на основе модифицированных фенолоформальдегидных и эпоксидных олигомеров. Для сотовых конструкций, эксплуатирующихся при повышенных температурах (до 500°C), используют полиимидные и полибензимидазольные клеи. Применение модифицированных фенолоформальдегидных клеев, например фенолокаучуковых, возможно только для конструкций с перфорированным сотовым заполнителем, так как при их отверждении выделяются газообразные продукты. Кроме того, эти клеи требуют применения жидкого подслоя и не образуют в процессе отверждения «галедей» вокруг стенок ячеек. Так как прочность соединений сотового заполнителя с обшивкой определяется глубиной погружения ячеек в клей, для обеспечения высокой прочности соединений при использовании фенолокаучуковых клеев требуется

сравнительно толстый слой клея. Расход фенолокаучуковых клеев при склеивании сотовых конструкций достигает 1200 г/м².

Эпоксидные клеи имеют ряд преимуществ перед фенолокаучуковыми. Незначительное количество (или полное отсутствие) выделяющихся при склеивании газообразных продуктов позволяет использовать сотовый наполнитель без перфорации, что повышает эксплуатационную надежность конструкций. Благодаря способности эпоксидных клеев к термоусадке клей, находящийся в центре сотовой ячейки, в процессе склеивания практически полностью перетекает к стенкам сотового наполнителя, что обеспечивает при относительно небольшом расходе клея (200—300 г/м²) образование значительных наплывов в зоне сопряжения стенки ячейки с обшивкой. Прочность таких конструкций, как правило, определяется прочностью сотового наполнителя (даже при толщине фольги 0,05 мм) [89, с. 9]. Данные о прочности клеевых соединений обшивок из алюминиевого сплава Д16АТ, анодированного в хромовой кислоте, с сотовым наполнителем из фольги АМг-2-Н с ячейкой 2,5 мм приведены в табл. 4.11 [20, с. 84].

При выборе клеев для сотовых конструкций с наполнителем из алюминиевых сплавов следует учитывать температуру отверждения клея. Желательно, чтобы клей отверждался при температуре не выше 120 °С, так как более высокая температура приводит к снижению прочности большинства алюминиевых сплавов в результате межкристаллитной коррозии. Этому требованию удовлетворяет клей ВК-41, который отверждается при 120 °С.

В трехслойных конструкциях с сотовым наполнителем иногда слабым местом является соединение сотового наполнителя с обшивкой, так как площадь соединения мала из-за малой толщины стенок сот. Повысить прочность соединения можно за счет увеличения толщины слоя клея или применения объемных тканей из стекловолокна или асбестовых тканей, пропитанных клеем, в которые внедряются концы сот при склеивании [326]. Для увеличения площади склеивания целесообразно торцы сотовой панели в сжатом состоянии подвер-

Таблица 4.11. Прочность клеевых соединений сотовых конструкций из алюминиевого сплава на эпоксидных пленочных клеях

Показатели	Температура испытания, °С	ВК-24	ВК-24М	ВК-31	ВК-41
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве обшивки от сотового наполнителя, МПа	—60	6,3	3,6	7,5	6,1
	20	6,5	4,2	8,0	8,9
	80	5,2	3,0	6,0	6,6
Разрушающее напряжение при отдире барабаном, кН/м	20	8,2	3—5	7,6	9

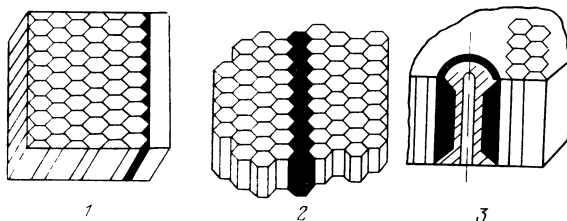


Рис. 4.6. Примеры применения вспенивающихся клеев:

1 — соединение сотового заполнителя с замыкающими элементами каркаса; 2 — соединение блоков сотового заполнителя; 3 — соединение сотового заполнителя с втулками.

гать пескоструйной обработке, способствующей «разлохмачиванию» верхних слоев. Площадь склеивания увеличивается также в случае применения гофрированных заготовок с отогнутыми концами. Такие отбортовки при получении сотопласта остаются с обеих сторон панели и обеспечивают прочное склеивание с обшивкой.

При склеивании сотовых конструкций эпоксидными клеями наряду с основным высокопрочным клеем, применяемым для соединения обшивки с сотовым заполнителем, используют также вспенивающиеся клеи [327]. Основное назначение вспенивающихся клеев — соединение отдельных блоков сотового заполнителя между собой, а также крепление замыкающих элементов каркаса сотового агрегата к сотовому заполнителю, который трудно подогнать строго по контуру каркаса. Вспенивающиеся клеи используют также для местного усиления сотового заполнителя при установке крепежных элементов для передачи сосредоточенных нагрузок, заполнения зазоров между сотовым заполнителем и обшивкой или каркасом, крепления сотового заполнителя к оснастке и др. Примеры использования вспенивающихся клеев показаны на рис. 4.6. Исходная толщина вспенивающегося клея составляет 1,0—1,5 мм, а в процессе вспенивания она увеличивается не менее чем в 1,5—2 раза. Плотность отвержденных вспененных клеев составляет 0,5—0,7 г/см³, при их отверждении выделяется не более 2% газообразных продуктов. Вспенивающийся клей для конкретной конструкции подбирают с таким расчетом, чтобы он отверждался по тем же режимам, что и основной клей.

Технология склеивания теплостойких сотовых конструкций с применением полиимидных и полибензимидазольных клеев более сложная, чем в случае применения фенолокаучуковых и эпоксидных [328]. Поскольку растворителями таких клеев являются высококипящие соединения и, кроме того, в процессе отверждения выделяются летучие вещества и вода, может образоваться пористый клеевой шов. Оставшиеся в клеевом шве побочные продукты реакции и растворитель существенно влияют на стойкость сотовой конструкции к термостарению.

Для удаления этих продуктов из клеевого шва целесообразно после отверждения провести дополнительную термообработку при 290—315 °С. Оптимальный режим термообработки — 315 °С в течение 2 ч на воздухе (рис. 4.7). Сотовый наполнитель должен иметь перфорацию.

Требует специального рассмотрения технология изготовления звукопоглощающих сотовых панелей. Такие панели используют в салонах пассажирских самолетов, а также в зоне расположения двигателя. Они имеют ряд конструктивных особенностей, основной из которых является наличие перфорационных отверстий, которые расположены в шахматном порядке на одной из обшивок [158, с. 71]. При склеивании такой конструкции необходимо, чтобы клей не затекал в перфорационные отверстия. Для этого требуются клеи, способные усаживаться под влиянием тепла или других факторов. Этим требованиям отвечают эпоксидные клеи. При изготовлении звукопоглощающих конструкций эпоксидный пленочный клей прикатывают к сотовому наполнителю, затем с помощью специального приспособления делают отверстие в слое клея внутри каждой ячейки и проводят обработку сотового наполнителя в термошкафу при температуре до 100 °С (до 40 с) или под действием УФ- и ИК-излучения. При этом эпоксидные клеи усаживаются и образуют наплывы вокруг граней ячейки сотового наполнителя.

Изготовление сотовых конструкций с обшивками из неметаллических материалов (стеклопластиков, композиционных и др.) целесообразно проводить в одну стадию. Этот процесс, называемый «мокрым склеиванием», включает соединение обшивки из препрега с неотвержденным неметаллическим сотовым наполнителем и последующую термообработку. Особенно эффективен этот способ для материалов, пропитанных связующими на основе ненасыщенных полиэфиров. Применение данного способа не только позволяет получить соединения с прочностью при растяжении, равной 2 МПа, но значительно упрощает технологический процесс и повышает его экономичность [329].

Неметаллические обшивки в сотовых панелях обеспечивают значительно лучшие теплозащитные свойства, чем металлические [330].

Основными способами изготовления сотовых конструкций являются вакуумный, прессовый и автоклавный. Наиболее широкое применение получил вакуумный способ, однако его целесообразно применять только в случае склеивания конструкций с перфорированным сотовым наполнителем.

При склеивании сотовых панелей с неперфорированным наполнителем вакуумная технология неприемлема по ряду причин. Во-первых, в панелях происходит разрыв ячеек по плоскости склеивания, сотовый наполнитель теряет устойчивость и на обшивках образуются вмятины [322, с. 84]. Во-

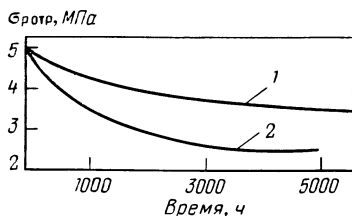


Рис. 4.7. Влияние дополнительной термообработки после отверждения при 315 °С в течение 24 ч (1) и при 292 °С в течение 2 ч (2) на стойкость к старению при 204 °С соединений сотовой конструкции на полиимидном клее.

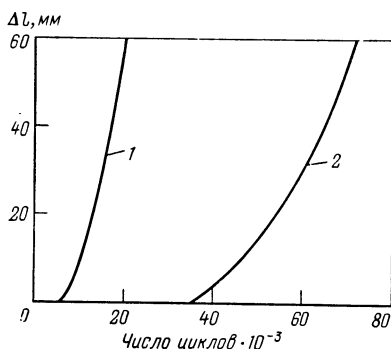


Рис. 4.8. Скорость распространения трещин в монолитной панели (1) и клеевой слоистой конструкции (2).

вторых, разряжение, создающееся внутри сотовых ячеек при склеивании (от 0,025 до 0,07 МПа), сохраняется после отключения вакуумной системы и соединения вакуумного мешка с атмосферой, что отрицательно сказывается на эксплуатационной надежности конструкции. Кроме того, при повышенной температуре, которая необходима для отверждения, эпоксидные клеи в течение некоторого времени находятся в вязкотекучем состоянии, в связи с чем через слой такого клея может отсасываться воздух из сотовых ячеек. Это влечет за собой образование в слое клея крупных пор, раковин и сквозных каналов, что приводит к снижению прочности и эксплуатационной надежности клеевого соединения.

Прессовый способ склеивания лишен этих недостатков, однако имеет ограниченные возможности. Давление при склеивании в прессах создается с помощью обогреваемых плит или приспособлений, имеющих пневматические мешки. При этом требуется сложная оснастка, которая не позволяет достичь достаточно высокого уровня производительности труда. Прессовым способом нельзя склеивать агрегаты сложной формы, поскольку невозможно добиться равномерного распределения давления и температуры по всей склеиваемой поверхности. Поэтому его используют в основном при изготовлении относительно небольших плоских и клиновидных конструкций с неперфорированным и перфорированным сотовым заполнителем.

Наиболее прогрессивным способом изготовления сотовых конструкций является автоклавный. В камере автоклава обеспечивается высокое давление (до 1,2 МПа), автоматическое регулирование скорости нагрева и поддерживается необходимая температура. В агрегатах, склеенных данным способом, внутри ячеек сотового заполнителя сохраняется атмосферное давление, образуется сплошной и равномерный по толщине

клеевой шов. Автоклавный способ приемлем для склеивания плоских, клиновидных панелей, а также агрегатов сложной формы.

Слоистые клееные конструкции

Слоистые конструкции отличаются от клепаных более высокой удельной прочностью, улучшенными аэродинамическими характеристиками, их изготовление менее трудоемко. Кроме того, они более устойчивы к усталостному разрушению от акустических нагрузок [322, с. 3], трещины в них распространяются значительно медленнее (примерно в 2 раза), чем в монолитных цельнометаллических конструкциях. Весьма эффективно склеивание взамен химического фрезерования при изготовлении деталей переменной толщины; при этом расход металла снижается на 15—20%, производительность труда повышается в 1,5—2 раза, отпадает необходимость в создании ванн и очистных сооружений, уменьшается загрязненность окружающей среды, снижается расход электроэнергии при проведении процесса. Слоистые детали, выполненные методом склеивания, имеют минимальные напряжения в местах переменной толщины [332]. На рис. 4.8 приведены данные о скорости распространения трещины в монолитной панели и клееной конструкции при испытании по пульсирующему циклу с частотой 0,2 Гц с максимальным напряжением в клеевом шве 8 МПа. Клепаные панели разрушаются при напряжениях на 12% ниже напряжений, при которых разрушаются слоистые панели тех же размеров [333].

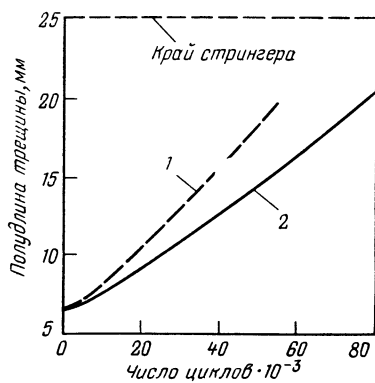
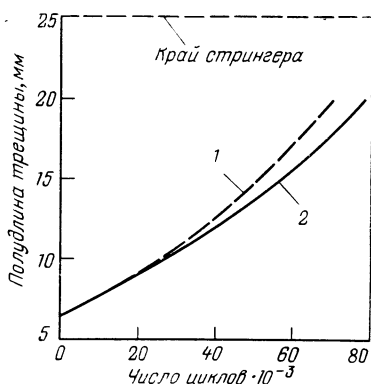


Рис. 4.9. Влияние типа клея на скорость роста трещин в листах из алюминиевого сплава 7075-T73 с приклеенными клеем FM-400 (1) и FM-73 (2) стрингерами.

Рис. 4.10. Влияние толщины слоя клея (1 — 0,6 мм, 2 — 0,08 мм) на скорость роста трещин в листах с приклеенными стрингерами (алюминиевый сплав 7075-T73, клей FM-73).

На разрушение многослойных конструкций влияют толщина и упругие свойства клея. При исследовании роста трещин в образцах, представляющих собой пластины со стрингерами, приклеенными двумя эпоксидными клеями (FM-400 и FM-73), имеющими различный модуль сдвига, было показано, что использование «хрупкого» клея может уменьшить время распространения трещины в конструкции, если рост трещины связан с образованием расслоения большого размера (рис. 4.9). Увеличение толщины слоя клея приводит к уменьшению долговечности конструкции, так как при этом уменьшается нагрузка, передаваемая на бездефектный слой, и увеличивается коэффициент интенсивности напряжений (рис. 4.10) [334].

Для изготовления слоистых клееных конструкций применяют фенолокаучуковые и модифицированные эпоксидные пленочные клеи. Наиболее удобны для склеивания пленочные клеи. Можно применять также жидкий фенолокаучуковый клей, который наносят на склеиваемые поверхности, а после открытой выдержки и отверждения клея (при температуре несколько более низкой, чем температура полного отверждения клея) на покрытую фенолокаучуковым клеем поверхность наносят пленочный эпоксидный клей и проводят склеивания по режиму, рекомендованному для эпоксидного клея.

При склеивании слоистых конструкций устанавливаются жесткие допуски на точность изготовления элементов конструкции. Так, максимально допустимые зазоры между склеиваемыми поверхностями должны быть в пределах 0,15 мм [322, с. 82].

Клеесварные конструкции

Клеесварные конструкции получают при использовании контактной точечной сварки и склеивания для соединения таких металлов, как алюминиевые, магниевые и титановые сплавы, а также стали всех типов. Наибольшее применение находят конструкции из алюминиевых сплавов, которые составляют более 95% общего объема клеесварных конструкций [335, с. 6].

Клеесварные соединения имеют более высокие прочностные характеристики, а в ряде случаев и лучшие антикоррозионные свойства, чем сварные и клеевые. Кроме того, при их производстве не требуется дорогостоящее оборудование для обеспечения давления. Клей в клеесварном соединении воспринимает значительную часть напряжений при нагружении соединения и, следовательно, разгружает сварные точки. Перераспределение напряжений уменьшает их концентрацию в опасном сечении сварного соединения и повышает прочность комбинированного соединения, особенно при циклических нагрузках. В свою очередь, сварные точки улучшают работу

клеевого соединения в условиях неравномерного отрыва, отдирающих и циклических нагрузок, повышая общую работоспособность и долговечность [336]. Долговечность клеесварных соединений примерно в 2 раза превышает долговечность сварных соединений аналогичной конструкции [337, с. 116].

Применение клеесварных конструкций может существенно повысить долговечность в условиях воздействия акустических нагрузок. Однако травление поверхности в зонах сварных точек в клеесварных соединениях приводит к снижению долговечности [338].

Клеесварные соединения могут быть выполнены двумя способами: 1) нанесение на одну из свариваемых поверхностей слоя жидкого клея, затем соединение поверхностей и проведение контактной точечной сварки по слою клея; отверждение клея проводится после сварки; 2) контактная точечная сварка поверхностей и нанесение клея под нахлестку сварного шва с последующим его отверждением (при температуре отверждения клея). Давление при склеивании обеспечивается за счет сварной точки [89, с. 52].

Первый способ изготовления клеесварных соединений более прост, однако имеет недостатки: клей выдавливается в месте сварной точки неравномерно и неполностью, поэтому при сварке он сгорает, и продукты деструкции вызывают образование таких дефектов, как поры, трещины и т. д. Наличие слоя клея меняет также контактное сопротивление и ухудшает условия сварки, что обуславливает необходимость жестких ограничений допустимой продолжительности сварки и исключает возможность применения сварки по клею для крупногабаритных конструкций.

Второй способ изготовления клеесварных конструкций лучше в технологическом отношении и применяется при создании крупногабаритных конструкций. Однако клей может затекать в нахлестку не на любую высоту, поэтому данный способ может быть применен только для соединений, размер нахлестки у которых не превышает 30 мм (как исключение — до 40 мм). При этом способе ограничивается промежуток времени от приготовления клеев до их нанесения (как правило, он не превышает 30 мин).

При изготовлении клеесварных конструкций с использованием полиимидных клеев на поверхность наносят токопроводящий полиимидный грунт, затем проводят точечную сварку, после чего кромки соединения защищают адгезионной пастой, которая затекает под соединяемые поверхности во время отверждения [339].

При создании клеесварных соединений возможно также применение пленочных клеев, при этом сварку осуществляют по пленочному клею. Использование пленочных клеев весьма эффективно, так как при этом можно проводить отверждение конструкции в любом положении, обеспечивая вместе с тем

равномерную толщину слоя клея в соединении. Однако поскольку пленочный клей не выдавливается из сварной точки при сварке и является диэлектриком, необходимо в пленке делать отверстия по месту сварных точек, что, в свою очередь, влечет за собой усложнение технологии изготовления клеесварных соединений [335, с. 10].

При конструировании клеесварных соединений необходимо учитывать способ их изготовления, а также свойства используемого клея. Следует помнить, что прочность сварных точек при отрыве относительно невелика, а разрушающая нагрузка при отрыве клеевого соединения почти в 2 раза превышает прочность при сдвиге. Поэтому клеесварные соединения рационально использовать в каркасных конструкциях, применять конструктивные элементы открытого типа (для обеспечения возможности подвода прямых электродов на стационарных сварочных машинах) и т. д.

Для клеесварных соединений, как правило, применяют клеи с невысокой вязкостью, выделяющие при отверждении небольшое количество летучих продуктов. Наиболее широкое применение нашли пастообразные эпоксидные клеи ВК-1МС, К-4С, КЛН-1 и КС-609 [20, с. 220]. Для заполнения нахлестки (при заливке клеев после сварки) клей КЛН-1 следует применять только для соединений с нахлесткой не более 15 мм, клей К-4С — с нахлесткой не более 36 мм и клей ВК-1МС — для соединений с нахлесткой не более 42 мм. Промежуток времени от приготовления клея до его нанесения не должен превышать для клеев КЛН-1, К-4С и ВК-1МС соответственно 10, 20 и 30 мин [14, с. 105].

Весьма удобен для изготовления клеесварных соединений разработанный сравнительно недавно клей ВК-39 [337, с. 114]. Он имеет ряд преимуществ перед перечисленными выше клеями, так как в отличие от клея ВК-1МС не стекает с вертикальных поверхностей, а по сравнению с клеями К-4С и КЛН-1 имеет большую жизнеспособность. Клей ВК-39 может быть использован для изготовления клеесварных соединений по любой технологии. Проведение сварки по клею ВК-39 возможно в течение 4—5 ч с момента приготовления клея. Заливать клей после проведения сварки можно в течение 1—3 ч с момента его изготовления (1 ч для деталей с нахлесткой до 40 мм и 3 ч при нахлестке 12—20 мм). Прочность клеесварного соединения алюминиевого сплава Д16АТ, выполненного с применением клея

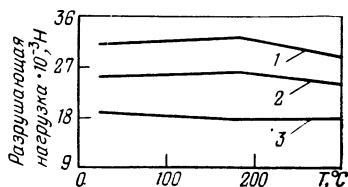


Рис. 4.11. Зависимость прочности клеесварных соединений титанового сплава 6АL4V, выполненных полиимидным клеем Р4/А5 (1), сварных (2) и клеевых (3) от температуры.

ВК-39, в 3—3,5 раза выше прочности аналогичного сварного соединения. Клей ВК-39 отверждается при 120°C в течение 3 ч, расход клея составляет 110—120 г/м². Он предназначен для эксплуатации в интервале температур от —60 до 150°C и обеспечивает следующие показатели прочности клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ (травленного):

Т, °С	$\tau_{\text{сд}}$, МПа	$\sigma_{\text{н. отр.}}$ МН/м
—60	26	240
20	24,5	460
80	15,5	250
150	1,2	—

Клеесварные соединения получают также с использованием пластиゾльных клеев, при этом они, как правило, имеют более высокую прочность, чем соединения на эпоксидных клеях [336].

Для клеесварных соединений титановых сплавов, которые эксплуатируются при температурах до 300°C, используют полиимидные клеи, например клей Р4/А5. Прочность клеесварных соединений титанового сплава 6АL4V, выполненных с применением этого клея, практически не изменяется при температурах до 300°C (рис. 4.11). Разрушающая нагрузка для клеесварных соединений на 75% больше, чем для клеевых. Воздействие температуры 290°C в течение 500 и 1000 ч практически не сказывается на прочности клеесварных соединений, в то время как прочность клеевых соединений в этих условиях снижается значительно [340].

Весьма интересно применение для клеесварных соединений анаэробных клеев, которыми заполняют зазоры после точечной сварки. Использование анаэробных составов обеспечивает повышение герметичности соединений.

Клееклепанные соединения

Клепанные соединения, применяемые в современном машиностроении, должны выдерживать большие статические нагрузки. Однако их устойчивость к повторно-статическим нагрузкам недостаточна из-за того, что отверстия под заклепки являются концентраторами напряжений, вызывающих преждевременное возникновение усталостных трещин. Одним из эффективных путей повышения усталостной прочности металлических конструкций является применение клееклепанных соединений [20, с. 222; 89, с. 52]. Эти соединения характеризуются более высокой прочностью (в 1,5—2 раза), чем клеевые, большей надежностью и долговечностью. Заклепки в клееклепаном соединении играют положительную роль при длительном воздействии на соединение постоянной и отдирающей нагрузок [141, с. 124].

Клееклепанные соединения можно изготавливать двумя способами. Первый заключается в том, что два листа склеивают внахлестку и по отвержденному клею проводят сверление, разделку отверстий и клепку. По второму — сверлят и разделяют отверстия под заклепки, наносят в зоне шва клей и осуществляют клепку. Отверждение клея проводят по рекомендуемому режиму, при этом давление обеспечивается заклепками.

Для изготовления клееклепанных соединений наиболее часто применяют эпоксидные пастообразные и пленочные клеи, отличающиеся высокой эластичностью. Хорошо зарекомендовали себя пастообразные клеи ВК-27 и ВК-37, которые используют для изготовления клееклепанных соединений как металлических, так и неметаллических материалов. Соединения, выполненные клеем ВК-27, рекомендуются для работы при температурах от -60 до 80°C (длительно) и до 200°C (кратковременно). Клей ВК-37 работоспособен в интервале температур от -60 до 200°C .

Повторно-статические испытания клепаных и клееклепанных соединений, выполненных с применением клеев ВК-27 и ВК-37 (образцы имели 2 ряда по 5 заклепок), показали, что при циклическом нагружении (максимальное напряжение 110 МПа , частота $7-8\text{ Гц}$), большую выносливость имеют клееклепанные соединения, выполненные с применением клея ВК-27, — они выдерживают $20 \cdot 10^5$ циклов до разрушения, тогда как клепанные соединения — всего $0,9 \cdot 10^5$ циклов.

В клееклепанных соединениях можно также применять полиуретановые клеи, например клей холодного отверждения Вилад-11к. Клей имеет адгезию к самым различным материалам и является нетоксичным. Клееклепанные соединения, выполненные с применением клея Вилад-11к, выдерживают воздействие температуры 135°C в течение 2 ч и вибрационное воздействие при ускорении $5g$ и частоте 60 Гц в течение 12 ч без изменения свойств клеевого соединения [7, с. 79].

