

КЛЕЕВЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

материалов
и технологий

VI
◆
15

материалов и технологий

Ж.-Ж. ВИЛЬНАВ

Клеевые
соединения



ТЕХНОСФЕРА

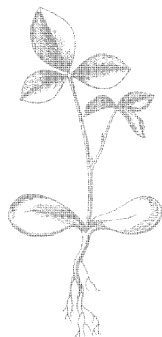


М И Р м а т е р и а л о в и т е х н о л о г и й

Ж.-Ж. ВИЛЬНАВ

Клеевые соединения

Перевод с французского
Л.В. Синегубовой
с предисловием и под редакцией
д.т.н. Г.В. Малышевой



ТЕХНОСФЕРА

Москва

2007

Вильнав Ж.-Ж.

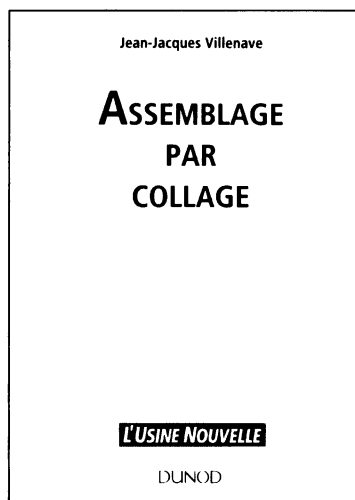
Клеевые соединения

Москва:

Техносфера, 2007. – 384с. ISBN 978-5-94836-127-7

Книга состоит из двух частей: теоретической и практической. В первой рассматриваются теоретические модели адгезии, комплекс проблем, связанных с обеспечением межфазного контакта и влияние структуры полимеров на когезионную прочность. Во второй части приведены практические рекомендации по склеиванию. Подробно рассмотрены методы подготовки поверхностей, изложены общие принципы выбора клеев и приведены характеристики основных видов клеящих материалов. В каждой главе читатель найдет ссылки на web-ресурсы.

Книга предназначена для преподавателей, студентов, конструкторов и технологов промышленных предприятий.



© 2005, Dunod, Paris

© 2007, ЗАО "РИЦ "Техносфера", перевод на русский язык, оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-127-7

ISBN 2-10-006680-3 (франц.)

ООО "Механика А" - разработка клеевых технологий,
поставка адгезивов

EuroLoc
ADHESIVES

Анаэробные адгезивы

Экономичность
Надежность
Качество



Цианоакрилатные клеи -

*лёгкость решения
конструкторских задач*

Высокая скорость отверждения.
Модифицированы каучуком (цвет: чёрный, бесцветный).
Хорошая ударпрочность.
Высокая прочность, вибростойкость.
Термо и влагостойкость.

УФ -отверждаемые клеи-

*неограниченный
срок годности*

Быстрая полимеризация.
Широкий диапазон вязкости.
Высокая прочность.
Универсальность.

ООО "Механика А"

Профессиональные клеи, герметики

Россия, 105318, г. Москва, ул. Ибрагимова, д. 31, корп. 47
тел/факс (495) 797-68-83, 784-76-87
E-mail: Mechanics_A@mtu-net.ru
www.euroloc.ru

Разработка адгезивов по необходимым характеристикам

Содержание

| | |
|--|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА | 11 |
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 15 |
| О книге | 15 |
| Выражаю свою благодарность | 17 |
| ЧАСТЬ А | |
| ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СКЛЕИВАНИЯ | 19 |
| Глава 1. История развития склеивания, основные определения, теории адгезии | 20 |
| 1.1. История развития склеивания | 20 |
| 1.2. Терминология | 23 |
| 1.2.1. Общие вопросы | 23 |
| 1.2.2. Клеи и покрытия | 25 |
| 1.2.3. Адгезия, прилипание, клейкость | 26 |
| 1.3. Теоретические модели адгезии | 27 |
| 1.3.1. Макроскопические модели | 28 |
| 1.3.2. Химическая теория адгезии | 30 |
| 1.3.3. Диссипация | 37 |
| 1.4. Библиография | 39 |
| Глава 2. Межфазный контакт | 40 |
| 2.1. Свободная межфазная энергия | 40 |
| 2.1.1. Свободная энергия и поверхностное натяжение жидкостей | 41 |
| 2.1.2. Свободная поверхностная энергия твердых тел | 44 |
| 2.1.3. Особый случай для линейных полимеров или с разветвленной цепью | 45 |
| 2.2. Работа адгезии и когезии | 46 |
| 2.2.1. Работа когезии жидкостей W_{LL} | 46 |
| 2.2.2. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – твердое тело W_{LS} | 49 |
| 2.2.3. Схема к определению параметров смачивания | 52 |
| 2.3. Краевые углы смачивания | 57 |
| 2.3.1. Эталонная система | 58 |
| 2.3.2. Параметры взаимодействия твердых поверхностей | 61 |



Научно-производственное предприятие

ХИМЭКС Лимитед®

Полиамидные отвердители (ПО-300, Л-19, ХТ-414, ХТ-415)

Клеевые композиции (ХТ-119)

Низкотемпературные составы (К-153+ ХТ-419)

ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА
ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ТОРГОВЛЯ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИЕЙ
И РЕАКТИВАМИ

ЗАО "ХИМЭКС Лимитед"
РОССИЯ, 195030
Санкт-Петербург, ул. Коммуны, 67-Б
Тел: (812) 347-78-47-многоканальный
(812) 527-17-40, (812) 527-17-49
Тел/факс: (812) 325-77-76
Факс: (812) 325-77-75
E-mail: chimex@mail.wplus.net
<http://www.chimexltd.com>

Эпоксидно-диановые смолы
Активные разбавители эпоксидных смол
Эпоксидные смолы специального назначения
Эпоксидные модифицированные смолы
Эпоксидные смолы фирмы Kukdo Chemical Co., Ltd, The DOW Cematic Company.
Отвердители, Ускорители отверждения
Композиционные материалы
с заданными свойствами по техническому заданию заказчика



ФГУП "НИИ полимеров"

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА В. А. КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ"

ФГУП «НИИ полимеров» разрабатывает и производит:

- анаэробные клеи и герметики марок АНАТЕРМ® и УНИГЕРМ® для резьбовых, посадочных и фланцевых соединений
- пропитывающие составы для ликвидации течей в литье, сварных швах
- акриловые и цианакрилатные клеи для прочного и быстрого склеивания
- клеи-компаунды («холодная сварка»)
- заливочные композиции
- акриловые растворные и воднодисперсионные клеи марок ЛАТАКРИЛ® АКРИЛАТ
- клеи-расплавы

РОССИЯ, 606000 г. Дзержинск Нижегородской области

Тел.: (8313) 27-10-52, 27-10-63, факс: (8313) 27-10-81

[http: www.nicp.ru](http://www.nicp.ru), e-mail: niip@kis.ru

| | |
|--|------------|
| 2.3.3. Можно ли в действительности оставить квадратные корни? | 65 |
| 2.4. Библиография | 66 |
| Глава 3. Полимерные тела | 67 |
| 3.1. Структура полимеров | 67 |
| 3.1.1. Строение полимеров | 69 |
| 3.1.2. Сетчатые полимеры | 71 |
| 3.2. Способы регулирования структуры | 72 |
| 3.2.1. Деформационные свойства полимеров | 73 |
| 3.2.2. Высокоэластичность | 80 |
| 3.2.3. Практическое применение результатов исследования высокоэластичности | 84 |
| 3.3. Когезионная прочность | 86 |
| 3.3.1. Основные понятия визкозиметрии. Реология | 88 |
| 3.3.2. Когезионная прочность термопластичных клеевых швов | 88 |
| 3.3.3. Когезионная прочность сетчатых полимеров (клеевых швов) | 92 |
| 3.4. Заключение | 103 |
| 3.5. Библиография | 103 |
| ЧАСТЬ В | |
| ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО СКЛЕИВАНИЮ | 105 |
| Глава 4. Методы подготовки поверхности | 106 |
| 4.1. Свойства поверхностей подложек | 107 |
| 4.1.1. Методы анализа структур твердых тел | 108 |
| 4.1.2. Шероховатость и пористость | 112 |
| 4.1.3. Смачиваемость | 116 |
| 4.2. Общие рекомендации по выбору методов подготовки поверхностей | 122 |
| 4.2.1. Неорганические материалы | 123 |
| 4.2.2. Подготовка поверхности пластмасс | 130 |
| 4.3. Методы подготовки поверхностей | 136 |
| 4.3.1. Общие задачи подготовки поверхностей под склеивание | 137 |
| 4.3.2. Подготовка металлических поверхностей | 152 |
| 4.3.3. Подготовка поверхностей полимеров | 156 |
| 4.4. Заключение | 166 |
| 4.5. Библиография | 167 |

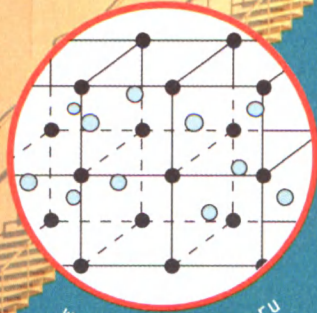
Coating
INDUSTRIAL TECHNOLOGIES
EXHIBITIONS

4-я Международная выставка и конференция

ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

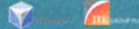
10-12 апреля 2007

Москва, Конгресс-центр ЦМТ



www.expocoating.ru

Организаторы:



Тел.: (812) 380 60 17/00

Факс: (812) 380 60 01

E-mail: coating@primexpo.ru

Web: www.primexpo.ru



| | |
|--|-----|
| Глава 5. Общие принципы выбора клеящих материалов | 168 |
| 5.1. Классификация клеящих материалов | 169 |
| 5.1.1. Определения | 169 |
| 5.1.2. Классификационные таблицы | 171 |
| 5.2. Состав клеев | 172 |
| 5.2.1. Общие правила | 173 |
| 5.2.2. Регуляторы свойств | 173 |
| 5.2.3. Клеящие материалы бытового и промышленного назначения | 177 |
| 5.3. Методики и технические средства контроля клеящих материалов | 193 |
| 5.3.1. Общие подходы | 194 |
| 5.3.2. Состав клеящих материалов | 197 |
| 5.3.3. Реологические свойства клеящих материалов: вискозиметрия | 202 |
| 5.3.4. Термический анализ | 204 |
| 5.4. Заключение | 207 |
| 5.5. Библиография | 208 |
| Глава 6. Характеристика основных типов клеев | 209 |
| 6.1. Клеящие материалы на основе полимеров | 210 |
| 6.1.1. Свойства клеев на основе полимеров | 210 |
| 6.1.2. Клеи на основе эластомеров | 219 |
| 6.2. Клеящие материалы на основе олигомеров | 233 |
| 6.2.1. Клеи на основе олигомеров, отверждаемые по реакции поликонденсации | 235 |
| 6.2.2. Клеи на основе сополимеров, отверждение которых происходит путем полимеризации | 253 |
| 6.3. Сравнительный технико-экономический анализ | 262 |
| 6.3.1. Экономический анализ | 262 |
| 6.3.2. Технический анализ | 263 |
| 6.4. Библиография | 267 |
| Глава 7. Методы испытания клеев и клеевых соединений | 268 |
| 7.1. Механическая прочность клеевых соединений | 270 |
| 7.1.1. Оборудование | 270 |
| 7.1.1. Стандартные механические испытания | 271 |
| 7.2. Длительная прочность клеевых соединений | 289 |
| 7.2.1. Методы оценки свойств термопластичных клеев и липких лент | 291 |
| 7.2.2. Контроль качества испытаний | 294 |



НОВЫЕ КНИГИ

ПО ТЕХНИЧЕСКИМ И ЕСТЕСТВЕННЫМ НАУКАМ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ТЕХНОСФЕРА»

WWW.TECHNOSPHERA.RU

| Авторы | Название | Год издания | Цена |
|----------------|----------------|-------------|----------|
| М. А. Бондарев | Математика | 2007 | 150 руб. |
| М. А. Бондарев | Связь | 2007 | 150 руб. |
| М. А. Бондарев | Фотоника | 2007 | 150 руб. |
| М. А. Бондарев | Нанотехнологии | 2007 | 150 руб. |



ТЕХНОСФЕРА
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

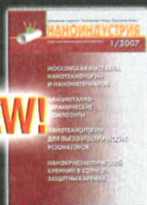
125319, г. Москва, а/я 594

Тел. (495) 234-0110

Факс (495) 956-3346

E-mail: knigi@technosfera.ru

http://www.technosfera.ru



NEW!

НОВЫЕ
ЖУРНАЛЫ
ИЗДАТЕЛЬСТВА
ТЕХНОСФЕРА

| | |
|---|------------|
| 7.3. Контроль качества склеивания | 295 |
| 7.3.1. Проблемы контроля качества склеивания | 296 |
| 7.3.2. Контроль качества клеевых соединений | 297 |
| 7.4. Стойкость клеев к действию эксплуатационных факторов | 303 |
| 7.4.1. Причины старения клеевого материала | 304 |
| 7.4.2. Прогнозирование долговечности | 314 |
| 7.4.3. Управление долговечностью | 323 |
| 7.5. Заключение | 332 |
| 7.6. Библиография | 333 |
| Глава 8. Области применения | 335 |
| 8.1. Общая стратегия | 335 |
| 8.2. Преимущества, недостатки и перспективы применения клеев | 336 |
| 8.2.1. Преимущества и недостатки промышленного склеивания | 337 |
| 8.2.2. Методы обеспечения качества склеивания | 343 |
| 8.3. Подготовка производства | 346 |
| 8.3.1. Составление технического задания | 347 |
| 8.3.2. Учет условий эксплуатации | 349 |
| 8.3.3. Выбор клеящих материалов и способов обработки поверхности | 351 |
| 8.3.4. Методы экспериментальных исследований | 353 |
| 8.4. Методика внедрения склеивания на промышленных предприятиях | 354 |
| 8.4.1. Разработка операций технологического процесса склеивания | 355 |
| 8.4.2. Внедрение | 356 |
| 8.4.3. Разработка технической документации | 363 |
| 8.5. Организационно-технические мероприятия | 367 |
| 8.5.1. Мероприятия, обеспечивающие получение преимуществ от внедрения клеевой технологии | 368 |
| 8.5.2. Обучение технического персонала | 369 |
| 8.5.3. Типовые ошибки, возникающие при внедрении клеевых технологий | 370 |
| 8.5.4. Контроль | 373 |
| 8.6. Научное сопровождение | 375 |
| 8.6.1. Информационная поддержка | 376 |
| 8.6.2. Стандартизация | 377 |
| 8.7. Библиография | 380 |

Предисловие редактора перевода

Полимерные клеи являются всего лишь небольшой частью полимерной индустрии, однако значение клеевой технологии сборки в таких отраслях, как самолетостроение, космическая и военная техника, сегодня трудно переоценить. Уже в 60-е годы прошлого века более чем у 80 типов различных самолетов важные конструкционные силовые элементы были изготовлены из клееных деталей. Число типов таких самолетов в настоящее время превышает не одну сотню. Космическая и военная ракетная техника немыслима без клееных конструкций, причем применение склеивания способствует дальнейшему прогрессу в этих отраслях. Однако перечисленные отрасли не исчерпывают всех возможных областей применения клеевых соединений: транспорт и строительство, машино- и приборостроение, радиотехника и судостроение, мебельная и обувная промышленность — вот далеко не полный перечень областей применения клеев.

Технология склеивания является более надежной и экономичной, чем другие традиционные способы получения неразъемных соединений. При всем многообразии соединений все они подразделяются на несколько групп: в зависимости от целостности соединений на разъемные и неразъемные и в зависимости от подвижности составных частей на подвижные и неподвижные. По характеру сопряжения поверхностей все соединения также подразделяют на соединения с зазором и с натягом. Клеевые соединения относятся к неразъемным и неподвижным соединениям, которые, как правило, собирают с зазором (натяг используется только при сборке цилиндрических соединений с термовоздействием).

Расширение областей применения клеев приводит к возрастанию потребности в научно-технической литературе, знакомящей читателей с теми или иными аспектами данной проблемы.

Большая часть литературы по клеям называется «Клеи и технология склеивания». Союз «и» на протяжении многих десятилетий разделял клеевые материалы и технологии склеивания. В результате химиками разрабатывались хорошие клеи, которые не находили широкого применения в промышленности. При таком подходе конструкция клеевого соединения вообще выпадала из поля внимания ученых. Также не рассматривались проблемы, связанные с внедре-

нием клеевых материалов на промышленных предприятиях. Исключение составляли лишь заводы авиационной промышленности, где все работы по внедрению новых клеевых материалов осуществлялись под контролем специалистов из Всесоюзного института авиационных материалов.

Во многих монографиях и справочниках по клеям связь между конструкцией, клеем и технологией склеивания лишь декларировалась, тогда как на практике по-прежнему эти вопросы рассматривались отдельно и решались различными специалистами. Клеи разрабатывались химиками, конструкции проектировали механики, а технологии разрабатывали технологи. Грамотное применение клеевых материалов в конструкциях силовых агрегатов требует знания основ технологии машиностроения, физико-механических и технологических свойств клеев, средств механизации и автоматизации процессов их нанесения и отверждения, и поэтому для разработки клеевых технологий должны привлекаться специалисты разного профиля, но только в составе единой группы, работающей над общей проблемой – обеспечением качества клеесборных конструкций.

Особой проблемой является кадровое сопровождение производимых на производстве клеесборных конструкций. Удивительно, но несмотря на огромную практическую значимость клеевой тематики, специалистов, имеющих базовое конструкторско-технологическое образование в области склеивания, выпускает лишь один университет в России. Именно поэтому на предприятиях проблемами внедрения клеевых технологий занимаются или химики, не имеющие базовых знаний в области технологии сборки, или инженеры-технологи, не имеющие специальных знаний в области химии полимеров. Все это приводит к появлению ошибочных и нерациональных решений, которые еще больше затрудняют внедрение новых клеевых материалов в машиностроительное (а также и многое другое) производство.

Справедливости ради следует отметить, что существует достаточно большое количество различных курсов повышения квалификации по тематике «Применение клеевых и герметизирующих материалов» в различных отраслях промышленности и в первую очередь в машино- и приборостроении и в строительстве, в том числе такие курсы есть при ведущих химических университетах России.

Любому потребителю (независимо от того, является ли этот потребитель крупным промышленным предприятием или частным ли-

цом) предпочтительно иметь один или несколько универсальных типов клеев. Это учитывают недобросовестные производители клеевых материалов и когда читаешь рекламные проспекты, глаза разбегаются: практически любой клей клеит все подряд и то же самое относится и к герметикам. Широкое рекламирование клеевых материалов зачастую приносит не пользу, а, наоборот, вред, что связано с тем, что выделяется какое-либо одно свойство клея, например, высокая адгезионная прочность, и не предупреждают об особенностях, которые должны быть учтены при проектировании, например, о том, что данная прочность может быть получена только при небольшой площади клеевого шва при толщине клеевого слоя не более 0,01 мм.

Достаточно часто на тюбике с клеем можно прочесть надписи типа «Суперклей для склеивания любых материалов». В этом случае стоит вспомнить Козьму Пруткову и «не верить глазам своим». Универсального клеевого материала нет и создано быть не может, хотя были времена, когда ученые ставили перед собой задачу создания «идеального» клея. Однако эта затея оказалась утопичной, поскольку выбор клея определяется очень многими условиями.

Животный и растительный мир на протяжении многих тысячелетий использует склеивание, однако вопросы адгезионного взаимодействия в «живой природе» в серьезной научно-технической литературе по теории склеивания не рассматриваются.

Предлагаемая читателю книга не только заполняет пробел в области адгезионного взаимодействия в природе, но и расширяет список изданий, отражающих лучший зарубежный опыт. Эта книга не является учебником в общепринятом смысле, а скорее напоминает конспект лекций для слушателей курсов повышения квалификации, которые уже имеют некоторый опыт работы с клеями. В книге последовательно, на очень высоком уровне, рассмотрены теоретические и практические вопросы склеивания. Именно поэтому она будет полезна и студентам, и инженерам, и научным работникам.

Благодаря этой книге отечественные специалисты впервые смогут ознакомиться с последовательным изложением основ физики и химии полимеров и механики деформируемых сред. Однако несмотря на хорошую теоретическую базу, книга отличается большой практической направленностью, и впервые в технической литературе рассмотрены вопросы стратегии внедрения клеевых технологий, что поможет конструкторам и технологам промышленных предприятий

грамотно создавать надежные и экономичные клеесборные конструкции.

При подготовке перевода к изданию было решено не перерабатывать терминологию автора, в частности, название групп клеев АМОР (полимерные) и АМОС (олигомерные), поскольку такая классификация является очень полезной, особенно при описании механизмов отверждения и позволяет использовать системный подход при рассмотрении многих аспектов склеивания. Мы также не исправляли некоторые неточности терминологии, поскольку эти ошибки являются достаточно распространенными и не являются принципиальными с точки зрения их влияния на качество склеивания. Это касается вопросов надежности. Автор достаточно часто говорит о «надежности и долговечности», тогда как в соответствии с принятыми в России ГОСТами понятие «надежность» является комплексным свойством, в которое уже входят безотказность, ремонтпригодность, сохраняемость и долговечность. Автор при описании теорий адгезий не использует результаты современных исследований в этой области и ограничивается лишь классическими примерами. Однако мы не относим это к недостаткам данной книги, поскольку такой подход оправдан при получении базового образования в области склеивания.

Я благодарна сотрудникам издательства «Техносфера», которые сделали возможным ознакомить отечественных специалистов по склеиванию с последними достижениями зарубежных ученых.

Г.В. Малышева

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Хвала безумству»

Университет Бордо, 1984 год. Несколько преподавателей, объединившись вокруг профессора Р. Лаланда, заключили пари, что смогут организовать работу по подготовке специалистов для промышленных предприятий в области склеивания. Это пари можно было бы считать бессмысленным, поскольку разработчики проекта не имели никакого опыта и достаточных научных познаний. Это пари также можно было бы считать продуманным, потому что они имели поддержку широкого круга ученых и согласие руководителей промышленных предприятий использовать таких специалистов на практике. В то же время «добрые прорицатели» предсказывали отсутствие перспектив их трудоустройства в слишком узкую, как они считали, нишу рынка труда. Я вспомнил об этом просто так и, пользуясь случаем, хочу передать дружеский привет всем дипломированным специалистам DEUST «Клеящие материалы и сборка».

Национальная высшая школа химии и физики Бордо, 2004 год. Автор этих строк счастлив представлять большую команду ученых в области «Химии адгезии», признанную Национальным научно-исследовательским центром (CNRS), которые осуществляют разработку, внедрение и научно-техническое сопровождение клеевых технологий на промышленных предприятиях. Все они входят в состав «Центра технологических ресурсов», который также выполняет работу по организации курсов повышения квалификации (система непрерывного образования) в Инженерной школе и на промышленных предприятиях разного профиля. Я счастлив, что нашел время на новое безрассудство и написал книгу, посвященную клеям и технологии склеивания.

О книге

Эта книга написана химиком, который хочет внести свой вклад в некоторые разделы механики, реологии, физики, физической химии в рамках общих подходов к проблеме адгезионного взаимодействия. Эта

книга предназначена для преподавательской деятельности и практического использования. Она показывает, что нельзя *учить клеить*, а нужно объяснять, *как следует склеивать*, т.е. требуется понять и освоить технологию склеивания, которая построена на целом комплексе правил. В то же время нельзя точно следовать многочисленным и зачастую противоречивым рекомендациям, если ты не понимаешь их назначение. Именно поэтому данная книга состоит из двух частей: теоретической и практической. Ученые простят меня за то, что в некоторых случаях я использую самые простейшие объяснения, показывая какие-то вещи «на пальцах», вместо того, чтобы использовать математический аппарат. Это мой осознанный выбор, поскольку основная задача данной книги — оказать практическую помощь при склеивании.

Главы 1–3 книги посвящены вопросам терминологии, теоретическим моделям адгезии, вопросам смачиваемости и особенностям межфазного взаимодействия. Во второй главе рассмотрен механизм адгезионного взаимодействия. Я сделал попытку ответить на некоторые спорные вопросы, которые возникают при рассмотрении механизма кислотно-основного взаимодействия. Отдельный раздел посвящен изучению физических свойств полимеров. Это позволяет направленно регулировать величину когезионной прочности клеевых соединений. Рассмотрено взаимное влияние адгезионной и когезионной прочности.

В главах 4–7 речь идет о технологии склеивания и методах контроля ее качества. Основным принцип, который должен использоваться при выборе метода подготовки поверхности, является принцип *необходимой достаточности*, цель которого обеспечить хорошую воспроизводимость результатов, а не осуществлять «погоню за наилучшим результатом». При выборе технологии подготовки поверхности под склеивание показано, как требуется учитывать качество подложек и какие типы клеев необходимо использовать в каждом конкретном случае.

Характеристики клеевых материалов подробно рассмотрены в 5 и 6 главах. В основе классификации клеев лежит принцип их деления на полимерные АМОР и олигомерные АМОС материалы. В 6 главе, кроме традиционных материалов, также приведены данные по клеям-расплавам, липким лентам и др. Я последовательно пытался довести до своего читателя мысль о том, что не следует заниматься

поисками «универсального» клея и также не стоит преувеличивать возможности механических способов крепления (клепки, болты и пр.). Для любой пары склеиваемых деталей всегда можно подобрать клей, который обеспечит длительную и надежную прочность склеенному соединению.

В главе 7, посвященной методам испытаний клеев и клеевых соединений, рассмотрены общие вопросы обеспечения качества склеивания. В главе подробно описаны методы определения механических свойств клеевых соединений, в том числе и при воздействии температур, статических и динамических нагрузок. Рассмотрены методы контроля технологических свойств клеев, в частности его жизнеспособности, и указаны пути ее повышения. Рассмотрены проблемы утилизации.

Комплекс организационно-технических мероприятий, позволяющий успешно внедрить клеевую технологию, рассмотрен в 8 главе. Мы не приводим конкретных «рецептов», поскольку их просто не существует. *Борьба за качество* заключается не в поисках иллюзорных методов контроля, а в том, чтобы заставить уважать и строго исполнять все предусмотренные технологическим процессом операции.

В каждой главе книги читатель найдет ссылки на труды и «web»-страницы, ссылок на научные и технические статьи нет. Мы не приводим данные ссылки не из-за небрежности и не из-за отсутствия скромности. Мы делаем это из уважения к огромному количеству ученых, которые внесли свой вклад в развитие и становление науки о склеивании. Именно по этой причине они все имеют равную ценность.

Вы не найдете также главы, посвященной биологическому склеиванию. Ее напишут другие авторы, и случится это позднее, когда ученые смогут разгадать тайны живой природы.

Выражаю свою благодарность

- Научному обществу по проблемам склеивания в рамках Французского общества по адгезии.
- Промышленным партнерам, в частности CREACOL.
- Руководителям институтов и университетов, расположенных в Аквитании, поверившим в склеивание, в лице профессора Б. Клина, DRRT и директора ENSCPB.

- Ж. Алкортму, ответственному директору RESCOLL, Д. Леклерку, гаранту профессионализма в университетском образовании и Е. Папону, профессору, руководителю группы «Химия и Адгезия», которые любезно сопровождали меня по научным и техническим коллизиям в области склеивания, хотя первоначальные перспективы не были такими радужными.
- Всем тем, кто дал мне и продолжает давать намного больше, чем я им, т.е. инженерам и специалистам RSCOLL, К. Бодье, И. Коко, П. Далеру, В. Фору, Б. Лансону, К. Сипосу, В. Сурбэ, аспирантам и стажерам группы «Химия и Адгезия», в том числе и моим учителям – профессорам Б. Бердэ и Кр. Дарьетору.
- Моим детям и внукам, которые меня вдохновляли, поддерживали и помогали.
- Моей супруге, которая согласилась на такое длительное время делить со мной мою занятость, что ей не очень нравилось, и которая была первой внимательной читательницей данной книги.

A

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СКЛЕИВАНИЯ**

ГЛАВА 1

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ СКЛЕИВАНИЯ, ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ТЕОРИИ АДГЕЗИИ

1.1. История развития склеивания

Склеиванием называют технологический процесс получения неразъемного соединения путем адгезионного взаимодействия клея (адгезива) и подложек (склеиваемых поверхностей). Такая технология используется для всех материалов подложек, независимо от их физической природы. Клеевые материалы, в зависимости от происхождения основного компонента, подразделяют на клеи на основе натуральных и синтетических веществ. Необходимо отметить, что хорошими адгезионными свойствами обладают многие вещества, имеющие растительное (смола, сок растений) или животное (кровь, слюна птиц) происхождение. Наряду с бактериями и другими микроорганизмами, которые существуют во многом благодаря присутствию им адгезионным свойствам, многие виды животных также используют различные типы клеев в качестве строительных материалов: птицы – для строительства своих гнезд, моллюски – для крепления к различным поверхностям, в том числе и под водой. Технология склеивания была известна нашим далеким предкам задолго до того, как человек смог записывать свою историю.

Со временем человек изобрел другие способы получения неразъемных и разъемных соединений (механические крепление, сварку, пайку и пр.), однако потребность в дальнейшем развитии технологии склеивания осталась, поскольку необходимо было соединять такие материалы, как камень, стекло, дерево и др., которые нельзя соединять путем сварки или пайки. Уже в первобытном обществе люди пользовались клеями, применяя их в гончарном деле, при изготовле-

нии украшений, оружия, мебели, музыкальных инструментов и др., передавая по наследству секреты составов клеевых материалов.

Таким образом, склеивание также «старо, как мир», однако только в начале XX века для склеивания начали применяться материалы на основе синтетических веществ. Теоретические основы склеивания также были разработаны только в XX веке. Первыми синтетическими связующими были фенолоформальдегидные смолы. В начале 30-х годов получены полиэфирные и немного позднее — эпоксидные смолы. Применение в качестве основы клеев эпоксидных смол позволило создать клеевые материалы с высокой адгезионной прочностью, что существенно расширило области их применения. В течение последних 50 лет были разработаны клеевые материалы с очень высокими значениями прочности и теплостойкости. Именно такие клеи получили название конструкционных.

Клеевые материалы широко применяются в:

- строительстве;
- деревообработке, в том числе при производстве мебели;
- машино- и приборостроении;
- текстильной промышленности;
- медицине;
- для производства упаковочных материалов, в том числе липких лент, этикеток и пр.

Клеевой материал является сложной многокомпонентной системой, основой которой является олигомер (мономер или даже полимер), и состоит из макромолекул, основные характеристики которых приведены ниже на рис. 1.1.

Области применения клеев очень разнообразны и также многообразны теоретические подходы к определению критериев, определяющих целесообразность склеивания, и к обоснованию механизмов адгезионного взаимодействия. Этими проблемами занимаются не только клеевики, но и специалисты, разрабатывающие полимерные композиционные материалы, лакокрасочные материалы, резинокордные изделия и др.

Каждый подходит к проблемам обеспечения адгезионного взаимодействия на основании собственного опыта. Автор данной книги попытался рассмотреть все многообразие явлений, объединенных общим понятием «склеивание», с единых позиций и полагает, что это будет полезно всем специалистам, использующим в своей практической работе клеевые материалы.

Макромолекула

Характеристика

| | | |
|--|---------------|---|
| | линейная | { Длина макромолекул в 10^3 – 10^6 раз больше их толщины Масса одной макромолекулы составляет $\sim 10^{-18}$ г В развернутом состоянии длина макромолекулы составляет 10^{-10} м |
| | разветвленная | |
| | сетчатая | Теоретически можно полагать, что масса такой макромолекулы бесконечна, и в этом случае само понятие «молекулы» теряет физический смысл. |

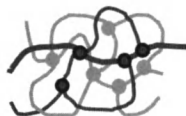
Надмолекулярные структуры



Сетчатые полимеры с редко расположенными узлами сетки



Аморфно-кристаллические полимеры (структура макромолекулы неоднородна и содержит кристаллические и аморфные зоны)



Густосетчатые полимеры имеют размер глобул ~ 10 нм

Рис. 1.1. Надмолекулярные структуры полимеров

1.2. Терминология

1.2.1. Общие вопросы

Процесс склеивания заключается в том, чтобы создать между двумя склеиваемыми поверхностями промежуточный слой, который бы позволил удерживать между собой склеиваемые элементы. Свойства клеевого шва различаются по толщине. Слои, непосредственно прилегающие к субстрату, называют пограничными (они определяются значением адгезионной прочности). Таким образом, клеевой шов состоит из трех зон: двух пограничных слоев (на границах раздела клей-субстрат) и непосредственно самого клея. Адгезией называют прочность на границе раздела субстрат–клей, тогда как когезия – это прочность самого клеевого материала.

Шов покрытия: полимерный материал (рис.1.1), с поперечными связями или без, небольшой толщины (0,01–0,5 мм), за исключением мастик и других материалов, применяемых для герметизации, толщина которых может достигать нескольких миллиметров.

Клей или клеящий (клеевой) материал представляет собой чаще всего жидкую композицию, как правило, состоящую из нескольких компонентов различной вязкости. Процесс ее отверждения, т.е. переход из жидкого состояния в твердое, может осуществляться физическими (испарение растворителя, диффузия растворителя и др.) или химическими (полимеризация или поликонденсация) способами.

В данной книге оба термина *клей* и *клеящий материал* равнозначны и употребляются в одном смысле. В отдельную группу традиционно выделяют липкие ленты и препреги.

Пограничный слой – это часть клеевого материала, которая непосредственно примыкает к субстрату, и именно этот слой определяет адгезионную прочность клеевого соединения.

Материал, который подлежит склеиванию, называют субстрат или **подложка** (именно последний термин используется автором). Если же склеивание применяется для соединения конкретных деталей, то в этом случае вместо общего понятия подложка указывается наименование конкретной детали: стена, панель, полотно ткани, витражи, образец кожи, бинт, сосудистый протез, микроразъемный «чип», крыло самолета и т. д.

Зона (или поверхность) раздела – это зона контакта клеящего материала и (или) подложки с каждым пограничным слоем.

Эта поверхность чаще всего не является плоскостью и может иметь переменную толщину, которая обычно равна 0,1–1 % толщины клевого шва, что составляет 1–14 нм. По своей природе и химическому составу поверхность раздела может отличаться от свойств клевого материала в блоке.

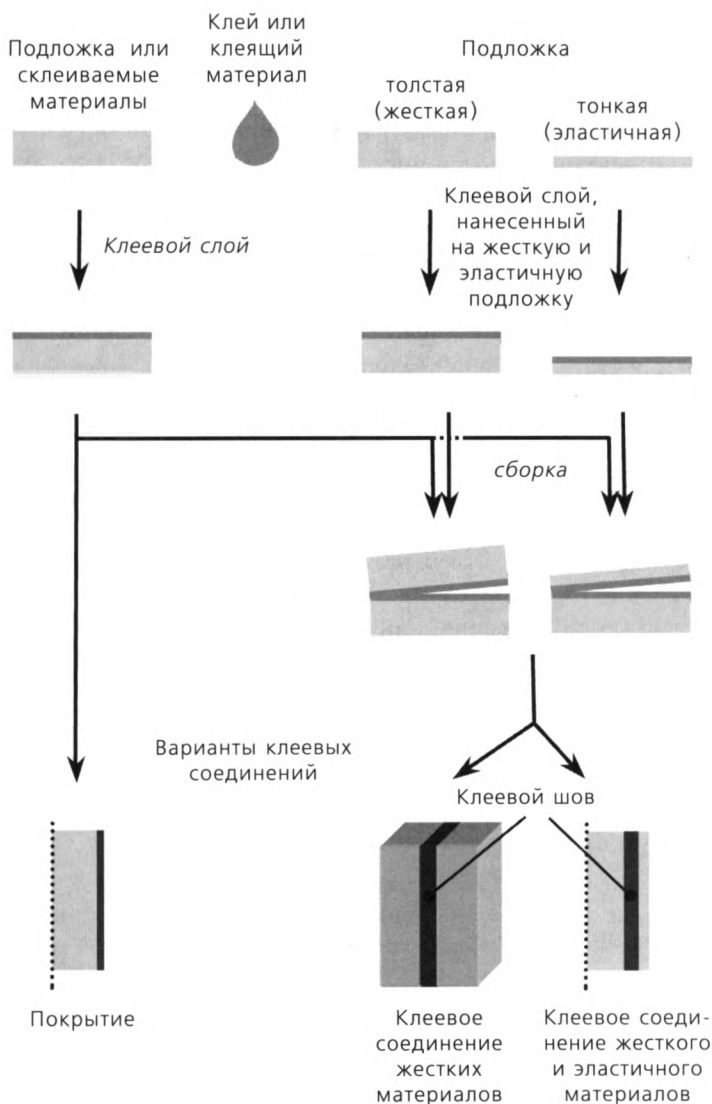


Рис.1.2. Общая схема склеивания деталей

В заключение (рис. 1.2) хотелось бы отметить, что при склеивании подложек различной химической природы возникают два различных пограничных слоя и, соответственно, различные поверхности раздела, свойства которых различаются между собой. В этом случае прочность склеивания зависит не только от прочности самого клея (когезионная прочность), но и от прочности пограничных слоев (адгезионная прочность).

1.2.2. Клеи и покрытия

На рис. 1.2 приведено различие между *покрытием* (говоря о покрытии, обычно употребляют термин «лакокрасочное покрытие»), соответствующим нанесенному слою клея только на одну подложку, *склеиванием* и *сборкой*. Термин «склеивание» используется, когда необходимо скрепить между собой две подложки. Если же требуется соединить между собой несколько подложек, из которых одна является жесткой, а вторая эластичной, то в этом случае употребляют термин «сборка».

Для того, чтобы уточнить различия между склеиванием и сборкой, используют такое понятие, как *толщина клея относительно шва и пограничных слоев*.

Если в **процессе склеивания** один из пограничных слоев имеет такую же толщину, как и клеевой шов, это означает, что *масса клея на единицу поверхности подложки очень незначительна*. В этом случае обеспечивается хорошее значение адгезионной прочности для деталей самых различных габаритов, от микрочипов (в электронике) до крупногабаритных панелей, используемых в строительстве.

Следует заметить, что проблемы обеспечения наивысших значений адгезионной прочности одинаково актуальны при склеивании самых различных деталей, будь то декоративное или конструкционное склеивание.

В процессе сборки оба пограничных слоя могут иметь толщину намного (в десятки или даже тысячи раз) больше, чем толщина самого клеевого шва, т.е. *приклеиваемая масса на единицу площади значительно больше*. В этом случае клеевой шов находится под большим напряжением и должен эти напряжения перераспределить, что во многом зависит от релаксационных свойств и самого клеевого материала и от деформационных свойств подложек. Только в этом случае будет обеспечена прочность клеевого соединения.

Таким образом, при сборке, т.е. при одновременном склеивании трех и более деталей, клеевой материал находится в более сложном (по сравнению со склеиванием двух подложек) напряженно-деформированном состоянии, и именно поэтому и к клею, и к технологии склеивания предъявляются дополнительные технические требования.

Термин «структурная сборка» употребляется именно для того, чтобы эти отличия подчеркнуть. При структурной сборке необходимо стремиться к обеспечению равных значений прочности и самого клеевого материала и всех пограничных слоев.

Часто понятие *структурный* используется для обозначения сложного напряженно-деформированного состояния клеевого шва, особенно часто это использовалось по отношению к клеевому соединению, к подложкам которого приложены различные нагрузки. В этом случае говорят о минимальных значениях напряжений, при которых происходит разрушение клеевого шва. Однако в реальных конструкциях всегда имеет место сложное напряженно-деформированное состояние клеевого материала. Эксплуатационные нагрузки также существенно могут отличаться даже для двух одинаковых изделий.

Стандартное определение гласит, что если на клеевой шов в течение некоторого времени действуют нагрузки, то в нем развиваются определенные напряжения, уровень которых и определяет долговременную прочность клеевого соединения.

Это в полной мере также относится и к *структурному склеиванию*, когда неспособность клеевого шва сопротивляться этим напряжениям приводит к образованию дефектов типа «гофрированного картона» и др.

1.2.3. Адгезия, прилипание, клейкость

Адгезия — это сложный комплекс физико-химических явлений, которые различные ученые объясняют по-разному. Одни это делают лучше, другие хуже, но все эти объяснения касаются поверхностей раздела.

Термин адгезия используется для определения процесса взаимодействия между клеящим материалом и пограничным слоем. На этапе первого контакта клея и подложки целесообразнее говорить о *смачивании* поверхности пограничного слоя клеящим материалом.

Прилипание является итогом адгезии. Оно может оцениваться путем измерения усилий, требующих для обеспечения *отслаивания клея от подложки*. Во многом эта величина зависит от напряженно-дефор-

мированного состояния клеевого материала. И, конечно же, определяется значениями и адгезионной, и когезионной прочности.

Термин *клейкость* используют химики и иногда оспаривают физики, поскольку первые его употребляют применительно к клею, тогда как во многом это свойство зависит от природы подложки, на который нанесен клеевой материал.

Существуют синонимы:

- *Смачиваемость* (очень распространен): применяется по отношению к поверхности подложки, независимо от ее химической природы.
- *Смачивающая способность* (также очень широко используется): относится к свойствам самого клея, а также любого жидкого материала, нанесенного на твердую подложку.
- *Сцепление* (используется редко): обозначает способность жидкостей приклеиваться к поверхности твердых тел. Этим термином также обозначают наличие у клея липкости, которая и обеспечивает его сцепление в подложкой. Условно полагают, что при таком склеивании адгезионная прочность выше, чем когезионная.
- *Скрепление* (употребляется достаточно часто, но не всегда точно): применяется по отношению к «мягким» подложкам. Условно полагают, что при таком склеивании когезионная прочность выше, чем адгезионная.

Последние два термина не обозначают одно и то же. Франкоговорящие страны используют термин скрепление, от которого существует множество производных.

1.3. Теоретические модели адгезии

Для описания процессов адгезионного взаимодействия использовались различные научные подходы, однако ни один из них не позволил в полной мере объяснить причины данного явления. Существует несколько классических теорий адгезии, однако все они признаны несовершенными. Причинами этого являются в первую очередь:

- Структура самого клеевого шва и пограничных слоев началась изучаться только в течение последних 50 лет и любое, более раннее объяснение, таким образом, является неполным.
- Результаты экспериментальных исследований прочности клеевых соединений позволяют лишь фиксировать достигнутый уровень

прочности, но не объясняют его причину;

- В моделях описывается результат адгезионного взаимодействия, и не рассматриваются способы, с помощью которых этот результат достигнут.

Различают *макроскопические теории* и теории, учитывающие *элементарные взаимодействия* между клеем и склеиваемыми поверхностями. Наибольшее внимание исследователи уделяют изучению непосредственного механизма взаимодействия на границе раздела фаз, однако это совсем не значит, что макроскопические теории имеют меньшее значение. Рассмотрим подробнее некоторые из теорий.

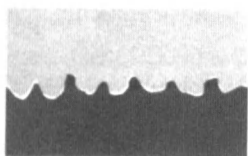
1.3.1. Макроскопические модели

Механическая теория адгезии (рис. 1.3 а)

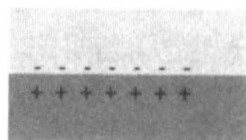
Адгезия – результат механического сцепления клея с шероховатой поверхностью детали, подлежащей склеиванию.

Механическая модель подчеркивает важность шероховатости поверхности подложки. Она хорошо объясняет отдельные случаи адгезии, в частности, хорошее сцепление клея с пористыми подложками, однако, как и у всех других моделей, у нее есть свои ограничения. В процессе отверждения, т.е. перехода клея из жидкого состояния в твердое (физическим или химическим способом) имеет место потеря энтропии, что выражается в уменьшении занимаемого объема. Это явление известно под названием *усадка* и является следствием отсутствия полного контакта между клеем и подложкой, что приводит к снижению адгезии, если она связана только с механическим зацеплением.

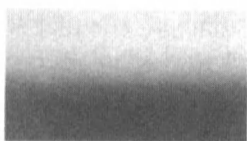
Однако в целом ряде случаев, независимо от усадки, имеют место высокие значения адгезионной прочности, например, это в полной мере относится к воде, которая при замерзании увеличивается в объеме. Можно только пожалеть, что лед имеет такую низкую температуру плавления и по этой причине не может быть использован в качестве клея.



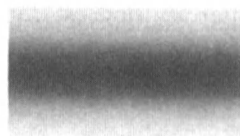
а – Механическая



б – Электронная



в – Диффузионная



г – Адсорбционная

Рис. 1.3 . Теоретические модели адгезии***Электронная теория (рис. 1.3 б)***

Так как клей и подложка обладают различной структурой электронных зон, то при их контакте происходит перенос заряда, что приводит к образованию двойного электрического слоя, величина которого и определяет величину адгезионного взаимодействия

Действительно, с помощью электронной теории можно объяснить причины адгезионного взаимодействия некоторых материалов, однако области применения этой теории очень ограничены, что связано с тем, что жидкий клей не обладает зарядами, и влияние двойного электрического слоя наблюдается только в процессе его разрушения.

Адсорбционная теория (рис. 1.3 г)

В соответствии с этой теорией адгезионное взаимодействие происходит в результате действия межатомных и межмолекулярных сил, на поверхности раздела фаз, в первую очередь межмолекулярных сил Ван-дер Вальса.