Интересным примером использования клеев является изготовление клееклепаного соединения лопаток с кольцами направляющих аппаратов компрессоров [341]. Лопатки с кольцами соединяют методом электроклепки, при этом металл лопатки не полностью заполняет просечки, т. е. соединение оказывается негерметичным, что способствует при длительной работе в условиях вибрации появлению в этом соединении люфта.

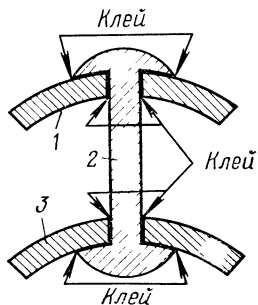


Рис. 4.12. Места заполнения клеем зазоров между лопатками и кольцами направляющих аппаратов компрессора:

1 — наружное кольцо; 2 — лопатка; 3 — внутреннее кольцо.

Введение клея в такое соединение устраняет это явление. Схема мест заполнения клеем зазоров между лопатками и кольцами направляющих аппаратов компрессора представлена на рис. 4.12. К клеям, применяемым в таких соединениях, предъявляются специфические требования: клей должен обладать хорошей текучестью и удовлетворительной зазорозаполняемостью, т. е. после нанесения на место клепки должен заполнять зазоры размером не более 0,22 мм, образуя после отверждения монолитный слой малой толщины.

Клееклепаные соединения используются при креплении композиционных материалов к металлам, например боропластиков к титановым сплавам; продолжительность службы таких соединений увеличивается в 30 раз по сравнению с клепаными [342]. Сочетание клеевых соединений с клепкой улучшает как усталостные, так и статические свойства соединений. Прочность соединений композиционного материала с металлом зависит от ориентации волокна в слое пластика: однонаправленные материалы обеспечивают более высокую прочность. Кроме того, важно, чтобы не было слишком большой разницы в коэффициентах термического расширения композиционного материала и металла, значениях их модуля упругости и удельной прочности. Этому требованию в наибольшей степени удовлетворяет пара бороэпоксидный пластик — титан.

Клеерезьбовые соединения

К клеерезьбовым относятся клеевинтовые и клееболтовые соединения. В этих соединениях винты, болты и шпильки могут использоваться для фиксации склеиваемых поверхностей либо производят установку (контровку) винтов, болтов и шпилек с помощью клея.

В первом случае винты или болты можно устанавливать как по отвержденному клею, так и по неотвержденному с последующим отверждением. Наиболее приемлемыми для этих целей являются эпоксидные клеи холодного отверждения. Прочность клеерезьбовых соединений на этих клеях примерно на 65% выше прочности чисто клеевых соединений и на 80% выше прочности болтовых соединений. Прочность возрастает с увеличением момента затяжки и равномерности затяжки болтов по длине соединения. Введение в клеи наполнителей повышает прочность соединения.

Клееболтовые соединения широко используются в станкостроении при сборке корпусных деталей и узлов [221, с. 21]. При создании клеерезьбовых соединений исключаются точные пригоночные работы, выполняемые обычно в случае резьбовых соединений путем ручного шабрения стыкуемых поверхностей. Кроме того, при резьбовом соединении возможно ослабление силы затяжки болтов (винтов) и, как следствие этого,

уменьшение жесткости соединения и снижение первоначальной жесткости стыка, что исключается при клеерезьбовом соединении. При использовании клеерезьбовых соединений повышается жесткость соединений и обеспечивается фиксация положения деталей на весь срок эксплуатации.

Применение клееболтовых соединений в станкостроении позволяет в 1,5—2 раза сократить время сборки и повысить жесткость стыка в направлении, перпендикулярном плоскости склеивания, в 2,2 раза, а в параллельном — в 1,2—1,3 раза по сравнению с болтовым соединением. При клееболтовом соединении шероховатость сопрягаемых деталей соответствует 6—7 классам. Максимальный зазор между поверхностями не должен превышать 0,3 мм. Наиболее удобными клеями являются эпоксидные клеи холодного отверждения, например, клей следующего состава (в масс. ч.):

Эпоксидная смола ЭД-20	100
Полиэтиленполиамин	12
Дибутилфталат	10
Железный порошок марки ПЖ-2Л12	40—50

При изготовлении клеерезьбовых соединений используют легко деформируемые проставки, которые помещают между двумя соединяемыми поверхностями с предварительно нанесенным на них клеем в зоне болта. Такие проставки изготавливают в виде разрезных колечек из медной проволоки диаметром 0,6—0,7 мм, диаметр колечка должен быть на 7—10 мм больше диаметра резьбового отверстия. Чтобы колечки хорошо прилегали к плоскости склеивания, их рекомендуется обмять на 0,2—0,3 мм. При затяжке болтов колечки сминаются, что позволяет регулировать положение деталей друг относительно друга.

Интересным примером является применение клееболтового соединения в конструкции изолирующего рельсового стыка, что позволяет увеличить срок службы соединения в 5—6 раз по сравнению с болтовым при одновременном повышении надежности электрической изоляции [141, с. 113; 343]. Для этих целей эффективно использование эпоксидных пленочных клеев, например ВК-24, ВК-40 и БЭН-50П, армированных стеклотканями толщиной 0,25—0,3 мм. Введение в клей стеклоткани обеспечивает надежную изоляцию и получение пленочного клея толщиной до 3 мм.

Еще одним направлением применения клеев в клеерезьбовых соединениях является контроль резьбовых соединений. Клей наносят на 2—3 витка резьбы болта, винта или шурупа, после чего производят их ввинчивание. Находящийся между двумя поверхностями клей обеспечивает их фиксацию и работоспособность соединения даже при больших нагрузках.

Для контроля резьбовых соединений могут быть использованы самые различные клеи (эпоксидные, модифицированные

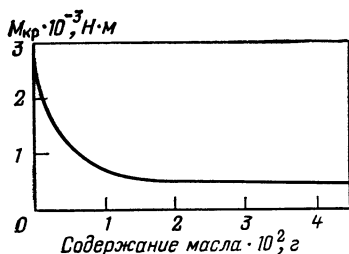


Рис. 4.13. Зависимость момента кручения при отвинчивании резьбового соединения от содержания масла на поверхности соединяемых деталей.

фенольные и др.), однако наиболее удачными являются анаэробные [93]. В зависимости от размера резьбы следует использовать составы с различной адгезией: наиболее

прочные клеи используют для самых больших резьб, клеи со средней прочностью — для большинства гаек и болтов, наименее прочные — для шурупов.

При стопорении резьб анаэробными составами момент отворачивания увеличивается в 2—3 раза по сравнению со стопорением проволокой, обеспечивается надежная фиксация соединений в условиях вибрации, упрощается конструкция соединения благодаря использованию дешевых шпилек со свободной резьбой и устранению глухих отверстий. Кроме того, исключается коррозия уплотняемой резьбы и обеспечивается повышенная стойкость узла к агрессивным средам.

Анаэробный состав (две-три капли) наносят на резьбу и соединения собирают. После отверждения коэффициент трения повышается до 0,7. При правильном выборе композиции можно производить демонтаж соединения. После демонтажа возможна повторная сборка узла, так как отвержденная смола легко удаляется с резьбы [16, с. 73].

Применение анаэробных составов позволяет заменить тугие резьбы на обычные. Отверждение композиций в зазоре начинается через 10—15 мин, после чего отвинчивание шпильки вручную произвести уже невозможно. После отверждения в течение 3 ч при комнатной температуре достигается 80% прочности соединения [94, с. 25]. Для контроля резьбовых соединений применяют анаэробные составы марок Анатерм, Унигерм, ВАК. Соединения работоспособны при температурах от —200 до 300 °С (например, в случае применения материала Унигерм-3) [89, с. 61].

Прочность на сдвиг при трении для клеерезьбового соединения зависит от свойств анаэробного состава и колеблется в пределах от 1 до 15 МПа. Прочность снижается с увеличением зазора между деталями. Для равномерного распределения материала необходимо учитывать его вязкость и размер зазора между соединяемыми поверхностями. Оптимальное соотношение между этими характеристиками представлено ниже:

Вязкость состава, МПа·с	5—20	100— 150	150— 500	500— 800	1000— 3000	3000— 5000	Более 5000
Размер зазора, мм	До 0,07	0,01— 0,15	0,05— 0,2	0,06— 0,25	0,1— 0,3	0,1— 0,45	0,25— 0,6

Наличие загрязнений на поверхностях, которые следует за-
контрить, отрицательно влияет на свойства клеерезьбовых сое-
динений. Поэтому перед нанесением анаэробного состава на
поверхности их следует тщательно обезжирить [96]. Данные о
влиянии следов масла на момент отвинчивания резьбового сое-
динения представлены на рис. 4.13.

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ

ВЫБОР КЛЕЕВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выбор клея для конкретного назначения — достаточно слож-
ная задача, поскольку ассортимент клеев велик, а универсаль-
ных клеев нет. При выборе клея следует учитывать природу
склеиваемых материалов, условия эксплуатации клеевых соеди-
нений (рабочая температура, действующие нагрузки, продол-
жительность эксплуатации, окружающая среда и другие фак-
торы), условия, которые должны быть обеспечены в процессе
склеивания, стоимость клея, а также его цвет, токсичность, го-
рючесть и т. д. Тип клея, конструкция изделия и технология
склеивания — три тесно связанных между собой фактора [345].

При выборе клея для конкретного материала следует пре-
жде всего проверить, не ухудшает ли он свойства этого материа-
ла. Так, при склеивании металлов клей не должен вызывать
их коррозию. Поэтому рН клеев, рекомендуемых для склеива-
ния металлов (кроме «благородных» металлов и титановых
сплавов), должен быть близок к 7 (в соответствии с
ГОСТ 9.902—81 от 6 до 8,5). Клеи должны содержать мини-
мальное количество ионов Cl^- и SO_4^{2-} (как правило, их содер-
жание ограничивается сотыми долями процента: для Cl^- — не
более 0,02 и SO_4^{2-} — не более 0,05). Клеи для склеивания се-
ребра и меди не должны содержать серу, поскольку она вызы-
вает их коррозию. При склеивании меди необходимо учиты-
вать, что полиуретановые клеи имеют к ней хорошую адгезию,
в то время как эпоксидные клеи — плохую [249].

Для склеивания эластичных материалов, работающих при
воздействии изгибающих нагрузок, следует использовать эла-
стичные клеи. Такие клеи должны образовывать гибкие покры-
тия и обеспечивать достижение адгезии при склеивании под
небольшим давлением при заданной температуре за очень ко-
роткое время [346].

Клеи, используемые для склеивания тканей и декоративно-от-
делочных материалов, не должны их пропитывать. При склеи-
вании поверхностей, имеющих трещины или капилляры, нужны
клеи с низкой вязкостью, способные в них проникать.

При склеивании резин следует помнить, что резины на основе полярных каучуков хорошо склеиваются полярными клеями. Неполярные резины плохо поддаются склеиванию, поэтому их поверхность необходимо подвергать предварительной обработке специальными способами. Клеи для склеивания резин должны быть изготовлены на основе тех же или близких по природе каучуков, что и резины. По способности склеиваться каучуки можно расположить в следующий ряд: бутадиеннитрильные > хлоропреновые > бутадиенстирольные > натуральный > > бутилкаучук [346].

При выборе клея для соединения отвержденных реактопластов следует прежде всего учитывать их полярность, растворимость, реакционную способность, структуру поверхности. Ниже показано, какие клеи рекомендуются для склеивания различных пластмасс [347]:

Пластмассы	Клеи
Фенопласты с рабочей температурой 60—120 °С	Фенолополивинилацетальные, эпоксиполиамидные, полиуретановые
Фенопласты с рабочей температурой до 200—300 °С	Фенолополивинилацетальные, модифицированные кремнийорганическими соединениями, фенолокаучуковые, эпоксифенольные, кремнийорганические
Эпоксидные (стеклопластики, углепластики, боропластики, литьевые детали)	Эпоксидные, фенолополивинилацетальные, фенолокаучуковые, кремнийорганические
На основе полиэфирных смол	Эпоксидные, фенолоформальдегидные, полиэфирополиизоцианатные, на основе ненасыщенных полиэфиров
На основе кремнийорганических смол	Фенолокаучуковые, кремнийорганические, эпосикремнийорганические, эпоксифенольные
На основе полиимидов	Эпоксидные, полиимидные, полибензимидазольные

Желательно, чтобы клей и склеиваемые пластмассы имели близкую химическую природу.

При правильном выборе клея прочность клеевых соединений композиционных материалов ограничивается межслойной прочностью самих материалов. Однако даже при одинаковом характере разрушения клеевых соединений композиционных материалов (по верхнему слою) может наблюдаться различная прочность при испытании на сдвиг. Например, при склеивании углепластика, изготовленного с применением эпоксифенолоанилиноформальдегидного связующего, разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С составляет 11 и 13,5 МПа соответственно для эпоксиполиамидного клея ВК-9 и фенолокаучукового ВК-13М. Это можно объяснить тем, что в образце, склеенном внахлест, при испытании появляется изгибающий момент и, кроме того, в клеевом соединении наблюдается концентрация напряжений, что приводит к снижению разрушающей нагрузки. Степень влияния изгиба на прочность клеевых соединений при

прочих равных условиях зависит от соотношения модулей упругости клея и склеиваемого материала [265].

При склеивании композиционных материалов желательно использовать эпоксидные клеи, модифицированные каучуками. Немодифицированные клеи, хотя и обладают высокой прочностью при сдвиге, имеют незначительные ударную прочность и прочность при отслаивании, что обусловлено малой эластичностью. Наиболее высокую прочность клеевых соединений обеспечивают эпоксидные клеи, модифицированные бутадиеннитрильным или хлоропреновым каучуком [348].

При склеивании пластмасс с металлами возникают дополнительные трудности при выборе клеев, поскольку на клеевое соединение влияют напряжения, возникающие в результате различия коэффициентов термического расширения склеиваемых материалов [349]. В этом случае целесообразно применять только эластичные клеи; желательно также, чтобы клей отверждался при комнатной температуре. При выборе металла для такого соединения необходимо обращать внимание на его коэффициент термического расширения. Так, например, для склеивания с боропластиком предпочтительным является титановый сплав, поскольку его коэффициент термического расширения близок к коэффициенту боропластика [342].

Одним из путей повышения прочности клеевых соединений разнородных материалов является использование сочетания двух клеев — эластичного (фенолокаучукового) и хрупкого (например, эпоксидного) [350]. Эластичный клей наносят в виде подслоя на склеиваемые поверхности, и после открытой выдержки (если она требуется) клей подвергают термообработке по рекомендуемому режиму (не соединяя поверхностей). Затем поверхность клея слегка зашкуривают, наносят эпоксидный клей, поверхности соединяют и проводят отверждение по рекомендуемому для эпоксидного клея режиму. Можно использовать также фенолокаучуковый клей с фенолополивинилацетальным ВС-10Т, не требующим при отверждении высокого давления. Такие соединения работоспособны при более высоких температурах, чем при сочетании с эпоксидными клеями [263].

При склеивании теплозащитных материалов, имеющих высокую термостойкость и невысокую прочность, с металлами для обеспечения работоспособности соединения в интервале температур от -120 до 260°C можно одновременно с клеем применять изолирующую прокладку из волокнистого материала [351]. Такую прокладку толщиной 3,5—4 мм, изготовленную, например, из арамидных волокон, беспорядочно ориентированных друг относительно друга, приклеивают к поверхностям теплозащитного материала и металла; она защищает теплозащитный материал от тепловых и механических деформаций, вызываемых деформацией металлической конструкции. Для склеивания используют также клеи на основе метилфенилсилоксанового каучука, так называемые RTV-силиконы.

При склеивании органических стекол, а также некоторых пластмасс (например, на основе поликарбоната) необходимо подбирать клеи, не содержащие растворителя, оказывающего агрессивное воздействие на эти материалы. Наличие таких растворителей в клее может вызвать появление «серебра» (мелких трещин) на поверхности оргстекла и охрупчивание пластмассовой детали вблизи клевого шва, в результате чего даже при хорошо выполненном клеевом соединении разрушение происходит при сравнительно небольших нагрузках [349]. Прочные клеевые соединения оргстекла удается получить в случае применения клеев на основе сополимеров метилметакрилата с эфирами акриловой кислоты (клей СММ-1), акрилата самоотверждающегося технического (клей АСТ-Т) или бутилакрилата. Эти клеи отверждаются при комнатной температуре [89, с. 112].

Для склеивания органических стекол можно использовать также фенольные клеи, например ВК-14. Клеевые соединения получаются прозрачными и бесцветными, достаточно прочными и термостойкими [20, с. 235].

При склеивании силикатного стекла следует выбирать прозрачные клеи, которые имеют такой же показатель преломления, как и у стекла, хорошо смачивают стекло и не усаживаются в процессе отверждения. Чаще всего для этих целей используют эпоксидные и полиэфирные клеи. Наиболее термостойким является эпоксидный модифицированный клей ВК-28М, выдерживающий воздействие температур до 200 °С, трансформаторного масла, ацетона и воды без изменения оптических характеристик [89, с. 107]. Представляет интерес также жидкий клей на основе смеси виниловых соединений и третичного аммиака. Вязкость клея при 20 °С составляет 0,2—0,4 Па·с, показатель преломления при 20 °С—1,549. Отверждение клея происходит при воздействии УФ-излучения [82, с. 159].

Высокой оптической прозрачностью обладают также клеи на основе низкомолекулярных силоксановых каучуков, что позволяет применять их для склеивания ряда оптических деталей, а также конструкций из силикатных стекол и полупроводников [65, с. 48]. Недостатком этих клеев является сравнительно невысокая когезионная и адгезионная прочность, низкая стойкость к действию полиметилсилоксановой жидкости и ацетона.

Некоторые специфические требования предъявляют к клеям, предназначенным для склеивания световодов из стекловолокна [115]. Клеи не должны содержать растворитель и иметь вязкость, обеспечивающую их растекание по поверхности волокон, хорошее смачивание и затекание в капилляры между волокнами. При этом слой клея между волокнами должен иметь равномерную толщину. Клей наносят на торцы сложенного в пучки волокна (диаметр пучка примерно 2 мм). При необходимости (для улучшения качества пропитки) клей нагревают до 50—60 °С. После достижения необходимой глубины пропитки из-

деля подвергают термообработке по рекомендуемому для клея режиму. Необходимыми для склеивания световодов свойствами обладают клеи ОК-72Ф, ВК-23, ВК-28 и ВК-48, работоспособные соответственно до температур 80, 200, 250 и 400 °С.

Наиболее широко применяемыми для склеивания древесины являются клеи на основе карбамидных смол [228, с. 165]. Для склеивания древесины, эксплуатирующейся в помещении, хорошо использовать эмульсии поливинилацетата, которые не загрязняют древесину и сравнительно быстро отверждаются под давлением. Фанеру, эксплуатирующуюся под открытым небом, склеивают меламиновыми и фенольными клеями; композиционные древесные материалы, используемые под открытым небом, склеивают резорциновыми, а используемые внутри помещений — карбамидными или казеиновыми клеями.

Учитывая, что резорциновые клеи являются относительно дорогостоящими и дефицитными, применяют также фенолрезорциновые и алкилрезорциновые клеи, получаемые при термической переработке эстонских горючих сланцев (например, алкилрезорциновый клей ДФК-1АМ и алкилрезорцинфенольный ДФК-14) [344, с. 63]. Клеевые соединения, выполненные этими клеями, по своим свойствам незначительно уступают соединениям на резорциновых клеях.

Весьма перспективным является применение в качестве клеев порошкообразных карбамидных смол. Именно благодаря им создана высокоэффективная технология производства древесно-стружечных плит с одновременной отделкой их поверхности декоративными покрытиями [7, с. 49]. При выборе карбамидных клеев следует обращать внимание на содержание в их составе свободного формальдегида. В разработанном в последнее время клее КБФ25-В-К содержание формальдегида не превышает 0,8% [89, с. 35]. Перспективно также применение карбамидных клеев, модифицированных бензогуанином, которые отличаются длительным сроком хранения.

При выборе клеев для древесины следует учитывать, является ли она натуральной или модифицированной, поскольку использование модификаторов, как правило, приводит к снижению прочности клеевых соединений. Для обеспечения высокой прочности клеевых соединений модифицированной древесины модификатор следует отверждать не полностью [344, с. 79]. В табл. 5.1 приведены данные о прочности клеевых соединений модифицированной и немодифицированной древесины при склеивании фенольными клеями КБ-3 и КФБ, резорциновым ФР-12 и алкилрезорциновым ФР-100.

При склеивании древесины важно, чтобы влажность ее различных участков была одинаковой, иначе после склеивания происходит коробление и деформация, что приводит к снижению прочности клеевых соединений. Как правило, оптимальная влажность составляет 8—12%, предельно допустимая — 15%. Применение при склеивании предварительно нагретой древеси-

Таблица 5.1. Прочность клеевых соединений древесины

Древесина	Разрушающее напряжение при скалывании, МПа			
	КФБ	ФР-100	ФР-12	КБ-3
Натуральная	16,55	17,25	18,52	17,15
Модифицированная фенолоспиртами				
модификатор отвержден	6,25	7,45	8,51	13,54
модификатор не отвержден	19,93	25,63	26,75	22,15
Модифицированная карбамидоформовой смолой				
модификатор отвержден	10,33	11,35	12,45	14,15
модификатор не отвержден	22,05	26,22	27,12	23,32

ны способствует усреднению влагосодержания в отдельных ее участках [352].

При выборе клеев для склеивания кожи и текстильных материалов необходимо, чтобы клей не портил их внешний вид. Для склеивания искусственной кожи обычно применяют клеи на основе хлоропренового, полиуретанового и бутадиеннитрильного каучуков.

Для склеивания бумаги используют клей на основе крахмала, поливинилового спирта, а также эмульсии на основе поливинилацетата и акриловой смолы.

Универсальными клеями, которые можно применять для склеивания различных материалов (металлов, пластиков, резин, стекла и др.), являются клеи-расплавы [353]. Основные преимущества клеев-расплавов — быстрота склеивания, способность хорошо заполнять зазоры, возможность склеивать поверхности без специальной обработки, длительный срок хранения, отсутствие отходов. Недостаток этих клеев — ограниченная открытая выдержка после нанесения на поверхность. Эти материалы можно использовать для склеивания как пористых, так и непористых материалов.

Клеи-расплавы можно наносить полуавтоматическим ручным пистолетом, что делает весьма удобной работу с ними [354]. При большом объеме работ пистолет может быть соединен с компрессорной установкой. Через 20 мин после склеивания можно удалить избыток выступающего на склеиваемую поверхность клея-расплава, а через час соединения могут подвергаться полной нагрузке.

Весьма важен правильный выбор клеев при склеивании трудносклеиваемых материалов, например полиэтилена, полипропилена и фторопластов [263]. Для временного соединения фторопластов можно применять клеи на основе полиизобутилена или бутилкаучука, при этом предварительная подготовка поверхности не требуется. При использовании кремнийорганического клея, отверждающегося в присутствии пероксида или бутилтитаната за несколько минут при 100—200 °С, удастся получить прочные клеевые соединения.

Без предварительной подготовки поверхности полиэтилен и полипропилен можно склеивать некоторыми клеями-расплавами. Прочность таких соединений при растяжении составляет 1,1 МПа [355].

Влияние условий эксплуатации на выбор клея

Выбор клеев для каждого конкретного материала следует проводить с учетом условий его эксплуатации — температуры, возможных нагрузок, требуемого ресурса работы соединения, среды, в которой будет работать соединение, и т. д. [131, с. 31]. Необходимо напомнить, что когда речь идет о температуре эксплуатации, то имеется в виду фактическая температура в клеевом соединении, а не температура окружающей среды или на поверхности изделия. Как правило, температура в клеевом шве ниже, чем температура окружающей среды, особенно при циклическом или кратковременном нагревании клеевых конструкций в процессе эксплуатации. По термостойкости клеи можно расположить в следующий ряд: неорганические > элементоорганические > модифицированные фенолоформальдегидные > > гетероциклические > эпоксидные > полиуретановые > каучуковые.

Необходимо помнить, что, как правило, чем более термостойким является клей, тем хуже его эластические свойства. Этот фактор необходимо учитывать при конструировании соединения. Исключением являются клеи на основе элементоорганических каучуков, сочетающие термостойкость до 300—350 °С с высокой эластичностью, однако они обеспечивают невысокие прочностные характеристики клеевых соединений (на уровне 2—3 МПа).