Примером такого взаимодействия является высокая прочность сцепления между собой двух идеально гладких деталей, например полированных стекол. При близком контакте двух твердых тел начинает проявляться действие водородных связей. В зависимости от свойств

склеиваемых деталей и клея возможно образование молекулярных межфазных комплексов.

Диффузионная модель (рис. 1.3 в)

В соответствии с этой теорией причиной адгезионного взаимодействия является взаимная диффузия макромолекул через межфазную границу.

Эта теория подтверждается хорошо известным явлением аутогезии (взаимной диффузии материалов одинаковой природы). Для того, чтобы такое взаимодействие имело место, макромолекулы должны иметь участки с подвижными структурами. Увеличение температуры приводит к увеличению процессов взаимной диффузии.

1.3.2. Химическая теория адгезии

Причина адгезионного взаимодействия объясняется *устойчивостью когезионных* (химические и физические связи) и *адгезионных* связей (атомами и/или группами атомов). При таком взаимодействии происходит хемосорбция (генерируются ионные или ковалентные или металлические связи). Результатом такого взаимодействия и является адгезия. Общая схема такого взаимодействия показана на рис. 1.4

Металлическая связь

Металлическая связь возникает, когда валентные электроны покидают свои атомы и образуют внутри твердого тела электронный газ. Такой тип связей, конечно, не характерен при взаимодействии макромолекул полимера друг с другом. Однако если для склеивания используют металлические клеевые материалы, то может возникнуть и такой тип связей.

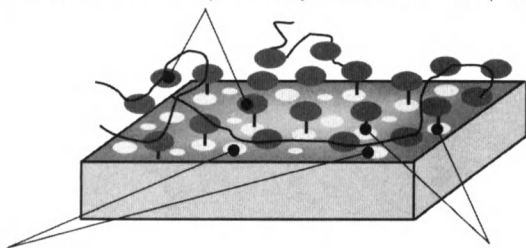
Химические связи

К химическим связям относятся ионные и ковалентные связи. Именно они являются основными при создании молекул. Такой тип связей возникает в результате обмена или распределения электронов между двумя соседними атомами.

Ионная связь

Ионная связь возникает, когда электрон переходит с орбиты одного атома на орбиту другого. Если атом теряет электрон, то он становится

Взаимодействия макромолекул клеящего материала между собой



Молекулы (атомы) подложки, которые могут образовывать связи с макромолекулами клея

Межатомные и межмолекулярные связи между клеем и подложкой

Рис. 1.4. Модель возникновения межатомных и межмолекулярных связей

ся положительно заряженным (*катионом*), если, наоборот, приобретает электрон, то становится отрицательно заряженным (*анионом*). *Электростатическое притяжение между катионами и анионами* создает очень сильную связь. Определить величину адгезионного взаимодействия только за счет ионных связей трудно, хотя теоретически такое взаимодействие представить легко, например, при введении в клей в качестве наполнителей дисперсного металлического порошка, может иметь место образование ионных связей.

Ковалентная связь

При ковалентной связи некоторые электроны равномерно распределяются между соседними атомами, т.е. являются обобществленными. Для простоты полагают, что обобществленными являются только валентные электроны. При ковалентной связи валентные электроны обобществлены определенными атомами так, что каждый из партнеров приобретает устойчивую электронную конфигурацию. Ковалентная связь редко является симметричной и обычно поляризована, т.е. является ассиметричной. Ковалентные связи являются достаточно прочными (более 400 кДж/моль), что связано с очень небольшим расстоянием между соседними атомами, которое обычно составляет 0,15 нм. Ковалентные связи характерны для элементов, занимающих промежуточное положение между металлами и неметаллами (бор, углерод, кремний, мышьяк и др.). *Ковалентная связь является общей чертой всех полимеров* (рис.1.5).

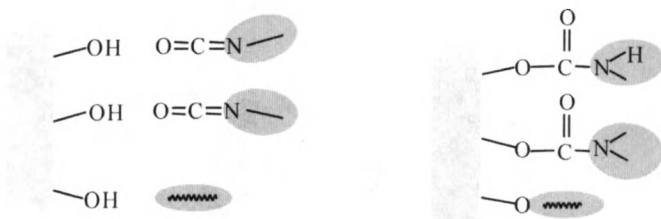


Рис. 1.5. Пример возникновения ковалентных связей между металлической подложкой и клеем на основе изоцианата

Возникновение ковалентной связи происходит только в результате химической реакции, однако не всегда они оказывают вклад в процесс адгезии.

В органической химии *элементарные реакции* (замещения, отщепления или добавления) сводятся к обмену атомами или группами атомов. Они являются следствием разрыва и установления связей и ведут к образованию новых молекул. Любая асимметрия молекулярной орбитали открывает возможности при проведении химических реакций. Функциональные группы также являются асимметричными:

- простые асимметричные связи (σ -орбитали): O-H, C-O, C-N;
- множественные связи (π -орбитали): C=C, C=O, C=N;
- свободные электронные (p -орбитали): O, N.

На первом этапе химической реакции между молекулами происходят *взаимные нарушения молекулярных орбиталей* путем перекрывания:

- полная орбиталь (*два электрона*) и пустая орбиталь (*электрический уровень доступен, но не занят*); стабилизирует взаимодействие;
- при взаимодействии двух полных орбиталей, наоборот, происходит их дестабилизация.

Для упрощенного изображения соответствующих взаимодействий (рис. 1.6) каждая функциональная группа характеризуется двумя *граничными орбиталями*:

- молекулярная орбиталь с высоким энергетическим барьером, занятая электронами: НОМО (*Highest Occupied Molecular Orbital*);
- незанятая молекулярная орбиталь с низким энергетическим барьером занята электронами: ЛУМО (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Величина перекрытия орбиталей, определяющая силу взаимодействия, прямо пропорциональна средней величине энергетического уровня НОМО. Сила стабилизирующих взаимодействий обратно пропорциональна отклонениям между энергетическими уровнями НОМО и LUMO (ΔE_{12} и ΔE_{21}). Если энергетический баланс (т.е. алгебраическая сумма всех взаимодействий) совпадает с соответствующей геометрией перекрытия орбиталей, то имеет место возникновение нового *переходного состояния*, результатом которого является установление новых связей.

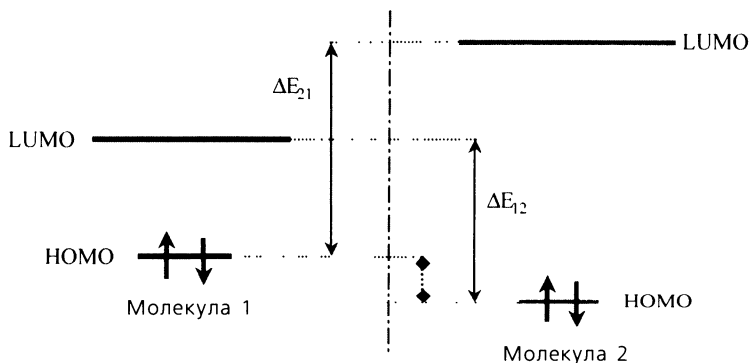


Рис. 1.6. Механизм взаимодействия молекулярных орбиталей

Если подложка и клеевой материал обладают реактивными химическими связями и необходимыми релаксационными свойствами, которые бы позволяли уменьшать величину механических напряжений на границе раздела фаз, то между ними может произойти взаимодействие вплоть до образования ковалентных связей. *Устойчивость этих связей обеспечит в дальнейшем высокие значения адгезионной прочности.*

Межмолекулярные связи

Это связи, установленные между макромолекулами клеевого материала и активными центрами поверхностного слоя подложки. Данный тип связей является обратимым, однако, по мнению многих исследователей, именно они определяют процессы смачивания и растекания клея по подложке.

Донорно-акцепторное (кислотно-основное) взаимодействие

Данный тип взаимодействия между клеем и подложкой является основным, что связано с тем, что для образования ковалентных связей

требуется полное перекрытие орбиталей, тогда как в действительности эти процессы происходят лишь частично. Кислота рассматривается как акцептор электронов, основание – как донор. Водородные связи являются частным случаем донорно-акцепторных. Их величина обычно составляет 40 кДж/моль. Пример образования *водородной связи* (рис. 1.7): взаимодействие между орбиталью у асимметричной связи типа *O-N* или *N-H* и орбитали р атома, например, *O*, *N*, *F* или *Cl* характерно для межмолекулярных физико-химических связей.

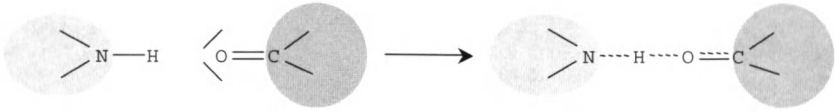


Рис. 1.7. Пример кислотно-основного взаимодействия

Такой тип взаимодействий характерен между участками макромолекул, являющимися донорами электронов (основание Льюиса) и акцепторами электронов (кислота Льюиса). Часто в этом случае говорят о кислотно-основном взаимодействии. Однако по этой причине объясняется и некоторая путаница, когда *рассматривают функциональные группы исключительно в качестве доноров или только акцепторов электронов*. На рис. 1.8 показано взаимодействие функциональной группы с двумя различными материалами. Из приведенной схемы следует, что ни материал подложки, ни материал клея не являются *только* донорами или *только* акцепторами, каждый *одновременно* донор и акцептор. Например, пограничный слой подложки больше акцептор, чем донор, относительно одного клея 1 ($\Delta E_{s1} > \Delta E_{1s}$) и больше донор, чем акцептор, относительно второго клея 2 ($\Delta E_{s2} < E_{2s}$).

Некорректно пытаться однозначно какой-либо клеевой материал или материал-подложку определить в качестве основы (донора) или кислоты (акцептора). Каждый обладает двумя характерными свойствами (*донор D_i и акцептор A_i*), проявляющимися *одновременно*, при межмолекулярном и межатомном взаимодействии с *донором D_j и акцептором A_j* , а также при взаимодействиях $D_i A_j$ и $A_i D_j$, интенсивность которых может быть разной.

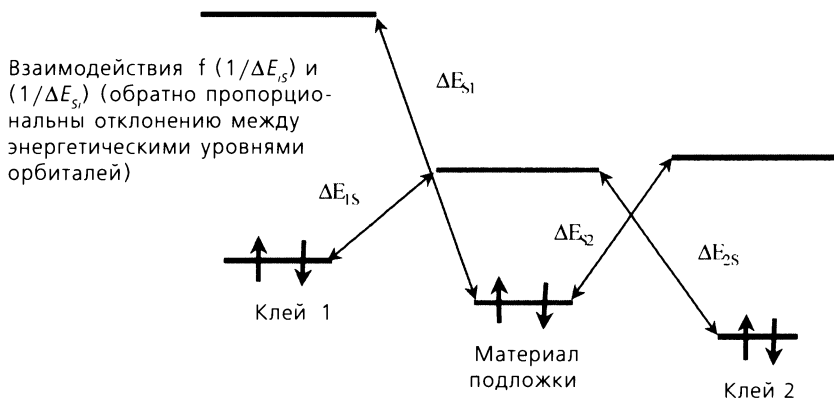


Рис. 1.8. Пример донорно-акцепторного взаимодействия

Описание механизма образования физико-химических связей между границами орбиталей очень упрощено. Причины возникновения дестабилизирующих взаимодействий обычно не уточняют, так же как и не учитывают роль электростатической части энергии связи, которая вместе с поляризованностью групп позволяет устанавливать отличия между *свойствами* доноров (*основ*) и акцепторов (*кислот*). Предлагаемая модель является упрощенной, однако она иллюстрирует главное, что при кислотно-основном взаимодействии происходит образование двух типов связи:

взаимодействие $AB \equiv$ взаимодействие $DA_i +$ взаимодействие A_jD_f .

Могут возникать ситуации, при которых не происходит взаимодействий между функциональными группами:

- между идентичными функциональными группами, встречающимися в *полярных жидкостях*, например воды, этиленгликоля, глицерина и пр., для которых взаимодействия (DA_i и A_jD_j) являются одинаковыми. В этом случае

взаимодействие $AB \equiv 2$ взаимодействия DA .

- *асимметричными или сильно полярными молекулами*. В этом случае одно из двух взаимодействий DA_j или A_iD_j равно нулю, т.е. имеет место *монополярный характер взаимодействия*.

Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие (или Лифшиц-Ван-дер-Ваальсовое LW)

Такой тип связей возникает, если имеет место взаимодействие электрически нейтральных объектов и дисперсионные силы вызваны взаимодействием мгновенных диполей, вызванных флуктуацией электронной плотности.

Дисперсионные силы (Лондоновские силы)

Каждый из атомов двух соседних макромолекул имеет определенное распределение положительных (ядра) и отрицательных (электроны) зарядов, на которые влияют соседние макромолекулы. При этом происходит *взаимная поляризации* и возникают связи, которые являются достаточно слабыми (~ 2 кДж/моль). Такой тип связей характерен для большинства атомов, что и обеспечивает в итоге увеличение адгезионного взаимодействия.

Лондоновские силы, чаще называемые дисперсионными силами, являются *основными ответственными за когезию жидкостей (как полярных, так и неполярных), полимеров и различных твердых тел, а также за величину адгезионного взаимодействия, которое между ними возникает.*

Индукционные силы (Кеезомовские силы) (рис. 1.9)

Любая молекула или любой фрагмент макромолекулы, имеющий функциональную группу, представляет собой диполь, способный взаимодействовать с соседним диполем для создания энергетически слабой связи (порядка 10 кДж/моль).

В отличие от дисперсионных, индукционные силы не вносят существенный вклад в когезионную прочность материала. Исключением являются целлюлоза и сложные полиэферы, для которых такое взаимодействие играет решающую роль, особенно при получении высокопрочных волокон.

Ориентационные силы (Дебаевские силы)

Неполярная связь, например $C=C$, также может рассматриваться как диполь, если будет иметь место некоторое смещение зарядов. В этом случае возникают достаточно слабые связи (5 кДж/моль), которые некоторые исследователи рассматривают в качестве *несущественных по сравнению с другими межмолекулярными связями*. Однако именно благодаря таким связям имеют место процессы аутогегии хлоропреновых каучуков.

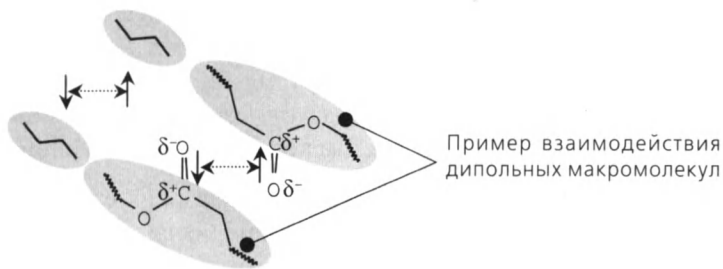


Рис. 1.9. Индукционное взаимодействие

Синтез по модели элементарных взаимодействий

В процессе адгезионного взаимодействия участвуют все типы Ван-дер-Ваальсовых связей (ориентационные, дисперсионные, индукционные). Очень важную роль играют водородные связи, энергия которых в отдельных случаях превышает величину Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Самый существенный вклад вносят донорно-акцепторные связи. Наиболее прочными являются связи, образованные переносом заряда от донора к акцептору. Между молекулами клея и поверхностными слоями подложки могут также образовываться химические связи, среди которых наибольший вклад вносят ковалентные связи. Химические связи являются наиболее прочными.

Следует учитывать, что в такие взаимодействия вступают не отдельные макромолекулы, а конденсированные фазы. Эта модель была впервые предложена Лифшицем. Свой вклад в величину адгезионного взаимодействия вносят все выше рассмотренные факторы: механические, электрические и адсорбционные.

1.3.3. Диссипация

В работах А.Н. Джента и Дж. Шульца выдвинута теория, которая предполагает наличие (между пограничным слоем и клеевым материалом) взаимодействия, интенсивность которого выражается *фактором рассеивания (диссипацией)* в процессе высокоэластической деформации.

Эта модель находится за пределами теории адгезии, но вопросы диссипации изучаются при рассмотрении критериев разрушения клеевого соединения. Энергию, необходимую для преодоления межфазного взаимодействия, называют внутренней энергией и обозначают E_{col}^0 . От ее величины зависит итоговое значение энергии, которую

необходимо затратить для распространения трещины, при которой происходит разрушение межфазной границы E_{col} . Поле напряжений характеризуют двумя коэффициентами f и d (значение каждого может изменяться от 0 до 1): *энергия разрушения* E_{col} зависит от величины внутренней энергии E_{col}^0 с учетом поправочных коэффициентов f и d ;

- *Внутренняя энергия* E_{col}^0 зависит от энергии адгезии E_{adh} и «термомеханических» свойств клеевого материала;
- f – функция, зависящая от различных факторов, к которым относятся:
 - свойства клеевого материала Φ_{adh} ,
 - свойства склеиваемых поверхностей: Φ_{sur} ,
 - условия технологического процесса склеивания Φ_{rea} ,
 - человеческие факторы Φ_{hum} ,
- d – функция, учитывающая влияние факторов долговечности, к которым относятся:
 - типы нагрузок Ψ_{sol} ,
 - влияние условий эксплуатации Ψ_{env} ,

Значение энергии, которую необходимо затратить для разрушения клеевого соединения, определяется

$$E_{col} = E_{col}^0 \cdot f[\Phi_{adh}, \Phi_{sur}, \Phi_{rea}, \Phi_{hum}] \cdot d[\Psi_{sol}, \Psi_{env}], \quad (1.1)$$

где E_{col}^0 определяется на стадии разработки клеевого материала; f позволяет учитывать технологию получения клеевого соединения; d учитывает условия эксплуатации. Влияние обоих факторов f и d взаимосвязано, f большее влияние оказывает на *надежность склеивания*, d оказывает влияние на *долговечность клеевого соединения*.

Уравнение 1.1 иногда называют «*философией склеивания*», что связано со сложностью получения точных значений всех входящих в него параметров. Однако именно эти факторы определяют прочность клеевого соединения, и в последующих разделах книги будет подробно рассмотрено влияние каждого из них.

1.4. Библиография

- Fleming I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1987.
- Normes AFNOR (нормы Французского общества по стандартизации), *Adhésifs et rubans*, AFNOR, Paris, второе издание, 1990.
- Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, второе издание, London, 1997.
- Cognard J., *Science et technologie du collage*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000.
- Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chémie des polymères*, Dunod, Paris, 2002.
- Schultz J., Haïdara H., *Sessions de formation JADH*, SFV-SFA, Paris, последнее издание 2003 (выходит раз в два года с 1979).

ГЛАВА 2

МЕЖФАЗНЫЙ КОНТАКТ

Прочность клеевых соединений зависит не только от величины адгезионного взаимодействия, но и от многих других факторов, которые получили условное название «энергетические факторы адгезии». К ним в первую очередь относятся все факторы, оказывающие влияние на образование межфазного контакта между поверхностью подложки и клеевым материалом. От выполнения этого условия зависит:

- Между поверхностью подложки и клеевым материалом может иметь место образование различных типов связей. Если не будет обеспечено хорошее смачивание, то вероятность образования связей снижается.
- Весь комплекс адгезионных явлений есть результат проявления молекулярного взаимодействия, условием которого является хорошее смачивание и растекание.
- Образование прочных химических связей между пограничным слоем и клеевым материалом приводит к появлению «размытой» межфазной границы. Прочность клеевого соединения во многом зависит от поверхностного натяжения подложки, которое в свою очередь влияет на процессы смачивания.

Для того, чтобы обеспечить хорошее смачивание и растекание клеевого материала, требуется определить значение свободной межфазной энергии.

2.1. Свободная межфазная энергия

Для определения условий хорошего смачивания и растекания необходимо знать величины свободной межфазной энергии не только для различных материалов подложки, но и для клеев.

2.1.1. Свободная энергия и поверхностное натяжение жидкостей

Клеевые материалы рассматриваются как жидкости, для которых характерен определенный тип межмолекулярного взаимодействия (рис. 2.1). Молекула в объеме находится в постоянном движении, и на нее оказывают влияние только соседние молекулы. Как только она перемещается в поверхностный слой, то характер движения молекулы изменяется.

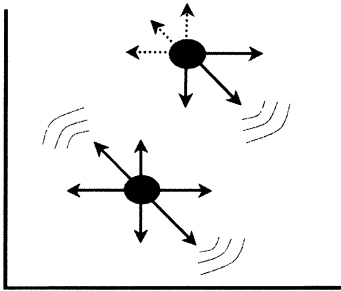


Рис. 2.1. Взаимодействия молекулы в объеме и на поверхности

Избыток свободной энергии в поверхностном слое жидкости, отнесенный к единице ее поверхности и обусловленный различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах, называется *удельной поверхностной энергией* Γ_L , единицей измерения которой является $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ или $\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ или $\text{дина} \cdot \text{см}^{-1}$). Поверхностную энергию определяют как работу в процессе образования единицы площади поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз, которая совершается против молекулярных сил сцепления.

Другой единицей, определяющей значение избытка энергии в поверхностном слое, является *поверхностное напряжение* γ_L ($\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ или $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$). Поверхностное натяжение является следствием проявления межмолекулярных сил и его величина обусловлена притяжением материала в объеме к поверхностному слою, что приводит к снижению числа молекул в последнем и к увеличению расстояния между ними.

В противоположность поверхностной энергии Γ_L , поверхностное натяжение γ_L является равновесной величиной, точные значения ко-

торой могут быть экспериментально определены, например методом Вильгельма.

Поверхностное натяжение жидкостей γ_L и твердых тел γ_L

Свободную поверхностную энергию жидкостей часто путают с их поверхностным натяжением.

Поверхность жидкости не является спокойной, поскольку на ней происходит активное движение молекул. Сокращение поверхности указывает на наличие свободной энергии. Величина свободной поверхностной энергии Γ_L не является абсолютно равновесной и зависит от предыстории поверхности, особенностей ее формирования ($\Gamma_L = \gamma_L - \Gamma_{LV}$). Некоторые полагают, что существенный вклад в величину поверхностной энергии оказывает *испарение*. Однако это не так, поскольку количество молекул, которые поверхность из-за испарения теряет, равно такому же количеству, которое возвращается обратно.

Для жидкостей различие между поверхностным натяжением и поверхностной энергией очень незначительно, т.е. его можно приравнять

$$\Gamma_L = \gamma_L \quad (2.1)$$

Для большей части жидкостей значение поверхностного γ_L находится в пределах 10 и 110 мДж \cdot м⁻². Для металлов и сплавов значения поверхностного натяжения существенно выше и составляют от 300 до 1000 мДж \cdot м⁻².

Изменения поверхностного натяжения γ_L в зависимости от температуры

С увеличением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается. Это свойство используется для определения (методом экстраполяции) значений поверхностного напряжения при температуре окружающей среды некоторых вязких жидкостей. На практике в процессе склеивания температурные условия постоянно изменяются, что вызывает соответствующие изменения поверхностного натяжения γ_L , что приводит к возникновению различных проблем, связанных с нанесением (особенно если эта операция механизирована или автоматизирована) клеевых материалов.

Поверхностное натяжение однородных жидких смесей

Значение величины поверхностного натяжения однородных жидких смесей определяется с учетом массы каждого компонента:

$$\gamma_m = \omega_1 \gamma_1 + \omega_2 \gamma_2 + \dots + \omega_i \gamma_i.$$

Это уравнение используется для определения *поверхностного натяжения сополимеров* в том случае, если из-за высокой вязкости материала прямые экспериментальные методы не позволяют получить достоверный результат. Так же, как и при температурных испытаниях, используется метод экстраполяции. Однако можно привести множество примеров, когда использование данного уравнения не позволяло получать достоверные значения. Именно по этой причине большинство исследователей не рекомендуют использовать данное уравнения в качестве аналитического инструмента.

В основу принципа работы «индикаторов смачиваемости», изготавливаемых в виде фломастеров, также положен принцип измерения весового состава поверхностных натяжений. Эти данные бывают очень полезны, особенно если требуется получить качественную картину. Однако полностью им доверять не стоит и требуется проводить дополнительные исследования.

Составляющие Γ_L и γ_L

Когезионные свойства жидкостей обеспечиваются за счет физических взаимодействий типа LW или физико-химических взаимодействий типа AB . Как подчеркивает в своих работах один из основоположников этого направления Fowkes (1962), поверхностное натяжение и свободная энергия поверхности имеют всегда рассеивающую составляющую LW и AB (сумма взаимодействий донор-акцептор DA (§ 1.3.2) или

$$\gamma_L = \gamma_L^{LW} + \gamma_L^{AB} \quad (2.2) \quad \text{или} \quad \gamma_L = \gamma_L^{LW} + 2 \gamma_L^{AB} \quad (2.2')$$

$$\Gamma_L = \Gamma_L^{LW} + \Gamma_L^{AB} \quad (2.3) \quad \text{или} \quad \Gamma_L = \Gamma_L^{LW} + \Gamma_L^{DA}. \quad (2.3')$$

Примечание

Уравнения 2.2' и 2.3' относятся к жидкостям с одним классом функциональных групп (например вода или этиленгликоль). Для жидкостей с двумя классами (i и j) функциональных групп (например, формамид), отношения выражены следующим образом.

$$\gamma_L = \gamma_L^{LW} + (\gamma_L^{DA} + \gamma_L^{DA'}) \quad \text{или} \quad \Gamma_L = \Gamma_L^{LW} + (\Gamma_L^{DA} + \Gamma_L^{DA'}).$$

Но, в данном случае, считается, что каждая молекула (или место) содержат только один «средний» тип функциональных групп и в этом случае используют уравнения 2.2' и 2.3'.

Определение γ_L^{LW} и γ_L^{AB}

Величины, входящие в уравнение свободной поверхностной энергии, напрямую измерить нельзя. Экспериментально можно измерить только величину γ_L^{LW} и γ_L^{AB} (см. уравнение 2.2) и значение поверхностного напряжения γ_L (см. п. 2.2.1) Для неполярных жидкостей типа предельных углеводородов жирного ряда, когезионная прочность которых не обусловлена влиянием дисперсных межмолекулярных сил, поверхностное напряжение уменьшается до составляющей LW , которая измеряется напрямую. Полученные значения поверхностного натяжения показали возможность использования полученных результатов для последующих расчетов. Например, для определения показателя преломления n_D

$$\gamma_L^{LW} = 128 \frac{(n_D^2 - 1)^2}{(n_D^2 + 1)^{3/2}}.$$

Для жидкостей, когезионная прочность которых зависит от кислотно-основного взаимодействия (к этой группе относятся *полярные* жидкости), результаты определения косвенных показателей на основе экспериментальных исследований величин поверхностных натяжений не считают достоверными.

2.1.2. Свободная поверхностная энергия твердых тел

Когезионная прочность твердых тел обусловлена влиянием сильных связей, к которым относятся металлические, ионные и ковалентные, и в меньшей степени зависит от взаимодействий типа LW и AB . Из этого следует, что *понятие поверхностного натяжения не имеет смысла для твердых тел.*

Речь может идти о свободной поверхностной энергии Γ_s и ее составляющих Γ_s^{LW} и Γ_s^{AB} . В твердых телах отсутствует необходимая подвижность групп на поверхности и имеет место только взаимодействие с молекулами газа или жидкости, находящимися на поверхности твердого тела.

Другое существенное отличие твердого тела от жидкости состоит в *невозможности постоянного обновления поверхности*. В результате взаимодействий с окружающей средой происходит «загрязнение» поверхности твердого тела. Этот процесс происходит тем быстрее, чем больше величина поверхностной энергии. Следовательно, конкретное значение поверхностной энергии твердого тела Γ_s зависит от времени и от места его нахождения. Как видно из рис. 2.2, величина Γ_s уменьшается, двигаясь к «стабилизированному» пределу, характерному для данной поверхности в конкретных условиях.

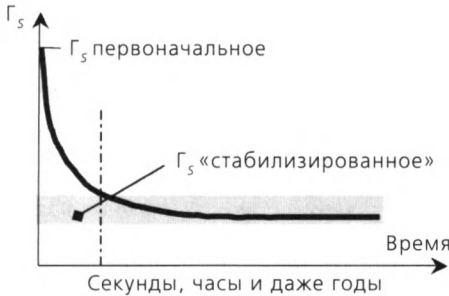


Рис. 2.2. Динамика процесса изменения поверхностной энергии Γ_s с течением времени

Из всего выше сказанного следует, что нужно с *большой осторожностью относиться* к данным по свободной энергии поверхности твердых тел. Им можно доверять только в том случае, если известна динамика изменения (т.е. мы знаем зависимость, см. рис. 2.2). В практике склеивания поверхность твердых тел перед нанесением клея зашкуривают. Следует помнить, что чем активнее поверхность, т.е. чем выше ее свободная энергия, тем быстрее она будет изменять свои свойства после зашкуривания. Из этого также следует, что все характеристики твердого тела, повышающие его смачиваемость, необходимо изменять только непосредственно перед нанесением клея.

2.1.3. Особый случай для линейных полимеров или с разветвленной цепью

Как и у жидкостей, когезионная прочность полимеров определяется взаимодействием типа LW и AB , а также за счет взаимодействия функциональных групп. Можно предположить, что у полимеров значе-

ния величин свободной поверхностной энергии и поверхностного натяжения будут аналогичны жидкостям, и поэтому возможно применение тех же уравнений

$$\gamma_p \text{ и } \Gamma_p \qquad \gamma_p^{LW} \text{ и } \Gamma_p^{LW} \qquad \Gamma_p^{AB} \text{ и } \Gamma_p^{AB}$$

Возможно классифицировать полимеры по величинам их поверхностного натяжения, но при этом следует помнить, что полимеры, как правило, являются не «чистыми телами», а представляют собой смеси, и поэтому величина поверхностного натяжения для одного и того же полимера может изменяться в широком диапазоне. Следует также учитывать, что вязкость полимерных материалов очень высока и обновление поверхности происходит очень медленно, т.е. *полимеры постепенно создают свою поверхность в зависимости от окружающей среды*. Это приводит к тому, что в одних условиях материалы являются неполярными, а в других – полярными.

«Сиюминутные» значения поверхностного натяжения являются существенными, но *не очень полезными*, поскольку на основании этих данных нельзя прогнозировать свойства полимерных материалов.

Для сетчатых полимеров когезионная прочность не зависит от межмолекулярных связей и определяется другими факторами. Рассмотрим основные уравнения между работой когезии и адгезии и поверхностным натяжением.

2.2. Работа адгезии и когезии

В момент смачивания твердого тела жидкостью его свободная поверхность является местом для двух конкурирующих между собой тенденций: *сохранить свою когезию или выполнять адгезию с твердым телом*. Энергии когезии и адгезии являются ключевыми параметрами для оценки смачивания.

2.2.1. Работа когезии жидкостей W_{LL}

Представим столб жидкости (рис. 2.3 а) площадью 1 см^2 . Для однородных жидкостей работа когезии W_{LL} (единица измерения $\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, индекс $_{LL}$ указывает, что жидкость однородна, т.е. взаимодействует сама с собой) и равна $W_{LL} = 2\Gamma_L$ или

$$W_{LL} = 2\gamma_L. \quad (2.4)$$

Величина W_{LL} может использоваться в качестве единицы измерения поверхностного натяжения.

Работа когезии на единицу поверхности является результатом дисперсионных и кислотно-основных взаимодействий. Поэтому определяем значение LW и AB :

$$W_{LL} = W_{LL}^{LW} + W_{LL}^{AB}. \quad (2.5)$$

где

$$W_{LL}^{LW} = 2\Gamma_L^{LW} = 2\gamma_L^{LW} \quad (2.5')$$

$$\text{или } W_{LL}^{AB} = 2\Gamma_L^{AB} = 2\gamma_L^{AB}. \quad (2.5'')$$

В литературе уравнения, аналогичные 2.5, относятся к когезии и/или адгезии в зависимости от применяемых индексов:

- W^d : работа дисперсионных сил входит в W^{LW} ;
- W^{nd} : работа других сил, обуславливающих Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие, также входит в состав W^{LW} ;
- W^p : работа кислотно-основных сил, эквивалентная W^{AB} ;
- W^h : работа водородных сил входит в состав W^{AB} ;
- W^{el} : работа электростатических сил, в зависимости от того типа, к которому они принадлежат, входит в W^{LW} или в W^{AB} .

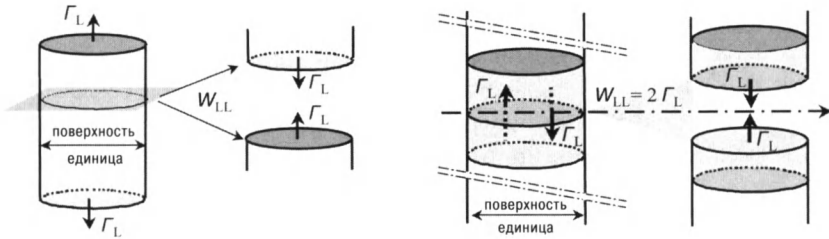


Рис. 2.3. Схема к определению работы когезии: а) модель; б) схема расчета

«Моделирование» W_{LL} и Γ_L : параметр растворимости λ_L

Моделирование работы когезии столба жидкости показало, что когезия на единицу поверхности также может быть «смоделирована» (рис. 2.3 б) с помощью двух полустолбцов, каждый из которых обладает собственной поверхностной энергией Γ_L .

Параметр растворимости λ

Зная величину работы когезии, можно определить показатель, называемый *параметром растворимости* δ , который равен количеству энергии, необходимой для испарения 1 мл жидкости. Эту величину в 1917 г. вывел Hildenbrand:

$$\delta^2 = E_c.$$

Для полимеров (линейных и разветвленных) параметр растворимости δ используется для оценки их совместимости с другими полимерами или растворителями. Для этого требуется *сопоставить параметр растворимости каждого типа взаимодействий между молекулами или группами*. Это подтолкнуло С.М. Hansen к определению (в 1967 г.) новых параметров растворимости: δ^d , δ^p (или δ^{nd}) и δ^h (для водородных связей):

$$\delta^2 = (\delta^d)^2 + (\delta^p)^2 + (\delta^h)^2.$$

Более глубокое определение дали Сеничев и Терешатов (в 1989 г.), подчеркнув, что теплота жидкой смеси может быть выражена параметром растворимости δ' , обозначающим разные типы взаимодействия: LW , донорно-акцепторные и водородные связи:

$$(\delta')^2 = (\delta^d)^2 + (\delta^{nd})^2 \quad \text{и} \quad (\delta^h)_{ij}^2 = A_i D_j + A_j D_i.$$

Параметр взаимодействия λ использован по аналогии параметра растворимости для того, чтобы обозначить способность жидкостей смачивать твердые поверхности и/или выполнять работу когезию. По аналогии с E_c энергия поверхности Γ_L является энергией связей, установленных на единицу поверхности (*поверхностная плотность энергии*). По такому же принципу, определяются *параметры взаимодействия на площади* λ_L^{LW} , донор λ_L^D и акцептор λ_L^A (рис. 2.4), а именно:

$$(\lambda_L^{LW})^2 = \Gamma_L^{LW} \text{ или } 2\lambda_L^D \cdot \lambda_L^A = \Gamma_L^{AB},$$

$$(\text{где, мы помним: } \Gamma_L^{AB} = 2\Gamma_L^{AD}).$$

В этой работе я не ставлю своей целью определить связь между параметрами δ и параметрами λ . Оценка, идентичная Γ_L^{LW} и λ_L^{LW} , с одной стороны, и Γ_L^{AB} и λ_L^{AB} , с другой, позволяет записать уравнения 2.6 и 2.7, в виде:

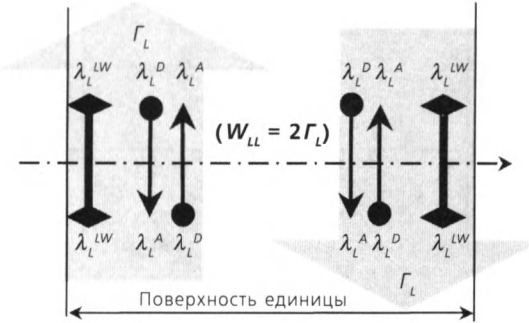


Рис. 2.4. «Моделирование» параметров взаимодействия

$$(\lambda_L^{LW})^2 = \lambda_L^{LW} \quad (2.6) \quad \text{и} \quad 2(\lambda_L^D \cdot \lambda_L^A) = \gamma_L^{AB}. \quad (2.6')$$

Уравнение 2.6 позволяет непосредственно определять λ_L^{LW} , тогда как уравнение 2.6' содержит два неизвестных — λ_L^D и λ_L^A . Способ их определения до сих пор обсуждается.

Далее рассмотрим параметры взаимодействия донорно-акцепторных связей жидкости и твердого тела.

Энергия работы когезии и параметры взаимодействия

Используем уравнения 2.5 – 2.5'' и получаем:

$$W_{LL} = 2(\lambda^{LLW})^2 + 4(\lambda_L^D \cdot \lambda_L^A). \quad (2.7)$$

где $2(\lambda^{LLW})^2 = W_{LL}^{LW} \quad (2.7')$ и $4(\lambda_L^D \cdot \lambda_L^A) = W_{LL}^{AB}. \quad (2.7'')$

2.2.2. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – твердое тело W_{LS}

Для жидкости и твердой поверхности (при соблюдении условий, что не происходит их растворения) смачивание, как это показано на рис. 2.5) приводит к образованию поверхностного натяжения на границе раздела фаз Γ_{LS} .

Энергию смачивания (более точное название — работа адгезии) обозначают W_{LS} (символ W обозначает работу, индекс LS указывает, что эта работа рассматривается для системы жидкость – твердое тело, единица измерений мДж · м⁻²):

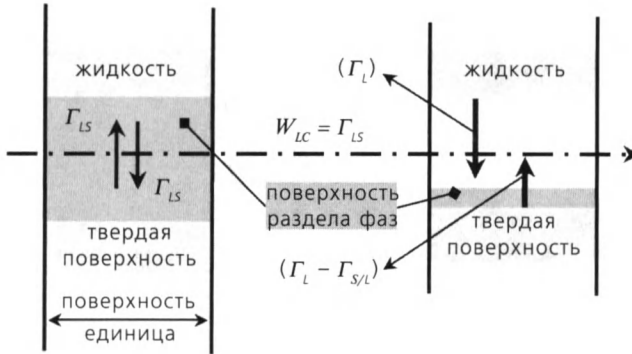


Рис. 2.5. Схема процесса смачивания на границе раздела жидкость – твердое тело

$$W_{LS} = 2 \Gamma_{LS}.$$

Определить сумму свободной поверхностной энергии жидкости и твердого тела невозможно и поэтому ее подразделяют на несколько составляющих:

$$W_{LS} = \gamma_L + \Gamma_S - \Gamma_{S/L}. \quad (2.8)$$

Работу адгезии жидкости по отношению к твердому телу описывают уравнением Дюпре (в 1869 г.), определяющим работу по замене поверхности твердое тело–жидкость на поверхность твердое тело–газ и жидкость–газ:

$$\Delta G_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \text{ (или } \Delta G_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2 - \Gamma_{12}\text{)}.$$

Для практических целей удобнее пользоваться не значениями поверхностных натяжений на границе раздела фаз, а величиной краевого угла смачивания.

Краевой угол смачивания θ

В уравнение 2.8 входят величины Γ_S и $\Gamma_{S/L}$, которые нельзя определить, и поэтому для практических целей используют другие зависимости. Смачивание количественно определяют применительно к капле жидкости (рис.2.6), находящейся на твердой поверхности. Капля, смачивая поверхность, приобретает определенную форму, которая характеризуется краевым углом смачивания. Величина краевого угла определяется взаимным влиянием следующих факторов:

- расширением площади контакта (уменьшение θ): «движущая сила» Γ_S ;
- уменьшением площади контакта (увеличение θ): «движущие силы» $\Gamma_{S/L}$, $\Gamma_L \cos\theta$ (проекция Γ_L на плоскости).

Капля приобретает стабильную форму:

$$\Gamma_S = \Gamma_{S/L} + \Gamma_L \cos\theta. \quad (2.8')$$

Уравнение, аналогичное тому, которое предлагал Юнг (в 1805 г.)

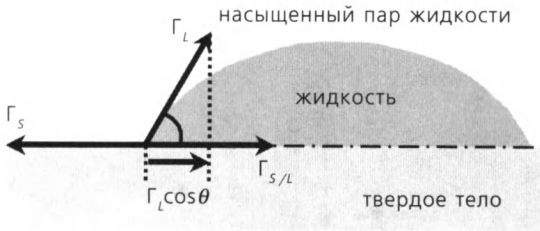


Рис. 2.6. Схема к определению краевого угла смачивания

Под влиянием силы тяжести капли жидкости на твердом теле (при отсутствии процессов растворения) является дугой эллипса с определенной степенью кривизны. *Нельзя не учитывать кривизну, если объем капли жидкости небольшой (менее 10 мл [мм³]). Уравнение 2.8' имеет смысл только для конкретной системы жидкость–твердое тело–газ.*

Определение W_{LS} и его составляющих

Объединив уравнения 2.8, 2.8' и 2.1, получим:

$$W_{LS} = \gamma_L (1 + \cos\theta). \quad (2.9)$$

Это уравнение Дюпре–Юнга, которое позволяет рассчитать величину работы адгезии W_{LS} , зная величину поверхностного натяжения и краевой угол смачивания.

Существуют различные способы измерения $\cos\theta$:

- непосредственно с помощью «гонометрического окуляра»;
- косвенно, по углу отражения, по кинетике течение и др.

Ни один из них не является полностью точным в силу ряда причин: плохого контроля шероховатости поверхности, «извилистости» капилляров и др.

Углы смачивания при натекании и отекании жидкости различаются. Это явление получило название гистерезис смачивания, и он также приводит к погрешностям при определении значений краевых углов смачивания.

Энергия смачивания и параметры взаимодействия

Как и у жидкостей, параметры взаимодействия твердых тел (включая полимеры) определяются (рис. 2.7) по способности устанавливать рассеивающие связи (λ_S^{LW}), донор (λ_S^D) и акцептор электронов (λ_S^A).

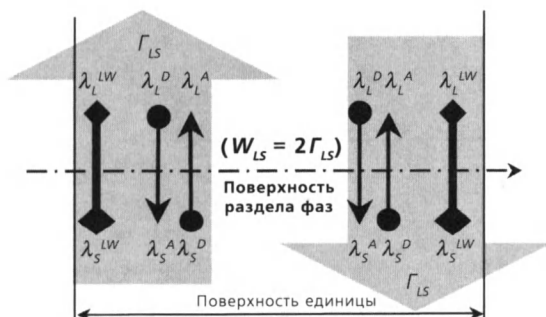


Рис. 2.7. Параметры взаимодействия на поверхности раздела фаз жидкого и твердого тела

На поверхности раздела фаз жидкого и твердого тела получаем:

$$\Gamma_{LS} = \Gamma_{LS}^{LW} + \Gamma_{LS}^{AB} = \lambda_L^{LW} \cdot \lambda_S^{LW} + (\lambda_L^D \cdot \lambda_S^A + \lambda_L^A \cdot \lambda_S^D);$$

$$W_{LS} = W_{LS}^{LW} + W_{LS}^{AB} = 2\lambda_L^{LW} \cdot \lambda_S^{LW} + 2(\lambda_L^D \cdot \lambda_S^A + \lambda_L^A \cdot \lambda_S^D), \quad (2.10)$$

где $W_{LS}^{LW} = 2\lambda_L^{LW} \cdot \lambda_S^{LW}$ (2.10'); $W_{LS}^{AB} = 2(\lambda_L^D \cdot \lambda_S^A + \lambda_L^A \cdot \lambda_S^D)$. (2.10'')

2.2.3. Схема к определению параметров смачивания

Для двух несовместимых жидкостей 1 и 2, находящихся в контакте, величина поверхностного натяжения равна разнице поверхностных напряжений: $\gamma_{1/2} = \gamma_1 - \gamma_2$, уравнение Антонова (1907 г.). Отсюда определяется коэффициент растекания второй жидкости по первой $K = \gamma_{1/2} + \gamma_1 - \gamma_2$, при $K \leq 0,2$ происходит растекание первой жидкости, при $K > 0,2$ образуются «линзочки» на поверхности первой жидкости.

Используемое для систем жидкое/твердое тело понятие коэффициента растекания может привести к неточным выводам, например: «жидкость L не растекается на твердом теле S , если $\gamma_L > \gamma_S$ или (Γ_S) », что позволяет предположить, что вода практически не смачивает ни одно твердое тело. По этой причине коэффициент растекания не нашел широкого распространения в практике исследований процессов смачивания.

Для жидкости, которая попадает на твердое тело и не растворяет его, альтернатива между работой когезией и адгезией заключается в компромиссе: частично смачивая поверхность, жидкость затрачивает работу адгезии, что всегда происходит в ущерб работе когезии.