Прочность клеевых соединений, работающих при повышенных температурах, в процессе эксплуатации снижается. Термическая деструкция полимерных клеев протекает с меньшей скоростью, чем окислительная, поэтому клеевые соединения, клеевой шов которых находится в контакте с кислородом воздуха (сотовые конструкции, соединения пенопластов, рыхлых теплоизоляционных материалов и др.), при использовании одного и того же клея будут иметь меньший ресурс работы при повышенных температурах, чем закрытые [46, с. 7].

Весьма важен правильный выбор клеев для соединений, эксплуатируемых при криогенных температурах. Хорошо зарекомендовали себя при работе в этих условиях клеи полиуретановые и на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы. При этом для последних характерен более широкий интервал рабочих температур (от криогенных до 300—500 °С вместо 80—150 °С для полиуретановых). Прочность при сдвиге соединений на полиуретановых клеях находится в пределах 12 МПа при комнатной температуре и возрастает до 31, 34 и 55 МПа соответственно при температурах — 73, —195

и —253 °С. При необходимости сочетания работоспособности при криогенных температурах с вакуумной плотностью целесообразно использовать эпоксидные клеи [89, с. 85]. Работоспособность клеевых соединений при криогенных температурах зависит от состава композиций, в частности от природы используемого для отверждения эпоксидной смолы отвердителя. Наилучшими свойствами характеризуются клеевые соединения, полученные с использованием полиэтиленполиамины:

	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	
	20 °С	—196 °С
Полиэтиленполиамин	55	101
Малеиновый ангидрид	65	82
Низкомолекулярный полиамид Л-20	32	57
Цианэтилированный полиамин УП-0633М	34,7	35,3

Работоспособность клеевых соединений при криогенных температурах зависит также от природы используемого в составе клея наполнителя. Хорошим наполнителем является нитрид бора [89, с. 85].

Для работы при криогенных температурах можно использовать некоторые анаэробные составы. Так, составы марок Унигерм-4ПР, Унигерм-1 и 1К, Унигерм-2Н и 2С работоспособны в интервале температур от —253 до 200 °С, составы Анатерм-1, Анатерм-5М, Анатерм-10 и ДН-2 — в интервале температур от —193 до 150 °С, Анатерм-6В — от —100 до 150 °С [89, с. 61].

При работе с клеями на основе каучуков необходимо помнить, что при низких температурах они охрупчиваются. Наиболее работоспособны при низких температурах полиуретановые эластомеры. Кремнийорганические каучуки, содержащие фенильные группы, имеют более низкую морозостойкость, чем метилсилоксановые. Для работы при криогенных температурах следует использовать клеи на основе кремнийорганических каучуков, содержащих в молекуле до 30% (мол.) фенильных групп. Температура стеклования таких клеев — от —123 до —130 °С [356].

Для работы при криогенных температурах можно также использовать акриловые клеи, особенно так называемые клеи «второго поколения». Клеевые соединения на этих клеях обладают исключительно высокой прочностью при расслаивании, сдвиге и ударе при температурах до —107 °С; прочность при сдвиге клеевых соединений стали при этой температуре достигает 9 МПа [70].

Для правильного выбора клея необходимо знать, какие статические и динамические нагрузки будут действовать на клеевое соединение, какова будет скорость нагружения и т. д. [357]. Не рекомендуется применять в силовых конструкциях термопластичные клеи, так как они разрушаются при воздействии даже небольших постоянных нагрузок. Термореактивные

клеи целесообразно использовать в соединениях, от которых требуется высокая прочность и стойкость к действию усталостных нагрузок. Так, прочность клеевых соединений алюминиевого сплава при воздействии на них постоянной нагрузки 10 МПа уменьшается на 40—50% через 10^3 ч в случае применения модифицированных эпоксидного и фенольного клеев и на 30—40% через 10^4 ч в случае использования полиимидного клея [351].

При испытаниях клеевых соединений на выносливость при сдвиге установлено, что под периодической нагрузкой, меняющейся во времени по закону, близкому к синусоидальному при нагружении клеевых соединений с частотой 25—30 Гц, клеевое соединение выдерживает 10^7 циклов нагружения при нагрузке, составляющей 15—20% от исходного значения прочности, полученного при статических испытаниях. Поэтому при расчете прочности клеевых соединений в конструкциях, подвергающихся длительным динамическим нагрузкам, необходимо уменьшить значения прочности, полученные в результате испытаний на растяжение, на 80—90%.

При выборе клея для соединений, работающих в агрессивных средах, необходимо помнить, что в любом случае более высокой стойкостью характеризуются клеи, отвержденные при повышенных температурах (в отличие от клеев холодного отверждения). Высокой стойкостью к агрессивным средам отличаются полиуретановые, эпоксидные и полиароматические клеи, а также клеи на основе фторопластов.

Выбор клеев с учетом условий склеивания

Не менее важно при выборе клея учитывать условия, в которых будет производиться склеивание. Как правило, эти условия диктуют разработчики клея. Однако имеются некоторые специфические условия, для которых клей следует специально подобрать или разработать. Так, при конвейерной сборке необходимо, чтобы клей отверждался за возможно более короткий срок. Важное значение имеют также жизнеспособность клея и его липкость, которые позволяют использовать клей в течение продолжительного времени и не применять давление в процессе сборки. Для соединения металлических деталей на сборочных линиях можно использовать цианакрилатные клеи, при этом склеиваемые поверхности должны быть тщательно подогнаны и обезжирены [358]. Эти клеи однокомпонентны, быстро отверждаются без тепловой обработки и имеют хорошую адгезию к различным материалам. Однако они не являются конструкционными и могут использоваться в основном как монтажные клеи.

Для работы на сборочных линиях можно использовать также акриловые клеи «второго поколения» [399]. Они отверждаются при комнатной температуре и имеют хорошую адгезию

к замасленным поверхностям, способны склеивать как металлы, так и неметаллические материалы. Эти клеи представляют собой двухкомпонентные составы, однако один из компонентов может быть предварительно нанесен на склеиваемые поверхности, которые после этого надо высушить для удаления растворителя. На поверхности остается сухая пленка, которая не изменяет своих свойств в течение нескольких месяцев. При сборке на конвейере на такую поверхность наносят второй компонент. После соединения поверхностей достаточная прочность достигается за 2 мин (и менее). Для обеспечения высокой прочности соединения следует выдержать 12—14 мин. Через 1 ч после склеивания прочность может достигать 40 МПа. Ниже представлены данные о прочности клеевых соединений различных металлов, склеенных акриловыми клеями:

		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
Холоднокатаная сталь			Алюминиевые сплавы		
SAE-1010	42		6061-T6		32
Тянутая, раскисленная			2024-T3		24
алюминием			5052-0		14
1008	25		Медь		24
Нержавеющая сталь 308	28		Латунь SAE-72		18
Сталь с гальванопокрытием	9		Титан		22
			Магний		14

При склеивании акриловыми клеями замасленных, протер-тых растворителем или опескоструенных поверхностей различия в прочности клеевых соединений незначительны.

В некоторых случаях необходимо проводить склеивание в неблагоприятных погодных условиях (например, при проведении текущего и аварийного ремонта) [359]. В этом случае нужны клеи, в состав которых входят компоненты, незначительно растворяющиеся в воде. Диспергированная в клеевых композициях вода не должна влиять на процесс отверждения. Кроме того, эти клеи должны быть способны вытеснять воду со склеиваемых поверхностей. Соотношение смолы : отвердитель в клеях должно быть таково, чтобы изменение содержания отвердителя вследствие вымывания его водой не сказывалось существенно на когезионных и адгезионных свойствах полимера клея. Наконец, технологические свойства этих клеев не должны ухудшаться при колебаниях температуры окружающей среды от 0 до 35 °С, а клеевые соединения должны быть долговечными в условиях эксплуатации их в воде. Для этих целей целесообразно применять жидкие клеи, способные пропитывать стеклоткань, которую затем используют в виде клеящей пленки. В качестве специального отвердителя, растворимого в воде, применяют УП-5-159.

Для ремонтных работ рекомендованы клеи УП-5-177 и УП-5-177-1, которые отверждаются как на воздухе, так и в воде.

Удобными для ремонта в полевых условиях являются эпоксидные клеи, в частности на основе эпоксирезорциновых смол, поскольку они отверждаются с большой скоростью аминными отвердителями. Ускорению процесса отверждения способствуют различные катализаторы. Весьма эффективным является введение 10 г фенола на 100 г эпоксидной смолы, а также нитрометана и *n*-толуолсульфокислот [360].

При проведении ремонтных работ удобно пользоваться полиуретановыми клеями, в состав которых введены реакционно-способные поверхностно-активные вещества [74]. Так, клей Стык отверждается даже при отрицательных температурах, продолжительность его отверждения при температурах от -30 до 90°C составляет 5—0,5 сут. Интервал рабочих температур клеевых соединений — от -60 до 120°C . Прочность при равномерном отрыве сразу после склеивания составляет 0,02—0,1 МПа, через 10 сут — не менее 1 МПа.

Полиуретановый клей Спрут отверждается при температурах от -15 до 60°C , время желатинизации составляет 1—5 ч. Прочность клеевых соединений стали при отрыве спустя 10 сут после склеивания составляет не менее 20, 10 и 8 МПа при склеивании соответственно на воздухе, под водой и в нефти. В течение 1—2 мес. после склеивания прочность клеевых соединений возрастает на 25—50%. Удобны для проведения ремонтных работ также полиуретановые клеи Спрут-5М-3, Спрут-9М [74].

При склеивании деталей, поверхности которых плохо подогнаны друг к другу, необходимо применять клеи, которые легко заполняют зазоры. Эффективно также использование различных наполнителей в клеях, используемых для этих целей.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ

При проектировании клеевых соединений необходимо стремиться к тому, чтобы действующие на клеевое соединение напряжения были ниже минимального разрушающего напряжения его элементов. Конструкция должна быть по возможности такой, чтобы исключить действие отдирающих нагрузок в зоне клеевого шва [361]. На клеевой шов не должны также воздействовать срезающие нагрузки, напряжения растяжения и изгиба. Проектирование клеевых соединений следует проводить с учетом свойств клея и технологии склеивания.

Наиболее широко применяют соединения образцов внахлестку. Однако такие соединения при испытании на сдвиг деформируются и на участках, близких к периферии площади склеивания, появляются дополнительные напряжения растяжения в направлении, перпендикулярном к площади склеивания, приводящие к отслаиванию и отрыву клея. Конструкционные клеи обеспечивают соединениям высокую прочность при сдвиге, одна-

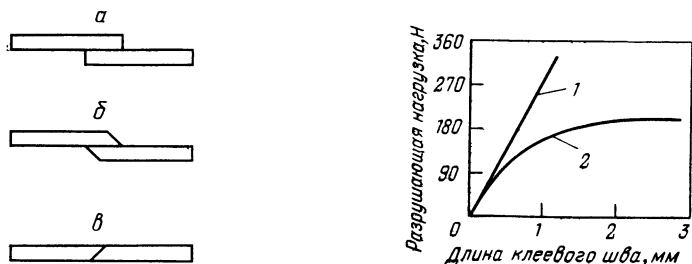


Рис. 5.1. Образцы для испытаний клеевых соединений при статическом сдвиге: *а* — стандартный образец для испытаний на сдвиг; *б* — стандартный образец со снятыми кромками; *в* — соединение на ус.

Рис. 5.2. Зависимость разрушающей нагрузки при сдвиге клеевых соединений от длины клеевого шва:

1 — расчетная нагрузка; *2* — нагрузка, определенная экспериментально.

ко прочность при отслаивании иногда бывает недостаточна, и это необходимо учитывать при проектировании изделий [362].

Прочность при сдвиге клеевых соединений внахлестку повышается, если кромки клеевого соединения скошены; этим достигается более плавное изменение их сечений (рис. 5.1). Если прочность стандартного клеевого соединения при сдвиге принять за 100% (см. рис. 5.1, *а*), то прочность стандартного образца со снятыми острыми кромками (рис. 5.1, *б*) составит 130%, а образца на ус (рис. 4.1, *в*) — 165%.

Прочность клеевых соединений зависит от длины и ширины нахлестки. На рис. 5.2 приведены данные о зависимости разрушающих нагрузок от длины нахлестки в клеевом соединении. Прочность клеевых соединений зависит также от толщины склеиваемых материалов. На рис. 5.3 представлена зависимость прочности клеевых соединений при сдвиге от соотношения длины нахлестки и толщины склеиваемого материала. С целью повышения прочности клеевых соединений и сопротивления отслаиванию по краям соединения можно ставить заклепку, а также применять сочетание двух клеев — более жесткого в середине соединения и эластичного по краям.

Тонкостенные, выполненные из стального листа, конструкции могут воспринимать большие нагрузки, если их жесткость будет повышена равномерно распределенными профилями [363].

При увеличении длины нахлестки в клеевом соединении стеклопластиков прочность соединения возрастает [364], причем при использовании прочного жесткого клея, например эпоксиполиамидного, наблюдается межслойное разрушение по стеклопластику, в случае применения для склеивания мягкого клея, например полиэфирного, разрушение идет по границе клей—стеклопластик. При увеличении длины нахлестки усиливается

влияние на прочность клеевого соединения изгибающего момента. Если изгибающий момент и сдвиговое напряжение возрастают, то коэффициент кажущейся продольной упругости E' снижается. При увеличении длины нахлестки E' несколько повышается в случае прочного эпоксиполиамидного клея и понижается при использовании как мягкого, так и жесткого полиэфирного клея. Во всех случаях E' составляет $1/2$ — $1/3$ от коэффициента продольной упругости E матрицы стеклопластиков. Если клеевое соединение выполнено внапуск (угол косо́го замка $\theta = 35^\circ$), уменьшается концентрация напряжений в клеевом соединении и прочность клеевого соединения повышается. В случае склеивания стеклопластиков и других композиционных материалов угол θ должен быть небольшим.

При проектировании клеевых соединений из неметаллических материалов [365] можно использовать простую зависимость, связывающую прочность клеевых соединений τ с длиной нахлестки l и толщиной склеиваемого материала d :

$$\tau = B \frac{\sqrt{d}}{l}$$

где B — коэффициент.

Из этой формулы следует, что прочность клеевых соединений увеличивается с увеличением толщины склеиваемых материалов.

В случае склеивания таких полимерных материалов, как полиэтилен, полипропилен или стеклопластик, можно пользоваться эмпирическим соотношением

$$\tau = A \sqrt{\sqrt{d}/l}$$

Коэффициенты A и B в формулах подбирают экспериментальным путем.

Для ответственных соединений длину нахлестки определяют по формуле $l = (2,5—5) S$ (где S — толщина склеиваемых материалов). При динамических нагрузках прочность при сдвиге принимают равной $1/3$ ее значения при статическом нагружении.

При соединении материалов с одинаковыми деформационными свойствами наиболее эффективной конструкцией является соединение на ус. Так как в соединении на ус действуют одновременно растягивающие и сдвиговые напряжения, их значения зависят от площади

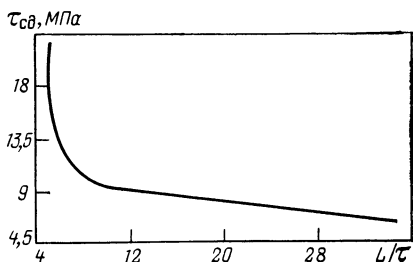


Рис. 5.3. Зависимость прочности клеевых соединений при сдвиге от отношения L/τ .

склеивания, и, следовательно, от угла скоса θ . Изменяя угол скоса ($<5^\circ$), можно создать соединение на ус с такой площадью, при которой прочность соединения превысит прочность склеиваемых материалов [366]. Расчетные формулы для определения действующих напряжений в соединениях на ус представлены в табл. 5.2.

При выборе формы клеевых соединений анизотропных материалов необходимо учитывать, что прочность материалов при сдвиге и сжатии зависит от направления ориентации волокна. Наиболее эффективным является соединение, в котором армирующие элементы расположены параллельно клеевому шву. При соединении тонких нежестких листов следует выбирать более эластичные клеи и наносить их толстым слоем.

Одной из наиболее эффективных конструкций клеевого соединения является соединение втулочного типа, которое может работать на срез при растяжении и скручивании. Так, разрушающее напряжение при срезе соединения на эпоксидном клее Эпидиан 5 составляет около 20 МПа, в то время как для соединения внахлестку с такой же площадью склеивания эта величина находится на уровне 12 МПа. Прочность на срез при скручивании соединения выше прочности на срез при растяжении примерно на 5% [366]. Еще более высокой прочностью отличаются соединения, в которых кроме напряжений среза действуют сжимающие напряжения, направленные перпендикулярно поверхности склеивания. Еще более высокой прочностью отличается соединение конусообразного типа, при склеивании которо-

Таблица 5.2. Расчетные формулы для определения действующих напряжений в соединениях на ус листов и труб

Соединяемые элементы	Вид деформации	Касательные напряжения	Нормальные напряжения
Листы	Растяжение	$\tau = \frac{F}{d} \sin \theta \cos \theta$	$\sigma = \frac{F}{d} \sin^2 \theta$
	Изгиб	$\tau = \frac{6M^1}{d} \sin \theta \cos \theta$	$\sigma = \frac{6M^1}{d} \sin^2 \theta$
Трубы	Растяжение	$\tau = \frac{P}{2\pi r_0 d} \sin \theta \cos \theta$	$\sigma = \frac{P}{2\pi r_0 d} \sin^2 \theta$
	Изгиб	$\tau = \frac{2M(r_0 + r_1)}{\pi(r_0^4 - r_1^4)} \sin \theta \cos \theta$	$\sigma = \frac{2M(r_0 + r_1)}{\pi(r_0^4 - r_1^4)} \sin^2 \theta$
	Кручение	$\tau = \frac{2T \sin \theta}{\pi(r_0 + r_1)^2}$	$\sigma = 0$

Примечание. F , P — растягивающие усилия; M , M' — изгибающие моменты; θ — угол скоса; T — крутящий момент; r_0 , r_1 — внешний и внутренний радиусы трубы; d — толщина.

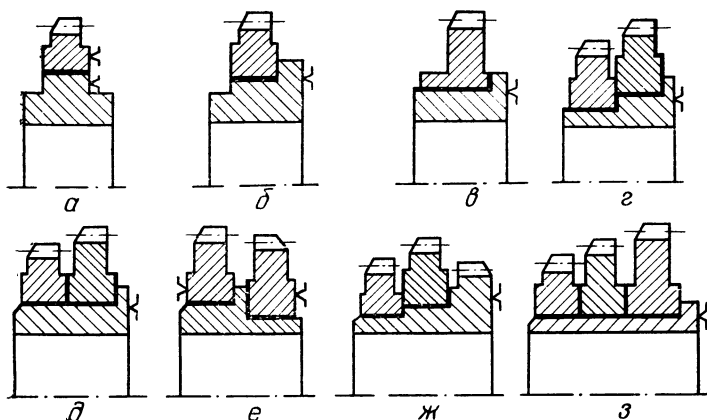


Рис. 5.4. Конструкции клеевых зубчатых колес:
а, б, в — одновенцовые; г, д, е — двухвенцовые; ж, з — трехвенцовые.

го относительно легко обеспечить требуемое для клея давление.

На рис. 5.4 представлены конструкции клеевых зубчатых колес [221, с. 24], которые по сравнению с цельными имеют ряд преимуществ:

появляется возможность унификации зубчатых венцов и использование производительных методов зубообразования и зубообработки;

для одного и того же венца могут быть использованы любые конструкции ступиц;

зубчатые колеса имеют шлифованные зубья на всех венцах, что способствует снижению шума зубчатой передачи;

могут быть уменьшены осевые размеры блочных шестерней; зубчатые венцы могут быть изготовлены из легированной стали, а ступицы — из обычной конструкционной.

Минимальная ширина клеевого соединения зубчатого венца со ступицей составляет 10 мм. Диаметр склеивания может изменяться от 40 до 200 мм; рассчитывается он по формуле:

$$D_{\text{ск}} = (0,7 - 0,75) m z$$

где m — модуль зацепления зубчатого колеса; z — число зубьев.

Опыт применения клеевых соединений показывает, что в реальных конструкциях наблюдается значительный разброс показателей прочности, и это следует учитывать при проектировании конструкции, вводя коэффициент запаса прочности [367].

При проектировании соединений сотовой конструкции необходимо учитывать, что в зависимости от конструктивно-технологических параметров сотового заполнителя и его положения относительно направления действия нагрузок соединение может иметь различные прочностные показатели [322, с. 179]. Это объясняется тем, что сотовый заполнитель представляет собой

анизотропный материал. Оптимальными конструктивно-технологическими параметрами для сотовых слоистых панелей можно считать следующие:

Размер сотовой ячейки, мм	2,5
Толщина фольги заполнителя, мм	$\leq 0,3-0,33$
Высота сотового заполнителя, мм	≤ 30
Толщина слоя клея, мм	$\leq 0,18-0,20$

Сотовый заполнитель рекомендуется располагать так, чтобы наибольшие действующие нагрузки совпадали с направлениями клеевых полос. Соединительные швы в сотовых заполнителях могут располагаться в любом направлении относительно лент фольги. Следует учитывать, что сотовый заполнитель не воспринимает изгибающих напряжений и сил, возникающих в середине поверхности, так как он обладает малой жесткостью по сравнению с внешними слоями. Поэтому сосредоточенные нагрузки, прикладываемые к отдельным участкам сотовых конструкций, передают через профили, специальные вкладыши и другие элементы, вклеиваемые между обшивками в сотовый заполнитель [322, с. 203].

Фактором, определяющим работоспособность сотовой панели, является конструкция заделки ее кромок, т. е. наличие элементов, предотвращающих перемещение обшивок друг относительно друга на кромке панели [368, с. 69].

При конструировании режущих инструментов с клеевыми соединениями следует учитывать, что площадь клеевого шва небольшая, поэтому по возможности целесообразно предусматривать дополнительное крепление режущих деталей в корпусе с помощью крепежных элементов (резьб, шпонок и т. п.). В корпусе инструмента клеевой шов необходимо располагать

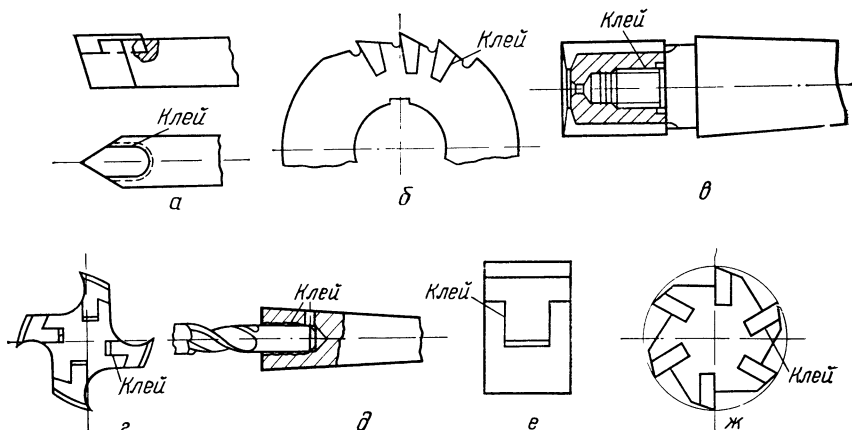


Рис. 5.5. Виды клеевого инструмента:

а — расточной резьбовой резец; б — дисковая насадная фреза; в — торцевая фреза; г — метчик; д — концевая фреза; е — протяжка; ж — развертка.

Таблица 5.3. Возможность использования склеивания при соединении валов

Вид соединения	Диаметр, мм	Передаваемая нагрузка, МН/м	Максимальные напряжения в клеевом шве, МПа	Возможность использования клеевых соединений
К р у ч е н и е				
Призматические шпонки	0,01—0,022	3,35	100	Маловероятно
	0,022—0,05	23,6	60	Возможно при изменении конструкции
	0,05—0,11	15,07	35	Подлежит исследованию
Закладная шпонка Продольный штифт Радиально-прессовые посадки	0,1—0,2	71,7	30	То же
	0,01—0,2	—	15	
	0,01—0,2	—	7	Возможно
	0,01—0,05	—	45	Нельзя
	0,05—0,2	—	40	Возможно при изменении конструкции
Р а с т я ж е н и е и р а с т я ж е н и е с о с р е з о м				
Заклепочное соединение	0,022—0,2	—	40	Возможно
Винтовое соединение сдвиг растяжение	0,022—0,2	—	40	»
	0,022—0,2	—	10	»

по отношению к направлению действия силы резания так, чтобы он испытывал напряжения сжатия или сжатия со сдвигом. При проектировании резцов целесообразно применять полузакрытый паз под твердосплавную пластину. Такое выполнение паза сводит к минимуму напряжения сдвига и отрыва, возникающие от действия сил резания. С этой же целью в конструкциях фрез, метчиков и разверток используют врезное клеевое соединение пластинок с корпусом. При разработке метчика клеевой конструкции предложен режущий элемент специальной формы, который обеспечивает надежность соединения за счет дополнительной опорной площадки, необходимой при обратном вывинчивании метчика [369]. Некоторые конструктивные решения клеевых соединений в инструменте показаны на рис. 5.5.