Можно сравнить работу адгезии и работу когезии через коэффициент, который называют коэффициентом смачивания «твердого тела жидкостью» X_{LS} :

$$X_{LS} = W_{LS} / W_{LL}. \quad (2.11)$$

Значение коэффициента смачивания

Посмотрим уравнения 2.4 и 2.9:

$$X_{LS} = (1 + \cos\theta)/2.$$

Коэффициент смачивания X_{LS} теоретически меняется от 0 (при $\theta = 180^\circ$, смачивание не происходит) до 1 (при $\theta = 0^\circ$ происходит полное смачивание), промежуточная величина 0,5 (при $\theta = 90^\circ$ происходит частичное смачивание на 50%). Взаимодействие жидкости с твердой поверхностью показано на рис. 2.8, $X_{LS} = 0,5$. Жидкость стремится соединиться с твердой поверхностью, т.е. демонстрирует сродство к обоим поверхностям. Значения X_{LS} меньше или больше 0,5 обозначают также, что жидкость имеет тенденцию отделяться от твердой поверхности (фрагментами капель путем *мгновенного размачивания*) или возвращается на место.

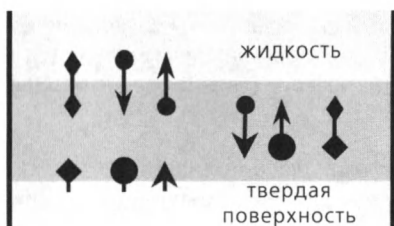


Рис. 2.8. Взаимодействие жидкости и твердой поверхности для $X_{LS} = 0,5$

На практике встречаются значения X_{LS} ниже 0,3 (при значениях краевых углов смачивания θ порядка 110°), что подтверждает факт наличия взаимодействий (как минимум дисперсионных) между жидкостью и твердой поверхностью. *Речь, в этом случае, идет не о плохом смачивании, а только об его отсутствии.* Пока не научились с высокой точностью измерять небольшие краевые углы (менее 10°). Для этих углов $\cos\theta$ близок к единице, хотя X_{LS} обычно очень близко к 1, когда имеет место растекание ($X_{LS}=0,85$ для $\theta=45^\circ$, $X_{LS}=0,95$ для $\theta=25^\circ$, $X_{LS}=0,99$, когда угол $\theta=10^\circ$).

Метод экспресс-оценки смачиваемости

В качестве инструмента используется «индикатор растекаемости», который представляет собой фломастер. С его помощью на твердую поверхность наносится черта, которая в зависимости от свойств исследуемой жидкости может разделять на «точечные» фракции или остается непрерывной.

Коэффициент смачивания X_{LS} и долговечность склеенных поверхностей

Наблюдаемые завышенные значения X_{LS} при увеличении смачиваемости могут быть по-разному истолкованы. Если нет 100%-ного смачивания ($X_{LS}=1$), то нет и гарантии того, что не существует свободной остаточной энергии. Например, при значениях краевого угла $\theta=25^\circ$, около 5% возможностей к взаимодействию жидкости и твердой поверхности не востребованы. *Итак, зоны взаимодействия остаются активными и перемещаются в итоге на клеевой материал*, что может привести к снижению долговечности и надежности клеевого соединения. Потеря надежности будет происходить за счет быстрого воздействия внешних агентов, которое приведет к преждевременному старению склеиваемых поверхностей.

Плохое влияние на старение является одним из основных ограничений для популяризации использования значений коэффициента смачивания при разработке технологии склеивания. *Оптимизация коэффициента смачивания* (за счет выбора клеящего материала и технологии обработки поверхности) позволит своевременно принять меры предосторожности.

Другим фактором *плохой оценки вероятности* появления дефектов при склеивании является отсутствие какого-либо предупреждающего сигнала, т.е. о плохом качестве склеивания узнаешь только тогда,

когда клеевое соединение разрушилось. Для решения этих проблем используют методы неразрушающего контроля (CND).

«Чудодействующих лекарств», позволяющих предотвратить возможные дефекты клеевого соединения, нет. Знание X_{LS} для системы *клей – склеиваемая поверхность* позволит лишь избежать некоторых ошибок в процессе склеивания.

Практические примеры возможностей оценки качества склеивания по величине коэффициента смачивания X_{LS}

«Ложная» безопасность при определении качества обработки поверхности

В повседневной практике редко измеряется краевой угол смачивания клея с поверхностью, которую он склеивает. Обычно поверхности характеризуются «в абсолютном варианте», что позволяет оценить эффект обработки, которая была перед склеиванием. Имеют место различные подходы.

- Измеряют значение краевого угла смачивания для двух жидкостей: полярной и неполярной. Далее определяют величину поверхностного натяжения на границе жидкость–твердое тело, γ_S^{LW} , при таком подходе будет занижено.
- Возможен и другой вариант, при котором измеряют значения краевых углов смачивания двух жидкостей, одна из них неполярная, другая полярная. При определении поверхностного натяжения твердого тела величины γ_S^{LW} и особенно γ_S^{AB} зависят в большей степени от свойств жидкости, вступившей в контакт с поверхностью твердого тела.

Старайтесь избежать, чтобы эта «методика» не спровоцировала многочисленные погрешности и неадекватные объяснения.

- *Быстрая оценка* качества обработки поверхности может привести к ошибочным решениям. Действительно, уменьшение краевого угла смачивания с водой дает увеличение гидрофильности поверхности, связанной с появлением донорно-акцепторных связей. Но если использовать клеевой материал другой полярности, то смачивание после таких экспериментов может ухудшиться.

Следует ли по этой причине полностью отказываться от тех методов испытаний качества смачивания, где используется вода? Ответ: нет.

Эти методы могут применяться, но не в серийном производстве, а только в процессе отработки технологии.

- *При определении значений краевых углов смачивания, как правило, используют эталонные жидкости*, по которым и оценивают параметры взаимодействия, характерные для поверхностей. Для получения полной картины необходимо определить значения краевых углов и коэффициентов смачиваемости для используемого клея.

Влияние вязкости клеевых материалов

Высокая вязкость не позволяет определить способность клея к смачиванию. Такие же проблемы возникают при анализе свойств порошкообразных клеев, или клеев-расплавов.

Клеи-расплавы очень технологичны и удобны в применении, в целом ряде случаев даже более удобны, чем жидкие клеи. Однако из-за своей плохой растекаемости они не могут быть использованы только при склеивании пористых поверхностей. Во всех остальных случаях их высокая вязкость не может рассматриваться, как причина получения «плохого» клеевого соединения.

Примером высокой эффективности жидких клеев является применение, как одного из способов увеличения адгезии, подслоев (праймеров, грунтовок). Другим примером являются вспенивающиеся клеи, для которых функции адгезии и когезии разделяются: т.е. одинаково важно обеспечить и хорошие адгезионные свойства, и иметь хорошие значения когезионной прочности при большой толщине клеевого (чаще всего говорят, герметизирующего) шва.

«Тиксотропия» — одно из важнейших свойств клеевого материала. Во избежание растекания клея (это особенно важно, если клеевой материал наносят на вертикальные поверхности) в его состав вводят тиксотропные добавки, которые способны к «разжижению» под действием деформации сдвига (например, при взбалтывании) и быстрой «фиксации», если они в состоянии покоя. Тиксотропные свойства клея могут воспрепятствовать хорошему смачиванию, особенно в тех случаях, когда клей наносят только на одну поверхность.

Липкие ленты PSA

Когезионное разрушение клеевого соединения соответствует $X_{LS} = 1$, адгезионное, соответственно, X_{LS} близко к 0,5. Липкая лента, как правило, после удаления разрушается когезионно.

Это не значит, что липкие клеи являются «плохими» клеями. Нет, качество (прочность) их крепления соответствует их назначению и одним из требований, которые предъявляются к липким лентам, является его когезионное разрушение, т.е. клей не должен оставаться на соединяемых поверхностях.

Проблема пузырей в процессе использования липких лент

Специалисты по склеиванию знают, что при использовании липких лент достаточно часто появляются воздушные пузырьки. Они являются дефектами клеевого соединения и их следует удалить. Для этого часть липкой ленты снимают и накладывают повторно. Если поверхности имеют криволинейную форму, то избежать появления пузырьков достаточно сложно

Примеры хорошего смачивания в природе

Зацепление устрицы или любого другого моллюска за камни является типичным примером удачного склеивания, несмотря на отсутствие процесса подготовки поверхности. Это связано с тем, что устрица «знает» секреты *взаимного размачивания жидкостей*. Правила простые — для двух несовместимых жидкостей необходимо, чтобы X_{LS} второй жидкости был выше, чем X_{LS} первой. Это правило не выполняется только при условии, когда когезионная прочность одной жидкости выше, чем другой.

Этот принцип используется при создании клеевых материалов, которые способны склеивать влажные поверхности или требуется провести склеивание под водой. По этому же принципу загрязняющие вещества остаются на камнях и песке (морские приливы и отливы).

2.3. Краевые углы смачивания

Эта оценка имеет реальное значение только в момент склеивания. Поверхность оценивают путем определения трех параметров взаимодействия: диспергатора λ_S^{LW} , донора λ_S^D и акцептора λ_S^A . Для этого необходимо измерить значения краевых углов смачивания трех, выбранных в качестве эталонных, жидкостей, затем выполнить вычисления с использованием уравнений 2.1 – 2.10. При определе-

нии следует соблюдать следующее правило: *оценка жидкости и поверхности, куда она будет наноситься, должны выполняться по одной и той же эталонной системе.*

2.3.1. Эталонная система

Эталонная система предполагает в данном случае использование трех жидкостей (с подходящей степенью чистоты):

- эталонная полярная основа: вода (наименование: *EAU*, индекс *w*);
- вторая полярная жидкость: этиленгликоль (*EGL – e*);
- неполярная основа: соли трехвалентного фосфора (*TCP – t*) и два полимера (в состоянии твердых пленок), абсолютно нерастворимых:
- неполярный полимер: политетрафторэтилен (*PTFE – T*);
- полярный полимер: поли (метилметакрилат) (*PMMA – M*).

Параметры взаимодействия трех жидкостей являются исходными данными системы. Они *определяются только один раз* за счет измерения краевых угла смачивания с двумя эталонными полимерами, которые в свою очередь определяются на базе параметров взаимодействия с водой. Наряду с исходной характеристикой эталонных жидкостей, полимеры (*PTFE* и *PMMA*) могут служить для определения параметров взаимодействия других жидкостей или клеевых материалов. Во избежание неприятностей от «состояния поверхности твердых тел» (включая полимеры) измерение их характеристики включается в каждую серию испытаний.

Кроме того, если вода остается в качестве базового эталона, то другие жидкости и другие полимеры могут использоваться (например *формамид*, *глицерин*) в качестве полярных жидкостей, *полиэтилен* в качестве неполярного полимера, *поликарбонат*, *полифенил-сульфон* как полярные полимеры. Напомним, что от жидкостей требуется хорошая *способность улетучиваться* и *полное отсутствие растворимости* с эталонными полимерами и твердыми телами, которые используются для анализа.

Параметры взаимодействия эталонных жидкостей

Они определяются в результате расчетов на базе результатов испытаний с использованием образца *PMMA*. *Приготовленный и выдержан-*

ный в течение определенного времени в специальных условиях он должен иметь монополярное поведение (только донор электронов), чтобы параметры взаимодействия второй полярной жидкости (EGL) могли быть связаны с параметрами воды. Изменяют величину поверхностного натяжения (методом Вильгельма), значения краевых углов смачивания (гониометр или другой соответствующий прибор); количество повторных опытов по каждому образцу должно позволять обеспечивать получение достоверного результата. Для расчетов использовались уравнения 2.1 – 2.10".

1. Измерение поверхностных напряжений \rightarrow

$$\gamma_i (= \gamma_i^{LW}) = 40,9 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \quad \gamma_w = 72,8 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \quad \gamma_e = 48,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

2. Определение рассеивающих компонентов кислотно-основного взаимодействия γ_w и $\gamma_e \rightarrow$

$$\lambda_w^{LW} = 21,8 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \quad \lambda_w^{AB} = 51,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$$

$$\lambda_e^{LW} = 29,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \quad \lambda_e^{AB} = 19,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

3. Расчет параметров рассеивающего взаимодействия \rightarrow

$$\lambda_i^{LW} = 6,40 \text{ (мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2} \quad \lambda_w^{LW} = 4,67 \text{ (мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2}$$

$$\lambda_e^{LW} = 5,39 \text{ (мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2}.$$

4. Экспериментальное определение отношения между λ_i^A EAU и EGL \rightarrow

$$\lambda_w^A / \lambda_e^A = 3,6.$$

5. Вычисление значений λ_i^A и λ_i^D от EGL и EAU в зависимости от функции $\lambda_e^A \rightarrow$

$$\lambda_w^A = 3,6 \lambda_e^A \quad \lambda_w^D = 7,1 / \lambda_e^A \quad \lambda_e^A = \lambda_e^A$$

$$\lambda_e^D = 9,5 / \lambda_e^A \text{ (мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2}.$$

6. Определение λ_w^A и $\lambda_w^D \rightarrow$

$$\lambda_w^A = \lambda_w^D = 5,05 \quad \lambda_e^A = 1,40 \quad \lambda_e^D = 6,78 \text{ (мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2}.$$

В табл. 2.1 приведены характеристики эталонных жидкостей.

Табл. 2.1. Значения поверхностного натяжения эталонных жидкостей

| Жид- кость | γ_i , мДж·м ⁻² | γ_i^{LW} , мДж·м ⁻² | γ_i^{AB} , мДж·м ⁻² | λ_i^{LW} , (мДж·м ⁻²) ^{1/2} | λ_i^D , (мДж·м ⁻²) ^{1/2} | λ_i^A , (мДж·м ⁻²) ^{1/2} |
|---------------|-------------------------------------|--|--|---|--|--|
| TCP (t) | 41 | 41 | 0 | 6,4 | 0 | 0 |
| EAU (w) | 73 | 22 | 51 | 4,7 | 5,0 ₅ | 5,0 ₅ |
| EGL (e) | 48 | 29 | 19 | 5,4 | 6,8 | 1,4 |

Полученные значения поверхностного напряжения и их составляющих совпадают с результатами, приводимыми в научно-технической литературе. Это относится также к параметрам взаимодействия λ_i^{LW} , равного корню квадратному γ_i^{LW} . Для λ_i^A и λ_i^D берется модель кислотно-основного адгезионного взаимодействия, предложенная Гудом и Ван Оссом (1991 г.) и принятая теперь многими учеными. При таком подходе различают свойства донора и акцептора полярных мест взаимодействий, обозначая их γ и γ^+ . При таком подходе энергия взаимодействия AB определяется по уравнению:

$$W_{LS}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_L^- \cdot \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}) = 2(\sqrt{\gamma_L^-} \cdot \sqrt{\gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_S^-} \cdot \sqrt{\gamma_L^+}).$$

Величина λ_i^{LW} и приближение вышеуказанных расчетов к уравнению 2.10" выявляют идентичность уравнений:

$$\lambda_L^{LW} = \sqrt{\gamma_L^{LW}}; \quad \lambda_L^D = \sqrt{\gamma_L^-}; \quad \lambda_L^A = \sqrt{\gamma_L^+}$$

$$\lambda_S^{LW} = \sqrt{\gamma_S^{LW}}; \quad \lambda_S^D = \sqrt{\gamma_S^-}; \quad \lambda_S^A = \sqrt{\gamma_S^+}.$$

Существует одинаковое понимание параметров взаимодействия и данных модели Гуда – Ван Осса, которые полагают, что квадратные корни, являясь параметрами процесса смачивания, не имеют физического смысла. Не следует также придавать какой-либо физический смысл параметрам γ и γ^+ . По нашему мнению, эти параметры очень неудачно упоминаются в большом количестве научных трудов, когда разговоры о свободной поверхностной энергии донора (γ) и акцептора (γ^+) электронов приводили к констатации того факта, что якобы можно установить взаимодействие между двумя электронами и даже между пустыми орбиталями!

Остается проблема определения (обоснованного) значений, равных λ_w^A и λ_w^D . Гуд и Ван Осс выдвигали предположения, как это может быть сделано относительно γ^+ и γ .

- Опираясь на эффект сольватации красителей (эффект сольватохромирования впервые открыл Ли (1996 г.), он также определил значения γ^+ и γ^- , которые соответственно равны 34,2 и 19,0 мДж · м⁻². Эти результаты не совпадают с данными, полученными Гудом и Ван Оссом (25,5 мДж · м⁻²). Однако если взять квадратные корни из этих величин, то соответственно получаем 5,8 и 4,4 (мДж · м⁻²)^{1/2} против 5,5, что составляет менее 15%, т.е. ниже экспериментальной погрешности.
- Комментировать результаты Вольпе и Сибона, полученные в 1997 г., достаточно трудно, поскольку авторы получили значения γ^+ , γ^- и γ^{LV} и γ^{AB} с погрешностями, которые существенно превосходят погрешность эксперимента.
- Например, для этиленгликоля ими получены значения γ^+ , квадратный корень которого изменяется в пределах 1,0 и 1,3 (мДж · м⁻²)^{1/2}, что отличается от результатов Гуда и Ван Осса (1,4 [мДж · м⁻²)^{1/2}), и, следовательно, от значений λ_e^A .

В дальнейшем будет показано, что все предлагаемые методы позволяют также определять характеристики смачиваемости аналогичных поверхностей.

2.3.2. Параметры взаимодействия твердых поверхностей

Методы определения

Методом определения является расчет с использованием уравнений 2.1 – 2.10" и данных таблицы 2.1, которые основаны на измерении краевых углов смачивания эталонных жидкостей. Характеристика твердого тела S содержит:

1. Измерение краевых углов смачивания эталонных жидкостей (количество повторных опытов должно свести к минимуму вероятность погрешности эксперимента):

$$\theta_{1/S}, \theta_{w/S}, \theta_{e/S}.$$

2. Далее составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} \gamma_i(1 + \cos\theta_{i/S}) = 2\lambda_i^{LW} \cdot \lambda_S^{LW} \\ \gamma_w(1 + \cos\theta_{w/S}) = 2\lambda_w^{LW} \cdot \lambda_S^{LW} + 2(\lambda_w^D \cdot \lambda_S^A + \lambda_w^A \cdot \lambda_S^D) \\ \gamma_e(1 + \cos\theta_{e/S}) = 2\lambda_e^{LW} \cdot \lambda_S^{LW} + 2(\lambda_e^D \cdot \lambda_S^A + \lambda_e^A \cdot \lambda_S^D) \end{cases}$$

soit:

$$\begin{cases} W_{eS} = 41(1 + \cos\theta_{i/S}) = 12,8\lambda_S^{LW} \\ W_{wS} = 73(1 + \cos\theta_{w/S}) = 9,4\lambda_S^{LW} + 10,1\lambda_S^A + 10,1\lambda_S^D \\ W_{eS} = 48(1 + \cos\theta_{e/S}) = 10,8\lambda_S^{LW} + 13,6\lambda_S^A + 2,8\lambda_S^D \end{cases}$$

3. Решение задачи трех уравнений с тремя неизвестными:
– сначала определяем:

$$\lambda_S^{LW} = \frac{41(1 + \cos\theta_{i/S})}{12,8}.$$

что дает:

$$W_{wS}^{LW} = 9,4\lambda_S^{LW} \text{ et } W_{eS}^{LW} = 10,8\lambda_S^{LW}$$

и

$$\begin{cases} W_{wS}^{AB} = W_{wS} - W_{wS}^{LW} = 10,1\lambda_S^A + 10,1\lambda_S^D \\ W_{eS}^{AB} = W_{eS} - W_{eS}^{LW} = 10,1\lambda_S^A + 10,1\lambda_S^D \end{cases}$$

Затем решаем задачу двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\lambda_S^D = \frac{1,34W_{wS}^{AB} - W_{eS}^{AB}}{10,8} \quad \lambda_S^A = \frac{3,6W_{eS}^{AB} - W_{wS}^{AB}}{38,9}.$$

Анализ результатов

Из-за неточностей, с нашей точки зрения «несерьезных» равенств, некоторые ученые критикуют теорию кислотно-основного взаимодействия Гуда и Ван Осса. Они обосновывают свою точку зрения тем, что величина свободной поверхностной энергии твердых тел всегда очень слабая, что может привести к появлению отрицательных зна-

чений квадратных корней. Если внимательно изучить все замечания, то теория, действительно, не является хорошо обоснованной.

Значения Γ_S^{AB}

Γ_S^{AB} (равно произведению $\lambda_S^A \cdot \lambda_S^D$), функция значений (экспериментальных) W_{wS}^{AB} и W_{eS}^{AB} не зависит от эталонных параметров взаимодействия. Невысокие значения являются результатом используемой методики, при которой принимают, что составляющие AB адгезионного взаимодействия в 3-4 раза слабее у этиленгликоля, чем у воды:

$$1 < W_{eS}^{AB} < 15 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \text{ или } 5 < W_{wS}^{AB} < 60 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Другим последствием является то, что полученные значения Γ_S^{AB} могут быть отрицательными.

Значения (возможно отрицательные) λ_S^A

Уровень адгезионного взаимодействия с водой и этиленгликолем позволяет получить, каков бы ни был используемый метод расчета (Гуда – Ван Осса или Сибона–Вольпе), диапазоны различных изменений параметров взаимодействия. Они подтверждают, что измеряемые свойства твердых тел и возможные отрицательные значения λ_S^A зависят не от погрешностей метода, а от условий проведения эксперимента:

$$-1 (\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2} < \lambda_S^A < +1 (\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2}$$

$$-1 (\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2} < \lambda_S^D < +6a + 8 (\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2})^{1/2}.$$

При получении отрицательных параметров взаимодействия не следует пренебрегать полученными результатами

Отрицательные параметры взаимодействия при философском подходе к проблеме – не такая уж серьезная помеха для λ_S^A и их квадратных корней. Чтобы избежать ошибки при анализе полученных результатов, нужно изменить знак с минуса на плюс.

Предсказание смачиваемости поверхностей: законы и диапазоны изменений

Смачиваемость твердых поверхностей характеризуется величинами (на момент измерения) трех параметров взаимодействия:

$$\lambda_S^{LW}, \lambda_S^D \text{ и } \lambda_S^A.$$

Чтобы предсказать смачиваемость заданной жидкости (или клеящего материала), необходимо оценить (по уравнениям 2.1 – 2.10") работу адгезии и когезии. Это требует знаний параметров взаимодействия.

Параметры взаимодействия жидкостей

Определение параметров – дело специалистов. В действительности используется такой же способ, как и для этиленгликоля, при условии наличия образца РММА (или другого полимера) с чисто неполярными свойствами. Если таких данных нет, то в этом случае требуется испытать три полимера, один неполярный, два других – полярных (обязательно разных), прежде чем измерять значения краевых углов смачивания исследуемой жидкости составляют систему уравнений с тремя неизвестными, решив которую и получают параметры рассеивающего взаимодействия. Если нужно определять свойства клеев, растекание которых зависит от их вязкости, то в этом случае использовать прямые методы определения краевых углов не всегда возможно.

Правило подсчета по принципу «рыбак рыбака видит издалека»

Два дополнительных метода оценки параметров смачивания показывают справедливость поговорки: «рыбак рыбака видит издалека!»

Первый метод опирается на понятие общей смачиваемости: коэффициент смачивания X_{LS} жидкости (или клеящего материала) L на твердое тело S равен 1, если $W_{LL} = W_{LS}$, или:

$$2(\lambda_L^{LW})^2 + 4(\lambda_L^D \cdot \lambda_L^A) = 2\lambda_L^{LW} \cdot \lambda_S^{LW} + 2(\lambda_L^D \cdot \lambda_S^A + \lambda_L^A \cdot \lambda_S^D)$$

и

$$\lambda_L^{LW} (\lambda_S^{LW} - \lambda_L^{LW}) + \lambda_L^D (\lambda_S^A - \lambda_L^A) + \lambda_L^A (\lambda_S^D - \lambda_L^D) = 0.$$

Второй метод опирается на понятие минимальной межфазной энергии $\Gamma_{S/L}$:

$$\Gamma_{S/L} = \Gamma_S + \gamma_L - W_{LS}$$

Или:

$$\Gamma_{S/L} = (\lambda_S^{LW} - \lambda_L^{LW})^2 + 2(\lambda_S^A - \lambda_L^A)(\lambda_S^D - \lambda_L^D).$$

В обоих случаях видна разница между параметрами взаимодействия одного и того же типа.

- Если речь идет о жидкости и неполярном твердом теле, полное смачивание (без межфазной остаточной энергии) соответствует $\lambda_L^{LW} = \lambda_S^{LW}$. Из этого находим эмпирическое значение поверхностного натяжения для твердых тел.
- Если твердое тело и жидкость обладают функциональными группами, то для выполнения условий для хорошего смачивания требуется, чтобы эти группы были однотипными:

$$\lambda_S^{LW} = \lambda_L^{LW} \quad \lambda_S^A = \lambda_L^A \quad \lambda_S^D = \lambda_L^D.$$

- Из всего вышесказанного следует, что жидкость и твердое тело (или две жидкости или два твердых тела) обладают максимальным сродство при условии, что они одной природы.

Правила для склеивания

При возникновении сильных химических связей между клеевым материалом и пограничным слоем могут потребоваться некоторые дополнительные меры для того, чтобы обеспечить требуемый уровень растекания и смачивания.

Например, *функциональные группы одного и того же типа имеют похожие параметры взаимодействия, но они не реагируют друг на друга*. В этом случае требуется «подогнать» свойства клея к поверхности или, наоборот, поверхность к свойствам клеевого материала. Как правило, это делают с помощью:

1. близких значений λ^{LW} (с, предпочтительно, $\lambda_S^{LW} > \lambda_L^{LW}$);
2. контролирующих значений λ^D для неравенства $\lambda_S^D > \lambda_L^D$;
3. контролирующих значений для неравенства $\lambda_S^A < \lambda_L^A$ (с, предпочтительно, $\lambda_L^A < 0$).

Только разработчики клеевых материалов могут изменить их состав таким образом, чтобы обеспечить выполнение данных условий., т.е. произвести адаптацию состава клея к требованиям конкретного производства.

2.3.3 Можно ли в действительности оставить квадратные корни?

Параметры взаимодействия, так же, как и квадратные корни, определяемые по модели Гуда и Ван Осса, позволяют определить «реальные» параметры взаимодействия λ . характеристики жидкостей и величины поверхностного натяжения твердых тел. Их метод основан

на классическом уравнении Дюпре–Юнга и зависимости Зисмана и Фолькеса. Смысл замены квадратных корней параметрами взаимодействия свидетельствуют об устранении математической некорректности (отрицательные квадратные корни). Другими преимуществами предлагаемой методики является применение вместо значений поверхностного натяжения твердых тел, бесполезных (даже вредных), и величин *свободной поверхностной энергии*, что позволяет понять физический смысл значений коэффициента смачиваемости жидкость – твердое тело.

Ученым остается определить конкретные значения параметров взаимодействия исследуемых материалов и затем уточнить вклад в это взаимодействие ориентационных, индукционных и дисперсионных сил. Все это позволит повысить надежность и долговечность клеевых соединений.

2.4. Библиография

- Reis T., *Introduction la chimie-physique des surfaces*, Dunod, Paris, 1952.
- Mittal K.L., Anderson H.R. Jr eds, *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology*, VSP, Leiden, 1991.
- Schrader M.E., Loeb G.I. eds, *Modern Approaches to Wettability*, Plenum Press, New York, 1992.
- Van Ass C.J., *Forces interfaciales en milieu aqueux*, Masson, Paris, 1996.
- Mittal K.I., *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology Volume 2*, VSP, Leiden, 2000.
- Senichev V.Y., Tereshatov V.V. in *Handbook of Solvents*, Wypich G. Ed Chem Tec Publishing, Toronto, 2001.
- Schultz J. Handara H., *Mécanismes fondamentaux du mouillage et de l'adhésion*, Sessions de formation JADH, SFV – SFA, Paris, последнее издание, 2003.

ГЛАВА 3

ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА

Теоретическое значение адгезионной прочности (уравнение 1.1) зависит от величин адгезионного и когезионного взаимодействий. Последнее в свою очередь определяется «термомеханическими» свойствами (зависимость деформации от температуры) полимеров. Клеевого материала, которые характеризуют физические состояния полимеров. Для аморфных полимерных материалов в зависимости от температуры характерны три различных состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Первые два состояния относятся к твердому агрегатному состоянию, последнее – к жидкому. Потребителей клеевых материалов обычно интересует изменение деформационных характеристик материалов в диапазоне температур в пределах от -50 до $+150^{\circ}\text{C}$. Термомеханический метод позволяет исследовать свойства различных типов полимерных материалов на макроскопическом уровне, что в свою очередь позволяет определить свойства клеевых материалов в процессе их получения и эксплуатации клеевых соединений и учесть вклад в прочность клеевого соединения адгезионной и когезионной составляющих.

3.1. Структура полимеров

Основной структурной единицей полимеров является макромолекула (рис. 3.1), которая состоит из большого количества повторяющихся звеньев ($100 - 100000$). Высокомолекулярные соединения называют полимерами, если их макромолекулы состоят из повторяющихся звеньев одного типа, или сополимерами, если – из нескольких типов. Каждой макромолекуле присущ определенный порядок в расположении атомов. Если заместители расположены в одной конфигурации, то полимер называют изотактическим, если разные конфигурации регулярно чередуются, то полимер называют синдиотактическим. Полимеры с нерегулярно чередующимися конфигурациями называют атактическими. Различают *блоксополимеры* и *стереоблоксополимеры*. Статическими называют сополимеры, в которых

последовательность расположения мономерных звеньев подчинена законам статистики. Чередующиеся сополимеры имеют регулярное строение. Для блок- и привитых сополимеров характерно блочное расположение мономерных звеньев в макромолекуле. Также различают линейные, разветвленные и «сшитые» полимеры. Разветвленные полимеры в свою очередь подразделяются на звездообразные, гребнеобразные и сверхразветвленные. «Сшитые» полимеры подразделяются на редко и густо «сшитые».

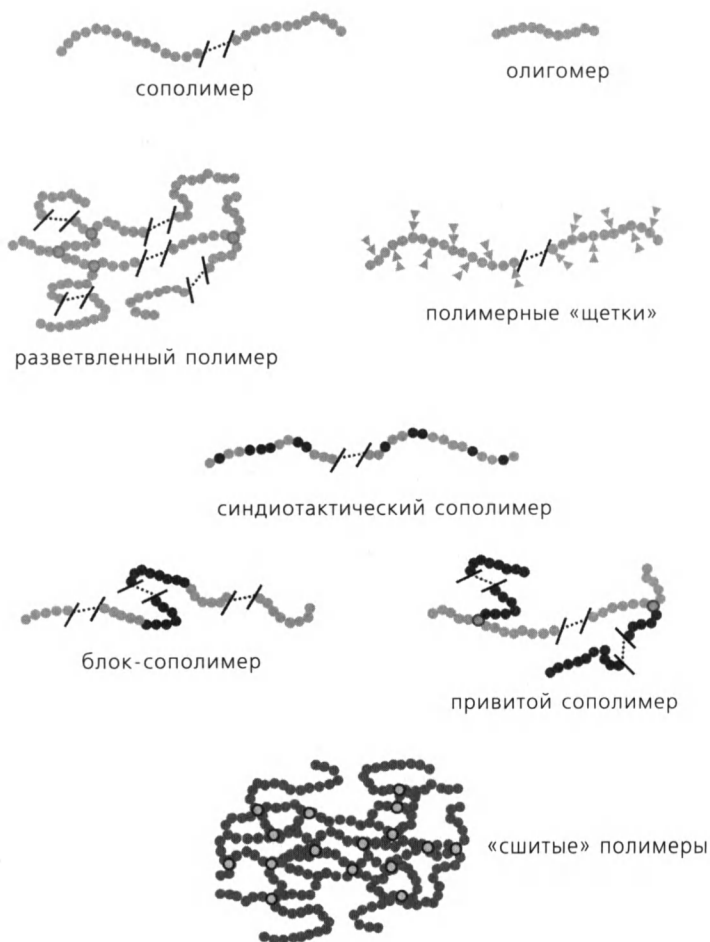


Рис. 3.1. Различные структуры полимерных молекул

Если каждый элемент цепи соединен более чем с двумя сополимерами, возникают «сшитые» структуры, для которых характерно формирование поперечных связей. При переходе от линейных макромолекул к «сшитым» само понятие «макромолекула» теряет физический смысл. «Сшитые» полимеры обладают большей прочностью и твердостью по сравнению с линейными.

3.1.1. Строение полимеров

Определяющими факторами являются размеры цепей, значения которых выражают через молярную массу (масса $6,02 \times 10^{23}$ [число Авогадро] молекул). Молекулярная масса — это масса вещества, деленная на его количество. Повышение молярной массы позволяет увеличивать количество связей, что в итоге приведет к повышению когезионной прочности материала. Она будет тем сильнее, чем больше приблизятся друг к другу макромолекулы, и будет происходить их кислотно-основное взаимодействие. Другим важным фактором является неоднородность макромолекулярных размеров, что обычно выражают через гауссовское *распределение* молярной массы. Основными молекулярно-массовыми характеристиками являются средние молекулярные массы, функции молекулярно-массового распределения и кривые распределения, соответствующие этим функциям.

Молярно-массовое распределение

Практически все полимеры содержат макромолекулы разной молекулярной массы. Это свойство полимеров называют полидисперсностью. В «сшитых» полимерах одной из основных характеристик является не величина молекулярной массы, а количество «сшивков или узлов сетки», которое оказывает влияние на физические и механические свойства полимера.

Неоднородность макромолекулярных размеров приводит к тому, что в одном материале соседствуют разные структуры, т.е. имеются зоны с кристаллической и аморфными фазами. Кристаллические полимеры, как правило, также не являются однородными и содержат какое-то количество аморфной фазы.

Аморфное состояние: переход в высокоэластическое и вязкотекучее

Отдельно взятая макромолекула может образовывать структуру, показанную на рис. 3.2. Для каждой отдельно взятой макромолекулы

Гесс ввел понятие *свободного объема*, который определяет допустимые микроперемещения участков цепи, независимо от расположения соседних макромолекул.

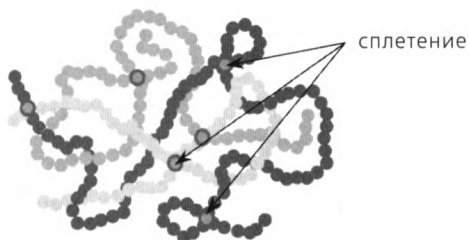


Рис. 3.2. Структура полимеров в аморфном состоянии

Ниже *температуры стеклования* T_g (характеристика каждой макромолекулярной составляющей) подвижность сегментов макромолекулярных цепей практически отсутствует, и в этом состоянии материал отличается хрупкостью. Выше температуры стеклования T_g начинаются процессы перемещения сегментов макромолекул. Основное отличие каучуков от кристаллов и стекол — это способность обратимо деформироваться на сотни процентов, и именно это свойство называют *высокоэластичностью*. Следующей температурой, при которой происходят существенные изменения структуры, является температура течения T_e , которая разделяет области высокоэластического и вязкотекучего состояния.

Переход из одного физического состояния в другое

Полимеры переходят из одного физического состояния в другое при изменении температуры. В результате существенного разброса молекулярных масс для одних и тех же полимерных материалов переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое T_g и далее в вязкотекучее T_e происходит в широком диапазоне *температур*. Стеклообразное состояние характерно для всех полимерных материалов, тогда как высокоэластическое состояние не свойственно полимерным материалам с малой молекулярной массой, а для сетчатых полимеров не характерно вязкотекучее состояние.

Кристаллическое состояние

Все полимеры делятся на аморфные и кристаллические. Условием кристаллизации является наличие дальнего порядка в расположении

звеньев цепи, что наблюдается в стереорегулярных полимерах. Как все кристаллы, материалы имеют температуру плавления T_f , при которой они переходят из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

Полукристаллическое состояние

Кристаллические полимеры не являются однородными и содержат некоторое количество аморфной фазы. Для взаимного расположения макромолекул характерно наличие ближнего и дальнего порядка. Гибкость макромолекулярных цепей приводит к двум типам агрегации: «пачка» и «глобула». Возможно и дальнейшее упорядоченное структурирование системы путем, например, укладки глобул в кристаллические решетки. Одно и то же фазовое состояние полимера может быть оценено и как кристаллическое, и как аморфное, что во многом зависит от выбранного метода исследования.

Строение полимерных кристаллов

Макромолекулы в кристалле могут складываться регулярным или нерегулярным способом. Нерегулярное складывание на практике встречается гораздо чаще. В результате упорядоченные и неупорядоченные области полимера прочно связаны между собой. Именно поэтому и говорят, что кристаллическая и аморфная фазы не могут быть полностью разделены

3.1.2. Сетчатые полимеры

Наличие ковалентных связей между макромолекулярными цепями приводит к существенному увеличению когезионной прочности материала. На микроскопическом уровне возможно использовать термин «когезионная прочность одной макромолекулы», однако на макроскопическом уровне такое понятие не применяют. Сетчатые полимеры не могут обратно переходить в жидкое состояние (т.е. при повторном нагреве отсутствуют температура течения T_e и температура плавления T_f), и по этой причине они являются нерастворимыми материалами. В зависимости от коэффициента сетчатости и размеров *макромолекулярной цепи* материала может иметь место частичное набухание, что приводит к снижению когезионных свойств.

Особый случай физических решеток (рис. 3.3)

Наличие в макромолекулах сополимеров сегментов с функциональными группами, способными к кислотно-основному взаимодействию, обеспечивает формирование больших трехмерных узлов, «утопленных» в непрерывной каучуковой или пластичной фазе. По такому принципу получают материалы с поперечными связями, называемыми *физическими решетками*. Они представляют интерес в качестве клеевых материалов, поскольку обладают хорошими механическими и деформационными свойствами. Для таких материалов характерно, что узлы физической сетки могут быть разрушены при воздействии температуры или растворителей.

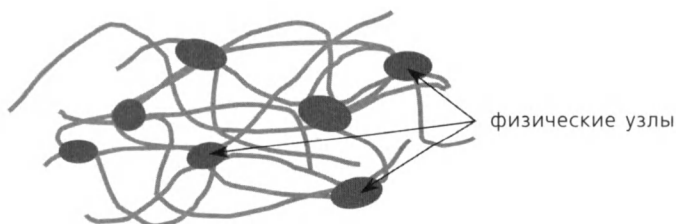


Рис. 3.3. Физическая решетка

3.2. Способы регулирования структуры

Чтобы выдержать *механические нагрузки*, от полимерных материалов требуется сочетание самых различных свойств, например, определенное сочетание деформационных и прочностных свойств, твердость, ударная вязкость и др. Одним из показателей является зависимость деформации под напряжением, величина которой в свою очередь также определяется влиянием многих факторов:

- температура;
- амплитуда деформаций, величину которой желательно свести к минимуму, поскольку при больших амплитудах происходит постепенное накопление повреждений и разрушение материалов;
- длительность приложения нагрузки, которая позволяет определить долговечность материала в процессе воздействия на него эксплуатационных нагрузок.

3.2.1. Деформационные свойства полимеров

При изучении механических свойств полимеров они подвергаются различным деформациям. Зависимость напряжений от деформаций называют *деформационной кривой растяжения*. В начальный период деформации полимер ведет себя как упругое тело, деформация которого полностью обратима. Далее, когда величина относительной деформации достигает нескольких процентов, рост напряжений замедляется. Далее величина деформации при практически постоянном напряжении характеризуется большими относительными деформациями, которые имеют обратимую и необратимую составляющие. Данные свойства полимеров во многом определяют его поведение под действием внешних сил.

Общие аспекты

Пластичность характеризует свойства твердых тел деформироваться под действием нагрузки и, как только нагрузка исчезает, мгновенно возвращаться в исходное состояние с сохранением своих первоначальных размеров. Получаемая энергия «хранится» в материале. Общим свойством всех твердых тел является их пластичность до определенного предела, который называют пределом упругости. За этими пределами пластическая деформация становится необратимой и часть энергии рассеивается в виде тепла.

Экспериментальное моделирование: диаграмма напряжение—деформация

Схема испытаний приведена на рис. 3.4 а, на образец длиной l_0 и площадью поперечного сечения S действует (по продольной оси) сила f . Под действием напряжений σ образец вытягивается, а потом под влиянием деформации ε сокращается:

$$\sigma = f / s \text{ (единицы измерения: Па или Н} \cdot \text{м}^{-2}\text{)}$$

$$\varepsilon = |l - l_0| / l_0 \text{ (безмерный коэффициент).}$$

Зависимость σ от ε называют деформационной кривой растяжения. Диапазон изменения напряжений достаточно широк и соответствует зонам упругой, высокоэластической и вязкотекучей деформациям, последняя соответствует разрушающему напряжению σ_R и определяет значение предельной нагрузки, которую может выдержать материал. На начальном этапе твердое тело подчиняется закону Гука

и величина его деформации прямо пропорциональна напряжению ($\sigma = E \cdot \epsilon$).

$$E = \sigma/\epsilon \quad (\text{единица измерений: Па, чаще используется МПа [10}^6\text{Па], либо 10 атм}).$$

Коэффициент E называют *модулем упругости* или *модулем Юнга*. Его величина меняется в пределах от 1 МПа для *эластичных* материалов типа каучука до 10^5 МПа (100 ГПа) для жестких материалов, например металлов и стекол. Модуль Юнга используется как характеристика свойств клеевого материала и определяет способности клеевых соединений выдерживать нагрузку. В качестве косвенной характеристики может также использоваться твердость (чем она больше, тем большую нагрузку способен выдержать клеевой материал). Другой важной характеристикой полимерного материала является протяженность зоны пластической деформации. Начиная с некоторого значения напряжений σ , деформация уже не изменяется пропорционально и становится необратимой. Это свойство полимеров называют вязкоупругостью.

Механика разрыва объясняет механизм распространения трещины в твердом материале под напряжением (рис. 3.4). Скорость распространения трещины зависит от *концентрации напряжений* на краях трещины. Если под действием напряжений не происходит разрушение материала, то все равно имеет место их постепенное накопление. Если материал имеет только одну зону пластической деформации, то в этом случае он не способен рассеять избыток энергии и становится *хрупким*. Вероятность повреждений под действием аналогичных нагрузок существенно меньше, если материал способен к релаксации.

Мы наблюдаем двойственность требований к свойствам клеевого шва. С одной стороны, он должен обладать максимально высоким пределом упругости, чтобы выдерживать большие нагрузки, а с другой стороны, он должен обладать хорошими деформационными свойствами, чтобы рассеивать энергию и не допускать концентрацию напряжений, приводящую к росту и распространению трещин.

Примеры деформаций твердых тел

При нагрузках на сдвиг и изгиб (рис. 3.4 б и 3.4 в) материал ведет себя как упругое тело, т.е. в соответствии с законом Гука. *Коэффициент*

Пуассона q характеризует изменение поперечного сечения в процессе продольного растяжения. Модуль упругости при деформации сдвига G (модуль сдвига) определяется из уравнения $G = E / 2 (1 + q)$. Значения коэффициента Пуассона изменяются в пределах от 0,25 (для густосшитых) до 0,5 (для эластомеров), G находится для клеевых материалов $E/2,5$ и $E/3$.

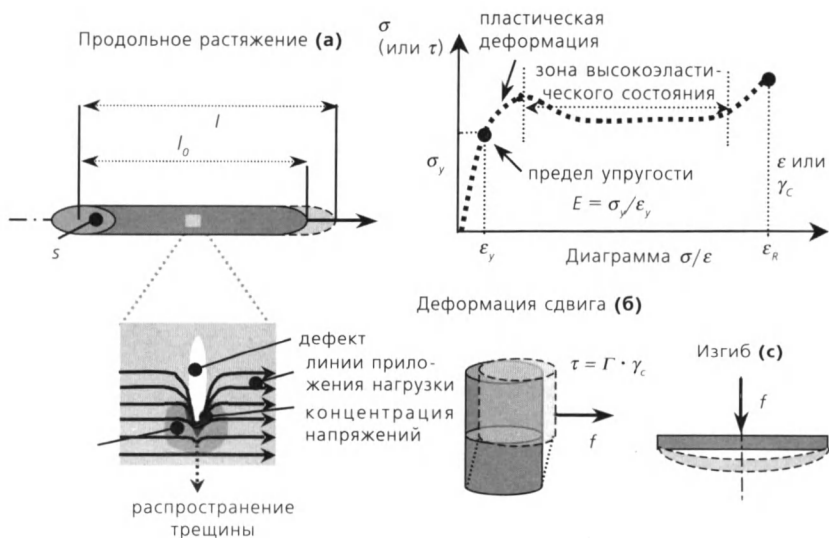


Рис. 3.4. Примеры деформаций твердых тел

Модуль сдвига G

Он выражает пропорциональность (до предела упругости) между напряжением τ и относительной деформацией γ_c : $\tau = G \cdot \gamma_c$ (G : МПа).