Площадь клеевого соединения в инструменте должна быть достаточной, чтобы обеспечить высокую прочность всего соединения. Установлено, что при площади склеивания менее 1—1,5 см² (например, в лезвийном инструменте, оснащенном пластинами из твердого сплава) не обеспечивается требуемая надежность работы инструмента. В соединениях закрытого и полузакрытого типов допускается уменьшение площади склеивания до 0,6 см². Недопустимо применение клеевых соединений в инструментах, имеющих малую площадь склеивания и испытывающих при работе значительные ударные нагрузки [234, с. 3].

В некоторых случаях при изготовлении деталей машин можно заменить обычные соединения клеевыми [361]. В табл. 5.3 представлены данные о возможности замены некоторых обыч-

ных соединений при изготовлении валов на клеевые. Для этих целей возможно применение эпоксидного клея, обеспечивающего прочность клеевых соединений при растяжении 20—30 МПа. Кратковременная прочность при испытании склеенных образцов составляет 40 МПа при сдвиге и 70 МПа при равномерном отрыве.

Для успешного применения конструкционных клеев в случаях, когда на клеевой шов приходится основная нагрузка, необходимо при расчете пользоваться диаграммами напряжение — деформация как в исходном состоянии, так и при действии различных внешних факторов, температуры, при изменении продолжительности воздействия этих факторов и скорости приложения нагрузки [362].

С целью правильного выбора клеев для реальных конструкций фирма «Martin Marietta» (США) предлагает использовать серию коэффициентов безопасности, значения которых зависят от конкретного назначения клея [370]. По назначению клеи можно условно разбить на три группы:

1) клеи для склеивания конструкций, при работе которых развиваются максимальные напряжения $\leq 0,7$ МПа (включая случаи, когда используется дополнительный механический крепеж);

2) клеи для склеивания конструкций, при работе которых развиваются напряжения $> 0,7$ МПа (например, узлы стратегических и тактических ракет);

3) клеи для применения в системах управления оружием, в которых напряжения в клеевых соединениях $> 0,7$ МПа.

К первой группе относятся клеевые соединения систем внутренней проводки и элементов электроаппаратуры. Как правило, прочность этих соединений выше прочности склеиваемых материалов, и они подвергаются воздействию влаги и различных климатических факторов. Для соединений электропроводки достаточно провести испытание на прочность при отслаивании. При склеивании печатных плат следует провести их испытание на вибропрочность.

Клеевые соединения, относящиеся ко второй и третьей группам, могут разрушаться при воздействии окружающей среды. Так как обычно данные об изменении свойств клеевых соединений при эксплуатации реальной конструкции отсутствуют, кроме коэффициента безопасности F_1 необходимо использовать дополнительные коэффициенты безопасности конструкции: F_2 — коэффициент, учитывающий ухудшение свойств клеевого соединения при климатическом старении; F_3 — коэффициент, учитывающий возможные изменения прочности из-за несоблюдения технологии склеивания (неполное смачивание поверхности и др.); F_4 — коэффициент, учитывающий концентрацию напряжений (например, за счет воздушных включений). Для клеевых соединений, используемых в узлах стратегических ракет, следует использовать следующие коэффициенты безопасности:

F_1 — стандартный коэффициент конструкционной безопасности системы; $F_2=3$; $F_3=1,25$; $F_4=1,2$ ($F=F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_4$). Если прочность клеевого соединения определяется когезионной прочностью, то коэффициент F_3 может быть исключен, а F_2 уменьшен до 2. Для клеевых соединений, находящихся в узлах тактических ракет, устанавливаемых в защитном контейнере, следует использовать следующие коэффициенты безопасности: F_1 — то же, что и в предыдущем случае; $F_2=2,0$; $F_3=1,25$; $F_4=1,2$. В случае только когезионного разрушения коэффициент F_3 может быть исключен, а F_2 уменьшен до 1,75.

Использовать клеевые соединения в системах управления оружием следует только в самых необходимых случаях. Если эти соединения все-таки применяют, то нужно вводить те же коэффициенты, что и для соединений в узлах стратегических ракет, и коэффициент $F_5=2,0$, учитывающий воздействие окружающей среды. В данном случае сочетание коэффициентов $F_2 \div F_5$ дает общий коэффициент безопасности, равный 9. Эти коэффициенты следует использовать в тех случаях, когда отсутствуют данные реальных испытаний.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СКЛЕИВАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На кинетику отверждения клеев при склеивании и работоспособность клеевых соединений, особенно при повышенных температурах влияет природа склеиваемых поверхностей. Поверхностные свойства твердых тел (адгезионные, адсорбционные, смачиваемость, поверхностное электрическое сопротивление и др.) определяются химическим составом очень тонкого (в пределе мономолекулярного) поверхностного слоя. При изменении состава этого слоя могут меняться его свойства и адгезия клеев к твердой поверхности [371, с. 14]. Так, для анаэробных клеев было показано, что по степени влияния на процесс отверждения склеиваемые поверхности можно разделить на три группы:

1) медь и ее сплавы, кобальт, марганец, никель, чистое железо; контакт с ними ускоряет полимеризацию анаэробных материалов;

2) алюминий и его сплавы, углеродистые стали, золото, серебро, титан, цинк, пластмассы; их поверхность инертна;

3) материалы, имеющие покрытия, в том числе гальванические (кадмированные, анодированные, оксидированные, хромированные, частично оцинкованные) и нержавеющие высоколегированные стали; все они ингибируют полимеризацию.

Если на активных поверхностях процесс отверждения исчисляется минутами, на углеродистой стали 8—24 ч, то на неактивных поверхностях процесс полимеризации длится сутками и даже неделями [96].

При формировании клеевых соединений металлов в объеме полимера (клея) обнаружены металлосодержащие продукты,

которые оказывают влияние как на адгезионную прочность, так и на работоспособность клеев при повышенных температурах [102, с. 93]. На примере полиметилметакрилата и нитрата целлюлозы показано, что одни металлы являются пассивными по отношению к термической деструкции макромолекул, а другие служат катализаторами этой реакции. Так, для полиметилметакрилата активными оказались тантал, молибден и золото, для нитрата целлюлозы — тантал, никель, медь.

Кроме того, при контакте полимеров с различными субстратами следует учитывать возможность каталитических реакций, сопровождаемых появлением ненасыщенных связей и функциональных групп, вступающих затем во взаимодействие с субстратом [6, с. 7]. Эпоксидные и фенольные клеи, например, разрушаются при повышенных температурах при контакте со стеклом и алюминием медленнее, чем с медью, никелем, магнием, цинком, большинством сплавов железа и нержавеющей стали. Двухвалентные металлы (Zn, Cu, Fe, Ni, Mg и т. д.) окисляются легче, чем Al, Si, Fe^{3+} . Именно поэтому в качестве наполнителей термостойких клеев рекомендуется применять порошкообразный алюминий, оксид алюминия и SiO_2 [45, с. 6].

При склеивании различных материалов, используемых при изготовлении инструментов, одни и те же клеи обеспечивают различную прочность клеевых соединений этих материалов при одинаковых параметрах процесса склеивания (рис. 5.6). Авторы работы [234, с. 45] объясняют различие в прочности клеевых соединений разницей в размерах радиуса атомного ядра элементов, входящих в состав режущего материала, и периода кристаллической решетки карбидов и оксидов, входящих в состав материалов, а также различной пористостью материалов.

Большая роль в формировании адгезионного соединения отводится поверхностной энергии субстрата [372]. Исследовано влияние поверхностной энергии металлов (F^s) на условную прочность соединения при минимальной толщине адгезива (σ_0)

и на теоретическую прочность (σ_t) на примере поливинилбутира марки КА. Для выявления зависимостей использованы металлы Ni, Fe, Cu, Cr, Zn, Al, Cd, Sn и Ag. Поскольку в литера-

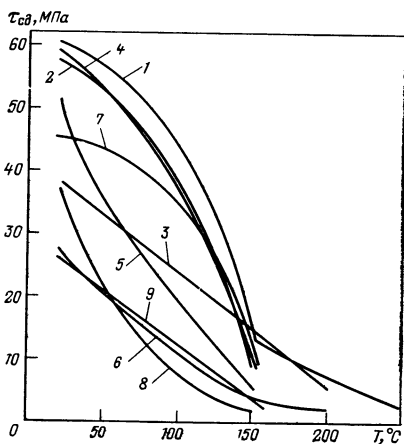


Рис. 5.6. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений углеродистой стали 45 и различных инструментальных материалов от температуры:

1, 2, 3 — материал ВСК-6 [клеи ВК-36 (1), ВК-31 (2) и ВК-28Д (3)]; 4, 5, 6 — материал Т-15К6 [клеи ВК-36 (4), ВК-31 (5) и ВК-28Д (6)]; 7, 8, 9 — материал Р-6М5 [клеи ВК-36 (7), ВК-31 (8) и ВК-28Д (9)].

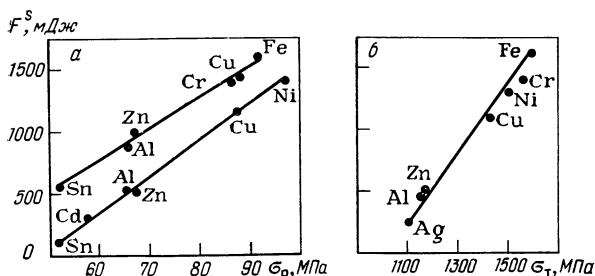


Рис. 5.7. Корреляция между общей поверхностной энергией металлов F^s и условной (а) и теоретической (б) прочностью их адгезионных соединений с поливинилбутиралем марки КА.

туре приводятся два набора значений поверхностной энергии, на рис. 5.7 приведены две зависимости σ от F^s . Из девяти металлов на каждую прямую не укладываются по три из них. В одном случае это Cr и Fe, в другом — Ni и Cd и для обеих — Ag. На прямую, которая связывает σ_t с σ^s , не ложатся точки, характеризующие поверхностную энергию Ag и Cd. Связь адгезии с поверхностной энергией субстрата подтверждается также данными о корреляции адгезии со скрытой теплотой испарения [372].

Свойства субстрата влияют на такие характеристики полимера, как плотность, температура стеклования, скорость релаксации напряжений, прочность, поверхностная энергия, густота сетки, электрические характеристики. Природа склеиваемых поверхностей влияет и на водостойкость клеевых соединений. На примере клеевых соединений, выполненных эпоксидным клеем, показано, что клеевые соединения стали более стабильны при воздействии воды, чем соединения алюминия [373].

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При эксплуатации клеевых соединений происходит ухудшение их свойств в результате старения клея и разрушения адгезионных связей. О поведении клеевых соединений под влиянием различных факторов обычно судят, определяя прочность в исходном состоянии и после воздействия этих факторов в процессе эксплуатации. Образцы и методы испытания выбирают таким образом, чтобы имитировать условия эксплуатации клеевых соединений в конструкции, при этом субстрат должен быть тот же, что и в изделии [141, с. 124].

Считают, что действие климатических факторов приводит к необратимым повреждениям в клеевых соединениях [374]. Воздействие окружающей среды во многих случаях дополняется еще действием механической нагрузки. В связи с этим для

оценки работоспособности клеевых соединений необходимо проводить испытания при одновременном воздействии перечисленных факторов.

Поведение клеевых соединений в различных климатических условиях без нагрузки

Стойкость клеевых соединений к воздействию естественных климатических факторов является одним из критериев оценки их работоспособности, поскольку именно эти факторы действуют на клеевые соединения при хранении изделий. Сезонные и суточные перепады температуры воздуха, изменение спектра солнечного света в зависимости от времени года, интенсивность солнечной радиации, наличие в воздухе солей и пыли, изменение влажности, различное содержание кислорода в воздухе, атмосферные явления (ветер, дождь, гроза) — все это сказывается на работоспособности клеевых соединений. Поскольку указанные факторы действуют периодически, атмосферное старение носит ярко выраженный циклический характер. В результате этого в соединениях возникают циклические температурно-влажностные напряжения, приводящие к усталостно-му разрушению клеевого шва [374].

При длительном хранении соединения его прочность зависит от температуры и влажности окружающей среды. Температура сама по себе не вызывает значительного снижения прочности клеевых соединений, а иногда прочность даже повышается в результате дополнительного отверждения клея. Деструкция клея при тепловом старении обусловлена не только действием температуры, но и диффузией кислорода и влаги в клеевой шов. На рис. 5.8 приведена зависимость прочности клеевых соединений от температуры испытания для ряда клеев до и после старения в течение 5 лет в климатических условиях со средней температурой 20 °С и относительной влажностью 50—70%. Из этой зависимости видно, что в случае нитрилофенольного клея имеет место снижение прочности клеевых соединений, а в случае эпоксифенольного наблюдается обратный эффект.

Влажность воздуха в большей степени, чем температура, влияет на изменения свойств клеевых соединений при хранении. Прочность клеевого сое-

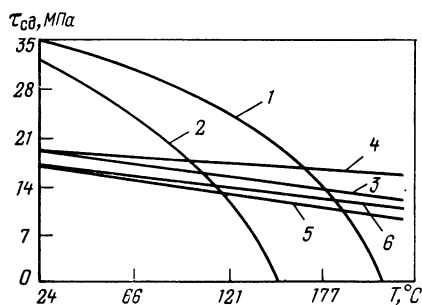


Рис. 5.8. Изменение прочности клеевых соединений в процессе длительного хранения (5 лет):

1, 2 — нитрилофенольный клей; 3, 4 — эпоксифенольный клей; 5, 6 — полиимидный клей (1, 3, 5 — исходные данные; 2, 4, 6 — после хранения).

динения может снижаться либо вследствие химического взаимодействия клея с водой (необратимое снижение прочности), либо в результате абсорбции воды водорастворимыми компонентами клея (обратимое снижение прочности). Высокая влажность воздуха вызывает значительное уменьшение прочности, в то время как малая влажность часто оказывает благотворное влияние. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений после выдержки в течение 6 мес. при влажности 50—65% (I) и 12 мес. при влажности не менее 10% (II) при 24 °С:

	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа	
	I	II
Эпоксидный Magnabond 2400	7,2	15,4
Эпоксифенольный НТ-424	21,1	22,5
Эпоксидный ЕА-946	13,4	26,6
Модифицированный фенольный FM-47	30,4	25,8
Эпоксидный ЕА-934	20,4	15,8

При исследовании клеевых соединений дуралюмина и стали, хранившихся в течение 10 лет в средней полосе, субтропиках (г. Батуми) и в районе Баренцева моря, установлено [11, с. 481], что соединения, выполненные с применением фенолокаучуковых клеев (ВК-3, ВК-13 и ВК-32-200), сохраняют высокую прочность — она снижается всего на 30% от первоначальной; прочность соединений на полиуретановых (ВК-5, ПУ-2) и модифицированных фенольных (БФ-2 и др.) клеях равна 50% от исходной; у соединений, выполненных эпоксидным клеем (Л-4) и модифицированными фенолоформальдегидными (ВС-10Т и ВС-350), сохраняется менее 30% первоначальной прочности.

Хранение клеевых соединений, выполненных клеем ВК-9, в течение 5 лет в складских помещениях и на открытой площадке показало, что прочность их при сдвиге при 20 °С снижается соответственно на 40 и 50 %, при 80 °С — на 77%. Снижение прочности клеевых соединений на клее Л-4, обладающих меньшей исходной прочностью (12 МПа), чем соединения на клее ВК-9 (15 МПа), составило 27 и 15% (при температуре испытаний 20 и 60 °С) при хранении на складе и 57 и 47% при хранении на открытой площадке [20].

Прочность клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями, отверждаемыми ангидридами кислот, при хранении в различных условиях снижается в меньшей степени, чем у клеев, отверждаемых аминами. Так, снижение прочности клеевых соединений на клее ВК-32-ЭМ (отвердитель — малеиновый ангидрид) после хранения в течение 5 лет в складских условиях и на открытой площадке составило соответственно 16 и 27% при 20 °С и 17 и 0% при температуре испытания 60 °С. Повышению атмосферостойкости эпоксидных клеев способствует использование смол с алициклическими или триазиновыми группировками вместо диановых олигомеров [376].

Высокой стойкостью к воздействию климатических факторов отличаются клеевые соединения на кремнийорганических клеях, снижение прочности которых после хранения в течение 5 лет не превышает 10%.

Высокой стойкостью к воздействию окружающей среды характеризуются также акриловые клеи «второго поколения» [377]. По этому показателю они приближаются к лучшим эпоксидным высокопрочным клеям. Ниже приведены данные о поведении клеевых соединений травленого алюминиевого сплава на акриловых клеях при воздействии климатических факторов и нагрузки:

	Акриловые двухкомпонентные клеи	
	один из компонентов предварительно нанесен на поверхность	компоненты смешаны перед применением
Исходное разрушающее напряжение при сдвиге, МПа . .	32,36	26,97
После воздействия температуры 50 °С и 100%-ной относительной влажности		
уровень напряжения при сдвиге, МПа	6,46	5,38
время до разрушения, сут	122	>180

В табл. 5.4 приведены данные о долговечности клеевых соединений травленого алюминиевого сплава на разных клеях.

На работоспособность клеевых соединений влияют также внутренние напряжения, возникающие в клеях в процессе их отверждения. В некоторых случаях внутренние напряжения способствуют появлению трещин или других дефектов в слое клея, которые возникают не сразу, а в процессе эксплуатации. Чем выше внутренние напряжения, тем в большей степени (при прочих равных условиях) снижается прочность клеевых соединений в процессе их хранения [211].

Эпоксидные клеи, модифицированные эластомерами (К-139, К-153), обеспечивают более высокую атмосферостойкость клеевого соединения благодаря повышенной скорости релаксации напряжений, возникающих при изменении погодных условий. Это относится к склеиванию как однородных, так и разнород-

Таблица 5.4. Долговечность клеевых соединений при 60 °С и 100%-ной относительной влажности

Нагрузка, % от исходной прочности	Время до разрушения			Нагрузка, % от исходной прочности	Время до разрушения		
	полиуретановый клей	эпоксидный клей	акриловый клей F-241		полиуретановый клей	эпоксидный клей	акриловый клей F-241
40	20 мин	15 мин	25 сут	20	4 ч	30 сут	170 сут
30	23 мин	2 ч	99 сут	10	4 ч	30 сут	200 сут

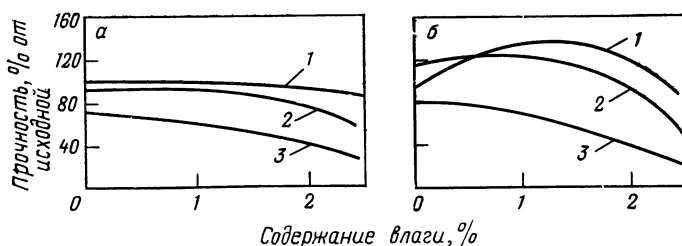


Рис. 5.9. Влияние различия в коэффициентах термического линейного расширения склеиваемых материалов на изменение свойств клеевых соединений при хранении:

а — стекло — алюминиевый сплав; *б* — стекло — титановый сплав; 1 — 20 °С; 2 — 80 °С; 3 — 120 °С.

ных материалов. При введении в клей наполнителей уменьшается разница в коэффициентах термического линейного расширения клеев и склеиваемых материалов, повышается атмосферостойкость клеевых швов. В районах с влажным и жарким климатом снижение прочности соединений на эпоксидных клеях значительнее, чем в районах с сухим климатом. В то же время выдержка в тропической камере при отсутствии перепада температур мало влияет на прочность этих клеевых соединений. Например, доотверждение эпоксидных клеев, происходящее во времени, и рост их жесткости могут отразиться на атмосферостойкости клеевых соединений, особенно при неравномерном отрыве или отдиरे [11, с. 28].

Поведение клеевых соединений стеклопластиков и углепластиков с металлами зависит от различия коэффициентов линейного расширения склеиваемых материалов. Чем выше эта разница, тем больше снижается прочность клеевых соединений при хранении (рис. 5.9) [378].

Изменение прочности склеивания композиционных материалов в процессе хранения зависит от типа использованного при их получении волокна [379]. При хранении клеевых соединений композиционных материалов, выполненных эпоксидным пленочным клеем ВК-24, в условиях субтропического климата прочность углепластиков снижается в большей степени, чем прочность боропластиков:

	Углепластик	Боропластик
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
температура испытания 20 °С		
исходная прочность	15	20
через 1 год	13,2	29,0
через 3 года	12,9	26,5
Температура испытания 80 °С		
исходная прочность	18	19,7
через 1 год	10,4	12,1
через 3 года	8,9	10,2

При воздействии внешних факторов в ряде случаев повышается полярность стеклопластиков, в связи с чем они более подвержены действию влаги [380].

Поведение клеевых соединений под нагрузкой

Испытания клеевых соединений под нагрузкой можно проводить в статических и динамических условиях. Усталостные свойства при статическом нагружении определяют, измеряя максимальную постоянно действующую нагрузку, которую выдерживает клеевое соединение в течение заданного промежутка времени. Клеевые соединения можно также испытывать при воздействии циклических нагрузок [131, с. 267]. В табл. 5.5 и 5.6 приведены данные о длительной и усталостной прочности при сдвиге клеевых соединений внахлестку, выполненных различными клеями [11, 20, 376].

Разрушение клеевых соединений под нагрузкой происходит в результате возникновения трещин и других дефектов. Чем больше напряжение, тем меньше долговечность клеевого соединения. Поведение клеевых соединений под нагрузкой зависит от их конфигурации: наиболее чувствительной к усталостному разрушению является конструкция со сложной конфигурацией клеевого шва [381].

На примере эпоксидных клеев, модифицированных эластомерами, показано, что характер разрушения клеевых соединений, находящихся в сложнапряженном состоянии, определяется не только геометрией клеевых швов, но и толщиной слоя клея [382].

При действии растягивающих и сдвиговых напряжений [383] предел микротекучности клея возрастает с увеличением амплитуды напряжений от 5 до 11 МПа; при дальнейшем росте амплитуды напряжений предел микротекучности остается без изменений. Модуль сдвига, наоборот, при росте амплитуды напряжений в том же интервале уменьшается, а затем практически не меняется. При увеличении сдвиговой нагрузки наблюдается увеличение потерь механической энергии. При снятии нагрузки некоторые свойства клеевых соединений со временем восстанавливаются. Предложен механизм, объясняющий процессы разрушения и восстановления адгезионных связей. Предполагают [383], что особенности поведения клеевых соединений на эпоксидных клеях при механическом нагружении обусловлены разрушением как химических связей в полимерной цепи, так и межмолекулярных связей, причем существенную роль играют также конформационные превращения в макромолекулах, скольжение цепей друг относительно друга и т. д.