Диаграммы напряжение – деформация различных типов полимеров

Типовые диаграммы σ/ϵ (или τ/γ_c) представлены на рис. 3.5 вместе с характерными значениями E и G . Кривые растяжения показывают, что свойства полимеров могут изменяться в широком диапазоне:

- очень высокая жесткость с небольшой пластической деформацией, что приводит к большой хрупкости (для редкосшитых полимеров или для специальных материалов, например цианакрилатов);

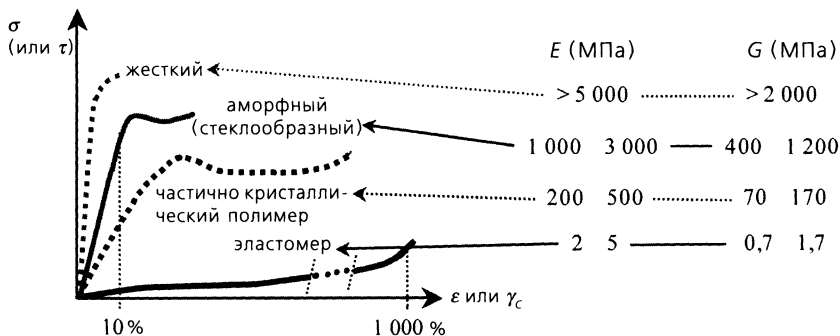


Рис. 3.5. Кривые растяжения для различных полимерных материалов

- средние значения жесткости в сочетании с небольшими деформационными характеристиками ($\sigma_y \approx 100$ МПа, $\epsilon_y \approx$ несколько %), что свойственно для сшитых полимеров, например для модифицированных каучуками эпоксидных материалов или для аморфных полимеров с повышенной температурой стеклования, например поликарбонатов;
- средняя жесткость в сочетании с высокоэластичностью, что способствует рассеиванию энергии (такими свойствами обладает полиэтилен);
- высокие значения деформации, но без сохранения пластических свойств (о таких материалах пойдет речь в данной главе).

Частично кристаллические полимеры и эластомеры хорошо подходят для использования в качестве клеевых материалов. Диаграммы σ/ϵ показывают, что не существует полимеров, которые могли бы в течение длительного времени выдерживать нагрузку без деформации. При создании клея требуется, чтобы он одновременно сочетал и прочностные (упругие), и деформационные свойства.

Высокоэластические характеристики для «жестких» и «мягких» полимеров

Модули E и G не являются постоянными величинами для данного полимерного материала, поскольку их величины существенно зависят от температуры. Диаграммы σ/ϵ показывают наличие двух типов эластичности при кратковременных нагрузках: небольшая деформация полимеров в стеклообразном состоянии или сшитых полимеров,

и большая деформация эластомеров. В термодинамическом плане оба вида эластичности отличаются друг от друга. Эластичность «жесткая» имеет «теплосодержащее» происхождение из-за поглощения энергии — *эндотермическое*, что связывают с перемещением атомов. Эластичность «каучуковая» имеет «энтропийное» происхождение — *экзотермическое*, которое происходит из-за «структурирования» макромолекул под воздействием нагрузки (что в ряде случаев может привести к частичной кристаллизации). Это определяет двойственное влияние температуры: при нагреве стеклообразный полимер становится все «мягче» (значение модуля упругости E уменьшается), тогда как эластомер, наоборот, «затвердевает» (E увеличивается).

Пластичность и ударопрочность клеевых материалов

Среди преимуществ при выборе того или иного клеевого материала достаточно часто в качестве критерия выбора используют величину ударной вязкости, которая определяет поведение клеевого материала при воздействии мгновенных нагрузок. Такими же свойствами должны обладать противоударные стекла и ветровые стекла автомобилей. Клеевые густосетчатые материалы или же полимеры в стеклообразном состоянии не могут быть использованы для этих целей по причине своей хрупкости.

Спорт

Преднамеренный небольшой подогрев шин перед автомобильными гонками связан с улучшением эластичных свойств эластомеров за счет изменения температуры. В других видах спорта, например, большой теннис, также известен этот «секрет», когда немного подогретый резиновый мяч лучше отскакивает от земли.

Трещина и рассеивание энергии

В данной книге подробный механизм образования трещин в полимерных материалах не рассматривается. Рассмотрим только некоторые общие положения.

Связь между напряжением при разрыве и размерами дефектов

В механике разрушения твердых тел принимают, что «сопротивление разрыву материала тем слабее, чем больше в нем дефектов». Дефекты можно моделировать (рис. 3.6) с помощью эллипсов, большая ось

которых является перпендикулярной к нагрузке. В точках эллипса (точки А) отношение локального напряжения к нагрузке определяется уравнением:

$$\sigma_A/\sigma = (1+2a/b) \text{ (} a \text{ и } b \text{ соответственно большая и малая ось),}$$

которое показывает, что для разрыва (a намного больше b) требуется большая концентрация напряжений.

Для хрупких материалов напряжение для разрыва σ_R обратно пропорционально величине a , отсюда следует оценка влияния размера дефекта.

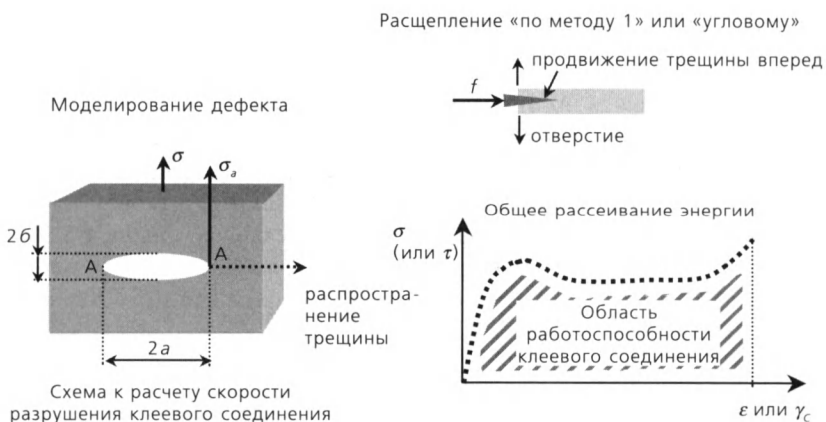


Рис. 3.6. Схема роста и распространения трещины

При анализе рассмотренного механизма разрушения не следует делать преждевременных выводов. Это связано с тем, что упрощенный анализ не учитывает тот факт, что дефекты, которые уже имели место на материале, не носят все эллиптический характер и не ориентированы в определенном направлении. По тем же условиям, согласно которым мы определили что величина σ_R обратно пропорциональна величине a , мы также можем утверждать, что продольный разрыв имеет тенденцию замыкаться. Это не соответствует действительности. Подтверждением этого являются опытные модели, на которых изучалось распространение трещины: например тесты на «двойном кронштейне», в частности, *расщепление* (метод открытия) или «угловой» (рис. 3.6). Все результаты экспериментальных исследо-

ваний показали, что усилия всегда *перпендикулярны вынужденной трещине*.

Газовые пузыри в швах

Наличие сферических микродефектов, абсолютно деформируемых, например в виде воздушных пузырей (газ может быть любым), далеко не во всех случаях приводит к ухудшению свойств полимерных материалов. Пузырьки в небольшом количестве, наоборот, улучшают сопротивление за счет локального рассеивания энергии напряжений. Это очень хорошо, поскольку химики знают, что практически невозможно получить полимерные материалы без пузырьков. Они также знают, что регулировать размер и количество воздушных включений в материале с изменяемой вязкостью очень сложно: нет очевидной возможности контроля механической стойкости с помощью дисперсии газовых пузырьков. Другим способом уменьшить скорость распространения трещины является введение в состав клеев полых микрошариков или нанотрубок.

Рассеивание энергии

Другая ключевая концепция механики разрушения касается *энергии деформации*. С макроскопической точки зрения (рис. 3.6) энергия деформации (или *плотность энергии деформации* U , отнесенная к единице поверхности) есть площадь под кривой σ/ϵ . Кроме способности к рассеиванию, этот параметр не содержит никакой иной полезной информации. Для понимания механизма разрушения клеевого материала необходимо вернуться к изучению скорости изменения энергии dU в зоне (dA) *начала прорастания трещины*. Величину dU можно определить, зная следующие параметры:

- *сопротивления* материала $R = dU_d / dA$ (единица измерения Дж · м⁻²);
- *процент восстановления энергии*, т.е. разница $(dU - dU_d)$ от восстановленной энергии во время небольшого увеличения зоны трещины.

Из вышесказанного следует, что разрушение происходит в том случае (т.е. *трещина начинает распространяться*), если *коэффициент восстановления энергии выше, чем сопротивление разрыву* R .

Таким образом, условием разрушения является критическое раскрытие микротрещины, которое зависит от константы материала ζ . Трещина начинает распространяться с катастрофической (для данного материала) скоростью, когда ее раскрытие в вершине в процес-

се деформирования достигает своего критического значения и становится равным данной константе ζ_c . Для хрупких моделей физической смысл константы ζ_c соответствует удлинению при разрыве химических связей.

Практические рекомендации

Архитекторам хорошо известно, что при наличии практически близких значений жесткости (E изменяется в пределах 200 и 100 ГПа) сталь и стекло имеют существенно отличные друг от друга значения коэффициентов восстановления энергии (соответственно 2000 и 20 Дж · м²). Именно по этой причине арматуру делают именно из стали, а не из стекла. Если сравнить свойства органического стекла и поликарбоната, то оба этих материала являются термопластами с температурами стеклования T_g : 110 и 150°C, соответственно. Они также имеют достаточно близкие значения модуля упругости (E : 2,5 и 1,5 ГПа), однако способность рассеивать энергию у поликарбоната практически в десять раз выше, чем у оргстекла. Именно по этой причине производят замену витражей: стекло на оргстекло, которое также лучше заменить на поликарбонат. Для клеевых материалов также требуются не столько высокие «классические» параметры (сопротивление разрыву, модуль упругости и пр.), сколько хорошие значения коэффициента восстановления энергии.

3.2.2. Высокоэластичность

Основное отличие каучуков от кристаллов и стекол — это способность обратимо деформироваться на сотни процентов, и именно это свойство и называют высокоэластичностью. Высокоэластическое состояние имеет место только у полимеров и обусловлено гибкостью их макромолекул. Упругая деформация связана с изменением средних расстояний между атомами (т.е. с ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей без изменения среднего расстояния между цепями) и именно поэтому она очень маленькая. Высокоэластическая деформация полимеров не может быть равновесной, поскольку состоянию покоя соответствует свернутая в клубок форма макромолекул. Уменьшение напряжений при фиксированной деформации упруговязкого тела получило название — *релаксация напряжений*.

Скорость сдвига

Напряжение сдвига вызывает картину послышного распределения скоростей в слое жидкости. Градиент скорости называют скоростью сдвига γ_c' , величина которой пропорциональна напряжению при

сдвиге σ . Отношение напряжения к скорости сдвига определяет величину динамической вязкости ($\eta = \tau/\dot{\gamma}$, единица измерения: Па · сек).

Характеристики высокоэластичности

Текущность

Зависимость высокоэластической деформации от времени (рис. 3.7) позволяет оценить релаксационные свойства полимерного материала. Для описания процессов течения используют параметры скорости сдвига $D(t)$ и напряжения сдвига $J(t)$.

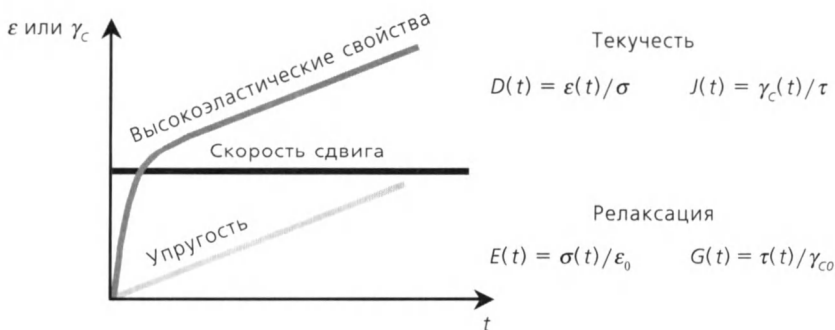


Рис. 3.7. Зависимость деформации от времени

Релаксация напряжений

Релаксация напряжений – это физический процесс перехода системы в равновесное состояние, адекватное изменившимся внешним условиям. При изучении поведения полимерного материала (рис. 3.7) можно определить значение модуля сдвига $G(\cdot)$.

Значение деформаций при переменном напряжении

Всякий периодический процесс можно представить в виде суммы синусоидальных процессов различных частот ν (циклы/сек). Приложенное напряжение характеризуется амплитудой и частотой ν (или периодом ω ($\omega = 2\pi \nu$ радиан/сек), что равнозначно $t = 1/\omega$). Зависимость деформации от частоты имеет большое практическое значение. Напряжение может быть разложено на две компоненты: совпадающую

по фазе с деформацией и отличающуюся от нее по фазе на 90° . Векторы напряжения и деформации смещены относительно друг друга на угол δ . Разделив компоненты вектора напряжения на абсолютное значение деформации, получаем модуль в виде двух слагаемых.

- действительный модуль $E'(\omega)$ при растяжении, действительный модуль при сдвиге $G'(\omega)$;
- мнимый модуль $E''(\omega)$ при растяжении, мнимый модуль при сдвиге $G''(\omega)$;
- угол потерь δ , который обычно выражают через тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta = E''(\omega)/E'(\omega)$ или $\operatorname{tg} \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$.

Тангенс угла потерь ($\operatorname{tg} \delta$) характеризует соотношение между рассеянной энергией (в виде тепла) и сохраняемой энергией (восстанавливаемой) в процессе деформации. Этот параметр характеризует способность материала к амортизации напряжений.

Специфика высокоэластичных свойств

Больцман предположил при оценке поведения полимерного материала использовать принцип суперпозиции, согласно которому деформация состоит из деформации, развивающейся за определенное время под действием определенного напряжения, а также из деформации, которая дополнительно развивается за некоторый отрезок времени под действием некоторого фиксированного напряжения. Таким образом, в каждый момент времени на деформацию, развивающуюся к тому моменту, накладывается дополнительная деформация, обусловленная дополнительным напряжением. Принцип температурно-временной суперпозиции предложил Либерман.

Ценность принципа суперпозиции

Оба принципа наложения анализировались в рамках концепции *линейной вязкоэластичности*: небольшие деформации «однородных» материалов, изотропных с точки физических свойств и неструктурных (аморфных). Обобщение областей их применения в случае, к примеру, больших деформаций может привести к абсолютно ошибочным объяснениям и предположениям.

Принцип наложения

Принцип температурно-временной суперпозиции позволяет получить зависимость механических свойств от частоты в очень широком диапазоне температур. В соответствии с этим принципом влияние

температуры и времени на вязкоупругие свойства эквивалентны (т.е. свойства зависят от всей истории нагружения).

Если в процессе эксплуатации клеевого соединения в течение некоторого промежутка времени на него не действует нагрузка, из этого, в соответствии с принципом суперпозиции, вовсе не следует, что при расчете его долговечности не следует учитывать ранее действующие факторы нагрузки. Все нагрузки должны суммироваться и учитываться при расчетах надежности и долговечности клеевого соединения.

Принцип температурно-временной суперпозиции

Предположим, что нагрузки, температура и продолжительность их воздействия оказывают одинаковое влияние на механические свойства полимерных материалов (модули и угол потерь).

Полимерный материал может быть жестким и эксплуатироваться при температуре ниже температуры стеклования (T_g), при этом находится под воздействием различных нагрузок, ударных, или циклических, или же, наоборот, эксплуатироваться при температурах выше температуры стеклования и нагружаться медленно с очень низкой частотой (она может быть даже постоянной).

С точки зрения высокоэластичных свойств полимерных материалов температурно-временная эквивалентность позволяет установить «главные зависимости»: модули (E , G , E' , G' , E'' , G'') и $\text{tg}\delta$ в зависимости от температуры T или времени t (рис. 3.8). Принцип температурно-временной суперпозиции широко использовали в своих работах Вильямс, Ланделл, Ферри.

$$\ln a_T = \frac{17,4(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)} .$$

где a_T – фактор приведения (или величина смещения), равная $a_T = \eta_T / \eta_{T_g}$.

Релаксационные явления при циклических деформациях

Применение все более точных приборов для исследований позволяет получать характеристики материалов. Если использовать эти образцы в качестве моделей склеенных швов, то при объяснении результатов опытов следует быть очень осторожными. Это связано с тем, что при данных испытаниях нет возможности учесть влияние технологии склеивания.

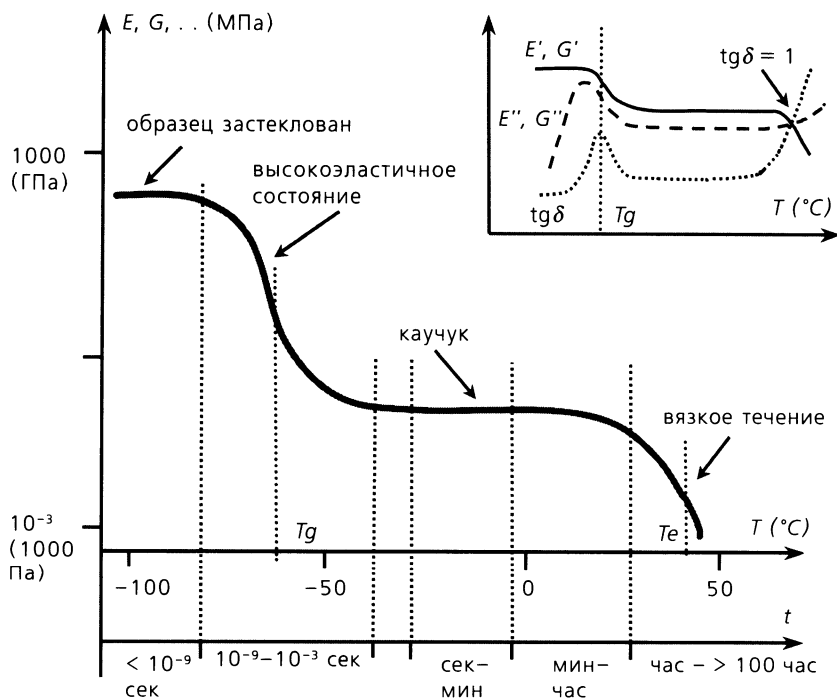


Рис. 3.8. Кривая релаксации напряжений, типичная для термопластичного полимера

3.2.3. Практическое применение результатов исследования высокоэластичности

Можно обобщить проведенные исследования структур на свойства клеевых материалов, условно разделив их на «эластичные» и «жесткие». Уточнив рабочую температуру и структуру клея в отвержденном состоянии (сшитая или аморфно-кристаллическая) шва, можно разработать типовые рекомендации по склеиванию.

«Эластичные» полимеры

Данные материалы имеют невысокие значения модулей упругости (в пределах от 1 до 10 МПа при температуре окружающей среды). Они не относятся к группе конструкционных клеев, поскольку не обладают высокими прочностными характеристиками при высоких темпе-

ратурах. Однако они обладают хорошими деформационными характеристиками, что позволяет их рекомендовать для склеивания в тех случаях, когда клеевой шов должен выдерживать ударные нагрузки (для этого требуется, чтобы клеевой материал обеспечивал рассеивание достаточно большого количества энергии). К преимуществам данных материалов относятся следующие.

- Способность амортизировать удары и вибрации, сопротивляться циклическим нагрузкам (усталостная прочность), рекомендуются для склеивания транспортных средств.
- Возможность обеспечивать хорошую механическую стойкость при различной геометрии нагрузок (рис. 3.9); наиболее благоприятными являются сдвиговые нагрузки, удовлетворительно работают при отслаивающихся и циклических нагрузках.
- Низкая скорость распространения дефекта (если он все-таки возникает в материале, то далее трещина увеличиваться в размерах не будет).

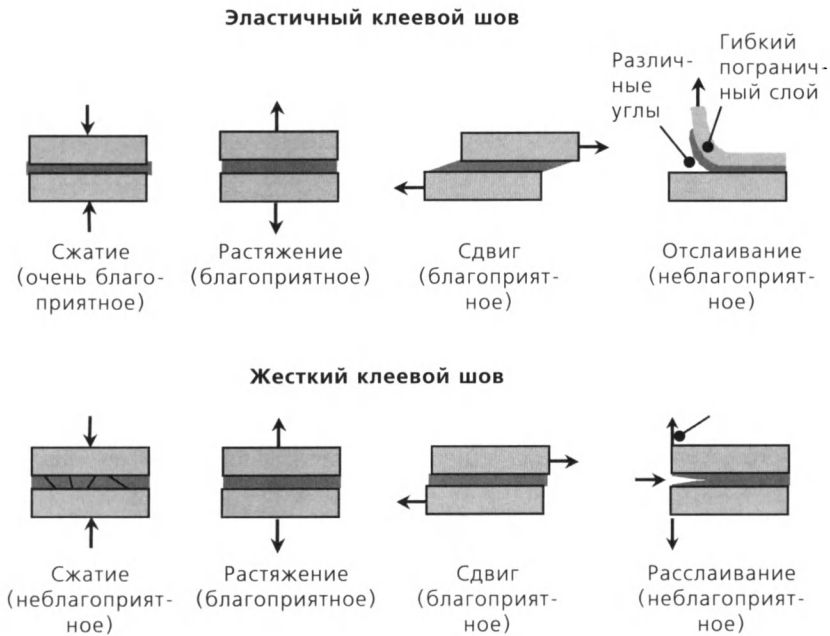


Рис. 3.9. Основные типы нагружения клеевого соединения

Уменьшение механической прочности при повышении температуры не рассматривается как дефект, так как данные материалы относятся к классу термопластов. Некоторые недостатки, связанные с хорошими деформационными характеристиками, могут быть существенно уменьшены, если использовать армирующие наполнители. К преимуществам термопластичных материалов относится и высокая производительность, что связано с отсутствием длительной операции отверждения.

«Жесткие» полимеры

Полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии при температуре окружающей среды, имеют высокие значения упругих характеристик и прочности. Они не обладают способностью к рассеиванию энергии, но благодаря способности к пластической деформации отличаются хорошей долговечностью в условиях длительного воздействия циклических нагрузок. Напоминаем их свойства:

- способность выдерживать высокие нагрузки (высокие значения E , σ_y , σ_R) при сохранении стабильности размеров клеевых соединений при различной температуре;
- способность к пластической деформации и к локальному рассеиванию энергии, необходимому для ограничения концентрации напряжений при возникновении дефектов структуры.

Для повышения долговечности клеевых соединений, собранных с использованием жестких клеев, целесообразно вводить в их состав пластификаторы (т.е. сделать материал более эластичным). Это будет способствовать высокоэластичному рассеиванию энергии и увеличит стойкость клеевых соединений к действию ударных нагрузок.

3.3. Когезионная прочность

В процессе склеивания смачивание подложек клеевым материалом происходит за очень короткий промежуток времени. Далее следует процесс отверждения, который протекает в течение достаточно длительного периода времени. В зависимости от того, принадлежит ли клей к термопластичным материалам или к терморезактивным, рассмотрим возможные механизмы образования клеевого соединения (таблица 3.1).

Табл. 3.1. Различные виды клеящих материалов и швов

| | | | |
|--|-------------------------------------|---|---|
| Клеевой шов | Полимер (без поперечных связей) | | Сшитый полимер |
| Основа клеящего материала | Полимер | | Олигомер и отвердитель |
| Форма | Раствор Эмульсия Клей-расплав | «самокля- щий», т.е. липкий клей (PSA) | Раствор Коллоидный раствор Многофазная система |
| Механизм отверждения | Физический | | Механичес- кий |

Для термопластичных клеевых материалов образование клеевого шва (т.е. развитие когезии) происходит физическим способом в процессе его затвердевания. Давление при склеивании позволяет увеличить прочностные свойства клеевого соединения и обеспечивает получение равномерного клеевого шва. Если клей представляет собой раствор, то процесс его отверждения происходит в процессе испарения растворителя. После этого он становится термопластичным, и для обеспечения высоких прочностных характеристик клеевого соединения также требуется создание давления.

Для терморективных клеевых материалов процесс образования сшитого полимера происходит непосредственно в процессе склеивания. В состав клеевого материала входят различные материалы: олигомер или смесь олигомеров, отвердитель, пластификатор, различные модифицирующие добавки. Достаточно часто для получения густосшитых материалов в процессе отверждения используют нагрев.

В процессе образования клеевого соединения могут одновременно происходить физические, химические и механические процессы.

3.3.1. Основные понятия визкозиметрии. Реология

Технологии склеивания существенно зависят от вязкости клеевого материала, значения которой могут изменяться в очень широких пределах. Клеевые материалы относятся к неньютоновским жидкостям и в зависимости от своих свойств могут представлять собой псевдопластичные или пластичные жидкости. Величина их динамической вязкости η определяется из отношения напряжения сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}_c \text{ (единица измерения: Па} \cdot \text{сек)}.$$

Для ньютоновских жидкостей (к этой группе относится вода) вязкость не зависит от скорости деформации $\eta = 10^{-3}$ Па · сек при 25 °С. Для полимеров, вязкость которых намного выше (10^2 - 10^6 Па · сек), ее значение увеличивается при увеличении скорости сдвига. Это свойство имеет важнейшее техническое значение, поскольку позволяет регулировать очень многие технологические процессы (например, чем быстрее расплавы полимеров транспортируются через сопло литьевых машин, тем существеннее снижается их вязкость).

Термином тиксотропность обозначают реологическое явление, когда жидкость может восстанавливать свою структуру всякий раз, когда она остается в покое в течение длительного периода времени. Реопексные жидкости характеризуются возрастанием вязкости при продолжительном сдвиге. В состоянии покоя они восстанавливают первоначальный (т.е. низкий уровень) вязкости.

«Тиксотропия» клеящих материалов

Бингхамин ввел понятие тиксотропии и квалифицировал его как способность жидкости восстанавливать при определенных условиях свою структуру. Тиксотропия является важнейшим свойством клеевых материалов, поскольку если клей обладает тиксотропностью, то он не будет стекать с вертикальных поверхностей. Более подробно мы рассмотрели данные вопросы в разделе 2.2.3.

3.3.2. Когезионная прочность термопластичных клеевых швов

Общие аспекты

По какому бы механизму ни происходило бы образования клеевого материала, этот процесс всегда характеризуется уменьшением вели-

чины свободного объема макромолекул (рис. 3.10). Это характерно и для термопластичных, и для терморезактивных материалов. Величина, на которую уменьшился свободный объем, зависит от следующих факторов:

- температуры;
- толщины клеевого шва и одной из двух подложек;
- термомеханических характеристик клеевого материала

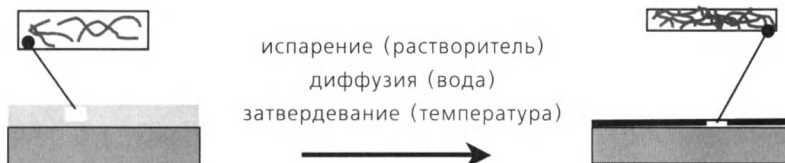


Рис. 3.10. Процесс образования клеевого шва при использовании термопластичного клея

На характер поведения клеевого шва оказывают влияние природа и интенсивность взаимодействий на поверхности раздела фаз. В основе этого взаимодействия лежат слабые (дисперсные LW) связи, установленные в момент смачивания подложки клеем. Эти связи обеспечивают невысокие значения адгезионной прочности. Гент и Шульц предложили уравнение для определения энергии расслаивания (G_{sep}) в зависимости от скорости (v):

$$G_{sep} = W_{adh} [1 + f \cdot v^n],$$

где: f – функция параметров структуры клеевого шва и условий нанесения клея; n – показатель, полученный эмпирическим путем; W_{adh} – термодинамическая энергия адгезии.

Может возникнуть ситуация, при которой процесс смачивания уже завершен, в связи между клеем и подложкой, например типа AB , еще продолжают устанавливаться (т.е. возникают после фазы смачивания). В этом случае для их успешного завершения требуются соответствующие условия:

- термодинамическое «разрешение»;
- кинетическая «осуществимость»;
- операционная «осуществимость».

Эти процессы можно наблюдать не только при использовании клеев-расплавов, но и для некоторых других групп клеевых материалов. Значение энергии расслаивания можно также определить из уравнения:

$$G_{sep} = G_{sep}^o [1 + g \cdot \nu^n],$$

где g – функция параметров структуры клеевого шва для используемой технологии; n – коэффициент, найденный экспериментальным путем; $G_{sep}^o = N \cdot W_{adh}$ (где N – коэффициент, приблизительно равный 1000 – 10000).

Места взаимодействий пограничного слоя и макромолекул

Поверхность пограничного слоя подложки имеет участки, где происходит *физическое сцепление* (путем слабых взаимодействий LW при расстоянии между связанными атомами в несколько нм). Кроме этого, имеются участки, где возникают физико-химические связи (например, путем средних взаимодействий AB при расстоянии между связанными атомами: 0,2 – 0,3 нм). Эти участки впоследствии могут стать местом, где будут образованы химические связи (например, ковалентные связи, для которых расстояние между связанными атомами составляет 0,15 нм). Участков, где происходит сильное или среднее взаимодействие, достаточно много (порядка $10^{11} - 10^{14}$ на 1 см^2). Основным способом, обеспечить максимально возможное появление участков такого взаимодействия является создание внешней нагрузки (т.е. требуется приложить внешнее давление к склеиваемым поверхностям). Для полимера с молярной массой $10^5 - 10^6$ (г/моль) количество возможных связей составляет около 5×10^{17} (в слое материала) или $10^{11} - 10^{12}$ (на межфазной границе). Из этого следует, что даже в самых идеальных условиях количество функциональных групп на межфазной границе на 20–25% ниже, чем в слое материала.

Жидкие кристаллы

Такие полимеры (рис. 3.1) имеют особую структуру. По своему физическому состоянию это кристаллические материалы, макромолекулы которых ориентированы вдоль одного преимущественного направления. Эти материалы используют в качестве трансплантатов, поскольку они являются носителями определенных функциональных групп и способны к образованию прочных химических связей.

Взаимодополняемость адгезии и когезии

В процессе образования клеевого шва происходит нарастание вязкости, что оказывает существенное влияние на структуру клеевого материала. Макромолекулы полимеров в разбавленном растворе прилипают друг к другу. Процессы смачивания также оказывают существенно влияют на структуру материала, поскольку оказывает большое влияние микрорельеф поверхностей подложек, вязкость клея, температура и пр. Логично предположить, что наилучшим образом эти процессы будут протекать в том случае, если клей представляет раствор. Однако это не так. Клеи-растворы нашли ограниченное применение, что связано с их низкими деформационно-прочностными характеристиками, высокой токсичностью и пожароопасностью. При использовании клеевых материалов в виде концентрированных растворов или расплавов качество склеивания во многом зависит от технических характеристик непосредственно технологического процесса склеивания: способа нанесения клея, давления, температуры, толщины клеевого шва и пр. То же самое относится и к эмульсиям, которые целесообразно использовать для склеивания пористых поверхностей.

Полихлоропропеновые клеевые материалы используются в виде раствора или эмульсии. Они обладают хорошими адгезионными свойствами по отношению к самым различным поверхностям и позволяют получать клеевые соединения с хорошими деформационными характеристиками. Отличительной особенностью данных клеев является их липкость, которая упрощает технологический процесс склеивания.

Если в процессе образования клеевого шва не происходит образование поперечных связей (т.е. нет сшивки), то в этом случае на величину когезионной прочности клеевого материала оказывают существенное влияние условия образования клеевого соединения. Именно они определяют структуру полимера в клеевом шве, и, соответственно, от них зависят многие термомеханические свойства материала. Свое отрицательное влияние на этот процесс оказывают подложки (склеиваемые материалы), которые ограничивают возможности перемещения макромолекул и создают препятствия для их свободного структурирования.

Именно по этой причине наименьшими прочностными свойствами обладает пограничный слой, т.е. область на границе раздела фаз клей – подложка. Однако если между клеевым материалом и подложкой произошло химическое взаимодействие, например образовались ковалентные связи, в этом случае подложка, наоборот, оказывает положительное влияние на прочностные свойства клеевого соединения.

3.3.3. Когезионная прочность сетчатых полимеров (клеевых швов)

Общие аспекты

Механизм образования сетчатого полимера достаточно сложен. Упрощенно можно представить его в виде двух самостоятельных процессов.

Процесс отверждения клея происходит методом:

- ступенчатой полимеризации, при котором в реакции участвуют наиболее активные функциональные группы;
- цепной полимеризации, при которой процесс сшивки происходит за счет раскрытия двойных связей (как правило, двойной связи $C=C$).

Эти два процесса имеют много общего. Они обладают свойством воспроизводимости. Реакции в этих процессах протекают без внешнего вмешательства, т.е. в процессе течения реакции не требуется дополнительное изменение внешних условий. Такие процессы протекают при реакции:

- полимеризация по замкнутому циклу (без образования вторичных продуктов):
 - эпоксины – амины (эпоксидные клеи холодного отверждения),
 - спирт – изоцианаты (полиуретановые клеи);
- полимеризация по открытому циклу (с удалением вторичных продуктов):
 - фенол – формальдегид (фенолформальдегидные клеи),
 - силанол – силанол (силиконовые клеи);
- радикальная полимеризация (за исключением цианакрилатных клеев):

- ненасыщенные полиэферы,
- акрилаты (в том числе анаэробные материалы).

Каждый тип химической реакции (ступенчатый или цепной) имеет свои особенности, которые в дальнейшем оказывают влияние на свойства получаемых клеевых соединений.

Ступенчатая полимеризация

Речь идет о последовательности элементарных реакций (рис. 3.11), в результате которых происходит образование сетчатого (сшитого) полимера.

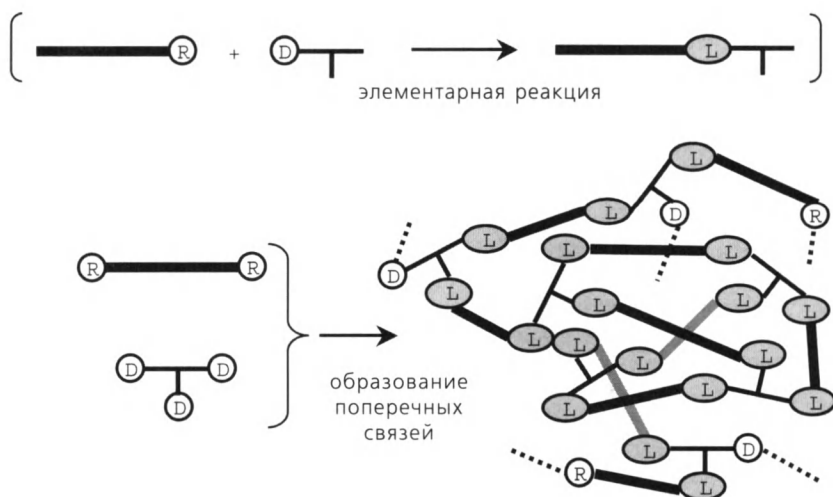


Рис. 3.11. Пример ступенчатой полимеризации

Ход реакции

Реакция начинается, когда соответствующие функциональные группы (олигомера и отвердителя) вступают в контакт друг с другом, именно поэтому большинство клеевых материалов являются двухкомпонентными составами. Скорость протекания химической реакции зависит от многих факторов: температуры, времени, реакционной способности и пр.

Процесс образования сетчатой структуры

Клеевые материалы подразделяются на клеи холодного и горячего отверждения. Для первых процессы полимеризации с высокой скоростью протекают уже при комнатной температуре. Для вторых требуется повышение температур до определенного значения. В процессе отверждения при повышенных температурах, как правило, получают густосшитые полимеры с хорошими механическими характеристиками при повышенных температурах.

Важность «стехиометрии»

Особенностью ступенчатой полимеризации является необходимость использования строго определенного количества (речь идет о «стехиометрическом» количестве) соответствующих функций. Если требуемое соотношение нарушается, например уменьшается, то в результате вместо густосшитого полимера образуется редкосшитый. Прочность такого клеевого соединения существенно меньше.

Как соблюдать стехиометрию

Для удобства дозировки клеевые материалы фасуют в специальные шприцы, которые поставляются комплектно (двойной шприц). Диаметр шприцов соответствует требуемому соотношению компонентов и при надавливании на поршень соответственно из каждого шприца выдавливается требуемое количество материала. При работе с двухкомпонентными системами следует помнить, что на прочность клеевого соединения отрицательное влияние оказывает не только недостаток, но и избыток отвердителя. В однокомпонентных клеевых материалах отвердитель обычно спрятан (латентные отвердители) или же процесс полимеризации происходит под действием какого либо ускорителя. В качестве таких ускорителей реакции полимеризации могут выступать температура, влажность и др.

Одним из важнейших способов изменять в широких пределах свойства клеевого соединения является введение в состав клеев различных наполнителей. Наполнители могут быть использованы в виде порошков, нитей или тканей. Во всех случаях происходит образование полимерного композиционного материала, который отличается более высокими, по сравнению с ненаполненным клеем, значениями упругих и прочностных характеристик.

Механизм «желатинизации»

Речь идет об особенности полимеризации многофункциональных реагентов, которые постепенно начинают объединяться в димеры,

тримеры и другие более или менее разветвленные, но без создания трехмерной структуры. Этот процесс происходит до определенной критической точки («точка желатинизации»). Далее процесс продолжается уже с образованием сетчатой структуры. Чем больше валентность, тем быстрее наступает желатинизация.

«Функциональность» полимеров

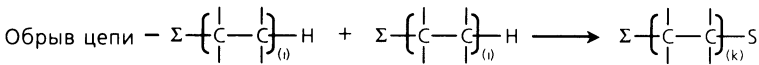
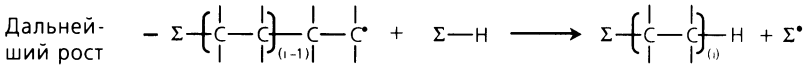
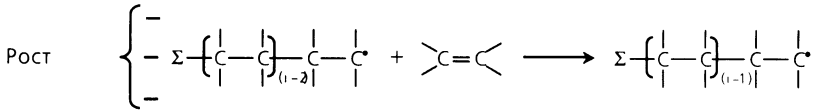
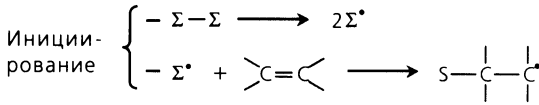
Рассмотрим простой пример. Допустим, что в 1 грамме двухкомпонентного клея содержится 2 моля двухвалентного олигомера (например диэпоксидного олигомера) молярной массой 400 г/моль и 1 моль четырехвалентного отвердителя (например аминного типа) молярной массой 200 г/моль. В результате имеется 5×10^{21} валентных групп ($2,5 \times 10^{21}$ эпоксидных и $2,5 \times 10^{21}$ аминных). Если предположить, что объемная масса равна 1 г/мл и степень отверждения составит 99%, то все равно «останется» 5×10^{19} непрореагировавших валентных групп на мл. Это соответствует наличию 10^{12} валентных групп на площади клея 1 см^2 толщиной 0,2 нм.

Процесс радикальной полимеризации

При цепной полимеризации макромолекулы образуются в результате раскрытия кратных связей цепей мономеров при воздействии на них активных центров, находящихся на концах растущей цепи. В этом процессе элементарная реакция (рис.3.12) является следствием трех последовательных этапов:

- *Иницирование радикальной полимеризации:*
 - получение первичных радикалов (свободный радикал E*),
 - передача кинетической цепи, что приводит к ее росту.
- *Рост цепи:*
 - последовательное добавление (почти мгновенно) свободного радикала в ненасыщенное место, что позволяет увеличивать цепь последовательным приращением одной единицы.
- *Дальнейший рост*
 - реакция иницирования включает два последовательных процесса. Первоначально происходит образование первичных свободных радикалов в результате распада инициатора (или облучения мономера), и далее происходит процесс присоединения радикалов к мономеру. Первичный радикал обычно взаимодействует с «хвостом» мономера. Такой порядок присоединения определяется как «голова» к «хвосту».

Элементарная реакция



Образование поперечных связей

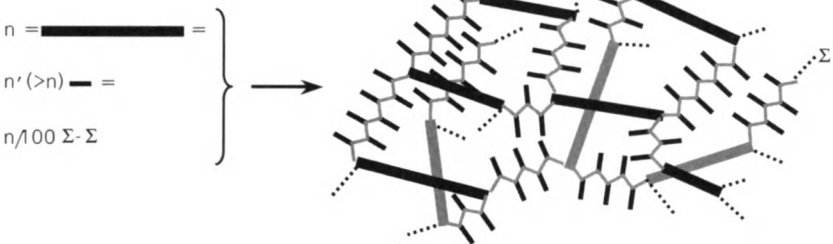


Рис. 3.12. Механизм радикальной полимеризации

• **Обрыв цепи:**

— обрыв цепи осуществляется в результате протекания одного из следующих процессов: соединения (рекомбинации) радикалов или диспропорционирования радикалов. В результате этих процессов атом водорода предконцевого углерода одного радикала переносится к концевому атому углерода другого радикала.

Течение реакции

На кинетику радикальной полимеризации оказывает влияние скорость образования активных центров. В результате возникает ситуация, при которой уже построенные элементы решетки могут соседствовать с исходными макромолекулами, которые еще не вступили в реакцию.

В процессе радикальной полимеризации происходит:

- *прогрессивное увеличение вязкости*, что оказывает большое отрицательное влияние на конечном этапе процесса полимеризации;
- *самоускорение*, что вызывает увеличение локальной температуры, что в свою очередь приводит к резкому повышению скорости реакции; следствием такого процесса является разброс значений молярных масс;
- *повышение температуры перехода в стеклообразное состояние смеси мономера и полимера по мере аккумуляции последнего*. Как только она станет равна температуре полимеризации, материал весь перейдет в стеклообразное состояние и процесс полимеризации прекратится;
- *накопление некоторого количества остаточных мономеров* (именно этим фактом объясняется характерный стирольный запах, присущий полиэфирным связующим);, что связано с невозможностью достичь 100%-ного взаимодействия между соответствующими функциональными группами.

Эти последствия менее чувствительны за пределами образования поперечных связей.

- Таким образом, преждевременное образование элементов решетки, нерастворимых в процессе реакции, позволяет системе сохранять практически постоянное значение вязкости, что в свою очередь приводит к уменьшению температуры стеклования.
- Локальное повышение температуры приводит к образованию пузырьков, возникающих в процессе испарения мономеров. Если толщина клеевого шва является достаточно большой, то данные дефекты не будут иметь существенного влияния.

Специфика процесса инициирования радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация характерна для однокомпонентных клеев. Клеевые материалы являются смесями мономеров и олигомеров и содержат группы $C=C$. Первичные радикалы, необходимые для инициирования радикальной полимеризации, могут быть получены в результате химических реакций или при физическом воздействии на мономер:

- термическое инициирование (в большинстве случаев оно иницировано перекисями);
- вещественное инициирование, при котором используют, как правило, пероксиды и азосоединения);
- радиохимическое инициирование, при котором используется излучение радиоактивных источников;
- фотохимическое инициирование, которое может происходить в результате прямого облучения мономера или при использовании фитосенсибилизаторов или фитоинициаторов;
- анаэробная реакция, катализатором которой выступают ионы металлов.

В качестве инициаторов радикальной полимеризации также могут быть использованы X-лучи, ультразвук и другие методы. Основным требованием для начала процесса полимеризации является распад инициатора и присоединение радикалов к мономеру.

Последствия быстрой полимеризации

Одним из путей, позволяющих ускорить процесс радикальной полимеризации, является увеличение количества инициаторов или увеличение скорости их разложения на радикалы. Однако в этом случае процесс полимеризации действительно закончится в более короткие сроки, но когезионные свойства клеевого материала будут ниже.

Общее и различное между ступенчатой и цепной полимеризацией

Общим является то, что обе эти реакции очень чувствительны к влиянию внешних условий и, в первую очередь, к воздействию температуры. В обоих случаях, если в процессе приготовления клея были нарушены требуемые пропорции между олигомером и отвердителем (не соблюдены стехиометрические соотношения), то это приведет к ухудшению свойств клеевого материала.

Что же касается отличий, то клеевые материалы, образование которых происходит в результате реакции радикальной полимеризации, имеют несколько большие возможности, связанные с направленным регулированием их свойств и технологии склеивания. В частности, становится возможным:

- вводить в состав клеевых материалов активные разбавители, которые позволяют регулировать вязкость и способны интегрироваться в решетку;
- получать эластичные клеевые материалы (речь идет об «акриловых клеях двух поколений»);
- использовать «внешние факторы» инициирования химической реакции, например, ультрафиолетовое облучение.

Область их использования ограничена из-за:

- сильной «усадки», вызванной уменьшением свободного объема;
- клеевые соединения обеспечивают долговременную прочность только при сдвиговых нагрузках;
- неполярного характера «висячих» функциональных групп, что ограничивает возможности дальнейшего увеличения адгезионной прочности за счет химического взаимодействия адгезив—подложка.

Примеры отверждения клеев по механизму ступенчатой полимеризации

Самый распространенный пример — это *вулканизация* эластомерных клеевых материалов. Высокомолекулярные полисилоксаны получают в результате ионной полимеризации с раскрытием цикла:

- путем гидролитической поликонденсации алкилхлорсиланов;
- при использовании сополисилоксанов, содержащих винильные группы, в качестве сшивающих агентов используются многофункциональные гидриды кремния.

Таким образом, происходит образование клеевых соединений при использовании высокомолекулярных полисилоксанов. Клеевые соединения отличаются очень хорошими деформационными свойствами. В некоторых случаях низкая скорость протекания процессов отверждения приводит к большим сложностям при разработке технологического процесса склеивания. Например, требуется большое количество специальной оснастки, которая фиксирует склеиваемые поверхности в течение всего периода времени полимеризации.