Поведение клеевых соединений под нагрузкой определяется химической природой клея и его свойствами. Так, между структурой эпоксидных смол различной степени олигомеризации (смолы марки Эпикот 828, 834, 1001, 1004, 1007 с молекулярной

Таблица 5.5. Длительная прочность при сдвиге клеевых соединений

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Температура испытаний, °С	Напряжение, МПа	Время до разрушения, ч
ВК-32-200	Фенолокаучуковый	Дуралюмин Д16-АТ, анодированный в серной кислоте	20	14	500
ВК-3	»	То же	20	9	1000
ВК-13М	»	Дуралюмин Д16-АТ	20 200	11,5 4,3	500 500
ВК-13	»	Сталь 30ХГСА	20 250	12,5 4,6	1000 1000
				3	1500
ВК-24	Эпоксидный	Дуралюмин Д16-АТ, анодированный в хромовой кислоте	20 80	20 20	>500 >500
ВК-31	»	То же	20 80	30 34	>1000 >500
ВК-9	Эпоксиполиамидный	Дуралюмин Д16-АТ, зашкуренный	20 125	7 0,8	>500 >500
К-153	Эпоксидный	То же	20 60	10,5 3	500 500
КЛН-1	Эпоксиполисульфидный	»	20 80	8 0,8	>500 >500
Л-4	Эпоксидный	»	60	2	300
ВК-37	»	»	20	21 20,8 20,5 20,2 80 19 18,5	10 100 500 1000 10 100 500
ПБИ-1К	Полибензимидазольный	Сталь 30ХГСА, одробеструенная	20 300	14 10	>500 13
ВК-18	Фенолокремнийорганический	Сталь 30ХГСА, одробеструенная	20 200 400	14 9 8 5 3	500 215 278 0,67 2
ВК-20	Полиуретановый, модифицированный элементоорганическими соединениями	То же	20 300 350 400 550	14 3 3,5 2,5 2,5	1000 1000 100 100 1
ПУ-2	Полиуретановый	Дуралюмин Д16-АТ, зашкуренный	20 60 80 100	11,5 6,5 1,5 0,5	1500 300 300 100

Таблица 5.6. Усталостная прочность при сдвиге клеевых соединений

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Температура испытаний, °С	Максимальное напряжение, МПа	Число циклов до разрушения
ВК-32-200	Фенолокаучуковый	Дуралюмин Д16-АТ, анодированный в серной кислоте	20	7,5 5,5 3,7	10 ⁵ 10 ⁶ 10 ⁷
ВК-3	»	То же	20	7,5 5,5 3,7	10 ⁵ 10 ⁶ 10 ⁷
ВК-13	»	»	20	10,5	10 ⁷
ВК-13М	»	»	20	8,5	10 ⁷
ВК-1МС	Эпоксидный	Дуралюмин Д16-АТ, зашкуренный	20 80	5 3,5	10 ⁷ 10 ⁷
ВК-9	Эпоксиполиамидный	Дуралюмин Д16-АТ, зашкуренный	20 125	3 2,5	10 ⁷ 10 ⁷
К-153	Эпоксидный	То же	20 60	6 4	5 · 10 ⁵ 10 ⁷
КЛН-1	Эпоксиполисульфидный	»	20	5	10 ⁶
Л-4	Эпоксидный	»	20	1,5	3 · 10 ⁵
ВК-37	»	»	20	11,2 9,7 8 11 9 7	10 ⁵ 10 ⁶ 10 ⁷ 10 ⁵ 10 ⁶ 10 ⁷
ВК-24	Эпоксидный пленочный с наполнителем	Дуралюмин Д16-АТ, анодированный в хромовой кислоте	20	7	10 ⁷
ВК-24М	Эпоксидный пленочный без наполнителя	Дуралюмин Д16-АТ, анодированный в хромовой кислоте	20	5	10 ⁷
ВК-31	Эпоксидный пленочный	То же	20 80	9 8	10 ⁷ 10 ⁷
ВК-40	То же	»	20 80	6 5	10 ⁷ 10 ⁷
ВК-41	»	»	20 80	9 6	10 ⁷ 10 ⁷
ВК-18	Фенолокремний-органический	Сталь 30ХГСА, одробеструенная	20	10 8 6,5 5,5 7,2 6 5	10 ⁴ 10 ⁵ 10 ⁶ 10 ⁷ 10 ⁵ 10 ⁶ 10 ⁷
ПБИ-1К	Полибензимидазольный	То же	20 300	4,0 3,0	> 10 ⁷ > 10 ⁷

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Температура испытаний, °С	Максимальное напряжение, МПа	Число циклов до разрушения
ВК-20	Полиуретановый, модифицированный элементоорганическими соединениями	Сталь 30ХГСА, одробеструенная	20 400	16 5	10 ⁵ 10 ⁷
ПУ-2	Полиуретановый	Дуралюмин Д16-АТ, зашкуренный	20 60 80 100	4 1,5 1,2 1	6 · 10 ⁷ 6 · 10 ⁷ 6 · 10 ⁷ 6 · 10 ⁷

массой 380—2900), отвержденных 4,4'-диаминодифенилметаном при 80 °С в течение 2 ч и при 180 °С в течение 6 ч [384], и усталостными свойствами клеевых соединений существует определенная корреляция [384]. С увеличением степени олигомеризации увеличиваются усталостная прочность клеевого соединения (от 0,5 до 3,6 МПа), прочность при отслаивании (\approx в 1,7 раза), удлинение при разрыве (от 6,9 до 9%), но снижается температура стеклования (от 176 до 111 °С), уменьшаются плотность сшивания полимера и модуль сдвига клея.

На поведение клеевых соединений при эксплуатации влияют и упруго-эластические свойства клея. На примере клеевых соединений алюминиевых сплавов с двойной нахлесткой, выполненных эпоксидными клеями двух типов (хрупким и эластичным), проведен анализ внутренних напряжений, возникающих в клеевом соединении. Наиболее высокие напряжения в клеевом шве возникают у краев нахлестки, где и начинается разрушение. В случае хрупкого клея соединение не способно выдерживать эти напряжения, поэтому швы, выполненные хрупким клеем, разрушаются быстрее, чем эластичным. Клеевые соединения на эластичном клее, пластифицированном каучуком, несмотря на более низкую исходную прочность при сдвиге, имеют в 2 раза более высокую длительную прочность (под нагрузкой) по сравнению с соединениями на хрупком клее [385].

Важным фактором, определяющим длительную прочность клеевых соединений, является не только модуль упругости клея, но и различия в коэффициентах термического расширения клея и склеиваемых материалов. При склеивании материалов, значительно различающихся по коэффициенту термического расширения, целесообразно применять клеи с низким модулем упругости. Дефекты поверхности, способствующие образованию пузырьков воздуха в соединении на границе клей—металл, приводят к появлению высоких локальных напряжений, снижающих прочность клеевых соединений [386].

Известно, что при одновременном действии атмосферных факторов и механической нагрузки на клеевые соединения они

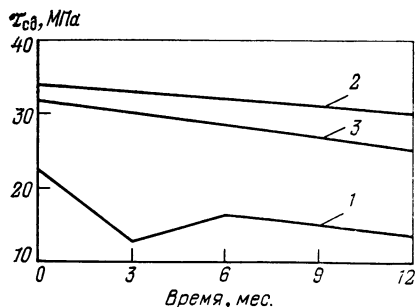


Рис. 5.10. Изменение прочности клеевых соединений, выполненных различными клеями, при одновременном воздействии на них атмосферных факторов (в условиях субтропиков) и нагрузки, составляющей 30% от исходной разрушающей:

1 — клей ВК-32-200; 2 — клей ВК-31; 3 — клей ВК-41.

не просто суммируются, а часто усиливают воздействие друг друга [357, 387]. Поэтому для прогнозирования свойств клеевого соединения и при выборе клея для конкретных изделий необходимо располагать сведениями о поведении клеевых соединений при одновременном воздействии на них комплекса эксплуатационных факторов. При исследовании поведения соединений типа болт — гайка, выполненных эпоксидным клеем на основе смолы Epilox EG34, при одновременном длительном воздействии нагрузок 1; 3 и 4,5 МПа и агрессивной среды (масло Einheisöl 36) либо смеси охлаждающей жидкости Fluid KC-20 или эмульсии Emultol B с водой, установлено [388], что исходная прочность клеевых соединений, как правило, сохраняется или незначительно снижается после 2 лет хранения. Повышение температуры масла до 70 °С не оказывает отрицательного влияния на прочность клеевых соединений.

Одновременное воздействие атмосферных факторов в районах с субтропическим климатом и нагрузки на клеевые соединения, выполненные фенолокаучуковыми клеями ВК-32-200 и ВК-25, эпоксидным клеем холодного отверждения ВК-9 и эпоксидными пленочными клеями ВК-31 и ВК-41, приводит к более существенному изменению их прочности, чем при раздельном воздействии этих факторов [73, с. 66]. Наиболее подвержены разрушению клеевые соединения, выполненные эпоксидным клеем холодного отверждения ВК-9. Уже после 1 мес. испытаний под нагрузкой, составляющей 20% от разрушающей, наблюдается разрушение клеевых соединений. В течение года эксплуатации в указанных условиях клеевые соединения сохраняли достаточно высокую прочность (12 МПа) только под нагрузкой, составляющей 5% от разрушающей.

При испытании клеевых соединений, выполненных фенолокаучуковыми клеями, по мере увеличения нагрузки интенсивность снижения прочности увеличивается. Особенно значительное снижение прочности отмечается в первые 3 мес. испытания.

Выдержка клеевых соединений, выполненных высокопрочными эпоксидными пленочными клеями ВК-31 и ВК-41, в течение 3 лет под нагрузкой 30% от исходной разрушающей приводит к снижению их прочности соответственно на 18 и 20%, в то

время как прочность образцов, выдержанных в аналогичных условиях без нагрузки, практически не изменяется (рис. 5.9).

Выдержка клеевых соединений из алюминиевых сплавов и стали, выполненных различными клеями, под нагрузкой при 60°C и 100%-ной относительной влажности воздуха до разрушения показала, что долговечность соединений возрастает, если они выполнены клеями, отверждаемыми при повышенных температурах, что объясняется высокой степенью сшивания полимера [389].

В качестве критерия долговечности клеевых соединений предложена обобщенная диаграмма, построенная в координатах температура — напряжение — химическая активность [390].

Водостойкость клеевых соединений

Водостойкость клеевых соединений зависит от многих факторов: от химической природы клея и склеиваемых материалов, от способа подготовки поверхности под склеивание и др. Рассматривая связь водостойкости с составом клея, следует отметить, что на этот показатель влияет каждый компонент, а также его содержание [391].

При контакте клеевых соединений с водой происходит в основном разрушение адгезионных связей и в меньшей степени — когезионное разрушение клея [392]. На примере эпоксиполиамидного клея FM-1000 (температура отверждения 175°C) показано [393], что после выдержки отвержденной пленки во влажной среде она сорбирует 14% воды, в результате чего снижаются модуль упругости клея и примерно на 40°C его термостойкость. Однако эти изменения обратимы и после сушки характеристики образца восстанавливаются. Прочность клеевых соединений при воздействии влаги также уменьшается, но происходящие при этом изменения необратимы. Характер разрушения клеевого соединения под действием влаги меняется от когезионного к адгезионному. Такое поведение клеевых соединений можно объяснить тем, что влага проникает по граничному слою соединения и оказывает как бы расклинивающее действие. Уровень снижения прочности определяется продолжительностью воздействия воды и ее температурой [394].

Под влиянием воды могут изменяться и внутренние напряжения в клеевом соединении. По-видимому, при контакте клеевых соединений с влагой происходит ее диффузия в клеевой шов, в результате чего клей расширяется и в клеевом соединении возникают дополнительные внутренние напряжения, вызывающие снижение его прочности [395].

В табл. 5.7 приведены данные об изменении физико-механических характеристик клеевых соединений, выполненных различными клеями, под действием воды в течение 1 мес. [89, с. 9; 141, с. 32, 375]. Прочностные свойства клеевых соединений существенно меняются в зависимости от продолжительности воз-

*Таблица 5.7. Изменение прочности клеевых соединений
при сдвиге под воздействием воды*

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Продолжи- тельность воздействия воды, сут	Температура, °С	$\tau_{сд}$, МПа	
					в исход- ном сос- тоянии	после воздейст- вия воды
ВК-9	Эпоксиполиамид- ный	Дуралюмин Д16-АТ	30	20	15	12
Л-4	Эпоксидный, от- верждаемый поли- этиленполиамином	То же	30	125 20 60	4,5 6 0,8	4,5 4 0,8
ВК-28	Эпоксидный, от- верждаемый ан- гидридом	Сталь 30ХГСА	30	20 250	12 8	11 8
ВК-24	Эпоксидный пле- ночный с наполни- телем	Дуралюмин Д16-АТ	30	20 80	25 20	22 18,7
ВК-24М	Эпоксидный пле- ночный без напол- нителя	То же	30	20 80	20 17	19,1 16,1
ВК-31	Эпоксидный пле- ночный	Дуралюмин, ано- дированный в хро- мовой кислоте	30	20 80	36 28	34 38
ВК-40	То же	То же	30	20 80	32 25	28 25
ВК-41	»	»	30	20 80	30 25	28 22,5
ВК-3	Фенолокаучуковый	Дуралюмин Д16-АТ	30	20	20	16
ВК-32-200	»	Сталь 3	30	20 60	21 21	12,5 11
		Дуралюмин Д16-АТ	30	20	15	15
		Сталь 3	30 60	20 20	21 21	9 11,5
ВК-37	Эпоксидный	Дуралюмин Д16-АТ	90	20 80	22 25	21,6 23
ВК-13М	Фенолокаучуковый	Дуралюмин Д16-АТ, анодиро- ванный	30	20	22,5	20
ВК-18	Фенолокремний- органический	Сталь 30ХГСА	30	20 400	27,6 14,1	11,5 8,3 8,5
		То же	30	20 400	14,6 11,1	13,3 9,3
		То же	30	20	11,1	9,3
ПБИ-1К	Полибензимида- зольный	»	30	20 300	18 12,4	18,8 12,3
СП-6К	Полиимидный	»	30	20 300	9,7 9,5	9,9 8,6
ВК-20	Полиуретановый, модифицирован- ный элементоорга- ническими соеди- нениями, горячего отверждения	»		20 400	18 6,2	17,6 6,1

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Продолжительность воздействия воды, сут	Температура, °С	τ _{сд} , МПа	
					в исходном состоянии	после воздействия воды
ВК-20М	Полиуретановый, модифицированный элементоорганическими соединениями холодного отверждения	Сталь 30ХГСА	10	20	6,7	6,8
				300	3,8	3,8
			20	20	6,7	8,3
				300	3,8	7,7

действия воды. Например, клеевые соединения алюминиевого сплава на эпоксидном клее на основе смолы EpiLox EGK-19, содержащем 5% дибутилфталата (пластификатор) и 30% CaCO₃ (наполнитель), отвержденные при комнатной температуре, после 2 лет выдержки в воде полностью теряют прочность [396]. Однако при подборе рецептуры клея с учетом требований по водостойкости могут быть разработаны клеи, свойства которых не меняются при длительном воздействии воды. Так, эпоксидные клеи холодного отверждения КВС-1 и КВС-2 (на основе олигоэфирэпоксидной смолы УП-5-200, диглицидилового эфира диоксифенилгликоля марки УП-538 и модифицированного ароматического аминного отвердителя) и эпоксидные клеи горячего отверждения КВС-21 и КВС-22 (на основе дибромрезорциновой смолы УП-637Б в сочетании с эпоксидными смолами ЭД-20 и УП-563 и отверждающей системой из малеинового ангидрида и дихлордиаминодифенилметана) достаточно водостойки: прочность клеевых соединений, выполненных этими клеями, не снижается после воздействия морской воды в течение 6 мес. [89, с. 57].

Температура воды оказывает существенное влияние на кинетику уменьшения прочности клеевых соединений: при действии воды с повышенной температурой снижение прочности происходит значительно быстрее. Так, прочность стандартных образцов из стали 3, склеенных клеем ВК-3, после выдержки их в воде в течение 4 ч уменьшается при 20 °С на 11,4%, при температуре воды 100 °С — на 24%. Прочность клеевых соединений, выполненных эпоксидным пленочным клеем ВК-24, при повышении температуры воды до 100 °С снижается на 15% [141, с. 94].

Прочность клеевых соединений на эпоксидных пленочных клеях Ридакс 312 и Комаксит 1141 при выдержке во влажной среде (относительная влажность воздуха 95—100%) при 70 °С в течение 1000 ч снижается соответственно на 4,27 и 31% [133, с. 8а].

В табл. 5.8 приведены данные о стойкости клеев различных типов к действию горячей и холодной воды [131, с. 290].

Таблица 5.8. Водостойкость различных клеев

Основа (тип) клея	Стойкость*		Основа (тип) клея	Стойкость*	
	в горячей воде	в холодной воде		в горячей воде	в холодной воде
Бутилкаучук	П	Х	Эпоксидный, отверждаемый полиамином	Х	Х
Нитрильный каучук	П	Х	Эпоксидный, отверждаемый полиангидридом	П	Х
Бутадиенстирольный каучук	С	Х	Эпоксиполиамидный	Х	Х
Кремнийорганический каучук	Х	Х	Эпоксидная смола (циклоалифатическая)	У	Х
Поливинилхлорид	П	П	Эпоксиполиуретановый	Х	Х
Полиэфиракрилаты	П	С	Полиизоцианатный	Х	Х
Цианакрилаты	П	П	Фенолонитрильный	Х	Х
Фенолополиамидный	П	Х	Фенолонеопреновый	У	Х
Полиэфиризоцианатный	П	У	Фенолополивинилбутиральный	П	Х
Фенолоформальдегидный	Х	Х	Фенолополивинилформальный	П	Х
Резорциноформальдегидный	Х	Х	Полиимидный	И	И
Фенолоэпоксидный	Х	Х	Полибензимидазольный	Х	Х
Кремнийорганический	У	С			

* Исключительная (И), хорошая (Х), удовлетворительная (У), средняя (С), плохая (П).

Вода влияет также на усталостное разрушение клеевых соединений. Испытания, проведенные с применением эпоксидного К-153 и эпоксиполиэфиракрилатного ЭПЦ-1 клеев, показали, что при вибрационном нагружении клеевых соединений в водной среде характер разрушения их, как и на воздухе, из когезионного становится адгезионным. Однако под действием воды это изменение наступает значительно раньше, чем на воздухе — после $3 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^5$ циклов [141, с. 127].

При работе клеевых соединений под нагрузкой в коррозионно-активных средах (вода, влажный воздух) на их долговечность влияет образование очагов коррозии. Для клеевых соединений алюминиевого сплава, выполненных эпоксидным клеем, в местах их разрушения при испытании в водной среде под нагрузкой обнаружены характерные блестящие образования, аналогичные тем, которые возникают при изломах стекла. Появление этих образований объясняется протеканием коррозии, а сами образования представляют собой зоны медленного роста дефектов [397].

При воздействии влаги на клеевые соединения усиливается их ползучесть. На примере эпоксиполиамидного клея Elvamide 8061 показано, что выдержка во влажной среде приводит к увеличению ползучести клея более чем в 2 раза при 44°C . В процессе последующего высушивания образцов исходная ползучесть не восстанавливается, что свидетельствует о разрушении химических связей под влиянием воды. В связи с чувствительностью клеевых соединений к действию влаги при определении ползу-

чести этот метод может быть использован для проведения ускоренных испытаний на влагостойкость [398].

Влагостойкость клеевых соединений зависит и от природы склеиваемых материалов. Так, выдержка клеевых соединений, выполненных эпоксидным клеем, наполненным алюминием, в воде с температурой 40 °С приводит к большому снижению прочности соединений стали, чем алюминия [373].

Выдержка клеевых соединений пластиков с различными металлами на эпоксидном клее Kō-kleber M225 в воде в течение 1 года приводит к снижению их прочности, которое увеличивается в ряду сталь < латунь < алюминий, причем в последнем случае прочность снижается с 13 до 3 МПа [187, с. 153]. На основании этих данных можно предположить, что на водостойкость клеевых соединений большое влияние оказывает различие в коэффициентах термического линейного расширения склеиваемых материалов.

Водостойкость клеев может быть повышена введением в их состав некоторых соединений. Так, модификация карбамидных олигомеров меламином способствует увеличению их водостойкости [141, с. 63].

Существенное влияние на водостойкость эпоксидных клеев оказывают отвердители. Водостойкость этих клеев повышается в ряду полиэтиленполиамин < низкомолекулярные полиамиды < ароматические амины < ангидриды. Однако даже в пределах одного класса отвердителей водостойкость клеев также может меняться. Например, при отверждении клеев на основе эпоксидной смолы ЭД-20 или компаунда К-153 продуктом УП-583 (диэтилентриаминаметилфенол) водостойкость клеевых соединений выше, чем в случае отверждения их полиэтиленполиамином, хотя исходная прочность находится на одном уровне [195, с. 176]. Повышению водостойкости эпоксидных клеев способствует применение их с подслоями из фенольных клеев [399].

На примере полиуретановых и полиэфирных клеев показано, что введение в состав клеев поверхностно-активных веществ, особенно реакционноспособных (РПАВ), приводит к повышению водостойкости клеевых соединений. Так, при добавлении в полиуретановый клей Спрут-9М РПАВ (смесь трех веществ, одно из которых способствует прониканию клея через подвергнутый коррозии слой на поверхности металла и его гидрофобизации) прочность клеевых соединений при сдвиге повышается как в исходном состоянии (с 9,3 до 14,4 МПа), так и после воздействия влажной среды в течение 30 сут (с 5,8 до 15,1 МПа) [89, с. 40].

Отрицательное воздействие воды на клеевые соединения, выполненные эпоксидными клеями, можно исключить или существенно уменьшить за счет введения в состав клеев от 0,1 до 10% (масс.) некоторых водорастворимых соединений, таких как нитриты, щелочные соли Cr (VI), неорганические фосфаты, силикаты и карбонаты. Эти соединения должны быть равномерно распределены в клее [400].

Водостойкость клеевых соединений зависит и от типа вводимого в клей наполнителя, его количества, дисперсности, от способности наполнителя смачиваться клеем и других факторов. Например, введение в эпоксидный пленочный клей ВК-24М аэросила приводит к снижению водостойкости клея, хотя прочность клеевых соединений в исходном состоянии повышается [141, с. 113].

При использовании в качестве наполнителя в эпоксидных клеях алюминиевого порошка водопоглощение отвержденных пленок снижается по сравнению с водопоглощением клея без наполнителя. Если наполнителем служит CaCO_3 , водопоглощение клея становится больше, чем у клея без наполнителя [401].

Водостойкость контактных клеев на основе полихлоропреновых латексов зависит от природы используемого в составе клея стабилизатора. Наилучшей водостойкостью отличаются клеи с аммонийсодержащим стабилизатором [82].

На водостойкость клеевых соединений влияет также подготовка поверхности склеиваемых материалов. На примере эпоксидного клея, модифицированного каучуком, показано [259], что наиболее высокой водостойкостью обладают клеевые соединения, поверхность которых под склеивание подготовлена анодированием в фосфорной кислоте.

Работоспособность клеевых соединений может быть повышена при использовании адгезионных грунтов, особенно грунтов с ингибиторами коррозии (см. гл. 4). Введение в их состав некоторых ароматических и гетероциклических веществ, легко взаимодействующих с оксидами и гидроксидами металлов (в частности, алюминия) с образованием водостойких комплексных соединений, способствует повышению водостойкости клеев [402]. В качестве таких добавок можно использовать, например, гидроксифинолин.

Стойкость клеевых соединений к термическому старению

Разрушение клеевых соединений или снижение их прочности при воздействии тепла может быть вызвано термической или термоокислительной деструкцией клея, а также действием термических напряжений, возникающих из-за различия в коэффициентах линейного расширения склеиваемых материалов и клея [368, с. 56].