Соотношение процессов адгезии и когезии

При образовании в процессе отверждения клеевого материала сетчатых полимеров процессы адгезионного и когезионного взаимодействия могут как дополнять друг друга, так и, наоборот, оказывать отрицательное воздействие.

Отрицательное влияние

В процессе отверждения клеевого материала одновременно протекают процессы образования сетчатого полимера (от них зависит когезионная прочность клея) и процессы взаимодействия клея с подложкой, например посредством образования связей типа АВ (от этих процессов зависит адгезионная прочность). В зависимости от природы и состояния поверхности, температуры и толщины клеевого шва когезионные процессы могут преобладать над адгезионными. Это приведет к уменьшению прочности на границе раздела фаз. Значит, клеевой шов будет иметь слабое сцепление с подложкой и большую жесткость, что не очень практично. Процессы усадки также приводят к ослаблению адгезионного взаимодействия.

Положительное влияние

Если на поверхности подложки имеются функциональные группы, способные участвовать в реакции, чтобы *создать химические связи*, то в этом случае усиление когезии также приводит к увеличению величины адгезионного взаимодействия.

- В однородной фазе скорость химической реакции (скорость образования продукта реакции) пропорциональна концентрации реагентов (число функциональных групп на единицу объема). Коэффициент пропорциональности (*постоянной скорости*) характеризует реакционную способность имеющихся групп. Он является также функцией температуры. Кинетика химической реакции определяется уравнением *Аррениуса*.
- Первая фаза поэтапного образования поперечных связей, до желатинизации, является реакцией в однородной фазе. В объеме dV (рис. 3.13 а) число функциональных групп быстро сокращается (делится на два после каждой элементарной реакции), а вязкость увеличивается, что приводит к уменьшению скорости реакции. В результате возникают несовершенные сетчатые структуры, отличающиеся пониженными значениями когезионной прочности.

а – подложка, не участвующая (не активная) в процессе отверждения



б – подложка, на поверхности которой имеются функциональные группы, участвующие в процессе отверждения



Рис. 3.13. Образование поперечных связей с участием или без участия подложки (склеиваемой поверхности)

- Элемент объема может вступать в контакт с поверхностью (нерастворимой на стадии реакции), имеющей подходящие и доступные функциональные группы. Объем (рис. 3.13 б) в процессе реакции уменьшается на величину dV , что приводит к сохранению концентрации и вязкости на исходном уровне. Уменьшение объема – более редкий случай, который, однако, также имеет место, и в результате будут получены высокие значения когезионной прочности.

Для успешного протекания химической реакции в однородной фазе требуется сочетать положительное влияние химических связей между клеем и подложкой с оптимальной когезионной прочностью клеевого материала.

Молекулярное склеивание

Иллюстрация реакционной способности подложек, в частности кремния, показана на (рис. 3.14).

Кремний представляет собой систему с поперечными связями, состоящую из силоксановых групп (Si–O), поверхностный слой которой содержит на каждом атоме кремния группу (Si–OH), связанную водородом с молекулами воды (используется влага, находящаяся в воздухе). Когда две поверхности этого типа вступают в контакт,

водородные связи между молекулами воды обеспечивают вполне приемлемую прочность, например между двумя мокрыми стеклами. Если большая часть гидратной воды удалена путем испарения и если поверхности имеют очень низкую шероховатость, т.е. хорошо подогнаны друг к другу, то в этом случае между двумя поверхностями возникает достаточно сильно сцепление. Химическая реакция, вызванная нагревом до 400–500 °С, позволяет создать между двумя пластинами сетку, что в итоге обеспечивает хорошее соединение двух стекол между собой без использования клеевых материалов.

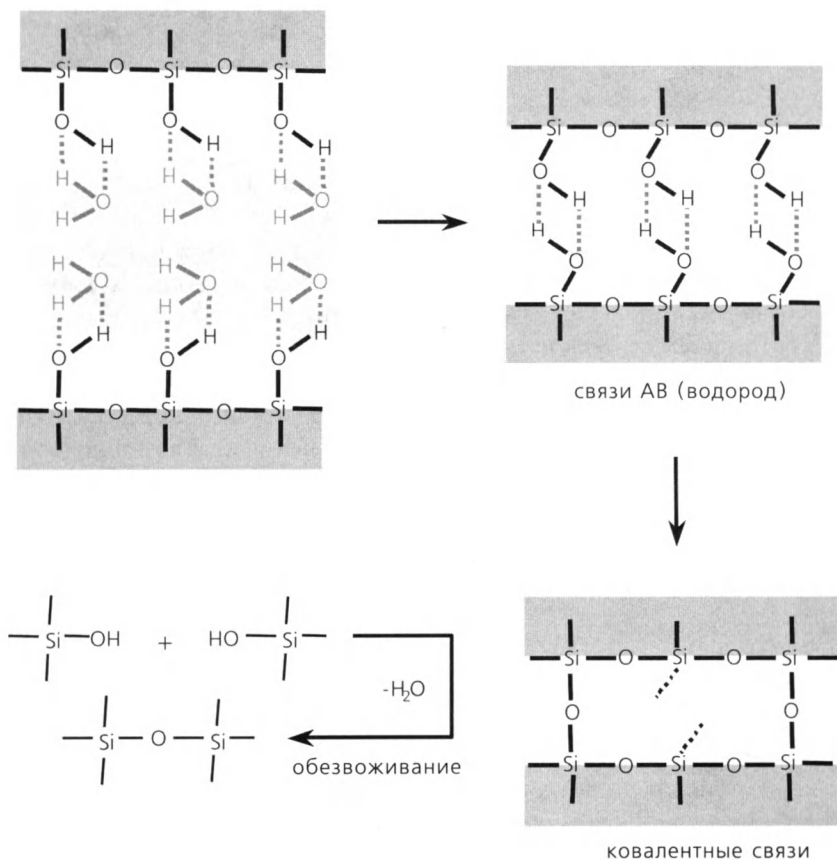


Рис. 3.14. Схема соединения двух стеклянных поверхностей без использования клеев

Технология *молекулярного склеивания* используется в различных областях, например, при нанесении рисунков на фарфор.

3.4. Заключение

На величину адгезионной прочности влияют все операции, в том числе и процессы смачивания. Именно от них во многом зависит механическая составляющая прочности (т.е. сказывается влияние микро-рельефа подложки, который может обеспечить механическое зацепление клея). Если на поверхности подложки имеются активные группы, способные образовывать связи (различных типов) с клеем, то это также приводит к увеличению адгезионной прочности. Чем сильнее связи, тем больше величина адгезионной прочности. Величина когезионной прочности во многом зависит от процессов отверждения. Если химическая реакция протекает достаточно полно и с заданной скоростью (т.е. количество прореагировавших групп близко к 100%), то значение когезионной прочности также будет оптимальным. От клеевого материала требуется, чтобы он не только выдерживал большие механические напряжения, но и обладал бы способностью к рассеиванию энергии, что позволяет существенно увеличивать долговременную прочность клеевых соединений, т.е. клеевой материал должен быть и упругим (жестким), и эластичным. На величину когезионной прочности также оказывают влияние деформационные свойства подложек. Именно от них во многом зависят все свойства клеевого соединения.

Если требуется обеспечить прочное крепление обоев, то не стоит в этом случае использовать высокопрочные и теплостойкие клеевые материалы. Хорошие свойства самого клея не являются единственным условием получения качественного клеевого соединения.

3.5. Библиография

- Timoshenko S.P., Goodier J.N., *Theory of Elasticity*, Mac Graw Hill, 1070.
- Couarraze C., Grossiord J.L., *Initiation a la rhéologie*, Lavoisier Tec & Doc, 1983 и повторные издания.
- Kanninen M.F., Popelar C.H., *Advanced Fracture Mechanics*, Oxford University Press, 1985.

- Perez J., *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Lavoisier Tec & Doc, 1992.
- G'sell C., Haudin J.-M. Eds., *Introduction a la mécanique des polymères*, INP de Lorraine, 1995.
- Maugis D., *Adhesion and Rupture of Elastic Solids*, Springer Verlag, 1999.
- Cognard J., *Science et technologie du collage*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000.
- Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, 2002.
- Maugis D., Creton C., *Mécanique de la rupture*, Sessions de formation JADH, SFV-SFA, Paris, последнее издание, 2003.

В

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО СКЛЕИВАНИЮ

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

В главах 2 и 3 рассмотрено влияние поверхностей деталей, подлежащих склеиванию, на процессы смачивания и образование физических (LW) и физико-химических (AB) связей, а также их влияние на когезионную прочность клеевого материала. Если на поверхности подложки имеются соответствующие функциональные группы, то значение адгезионной прочности будет увеличиваться за счет образования ковалентных связей между клеем и поверхностным слоем подложки. Именно поэтому исследователи стараются получить максимально полную информацию о качестве поверхностных слоев.

Известно, что атомы и/или молекулы поверхностного слоя твердого тела имеют больше степеней свободы, чем молекулы, находящиеся вдали от поверхности. Для того, чтобы процесс образования связей между клеем и поверхностным слоем стал возможен, необходимо обеспечить их контакт. Каждая подложка обладает своими свойствами, которые характеризуют через величину поверхностной энергии. Однако какими бы значениями поверхностной энергии ни обладала поверхность твердых тел, считают, что на процессы смачивания оказывает влияние только та часть свободной энергии, которая в дальнейшем используется для установления слабых и средних связей.

Другим отличием твердых тел от жидкостей является наличие постоянной поверхности, которая с течением времени не претерпевает существенных изменений. Твердые поверхности загрязняются тем больше, чем они активнее. Это связано с тем, что поверхностный слой стремится к стабильному состоянию, которое не является оптимальным с точки зрения склеивания. Характеристика твердых поверхностей, т.е. абсолютное значение свободной поверхностной энергии, не имеет практического значения. Это связано с тем, что склеивание всегда выполняют в конкретных условиях, и именно эти условия во многом и определяют свойства подложек.

Мы не приводим в данной книге значений свободной поверхностной энергии, т.к. исходим из того факта, что подавляющее большинство материалов подложек могут вступать во взаимодействие с клеем при условии, что они являются «чистыми». Основной задачей подготовки поверхностей подложек к склеиванию является получение «управляемого» состояния поверхности, которое обеспечивает наилучшим образом склеивание. Только в особых случаях (например, при склеивании инертных материалов типа полиолефинов или фторопластов) повышение свободной поверхностной энергии этих материалов может привести к повышению прочности клеевого соединения.

Какие выводы можно сделать из такого поверхностного анализа специфики твердых поверхностей? Прежде всего, требуется не столько изучать свойства «базовой» поверхности, сколько знать влияние условий, в которых производится склеивание, и умение этими условиями управлять для того, чтобы обеспечить клеевому соединению требуемые значения прочности и долговечности. Кроме этого, требуется знание целого комплекса операций, которые объединяются под общим названием *подготовка поверхностей* к склеиванию.

4.1. Свойства поверхностей подложек

Природа, структура и свойства материалов, подлежащих склеиванию, в принципе, известны. Все множество современных материалов производят в соответствии с заданными стандартами и исследуют с помощью специальных методов, как правило, с использованием дорогостоящего и чувствительного оборудования. Однако большинство известных методов анализа и испытаний не применяются для определения свойств пограничных слоев. Определение шероховатости зачастую является единственным методом исследования свойств геометрии поверхностных слоев. Пористость также оказывает очень сильное влияние на весь технологический процесс склеивания и требует применения специальных методов подготовки поверхности и специальных клеевых материалов. Таким образом, при анализе свойств поверхности твердых тел возникают:

- Научные задачи, поскольку требуется на микроскопическом уровне провести оценку структуры и определить количество функциональных групп в поверхностных слоях;

- Технические задачи, поскольку требуется оценить свойства поверхности на макроуровне и определить значения шероховатости и пористости.

4.1.1. Методы анализа структур твердых тел

Анализ свойств материалов на уровне молекул, макромолекул и надмолекулярных организаций характеризуется своими особенностями. Он позволяет идентифицировать и зачастую количественно определять атомы и функциональные группы, находящиеся в поверхностном слое и также исследовать их надмолекулярную организацию.

Однако данным методам не хватает практического реализма. Это связано с тем, что технология изготовления образцов для таких исследований очень далека от реальных свойств *анализируемой поверхности*. *Чаще всего для таких исследований специально изготавливают шлифы, т.е. полируют определенный небольшой участок площади* (как правило, менее 1 мм²), который тщательным образом очищают от загрязнений.

Даже проведение большого количества повторных опытов не гарантирует получения достоверных результатов: возникающие отклонения связаны с неоднородностью поверхностей и со случайными и систематическими погрешностями эксперимента.

Если также учесть, что многочисленные аналитические методы применяются не в атмосфере окружающей среды, а в специальных условиях, например под высоким вакуумом, то становится понятна реальная значимость таких исследований. Из этого не следует, что точные методы анализа не могут быть полезны при решении практических задач, возникающих при склеивании. Мы полагаем, что знание наиболее распространенных методов анализа свойств поверхностей твердых тел позволит:

- составлять «топографическую карту» поверхности материалов;
- идентифицировать и определить количество загрязняющих примесей;
- контролировать качество подготовки поверхностей перед нанесением клея;
- анализировать характер разрушения клеевого соединения.

Методики можно условно разделить на две группы: для первых используют микроскопические методы анализа, для вторых — спектроскопические.

Микроскопические методы анализа

Оптическая микроскопия считается первым инструментом, который позволил изучать свойства твердых поверхностей. Оптические приборы имеют свои пределы чувствительности и по этой причине редко используются при анализе свойств подложек. Однако данные приборы являются достаточно распространенными и применяются в других областях науки и техники. Их применение позволяет получать информацию о качестве поверхностных слоев.

Электронная микроскопия

Образец исследуемой поверхности помещают в вакуум и направляют на него поток электронов. Если исследуют результаты первичного излучения, то в этом случае говорят о ТЕМ-микроскопии, если же анализируют эмиссию вторичных электронов, то такие методы называют SEM-микроскопией. Анализуют величины электронной плотности вокруг атомов, число которых выше на поверхностной зоне. Благодаря спектроскопическим зондам можно проводить анализ не только поверхностных слоев. Данные методы обладают очень высокой чувствительностью (увеличение достигает 10^5 для ТЕМ-микроскопии), что позволяет использовать электронную микроскопию для анализа очень небольших количеств загрязняющих примесей. Недостатками данных методов являются очень высокая стоимость приборов и большая трудоемкость в проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов.

«Механическая» микроскопия

Данная методика применяется сравнительно недавно и используется для проверки профиля поверхности на уровне атомов. Методы «механической» микроскопии постепенно находят все большее применение, что объясняется их высокой разрешающей способностью (до 0,1 нм) и относительно доступными ценами. Возможно использовать «реальные» образцы подложек и проводить исследования на воздухе (при атмосферном давлении) или даже с погружением в жидкую среду. Технология применения данного метода заключается в следующем: анализируются области на краях, близких к проверяемой поверхности, которые регистрируются в вертикальном положении в процессе горизонтальных перемещений. Используется микроскопия с туннельным эффектом (СТМ – растровая туннельная микроскопия). Электроны проходят через исследуемую поверхность, которая долж-

на быть проводником или полупроводником, и по результатам составляют морфологические карты поверхности. Используют микроскопию атомного усилия (AFM – Atomic Force Microscopy) или микроскопию с полевым эффектом. Применение пьезокристаллических датчиков позволяет составлять морфологические карты поверхности для всех исследуемых образцов, в том числе и для изоляторов.

AFM широко применяется в качестве инструмента для анализа поверхности, поскольку позволяет получать ценную информацию о свойствах полимеров, которую нельзя получить другим методом. Недостатком данного метода является очень небольшая поверхность, которая не превышает нескольких мкм, что приводит к ошибкам в анализе полученных результатов и к сложностям в процессе идентификации состава примесей.

Спектроскопия

Следует различать методы спектроскопии, в которых все исследования выполняют под высоким вакуумом (в основу данных методов положена абсорбция), и методы, проводимые непосредственно в атмосфере окружающей среды (они основаны на поглощении электромагнитных волн).

Эмиссия и абсорбция элементарных частиц

Данные методы основаны на анализе элементарных частиц после бомбардировки образцов—мишеней. Существует два типа эмиссии: спектроскопия фотоэлектронов, излучаемых после бомбардировки лучами X: XPS (спектроскопия электронов лучей X), именуемая также ESCA (спектроскопия электронов для химического анализа), и спектрометрия массы вторичных ионов: SIMS (спектроскопия массы вторичных электронов)

XPS

Метод основан на фотоэлектрическом эффекте, называемым эффектом Айнштейна. Суть метода заключается в поглощении X-лучей, вызывающих вырыв и последующее переизлучение фотоэлектронов. Данный метод является очень мощным инструментом для изучения сложных подложек. Свободный проход электронов до повторного поглощения материалом позволяет проверять поверхностные слои толщиной менее 5 нм, площадью 10 мм². Данный метод также позволяет выполнять качественный анализ всех элементов, кроме водорода



да, и количественно оценить измерение потока излучаемых электронов, позволяет идентифицировать и определять количество функциональных групп в поверхностных слоях.

SIMS

Бомбардировка поверхности ионами (Ag^+) вызывает эмиссию вторичных ионов, которые определяют методом массовой спектрометрии. Высокочувствительная техника позволяет исследовать поверхностные слои толщиной порядка 1 нм площадью не более нескольких nm^2 . Недостатком данного метода является эрозия поверхности, что создает трудности в оценке результатов. Статические *SIMS* (*SSIMS*) методы используют уменьшенные потоки ионов, что позволяет в меньшей степени повреждать исследуемую поверхность.

Оптическая спектроскопия

Долгое время предметом исследований были тонкие пленки полимерных материалов. В последнее время инфракрасная спектроскопия IR и RAMAN продвинулась вперед и появились возможности:

- проводить статистическую обработку данных непосредственно сразу же после их получения;
- прямого анализа образцов методом отражения с использованием «полного затухшего отражения» (ATR-FTIR);
- исследования шероховатых поверхностей;
- использовать методы определения величины адсорбции (IR-RAS);
- использовать лазерные пучки (Raman с «общим фокусом»).

Данные методы используются на реальных образцах и не требуют специальной подготовки их поверхностей. Позволяют получать информацию о качестве и количестве расположенных в поверхностном слое функциональных групп. Недостатком данного метода является очень незначительная площадь исследования (порядка 1 кмк).

Заключение

При использовании микроскопических методов исследования для анализа свойств поверхностей подложек следует знать их предельные возможности и ограничения. К ним относятся:

- ограниченная длина проникновения используемого метода. В тех случаях, если требуется провести анализ более или менее толстых

слоев (от нескольких мм до мкм), то данные методы позволяют получать только приближенное изображение поверхности;

- ограниченная площадь исследования. В тех случаях, когда исследования проводят в вакууме, полученные результаты достаточно сложно сопоставить с реальными условиями.

Планируя любые испытания, всегда следует помнить, что даже самый опытный исследователь бессилен перед неадекватным образцом или неточными результатами экспериментальных исследований.

4.1.2. Шероховатость и пористость

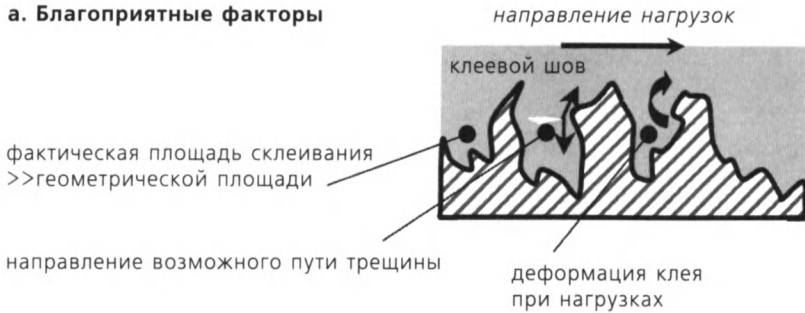
Наружный слой деталей, подлежащих склеиванию, имеет макро- и микроотклонения (от 0,1 до 100 мкм) от идеальной геометрической формы, серьезно влияет на прочность клеевых соединений. Это влияние может быть как положительным, так и отрицательным, и поэтому вопросам изучения параметров отклонения геометрической формы уделяется большое внимание. То же самое относится и к пористости, которая может быть «закрытой» или «открытой». Открытая пористость существенно влияет на расход клея. Последняя может оказывать как положительное влияние (увеличивается площадь клееного шва), так и отрицательное (если в состав клеевых материалов входит растворитель, то он будет накапливаться в порах, что приведет к уменьшению прочности клеевого соединения).

Влияние шероховатости на качество склеивания

Факторы, оказывающие положительное влияние (рис. 4.1 а)

При склеивании металлических деталей клеевой материал наносится на поверхность, которая имеет отклонения от идеальной геометрической формы. Шероховатость приводит к увеличению адгезионной прочности, что связано с:

- увеличением фактической площади склеивания;
- меньшей скоростью распространения усталостных трещин;
- большей диссипацией в процессе деформации фрагмента клеевого материала, находящегося непосредственно в микронеровностях.

а. Благоприятные факторы**б. Неблагоприятные факторы****Рис. 4.1.** Поверхностный слой металлических подложек

Факторы, оказывающие отрицательное влияние (рис. 4.1 б)

Из-за наличия на поверхности подложки различных загрязнений и паров воды полного растекания клея по всей шероховатой поверхности на практике не происходит. Это также связано с:

- большой вязкостью клея, который не затекает к микронеровности подложки;
- значительной усадкой клея в процессе отверждения;
- недостаточной толщиной клеевого шва, что может быть связано с абсорбцией клея парами пограничного слоя подложки.

В результате влияния неблагоприятные факторы будут приводить к:

- уменьшению адгезионной прочности, адгезии, так как все перечисленные выше неблагоприятные факторы приводят к ухудшению смачиваемости и растеканию клеевого материала по поверхности подложки;

- уменьшению когезионной прочности, что связано с возникновением трещин в клеевом материале и увеличением скорости их распространения ;
- уменьшению долговечности клеевого соединения, которая зависит от адгезионной и когезионной прочности.

Соотношение благоприятных и неблагоприятных факторов

Определить, каким образом от сочетания благоприятных и неблагоприятных факторов будет зависеть прочность клеевого соединения, достаточно трудно, поскольку факторов много и влияние их противоречиво. Например, пористость. Некоторые компоненты, входящие в состав клеев, могут сорбироваться в поры, что приведет к уменьшению прочности. Кроме этого, в порах сорбируется влага, которая из них трудно удаляется, что также неблагоприятно сказывается на прочности. Большинство исследователей согласны с мнением, что влияние неблагоприятных факторов очень велико и необходимо снижать вероятность их возникновения.

Измерение шероховатости

Для измерения шероховатости используют специальные приборы – профилометры, которые позволяют определять совокупность микровыступов и микровпадин на базовой длине. Микронеровности изображают так, как это показано на рис. 4.2. Следует иметь в виду, что здесь микронеровности даны в искаженном виде с сильным увеличением по оси игрек. Это делается для удобства анализа.

Основными параметрами, характеризующими профили, являются:

- высота неровностей по десяти точкам Rt представляет собой сумму средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин;
- среднее арифметическое отклонение профиля шероховатости Ra ;
- средний шаг Sk неровностей профиля, который равен среднему значению шага неровностей профиля по средней линии в пределах базовой длины.

Для металлических подложек наилучшими значениями шероховатости являются параметры Rt от 1 до 3 мкм. Для подложек из резин и других эластомерных материалов влияние шероховатости не столь значительно, как для металлических подложек.

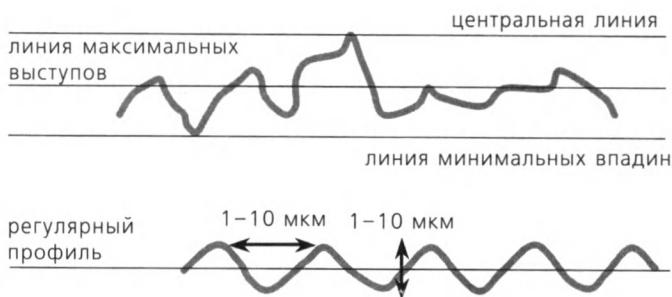


Рис. 4.2. Типовые профилограммы шероховатости поверхности

Значение микродефектов

Качество поверхностного слоя металлических подложек оценивают по числу различных дефектов и несовершенств кристаллической решетки. Одним из наиболее простых методов оценки поверхностного слоя является определение микротвердости. Аналогичным образом оценивают и качество полимерных и полимерных композиционных материалов. Значения R_t для пластмасс изменяются в диапазоне от 0,1 до 0,3 мкм. На параметры состояния наружного слоя полимерных материалов существенное влияние оказывает его структура.

Измерение пористости

Существуют различные способы измерения открытой пористости материалов:

- тест ВЕТ, в основе которого лежит определение диффузии ртути;
- тест Gobb на базе диффузии воды (или масла) на бумажной или тканевой подложке;
- капиллярные методы, основанные на экспериментальном определении глубины проникновения h в течение определенного времени t согласно закону Пуазейля:

$$h^2 = \frac{d \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{2\eta} f(t),$$

где: γ_L – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол смачивания; d – диаметр пор; η – вязкость жидкости.

Эти методы измерения открытой пористости редко используются на практике для анализа свойств поверхностей подложек, так как являются трудоемкими, особенно для пористых поверхностей.

Что касается закрытой пористости, то для ее определения требуются более сложные методы и достаточно часто она упрощенно принимается равной шероховатости. Целесообразно также проводить определение микротвердости с помощью простейших приборов путем вдавливания в исследуемую поверхность алмазной пирамидки и измерения с помощью микроскопа диагонали получаемого при этом отпечатка.

4.1.3. Смачиваемость

Смачивание определяют на капле жидкости, находящейся на твердой поверхности, и характеризуют значениями краевого угла смачивания (θ), работой адгезии (W_{LS}) и напряжениями в точке контакта трех фаз (жидкой, твердой и газообразной) (λ_S^{LW} , λ_S^A , λ_S^D), см. 2 главу. Чтобы получить количественные значения этих параметров используют самые различные методы.

Базовые уравнения

- работа когезии (работа, которую нужно затратить, чтобы произошел разрыв жидкости площадью 1 см^2): $W_{LL} = 2\gamma_L$;
- работа адгезии (работа, которую требуется затратить для того, чтобы разделить две жидкости): $W_{LS} = \gamma_L (1 + \cos\theta)$;
- коэффициент смачивания: $X_{LS} = W_{LS} / W_{LL}$.

Методы измерения поверхностного натяжения жидкостей

Величина поверхностного натяжения жидкости определяется, как правило, косвенным способом: капиллярным, методом максимального давления пузырьков, динамическими методами и др.

Тензометрические методы

Этот метод заключается в измерении силы взаимодействия датчика с поверхностью жидкости, для которой производят определение величины поверхностного натяжения. Основным средством измерения при использовании данного метода являются весы Вильгельма, с точностью до 1 мкг, оснащенные гидроцилиндром, который позволяет регулировать уровень жидкости по отношению положения датчика. В качестве датчика может использоваться кольцо (метод Нои) или тонкая пластина (метод Вильгельма). Пластину (кольцо) изготавливают из платины (т.е. используют материал, стойкий к окислению).

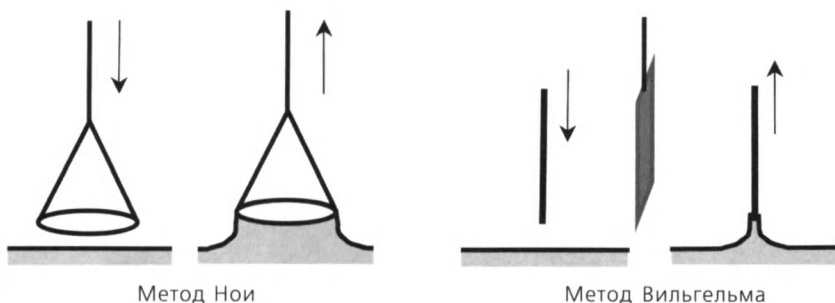


Рис. 4.3. Методы измерения поверхностного натяжения

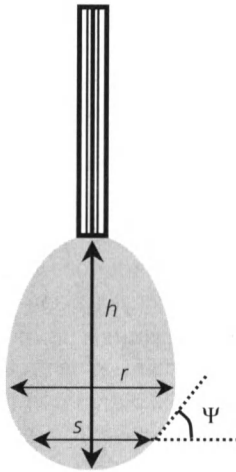
Термостатированную емкость при помощи подъемного столика поднимают вверх, и платиновая пластинка, подвешенная к коромыслу весов на проволоке, приходит в соприкосновение с исследуемой жидкостью. Момент сопротивления фиксируется по показаниям весов. Далее пластину полностью погружают в жидкость и накладывают на весы гири в таком количестве, чтобы вернуть весы в исходное положение. Сила F_m зависит от формы и размеров датчика: P — давления на поверхности жидкости γ_L и косинуса краевого угла смачивания θ .

$$F_m = P \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta.$$

Если кольца или платиновая пластинка полностью смачиваются жидкостью, то $\cos \theta = 1$ и поверхностное напряжение γ_L прямо пропорциональны F_m (в мДж \cdot м⁻²). Дополнительные приспособления позволяют учитывать изменение формы датчика, работать с небольшим количеством жидкости (цилиндрические датчики малого диаметра), исследовать изменение поверхностного натяжения при переменной температуре и пр. Современные приборы позволяют фиксировать измеряемые величины с большой точностью. Однако при определении величины поверхностного натяжения таким методом следует знать, что все измерения основаны не на поверхностном, а на межфазном натяжении γ_{LV} между жидкостью и окружающей атмосферой: γ_{LV} (п. 2.1.1). Таким образом, данный метод не может быть использован при определении величины поверхностного натяжения для летучих жидкостей.

Метод неподвижной капли

Форма капельки жидкости определяется двумя силами: силой тяжести, которая стремится оторвать каплю от подложки и величиной поверхностного натяжения, которое стремится максимально сократить объем капли (рис. 4.4).



$$\gamma_L = \rho \cdot g \cdot r^2 / \beta$$

ρ – плотность жидкости

g – ускорение свободного падения

r – радиус максимальной кривизны капли

β – коэффициент формы

Рис. 4.4. Метод неподвижной капли

Коэффициент формы β зависит от максимальной высоты капли h , радиуса кривизны в каждой точке высоты s и угла кривизны Ψ в каждой точке поверхности. Для расчета используют уравнение Юнга–Лапласа. На протяжении длительного времени в распоряжении исследователей не было приборов, которые позволяли бы учитывать влияние морфологических факторов. В настоящее время с помощью современных приборов, которые оснащены современной вычислительной техникой, возможно точно определить значение поверхностного натяжения γ_L . Преимуществом данного метода является возможность проводить измерения на очень небольшом количестве жидкости, что очень удобно при исследовании свойств клеевых материалов.

Краевой угол смачивания

Существуют два способа определения значений краевого угла смачивания: прямой и косвенный.

Метод прямого измерения краевого угла смачивания θ

Этот метод подробно рассмотрен во 2-й главе. Напомним, что он предполагает, что в качестве подложки, где находится капля жидкости, используется твердый материал с очень хорошо отшлифованной поверхностью, т.е. величина Rt менее 1 мкм. Форма капли во многом зависит от условий, в которых производятся измерения. т.е. величины атмосферного давления, поскольку оно определяет значения поверхностного натяжения на границе твердое тело—газ (т.е. воздух), жидкость—газ.

Точность измерений θ и его расчетов

Краевые углы в пределах 45° измеряются с точностью порядка 2° , с уменьшением значений краевых углов точность измерений также уменьшается. Поскольку для анализа свойств клея используются не самими значениями краевых углов смачивания, а $\cos\theta$, то точность используемого метода является удовлетворительной для ограниченного числа жидкостей.

В таблице 4.1 дается порядок размеров допусков на измерения краевых углов смачивания. Приведенные данные позволяют понять, почему применяемый метод не может быть использован в тех случаях, когда требуется определить значения краевых углов смачивания с очень высокой (погрешность не более 1%) степенью точности

Табл. 4.1. Допуски на величины краевых углов смачивания

| Значения краевых углов смачивания θ | 0 и 20° | 20 и 40° | 40 и 80° | 80 и 120° | $> 120^\circ$ |
|--|----------------|-----------------|-----------------|------------------|---------------|
| Допуск: | | | | | |
| 1% | 5° | – | – | – | – |
| 5% | 10° | 4° | (2°) | – | – |
| 10% | | 8° | 5° | (2°) | – |

– допуск ниже максимальной точности измерений; (2°) – максимальная точность измерений точности замеров

Гистерезис смачивания

Равновесное значение краевого угла смачивания устанавливается через определенный промежуток времени, и одной из причин этого является гистерезис смачивания. Разница между углом смачивания при

натекании жидкости и углом смачивания при отекании и характеризует гистерезис смачивания. Это явление связано с перемещением капли жидкости по поверхности.

Некоторые исследователи целенаправленно задают гистерезис, чтобы изучать процессы смачивания и растекания на шероховатых образцах. Такой подход во многом оправдан, т.к.:

- объем капелек сильно влияет на величину краевого угла смачивания;
- величина гистерезиса часто одного порядка с погрешностями измерений;
- на величину краевого угла смачивания при натекании (развитие адгезии) и отекания (разрыв поверхностной когезии жидкости) оказывают влияние разные силы.

Связь гистерезиса с шероховатостью, полученную не механическим, а химическим способом, т.е. влияние взаимодействия типа *AB* на свойства поверхности подложки очень правдоподобно. В то же время большие погрешности измерений не позволяют использовать данный метод для исследования когезионных свойств клея.

Определение размеров капли

За последние годы созданы приборы, позволяющие устанавливать капли строго определенного размера и определяющие их геометрические размеры и значения краевых углов смачивания. Их основным преимуществом является уменьшение погрешностей при проведении экспериментальных исследований.

Косвенные методы определения значения краевых углов смачивания $\cos \theta$

Для определения величины поверхностного натяжения жидкостей используют базовое уравнение:

$$F_m = \alpha \gamma_L \cdot \cos \theta$$

при полном смачивании: $\theta = 0^\circ$, соответственно $\cos \theta = 1$.

Используя жидкости γ_L , для которых значения величин поверхностного натяжения уже известны, например при использовании метода Вильгельма, из уравнения находим значения $\cos \theta$ и далее величину краевого угла. Допускается определять величину поверхностного натяжения несколькими методами и при вычислении краевого угла

использовать средние значения. Данный метод является достаточно простым и широко используется при анализе свойств лакокрасочных покрытий. Как правило, косвенные измерения позволяют получить значения краевых углов с достаточно большой точностью.

Порошкообразные материалы

Движение жидкости в капиллярах описывается законом Пуазейля, из которого получаем уравнение Вашбурна, которое позволяет, в зависимости от времени t , определить массу жидкости m , поглощаемую пористым материалом.



Уравнение Вашбурна

$$m^2 = \frac{\eta}{K \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta} t$$

η – вязкость; ρ – плотность жидкости

K – постоянная для материала подложки, характеризующая качество ее поверхностного слоя;

γ_L – поверхностное натяжение жидкости

θ – краевой угол смачивания.

пористый материал

специальный материал (чаще всего используют стекло)

Рис. 4.5. Метод Вашбурна для определения значений краевого угла смачивания

При использовании специальной оснастки (рис. 4.5) можно получить зависимость массы m^2 во времени для экспериментальных жидкостей, которые обеспечивают полное смачивание исследуемого пористого материала (например, гептан). По углу наклона определяем значение коэффициента K и уже затем получаем $\cos \theta$ для жидкостей γ_L . Трудности эксперимента связаны с плохой воспроизводимостью величины пористости. Тем не менее, данный метод используется для получения значений краевых углов смачивания для тех материалов, которые невозможно исследовать другим способом.

Волокнистые материалы

Для исследования смачиваемости волокнистых материалов используют специальные приспособления, которые позволяют вместо пластины Вильгельма устанавливать исследуемое волокно, для которого первоначально определяют значения поверхностного натяжения γ_L , и далее определяют значение краевых углов смачивания θ .

4.2. Общие рекомендации по выбору методов подготовки поверхностей

Анализ качества поверхностных слоев подложек состоит из нескольких частей (изучают шероховатость, смачиваемость и химический состав). Основной целью данных исследований является определение свойств данного материала с точки зрения его пригодности к склеиванию. Чаще всего на поверхности подложек присутствует большое количество посторонних веществ (следы масел, пары воды, углекислого газа, продукты коррозии, оксиды и пр.). Из-за наличия данных примесей не происходит полного смачивания и растекания клея, что в результате отрицательно влияет на прочность клеевого соединения.

Для обеспечения качества клеевого соединения очень важным является состояние поверхностного слоя. У каждого материала есть свои специфические особенности, поскольку они различаются между собой по своей скорости к окислению, по величине поверхностного натяжения, по микрорельефу, по топологии и пр. Наиболее полная информация по всем этим параметрам получена для металлов. Другие материалы, такие как стекла, полимеры и пр., исследованы в меньшей степени. Однако для всех материалов есть одна общая особенность, которая заключается в том, что

*свойства поверхностных слоев отличаются от свойств
основного материала*

Эти отличия состоят в следующем:

- структура материала начинает отличаться по мере приближения к поверхности;
- состав:
 - неоднородность, что для металлов, например, связано с несовершенством кристаллической решетки, количественной ме-

рой которой является число дислокаций; аналогичные особенности характерны для других материалов;

- накопление в поверхностных слоях различных примесей, которые образуются в процессе получения или обработки данных материалов. Например, для металлов характерно наличие продуктов разложения смазочно-охлаждающих материалов, которые использовались при его механической обработке;
- наличие продуктов химических реакций с кислородом, влагой воздуха и углекислым газом. Именно по этой причине поверхностный слой содержит такие функциональные группы, как оксиды, гидроксиды и пр.;
- на поверхности накапливается загрязняющий слой из разных примесей, который называют «маслами» или «жирами»;
- макро- и микроотклонения от идеальной геометрической формы, к которым относятся волнистость, шероховатость и субшероховатость.

4.2.1. Неорганические материалы

К группе неорганических материалов относятся металлы, стекла и керамика. Между собой данные материалы различаются своими свойствами, технологией получения, методами обработки, областями применения и пр. Группа неорганических материалов нашла самое широкое применение в качестве материалов подложек при изготовлении самых различных клеесборных конструкций.

Металлические поверхности

Свободная поверхностная энергия металлов обычно достаточно высока, и поэтому они относятся к группе высокоэнергетических поверхностей. Отличительной особенностью металлов является их низкая стойкость к коррозии и наличие на их поверхности оксидных слоев. Продукты коррозии по своим свойствам существенно отличаются от основного металла, и при склеивании, как правило, разрушение происходит по слабым пограничным слоям подложки, если на ней имеются продукты коррозии. Металлы отличаются между собой по стойкости к воздействию коррозионных факторов, однако воздействию коррозии подвержены все, просто в разной степени. Даже такие благородные металлы, как платина, подвержены окислению, и их поверхностные слои содержат некоторые количества ок-

сидов и гидроксидов (рис. 4.6). От состава поверхностных слоев во многом зависят скорость протекания процессов смачивания.

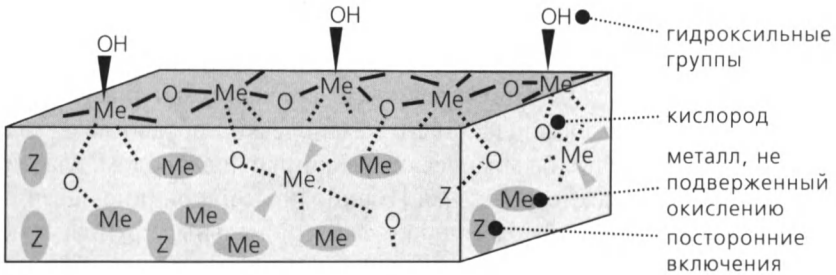


Рис. 4.6. Схема расположения гидроксильных групп на поверхности металла

Свойства

Наибольшее влияние на свойства поверхностных слоев металлических подложек оказывают кислород и пары воды. Под их воздействием происходят изменения структуры и изменение физико-химических свойств поверхностных слоев.

Структура

Уровень изменений свойств структуры существенно зависит от свойств металлов. Например, железо подвержено быстрому окислению, и на его поверхности имеются слои $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}(\text{OH})$, которые являются рыхлыми, малопрочными и не обеспечивают хорошее качество склеивания. Поэтому перед нанесением клеевого материала необходимо удалить поверхностный слой. Для алюминия, наоборот, окисная пленка является прочной, характеризуется очень высокой скоростью образования. Ее также требуется удалить перед нанесением клея. Существует большое разнообразие окисных пленок, каждая из которых отличается своими особенностями. Для защиты поверхности металлов от окисления используют специальные химические методы обработки. Их основной целью является:

- удаление поврежденных слоев металла, что обеспечивает хорошую адгезионную прочность клеевому соединению;
- регулирование микрорельефа поверхностного слоя путем создания пор определенной геометрической формы.

Недостатки химических методов:

- может иметь место увеличение хрупкости поверхностного слоя
- геометрия микрорельефа может не обеспечить полное самопроизвольное растекание клея, особенно это актуально при использовании вязких клеевых материалов;
- может иметь место преждевременное старение клеевых соединений, что связано с диффузией воды по поверхности раздела фаз.

Влияния отрицательных факторов можно избежать, если непосредственно сразу же после обработки поверхности металла каким-либо химическим способом нанести слой специального материала, повышающего адгезионную прочность склеивания. К таким материалам относятся праймеры, грунтовки и другие специальные материалы. Они позволяют увеличивать значения адгезионной прочности и долговечности клеевого соединения.

Физико-химические свойства

Структура материала в поверхностном слое должна быть такой, чтобы обеспечить хорошее взаимодействие ее с клеем, с установлением связи типа *LW* (рис. 4.6). Если на поверхности имеются в достаточном количестве гидроксидные группы, то между клеем и подложкой могут возникать более прочные связи, типа *AB*.

Каждый участок поверхности подложки способен адсорбировать неполярные молекулы, т.е. имеют место процессы *физической сорбции* (связи *LV*), а также полярные молекулы, в этом случае происходит *химическая сорбция* (связи *AB*). Постепенное конденсирование на поверхностном слое паров воздуха приводит к дезактивации поверхности. Адсорбируемые вещества могут быть самые разные: оксиды углерода (CO , CO_2), азота (NO , NO_2 , N_2O_3), серы (SO_2). Пары воды играют наиболее существенную роль, т.к. образуют гидроксиды, которые впоследствии способствуют образованию водородных связей. Возможно образование некоторых кислот, например H_2CO_3 . Таким образом, происходит постепенное загрязнение поверхностного слоя.

Самопроизвольная дезактивация поверхностного слоя металлов происходит очень медленно. В результате такая поверхность имеет значения поверхностного натяжения не более $40 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$. Однако если окисный слой полностью удалить и металлическую поверхность тщательно просушить, то она полностью восстанавливает свои свойства.

Химическая активность

Плотность зарядов, образуемых оксидами и гидроксидами, находится в диапазоне $10^{12} - 10^{14}$ на 1 см^2 . При химической обработке на поверхности металла происходит образование оксидного слоя или травление металла. Иногда происходят одновременно оба процесса. В результате при склеивании, в зависимости от свойств клеевого материала и подложки, могут происходить процессы:

- фиксации пассивирующих агентов, что приводит к увеличению адгезионной прочности;
- каталитического разложения, окисления, гидролиза и пр.

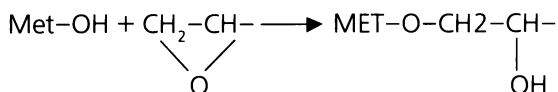
Синяя окраска склеенных медных поверхностей

В процессе гидролиза некоторых функциональных групп, например уретановых, эпоксидных и др., происходит освобождение молекул, способных вступить во взаимодействие с ионами меди. При наличии на поверхности следов влаги на ней может появляться сине-зеленый налет.

- Данное явление приводит к уменьшению адгезионной прочности, однако его можно использовать и во благо склеиванию.

Взаимодействие гидроксидов металла с эпоксидными группами

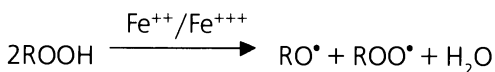
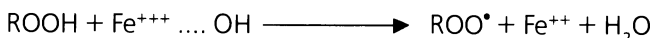
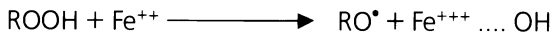
В результате химической реакции образуются соединения, несколько похожие на спирты, но отличающиеся более высокой химической активностью, что связано с их хорошими нуклеофильными свойствами.



- Процесс образования поперечных связей со свободными радикалами происходит постепенно. Однако, начиная с некоторого количества таких молекул, начинается цепная химическая реакция, которая протекает с очень высокой скоростью. Эта способность к быстрой полимеризации под воздействием гидроксидных групп широко используется разработчиками клеевых материалов.

Процесс образования свободных радикалов

Ионы некоторых металлов, например железо, медь, кобальт, марганец и некоторые др., при взаимодействии с перекисью и гидроперекисью водорода (HO–OH) и (RO–OH) образуют свободные радикалы, что приводит к быстрому протеканию химических реакций. Эта способность к быстрой полимеризации использовалась создателями анаэробных материалов, где в качестве катализаторов химической реакции используется металлическая поверхность подложек.