Стойкость к термической деструкции определяется природой клея и характером образующихся при его отверждении связей. По стойкости к термической деструкции клеи можно расположить в следующей последовательности (от более стойких к менее стойким): неорганические, элементоорганические, полиароматические, фенолоформальдегидные, эпоксидные, полиуретановые. Естественно, что в пределах одного класса клеев стойкость к термическому старению будет меняться в зависимости от их состава. Так, эпоксидные клеи, отверждаемые алифатиче-

Таблица 5.9. Изменение прочности клеевых соединений при сдвиге в процессе термического старения

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Режим терми- ческого старе- ния		Температура испытаний, °С	τ _{сд} , МПа			
			темпера- тура, °С	продолжи- тельность, ч		в исход- ном состо- янии	после тер- мического старения		
К-153	Эпоксидный, отверждаемый аминами	Дуралюмин Д-16АТ	100	500	20 100	10,3 9,7	11,9 9,8		
ВК-28		Дуралюмин Д16-АТ, зашку- ренный	250	100	20 250	12 9	11 9		
ВК-3		Дуралюмин Д16-АТ, аноди- рованный	150	10000	20 150	24,7 4,6	22,8 7,7		
ВК-32-200	То же	Дуралюмин Д16-АТ, аноди- рованный	150	25000	20 150	24,7 4,6	18,2 5		
			200	1000	20 200	21 7	39 14,9		
			200	3000	20 200	21 7	13,9 10,8		
			150	10000	20 150	18 15	13,5 8		
		Сталь 30ХГСА, одробеструен- ная	150	25000	20 150	18 15	10 4		
			200	1000	20 200	20 10	24 11		
			200	5000	20 200	20 10	10 7,5		
			250	1000	20 250	20 6,5	4 2		
			300	500	20 300	20 2	8 3		
		ВК-13М	»	То же	200	1000	20 200	20,7 8	21,2 14,2
					200	5000	20 200	20,7 8	8,7 5,6
					250	500	20 250	21,7 7,3	14 9
					250	1500	20 250	21,7 7,3	6,2 3
		БФР-2	Фенолофор- мальдегидный, модифициро- ванный поливи- нилбутираль- фурфуралем	Дуралюмин, Д16-АТ, зашку- ренный	300	1000	20 300	21,7 3,7	6,3 3
					200	1000	20 200	20 9	10 9
ВС-10Т	Сталь 30ХГСА, одробеструен- ная				200	200	20 200	20 9	18,1 11
		300	5	20 200	20 6	10,3 6,7			

Продолжение табл. 5.9

Марка клея	Тип клея	Склеиваемый материал	Режим терми- ческого старения		Температура испытаний, °С	τ _{сд} , МПа				
			темпера- тура, °С	продолжи- тельность, ч		в исходном состоянии	после тер- мического старения			
ВС-350	Фенолокремний- органический, модифициро- ванный фурфу- ральацеталами	Сталь 30ХГСА, одробеструен- ная	200	200	20 200	18,5 12	13,9 10,9			
			350	5	20 350	18,5 6,5	5,9 6,8			
ВК-18	Фенолокремний- органический	То же	300	100	20 300	17 13	7 5			
ВК-18М		» »	350	20	20 350	17 11,5	7 5			
	Фенолокремний- органический модифициро- ванный		350	1000	20 350	15 13	10,5 11,1			
			350	2000	20 350	15 13	3,7 5,2			
			400	2000	20 400	15 13	3,5 4,7			
			500	500	20 500	15 8,5	3,5 4,5			
			600	500	20 600	15 5,7	2 4			
					20 300	18 12,4	18 11			
			ПБИ-1К	Полибензими- дазольный	Сталь 30ХГСА, одробеструен- ная	300	50	20 300	18 12,4	18 11
						300	100	20 300	18 12,4	16 3
ВК-20	Полиуретано- вый, модифи- цированный элементоорга- ническими со- единениями	Сталь 30ХГСА	350	500	20 350	19,7 8	3,1 2,2			
			400	100	20 400	19,7 7	5,1 5,2			
ВК-21Т	Алюмохром- фосфатный	Сталь 1Х18Н9Т	300	300	20 300	3,1 2,3	1,1 2,1			
			300	500	20 300	3,1 2,3	0,9 2,8			
			400	100	20 400	3,1 2,1	2,8 2,6			
			500	50	20 500	3,1 2	0,2 1,8			
					20 80	25 20	24,6 24,3			
ВК-24	Эпоксидный пленочный, ар- мированный капроновой тканью	Дуралюмин Д16-АТ, аноди- рованный	80	2000	20 80	25 20	24,6 24,3			
ВК-24М	То же без на- полнителя	То же	80	2000	20 80	20 17	22,1 24,5			

скими аминами, работоспособны при температурах до 150 °С; применение в качестве отвердителя ароматических аминов приводит к повышению термостойкости клеев до 180 °С, ангидридов — до 200—250 °С. Повышение стойкости клеевых соединений к воздействию тепла обеспечивают, вводя в клеи различные стабилизаторы. В табл. 5.9 приведены данные об изменении физико-механических характеристик клеевых соединений, выполненных различными клеями, при термическом старении [11; 20; 46; 89, с. 9; 141, с. 32].

Стойкость клеевых соединений к термическому старению, особенно к циклическому воздействию температур, зависит также от способа подготовки поверхности под склеивание. Например, исследование стойкости клеевых соединений нержавеющей стали, выполненных эпоксидным клеем, показало, что химическая подготовка поверхности менее эффективна, чем механическая [403].

Влияние технологии склеивания на эксплуатационные свойства клеевых соединений

Технология изготовления клеевых соединений и подготовка поверхностей под склеивание существенно влияет на работоспособность их в различных условиях. Исследование прочности клеевых соединений (выполненных эпоксидным клеем, модифицированным каучуком) алюминиевых сплавов, поверхность которых была подготовлена разными способами (травлением фосфорной, хромовой или серной кислотами, обезжириванием в парах перхлорэтилена, анодированием в фосфорной, хромовой или серной кислоте), показало [259], что исходная прочность соединений находится в пределах 24,9—45,4 МПа, возрастающая в следующей последовательности (в зависимости от способа подготовки поверхности): анодирование в серной кислоте < обезжиривание в парах перхлорэтилена < травление в смеси серной и фосфорной кислот < травление в смеси хромовой и серной кислот < анодирование в хромовой кислоте < анодирование в фосфорной кислоте. После выдержки клеевых соединений в воде при комнатной температуре в течение 1 года снижение прочности образцов с обработанными поверхностями было одинаковым, но меньшим, чем для обезжиренных образцов. Прочность клеевых соединений анодированных образцов более стабильна, чем прочность травленых образцов, после выдержки в течение 1 года при относительной влажности воздуха 100% и температуре 51,5 °С. Прочностные характеристики образцов из анодированного металла не менялись после хранения в течение 8 лет в условиях морского климата, а клеевые соединения травленых металлов разрушались менее чем через 4 года. Характер изменения прочности в процессе выдержки в напряженном состоянии при относительной влажности воздуха 100% и температуре 51,5 °С образцов, травленых в смеси хромовой и

серной кислот и анодированных в фосфорной кислоте, одинаков. Образцы, анодированные в серной кислоте, разрушались значительно быстрее.

Работоспособность клеевых соединений в процессе эксплуатации зависит также от равномерности толщины клеевого слоя. Наличие клеевых швов клиновидной или параболической формы приводит к снижению прочности соединений по сравнению с прочностью соединений, имеющих слой клея равномерной толщины. Снижение прочности клеевых швов связано с неравномерным распределением напряжений по площади склеивания. При клиновидной форме шва появляются высокие напряжения в местах с минимальной толщиной слоя клея (особенно на конце нахлестки). Интересные результаты получены для клеевого шва, имеющего параболическую форму с наибольшей толщиной у конца нахлестки. При такой форме соединения максимальные напряжения возникают в месте с минимальной толщиной клеевого шва, при этом чем больше разница в толщине клеевого слоя в центре и по краям соединения, тем выше концентрация напряжений в месте с наименьшей толщиной слоя клея. Как для клиновидного, так и для параболического соединения установлена типичная картина разрушения клеевого шва: клей остается на той поверхности, которая подвергалась наибольшей деформации при получении соединения [404].

Толщина слоя клея в клеевом соединении внахлестку влияет на распределение напряжений, а следовательно, и на работоспособность соединения. Влияние толщины слоя клея сильнее всего проявляется в соединениях с небольшой нахлесткой при значительной толщине склеиваемых материалов, а также в случае жесткого клея.

Прочность клеевых соединений можно повысить, особенно при воздействии нагрузок, создавая трехслойные клеевые швы. В середине соединения используют термостойкий хрупкий клей, по краям — нетермостойкий, эластичный. Вязкость и продолжительность отверждения клеев должны быть примерно одинаковы. Прочность комбинированных соединений при комнатной температуре возрастает примерно в 3 раза. Эффект повышения прочности сохраняется примерно до 150 °C [405].

Прогнозирование работоспособности клеевых соединений

Клеевые соединения, как правило, рассчитаны на длительную эксплуатацию, поэтому прогнозирование их работоспособности является актуальной задачей. Способы прогнозирования поведения клеевых соединений должны основываться на испытаниях, при которых происходит более интенсивное снижение прочности или других характеристик соединений, чем в процессе эксплуатации. При этом интенсификация испытаний не должна отражаться на характере получаемых закономерностей.

Прогнозирование свойств клеевых соединений — весьма сложная и пока еще не полностью решенная задача. Все используемые для предсказания работоспособности клеевых соединений методы можно условно разделить на две основные группы: прогнозирование без длительного нагружения и прогнозирование с длительным нагружением [5, с. 462]. К первой группе относятся главным образом способы, основанные на испытании клеевых соединений в более жестких условиях, чем имеющие место при эксплуатации, и сопоставлении результатов ускоренного и естественного старения. Это, как правило, методы, базирующиеся на температурно-временной и других аналогиях. Наиболее широко применяют методы экстраполяции данных, полученных при сравнительно небольших сроках испытаний, на более длительное время. При использовании этих методов нужно быть уверенным, что на протяжении всего прогнозируемого срока закономерность изменения свойств клеевых соединений остается постоянной.

Известно несколько методов ускоренных испытаний клеевых соединений, используемых в основном в авиационной и космической технике. При этом результаты испытаний должны соответствовать данным, полученным после длительного хранения в естественных климатических условиях. Так, типичные циклические испытания, имитирующие условия хранения изделий в тропическом климате в течение 9 недель, включают выдержку при 46 °С и относительной влажности воздуха 95% — в течение 2 сут., выдержку при 60 °С и относительной влажности воздуха 60% — 1 сут, отлаживание до температуры окружающей среды в течение 1 сут, выдержку при 75 °С без дополнительного воздействия влаги — 8 ч, охлаждение до температуры окружающей среды в течение 16 ч, выдержку при 46 °С и относительной влажности воздуха 95% — 1 сут. При необходимости недельный цикл повторяют [406].

Разработан другой вид циклических испытаний, при которых учитывают изменения температуры, воздействие солнечного света и влаги, моделируя циклическое воздействие климатических условий: действие света, имитирующего солнечное облучение, — 2 ч, действие дождя — 5 мин, сушка при 38 °С в течение времени, необходимого для завершения суточного цикла испытаний [131, с. 267].

Все описанные выше методы могут быть использованы только в том случае, когда клеевые соединения в реальных условиях работают без воздействия нагрузки, что встречается весьма редко.

Для прогнозирования работоспособности клеевых соединений, эксплуатирующихся под нагрузкой, используют расчетные и физические методы [5, с. 261]. Расчетные методы, основанные на оценке максимальных напряжений в клеевом соединении с учетом времени релаксации и без него и сравнении этих напряжений с прочностью, получаемой при стандартных испытаниях,

развиты пока недостаточно. Наиболее часто используют методы временной зависимости прочности и аналогий. Практически все методы временной зависимости прочности являются графо-аналитическими и основаны на том, что в координатах нагрузка — $\lg N$ (где N — продолжительность испытаний, выраженная временем или числом циклов нагружения) получают набор кривых, которые должны быть практически параллельны. Имея одну кривую и зная уровень нагрузок, действующих на клеевые соединения в реальной конструкции, можно экстраполировать срок службы клеевого соединения.

Один из таких методов заключается в оценке накопленных повреждений [89, с. 64]. При этом клеевые соединения выдерживают под нагрузкой в течение различных промежутков времени, а затем определяют изменение их прочности. Поскольку точность прогнозирования повышается с увеличением продолжительности испытаний, экстраполируя кривую снижения прочности за 5 лет менее чем на порядок по оси времени, можно определить ожидаемую прочность даже через 25 лет эксплуатации.

Результаты длительных испытаний клеевых и клееклепанных соединений, выполненных клеем К-153, под постоянной нагрузкой, равной 30% от исходной прочности, дают возможность прогнозировать прочность соединений на 25 лет эксплуатации [89, с. 164]. Кривые изменения прочности клеевых соединений под нагрузкой 30% от разрушающей состоят из двух линейных участков; для первого из них характерно некоторое (8—12%) повышение прочности, на втором участке отмечается ее монотонное снижение. Экстраполяцию следует проводить по второму участку. Установив ход кривой при испытании за определенное время, определяют снижение прочности за требуемый период. Кривые имеют более или менее выраженный перелом, что объясняется одновременным протеканием процессов разрушения и перераспределения напряжений.

В соответствии со стандартом США ASTM D-2919—71 при определении долговечности клеев клеевое соединение нагружают и выдерживают под нагрузкой при 60°C и влажности 95—100% [407]. Затем строят график изменения прочности во времени во влажной среде. Далее получают одну точку при обычной влажности и экстраполируют кривую. Однако этот метод — дорогостоящий, так как трудно поддерживать 95—100%-ную влажность воздуха.

Более простым является метод определения долговечности клеевых соединений, при которых их погружают в закрытую емкость с деионизированной водой, помещаемую затем в термостат с температурой 60°C. В этих условиях образцы выдерживают в течение 10—1000 ч, после чего их переносят в контейнер с водой, имеющей температуру 60°C, который помещают в испытательную машину, непосредственно в которой образцы, вынутые из воды, подвергают испытаниям. Иногда образцы ис-

пытают при 60 °С, относительной влажности 95—100% и нагрузке, составляющей 40% от разрушающей.

Зная поведение клеевого соединения при воздействии воды с температурой 60 °С в течение короткого отрезка времени, можно предсказать его работоспособность в течение длительного промежутка времени в более мягких условиях.

В работе [408] описан один из методов прогнозирования работоспособности клеевых соединений во влажных условиях. Показано, что воздействие воды при 60 °С и влажного воздуха (60 °С, $\varphi=99-100\%$) одинаково влияет на изменение прочностных свойств. Поэтому рекомендуется проведение ускоренных испытаний клеевых соединений в воде при 60 °С в течение 1000 ч. Данные об изменении их прочности представляют графически в полулогарифмических координатах $\tau_{сд}-\lg t$; при этом получается линейная зависимость. Далее клеевые соединения испытывают под нагрузкой, действующей на них в реальных условиях, в термовлажностной камере при 60 °С и $\varphi=99-100\%$ до разрушения. Получив таким образом одну точку, наносят ее на тот же график и проводят через нее линию, параллельную линии, характеризующей изменение прочности клеевых соединений в воде при 60 °С.

Предложен метод испытаний, позволяющий прогнозировать стойкость клеевых соединений к воздействию внешней среды, — так называемые торсионные испытания клеевых соединений [409]. На примере клеевых соединений, выполненных модифицированными эпоксидными клеями FM-73, AF-55, BSL-313A и серийно применяемыми в авиации клеями FM-100, AF-126-2, Ридакс 775, показана возможность определения динамической характеристики — тангенса угла динамических потерь после термовлажностных испытаний [409]. Торсионные испытания позволяют повысить точность эксперимента и определить кинетику накопления повреждений в клеевом шве, а также получить зависимость изменения модуля его сдвига от температуры.

Описан метод температурно-временной аналогии для прогнозирования долговечности клеевых соединений под нагрузкой. Долговечность полимеров можно прогнозировать на основании уравнения Журкова. При переменных параметрах может оказаться рациональным другой путь — применение для прогнозирования обобщенных кривых долговечности клеевых соединений [410].

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КЛЕЕВ

Экономическая эффективность применения клеев зависит от многих факторов: типа клея, отрасли промышленности, в которой он используется, назначения клея, оснащенности производства и др. [368, с. 99]. При расчете экономической эффективности необходимо учитывать затраты и в смежных отраслях при производстве клея, капитальные затраты при склеивании и эксплуатации клеевых соединений.

Анализ показывает, что сумма приведенных затрат наибольшая при использовании клеев в виде растворов, так как в этом случае учитываются также прямые затраты на растворение, капитальные затраты на дополнительное оборудование, транспортные расходы на доставку растворителя. При прочих равных условиях наибольший экономический эффект обеспечивают пленочные, порошковые и жидкие клеевые композиции (не содержащие растворителя), отверждающиеся непосредственно в клеевом соединении [411].

Удельная экономическая эффективность применения в народном хозяйстве 1 т клеевых материалов характеризуется следующими данными (в руб./т) [411]:

Фенолоформальдегидные	200—280
Карбамидные	420—460
Полиамидные	430—510
Поливинилацетальные	610—650
Полиуретановые	2400—3200
Эпоксидные и эпоксиполиэфирные	1400—1800
Кремнийорганические	1800—2400
Полиэфирные	740—820
На основе синтетических каучуков и латексов	1960—3350

В пределах одного класса клеев в зависимости от их свойств и назначения экономическая эффективность их применения изменяется.

Рассмотрим экономическую эффективность применения полиуретановых клеев. Так, средний экономический эффект от внедрения клея Стык в народном хозяйстве составляет 20—90 тыс. руб. на 1 т клея, в то же время от внедрения клея в судостроении и судоремонте — 550 тыс. руб. Экономический эффект от использования 1 т клея Спрут-5М-3 в судоремонте составляет 50—100 тыс. руб. Применение клея Спрут-5 для изготовления мозаичных облицовочных плит из отходов камнепиления обеспечивает экономии 5,5 тыс. руб. на 1 т клея [74].

Снижение стоимости клеев за счет замены дорогостоящих компонентов более дешевыми способствует повышению экономической эффективности их применения. Так, внедрение эпоксиноволачных клеев вместо эпоксидных клеев горячего отверждения обеспечивает экономический эффект 400—500 руб. на 1 т клея за счет замены части эпоксидной смолы более дешевой фенолоформальдегидной [29].

Удельная трудоемкость изготовления клеевых соединений в 1,6—2,2 раза ниже, чем традиционных (сварных, болтовых, заклепочных). Это позволяет получить в пересчете на 1 т клея от 6 до 11 тыс. чел.-ч прямой экономии.

Эффект от применения 1 м³ клеев в машиностроении колеблется от 650 до 4500 тыс. руб., цикл изготовления практически всех конструкций снижается на 24—35%, трудоемкость на 40%, металлоемкость конструкций на 10—25%, и срок службы деталей увеличивается в 4—5 раз [368, с. 101].

Ниже приведены данные об эффективности применения клеев в электротехнике и автомобилестроении (в тыс. руб. на 1 м³ клея) [411]:

Электротехника	2,5—9,4
Автомобилестроение	
эпоксидные	4,2
каучуковые	1,2—1,6
фенолоформальдегидные	0,8—1,1

Суммарный экономический эффект от применения клеев по этим отраслям промышленности превышает 14 млн. руб. в год. Расширение объема производства и потребления клеев будет способствовать дальнейшему повышению экономической эффективности их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruyne N. A. de — Aircraft Eng., 1944, vol. 16, p. 115—119; 1947, vol. 19, p. 1—9.
2. Басин В. Е. Адгезионная прочность. М., Химия, 1981. 208 с.
3. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наук. думка, 1980. 259 с.
4. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. 3-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1978. 328 с.
5. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1981. 270 с.
6. Новые клеи и технология склеивания/Под ред. М. Г. Драновского. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973. 176 с.
7. Клеи и их применение в технике. Кировакан, ГИПҚ, 1978. 155 с.
8. Новые идеи в планировании эксперимента/Под ред. В. В. Налимова, М., Наука, 1969, с. 140—153.
9. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1974. 392 с.
10. Van Amerongen G. I. Elastomers and Plastomers. N. Y., Elsevier Publ., 1950. 328 p.
11. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976. 504 с.
12. Schultz L. — Rubb. World, 1977, vol. 177, N 3, p. 39—40.
13. Липатов Ю. С., Веселовский Р. А., Значков Ю. К. — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 174—176.
14. Smets C. — Pare a. Appl. Chem., 1980, vol. 52, p. 253—263.
15. Meyer G. C., Widmaier J. M. — Polymer Eng. a. Sci., 1977, vol. 17, N 11, p. 803—805.
16. Клеи и их применение в технике/Под ред. Е. М. Бляхмана, В. Г. Каркозова, Г. В. Мотовилина и др. Л., ЛДНТП, 1975. 114 с.
17. Aharani S. M., Prevorsek D. C. — Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1978, vol. 19, N 1, p. 191—195.
18. Кардашов Д. А. Эпоксидные клеи. М., Химия, 1973. 191 с.
19. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. Каталог. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1978. 36 с.
20. Кардашов Д. А. Конструкционные клеи. М., Химия, 1980. 288 с.
21. Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения/Под ред. Е. М. Бляхмана, Л., ЛДНТП, 1974. Ч. 2, 74 с.
22. Lidařik M., Dufek J. — Plaste u. Kautschuk, 1970, Bd. 17, N 7, S. 508—512.
23. Гулиев А. М., Лишанский Н. С., Сулейманов Т. Н. и др. — Пласт. массы, 1980, № 2, с. 60.

24. Батог А. Е., Петько И. П., Степко О. П. и др. — Пласт. массы, 1981, № 3, с. 46—47.
25. Николаев А. Ф., Тризно М. С., Быкова Л. Н. и др. — Пласт. массы, 1979, № 6, с. 35—37.
26. Батог А. Е., Козлова Л. В., Степко О. П. и др. — Пласт. массы, 1979, № 10, с. 6—9.
27. Батог А. Е., Петько И. П., Козлова Л. В. и др. — Там же, с. 9—10.
28. Peters R. A., Logan T. J. — *Adhes. Age*, 1975, vol. 18, N 4, p. 17—21.
29. Тризно М. С., Каркозов В. Г., Верхоглядова Т. Ю. Новые клеи на основе модифицированных эпоксидных смол, их свойства и применение. Л., ЛДНТП, 1975. 24 с.
30. Петько И. П. и др. — Пласт. массы, 1980, № 10, с. 44—45.
31. Алексеенко Л. А., Киреев В. В., Кутепов Д. Ф. — Пласт. массы, 1978, № 11, с. 13—14.
32. Пат. 1240709, 1971 г. (Англия).
33. Пат. 3823095, 1974 г. (США).
34. Справочник по пластическим массам/Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975. Т. 2, 567 с.
35. Skeist J. *Handbook of Adhesives*. 2nd Ed. N. Y., Van Nostrand Reinhold Publ., 1977. 922 p.
36. Петько И. П. и др. — Пласт. массы, 1979, № 1, с. 59—60.
37. Клей, склеивание металлов и пластмасс/Под ред. Е. М. Бляхмана, В. Г. Каркозова. Л., ЛДНТП, 1979. 108 с.
38. А. с. 523916, 1976 г.; 559938, 1977 г. (СССР).
39. Пат. 3371008, 1968 г.; 3510439, 1970 г.; 3634327, 1972 г. (США).
40. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977. 304 с.
41. Кулезнев В. Н. — В кн.: Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Р. Ф. Голда. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина и В. Н. Кулезнева. М., Химия, 1974, с. 10—60.
42. Кулезнев В. Н. и др. — Коллоид. ж., 1975, т. 37, № 2, с. 267—277.
43. Пат. 1935115, 1970 г. (ФРГ); пат. 1240709, 1971 г. (Англия).
44. Пат. 1273771, 1972 г. (Англия).
45. *Treatise on Adhesion and Adhesives*/Ed. by R. L. Patrick. N. Y., Marcel Dekker, 1973. Vol. 3, 240 p.
46. Петрова А. П. Термостойкие клеи. М., Химия, 1977. 200 с.
47. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ./Под ред. Н. В. Александрова. М., Энергия, 1973. 415 с.
48. Пат. 1503383, 1973 г. (Франция).
49. Пат. 3631150, 1971 г. (США).
50. Пат. 3624032, 1971 г. (США).
51. *Treatise on Adhesion and Adhesives*/Ed. by R. L. Patrick. N. Y., Marcel Dekker, 1969. Vol. 1, 532 p.
52. Пат. 1260896, 1972 г. (Англия).
53. Ващевко Д. С., Беляев Ю. П., Тризно М. С. и др. — Пласт. массы, 1979, № 10, с. 31—33.
54. Юкельсон И. И., Раевская В. И., Вайкуле К. Е. и др. — Пласт. массы, 1978, № 1, с. 73—74.
55. Дарбинян Э. Г., Мацоян М. С., Саакян А. А. и др. — Пласт. массы, 1980, № 2, с. 58—59.
56. Пат. 1275810, 1972 г. (Англия).
57. Пат. 1570670, 1974 г. (Франция).
58. Matsuda H. — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1979, vol. 23, N 9, p. 2603—2610.
59. Smith J. D. B. — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1979, vol. 23, N 5, p. 1385—1396.
60. Тризно М. С., Каркозов В. Г., Микилева Г. Н. и др. — Пласт. массы, 1979, № 4, с. 20—22.
61. Шукла А. К. и др. — Пласт. массы, 1982, № 5, с. 20—21.
62. Смехов Ф. М. — Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 1, с. 44—49.
63. Harris G. I., Edwards A. G. *Reinf. Plast. Congr. Brighton*, 1978, p. 71—74.

64. Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1977. 98 с.
65. Тр. I Всесоюз. конф. по клеям и технологии склеивания. Таллин, ТПИ, 1966. 68 с.
66. Гвоздев Д. В., Блюменфельд А. Б., Коварская Б. М. и др. — Пласт. массы, 1978, № 9, с. 34—35.
67. Пат. 49—23577, 1974 г. (Япония).
68. Hardy A., Agger R. T. — Brit. Polymer J., 1979, vol. 11, N 2, p. 54—58.
69. Sadojoss A. S. — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 6, p. 23—28.
70. Miska K. — Mater. Eng., 1978, vol. 86, N 5, p. 45—47.
71. Золотова Е. И., Алякринская А. И., Кузьмин В. Н. и др. — Пласт. массы, 1980, № 2, с. 54—55.
72. Мудров О. А., Савченко И. М., Шитов В. С. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении. Л., Судостроение, 1982. 184 с.
73. Клеи специального назначения/Под ред. В. Г. Каркозова. Л., ЛДНТП, 1982. 92 с.
74. Петрова А. П. — Вест. машиностр., 1980, № 2, с. 72—74.
75. Справочник по клеям/Под ред. Г. В. Мовсисяна. Л., Химия, 1980. 304 с.
76. Plast. World, 1976, vol. 34, N 12, p. 38.
77. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., Химия, 1972. 224 с.
78. Синтез феноло-формальдегидных смол и старение клеевых соединений. Таллин, ТПИ, 1971. 130 с.
79. Пат. 3971865, 1976 г. (США).
80. Деркачева Е. С., Медведева А. М. Клеи на основе полихлоропренов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 56 с.
81. Kozakiewicz J., Peczek P. — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 7, p. 29—33.
82. Ackermann O. — Adhäsion, 1979, Bd. 23, N 6, S. 172—174.
83. Fitch J. C., Snow A. M. — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 10, p. 23—26.
84. Jahp R. G. — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 6, p. 37—39.
85. Bister E., Borchard W., Rehage G. — Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 1976, Bd. 29, N 9, S. 527—531.
86. Less W. A. — Brit. Polymer J., 1979, vol. 11, N 2, p. 64—71.
87. Лулатова Т. Э., Пхакадзе Г. А. Медицинские клеи. Киев, Наук. думка, 1979. 44 с.
88. Tomaschek H. — Adhäsion, 1977, Bd. 21, N 5, S. 132—134.
89. Достижения в области создания и применения клеев/Под ред. А. П. Петровой. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1979. 202 с.
90. Kotzev D. Z., Novakov P. C., Kabaivanov V. S. — Angew. makromol. Chem., 1980, Bd. 92, S. 41—52.
91. А. с. 528334, 1976 г. (СССР).
92. Пат. 4139693, 1979 г. (США).
93. Eng. Mat. a. Design, 1977, vol. 21, N 10, p. 32—35.
94. Авиационные материалы. М., ОНТИ ВИАМ, 1979. Вып. 4, 50 с.
95. Пат. 4035355, 1977 г. (США).
96. Анаэробные уплотняющие составы, герметики. Каталог. М., НИИТЭХИМ, 1977. 20 с.
97. Zalucha D. — Adhes. Age, 1979, vol. 22, N 2, p. 21—23.
98. Wuich W. — Adhäsion, 1981, Bd. 25, N 3, S. 156—158.
99. Adhes. Age, 1976, vol. 19, N 11, p. 10—12.
100. Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Коршак В. В. — Пласт. массы, 1976, № 9, с. 13—15.
101. Родивилова Л. А., Власова К. Н., Петров Г. С. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1958, т. 1, № 4, с. 99.
102. Brokhmann W. — Schweizer Maschinenmarkt, 1972, Bd. 72, N 32, S. 38—40.
103. Полимерные клеи. Каталог. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1979. 24 с.
104. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. Пер. с англ. М., Химия, 1972. 280 с.
105. Hergenrother P. M. — SAMPE Quart., 1971, vol. 3, N 1, p. 1—16.
106. Vaccari J. A. — Mater. Eng., 1974, vol. 80, N 6, p. 45—46.

107. *Levine M., Illka C., Weiss P.* — Polymer Sci., 1964, pt B, vol. 2, p. 915—919.
108. *Higgins T., Janovic Z.* — J. Polymer Sci., 1972, pt. B, vol. 10, N 4, p. 301.
109. *Kourtides D. H.* — J. Fire a. Flammabile, 1975, vol. 6, N 3, p. 373.
110. *Мухайлин Ю. А.* — Пласт. массы, 1981, № 2, с. 14—18.
111. *Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., Химия, 1975. 290 с.
112. Адгезия и прочность адгезионных соединений/Под ред. М. Г. Драновского. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968. Ч. 2, 150 с.
113. Пат. 3445427, 1969 г. (США).
114. *Petrie E. M.* — Machine Design, 1969, vol. 41, N 11, p. 175—178.
115. *Петрова А. П. и др.* — Оптико-мех. пром., 1980, № 10, с. 50—51.
116. *Кудишина В. А., Минаков В. Т., Мокшина И. В.* — Пласт. массы, 1976, № 8, с. 72.
117. *Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А.* — В кн.: Клей и соединения на их основе. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970. Ч. 1.
118. *Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П.* Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л., Химия, 1975. 112 с.
119. *Kajiwara Meisetsu.* — Dyeing a. Finish, 1976, vol. 28, N 5, p. 250—254.
120. *Алексеев П. А., Киреев В. В., Кутепов Д. Ф.* — Пласт. массы, 1978, № 11, с. 13—14.
121. *Jahr R. G.* — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 6, p. 37—39.
122. *Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л.* Материалы на основе металлофосфатов. М., Химия, 1976. 200 с.
123. *Halido C. J., Machado A. M.* — J. Fire a. Flammabile, 1978, vol. 9, N 3, p. 367—376.
124. *Mater. Eng.*, 1977, vol. 85, N 6, p. 52—54.
125. *Yamakawa S.* — Polymer Eng. a. Sci., 1976, vol. 16, N 6, p. 411—418.
126. *Eichhorn M., Pfeiler K.-H.* — Plaste u. Kautschuk, 1978, Bd. 25, N 1, S. 31—32.
127. *Brinker K. C.* — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 8, p. 38—40.
128. *Mater. Eng.*, 1980, vol. 92, N 1, p. 22.
129. Достижения в области создания и применения клеев в промышленности/Под ред. А. П. Петровой. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1983. 184 с.
130. *Coker G. T., Lauck J. E., Clair D. J. St.* — Adhes Age, 1977, vol. 20, N 8, p. 29—33.
131. *Шилдз Дж.* Клеящие материалы. Пер. с англ./Под ред. В. П. Батизата. М., Машиностроение, 1980. 368 с.
132. *Schneberger G. L.* — Adhes Age, 1974, vol. 17, N 4, p. 17—23.
133. Intermetalbond-77, Bratislava, Dom Techniky SVTS, 1977. 190 p.
134. *Ferrigno T. H.* — Polymer Eng. a. Sci., 1978, vol. 18, N 1, p. 33—35.
135. *Кузнецов В. В. и др.* — Пласт. массы, 1976, № 11, с. 71—72.
136. *Ануфриева Г. П. и др.* — Пласт. массы, 1979, № 6, с. 23—24.
137. *Milewsky J. V.* — Composites, 1973, vol. 4, N 6, p. 258—265.
138. *Сергеева Л. М. и др.* — В кн.: Молекулы на границе раздела фаз. Киев, Наук. думка, 1971, с. 73—78.
139. *Wuich W.* — Plastverarbeiter, 1975, Bd. 26, N 2, S. 93—94.
140. *Barie W. P., Franke N. W.* — Adhes. Age, 1971, vol. 14, N 10, p. 36—39.
141. Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1976. 156 с.
142. Пат. 3993847, 1976 г. (США).
143. *Wright T. M., Trent P. S.* — J. Mater. Sci., 1979, vol. 14, N 2, p. 503—505.
144. *Трофимов Н. Н. и др.* — Пласт. массы, 1976, № 9, с. 55—60.
145. *Матвишан А. А., Жуховицкий В. Б., Братишко Т. А.* — Пласт. массы, 1978, № 2, с. 72.
146. *Blatz P. S.* — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 9, p. 39—41.
147. *Paul R. D., Winiarski H. C.* — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 4, p. 31—36.
148. *Петрова А. П., Розов Н. С.* — Пласт. массы, 1982, № 5, с. 14—15.
149. Адгезия полимеров и адгезионные соединения в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1976. Ч. 2, 220 с.

150. *Кравецкий Г. А. и др.* — Цветные металлы, 1979, № 8, с. 71—72.
151. *Гвоздев Д. В. и др.* — Пласт. массы, 1980, № 1, с. 28—29.
152. Современные клеи, склеивание пластмасс и металлов/Под ред. Е. М. Бляхмана и др. Л., ЛДНТП, 1971. 56 с.
153. *Иванова З. Г., Давыдов А. Б.* — Пласт. массы, 1963, № 4, с. 37—38.
154. *Скорик Ю. И., Кучаева С. К.* — ЖПХ, 1974, т. 47, № 12, с. 2621—2625.
155. *Харитонов Н. П., Веселов П. А., Кузинец А. С.* Вакуумплотные композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов. Л., Наука, 1976. 194 с.
156. *Харитонов Н. П.* — В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л., Наука, 1972, с. 262—269.
157. Заявка 2720534, 1978 г. (ФРГ).
158. Авиационные материалы. М., ОНТИ ВИАМ, 1977. Вып. 5, 94 с.
159. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977. 304 с.
160. Пат. 51—51314, 1977 г. (Япония).
161. *Hess J. E., Jackson L. C.* — Adhes. Age, 1969, vol. 12, N 11, p. 41—44.
162. *Гуль В. Е. и др.* Электропроводящие полимерные материалы. М., Химия, 1968. 248 с.
163. *Базарова Ф. Ф., Колесова Л. С.* Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М., Энергия, 1975. 112 с.
164. *Jasiulek P., Rawicz A.* — Adhäsion, 1980, Bd. 24, N 4, S. 94—99.
165. Заявка 54—112944, 1979 г. (Япония).
166. *Lovinger A. J.* — J. Adhes., 1979, vol. 10, N 1, p. 1—15.
167. Пат. 4069083, 1978 г. (США).
168. *Попов В. М.* Теплообмен через соединения на клеях. М., Энергия, 1974. 304 с.
169. *Петрова А. П., Коротков Ю. В.* Основные технологические и организационные рекомендации по применению клеев для склеивания инструментов. М., ВИМИ, 1974. 76 с.
170. Adhes. Age, 1970, vol. 13, N 6, p. 14.
171. Заявка 54—10344, 1979 г. (Япония).
172. *Абелиов Я. А. и др.* — Пласт. массы, 1977, № 7, с. 21—22.
173. *Крут Б. В.* — Пласт. массы, 1978, № 6, с. 43—46.
174. Пат. 52—42178, 1977 г. (Япония); *Румянцев В. Д. и др.* — Пласт. массы, 1977, № 3, с. 57—60.
175. *Miyata S., Imahashi T., Anabuki H.* — J. Appl. Polymer Sci., 1980, vol. 25, N 3, p. 415—425.
176. Пат. 1010204, 1965 г. (Англия).
177. Заявка 2512502, 1976 г. (ФРГ).
178. *Nametz R. S.* — Industr. Eng. Chem., 1967, vol. 59, N 5, p. 99.
179. *Абрамова Т. М. и др.* — Пласт. массы, 1978, № 6, с. 17—19.
180. Пат. 2204845, 1973 г. (ФРГ).
181. А. с. 255553, 1969 г. (СССР).
182. *Foaker E. H.* — In: Developm. PVC Technol., London, 1973, p. 78—88.
183. *Keeney C. N.* — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 3, p. 25—30.
184. Resin News, 1971, vol. 11, N 7, p. 3.
185. *Selley E., Vaccarella P. W.* — Plast. Eng., 1979, vol. 35, N 2, p. 43—47.
186. *Rode R., Reisert A.* — Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 1976, Bd. 29, N 2, S. 81—86.
187. *Кронман Г. В., Берлин А. А.* — Пласт. массы, 1974, № 9, с. 21—22.
188. *Ehren J. R., Dwors C. E., Higgins W. A.* — Adhes. Age, 1968, vol. 11, N 11, p. 22—29.
189. Пат. 3382210, 3396145, 1968 г. (США).
190. *Мамедов Р. И., Зейналов Б. К., Раджабов Д. Т.* — Азерб. хим. ж., 1969, № 2, с. 70—73.
191. *Хозин В. Г., Султанаев Р. М.* — Мех. полимеров, 1975, № 2, с. 218—223.
192. Заявка 52—142735, 1977 г. (Япония).
193. *Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А.* Стабилизация термостойких полимеров. М., Химия, 1979. 272 с.

194. *Валецкий П. М. и др.* — В кн.: 4-я Всесоюз. конф. по старению и стабилизации полимеров. Тез. докл., Ташкент, 1976, с. 8.
195. Пат. 52—111515, 1977 г. (Япония).
196. *Веселовский Р. А.* — В кн.: Новые методы получения и исследования полимеров. Киев, Наук. думка, 1978, с. 78—79.
197. Заявка 54—27390, 1979 г. (Япония).
198. *Веселовский Р. А., Мельниченко А. М., Липатова Т. Э.* — Пласт. массы, 1978, № 10, с. 46.
199. *Москалева Т. А., Кардашов Д. А., Бек В. И.* — Пласт. массы, 1981, № 1, с. 17—18.
200. *Берлин А. А., Шутов Ф. А.* Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М., Химия, 1978. 296 с.
201. Пат. 4059466, 1977 г. (США).
202. *Раскина Л. П. и др.* — Пласт. массы, 1975, № 9, с. 48—50.
203. *Раскина Л. П. и др.* — Там же, с. 58—59.
204. *Miska K. H.* — Mater. Eng., 1976, vol. 84, N 5, p. 40—42.
205. Ibid., p. 39.
206. *Артамохин Н. И., Михеева В. В., Шаронова М. С.* — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 32—35.
207. *Карапетян А. А. и др.* — В кн.: Биоповреждения. 2-я Всесоюз. конф. по биоповреждениям. Тез. докл., Горький, ГГУ, 1981, с. 40; *Тарасова Н. А. и др.* — Там же, с. 45—46.
208. *George J.* — IPIRI J., 1977, vol. 7, N 2, p. 48—65.
209. *Анисимов А. А.* — В кн.: Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. М., АН СССР, 1978, с. 88—90.
210. *Adhes. Age*, 1980, vol. 23, N 9, p. 12.
211. *Prosser J. L.* — Mod. Paint a. Coat., 1977, N 7, p. 47—51.
212. *Тихутэ К.* — Кёми парасэхуку, Paper a. Plast., 1978, vol. 6, N 7, p. 1—6.
213. *Ноши Х., Набета Т.* — Нихон сэттяку кёкайси, J. Adhes. Soc. Jap., 1978, vol. 14, N 11, p. 435—439.
214. *Polniaszek M. C., Schaufelberger R. H.* — Adhes. Age, 1968, vol. 11, N 7, p. 25—27.
215. *McFarren G. A., Sanderson T. F., Schappel F. G.* — Polymer Eng. a. Sci., 1977, vol. 17, N 1, p. 46—49.
216. *Ряшенцев К. В. и др.* — Пласт. массы, 1976, № 9, с. 67.
217. *Айюки Юниро.* — Нихон сэттяку кёкайси, J. Adhes. Soc. Jap., 1978, vol. 14, N 4, p. 139—146.
218. Пат. 3951916, 1976 г. (США).
219. *Кейгл Ч.* Клеевые соединения. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1971. 296 с.
220. Заявка 2555729, 1977 г. (ФРГ).
221. *Майорова Э. А., Барт В. Е., Левин А. Л.* Клеевые соединения в металло-режущих станках. М., ЭНИМС, 1975. 37 с.
222. *Сибасаки И.* — Госэй дзюси, Plastics, 1971, vol. 17, N 8, p. 22—27.
223. *Коротков Ю. В. и др.* — Вестн. машиностр., 1980, № 7, с. 60—63.
224. *Казарян Г. А. и др.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 359—360.
225. *Ковальчук Л. М.* Склеивание древесных материалов с пластмассами и металлами. М., Лесная промышленность, 1968. 240 с.
226. *Гизатуллин Н. Х., Муртазин Н. З., Рахимов Р. З.* — В кн.: Нефтехимия и нефтепереработка. Казань, КХТИ, 1977, с. 171—172.
227. *Зыков С. П., Петренко Л. Д.* — Обмен опытом в радиопром., 1978, № 1, с. 40.
228. *Темкина Р. З.* Синтетические клеи в деревообработке. М., Лесная промышленность, 1971. 288 с.
229. Пат. 82893, 1976 г. (ПНР).
230. *Коротков Ю. В., Боровой Ю. Л., Имшенник К. П.* Особенности конструирования, изготовления и эксплуатации режущих инструментов с клеевыми соединениями. М., НИИМаш, 1978. 68 с.
231. *Coker G. T., Lauck J. E., Clair D. J. St.* — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 8, p. 29—33.
232. Пат. 3642937, 1972 г. (США).

233. Flynn E. J., Eaves D. E. — *Adhes. Age*, 1977, vol. 20, N 3, p. 37—42.
234. Применение пайки, сварки и склеивания при изготовлении режущего инструмента/Под ред. А. П. Петровой, И. Е. Петрунина, В. Б. Шляпина. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1981. 138 с.
235. Пат. 52—5335, 1977 г. (Япония).
236. Геворкян С. С. и др. — *Пласт. массы*, 1978, № 11, с. 71—72.
237. Vinbrux P. — *Coating*, 1978, Bd. 11, N 12, S. 374, 376, 378.
238. Заявка 2355870, 1978 г. (Франция).
239. А. С. 528832, 1976 г. (СССР).
240. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. 2-е изд. М., Химия, 1968. 592 с.
241. Харитани Такаюки. — Кёми парасэхику, *Parag. a. Plast.*, 1979, vol. 7, N 4, p. 10—16.
242. Hinterwaldner R. — *Adhäsion*, 1979, Bd. 23, N 10, S. 304—306.
243. Заявка 54—144436, 1979 г. (Япония).
244. Тризно М. С., Беляев Ю. П. Высокопрочные стеклопластики на основе однокомпонентных эпоксидных связующих. Л., ЛДНТП, 1978. 24 с.
245. Раскина Л. П. и др. — В кн.: Промышленность медицинского стекла и пластических масс. Сб. реф. информ. М., ЦБНТИмедпром., 1973. Вып. 1, с. 9—21.
246. Подволоцкая М. Д. и др. — *Пласт. массы*, 1973, № 8, с. 19—21.
247. Higgins D. G. — *Adhes. Age*, 1971, vol. 14, N 5, p. 35—37.
248. Полежаев В. В. и др. Исследования и разработки в области липких пленок медицинского назначения. Обзорн. информ. Сер. «Промышленность медицинского стекла и пластических масс». М., ЦБНТИмедпром, 1978. Вып. 1, 60 с.
249. Jackson L. C. — *Adhes. Age*, 1978, vol. 21, N 9, p. 34—38.
250. Фукурума М. — Кобунси, *High Polymers Jap.*, 1970, vol. 19, N 6 (219), p. 461—471.
251. Майорова Э. А., Филиппова А. И. — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 80—81.
252. Технология изготовления клееных конструкций/Под ред. М. Боднара. Пер. с англ. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Мир, 1975. 446 с.
253. Хаякава Юдзо. — *Kogé дзайрё*, *Eng. Mater.*, 1972, vol. 21, N 229, p. 935—941.
254. Brenman M., Lerchenthal Ch. H. — *Polymer Eng. a. Sci.*, 1976, vol. 16, N 11, p. 747—759.
255. *Mat. Eng.*, 1980, vol. 92, N 5, p. 75.
256. Фукурума М. — Нихон гому кёкай си, *J. Soc. Rubb. Industr. Jap.*, 1972, vol. 45, N 11, p. 967—978.
257. Ross M. C. e. a. — *SAMPE J.*, 1974, vol. 10, N 1, p. 4—8; Ross M. C. e. a. — *SAMPE J.*, 1974, vol. 10, N 3, p. 5—7.
258. Батизат В. П. и др. — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 76—78.
259. Minford J. D. — *Appl. Polymer Symp.*, 1977, N 32, p. 91—103.
260. Meakin J. D., Pattnaik A. — *Ibid.*, p. 145—157.
261. Peterka J. — *Adhäsion*, 1975, Bd. 19, N 7—8, S. 200, 203—205.
262. Николаева Н. Д. — *Пласт. массы*, 1977, № 3, с. 54.
263. Комаров Г. В. — *Пласт. массы*, 1976, № 3, с. 11—14.
264. Тростянская Е. Б., Шишкин В. А., Гончаренко В. А. — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 56—59.
265. Гуляев Г. М. и др. — *Пласт. массы*, 1980, № 2, с. 13—15.
266. Заявка 2637698, 1978 г. (ФРГ).
267. Ставицкер И. И., Клецко Н. И. — *Пласт. массы*, 1976, № 8, с. 70.
268. Тростянская Е. Б., Шишкин В. А., Гончаренко В. А. — *Пласт. массы*, 1976, № 3, с. 22—24.
269. Калинин Э. Л., Кацевман М. Ш. — *Пласт. массы*, 1976, № 3, с. 20—21.
270. Latzush O. — *ZIS-Mitteilungen*, 1973, Bd. 15, N 7, S. 821—825.
271. Цунода Терио — Ниппон караку кайси, *J. Chem. Soc. Jap., Chem. a. Ind. Chem.*, 1978, vol. 10, N 5, p. 659—664.
272. Никоградова Л. М. и др. — *Пласт. массы*, 1976, № 5, с. 73—74.
273. Генель Л. С., Вакула В. Л., Акутин М. С. — *Пласт. массы*, 1980, № 10, с. 27—28.

274. *Lerchenthal Ch. H., Brenman M.* — Polymer Eng. a. Sci., 1976, vol. 16, N 11, p. 760—770; *Brenman M., Lerchenthal Ch. H.* — Ibid., p. 747—759.
275. *Brockmann W.* — Adhäsion, 1978, Bd. 22, N 2, S. 38—44.
276. *Owens D. K.* — J. Appl. Polymer Sci., 1975, vol. 19, N 12, p. 3315—3326.
277. *Баблюк Е. Г., Перепелкин А. Н., Губкин А. Н.* — Пласт. массы, 1978, № 6.
278. *Ерицяи Н. П. и др.* — Пласт. массы, 1980, № 10, с. 35.
279. *Зельцер Ю. Г., Британ И. М., Клячко Ю. А.* — Пласт. массы, 1976, № 7.
280. *Полежаев В. В. и др.* — Пласт. массы, 1977, № 5, с. 30—32.
281. *Amouroux J., Goldman M.* Table ronde int. trait. sorf et polymerys. plasma, Limoges, 1977, p. 46—54.
282. *Briggs D., Kendall C. R.* — Polymer, 1979, vol. 20, N 9, p. 1053—1054.
283. *Leclercq B., Sotton M., Baszkin A.* — Polymer, 1977, vol. 18, N 7, p. 675.
284. *Токимицу Фуйѳ, Янагава Кацухико.* — Фудзи дэихо, Fuji Elec. J., 1978, vol. 51, N 3, p. 170—173.
285. Пат. 48—122466, 1978 г. (Япония).
286. *Vogel S. L., Schonhorn H.* — J. Appl. Polymer Sci., 1979, vol. 23, N 2, p. 495—501.
287. *Сметанина Л. Б. и др.* — Пласт. массы, 1976, № 8, с. 15—16.
288. *Кабанов В. Я., Спицын В. И.* — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 650.
289. *Шаровольская Л. Н. и др.* — Пласт. массы, 1976, № 8, с. 38—39.
290. А. с. 548567. 1975 г. (СССР).
291. *Лин Д. Г. и др.* — Пласт. массы, 1979, № 1, с. 29—31.
292. *Егоренков Н. И., Копылов Ю. С., Соколов Е. Н.* — Пласт. массы, 1976, № 5, с. 67—68.
293. *Орлов В. А., Большакова Е. С.* — В кн.: Лекции по разработке и внедрению эластомеров в машиностроении. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 105—109.
294. *Розенталь О. М., Ефремов И. Ф.* — Коллоид. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1192—1193.
295. *Scadino Weldon M., Marceau J. A.* — Appl. Polymer Symp., 1977, N 32, p. 51—63.
296. *Schultz J., Westbrook N. J.* — J. Appl. Polymer Sci., 1977, vol. 21, N 8, p. 2007—2011.
297. *Gettings M., Kinloch A. J.* — J. Mater. Sci., 1977, vol. 12, N 12, p. 2511.
298. Заявка 2357402, 1977 г. (Франция).
299. *Lollis N. J. de* — Adhes. Age, 1969, vol. 12, N 1, p. 25—29.
300. *Lollis N. J. de* — Adhes. Age, 1968, vol. 11, N 12, p. 21—25.
301. *Schrader M. E., Cardamone J.* — J. Adhes., 1978, vol. 9, N 4, p. 305—310.
302. Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении/Под ред. Я. Д. Аврасина и др. М., НТО «Машпром», 1972. 224 с.
303. *Reuther H., Dreßler M.* — Plaste u. Kautschuk, 1978, Bd. 25, N 7, S. 392.
304. *Кравченко В. К. и др.* — Пласт. массы, 1979, № 8, с. 59—60.
305. *Raquet F.* — ATIP Rev., 1972, vol. 26, N 4, p. 205—207.
306. *Берсудский В. Е., Крысин В. Н., Лесных С. И.* Технология изготовления сотовых авиационных конструкций. М., Машиностроение, 1975. 296 с.
307. *Brett C. L.* — J. Appl. Polymer Sci., 1976, vol. 20, N 6, p. 1431—1440.
308. *Blatz P. S.* — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 9, p. 39—44.
309. *Koch K.* — ZIS-Mitteilungen, 1973, Bd. 15, N 7, S. 826—829.
310. *Окада Тоси.* — Нихон сэттяку кёкайси, J. Adhes. Soc. Jap., 1977, vol. 13, N 12, p. 465—474.
311. *Лепилова М. В. и др.* — Пласт. массы, 1969, № 4, с. 25—26.
312. *Штурман А. А., Штурман С. А., Носалевич И. М.* — Пласт. массы, 1980, № 6, с. 56.
313. *Kato Сигери.* — Нихон сэттяку кёкайси, J. Adhes. Soc. Jap., 1978, vol. 14, N 10, p. 403—405.
314. *Puzzi A.* — J. Appl. Polymer Sci., 1978, vol. 22, N 10, p. 3603—3605.
315. *Ямазуту Седзабуруи и др.* — Госэй дзюси, Plastics, 1975, vol. 21, N 9, p. 12—17.
316. *Stanley J.* — Adhes. Age, 1976, vol. 19, N 7, p. 22—23.
317. *Less W. A.* — Brit. Polymer J., 1979, vol. 11, N 2, p. 64—71.
318. *Campbell F. J. e. a.* — Adhes. Age, 1979, vol. 22, N 1, p. 40—42.