В соответствующих условиях по такой же схеме происходит полимеризация клеевых материалов на основе акрилатов и метакрилатов.

Неочищенная поверхность

На рис. 4.7 показаны все изменения, которые могут происходить на металлической поверхности в том случае, если не используются специальные методы по ее защите. Поверхность покрыта слоем, состоящим из нескольких отдельных слоев. Верхний слой состоит из различных жиров и пыли. Далее следуют слои, содержащие воду и ее пары, глубина которых составляет 1 мкм и более. Здесь же присутствуют кислород и другие газы. Вместе все эти слои и образуют пленку грязи, которая может иметь очень хорошее сцепление с основным металлом.

Независимо от состава загрязнений, операция по их удалению с помощью растворителей называется *обезжириванием*. Ее основной целью является удаление пыли и жира. Далее необходимо удалить окисную пленку. Для этих целей чаще всего используют механические методы. В ряде случаев большое распространение получили химические и электрохимические способы подготовки поверхностей.

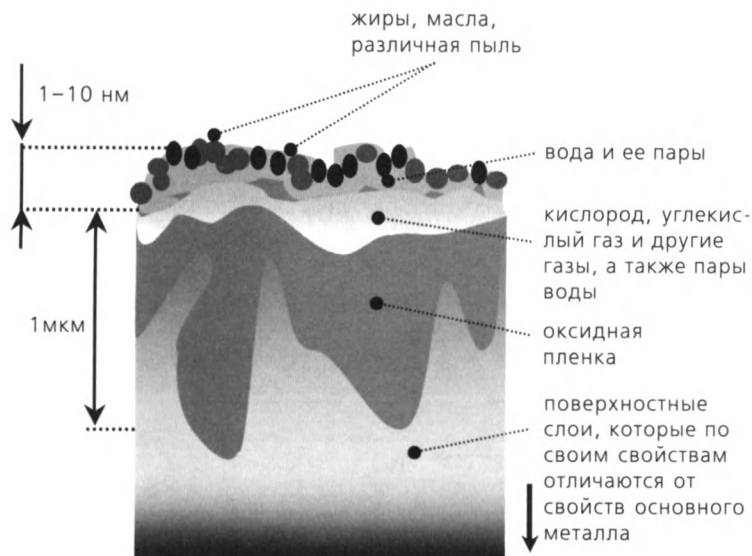


Рис. 4.7. Схема неочищенной металлической поверхности

Цель обезжиривания

В процессе склеивания различных металлических деталей между собой иногда ошибочно полагают, что можно пренебречь операцией по обезжириванию поверхностей, т.к. далее эти поверхности все равно будут подвергаться механической очистке. Это *ошибочная точка зрения*, которая приведет к тому, что уменьшится долговечность склеенной конструкции. Операцию обезжиривания необходимо применять и до, и после механической очистки. Только в этом случае будет полностью удален слой загрязнений.

Незащищенная металлическая поверхность встречается только на производстве в то время как потребитель всегда имеет дело с уже подготовленной (защищенной) поверхностью металла методами пассивации, окраски лаками или эмалями и другими способами. В этом случае, даже если поверхность покрыта грязью, удалять защитный слой нецелесообразно, и для обеспечения качественного склеивания достаточно просто обезжирить поверхности. Некоторые детали, например полученные штамповкой и вытяжкой, элементы кузовов или кабин автомобилей, наоборот, специально покрывают слоем густой смазки, которая позволяет защитить их от коррозии. Такие слои, для обеспечения прочности склеивания, необходимо полностью удалить.

Подготовка поверхности стекла

Силикатные стекла на основе кремния (70%) и карбоната натрия и кальция (20–25%) получают путем высокотемпературной плавки ($> 1500^{\circ}\text{C}$). По своей структуре силикатные стекла относятся к аморфным материалам. Наличие оксидов (кремния), гидроксильных групп (силанолы), силикатов (кальция) и гидратной воды придает поверхностному слою особые свойства, которые, по мнению некоторых исследователей, делают его похожим на окисную пленку на поверхности металлов. Поверхностные слои стекол имеют следующие особенности:

- топография: если не используются специальные методы обработки, поверхность стекол является гладкой, что обеспечивает хорошее растекание клея;
- отсутствуют микропоры и загрязнение внутренних слоев, т.е. на поверхности стекол нет слабых поверхностных слоев, которые требовалось бы удалять;
- стекла относятся к материалам, которые хорошо смачиваются клеем;
- ограниченным числом возможных химических реакций: т.е. стекло не участвует в образовании химических связей с клеевым материалом.

Для очистки стеклянной поверхности и обеспечения хорошего качества склеивания достаточно их просто обезжирить, обезжиривания может быть достаточно. Для особых случаев, когда требуется обеспечить высокие значения адгезионной прочности, на поверхность стекол наносят праймеры, которые представляют собой кремнийорганические грунтовки.

Особенности производства зеркал

При производстве зеркал и различных витражей расплавленное стекло наносят на поверхность, покрытую оловом. Зеркала имеют две разные поверхности, одна из стекла, структура которого во многом зависит от технологии охлаждения расплава, вторая поверхность покрыта слоем, содержащим большое количество олова. По своей способности к дальнейшему склеиванию эти поверхности существенно отличаются, и эти отличия хорошо знают стекольщики.

Подготовка поверхности камня, бетона, гипса

Общими свойствами, которые присущи камню, гипсу, бетону и другим неорганическим материалам, являются пористость и степень влажности, которая может сильно изменяться в зависимости от величины атмосферной влажности. Повышенная пористость приводит к образованию очень слабых и очень хрупких поверхностных слоев.

Для активации поверхностей и увеличения качества склеивания требуется удаление слабых слоев, что можно сделать с помощью металлической щетки. После механической очистки поверхности обезжиривают с помощью растворов кислот или щелочей с последующей промывкой водой и сушкой.

Подготовка поверхности других неорганических материалов

Клеевая технология является основной при производстве следующих изделий:

- золотых и серебряных изделий, часов, где используются кристаллы как настоящие, так и искусственные;
- электробытовой техники и других приборов и оборудования, в том числе и для проведения научных исследований, когда требуется соединять огнеупорные материалы;
- при проведении реставрационных работ, при изготовлении скульптур из камня и пр.

В каждом случае требуется очистить поверхность от пыли и найти способ для увеличения прочности склеивания. Для обезжиривания используют органические растворители. Наибольшие проблемы при работе с этими материалами возникают непосредственно в процессе склеивания, что связано, как правило, со сложной геометрией клеевого шва, что требует использования специальной оснастки для обеспечения плотного прилегания склеиваемых поверхностей друг к другу.

4.2.2. Подготовка поверхности пластмасс

Существует достаточно распространенное мнение, что металлы склеивать между собой существенно легче, чем пластмассы. Отличия в методах подготовки поверхности металлов и пластмасс действитель-

но есть. Однако это не означает, что пластмассы сложнее клеить. Нет, просто к группе пластмассовых подложек относится очень большой круг материалов: термопласты, реактопласты, стеклопластики, углепластики и др.

Полимерные материалы с непрерывной поверхностью

Данные типы поверхности характеризуются отсутствием шероховатости и низким значением свободной поверхностной энергии. Как правило, поверхность пластмасс требуется не только очистить от загрязнений, но и модифицировать. В отличие от металлов, поверхность пластмасс подвержена старению, что приводит к изменению физико-химических свойств поверхностных слоев. Пластмассы особенно подвержены старению под воздействием ультрафиолетового излучения (этот процесс получил название фотоокисление).

Процессы фотоокисления полимерных материалов

Процессы старения под действием ультрафиолетового излучения приводят к постепенному разрушению некоторых связей, что в свою очередь активизирует отрицательное влияние всевозможных примесей, которые всегда присутствуют в пластмассах, пусть даже и в небольших количествах. Это приводит (рис.4.8) к образованию активных функциональных групп, которые являются дальнейшими инициаторами процесса расщепления связей C–H, и приводит к различным *перегруппировкам* и рекомбинациям. Это приводит к увеличению жесткости и хрупкости поверхностных слоев.

Окисление свободных радикалов является общей реакцией разложения и вызывает пожелтение пластмассы, что связывают с образованием карбоксильных групп, и с увеличением их хрупкости, что вызвано образованием дополнительного количества новых поперечных связей. Для предупреждения преждевременного процесса старения пластмасс в их состав вводят специальные добавки, например, *антиоксиданты*, способные замедлять реакции образования свободных радикалов. Некоторые физико-химические способы обработки поверхности пластмасс, например плазменная обработка, позволяют целенаправленно изменять свойства поверхностных слоев. При воздействии плазмы происходит травление поверхностей, что способствует улучшению их очистки и приводит к некоторому увеличению шероховатости. Это позволяет несколько увеличить прочность склеивания.

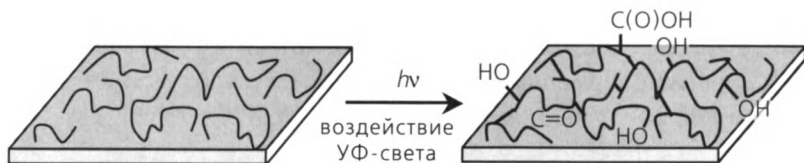


Рис. 4.8. Фотоокисление поверхности полимеров

Основным отличием поверхности пластмасс от поверхности других материалов является тот факт, что она подвержена влиянию различных сред уже на стадии переработки. Для пластмасс характерны процессы «выпотевания», которые приводят к существенному изменению свойств поверхностных слоев.

Общее между чистой и грязной поверхностью пластмасс

Очищенная и специально подготовленная поверхность полимеров действительно несколько похожа на грязную. Это сходство во многом объясняется тем, что специально подготовленный поверхностный слой отличается от свойств основного материала наличием различных функциональных групп. Однако в подготовленной к склеиванию пластмассе на поверхностном слое могут присутствовать вещества, которые характерны и для неподготовленных поверхностей:

- некоторое количество олигомеров и мономеров, не вступивших в реакцию полимеризации;
- избыток катализаторов, фотостабилизаторов, поверхностно-активных веществ и других, не вступивших в реакцию;
- следов смазки и других веществ, облегчающих выемку пластмассовых изделий из пресс-форм.

Участки поверхности пластмасс, покрытые слоем смазки, во многом аналогичны традиционным жировым загрязнениям, характерным для металлических подложек. Так же, как и при подготовке поверхности металлов, при очистке пластмасс используют механические способы. Используют обработку шлифовальными шкурками или применяют струйную обработку кварцевым песком.

Существует множество способов подготовки поверхности пластмасс специально для подготовки поверхности полиэтилена, полипропилена и многих других материалов с низкими значениями свободной поверхностной энергии.

Изменение поверхности пластмасс при воздействии окружающей среды

Для большинства полимеров характерно присутствие в их составе некоторого количества олигомеров и мономеров. «Концы полимерных цепей» обладают определенной подвижностью и могут иметь определенное количество функциональных групп, которые образуют связи типа LW и AB . Такие реакции происходят с очень высокой скоростью, особенно быстро происходят реакции в поверхностных слоях при контакте с атмосферой или неполярными жидкостями. Если те же поверхностные слои в течение длительного времени взаимодействуют с полярными средами, реакционноспособные функциональные группы полимерного материала вступают в химическое взаимодействие, что приводит к постепенному «вымыванию» материала. Большое влияние на скорость процессов старения оказывают релаксационные свойства полимерных материалов.

Плазменная обработка поверхности пластмасс

Плазма представляет собой ионизированный газ. Плазму можно получить в воздушной среде (коронный разряд) или при пониженном давлении (тлеющий разряд). После плазменной обработки повышается прочность склеивания полиэтилена, что можно было бы объяснить появлением полярных групп. Однако эффективность такого способа подготовки поверхности невелика, и уже через несколько часов эффект от плазменной обработки начинает уменьшаться. Мы полагаем, что при обработке поверхностей полиэтилена и других инертных материалов действительно имеет место генерирование полярных групп, однако эти активные функциональные группы вступают в реакцию с примесями, которые быстро конденсируются на поверхности пластмасс.

Выпотевание

Пластмассам в отличие от металлов свойственна высокая скорость изменения свойств при воздействии внешней среды. Если в состав пластмасс входят пластификаторы, то они с течением времени под воздействием факторов окружающей среды мигрируют к поверхности. Если пластмасса уже склеена, то пластификатор мигрирует на поверхности раздела фаз (приводит к нарушению связей типа LW и AB), тем самым ухудшает долговременную прочность клеевого соединения.

Подготовка поверхностей других материалов

Волокнистые и «нетканые» материалы типа искусственной кожи так же, как и некоторые полимерные материалы, отличаются плохим смачиванием. Например, смачивающая способность искусственной кожи аналогична полиэтилену или полипропилену. Эти материалы являются гидрофобными и требуют специальной обработки. Натуральные волокна, наоборот, являются гидрофильными материалами. Такое различие в свойствах связано с особенностями получения синтетических волокон:

- на поверхности волокон присутствуют замасливатели, которые специально используются в текстильном производстве для улучшения ткачества;
- поверхность волокон может быть шероховатой и пористой;
- поверхностные слои могут быть получены специальными методами, которые также приводят к ухудшению смачиваемости, например покрытия типа «мелованной» бумаги.

Основным отличием волокнистых материалов является их пористость, которая особенно характерна для углеродных и борных волокон и изменяется в очень больших пределах — от 0,05 до 2 или 3 мм. Наличие пор приводит к тому, что в них накапливается влага воздуха, что приводит к уменьшению прочности и долговечности клеевого соединения. Материалы типа искусственная кожа, как правило, хранятся в рулонах. Такой способ хранения позволяет в некоторой степени уменьшить вредное воздействие факторов окружающей среды.

К нетканым волокнистым материалам также относятся бумага и картон. Бумага может быть пропитана специальными влагозащитными составами, которые ухудшают процессы смачивания и растекания клея. Для обеспечения высокой долговечности клеевых соединений этих материалов требуется решить проблемы их гигроскопичности.

Биологические материалы

Клеевые материалы широко используются при изготовлении зубных протезов, в хирургии для склеивания кожи и костей. В качестве клеев для этих целей используются материалы, которые также применяются при изготовлении транспортных средств и в строительстве.

Склеивание кожи и костей

При использовании клеевых материалов в процессе проведения медицинских операций на «живом» человеке необходимо учитывать следующее:

- высокую деформируемость участков самых различных частей человеческого тела;
- обработку поверхности перед нанесением клея, включающую мойку и сушку, в целом ряде случаев провести невозможно;
- поверхности, подлежащие склеиванию являются постоянно влажными и не могут быть высушены.

Склеивание кожи (в случае кровоизлияний кожа становится влажной) является одной из актуальных задач современной медицины. Факторы увеличения влажности склеиваемых материалов расцениваются не как проблемы, приводящие к ухудшению прочности клеевого соединения, а как возможность регулировать время отверждения клея.

К проблемам невозможности обеспечить сушку склеиваемых поверхностей относится костная и стоматологическая хирургия. Такие клеевые материалы созданы и успешно используются при изготовлении самых различных протезов и имплантатов.

Склеивание дерева

Дерево относится к композиционным материалам на основе волокон целлюлозы и представляет собой высокопористый гигроскопичный смолистый материал. Отличительной особенностью дерева является большое содержание влаги: молодое дерево содержит воды до 30% по массе, этот процент снижается по мере старения и роста дерева до 20%. Влажность сухого очищенного дерева изменяется в пределах от 8 до 18% в зависимости от температуры и степени влажности окружающей среды, в которой данное дерево росло.

В зависимости от влаги дерево меняет форму и объем, т.е. может существенно «разбухать» от воды. При высыхании дерева происходит его усушка, что вызывает высокие деформации. Перед склеиванием необходимо, чтобы дерево в течение длительного времени находилось в тех условиях, где будет производиться склеивание. Если этим простым правилом пренебречь, то произойдет деформация, вызванная процессами усушки, что приведет к большим остаточным напряжени-

ям, которые будут ухудшать долговечность клеенной конструкции. Для регулирования шероховатости используется обработка пемзой.

Совместимость свойств дерева и клеев на водной основе

Пористость и гидрофильные свойства дерева хорошо сочетаются с клеевыми материалами на основе водных эмульсий. Гидрофильность поверхностного слоя дерева является «дренажом» для влаги, находящейся вдали от поверхности раздела фаз.

4.3. Методы подготовки поверхностей

Перед склеиванием поверхность пограничного слоя подложки должна быть подготовлена, в том числе и очищена от загрязнений. Часто при подготовке поверхности ставится цель увеличить смачиваемость, стабилизировать свойства и увеличить уровень адгезионного взаимодействия между клеем и подложкой. Таким образом, общая цель подготовки поверхности заключается в улучшении свойств поверхностного слоя подложки. Если рассматривать проблему подготовки поверхности с практической точки зрения, то ее основной целью является обеспечить долговременную прочность и надежность клеенных соединений. Задача по обеспечению требуемых значений адгезионной прочности решается одновременно, вместе с обеспечением надежности клеевого соединения.

Решая задачи по созданию «хорошей» поверхности подложки следует помнить, что *подготовка должна касаться только тех поверхностей, которые будут задействованы при склеивании*. Обрабатывать всю поверхность детали, тогда как в процессе склеивания будет участвовать только часть ее поверхности, экономически нецелесообразно (повышается трудоемкость, увеличивается время на проведение операции, увеличивается расход материалов, используемых для подготовки и пр.). Все поверхности детали, которые не подлежат склеиванию, нет смысла менять, поскольку это может привести к ухудшению их свойств.

Разнообразие материалов подложек и клеев предполагает, что для каждой пары существуют оптимальные методы подготовки поверхности под склеивание, которые наилучшим образом соответствуют конкретным задачам. Технологии подготовки поверхности также различаются в зависимости от областей использования:

- общие цели подготовки поверхностей: удаление слабых поверхностных слоев, создание требуемого микрорельефа, обеспечение максимального полного контакта между клеем и подложкой, повышение адгезионной способности поверхности подложки;
- специальные цели подготовки при склеивании металлов: одновременная очистка поверхности и защита ее от воздействия окружающей среды (в первую очередь решаются задачи по предотвращению появления на чистой металлической поверхности очагов коррозии);
- специальные цели подготовки при склеивании полимерных материалов: повышение свободной энергетической поверхности.

4.3.1. Общие задачи подготовки поверхностей под склеивание (рис. 4.9)

За исключением некоторых особых случаев, когда подготовку поверхностей проводить нецелесообразно, данная операция начинается с обезжиривания. Целью обезжиривания является: для металлических подложек – удаление с их поверхности слоя масел или смазок, для полимерных подложек – удаление следов загрязнений и «выпотевających» веществ, которые могут мигрировать к поверхности в процессе хранения полимерных материалов. За операцией после обезжиривания, следует механическая обработка, основной целью которой является создание определенного микрорельефа для обеспечения лучшего сцепления клея. Следующей операцией может быть специальная обработка поверхности подложки, целью которой является создание на ее поверхности функциональных групп, способствующих межфазному взаимодействию.

Обезжиривание

Название связано с тем, что среди загрязняющих веществ чаще всего встречаются минеральные масла, которые условно объединяют под общим названием *жиры*. Для обезжиривания используют органические растворители и водно-моющие растворы, которые позволяют отделить загрязняющий слой от поверхности металлической подложки.

Очистка растворителями

Наиболее широко для обезжиривания используются следующие органические растворители: алифатические углеводороды (бензин, уайт-спи-



Рис. 4.9. Общая схема подготовки поверхности перед склеиванием

рит) и ароматические углеводороды (толуол, ксилол), эфиры (мети-лацетат, этилацетат), кетоны (ацетон, метилэтилкетон МЭК), спирты (метилловый, этиловый) и др. Основными недостатками органических растворителей являются их высокая воспламеняющая способность, взрывоопасность, токсичность и экологические проблемы, связанные с их утилизацией.

Учитывая серьезные затраты по технике безопасности при их использовании, их можно отнести к достаточно дорогим. К преимуществам органических растворителей относятся: высокая скорость улетучивания, что позволяет сократить сроки на проведение операций по обезжириванию. Именно по этой причине органические вещества широко используются для обезжиривания, в том числе и при проведении научно-исследовательских работ.

Обезжиривание поверхности пластмасс

При обезжиривании полимеров органическими растворителями может иметь место набухание пластмасс. Диффузия растворителей в пределах нескольких нм на оказывает вредного воздействия, и при небольшом набухании могут иметь место даже процессы, полезные для склеивания. В качестве показателя, определяющего возможность использования данного растворителя для обезжиривания конкрет-

ного полимерного материала, принимают параметр растворимости, значение которого не должно превышать 10%.

Галогеносодержащие растворители: хлорметаны, хлорэтаны (трихлорэтан $1,1,1\text{ C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, дихлорметан CH_2Cl_2 , трихлорэтилен C_2HCl_3 , перхлорэтилен C_2Cl_4), фторхлорсодержащие растворители (хлористофтористые углеводы, например фреоны CFC), водородные фторалканы (HFA).

Особенности обозначений галогеносодержащих углеводородов

После названия одного из наиболее широко используемых галогеносодержащих растворителей – фреон или CFC – идут цифры 2 и далее цифра 3. Первая цифра показывает количество ядер атомов углерода минус 1. Вторая цифра показывает количество атомов водорода плюс 1. Третья цифра – количество атомов фтора. Учитывая четырехвалентность атома углерода, число атомов хлора определяется по разнице $(4 - n)$, где n равно количеству атомов водорода и фтора: 4 – n для CFC = 1 атому углерода, 6 – n для двух атомов углерода.

Галогеносодержащие растворители обладают наибольшей растворяющей способностью, и исследователи очень надеялись на их основе получить идеальное средство для обезжиривания. Данные растворители отличаются пониженной горючестью, они не намного дороже, чем их не галогеносодержащие аналоги, обладают лучшей испаряемостью, чем большинство растворителей, и более эффективные. Их основным недостатком является очень высокая токсичность. Они также вносят немалый «вклад» в парниковый эффект и кислотные дожди, и по этой причине их относят к материалам, приводящим к разрушению озонового слоя. Именно по этой причине производство трихлорэтана и CFC (*фреон 113*, в частности) были запрещены «протоколами Рио-де-Жанейро, Монреаля и Киото». Такие растворители, как метилхлорид (*фреон 30*), трихлорэтилен и перхлорэтилен или несколько HCFC, не оказывающие отрицательного влияния на озоновый слой, широко применяются в настоящее время, однако в ближайшее время они также могут попасть под запрет, что связано с ужесточающимися требованиями по защите окружающей среды. HFA могли бы быть прекрасной заменой HCFC, однако они существенно дороже и их эффективность ограничена, поскольку некоторые исследователи считают их очень токсичными. Именно по этой причине данные материалы также не являются перспективными для применения.

Обезжиривание водно-моющими составами

Составы водных растворов; как правило, такие составы готовят из концентратов, которые представляют моюще-обезжиривающие средства сложного состава (концентрация рабочего раствора, как правило, составляет 5-15% концентрата). В состав водных растворов также входят поверхностно-активные вещества (чаще анионного типа), эмульгаторы (в качестве которых применяются фосфаты, карбонаты, бораты, силикаты), вещества, способствующие образованию комплексных элементоорганических соединений (EDTA), пеногасители, антикоррозионные добавки и др.

Задачей водных растворов является не растворение, а дисперсия, приводящая к отрыву и разрушению жирных слоев. Для того, чтобы избежать повторного оседания грязи на поверхности подложек, проводят дополнительную операцию обезжиривания *промывкой* с использованием большого количества «чистой» воды, предварительно обессоленной. К преимуществам водно-моющих растворов относятся: нетоксичность, эффективность, удобства в работе. Недостатком является большой расход воды, которая требует предварительной очистки, а отходы водно-моющих растворов также требуют специальных экологических мероприятий. Недостатком является и длительность процесса сушки очищенных поверхностей (чаще всего используют принудительную сушку, что также требует наличия специального оборудования и оснастки, поскольку требуется обеспечить обдув подогретым и сухим воздухом).

Если взвесить все преимущества и недостатки водно-моющих растворов, то плюсов окажется больше. По этой причине они все чаще используются вместо органических растворителей и в перспективе могут совсем их заменить.

Технология обезжиривания

Размер, форма и степень загрязнения пограничного слоя бывают разными, носят случайный (если используются при проведении ремонтных работ или в процессе научных исследований) или систематический характер (как правило, типовые загрязнения наиболее часто встречаются в процессе промышленного производства изделий, например в автомобилестроении).

Очистка ветошью

При обезжиривании вручную используют небольшой кусок ткани (можно применять также бумажные салфетки), которую предварительно пропитывают обезжиривающим раствором. Нецелесообразно использовать для обезжиривания кисточки. Такая технология предназначена для очистки небольших поверхностей. Ее качество зависит от операторов, которые должны выбрасывать лоскут сразу же после первого использования, чтобы не наносить повторно грязь на обезжириваемую поверхность и не загрязнять емкость с обезжиривающим веществом. Участок для выполнения таких операций может быть оснащен вентилятором и пылесосом. Последний используется в тех случаях, когда требуется удалить следы грязи с поверхностей стола, на котором производят обезжиривание.

Обезжиривание в специальных ваннах

Эту технологию применяют в тех случаях, если операции обезжиривания используются для очистки большого количества деталей. Обезжиривание происходит после погружения деталей в емкость с растворителем или промывочным раствором. Правильное использование оборудования – залог качественного склеивания. Как показано на рис. 4.10, используется технология последовательного погружения, *методом встречного противотока*. Загрязняющие вещества, как только их концентрация превышает допустимый уровень, регенерируются специальными методами.

В качестве основного оборудования используются «чаны» разных размеров: наибольшее распространение в практике лабораторных исследований получили емкости от 500 мл до нескольких м³. Они оснащены мешалками, с помощью которых механическим способом отделяется грязь, и специальными обогревательными приборами для поддержания заданной температуры.

Если используются органические растворители, все работы проводят в закрытом помещении (чаще при атмосферном давлении), оснащенном средствами защиты, в том числе и для электроустановок, и средствами очистки (дистилляции). В некоторых случаях целесообразно иметь специальные камеры с ваннами, позволяющими проводить специальную обработку поверхностей для предотвращения очагов коррозионных повреждений.

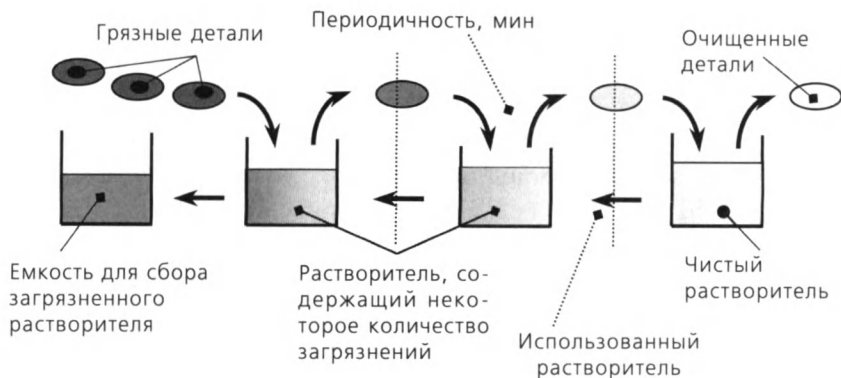


Рис. 4.10. Схема управления процессом обезжиривания

Ультразвуковые ванны

Способ очистки поверхностей методом погружения деталей используется, как правило, для деталей небольших габаритов (например, в ювелирном деле), однако он может быть рекомендован для объемных деталей. Использование ванны с растворителем или моющим средством с применением ультразвука позволяет существенно ускорить процессы обезжиривания (например, выполнить 100%-ное обезжиривание за несколько десятков секунд). Однако следует соблюдать осторожность, поскольку некоторые материалы не выдерживают высокочастотных вибраций, в частности, это относится к некоторым полимерным материалам.

Струйный метод подачи растворителя

При использовании такого метода требуются специальные установки. Данная технология используется для очистки не очень загрязненных поверхностей изделий простой геометрической формы. В других случаях растворитель очищает грязь по мере попадания на поверхность и является вектором загрязнения. Струйное увлажнение под давлением (0,2 – 0,3 МПа) позволяет удалять загрязнения в самых труднодоступных местах.

Обезжиривание в парах растворителей

Используются только органические растворители и специальные камеры, которые оснащены системами конденсации и рециркуляции (устройства рефлюкс). Обезжиривание «всухую» выполняется путем помещения деталей в пары растворителя при кипении. Основным

преимуществом данного способа является небольшой контакт поверхностей с чистым и подогретым растворителем. Недостатками являются высокая стоимость оборудования, большие затраты, связанные с решением проблем по утилизации отходов растворителя.

Обезжиривание с помощью «сухого льда» (CO_2)

В диаграмме состояния углекислого газа точке кипения соответствуют условия $T_e = 31^\circ\text{C}$ – $P_c = 73$ МПа, т.е. при высоких температурах и давлений CO_2 обладает свойствами «жидкого тела» и характеризуется очень сильными растворяющимися способностями по отношению к органическим веществам. К преимуществам такого метода обезжиривания (рис. 4.11) относится их нетоксичность, что позволяет не затрачивать дополнительные средства на обеспечение соответствующих условий труда. Данный метод имеет большие перспективы, особенно при обезжиривании поверхностей в микроэлектронике и других областях. Высокая стоимость оборудования и подготовка специалистов по его обслуживанию постепенно становятся все меньшим препятствием дальнейшего расширения данной технологии.

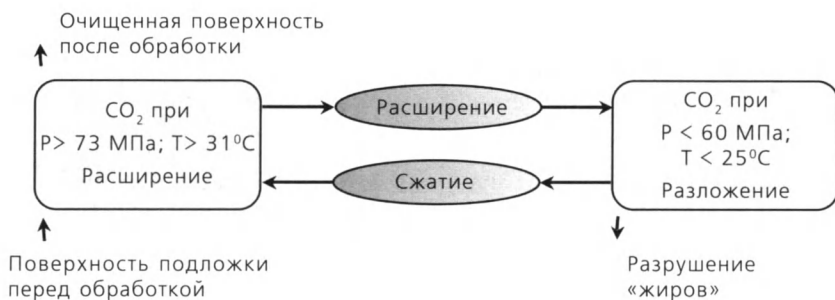


Рис. 4.11. Принципиальная схема обезжиривания с помощью сухого льда

Механическая обработка

При проведении механической обработки решают две основные задачи: первая – удалить с поверхности поврежденные слои (хрупкие и неактивные), причиной появления которых является технологическая наследственность, т.е. влияют предыдущие операции по формированию, механической обработке, окраске, нанесению защитных покрытий, пассивации и пр., вторая – придать поверхности шероховатость.

В зависимости от используемых материалов и типа производства (мелкосерийного или массового) применяются две технологии: *зашкуривание вручную* и *пескоструйная обработка*.

В обоих случаях необходимо предварительное обезжиривание, поскольку в противном случае механическая обработка будет способствовать более глубокому проникновению жиров в микрорельеф поверхностного слоя.

Пескоструйная обработка

Технология пескоструйной обработки заключается в нанесении на поверхность под большим давлением абразивных порошкообразных материалов. Качество обработки и полученная шероховатость определяются гранулометрическим составом абразива (размер частиц абразивных материалов может изменяться *от микрон до нескольких мм*) и формой (*равномерная* или *асимметричная*) абразивных частичек. При использовании пескоструйных методов обработки используются следующие абразивные материалы:

- *корунд [наждак], песок, стекло* и др., или *металлическая дробь* (в этом случае данный метод называют *дробеструйной обработкой*);
- терморезистивные полимерные материалы (*порошкообразные* эпоксидные связующие, содержащие мелконарубленные полиэфирные волокна) или *другие материалы, например, крахмал*.

Преимуществом пескоструйной обработки является механизация и возможность повторного использования дорогостоящих абразивных материалов после их тщательной сортировки (для этих целей используют *магнитные поля*). Среди недостатков отмечают высокий уровень шума работающей установки, пыль, трудности при защите тех частей поверхности, которая не подлежит пескоструйной обработке, необходимость ручной доводки (с помощью металлической щетки) для устранения абразивных частичек, которые въелись в поверхность, и сложность в использовании данного метода при подготовке поверхностей вязкоупругих материалов.

Эти недостатки во многом объясняют все растущую популярность механического травления путем обработки поверхности *на очень большой скорости* (> 300 м/сек) *кристалликами льда* или *углекислого газа (сухой лед)*. Применение данных методов позволяет хорошо очищать (без загрязнения окружающей среды) почти любую поверхность. При использовании «высоких технологий очистки» применяют обработ-



ку лазерным лучом, что также позволяет обезжиривать и одновременно регулировать микрорельеф поверхности. Недостатком данного метода является небольшая площадь очистки, которая составляет менее мкм².

Обработка шлифовальной шкуркой

Для механизации процесса механической очистки поверхности используют металлические щетки. Однако чаще всего такую обработку проводят вручную с помощью специальной шкурки (она изготавливается на основе плотной бумаги или ткани, пропитана специальным составом связующего, на поверхности которого закреплены тонкими слоями абразивные частички). Шкурка выпускается в листовом и ленточном вариантах. Пользуются ими вручную или с помощью инструментов типа полировальных машин или шлифовальных кругов. Шлифовка может также использоваться для получения требуемого микрорельефа (увеличения или снижения). Применяется для стирания живых топографических неровностей, т.е. удаляет места, куда нельзя нанести клей. Другое преимущество – возможность работать под струей воды, избегая, таким образом, перегрева поверхности. Основным недостатком данного метода является то, что по своей сути абразивные частицы не способны сохранять существующий микрорельеф. Они выравнивают его, увеличивают отходы производства, требуют длительного времени и меняют размеры обработанных деталей,

Для бытовых целей инструмент для механической обработки представляет собой стальной полировальный круг типа Scotch Brite®, на который нанесен войлок, пропитанный специальным связующим, содержащим мелкие абразивные частицы. Эти материалы предназначены для очистки поверхностей и не оказывают существенного влияния на микрорельеф. Другим видом «механического растворителя» являются специальные «чистящие» порошки или пасты. В их состав входит мелкодисперсный наполнитель, например *порошок кокосового ореха или абрикосовых косточек*, с помощью которого можно выполнить полировку поверхности.

Финишная очистка

За исключением технологии обработки сухим льдом все другие операции механической обработки поверхности создают отходы в форме пыли, которую необходимо удалять. Это делается с помощью про-

дувки сжатым воздухом или промывкой, водой или органическим растворителем. Затем поверхность следует сушить.

Нанесение специальных покрытий

При подготовке поверхностей некоторых материалов требуется, наряду с традиционными методами обезжиривания и зашкуривания, нанести на поверхность специальный слой, тонкие покрытия могут иметь толщину не более нескольких мкм. При нанесении таких покрытий решают следующие задачи:

- увеличивают когезионные свойства поверхности подложки, т.к. покрытие позволяет закрыть поры и трещины;
- увеличить адгезионную прочность за счет механического сцепления и физико-химического взаимодействия с образованием связей типа LW и AB на межфазной границе;
- стабилизировать металлические поверхности, чувствительные к коррозии;
- оптимизировать свойства поверхности.

Общие положения технологии нанесения покрытий

Покрытия могут наноситься самыми различными способами: пульверизацией, кисточкой, методом погружения и др. Критерием выбора является вязкость материала покрытия, т.к. она должна обеспечить равномерное растекание материала покрытия по подложке.

Скорее, как исключение, можно рассматривать и метод нанесения покрытий с помощью технологии «каландрирования», или методом «трафаретной печати».

В качестве покрытий используют растворы или эмульсии. Они играют роль *посредника* между поверхностью подложки и клеем. Их основным назначением является создание промежуточного слоя, который будет препятствовать отрицательному воздействию клея на подложку. Иногда такие покрытия называют *грунтовками*, иногда *праймерами*, иногда просто *адгезионными покрытиями*.

Некоторые проблемы терминологии

Термин «покрытие» при переводе с англосаксонского языка может означать «первичный» или «ускоритель». Покрытие действительно является первичным материалом, который требуется нанести на поверхность перед клеем. Однако в некоторых случаях данные мате-

риалы используют в составах клеев для ускорения процессов полимеризации, и в этом случае правильным является термин «ускоритель».

Покрyтия, yлучшающие микрорельеф подложек

В качестве таких покрытий используют разбавленные растворы полимеров на той же основе, что и клей, который далее будет использован. Такое покрытие позволяет сгладить микрорельеф и будет обеспечивать хорошее адгезионное взаимодействие между клеем и подложкой.

Подложки-посредники

Различные органические или металлоорганические вещества могут участвовать в создании связей типа *LW* и *AB* или даже приводить к образованию ковалентных связей. К таким материалам относятся:

- Различные фосфорорганические соединения, например, *алифатические моно и дифосфаты, тиофосфаты, фосфонаты, аминифосфонаты* и др.;
- *Вторичные амины, полиамины и оксиамин;*
- Клеевые материалы, в состав которых входят активные функциональные группы, например *эпоксидные, изоцианатные, акрилатные* и др.;
- «Многофункциональные» блок-сополимеры.

Покрyтия обеспечивают одновременно защиту активированной поверхности подложки и приспособливают ее к клеям, т.е. являются дополнительной подготовкой материалов к склеиванию. Ограниченное применение покрытий во многом объясняется увеличением трудоемкости и их токсичностью. Однако качество подготовки такими методами обеспечивается очень высокое, в том числе и решаются некоторые вопросы обеспечения долговечности клеевого соединения.

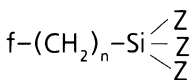
При использовании покрытий, которые способны установить ковалентные связи, существенно увеличиваются значения адгезионной прочности клеевого соединения. Эффективность применения покрытий существенно снижается, если склеиванию подлежат «мокрые» поверхности или поверхности со следами влаги.

В некоторых случаях требуется нанесение не полимерных, а металлических покрытий. Этот тип покрытий особо эффективен, если требуется соединить трудносклеиваемые подложки. Иногда само по-

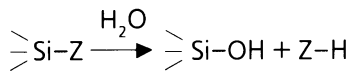
крытие является сложным по своему составу материалом, т.е. состоит из нескольких слоев. Такой тип покрытий называют «сборным» покрытием.

«Сборное» покрытие

Известны кремнийорганические производные типа многофункциональных силанов:



- * f: функциональная группа, которая в зависимости от используемого материала может быть:
 $(\text{H}_2\text{C} = \text{CH} -$ акрилаты и метакрилаты, HO- или $\text{H}_2\text{N}-$ уретановая группа, $\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}$: эпоксидные группы)
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$
- * $(\text{CH}_2)_n$: изменяется $3 < n < 8$
- * Z: гидролизирующая функциональная группа



Z = Cl, CH_3O , CH_3COO и др.

Эти соединения, как и некоторые другие металлоорганические производные, позволяют получать покрытия с хорошими адгезионными свойствами. Они образуют в процессе склеивания межфазную границу, обладающую хорошими механическими свойствами, стойкостью к коррозии и старению при воздействии влаги.

Обработка поверхности силановыми праймерами

Первоначально эти кремнийорганические материалы были использованы в качестве средства для *смазывания* стекловолокна, что позволяло увеличить величину адгезионного взаимодействия между волокном и полимерной матрицей. Потом они стали использоваться в оптике для придания прозрачным поверхностям различного эффекта, например противоотражательного. Применяются в качестве кле-

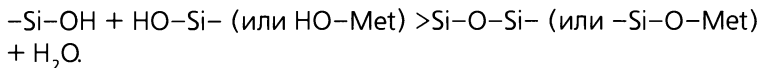
ев для склеивания микроэлектронных компонентов, чипов и пр. Используются также для обработки поверхности витражей зданий в качестве антиобледенительных материалов. Они используются в виде разбавленных водных растворов. В настоящее время силановые праймеры широко используются при склеивании, поскольку позволяют обеспечивать долговечность склеенных соединений разнородных материалов (стекло, сталь, медные и алюминиевые сплавы т др.).

Принцип получения силановых покрытий

Раствор функционального силана в органических растворителях вступает в контакт с обезжиренным материалом подложки, предварительно обработанной механическим способом. При контакте с влагой, следы которой имеются на поверхности, гидроксильные группы вступают во взаимодействие и превращаются в силановые (Si—OH), освобождая вторичные продукты Z—H.

Если Z относится к ацетоксилановой группе, то вторичным продуктом является уксусная кислота (CH₃COOH). Ее характерный запах (уксуса) известен тем, кто использует кремнийорганические герметики.

После гидролиза происходят мгновенные реакции обезвоживания между силанами соседних молекул и гидроксильными группами поверхности.



Образование воды способствует продолжению реакции, конечным результатом которой является образование двухмерной полисилоксановой решетки (...—Si—O—Si—O—Si—...). Эта решетка связана с металлом ковалентными связями типа Met—O—Si, расположенными хаотически, что создает картину полисилоксановой сетки (10—100 нм), каждый «волосок» которой заканчивается функциональной группой — (CH₂)₂ — (рис. 4.12).

Нанесение силановых покрытий позволяет создать гибридный органический или неорганический материал. От коррозии он защищен гидрофобным барьером, состоящим из полисилоксановой сетки и алкиловых звеньев типа Si (CH₂)_n—. Его высокая реакционная способность по отношению к клеям связана с наличием функциональных групп f.

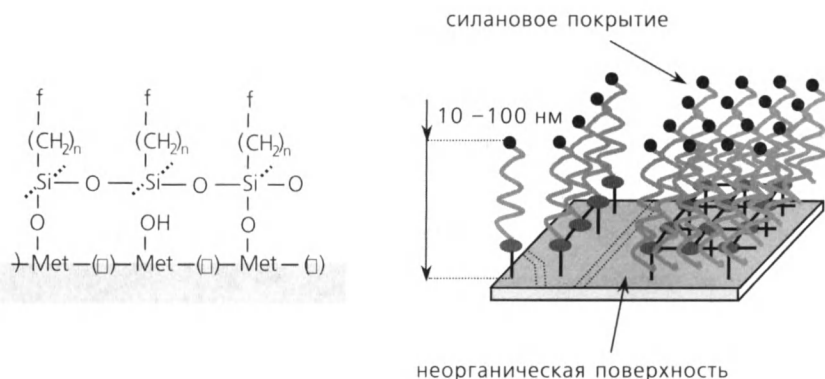


Рис. 4.12. Схема образования покрытия на основе силана

Силановые покрытия позволяют одновременно решить две противоречивые задачи: стабилизировать свойства поверхности подложки и одновременно повысить ее активность. Многие исследователи считают такой метод подготовки поверхностей под склеивание технологией будущего. Недостатком данного способа являются технические трудности при нанесении покрытий (неравномерность толщины покрытий при средних и больших площадях). Стоимость таких технологий постепенно снижается, что повышает ее конкурентоспособность. Разнообразие функциональных групп f открывает множество областей применения данных материалов как для повышения адгезионного взаимодействия (клеи, лаки, краски, композиты и др.), так и для ее уменьшения (антиадгезионные смазки, противогололедные покрытия и др.).

Антиадгезионные свойства

Направленно регулируя количество функциональных групп f , можно добиться очень низких значений свободной энергии (в качестве функциональных групп f можно использовать фтор, трифторметильные группы и пр.). Таким образом, можно придать поверхностям антиадгезионные свойства.

Другие специальные покрытия

Некоторые металлоорганические соединения позволяют придать органическим покрытиям хорошие адгезионные свойства по отношению к клеям.

У таких материалов нет способности силанов создавать сетку, врезанную в исходную поверхность, способную стирать поверхностные дефекты, одновременно являясь основой для «суперповерхности». Самыми эффективными считают *цирконоорганические и титаноорганические соединения* (их применяют в виде органических или водных растворов). По своим свойствам они достаточно близки к силанам. Хромоорганические материалы используют в авиационной и космической промышленности. Основные проблемы при использовании этих материалов заключается в том, что, например, в их состав входит Cr^{VI} (шестивалентный хром), который, так же как и другие производные «тяжелых металлов», является очень токсичным, загрязняет почву и воду до такой степени, что Европейская комиссия приняла решение строго регламентировать его применение, начиная с 2006 года — запретить.

Методы защиты обработанных поверхностей

После очистки обработанные поверхности необходимо защитить от случайных загрязнений, таких как пыль, следы от пальцев, контакт с жирами, паром, маслами, вводов, конденсатом и пр. Для предотвращения попадания на очищенные поверхности загрязнений используется просто правило: *«все работы выполняют в чистых перчатках и чистых помещениях»* (к таким относятся помещения с минимальной и контролируемой запыленностью). Это правило обязательно для таких отраслей, как микроэлектроника, оптика, космонавтика, где существуют специальные помещения для хранения деталей после их подготовки к склеиванию.

Метод удаления поверхностных слоев

Достаточно часто приходится склеивать стекло- и углепластики. Для подготовки таких поверхностей к склеиванию, как правило, традиционные методы обезжиривания и механической обработки не используют. Одним из способов обеспечения хорошего качества склеивания является удаление поверхностных слоев. Непосредственно перед склеиванием верхний слой материала снимается (как шкура), что позволяет не только удалить вместе с ним и все слои пыли и грязи, но и придать поверхности определенный микрорельеф. Эта технология является очень простой, гарантирует хорошую воспроизводимость результатов, обеспечивает получение клеевого соединения с высокой адгезионной прочностью. Недостатком данного метода является возможное повреждение при удалении верхнего слоя, дру-

гих слоев. Это становится особенно важным, если при получении стеклопластиков используют высокопрочные эпоксидные связующие, которые отличаются повышенной хрупкостью.