319. *Campbell F. J., Rugg B. A., Brenner W.* — *Adhes. Age*, 1978, vol. 21, N 5, p. 41—42.
320. *Николаев А. Ф. и др.* — *Пласт. массы*, 1978, № 10, с. 39—40.
321. *Iron Age*, 1978, vol. 22, N 17, p. 46—47.
322. *Крысин В. Н.* Слоистые клееные конструкции в самолетостроении. М., Машиностроение, 1980. 228 с.
323. *Emont M.* — *Mécanique, matériaux, electricite*, 1972, N 272—273, p. 19—32.
324. *Wabel C. D., Gross M. E., Austin H. J. e. a.* — *Adhes. Age*, 1976, vol. 19, N 12, p. 17—22.
325. Пат. 44—60017, 1976 г. (Япония).
326. *Шишкин В. А., Сергеев С. К.* — *Пласт. массы*, 1979, № 1, с. 23—25.
327. *Москалева Т. А., Кардашов Д. А., Бек В. И., Батизат В. П.* — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 67—69.
328. *Pascuzzi B.* — *Adhes. Age*, 1971, vol. 14, N 2, p. 26—33.
329. *Composites*, 1980, vol. 11, N 2, p. 63—64.
330. *Hognat J.* — *J. Fire a. Flammable*, 1977, vol. 8, N 4, p. 506—515.
331. *Kantner R., Litvak S.* — *Adhes. Age*, 1969, vol. 12, N 11, p. 24—32.
332. *Батизат В. П., Аниховская Л. И., Соловьева В. Н.* — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 5, с. 63—64.
333. *Свайт Т.* — *Теор. основы инж. расчетов*, 1978, № 1, с. 11—17.
334. *Рэтвани М.* — Там же, с. 53—59.
335. *Шавырин В. Н., Рязанцев В. И.* Клееварные конструкции. М., Машиностроение, 1981. 168 с.
336. *Proc. Eng. (USA)*, 1975, vol. 46, N 5, p. 22—23.
337. Пути повышения качества, долговечности и надежности сварных и паяных изделий/Под ред. М. В. Поплавко и др. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1980. 150 с.
338. *Вентц К.* — *Теор. основы инж. расчетов*, 1978, № 1, с. 79—87.
339. *Vaughan R. W.* — *Adhes. Age*, 1976, vol. 19, N 12, p. 47—55.
340. *Vaughan R. W., Sheppard C. H.* — *Adhes. Age*, 1977, vol. 20, N 7, p. 19.
341. *Дедусенко Э. Ф., Коротенко Н. Д., Петрова А. П. и др.* — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 59—61.
342. *Dallas R. N.* — *ASTM Spec. Techn. Publ.*, 1969, N 460, p. 381—392.
343. *Донских В. И., Рубенчик С. А.* — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 79, 80.
344. Химия и применение фенолальдегидных смол. Таллин, ТПИ, 1982. 128 с.
345. *Накадзима Ц.* — *Koré дайрё, Eng. Mater.*, 1972, vol. 20, N 7, p. 67—74.
346. *Chair A. H. St., Slemph W. S., Clair T. L. St.* — *Adhes. Age*, 1979, vol. 22, N 1, p. 35—39.
347. *Комаров Г. В.* — *Вестн. машиностр.*, 1978, № 6, с. 51—56.
348. *Brewis D. M., Comyn J., Fowler R.* — *Polymer*, 1977, vol. 18, N 1, p. 76—80.
349. *Gerstle H.* — *Haus der Technik Vortragsveröffentlichungen*, 1972, N 306, S. 17—23.
350. *Богданов А. С.* — *Машиностроитель*, 1968, № 7, с. 57—59.
351. Пат. 4124732, 1978 г. (США).
352. *Хароо Тамура, Татцу Ямада, Тадакадзу Ямада.* — *Мокудзай корё, Wood Industr.*, 1978, vol. 33, № 1, p. 12—17.
353. *Brewerton P.* — *Eng. Digest*, 1980, vol. 41, N 12, p. 27—29.
354. *Blickpunkt Fußlodentechn.*, 1977, N 6, S. 15—16.
355. *Adhes. Age*, 1980, vol. 23, N 9, p. 10.
356. *Heitz E.* — *Kunststofftechnik*, 1972, Bd. 11, N 4, S. 94—99.
357. *Brockmann W.* — In: *Schweißergerechte Gestaltung*. Düsseldorf, 1974, S. 63.
358. *Zalucha D.* — *Adhes. Age*, 1979, vol. 22, N 2, p. 21—23.
359. *Круглов Б. И. и др.* — *Пласт. массы*, 1978, № 4, с. 52—53.
360. *Zidařik M., Dufek J.* — *Plaste u. Kautschuk*, 1970, Bd. 17, N 7, S. 508—512.
361. *Deinhardt M. e. a.* — *Schweisstechnik*, 1972, Bd. 22, N 8, S. 337—339.
362. *Reinhart T. J.* — *Adhes. Age*, 1973, vol. 16, N 7, p. 35—41.
363. *Behnisch H.* — *Machine u. Werkzeug*, 1972, Bd. 3, N 12, S. 9—13.
364. *Мияири Хироо, Фукуда Хидэаки, Мурамацу Токуяси.* — *Кёка пурасутик-кысу, Renforc. Plast.*, 1978, vol. 28, N 11, p. 76—77.
365. *Царыхов Ю. С., Комаров Г. В.* — *Пласт. массы*, 1976, № 3, с. 15—18.
366. *Academia gornic zohuthicza im Stanislaw Staczcica. Zeszyty naukowe. Ser.*

«Elektryfikacja i mechanizacja rolnictwa i hutnictwa». Krakow, 1972, N 306, p. 45—48.

367. Воробей В. В., Сироткин О. С., Живилов Б. Н. — Пласт. массы, 1976, № 3.
368. Клен и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978. 198 с.
369. Лысенко В. П. и др. — Вестн. машиностр., 1980, № 7, с. 64—65.
370. Vaughan R. W. — Adhes. Age, 1976, vol. 19, N 9, p. 37—40.
371. Адгезия и прочность адгезионных соединений/Под ред. М. Г. Драновского. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968. Ч. 1, 126 с.
372. Притыкин Л. М. — Мех. полимеров, 1974, № 2, с. 360—364.
373. Garnish E. W. — In: Adhesion. London, 1978. Vol. 2, p. 35—44.
374. Фрейдин А. С., Вуба К. Т. — Вестн. машиностр., 1978, № 6, с. 41—46.
375. Петрова А. П., Семенычева И. В. Поведение клеевых соединений при воздействии эксплуатационных факторов. М., ОНТИ ВИАМ, 1980. 54 с.
376. Нирочи Какицуги. — Нихон сэттяку кёкайси, J. Adhes. Soc. Jap., 1977, vol. 13, N 10, p. 396—398.
377. Less W. A. — Brit. Polymer J., 1979, vol. 11, N 2, p. 64—71.
378. Wolff R. V. — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 6, p. 33—36.
379. Семенычева И. В., Петрова А. П., Гуллева В. В. — Пласт. массы, 1981, № 10, с. 30—31.
380. Gupta A., Moacanin J., Smith T., Kaebler D. H. — Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1978, vol. 19, N 2, p. 702—707.
381. Wolff R. U., Lemon G. H. — Adhes. Age, 1976, vol. 19, N 4, p. 31—35.
382. Bascon W. D., Cottingham R. L., Timmons C. O. — Appl. Polymer Symp., 1977, N 32, p. 165—188.
383. Hughes E. J., Rutherford J. L. — Ibid., p. 353—367.
384. Симбо Масаки и др. — Нихон сэттяку кёкайси, J. Adhes., Soc. Jap., 1978, vol. 14, N 12, p. 456—462.
385. Adams R. D., Coppental J., Peppiatt N. A. — In: Adhesion. London, 1978. Vol. 2, p. 105—120.
386. Minford J. D. — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 3, p. 17—23.
387. Stifel P. M. — In: 19th National SAMPE Symposium and Exhibition, Azusa, 1974. Vol. 19, p. 75.
388. Kleinert H. — Plaste u. Kautschuk, 1977, Bd. 24, N 2, S. 130—132.
389. Wangness D. A. — Appl. Polymer Symp., 1977, N 32, p. 291—300.
390. Lewis A. F. — Ibid., p. 159—164.
391. Ануфриева Г. П. и др. — Пласт. массы, 1979, № 6, с. 23—24.
392. Cotter J. L., Hockley M. G. D. — Intern. Met. Devs, 1974, vol. 19, N 9, p. 103—115.
393. Butt R. J., Cotter J. L. — J. Adhes., 1976, vol. 8, N 1, p. 11—19.
394. Brockmann W. — Adhes. Age, 1977, vol. 20, N 6, p. 30—34.
395. Wettman Y. — J. Compos. Mater., 1977, vol. 11, N 19, p. 378—394.
396. Kleinert H. — Plaste u. Kautschuk, 1978, Bd. 25, N 11, S. 645—646.
397. Bascon W. D., Gadomski S. T., Hendeson C. M., Jones R. L. — J. Adhes., 1977, vol. 8, N 3, p. 213—222.
398. Agarwal P. K. — Polymer Eng. a. Sci., 1979, vol. 19, N 13, p. 940—945.
399. Пат. 51—2337, 1972 г. (Япония).
400. Пат. 4148778, 1979 г. (США).
401. Kleinert H. — Plaste u. Kautschuk, 1977, Bd. 24, N 2, S. 130—132.
402. Kinloch A. J., Getting M. J. — J. Mater. Sci., 1977, vol. 12, N 2, p. 2511.
403. Balbi M., Tosi G. — Avesta Stainless Bull., 1977, vol. 1, N 3, p. 10—16.
404. Blankschein G., Kwaas G. — Aluminium, 1975, Bd. 51, N 7, S. 58—60.
405. Lenz W. — Adhäsion, 1978, Bd. 22, N 5, S. 154—155.
406. Brockmann W. — In: 19th National SAMPE Symposium and Exhibition, Azusa, 1974, vol. 19, p. 198.
407. Raymond F., Wegman R. — Adhes. Age, 1978, vol. 21, N 7, p. 38—41.
408. Raymond F., Wegman R., Bodnar M., Ross M. Materials and processes — in service performance, SAMPE, 1977, p. 1—15.
409. Althof M. — Aluminium, 1975, Bd. 51, N 7, S. 453—455.
410. Пекаркас В.-П. В., Раяцкас В. Л. — Мех. полимеров, 1974, № 5, с. 937.
411. Муравлева И. Г., Паркшиеян Х. Р. — Пласт. массы, 1978, № 2, с. 53—54.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адгезионные грунты 171 сл., 234
 Акриловые клеи 63 сл., 202, 206, 207, 222
 Алкиламинобораны 35
 Алкилрезорциновые клеи 203
 Алкилрезорцинофенольные смолы 45
 Анаэробные клеи 67 сл., 194, 198, 199, 206, 217
 Анодное оксидирование 158—159
 Антипирены 116 сл.
 Антистатические присадки 154
 Аппреты 102, 174
 Армированные пленочные клеи 144
 Ацетали поливинилового спирта 28
- Балластные наполнители 101
 Бензилдиметиламин 36, 37
- Взаимопроникающие сетки 9, 10
 Внутренние напряжения 100, 222, 227, 229
 Водно-эмульсионные клеи 75
 Водостойкость 229 сл.
 влияние наполнителей 101, 102
 Время гелеобразования 101
 Вспенивающие агенты 125, 126
 Вспенивающиеся клеи 82, 187
 Выносливость 207
 Вязкость
 влияние наполнителей 101
 клеев-расплавов 141
- Газопламенная обработка 155, 156
 Гальванохимические покрытия 163
 Гексагидрофталевый ангидрид 32
 Гексаметилендиамин 33
 Гексаметилентетрамин 44
 Гидантоны 37
 Глицидиловые эфиры 20, 22
 Гомогенизирующие агенты 9
- Давление склеивания 182, 183
 Деструкция 139, 143, 205, 234 сл.
 Диизоцианаты 9, 10, 33
 Диметиламинопропиламин 34
 Дисперсность наполнителя 107
 Дициандиамида 22, 23, 28, 31, 33—35
 Диэпоксидимиды 19
 Диэпоксиды 19
 Диэтиламинопропиламин 34
 Диэтилентриамин 17, 31, 33, 34
 Длительная прочность 224 сл.
 Додецилантарный ангидрид 37
 Дозирование компонентов клеев 138, 139
 Долговечность 218 сл., 240
- Дублирование
 клея полимерной пленкой 146
 пленок 164
- Жидкие клеи 135 сл.
- Загустители 121
 Защитные слои 162 сл.
 Звездобразные блок-сополимеры 50
 Звукопоглощающие сотовые панели 188
- Изоцианаты 32, 52 сл.
 Имидазолы 23, 38
- Карбамидные клеи 81, 82, 203
 Карбамидоальдегидные олигомеры 80—82
 Карборансодержащие олигомеры 45, 46
 Каучуки 25—27, 57 сл.
 Каучуковые клеи 136, 137, 202, 204—206, 232
 Кислоты Льюиса 31, 32
 Клееклепанные соединения 194—196, 240
 Клеемешалки 137, 138
 Клеерезьбовые соединения 196—199
 Клееварные конструкции 191—194
 Клеи
 для ремонтных работ 208, 209
 — склеивания бумаги 204
 — — древесины 203, 204
 — — кожи 204
 — — композиционных материалов 200, 201
 — — металлов 199
 — — органического стекла 202
 — — пластмасс 200, 201, 204
 — — разнородных материалов 201
 — — резин 56, 200
 — — силикатного стекла 202
 — — теплозащитных материалов 201
 — — тканей 199
 — — эластичных материалов 199
 — эксплуатации при криогенных температурах 205, 206
 Клеи-герметики 90, 174
 Клеи-расплавы 11, 95—97, 140 сл., 150, 204
 Контактная точечная сварка 191 сл.
 Коррозия 232
 Коэффициент
 безопасности 216, 217
 запаса прочности 213

Коэффициент
теплопроводности 115
термического расширения 100, 223,
227
Краевой угол смачивания 153
Кремнийорганические клеи 85 сл.,
200, 204, 222
Кремнийорганические соединения 30,
31, 85 сл.

Латексы 63
Латентные отвердители 31, 35
Липкие ленты, способы нанесения
клея 145 сл.
валковый 147, 148
в виде моноволокон 146, 149, 150
напылением 146
в псевдокипящем слое 146, 151
плави́льно-валковой 146
пульверизационный 146, 149
раке́льно-валковый 146, 148
раке́льный 147
из расплавов 146, 150
— растворов 146
трансферный 148, 149
фильерный 147
из эмульсий 146

Малениновый ангидрид 15, 19, 36, 37
Меламиновые клеи 203
Металлизация поверхности 168
Метилендиамин 16
Метилмидазол 34
Метилнадиковый ангидрид 36
Метилтетрагидрофтале́вый ангидрид
36
Мешалки 137, 138
Микрокапсулирование отвердителей
38, 139, 140
Модификация поверхности субстрата
162 сл.

Надик-ангидрид 36
Нанесение клеев 175—177
Наполнители 100 сл.
влияние на прочность 102 сл.
— — теплопроводность 114 сл.
— — термостойкость 109
— — электропроводность 110 сл.
Нитрилофенольные клеи 220

Огнестойкие клеи 93, 94
Олигоамиды 79
Олигодиепэпоксиды 24, 27
Олигофениленхиноксалины 85
Органосиликатные клеи 109
Отвердители 11, 12
фенолоформальдегидных клеев
43 сл.
эпоксидных клеев 31 сл.

Отверждение 177 сл.
под действием ультразвука 180
— — ускоренных электронов 180,
181
— — УФ-лучей 180
в магнитном поле 182
— поле токов высокой частоты
179

Пиклинг-процесс 162
Пиромеллитовый ангидрид 32, 36
Пластизольные клеи 92, 93, 194
Пластификаторы 120, 121
Пленочные клеи 23, 144, 145, 185,
186, 192, 197
Поверхностная энергия субстрата
218, 219
Поверхностно-активные вещества
123—125
Поверхностное натяжение 8
Подготовка (обработка) поверхности
152 сл.
абразивная 156, 157
анодное оксидирование 158—160
газопламенная 155, 156
гидропескоструйная 156, 157
дробеструйная 157
ионами аргона 58
керамики 171
композиционных материалов
162 сл.
коронным разрядом 166, 167
металлизация 168
металлов 158 сл.
механическая 156—158
облучение 167, 168
обработка стабильными радикала-
ми 175
очистка и обезжиривание 152—156
пескоструйная 156, 197
пластмасс 162 сл.
пленочных материалов 164 сл.
привитая сополимеризация 168,
169
резин 170, 171
стекла 171
телющим разрядом 167
травление 158 сл., 170, 171
фрезерование 158
химическая 158
шлифовальными шкурками 157
электромагнитными волнами 167
Ползучесть 232, 233
Полиакрилаты 63 сл.
Полиамидные клеи 78—80
Полиамидоэфир 37
Полиамиды 27, 28, 78—80
низкомолекулярные 15
Полиариленины 10
Полибензимидазолы 82—85

- Полибензимидазольные клеи 82—85, 185, 187, 200, 225, 226, 230, 232, 236
- Полибензимидазопиролон 85
- Полибензоксазолы 84, 85
- Полибензтриазолы 82—85
- Поливинилацетаты 28, 76—78
- Поливинилацетат 74, 75
- Поливиниловый спирт 76—78
- Поливинилхлорид 92, 93
- Поливочные машины 145, 147
- Полиизобутилен 92
- Полиизоцианаты 28
- Полиимидные клеи 106, 178, 179, 181, 182, 185, 187, 189, 192—194, 200, 221, 230, 232
- Полиимиды 85
- Полимеросотопласты 184
- Полиоксадиазолы 82—85
- Полиорганосилоксаны 85 сл.
- Полипиролонимиды 85
- Политриазолы 82—85
- Полиуретандиэпоксиды 28
- Полиуретановые клеи 52 сл., 106, 161, 162, 167, 175, 200, 205, 207, 209, 220, 225—228, 231, 233, 236
- Полиуретаны 28, 51 сл.
- Полифенилен 10
- Полихиноксалины 82—85
- Полиэтилен 92
- Полиэтиленполиамин 19, 25, 33, 34
- Полиэфирные клеи 11, 73, 74, 181, 200, 233
- Полиэфиры 9, 10, 73, 74
- Пористые клеи 20
- Праймеры 174
- Пропиточные машины 144
- Прочность
- влияние влажности 220, 221
 - климатических факторов 220 сл.
 - конструкции соединения 209 сл.
 - молекулярной массы 15, 16
 - наполнителей 102 сл.
 - природы склеиваемых поверхностей 217, 218
 - температуры 220
 - технологии склеивания 207—209, 237, 238
 - условий эксплуатации 205—207
 - клеесварных соединений 193
 - соединений внахлестку 209—211
 - сотовых конструкций 186
- Работоспособность**
- влияние конструкции соединений 209 сл.
 - технологии склеивания 237, 238
 - при криогенных температурах 205, 206
- Работоспособность
- прогнозирование 218 сл., 238 сл.
 - в различных климатических условиях 220 сл.
 - сотовых конструкций 185
- Разделительные смазки 163
- Разрушение клеевых соединений 224 сл.
- Растворители 129 сл.
- Резиновые клеи 57 сл.
- Сварка 191 сл.
- Слойные клееные конструкции 190, 191
- Смачивание 8
- Смесительное оборудование 135 сл.
- Сотовые конструкции 183 сл.
- выбор клеев 186, 187
 - заполнители 183
 - конструирование 213, 214
 - нанесение клеев 186
 - прочность 186
 - технология склеивания 187—190
- Стабилизаторы 122, 123
- Стеклотопласты 185
- Стойкость
- к воздействию климатических факторов 220 сл.
 - термическому старению 234 сл.
- Твердые клеи 140 сл., 185
- Температура эксплуатации 205
- Теплопроводность клеев 114 сл.
- Термостойкие клеи 45, 105, 106
- Термическое старение 234 сл.
- Термостойкость 205
- Тетрагидрофталевого ангидрида 36
- Технология
- получения клеев 135 сл.
 - склеивания 151 сл.
- Тиксотропные добавки 119
- Тиоколы 27
- Триглицидилцианурат 17
- Тримеллитовый ангидрид 35
- Триэтанолламин 33
- Триэтанолламинотитанат 15, 20
- Триэтилентетрамин 33
- Усталостная прочность 224 сл.
- Фенилендиамин 37
- Феноксисмолы 23, 29, 180
- Фенолоальдегидные олигомеры 43 сл.
- Фенолокаучуковые клеи 46—48, 160, 176, 185, 186, 191, 200, 201, 220, 225, 226, 228, 230, 235
- Фенолокремниорганические клеи 225, 226, 230, 236
- Фенолополивинилацетальные клеи 48—51, 200

- Фенолоформальдегидные клеи 43 сл., 108, 138, 180, 185, 202, 203, 220, 221, 235
- Фенолоформальдегидные смолы 9, 29, 30
- модифицированные каучуками 46—48
 - кремнийорганическими соединениями 51
 - поливинилацетатами 48—51
- Фосфатные клеи 110
- Фталевый ангидрид 36
- Цианакрилатные клеи 64—67, 105
- Хлорэндиковый ангидрид 36
- Шероховатость 163
- Экстендеры 101
- Экструзия
- клеев-расплавов 142, 143
 - пленочных клеев 145
- Электропроводящие клеи 110 сл.
- Элементорганические соединения 30, 31, 85 сл.
- Эмульсионные клеи 75
- Эндиковый ангидрид 36
- Эпоксидные клеи 102, 104, 135, 137, 140, 153, 159, 161, 163, 173, 174, 177, 178, 184—186, 188, 189, 191, 193, 197, 202, 206, 207, 209, 220, 221, 223, 225, 226, 228, 230—237
- Эпоксидные олигомеры 13 сл.
- азотсодержащие 16, 17
 - алициклические 20
 - диановые 13—15
 - карборансодержащие 23, 24
 - модифицированные ацетатами поливинилового спирта 26
 - каучуками 25—27
 - полиамидами 27, 28
 - термопластичными сополимерами 28, 29
 - фенолоформальдегидными смолами 29, 30
 - элементорганическими соединениями 30, 31
 - непредельные 18, 19
 - на основе глицидиловых эфиров алкилсиланов 23
 - эпоксिनноволачные блок-сополимеры 21, 22
 - эпоксирезорциновые 17, 18
 - фосфазенсодержащие 22
 - циклоалифатические 18, 19, 20
- Эпоксикаучуковые клеи 25—27
- Эпоксикремнийорганические клеи 30, 31
- Эпоксिनноволачные клеи 22, 140, 145, 179
- Эпоксиполиамидные клеи 27, 28, 164, 200, 225, 229
- Эпоксиполисульфидные клеи 225, 226
- Эпоксифенольные клеи 29, 30, 200, 220

ДАВИД АЛЕКСЕЕВИЧ КАРДАШОВ,
АЛЕВТИНА ПЕТРОВНА ПЕТРОВА

ПОЛИМЕРНЫЕ КЛЕИ

Создание и применение

Редактор Г. М. Медникова
Художник В. В. Киреев
Художественный редактор К. К. Федоров
Технические редакторы Л. Н. Богданова, В. М. Скитина
Корректор П. Б. Иваницкая

ИБ № 1305

Сдано в наб. 14.01.83. Подп. в печ. 7.04.83. Т-07138.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 16,0. Усл. кр.-отт. 16,0. Уч.-изд. л. 18,42.
Тираж 19 000 экз. Заказ № 861. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 2203.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.