4.3.2. Подготовка металлических поверхностей

Как только металлическая поверхность прошла операцию механической очистки (шлифование или зашкуривание), она сразу начинает изменять свои свойства при одном только контакте с влажным воздухом. Эти изменения приводят к тому, что по истечении очень непродолжительного времени поверхность окисляется, покрываясь слоем окисной пленки. Другой проблемой является полное удаление с поверхности следов влаги, что в некоторых случаях приводит к замедлению процессов отверждения. Однако чаще всего наличие влаги на поверхности подложки приводит к следующим негативным последствиям:

- «всасываемая» гидрофильными группами атмосферная влажность диффундирует через клеевой шов вдоль поверхности раздела фаз, создавая условия для уменьшения долговечности клеевых соединений;
- за небольшое и очень короткое время вода, находящаяся во впадинах микрорельефа, вызывает:
 - механическое повреждение поверхностей, например, при замерзании воды в микротрещинах может начаться их дальнейший рост;
 - ускорить физико-химические процессы, например, увеличить скорость коррозии металла может гидролиз ковалентных связей и др.

Необходимо после обезжиривания и механического травления металлов (за исключением благородных) уменьшить реакционные свойства их поверхности, в том числе и при контакте с окружающей средой. Это обеспечивается методом *пассивации* за счет *химического травления* в водной среде или при *неполном окислении* из-за электролитической обработки, например *анодирования*. Чувствительность металлических поверхностей к коррозии проявляется в ограничении времени хранения подготовленных к склеиванию поверхностей. Для каждого типа металлов существуют свои нормы, которые могут изменяться от нескольких суток до месяцев. Наименьшей стойкостью

к окислению отличаются алюминиевые сплавы, которые можно хранить после окончания процесса подготовки поверхности до момента нанесения клея в течение не более 6 часов. Вопрос о необходимости использования специальных методов обработки, кроме обезжиривания, должен специально рассматриваться в каждом конкретном случае. Металлы часто поставляются с защитным покрытием: антикоррозийная пассивация (неорганическая или полимерная), слой лакокрасочных покрытий, специальная защита при консервации и транспортировке. Первоначально необходимо ответить на вопрос, соответствует ли существующий микрорельеф требованиям склеивания. Если ответ да, то нет смысла в обработке, которая ничего не дает с точки зрения надежности, и достаточно обезжирить поверхности перед склеиванием и просушить их. Если ответ нет, то требуется дополнительная обработка, схема которой показана на рис. 4.13.

При травлении первоначально детали погружаются в водный раствор электролита (условия травления могут быть самыми разными), далее следует операция, обеспечивающая стабилизацию свойств.

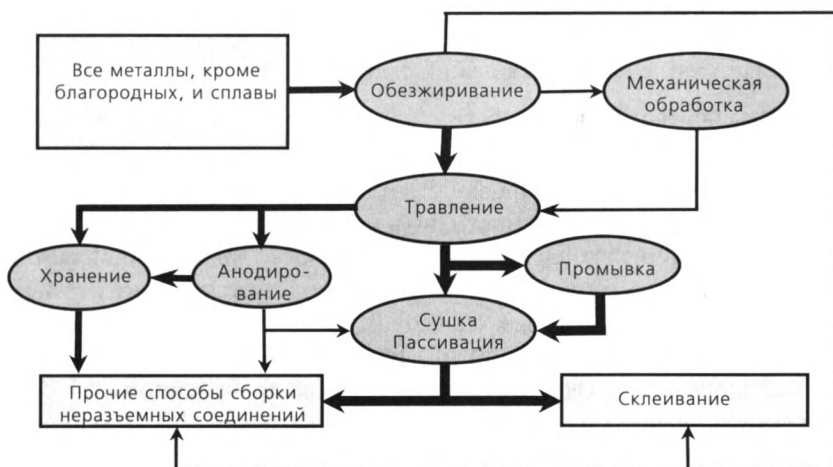


Рис. 4.13. Обработка быстроокисляемых металлических поверхностей

Травление

Подготовка металлов к окраске путем нанесения на их поверхность различных покрытий, в том числе и лакокрасочных, выполняется специальными подразделениями, имеющими соответствующее обо-

рудование и технический персонал. Эти же производственные помещения могут быть использованы и для проведения операций по обработке поверхностей перед склеиванием методом травления.

При травлении происходит изменение микрорельефа поверхностного слоя металла и изменяется величина свободной поверхностной энергии (как правило, она возрастает). В результате травления с поверхности также удаляются следы жировых загрязнений и образуются активные центры с полярными группами.

Травильные растворы могут быть кислыми (азотная, соляная, серная, хлористоводородная, щавелевая кислоты и др.) или щелочными (сода, гидроксид калия и др.). Выбор травильного раствора и технологии его использования определяется в первую очередь свойствами металлов, поверхность которого требуется подготовить. В результате действия травильного раствора на поверхности металла образуется слой, толщина которого может быть менее 10 нм. Толщина и химический состав этого слоя зависит от режимов травления. После выдержки в травильном растворе в течение определенного времени деталь тщательно прополаскивают в воде и просушивают. Для промывки используют обессоленную воду. Эффективность полученного слоя сохраняется в течение нескольких дней.

Примеры обработки поверхности

Детали из алюминия и его сплавов подготавливают к склеиванию методом анодного оксидирования, что позволяет не только удалить оксидную пленку с поверхности, но и повышает коррозионную стойкость и увеличивает адгезионную прочность. Травление является сложным процессом, который больше используется при подготовке поверхностей алюминиевых сплавов, и менее известным для других материалов, например для сталей. Травление алюминиевых сплавов может происходить в водном (вода 60–70%) растворе серной (25–35%) кислоты и дихромата натрия (5%) при температуре 50°C. Продолжительность процесса травления составляет несколько минут. Однако при такой подготовке поверхности она достаточно быстро вновь покрывается окисной пленкой, высота которой составляет 10–15 нм. Данный метод многократно корректировался, и сегодня сернокислый метод травления является одним из самых используемых при подготовке поверхностей из алюминия и его сплавов. Образующаяся при сернокислом способе травления анодная пленка обладает наилучши-

ми защитными свойствами, однако она является достаточно хрупкой и отличается невысокой адгезионной прочностью.

К недостаткам данного способа подготовки поверхностей алюминиевых сплавов относится пониженная водостойкость клеевых соединений, т.е. клеевые соединения не отличаются долговечностью при длительной эксплуатации в условиях повышенной влажности.

Проблемы, возникающие при использовании хромовой кислоты

Анодное оксидирование в хромовой кислоте позволяет получать более прочную оксидную пленку, однако ее защитные свойства несколько ниже, чем при использовании сернокислого способа. Недостатком данного метода является высокая токсичность электролита. Очень серьезные ограничения на использование материалов, содержащих шестивалентный хром Cr^{VI} , ввела Европейская комиссия и предложила заменить их на материалы, в состав которых входит Cr^{III} . Методы фосфатирования, в том числе и технология нанесения фосфатных покрытий Cr^{0} , разрабатываются, в том числе создаются и новые методы специально для обработки поверхностей под склеивание.

Методы анодного оксидирования

Существуют три способа анодного оксидирования: сернокислый, хромовокислый и фосфорнокислый. Концентрация растворов соответствующих кислот обычно составляет 10–15%. Основными параметрами процесса оксидирования являются температура, продолжительность и плотность тока. Обрабатываемые детали являются анодом, а стенки ванны – катодом. При проведении процесса травления могут возникнуть следующие проблемы:

- на металле может образоваться «непропускаемый» слой покрытия;
- поры на поверхности металла могут забиваться раствором теплой воды.

Специфика травильного оборудования предполагает его использование в специальных помещениях. Однако множество примеров говорит о том, что травление может проводиться в самых разных производственных помещениях. В результате возникают проблемы с качеством получаемых анодных покрытий. При фосфорнокислом анодном оксидировании получают хрупкий слой толщиной 0,3 мкм с

большой пористостью. Хромовокислородное анодное оксидирование позволяет получить слой покрытия толщиной 4 мкм, более прочный, однако очень чувствительный к длительному воздействию влаги. Сервокислотное анодное оксидирование позволяет получить самые толстые слои, более 30 мкм, устойчивые к действию воды, однако такое покрытие обладает низкими значениями адгезионной прочности. Выбор метода оксидирования определяется условиями эксплуатации клеевого соединения и свойствами клея.

Парадоксы подготовки поверхности для склеивания

Пример алюминия свидетельствует о том, что чем больше стараешься управлять долговечностью, тем больше рискуешь ухудшить качество.

- Обезжиренный и отшлифованный металл быстро окисляется. Один из самых распространенных методов удаления оксидной пленки – анодное оксидирование, которое делает поверхностные слои хрупкими.
- При анодном оксидировании поверхность становится менее активной по отношению к клеям и не обеспечивает длительную работоспособность клеевых соединений в условиях повышенной влажности.
- Анодная пленка является хрупкой.
- В результате такой подготовки поверхности мы можем не только не улучшить, а, наоборот, ухудшить прочность клеевых соединений.

Поиск эффективного способа подготовки поверхности является достаточно сложной задачей, для которой не существует единственного решения. При выборе метода подготовки следует рассмотреть все возможные варианты.

4.3.3. Подготовка поверхностей полимеров

В отличие от металлических, поверхность пластмасс не является чем-то неизменным. Она подвергается влиянию окружающей среды и постепенно теряет свои свойства. Процессы старения происходят достаточно медленно, однако по своей скорости они существенно более высокие, чем при старении металла. Пластмассы в зависимости от способов их подготовки поверхностей можно условно разделить на несколько групп:

- Термореактивные материалы: *эпоксидные, фенолоформальдегидные связующие* и др. — используются при получении таких полимерных композиционных материалов, как стеклопластики и др.;
- Термопласты: *полистирол [PS], полиметаакрилаты [PMMA], поликарбонаты [PC], поливинилхлорид [PVC]* и др.;
- Эластомеры: *полиуреты [PUR], силиконы* и др.

Подготовка пластмасс к склеиванию может быть ограничена общими операциями: обезжиривание, механическая обработка и, возможно, — нанесение покрытий. Проблема возникает в тех случаях, когда поверхность является инертной и при ее склеивании невозможно обеспечить требуемые значения прочности клеевого соединения. В этом случае требуются специальные методы, позволяющие активизировать поверхность пластмасс.

Низкая прочность клеевых соединений связана с низким значением свободной поверхностной энергии. Это относится к:

- полиолефинам (*полиэтилену [PE], полипропилену [PP], полиизобутилену [PIB], сополимерам этиленпропилена [EPDM], политетрафторэтилен [PTFE]*);
- эластомерам на основе натурального и синтетического каучука: [*бутадиен-нитрильному каучуку*], *сополимерам бутадиена, изопрена и стирола [SBR, SBS, SIS] акрилнитрила [ABS], полихлоропренам [неопренам]* и др.

Вторая причина инертности поверхностного слоя пластмасс по отношению к клеям заключается в особенностях структуры термопластов, которая является аморфно-кристаллической с различным соотношением аморфной и кристаллической фаз. При такой структуре поверхностного слоя полимера используемые методы обработки поверхности должны приводить к созданию активных функциональных групп.

Отсутствуют активные функциональные группы

- полиоксиметилен [POM], полиацеталь;
- полиэтиленгликольтерефталат [PET];
- полиамиды [PA];
- а также полиэтилен высокой плотности [PEHD] и полипропилен [PP].

Схема процесса обработки пластмасс показана на рис. 4.14. Для оценки важности этого этапа подготовки поверхности под склеивание следует помнить, что существуют пластмассы, для которых не требуются специальные методы подготовки. Больше всего обрабатываются РЕ и РР, которые являются самыми распространенными полимерными материалами и широко используются в самых различных отраслях.

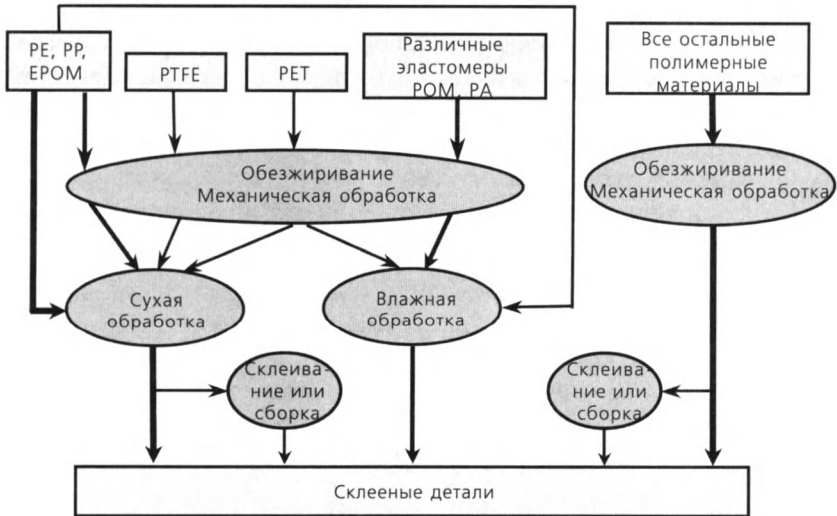


Рис. 4.14. Схема процесса подготовки поверхностей полимеров

Особенности общей обработки

Чувствительность отдельных полимеров (*полистирол РС*, *полиметилметакрилат РММА*) к образованию поверхностных микротрещин, вызванных действием растворителей ограничивает выбор обезжиривающих средств среди органических растворителей. Для гидрофильных полимеров (полиамиды) нельзя использовать для обезжиривания водно-моющие растворы. Подготовка к склеиванию заканчивается сушкой обезжиренных поверхностей в течение нескольких часов при температуре 70–80°C.

Механическая обработка полимеров применяется достаточно часто для придания шероховатости поверхностям там, где ее нет. Так как полимерные материалы являются изолятором, то они обладают

свойством накапливать статическое электричество и задерживают пыль, возникающую в процессе зашкуривания.

Особое внимание уделяется композиционным материалам, в состав которых могут входить как волокнистые, так и дисперсные наполнители.

Применение специальных покрытий для подготовки поверхности пластмасс используется ограниченно. Чтобы выбрать покрытие, следует находить компромисс между обеспечением хорошего смачивания и активизацией поверхности с целью получения возможности создавать с клеем ковалентные связи. Смачиваемость может быть хорошей, если параметры взаимодействия поверхности (S) и покрытия (P) или клея близки.

$$\lambda_p^{LW} \text{ от } \lambda_s^{LW}, \quad \lambda_p^D \text{ от } \lambda_s^D, \quad \lambda_p^A \text{ от } \lambda_s^A.$$

Установление ковалентных связей требует нуклеофильных свойств для подложки и электрофильных для покрытия.

Последняя особенность связана со способностью полимеров ассоциироваться посредством внутренней диффузии, если они совместимы (параметры растворимости близкие) и если температура значительно выше (на несколько десятков градусов), чем их температура стеклования. Можно нанести покрытие методом «ламинирования» инертных поверхностей полимеров активными покрытиями, например провести их металлизацию. Такие способы подготовки поверхности применяют при склеивании полиэтилентерефталата *PET*, полиэтилена *PE* и полипропилена *PP*.

Физико-химические методы обработки

Повышение реакционной способности полимеров можно обеспечить при использовании различных методов их обработки.

Травление

Долгое время наиболее распространенным способом подготовки поверхности полиолефинов было их травление в растворе серной кислоты и двуххромовокислом калии. Для обезжиривания используют ацетон или метилэтилкетон. Данный метод позволяет получать на поверхности карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы. Для подготовки поверхности полистирола используют травление в смеси серной кислоты с хромовым ангидридом. Далее требуется несколько последовательных операций промывки, нейтрализация в

растворе дисульфата натрия, повторная промывка и просушка. Для подготовки поверхности политетрафторэтилена PTFE используют растворы безводного тетрагидрофурана.

Процесс свободных радикалов

Такая технология используется, в основном, для алифатических полимеров PE, PP. Она заключается в зарождении реакций образования свободных радикалов на поверхностной зоне. Для этих целей на поверхность материалов наносят специальные составы, например, акриловую кислоту $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, акрилат $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}$, акриламид $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, винилацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$. Как показано на схеме рис. 4.15, элементарные реакции (присоединение, перегруппировка и др.) создают поверхностный слой, обладающий высокой активностью, что позволяет получать клеевые соединения с высокими значениями адгезионной прочности.

Если поставлена задача создать имплантаты, которые были бы совместимы с жидкими биологическими телами, то требуется обеспечить их взаимодействие с аминокислотами и протеинами. Именно по этой причине в качестве имплантатов широко используются материалы на основе акриловой кислоты.

Зарождение процесса возникновения активных центров может происходить химическим путем с помощью инициаторов, к которым относятся *перекиси* и др.

Другим способом активизации поверхности пластмасс является ее облучение, например ультрафиолетовыми лучами. Это один из наиболее простых способов, поскольку позволяет использовать несложное оборудование и механизировать процессы подготовки поверхности. Например, если установить лампы ультрафиолетового излучения в туннеле, оснащенный непрерывным ленточным конвейером. Доза облучения, длина волны, время излучения и другие параметры позволяют управлять этим процессом.

Еще одним способом активизации поверхности пластмасс перед склеиванием является обработка ее пучком электронов. В этом случае свободные радикалы создаются путем разрыва цепей или вырыванием с поверхности подложки атомов водорода. Одним из недостатков данного метода является высокая стоимость оборудования и необходимость специальных мер предосторожности из-за ионизирующей радиации.

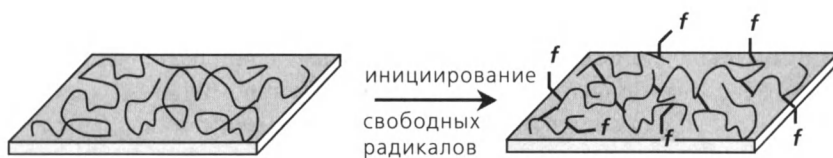


Рис. 4.15. Схема активации поверхности пластмасс

Сухая обработка

Сухая обработка относится к физическим методам подготовки поверхности пластмасс к склеиванию, что связано с используемым оборудованием (электромагнитное излучение, высокая температура или электрические разряды). Этот способ используют для подготовки поверхностей полиолефинов и эластомеров.

Фотоокисление

Как говорилось в п.4.2.2, поверхность полимера, на которую направлены ультрафиолетовые лучи или пучок электронов, создает свободные радикалы за счет разрыва макромолекулярных цепей и вырыва атомов водорода. Реакция с кислородом воздуха приводит к образованию перекисных производных, которые превращаются в гидроксильные функциональные (-ОН), карбонильные (-С=О) и карбоксильные (-С[О]ОН) группы.

Фотоокисление является «чистым» способом и отличается очень высоким качеством. Основным недостатком данного метода являются потери мощности, что связано с отражением лучей при ультрафиолетовом облучении и преждевременным поглощением электронов атмосферой при фотоокислении. Учитывая высокую стоимость эксплуатационных расходов на содержание оборудования с частой заменой ламп, все это ограничивает более широкое применение данного метода.

Высокотемпературное окисление: атмосферное старение

Технология заключается в размещении поверхностей полимера на очень короткое время (11/10 секунды, максимум) на определенном расстоянии (5 – 10 мм) от пламени с высокой температурой (1200°С) в атмосфере, содержащей избыток кислорода (10%-ный избыток). Операция может осуществляться горелкой или тряпичной полумассой: ролик рольганга или ленточный конвейер проходит перед пла-

менем. Реакции, проходящие в поверхностном слое пластмасс, во многом аналогичны фотоокислению: разрыв цепей, реакции свободных, образование функциональных групп (карбонильных, карбоксильных и гидроксильных). Кроме этого, в пламени происходит полимеризация функциональных групп: аминных ($-\text{NH}_2$), амидных ($-\text{C}[\text{O}]\text{NH}-$) или нитрильных ($-\text{C}\equiv\text{N}$). Преимуществами такой технологии являются: низкая себестоимость оборудования и его эксплуатации, возможность обработки на больших поверхностях малых площадей даже без предварительной обработки шкуркой, высокая скорость, возможность выполнять склеивание на конвейере. Все это сделало данную технологию одной из самых распространенных при обработке поверхностей полиолефинов (*PE*, *PP*). К недостаткам относятся: невысокая надежность, трудная совместимость с обезжиривающими установками из-за летучих растворителей.

Используют более мягкие режимы, проводя обработку поверхностей полимеров потоком нагретого воздуха ($500 - 600^\circ\text{C}$). В этом случае отсутствует открытое пламя, однако стоимость такого оборудования намного дороже. Также существуют ограничения на увеличение производительности, и возможно, деформации полимеров.

Обработка коронным разрядом

Коронный разряд или *эффект короны* получается в воздухе при атмосферном давлении путем пропускания между двух электродов на расстоянии нескольких миллиметров переменного тока высокой частоты (10-20 кГц) и высокого напряжения (10-20 кВ). Поле *ионизации* создается сложный поток, состоящий, в основном, из электронов и свободных радикалов, способных начать процесс образования свободных радикалов на поверхности полимеров. В результате изменяются:

- микрошероховатость в результате удаления вырванных фрагментов макромолекулярных цепей;
- структура: уменьшается кристаллическая фаза и увеличивается аморфная;
- функциональность макромолекулярных цепей.

Обработка коронным разрядом является безопасным в эксплуатации и абсолютно надежным методом и широко используется для подготовки поверхности полиэтилена. «Экологическая чистота» делает этот метод одним из наиболее перспективных для подготовки поверхностей полимеров.

- **Ограничение на форму обрабатываемых поверхностей:** материал находится в положении диэлектрика между двумя электродами, т.е. обрабатывать можно только тонкие пленки. Решением этой проблемы является технология косвенного коронного разряда, при которой электроды находятся на одной основе, которая смещена на несколько мм над поверхностью, что позволяет обрабатывать материалы независимо от толщины. Однако и при такой технологии нельзя обрабатывать «объемные» детали. Метод используется для обработки плоских предметов в туннелях, оснащенных многочисленными электродами, позволяющими использовать многонаправленную ионизацию (обработка «Lectro-Treat»[®]).
- **Проблемы безопасности:** коронный разряд способствует образованию озона, что требует специальных мер по технике безопасности.
- **Проблемы деполимеризации:** специалисты в области макромолекулярного синтеза знают, что для каждого полимера существует своя предельная температура, выше которой начинаются процессы его деструкции. Некоторые полимеры начинают разлагаться при сравнительно невысоких температурах, что делает возможным проводить их синтез методом свободных радикалов. Последствием использования метода свободных радикалов является деполимеризация. В условиях коронного разряда результатом будет образование олигомеров. Этим объясняется появление, после обработки полипропилена и других полиолефинов, поверхностных слоев со слабой когезией, которые необходимо устранить путем обезжиривания до склеивания или другой операции. Современное оборудование, оснащенное регуляторами мощности и частоты, способно ограничить образование олигомеров. Также следует соблюдать меры предосторожности, поскольку при деполимеризации некоторых полимеров, например POM, образуется формальдегид, который является токсичным продуктом.
- **Проблемы совместимости с последующими операциями склеивания:** результатом воздействия коронного разряда является улучшение смачиваемости, что соответствует увеличению полярности, т.е. увеличению параметров взаимодействия донора λ^D и акцептора λ^A , тогда как рассеивающий параметр λ^W мало изменяется. Это очень большое преимущество, однако при использовании некоторых материалов величина адгезионной прочности зависит от возможности образования между клеем и поверхностью ковалентных и

других связей. Долговечность клеевого соединения трудно обеспечить, если на поверхности раздела фаз находится слой с остаточной гидрофильностью.

- **Небольшой период времени, в течение которого обработанная поверхность сохраняет свою эффективность:** эффект обработки коронным разрядом сохраняется всего на протяжении нескольких дней. Рассмотрим некоторые из причин, по которым это происходит:
 - активизация вызывается, в основном, образованием функциональных олигомеров, не связанных с материалом, которые постепенно исчезают;
 - потеря свободной поверхностной энергии вызвана перегруппировкой, которая блокирует функциональные группы «под» поверхностью;
 - активация относится к электростатическому процессу, который по мере рассеивания нагрузки также убывает.

Повышение смачиваемости объясняют повышением, после ионизации, стойкости радикалов ($-C\cdot$), ($-O\cdot$) и ($-O-O\cdot$). Они не могут быстро вступать в реакцию друг с другом из-за слабой подвижности, но способны взаимодействовать с водой или другими жидкостями, и в результате такого взаимодействия образуются связи (C-C) и (C-O-O-C). В результате происходит увеличение поверхностной когезии за счет образования поперечных связей.

Стабильность оксида диалкила

Оксид диалкила является стабильным компонентом, не способным вступать в другие реакции, кроме термического разложения, которые происходят только при температуре свыше 150 °C.

Испытания показали эффективность стабилизации активированных поверхностей за счет растворов реактивов, позволяющих соединять свободные радикалы. Это относится к обработке Nuper Dune®, применяемой для «поверхностей, предварительно активированных коронным разрядом, плазмой или другим методом, способным создать достаточно свободных радикалов на поверхности». Следует отметить, что непостоянный характер качества обработки поверхностей коронным разрядом представляет собой большую проблему и является одним из основных недостатков данного метода.

Плазменное напыление

Переход от электромагнитного разряда к высокому напряжению и высокой частоте под давлением 500 Па создает ионный газ, названный *холодной плазмой*. Эта плазма состоит из электронов с большим ускорением за счет электрического поля и возбужденных молекул, ионов и свободных радикалов. Она включает также фотоны, появившиеся в ходе перехода из возбужденного в стабильное состояние молекул газа, отсюда и название люминесцентный разряд, более точный, чем плазма. Так же, как и в ходе коронного разряда, имеются условия для создания поперечных связей, функциональности с помощью свободных радикалов. Толщина полученного поверхностного слоя невелика и составляет 10 нм. Другие области применения метода плазменного напыления:

- **Получение поверхностей с заданными свойствами:** электромагнитные разряды (13,56 мГц – частота, предписанная во Франции для коммерческих приборов для высокочастотной плазменной обработки и частота 433 мГц или 2,45 ГГц, рекомендуемая для микроволновой плазменной обработки) позволяют создать свободные радикалы почти со всеми газами. В отличие от коронного разряда, плазменная обработка позволяет проводить полимеризацию материалов с разными функциональными группами. Происходит увеличение гидрофильности, что требуется, например, при окраске. Если, наоборот, требуется придать поверхности гидрофобные свойства, то используют фторированную плазму: CF_4 или SbF_6 .
- **Трехмерная обработка:** плазма может быть использована для обработки поверхностей деталей сложной геометрической формы, но относительно небольших габаритов. Небольшая продолжительность операции (5-10 мин) позволяет обеспечить высокую производительность.
- **Увеличение прочности:** при обработке полиэтилена в плазме инертного газа (гелий или аргон) происходит образование поперечных связей. Эта технология упрочнения получила название CASING и широко используется для таких полимеров, как полиэтилентерефталат PET, политетрафторэтилен PTFE и др.
- **Перспективы:** техника для проведения экспериментальных исследований быстро совершенствуется. Возможно, использование именно этих методов позволит когда-нибудь решить проблему полного исключения из технологического процесса склеивания

самых «грязных» с экологической точки зрения операций обезжиривания и травления.

4.4. Заключение

В заключение следует отметить, что качество поверхности во многом зависит от культуры производства. Общими требованиями, выполнение которых позволяет получить требуемое качество подготовки поверхности, являются:

1. Нельзя проводить склеивание, если поверхностный слой имеет слабую прочность, и именно поэтому необходимо его удалить. Наиболее простыми и эффективными методами удаления слабых поверхностных слоев являются обезжиривание, механическая обработка и травление.
2. Поверхности, подлежащие склеиванию, должны быть стойкими к старению. Если поверхность при воздействии атмосферных факторов быстро изменяет свои свойства, например окисляется, требуется найти способ ее защиты.
3. Клей должен хорошо растекаться и смачивать поверхности, подлежащие склеиванию.
4. Клей должен быть совместим с подложкой. Для обеспечения этого в некоторых случаях необходимо использовать дополнительное покрытие, например праймер.
5. Для увеличения прочности клеевого соединения необходимо, чтобы между клеем и склеиваемыми поверхностями образовались ковалентные, водородные и прочие связи. Образование на поверхности нужных функциональных групп обеспечивается соответствующими методами обработки.

Это и есть все рекомендации! Остается решить, по какому пути следует двигаться.

1. Можно под заданную технологию склеивания разработать новый материал, например, именно так и поступили, когда потребовалось проводить склеивание деталей автомобильных кузовов, т.е. разработали клей, который не требовал дополнительных операций по обезжириванию замасленных поверхностей.
2. Можно под заданный клей разрабатывать технологию склеивания, которая будет включать не только разработку новых методов под-

готовки поверхностей, но и создание собственных методик испытаний.

4.5. Библиография

1. CRIF Technologie des Matériaux/CREACOL, L'assemblage par collage, Cahier sectoriel «Technologies et Environnement», DGTRE, Namur et CREACOL, Pau, 1997.
2. Eberhart J-P., Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris 1997.
3. Aubry J-M., Carette A., coord., Formulation et Modification de surfaces, Cahiers de formulation Vol.8 (том 8) EDP Sciences, Les Ulis, 2001.
4. Barthés-Labrousse M-G., Techniques de caractérisation physico-chimiques des surfaces et interfaces - application aux phénomènes d'adhésion, Session de formation JADH, SFV-SFA, Paris, dernière édition (последнее издание), 2003.
5. Darque Ceretti E., et Felder E., Adhésion et Adhérence, CNRS (Science de l'ingénieur), Paris, 2003.
6. Michelin P., Nettoyage et traitement de surface, Session de formation JADH, SFV-SFA, Paris, dernière édition (последнее издание), 2003.

ГЛАВА 5

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА КЛЕЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе склеивания сам клеевой материал является *партнером поверхности*, с которой он создает физические, физико-химические и химические связи. Свойства получаемого клеевого соединения зависят от двух факторов: первый – наличие в молекулах клея функциональных групп, способных взаимодействовать с активными участками склеиваемых поверхностей; второй – оптимальные значения подвижности, которая требуется для того, чтобы вступить в близкий контакт с этими участками. Текучесть клеевого материала (т.е. его способность к смачиванию и растеканию) не является критическим параметром при условии, что растекание клея по поверхности подложки происходит не самопроизвольно, а принудительно (например, непосредственно сразу же после нанесения клея совмещают склеиваемые поверхности и прикладывают давление). Именно по этой причине совершенно не обязательно, чтобы клеевой материал был в жидком состоянии. Твердые клеи, а также в каучуковом или пластическом состоянии, также могут использоваться. Для обеспечения высоких значений когезионной прочности требуется, чтобы клеевой материал в отвержденном состоянии представлял собой твердое тело. Клеевой шов должен быть полимером, а клеевой материал – олигомером (или мономером).

Многообразие областей, где используются клеящие материалы, приводит к созданию широкой гаммы продуктов. В настоящее время на рынке представлены несколько десятков тысяч *составов* клеев, в которых трудно разобраться и сложно отличить один клей от другого. Производители предлагают клеевые материалы, предназначенные для самых различных ситуаций. Они готовы специально создать по требованию заказчика любой клей. Потребитель ищет идеальный клеевой

материал на все случаи жизни или же специальный, предназначенный для решения только его задач. Один из способов сблизить интересы разработчика и потребителя является создание простой классификации. Целью данной классификации является помощь потребителям в выборе клея не только с экономической, но и с технической точки зрения, в том числе и с учетом свойств склеиваемых материалов. Она позволяет разделить клеи *по типам*. Далее клеи, в зависимости от состава, различаются *по классам*. Обоснованная классификация и правила определения составов клеев являются элементами общего представления о клеях. Об этом пойдет речь в данной главе.

5.1. Классификация клеящих материалов

Согласно французским стандартам (NF T 76-011), клеевые материалы классифицируются в зависимости от их состояния на момент нанесения на поверхность: раствор, «термоплавкое» твердое тело, реактивная система и пр. Другие классификации основываются на областях применения или на природе склеиваемых материалов. Но ни одна из них не позволяет выбрать клеевой материал в соответствии с заданными условиями.

5.1.1. Определения

Клеевой (клеящий) материал (или *клей*) – это вещество, используемое для крепления двух подложек (склеиваемых поверхностей) между собой. Основой клеевого соединения является клеевой шов (рис. 5.1), не очень толстый (20–200 мкм), толщина которого в зависимости от назначения клея может изменяться. Между подложкой и клеевым материалом существует еще один слой – пограничный слой (межфазная зона), толщина которого обычно невелика и составляет менее 10 нм. Клей чаще всего является жидкостью или, что реже, может быть деформируемым твердым телом, которому присущи реологические свойства. Одним из главных свойств клеевого материала является его способность к смачиванию (*смачивающая способность NF T 76-001*). Клеевой материал должен хорошо растекаться по поверхности и обладать клейкостью (липкостью). Величина когезионной прочности характеризуется следующими свойствами:

- *Упругость*, характерна для сшитых полимеров, для аморфных полимеров при высоких значениях температуры стеклования T_g и для полимеров с высокой степенью кристалличности;
- *Эластичность*, свойственна эластомерам и полукристаллическим полимерам при температурах в диапазоне между температурой стеклования T_g и температурой течения T_e ;
- *Пластичность*, характерна для аморфных полимеров, при температурах выше T_g .

Именно эти свойства обуславливают различные области применения клеев. Эластомеры больше подходят для *склеивания* тонких и эластичных подложек. Процесс отверждения эластомерных клеев называют вулканизацией (вулканизация — это процесс образования поперечных химических связей между макромолекулами эластомера). После вулканизации эластомерный материал выдерживает отслаивающие нагрузки.

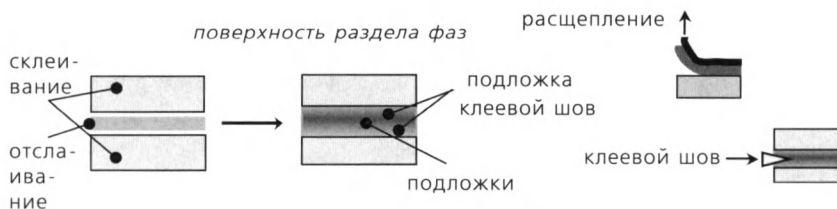


Рис. 5.1. Некоторые характеристики клеевого соединения

Склеивание широко используется для соединения между собой достаточно толстых и жестких подложек, на которые в процессе эксплуатации склеенной конструкции воздействуют большие нагрузки. Для такой технологии склеивания требуются сетчатые (густосетчатые или сшитые) полимерные материалы. Однако они являются очень жесткими и хрупкими и именно поэтому не могут обеспечить клеевому соединению прочность при ударных нагрузках или при изгибе и кручении. При таком нагружении их отличает невысокая долговечность и они разрушаются в результате быстрого распространения трещины (см. п.3.2.1). Одним из способов повышения стойкости к воздействию ударных нагрузок является введение в состав клеев пластификаторов.

Оценка свойств

Прочность клеевого соединения зависит от очень большого количества факторов, среди которых нельзя выделить доминирующие. К таким факторам относятся все конструкторские факторы, например характер приложения нагрузок, геометрия клеевого шва и др., технологические параметры, например качество подготовки поверхности перед нанесением клея, толщина клеевого шва, температура и давление в процессе отверждения, эксплуатационные факторы, например влияние рабочих сред, температур, нагрузок и пр.

5.1.2. Классификационные таблицы

В процессе нанесения клей чаще всего представляет собой жидкость, а после отверждения становится твердым телом. Исходя из этого, все клеевые материалы подразделяются на две группы:

- Полимерные клеи, при использовании которых, например для клеев-расплавов, требуется путем их нагревания перевести в жидкое состояние;
- Образование полимера происходит непосредственно в процессе отверждения клеевого материала.

Полимеры (АМОР), относящиеся к первой группе, растворимы в определенных растворителях и расплавляются при высокой температуре. Как правило, это линейные полимеры, которые редко образуют материалы с высокой когезионной прочностью. Область применения данных клеевых материалов очень разнообразна, чаще всего их относят к неконструкционным материалам и применяют в тех изделиях, когда не требуется обеспечить высокие значения прочности и теплостойкости. К этой же группе относятся водные дисперсии, которые обычно подразделяют на клеи растительного или животного происхождения. К этой же группе материалов относятся клеи на базе эластомеров. Это очень многочисленная группа материалов, которая очень широко используется в тех случаях, когда к клеевому шву предъявляются требования по обеспечению больших деформаций.

К материалам второй группы (АМОС) относятся мономеры и олигомеры, которые в процессе отверждения клея превращаются в полимер с образованием сетки. Они отличаются высокой когезионной прочностью и высокой теплостойкостью, что позволяет выдерживать большие механические нагрузки.

Этот принцип классификации представлен на рис. 5.2.

| АМОР | АМОС |
|---|---|
| (клеи на основе полимера) | (клеи на основе мономера или олигомера) |
| Клеевые материалы на основе полимера | Отверждение поликонденсацией |
| - Водные дисперсии Клеи растительного происхождения Клеи животного происхождения | - Равновесная поликонденсация Фенолоформальдегидные клеи |
| - Термопластичные клеевые материалы Нетермостойкие клеи Термостойкие клеи | - Неравновесная поликонденсация Эпоксидные клеи Полиуретановые клеи* |
| Клеевые материалы на основе эластомера | - Межфазная поликонденсация Полиамидные клеи |
| - Растворы и эмульсии Натуральный каучук Полиуретановые эластомеры® Силиконовые эластомеры® | Отверждение полимеризацией |
| - Липкие ленты (PSA) Эластичные PSA Акриловые клеи | - Радикальная полимеризация Анаэробные клеи Ультрафиолетовые клеи |
| | - Анионная полимеризация Цианоакрилатные клеи |

* Каждая из подгрупп подразделяется на *классы*. Внутри класса АМОР различия определяются технологией нанесения на поверхность термоплавкие, водные дисперсии, растворы, эмульсии, липкие клеи PSA и эластомеры. Для класса АМОС разделение на подгруппы определяется типом химической реакции: полимеризация или поликонденсация.

Рис. 5.2. Классификация клеевых материалов

5.2. Состав клеев

Технологический процесс применения клеевых материалов состоит из нескольких операций (подготовка поверхностей, нанесение клея, сборка клеевого соединения, отверждение), каждая из которых подчиняется определенным правилам, соблюдение которых и обеспечивает получение качественного клеевого соединения. Эти правила зависят от свойств используемого клея. Состав клея определяет области его применения и технологию склеивания.

5.2.1. Общие правила

В состав клея могут входить самые различные материалы, размеры частиц которых могут изменяться от десяти нм до десяти мм. *Приготовить клей* – значит *хорошо перемешать* различные компоненты. Этот простейший, казалось бы, процесс предполагает соблюдение многочисленных правил, основанных на знании реологии, физической химии дисперсных сред и химии полимеров. В процессе перемешивания компонентов клея в этот состав может попасть воздух, что для одного материала окажется опасным и приведет к разрушению клеевого шва, а для другого, наоборот, будет способствовать увеличению долговечности. Это влияние меняется в зависимости от класса клеев, и нет общих правил, а есть лишь некоторые общие закономерности в изменении свойств.

Состав и усадка

Усадка в процессе склеивания (уменьшения объема при отверждении) показывает, как состав может отразиться на свойствах. В случае с полимерными клеевыми материалами АМОР испарение органических растворителей, диффузия воды по пористой подложке, затвердевание термоплавких материалов, уменьшение толщины слоя клея могут быть очень значительными. Если хотя бы одна из подложек является эластичной, то она будет «следовать» за усадкой, улучшая, таким образом, свое прилипание. В этом случае величина усадки немного снизится. Усадка также присуща и клеевым материалам на основе олигомеров и мономеров АМОС. При отверждении эпоксидных клеев особенности образуемой сетчатой структуры полимера позволяют несколько компенсировать уменьшение объема. Однако именно при создании прочных и жестких клеевых материалов, используемых для склеивания жестких и толстых подложек, усадка наиболее опасна. Это связано с тем, что она вызывает накопление остаточных напряжений, которые могут привести к росту трещины. Известно несколько способов, позволяющих уменьшить усадку, однако все они приводят к увеличению жесткости клеевого шва.

5.2.2. Регуляторы свойств

Основное назначение клеевого материала (независимо от того, к какой группе клеев он относится, АМОС или АМОР) заключается в обеспечении заданной прочности клеевого соединения. Умение регулировать свойства клеев, по нашему мнению, можно считать «искусством» приготовления рецептуры.

Клеевые материалы

При создании клеевых материалов решают одновременно две задачи: определяют способ, каким они будут наноситься на поверхность подложек, и модулируют свойства клеевого соединения.

Пластификаторы

Увеличивая «свободный объем» макромолекул, они снижают модуль упругости (E или G) и температуру стеклования (T_g), а для термопластичных клеев увеличивают их текучесть. Все это приводит к увеличению эластичности клеевого материала и повышает величину ударной вязкости. Наиболее традиционными являются пластификаторы (*бутил-* или *октилфталаты*) основным недостатком которых является высокая токсичность. В последние годы в качестве пластификаторов все шире начали использоваться другие материалы:

- Минеральные кислоты: *олеиновые, стеариновые* и др.;
- Органические кислоты: *адипиновая, себациновая, азелаиновая, глутаровая, лимонная* и др.

Пластификация оказывает положительное влияние на процессы смачивания и отрицательное на величину когезионной прочности. Одной из проблем является перемещение пластификатора на межфазную границу (с этим сталкиваются производители полимерных композиционных материалов). Чтобы избежать этого, в качестве пластификаторов используются сложные эфиры жирных кислот, акрилатные олигомеры и другие материалы.

Смазывающие материалы (вещества, облегчающие выемку из формы)

Соединения типа *стеарилфталата, полиамидной смазки, парафинового масла* предназначены для облегчения операций, связанных с необходимостью разделить клей от подложки (широко используются в практике научных исследований при изготовлении образцов). Они не совместимы с полимерами, хорошо распределяются по поверхности подложки, что позволяет предотвратить прилипание.

Загустители

Предназначены для увеличения вязкости составов, что может достигаться путем образования обратимых физических или физико-хими-

ческих связей. Применяют материалы натурального происхождения (материал типа *пектина*, *альгинатов*, *гуммиарабики* и др.), а также в качестве загустителей используют специально обработанную *двуокись кремния*. В большинстве случаев целью введения таких добавок является необходимость придания клею тиксотропных свойств.

Микрокристаллический воск

Линейные парафины с высокой молекулярной массой (углеводороды C_{30} и более) или полиэтилен низкой плотности *PEND* способствуют увеличению когезионной прочности клеевых швов (для термопластичных клеев). При введении их в некоторые материалы уменьшается температура текучести.

Материалы, увеличивающие липкость

Это особый класс материалов, основное назначение которых – увеличение липкости. Несмотря на их очень небольшую молекулярную массу (максимум 1000 – 2000), они являются твердыми телами (аморфной структуры). Они совместимы с множеством полимеров и эластомеров. На рис. 5.3 показаны некоторые соединения.

- *Канифоль* (представляет сложную смесь *смолоподобных кислот*);
- Модифицированные: канифоль, превращенная в сложный эфир при использовании *глицерина* с целью увеличения температуры течения и др.;
- Ароматизированные *нефтяные смолы* (смолы *кумароновая – инденовая*) или алифатические (полученные в результате катионной полимеризации пентенов, циклопентена и дициклопентадиена);
- *Смолы MQ* (получают в процессе частичного гидролиза материалов типа тетрафункционального силана *[Q]*).

Липкие смолы требуется тщательно смешивать с основой полимеров, поскольку, находясь на поверхности раздела фаз, они имеют небольшую когезионную прочность. Совместимость липких смол с полимерами ограничена, и для каждого материала существуют свои пропорции. При введении таких добавок в клеевой материал следует быть особенно осторожными, поскольку они могут существенно ухудшить его прочностные свойства.

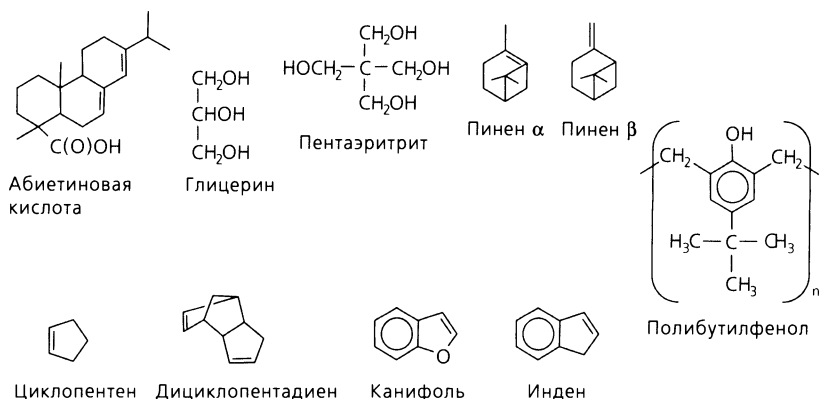


Рис. 5.3. Базовые компоненты липучих смол

Промоторы прилипания

Использование этих материалов может позволить несколько упростить решение задач, связанных с подготовкой поверхностей к склеиванию. Однако их используют достаточно редко, что связано с большими трудностями в обеспечении их совместимости с другими компонентами клея.

Различные клеящие материалы

Широкая область применения клеевых материалов приводит к необходимости вводить в состав клеев самые различные материалы, позволяющие регулировать те или иные свойства. К таким материалам, в частности, относятся: красители, антистатика, антиоксиданты, различные типы стабилизаторов, антипирены и др.

Наполнители

Различают наполнители неорганического и органического полимерного происхождения.

Неорганические: дисперсные и волокнистые

Наполнители вводят в состав клеев (чаще их используют для материалов на основе мономеров и олигомеров АМОС) для самых различных целей. С их помощью возможно придать клею требуемую электропроводность, уменьшить усадку, увеличить теплостойкость и др. Наполнители также позволяют несколько снизить стоимость клея,



однако это их преимущество не является определяющим при выборе типа используемого наполнителя. В качестве наполнителей используют мелкодисперсные порошки самых различных *металлов*, а также *графит, оксид кремния, карбонат кальция, тальк, глину, стекло* и др.

Дисперсность порошкообразных наполнителей может быть самой разной. Также используют наполнители в виде микроволокон и нанотрубок. Эффективность влияния наполнителя определяется степенью его совместимости с клеем. Если наполнитель имеет функциональные группы, способные образовывать с олигомерами и мономерами (АМОС) различные типы связей, то в этом случае введение наполнителя приводит к увеличению когезионной прочности клеевого шва.

Органические наполнители

Основное назначение органических наполнителей – придание клеевым материалам деформационных свойств, что приводит к повышению стойкости клеевых соединений к воздействию ударных нагрузок. Такие наполнители препятствуют росту трещин, что приводит к увеличению долговечности. Основным требованием (так же, как и при использовании неорганических наполнителей) является их совместимость с клеевым материалом. Эта совместимость обеспечивается в результате возникновения самых различных связей, в том числе и ковалентных.

5.2.3. Клеящие материалы бытового и промышленного назначения

Представленная выше классификация позволяет потребителям начать ориентироваться среди огромного количества выпускаемых марок клеев. Одним из важнейших требований, которые потребители предъявляют к клеевым материалам, является удобство технологии склеивания, которая во многом зависит от физического состояния клея. Практически все АМОС выпускаются в виде органических растворов или водных дисперсий, а также в виде термопластичных клеев или клеев типа PSA. Большая часть АМОС встречается в виде двух- или многокомпонентных клеев, а также в виде однокомпонентных составов или пленочных клеев, отверждение которых происходит при высокой температуре. Таким образом, у потребителя есть выбор, какой использовать материал: жидкий, твердый, пленочный, липкий, одно- или многокомпонентный.

Составы для бытового применения

Такие клеевые материалы могут представлять собой органические растворы, водные дисперсии или эмульсии, или же термопластичные (твердые) клеи. Раствор и эмульсия различаются между собой способами их нанесения: механизированный (напыление путем *пульверизации* или струйное нанесение) или ручной (кистью, шпателем или любым другим инструментом). Они могут выпускаться в самой различной фасовке, от нескольких миллиграммов до сотен литров. Общим для всех этих материалов является то, что они выпускаются в том виде, в каком могут быть использованы, т.е. не требуется их дополнительное приготовление. Это позволяет избежать огромного количества ошибок, связанных с неправильной дозировкой компонентов. Кроме этого, использование однокомпонентных клеев позволяет механизировать операцию по их нанесению, например с помощью пульверизатора.

Органические растворы

Любой линейный полимер может раствориться в жидкости или смеси жидкостей, параметры растворимости которых (п. 2.2.1) близки к его собственным: в пределах 10%. Это, однако, не означает, что все полимеры могут использоваться в качестве основы «растворных» клеев. Это связано со следующими проблемами:

- для перехода клея в раствор требуется высокая температура и достаточно продолжительное время;
- растворимость многих полимеров органичена;
- отсутствует общий растворитель для всех компонентов клея;
- растворитель обладает низкой способностью улетучиваться.

Испарение растворителя при нанесении клеев

Определяющими критериями при выборе растворителя являются давление пара при рабочей температуре, теплота парообразования и способность его образовывать с функциональными группами компонентов клея различные типы связей. В некоторых случаях тонкий слой «тяжелого» растворителя удаляется намного быстрее, чем «легкий» растворитель, например, *этилацетат*.

В течение долгого времени в основном использовались органические растворители, которые являются токсичными и пожароопасными, а также приводят к загрязнению окружающей среды. В насто-



ящее время их применение все более ограничивается, особенно при создании клеевых материалов бытового назначения. Для промышленных целей их применение регламентируется все более жесткими правилами по летучим органическим соединениям (COV). Основными преимуществами клеевых материалов на основе органических растворителей являются:

- широкие возможности по регулированию вязкости клеев (от жидкостей с большой текучестью до тиксотропных гелей);
- практически максимальное смачивание подложек;
- антикоррозийная стойкость;
- хорошая жизнеспособность и высокая долговечность клеевых швов;
- высокая скорость склеивания благодаря быстрому испарению растворителя.

Все это приводит к тому, что для промышленных предприятий, имеющих специальные системы, обеспечивающие соответствующие условия пожарной безопасности и техники безопасности, клеевые материалы на основе органических растворителей широко используются. В условиях промышленного предприятия в ряде случаев использование клеев на основе водных растворов может привести к возникновению куда большего количества проблем. Например, водные клеи, если не произошло полного улетучивания растворителя, приводят к появлению коррозии.

Приводим краткий перечень возможных отрицательных последствий при использовании клеев на основе органических растворителей (*кетоны, эфиры, сложные эфиры, галогенные растворители, углеводороды парафинового, ароматического ряда*).

Взрыв: пороговая концентрация (в воздухе) и *температура вспышки* (температура, при которой смесь воздух – пары растворителя может взорваться) являются низкими только для очень легколетучих растворителей (*ацетон, металацетат* и др.), использование которых целесообразно запретить.

Огонь: ключевой параметр – это ИЛО (предельное число кислорода), парциальное давление кислорода в окружающей атмосфере, необходимое для сгорания. В воздухе (парциальное давление кислорода 0,2 атм) галогенные растворители не горят. Другие растворители горят тем лучше, чем больше в их молекулах атомов кислорода.

Токсичность: последствия при условии попадания растворителей в желудочно-кишечный тракт и органы дыхания одинаково опасны. Следует знать, что:

- опасными являются растворители, молекула которых содержит парное число атомов углерода (*пентан, гептан*), особенно если последние имеют поперечные связи (*изопарафины*);
- *бензол* намного опаснее, чем *толуол* или *ксилол*;
- *ацетон* намного опаснее, чем *метилэтилкетон (МЭК)* и др.;

Экологическая опасность: за исключением случайных загрязнений, главный вред приносят пары хлорированных растворителей, которые вызывают разрушение озона в атмосфере.

Водные дисперсии

Существуют водорастворимые полимеры, но они не используются в качестве основ для клеев, что связано с тем, что их клеевые швы слишком быстро разрушаются под действием атмосферной влажности. Большинство линейных полимеров или полимеров с поперечными связями (даже гидрофобными) могут растворяться (или образовывать другие типы соединений) в воде:

- естественным путем: каучук, молоко и др.;
- с образованием коллоидальных дисперсий;
- в результате полимеризации в эмульсии;
- после эмульгирования.

Полимер в виде эмульсии представляет собой (рис. 5.4) дисперсию небольших частичек, размерами от 50 нм до 1 мкм. Даже при высокой концентрации (50% и более сухого экстракта), за исключением гидроколлоидных дисперсий, вязкость таких растворов все равно близка к воде. Стойкость к осаждению обеспечивается различными путями. Например, использованием защитной оболочки частичек в слоях (чаще мономолекулярных) поверхностно-активных веществ, которые состоят из органической части (лиофильной), совместимой с полимером, и полярной части (гидрофильной), которая ориентирована к водной фазе. Все это позволяет предотвратить слипание частичек в непрерывной фазе. В отдельных случаях *защитный слой* коллоида (минеральная соль или «ассоциативный» полимер, слабо растворимый в воде) добавляется в состав с целью усиления барьеров между частицами.

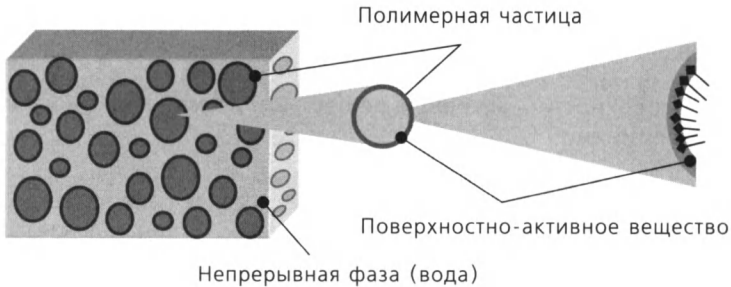


Рис. 5.4. Схема структуры эмульсионного клея

При нанесении эмульсий в результате испарения воды может произойти слипание (п.3.3) полимера, что в свою очередь приводит к ухудшению его термомеханических свойств. Только полимеры, температуры стеклования T_g которых ниже $20\text{--}30^\circ$ при рабочей температуре (обычно T окружающей среды), могут использоваться в качестве основы при создании эмульсии.

Вода является очень хорошим растворителем с точки зрения проблем экологии и безопасности. Однако вода рассматривается разработчиками клеевых материалов, скорее как «плохой» растворитель. Ее большим недостатком является длительное время испарения. Кроме этого, она хорошо впитывается такими пористыми подложками, как дерево, картон, гипс и др. и требуется очень длительный отрезок времени для ее удаления. Остатки влаги в пористых подложках приводят к снижению прочности клеевого соединения и его долговечности. Одним из способов, позволяющим уменьшить впитываемость воды в пористую подложку, является нанесение на нее специальных покрытий, например гидрофобных полимерных или даже металлических. Использование специального сушильного оборудования, оснащенного инфракрасными лучами и пр., позволяет также существенно интенсифицировать процесс улетучивания воды. Молекулы воды могут накапливаться рядом с полярными группами швов, что приводит к уменьшению их взаимодействия или, наоборот, происходит их гидролиз, что также отрицательно влияет на прочность клея. В эмульсиях поверхностно-активные вещества создают дополнительные трудности. В небольших количествах они не могут препятствовать слипанию. Оптимальным являются количества в пределах 0,5 и 3%, что позволяет стабилизировать свойства клеевого материала и делает

клеевые соединения более устойчивыми к воздействию микроорганизмов.

Поверхностно-активные вещества и долговечность клеевых соединений

Поверхностно-активные вещества (вводимые в состав эмульсий для придания им требуемых свойств) очень влияют на ресурс некоторых склеенных поверхностей. Примером такого отрицательного воздействия является проблема «молекулярного» загрязнения межфазных границ (остатки катализаторов, фотосенсибилизаторов, пластификаторов и пр.). Поверхностно-активные вещества вводят в состав клеев в очень небольших количествах, как правило, менее 1%. Эмульсионные клеи не позволяют получить клеевые соединения с высокими значениями длительной прочности, поскольку имеют ограниченную стойкость к длительному воздействию воды и влаги. Это во многом сдерживает их широкое применение.

При хранении эмульсионных клеев ниже температуры 5 °С происходит разложение эмульсии и последующее повышение температуры не приводит к восстановлению исходных свойств клея. Стоимость эмульсионных клеев существенно выше, чем у аналогичных по свойствам клеев-растворов. Одним из методов уменьшения недостатков эмульсионных клеев является применение современных технологий, например:

- «микрокапсулирование»;
- «рассеивание» эмульсий, что увеличивает стабильность (в том числе вязкость) и повышает количество сухого остатка (до 70–5%);
- удаление поверхностно-активных веществ.

Выпадение в осадок поверхностно-активных веществ в процессе нанесения эмульсионных клеев

В процессе хранения эмульсионных клеев может иметь место образование осадка. Чаще всего в осадок выпадают соли кальция и цинка. Если в качестве поверхностно-активных веществ использовать соединения анионного типа, то в этом случае они образуют с веществами, выпадающими в осадок, устойчивые соединения, которые начинают выполнять функцию наполнителя.

Термопластичные (термоплавкие) клеи АМОР

Термопластичные клеевые материалы имеют целый ряд преимуществ, особенно по сравнению с клеями на основе органических раствори-

телей и с водно-эмульсионными клеями. Эти преимущества связаны с очень высокой скоростью технологического процесса склеивания (отсутствует длительная операция отверждения клея) и хорошими экологическими свойствами. Любой линейный полимер при нагревании переходит в вязкотекучее состояние, в котором он хорошо смачивает поверхность подложек и далее, после охлаждения, обладает определенными значениями адгезионной и когезионной прочности. Такие клеи наносятся на поверхность подложек только в горячем состоянии, что во многом ограничивает области их использования. По своей структуре такие материалы относятся к кристаллическим с большим содержанием аморфной фазы.

На рис.5.5 (п.3.2.2) показана кривая изменений модуля упругости полимеров в зависимости от температуры. При температуре ниже температуры стеклования T_g материал становится хрупким, что приводит к уменьшению его механической прочности. Хорошие свойства сохраняются на участке высокоэластичного плато, чем больше этот участок, тем лучше свойства термопластичного клея. Это – первое условие, ограничивающее круг полимеров, которые целесообразно использовать в качестве термопластичных клеев. Вторым условием являются высокие значения модуля упругости, что позволяет получать клеевые соединения с высокой когезионной прочностью. При высоких значениях температуры плавления T_e появляется опасность получения ожогов (это происходит при попадании расплава клея на кожу). Однако чем ниже температура плавления, тем ниже интервал рабочих температур, при которых клеевое соединение будет сохранять исходные значения жесткости. Чаще всего используют полимеры, у которых значения температуры плавления находятся в пределах 130–180°C. Рабочая температура (т.е. температура, до которой необходимо нагреть клей перед нанесением его на поверхность подложки) обычно должна быть ниже на 20–30°C температуры плавления. Это предотвратит возможный перегрев клея, при котором начнутся процессы его деструкции. При увеличении молекулярной массы происходит увеличение температуры стеклования, т.е. повышается теплостойкость, но в то же время, с увеличением молекулярной массы, увеличивается вязкость, что ухудшает процесс смачивания. Как только начинаются процессы кристаллизации, смачивание становится практически невозможным. Это приводит к необходимости строго регламентировать по времени операцию по совмещению склеиваемых поверхностей между собой после нанесения клея. Если

термопластичные клеи используются для соединения металлических подложек, то можно их дополнительно подогреть, что улучшит протекание процессов смачиваемости.

Преимуществами термопластичных клеев являются, кроме высокой технологичности, отсутствие отходов, длительный срок хранения, широкие возможности по механизации процесса склеивания, очень высокая производительность труда. Недостатками являются невысокая теплостойкость и некоторые технологические сложности при работе с этими клеями, связанные с необходимостью специальных мер по защите от ожогов.

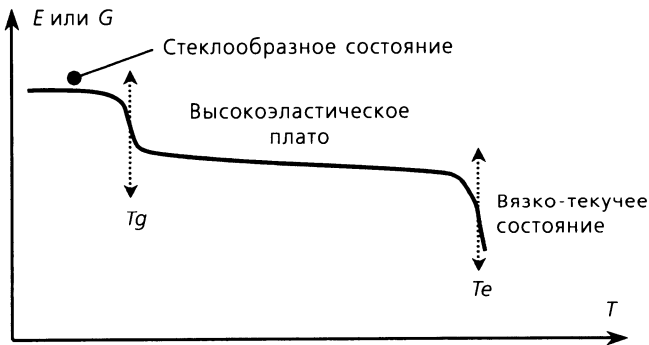


Рис. 5.5. Термомеханические свойства полимеров

Вулканизация АМОР

Термин вулканизации обозначает возникновение поперечных связей между макромолекулами эластомеров. Обычно данный термин используется для обозначения процессов получения изделий из резин (вместо термина «отверждение» для резин используется термин «вулканизация»). В отличие от резин, у которых процессы вулканизации проходят после их получения (именно поэтому в литературе используется термин «заключительное образование поперечных связей», п. 3.3.3), для клеев процесс вулканизации начинается непосредственно в момент нанесения состава на подложку. Скорость образования поперечных связей невелика, и существуют разные способы ее повышения. Первый заключается в «подготовке» производственных условий, где будет происходить склеивание. Самый простой способ — увеличить влажность, поскольку влага воздуха является катализато-



ром, ускоряющим процессы вулканизации. Другой подход состоит в введении в клеевой материал непосредственно перед его использованием специальных ускорителей, которые позволяют существенно снизить время вулканизации. Этот метод используется при создании клеев на основе многих блок-сополимеров, которые могут «самообразовывать» поперечные связи (вулканизирующие мостики).

Липкие ленты (клеи, чувствительные к давлению PSA)

Данные клеи широко используются для бытовых целей, в том числе для склеивания бумаги, картона, при упаковке, при изготовлении украшений, в медицине и пр. В качестве подложки, на которую наносятся данные материалы, применяют бумагу, ткань, полимерные пленки самых различных составов, картон, металлические листы и пр. Для защиты липкого слоя от преждевременного высыхания используют антиагрессионные подложки, которыми закрывают слой липкого клея.

Существует две технологии приготовления таких клеев:

- получение клея непосредственно в процессе пропитки подложки (прямая пропитка) и, после полного удаления растворителя, нанесение на поверхность липкого клея специальной антиадгезионной защитной пленки;
- разделение технологических операций по получению клея и последующему его нанесению на подложку.

Клеевые материалы, используемые при получении липких лент, должны отвечать следующим требованиям:

- иметь постоянную липкость (некоторые методы проверки показаны на рис. 5.6) и сочетать хорошие адгезионные и когезионные свойства;
- обеспечивать склеивание без дополнительных средств, позволяющих создавать давление, кроме как *давление пальца*.

Хорошая липкость (или говорят хорошие конфикционные свойства) и хорошая адгезионная прочность являются взаимоисключающими условиями и не могут быть одновременно обеспечены. Изготовители липких лент используют самые различные способы, чтобы найти оптимальное соотношение этих параметров.

Для увеличения адгезионной прочности можно увеличить продолжительность (>1 сек) приложения давления. Можно приуменьшить время ($<1/10$ сек) и создать специальные условия для быстрого протекания процессов контролируемой усадки подложки. Другим способом является использование небольшого подогрева, если требуется отсоединить липкую ленту.

Свойства PSA для полимеров определяются исходя из практики. Dalquist говорит, что модуль упругости должен быть ниже 1 МПа (меньше 0,3 МПа для модуля сдвига) при температуре окружающей среды. Можно опереться на *окно вязкоупругости* материалов.

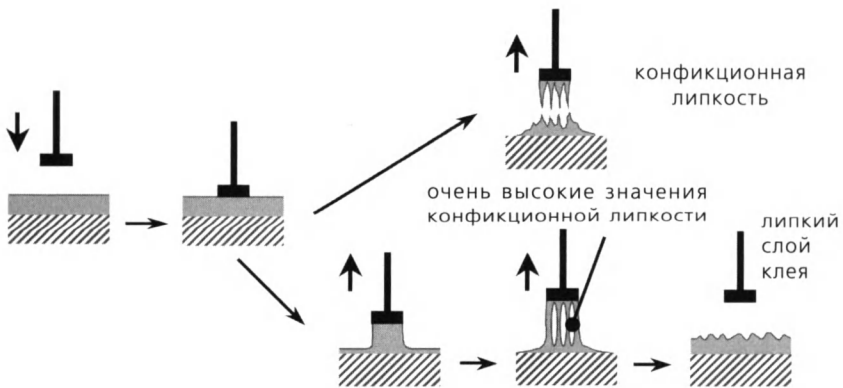


Рис. 5.6. Схемы определения липкости

Высокоэластические свойства липких лент PSA

При исследовании высокоэластических свойств полимерных материалов (п.3.2.2) мы получили значения действительного G' и мнимого модуля при сдвиге G'' для двух характерных частот: ν_c обратно пропорционально времени контакта при нанесении и ν_r прямо пропорционально скорости усадки. Определяем точки $G'_r - G''_r$; $G'_c - G''_c$; $G'_c - G''_c$, которые переносим на плоскость координат $G' - G''$ и в результате получаем некоторую ограниченную область, которая и определяет свойства вязкоупругости исследуемого материала. На рис. 5.7 показано окно вязкоупругости липкого клея PSA и области его применения.

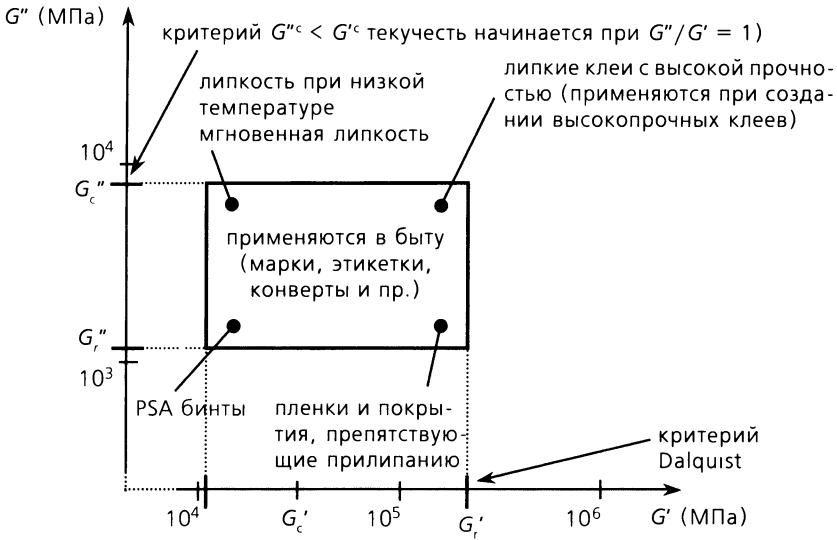


Рис. 5.7. Окно вязкоупругости липких лент PSA

В принципе клеи PSA не предназначены для обеспечения длительной прочности клеевого соединения. Их основное назначение — быстро прикрепить и затем также быстро удалить какие либо подложки. Области применения клеев PSA постоянно расширяются, и соответственно увеличивается ассортимент новых липких материалов. В настоящее время разработаны способы:

- регулирования липкости, например путем термической обработки, что позволяет получать материалы без первоначальной липкости;
- получения химических связей после нанесения липкого клея на поверхность, что позволяет существенно увеличивать механическую прочность клеевого соединения;
- использовать подложки с заданной шероховатостью, что также позволяет увеличить механические свойства клеевых соединений.

Материалы для других способов нанесения

Они позволяют:

- обеспечить условия для образования поперечных связей (увеличивают прочность), но при этом увеличивается время технологического процесса склеивания;

- увеличивать время схватывания, но при этом могут возникнуть проблемы, когда требуется, например, после неправильного склеивания, отсоединить приклеенную подложку;
- приучать потребителей проводить склеивание в соответствии с заданными техническими требованиями (которые для различных типов клеевых материалов могут существенно отличаться друг от друга, п.3.3.3).

Например, применяемые в авиационной промышленности фенолоформальдегидные клеи уже около 50 лет назад должны были бы уступить место эпоксидным клеям. Однако они все еще используются, что связано с традициями производителей и хорошим качеством склеивания. Липкие клеи могли бы быть использованы в авиастроении при изготовлении самых ответственных конструкций, например, сотовых, однако пока конструкторы не торопятся вводить эти клеи в свою техническую документацию.

Следствием этого является особый подход к выбору клеев. Он отличается от принятого для АМОР, когда производитель выпускает новые клеевые материалы, а потребитель (в роли потребителя выступают как отдельные граждане, так и предприятия) сам находит области их применения. В случае с АМОС все происходит наоборот. Потребитель (в роли потребителя выступают крупные промышленные предприятия) просит разработчиков клеев создать материал с требуемым уровнем механической прочности, долговечности, теплостойкости, а также указывает все другие требования, в том числе и технологические, т.е. уточняет количество компонентов, режимы отверждения, технологию нанесения и пр.

Двухкомпонентные клеевые материалы

В виде двух компонентов выпускаются эпоксидные, уретановые, акрилатные и другие клеевые материалы. Поставляются два компонента клея отдельно: «смола» (она, как правило, называется просто компонент А) и «отвердитель» (компонент Б). Согласно схеме рис. 5.8 два компонента перемешиваются непосредственно перед использованием, образуя однородную вязкую массу (в зависимости от химической природы клея вязкость может быть самой различной). Клей наносят, как правило, на обе подложки, и далее подложки совмещают между собой. В зависимости от типа используемого отвердителя клеи могут отверждаться при комнатной температуре или при повы-

шенной. Время отверждения при комнатной температуре для большинства клеев оставляет 24 часа.

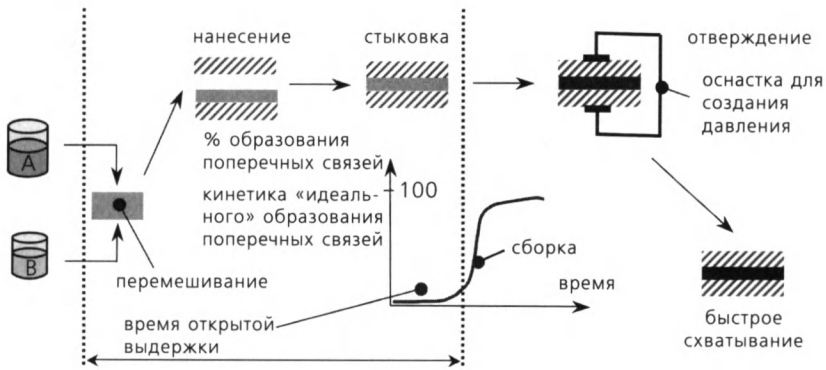


Рис. 5.8. Схема применения двухкомпонентного клея

Сборка с помощью двухкомпонентного клея состоит из трех ключевых стадий: подготовка, выполнение и образование когезии шва.

Приготовление клея

Отдельное хранение каждого компонента клея очень удобно, поскольку позволяет обеспечить достаточно длительный срок их жизнеспособности, и потребитель сам, в зависимости от требуемого количества, готовит клеевой материал. Соотношение компонентов клея, т.е. пропорции, сколько требуется взять компонента А, а сколько Б, указывается на каждом из компонентов клея. Требуется тщательно соблюдать эти пропорции, в противном случае, как при уменьшении количества отвердителя, так и при его увеличении, клеевое соединение будет обладать худшими механическими свойствами. Для удобства дозирования широко используются специальные шприцы и небольшие экструдеры. Их применение позволяет не только обеспечить точное соотношение компонентов, но и их тщательное перемешивание.

Сборка клеевого соединения

При сборке клеевого соединения потребитель может столкнуться с двумя противоположными задачами:

- требуется обеспечить сборку как можно быстрее;
- необходимо иметь дополнительное время для стыковки склеиваемых деталей.

Как только произошло перемешивание компонентов клея, так сразу же начинается процесс отверждения. Именно поэтому одной из важнейших технологических характеристик клеевого материала является *время открытой выдержки*.

Время открытой выдержки

Термин *время открытой выдержки* употребляется для АМОР в форме раствора. Оно обозначает время, которое требуется для того, чтобы полностью улетучился растворитель. После этого требуется совместить две склеиваемые поверхности и дать некоторое давление. Для АМОС понятие *время открытой выдержки* обозначает жизнеспособность клея, т.е. определяет период времени, в течение которого клеевой материал может быть использован.

Кривая на рис. 5.8 обозначает, что по истечению времени открытой выдержки происходит резкое увеличение скорости химической реакции. При этом происходит быстрое нарастание вязкости и резкое ухудшение смачивающей способности.

Отверждение

Ошибочно полагать, что если клей отверждается при комнатной температуре, то его температура стеклования также будет невысокой. Это не так. Причиной этого являются:

- высокая локальная температура в процессе отверждения (достаточно большое количество клеев при отверждении нагреваются);
- небольшая толщина клеевого шва и возможность образовывать дополнительные связи с материалом подложки;
- использование различных добавок, позволяющих регулировать частоту сетки, образующуюся в процессе отверждения клеевого материала.

Из вышесказанного следует, что возможно получать высокие значения температуры стеклования (которая определяет верхний температурный предел эксплуатации клеевого материала) в процессе отверждения при температуре окружающей среды. Для обеспечения качественного склеивания требуется обеспечить фиксацию клеевых материалов не только непосредственно на несколько часов, в тече-

ние которых наиболее интенсивно протекает процесс полимеризации, но и на некоторый последующий период времени. Именно по этой причине, как правило, клеевые соединения оставляют под давлением в течение 24 час. Это позволяет уменьшить величину остаточных напряжений и тем самым увеличить долговечность.

Однокомпонентные составы

Эпоксидные и фенолоформальдегидные клеевые материалы могут выпускаться в виде однокомпонентных составов. В действительности в состав таких клеев входят несколько компонентов, в том числе и отвердитель. Однако при комнатной температуре он имеет очень низкую активность и в химическую реакцию с олигомером не вступает. Процесс отверждения начинается при температуре 120 – 170 °С или даже выше 200 °С. Ограничением на использование клеев горячего отверждения являются подложки, т.е. они должны выдерживать нагрев и не изменять своих свойств.

Зависимость между жизнеспособностью и температурой отверждения

При оценке жизнеспособности однокомпонентных клеевых материалов можно использовать следующий приблизительный метод – при повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2 раза. Если клеевой материал отверждается при температуре 170 °С за 10 мин, то, следовательно, его жизнеспособность при 20 °С составляет 10 x 2¹⁵ мин или 6 месяцев. Если клей отверждается при 120 °С за 10 мин, то его жизнеспособность при 20 °С составляет около одной недели.

Для увеличения жизнеспособности однокомпонентных клеев их следует хранить в холодильниках при температуре –20 °С. Однако при таком способе хранения следует особое внимание обращать на защиту клея от конденсата в том числе и на дополнительную защиту клеевой упаковки. Все это позволяет существенно увеличить жизнеспособность однокомпонентных клеев. Однокомпонентные клеи могут выпускаться в виде:

- паст, которые хранятся в ящиках, тубиках, шприцах, экструдерах и пр.;
- пленок, в том числе и на какой-либо основе, например тканевой.

В обоих случаях процесс нанесения клея и сборка клеевого соединения происходят при температуре окружающей среды, а процесс от-

верждения (образование сетчатого полимера) — при повышенной температуре. Следует помнить, что после отверждения требуется медленное охлаждение клеевого соединения (непосредственно в камере).

Оснастка для склеивания

При склеивании крупногабаритных конструкций, например в авиационной промышленности, используют специальное оборудование и оснастку, которые позволяют обеспечить фиксацию склеиваемых поверхностей относительно друг друга в течение всего процесса отверждения. Также важно обеспечить создание равномерного давления на всю площадь склеивания. Для этих целей используют специальные вакуумные мешки, которые позволяют обеспечить равномерное давление при сложной геометрии склеиваемых деталей.

Жидкие составы с образованием поперечных связей путем полимеризации

К такому типу материалов относятся клеи на основе производных акриловых кислот. Они выпускаются как в виде однокомпонентных, так и в виде двухкомпонентных составов. Отличительной особенностью однокомпонентных клеев на основе акрилатов является их нанесение только на одну из подложек (другие клеевые материалы, как правило, наносятся на обе подложки). Это связано с высокой скоростью полимеризации и с тем фактом, что металлические подложки являются катализаторами процесса отверждения. Данные материалы отличаются очень хорошей смачивающей способностью. По этой причине они используются для заделки микротрещин, в том числе такая технология используется для ремонта стекол.

Фотополимеризуемые составы

В состав таких клеев входят фотоинициирующие вещества (они становятся активными при воздействии на клей ультрафиолетового излучения), которые позволяют существенно ускорить процесс отверждения. Для отверждения таких клеев используют специальные туннельные печи с ультрафиолетовым облучением. В настоящее время создана большая группа клеев со смешанной системой отверждения, которая позволила вводить фотоинициирующие добавки в самые разные клеи, в том числе и в эпоксидные.

Цианакрилатные клеи

Речь идет о клеевых материалах, которые продаются под названием «суперклеи». Процесс их отверждения протекает с очень высокой скоростью в результате анионной полимеризации за счет нуклеофильного действия влаги, имеющейся на поверхности подложки.

Анаэробные составы

Основой анаэробных клеев являются олигоэфиракрилаты различного строения. Их отверждение происходит по радикальному механизму под действием окислительно-восстановительных систем. Одним из компонентов системы инициирования является металлическая подложка. Эти клеи широко используются при сборке резьбовых соединений для обеспечения их герметичности и стопорения.

5.3. Методики и технические средства контроля клеящих материалов

Методика оценки свойств клеевых материалов не менее важна, чем умение выбрать нужный клей и знание его свойств. Все методы испытания клеев можно разделить на три группы (которые отражают все этапы жизненного цикла клеевых материалов):

- до использования, т.е. в процессе хранения (входной контроль качества клеев);
- непосредственно в процессе склеивания (контроль всего хода технологического процесса);
- после получения клеевого соединения (неразрушающие методы контроля).

Остается еще контроль качества клеевого соединения непосредственно в процессе эксплуатации. Подробнее эти вопросы анализируются далее, в главе, посвященной свойствам клеевого соединения.

Многообразие аналитических методов плюс множество специальных методов контроля могут лишить неспециалиста всякой надежды в этом разобраться. Единственно, что можно сделать, так это сформулировать общие правила, в каких случаях проведение контроля является обязательным:

- состав клеев, включающий все компоненты;

- качество подготовки поверхности, т.е. определить способность клея смачивать подложки;
- термомеханические свойства.

В дальнейшем материал излагается, исходя из этих общих правил. Изучив вопрос, понимаешь, что это дает производителям, потребителям, научно-исследовательским работникам, специалистам в области сертификации клеев.

5.3.1. Общие подходы

Уровень потребности в информации у потребителей, производителей, ученых и других людей, занимающихся вопросами склеивания, разный. Тот, кто вкладывает средства, думает о целесообразности инвестиций в специальное оборудование. При этом эффективный обмен информацией (коммерческой, технической или законодательной) стал необходимостью.

Управление аналитическими средствами

Разработчики клеев обязаны располагать комплексом средств для определения химических, физико–химических, реологических или механических свойств полимеров. И, наоборот, производители, нуждаются в знании только небольшого количества «сопоставимых» свойств, которые позволяют обеспечить успешную конкуренцию на рынке. Потребители (особенно промышленные предприятия) нуждаются в информации по управлению технологическим процессом склеивания. Службы, занимающиеся вопросами диагностики, ищут информацию, которая помогла бы им исправить дефект, установить виновных или освободить от ответственности в случае спорных моментов. Как производители, так и потребители обращаются за информацией в службы сертификации (в том числе и LNF – Национальная лаборатория для испытаний) по вопросам оценки токсичности и сертификации. В свою очередь, лаборатории, задействованные в технологическом сопровождении, накапливают потребность в средствах для исследований. Они могут называться экспертами или советниками потребителей и разделяют с поставщиками заботу о контроле качества. Для оказания помощи в выборе клеящих материалов (среди множества видов и составов) или их адаптации к специальным требованиям потребителей они должны владеть комплексом методик и технических средств для оценки. Для того, чтобы

избежать ненужного дублирования между различными структурами, следует разделить сферы влияния:

- для исследований необходимо современное оборудование в нужное для них время и готовое к использованию;
- для педагогов нужны различные методики, позволяющие проводить гибкое обучение специалистов различной квалификации;
- контролирующим инстанциям требуется наличие «традиционного» оборудования с постоянным техническим обслуживанием.

Такое разделение полномочий не будет препятствовать сотрудничеству и пойдет всем на пользу.

Нормы оценки клеев

При анализе свойств клеев и оценке поведения клеевого соединения единственный способ получить воспроизводимые данные, не зависящие от квалификации технического персонала, оборудования и местонахождения — это *закрепить* методику и используемые технические средства *нормами*. Их существует множество. Те, которые определяют размеры образцов, и те, которые классифицируют используемое при их испытаниях оборудование, определяют точность дозировки и т. д.

Знакомство с нормами

Основная сложность в соблюдении норм состоит в том, что каждая страна имеет свою систему. Отсюда несогласованность методик, противоречия с международными нормами и зачастую излишнее многообразие применения клеящих материалов. Специальные стандарты (NF во Франции, DIN в Германии и т. д.) в настоящее время проходят согласование для последующего объединения (буквами EN обозначают Европейские нормы). Для более чем 150 стран мира действуют нормы ISO (Международная организация по стандартизации. МОС). Очень широкое распространение получили американские стандарты ASTM (Американское общество по испытанию материалов). Французское общество стандартизации (AFNOR) руководит редактированием, контролем, разработкой и распространением нормативных документов. Стандарты подразделяют на общие (под сериями NF T 76, NF EN, NF EN ISO) или специальные для различных отраслей промышленности: авиационной, электроники, строительства, лесобработывающей и др. Предполагается, что все нормы (PR, EN,

PR EN ISO) согласовываются с AFNOR (www.afnor.fr) и на основании этого вырабатываются рекомендации по каждой отрасли. Публикуются также сборники типа «Картотеки норм по клеящим материалам и склеенным конструкциям», Лавуазье, 2-е издание, 2000 г. или книги в рубриках «Склеивание прикладных материалов», www.techniques-ingenieur.fr или издания Европейской федерации «Индустрия клеев и клеящих материалов» (FEICA), www.feica.com/standards.htm.

Интеллектуальная собственность стандартов

Они принадлежат своим разработчикам. Это очевидно. Но следует напомнить, что *копирование нормативных документов является предметом законодательным и для этого требуется согласование с разработчиками*. Именно по этой причине они не включены в данную книгу при описании методики и техники стандартизации.

Области обязательного соблюдения норм

Это касается сотрудничества между исследовательскими учреждениями и коммерческими структурами производителей клеящих материалов, между поставщиками и потребителями. Нормы позволяют иметь идентичные коммерческие, технические, разрешающие и даже юридические аргументы. Они служат базой для сравнения продуктов, диагностики и устранения погрешностей или спорных вопросов.

Многие документы касаются испытаний на механическую стойкость склеенных поверхностей, для чего используется специальное оборудование и соответствующая оснастка. Нормы бывают общими или «условными» в зависимости от условий.

Общие и условные характеристики

В качестве примера рассмотрим вязкость. В общем смысле она определяется как пропорциональное отношение (в Па/сек) между напряжением и скоростью сдвига. Кинематическая вязкость также определяется временем стекания определенного количества жидкости из сосуда через отверстие определенного диаметра.

Условные методики служат для того, чтобы приблизиться к условиям производства, где клеевые материалы используются.

Очень серьезной вещью является обработка результатов экспериментальных исследований, которая требует определенных знаний статистики и теории вероятности. Случайные погрешности могут быть вызваны разными внешними факторами:

- отклонениями температуры и влажности в производственных помещениях;
- условиями хранения клеев;
- состоянием измерительных приборов;
- техническим уровнем работающего персонала.

Разработчику и потребителю клеев следует договориться по количеству используемых методов, которые должны быть качественными и в то же время приспособленными для проведения быстрого и эффективного контроля.

Области, оставшиеся за рамками стандартизации

К ним относятся:

- исследования в области клеящих материалов и их использование. Это стадия разработки, а стандартизации подлежат только готовые продукты;
- разработки сборных соединений. Склеенная конструкция всегда отличается от своего прототипа;
- доработка уже имеющихся составов клеев под специальные требования. Нормы должны оставлять место «уловкам» для решения реальных проблем.

Разнообразие потребностей объясняется многообразием норм (только официальных) и «внутренних». Последние зависят от специфики предприятий и должны быть конфиденциальными.

Все это приводит к тому, что требуется индивидуальный подход к проблеме склеивания, который соответствует стандартной методике и позволяет учесть интересы разработчиков, производителей и потребителей клеев.

5.3.2. Состав клеящих материалов

Первоначальное описание состава клея связано с его природой: АМОР (в форме раствора, эмульсии, термоплавого клея, PSA) или АМОС: эпоксидный, акриловый и пр. Далее указывается форма, в которой он производится (однокомпонентный, двухкомпонентный, реактивная пленка), и рекомендации по хранению, применению и эксплуатации клеевого соединения. Кроме того, анализ ставит своей целью определить состав клеящих материалов. Как схематически показано на

рис. 5.9, он проходит три стадии (разделение на компоненты и далее на более мелкие составные части и исследование). Иногда данные методы используются раздельно, но чаще всего вместе, как единое целое. Причина заключается в трудностях выполнения третьей стадии, что требует использования специального оборудования и квалифицированного технического персонала. Поставщики и потребители клеящих материалов обычно ограничиваются использованием простейших физических методов анализа, как например, определение сухого остатка, вязкость, количество наполнителя и др. Для более подробной информации, в которой нуждаются исследователи, используется более сложное оборудование, например *хроматографическая техника, спектральный анализ, дифференциально-термический анализ* и др.



Рис. 5.9. Общий принцип анализа свойств клеев

Физические свойства (на макроскопическом уровне)

Сухой остаток

Определяется количество сухого вещества, т.е. клейкой массы на 100 г состава. *Процентное содержание массы* клея является основным параметром. Количество сухого остатка изменяется в зависимости от свойств клея и составляет около 20-40% для растворов, 50–65% для эмульсий и 100% для PSA, термоплавких клеев и (за редким исключением) АМОС. Оценка проводится весовым методом: взвешивают

навеску клея и далее периодически повторяют взвешивание до тех пор, пока не улетучится весь растворитель и масса больше не будет изменяться. Для лучшего удаления летучих веществ в некоторых случаях используют небольшой подогрев с помощью горячего воздуха. По стандартной методике выбор образцов, температуры, средств подогрева, продолжительности и пр. подробно фиксируется в специальном журнале. Для автоматизации процесса исследования сухого остатка можно использовать специальные прецизионные весы, оснащенные устройствами обогрева инфракрасными лучами, которые позволяют определять количество сухого остатка одновременно с исследованием кинетикой удаления растворителя.

Процент золы: неорганические наполнители

«Обжиг» всех органических компонентов в печах при температуре 1000 °С составляет после себя в качестве осадка неорганические наполнители. Их процентное соотношение определяется взвешиванием.

Гранулометрия

Средние размеры частиц и их массовое распределение определяются для органических и неорганических наполнителей в процессе *просеивания*, для чего используется серия сит с уменьшающимся диаметром отверстий. Для дисперсионных эмульсий, при определении размеров твердых частиц, используют метод преломления лазерного пучка.

Физико-химические свойства (на молекулярном уровне)

Данные методы отличаются друг от друга чувственностью, точностью, разрешающей способностью. Общим для них являются небольшие размеры образцов для проведения исследований, их количество редко достигает сотни миллиграмм. Вопросы оценки достоверности полученных результатов не менее актуальны, чем при проведении механических испытаний.

Хроматография

Методы хроматографии используются в тех случаях, когда требуется разделить систему на отдельные составляющие в зависимости от их способности к растворению.

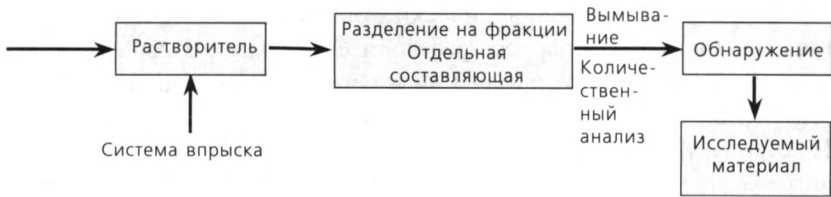


Рис. 5.10. Принципиальная схема хроматографического анализа

На рис.5.10 показана принципиальная схема процесса хроматографического анализа, которая включает три стадии: впрыск, разделение, обнаружение. Идентификация и определение точной дозировки выполняются после обнаружения или, зачастую, одновременно с ним. Используется разделительная колонка по принципу *последовательных ступеней деления* между *стационарной фазой*, которая имеет колонку, и *подвижной фазой*, обеспечивающей непрерывность действия (*вымывание*). Чем ближе *коэффициент распределения* к неподвижной фазе, тем больше молекул остается на колонке, *время удерживания* или его эквивалент в *объеме вымывания* (количество подвижной фазы между впрыском и выходом после десорбции), если другие условия (температура, характеристика колонки, анализируемое количество, расход подвижной фазы и пр.) определены. Исходя из природы двух стадий, подвижной и стационарной, различают хроматографию в *газовой фазе (CPG)* и *жидкой фазе*. Их объединяют:

- хроматография тонкого слоя (ССМ);
- ионная хроматография;
- хроматография по сверхкритической жидкости (CO₂);
- хроматография жидкости под высоким давлением (HPLC), где давление на входе потока жидкости в пределах нескольких атмосфер;
- хроматография статического исключения методом проникновения геля (SEC – эксклюзивная хроматография или GPC-гель – проникающая хроматография) используется для полимеров.

Существуют разные системы обнаружения, ионизации пламенем (CPG), использование *диффузии света* SEC (что позволяет определять молекулярную массу полимеров), которые позволяют выполнять

количественные и качественные анализы на основании поведения чистых соединений, используемых в качестве эталонных образцов.

Технические методы идентификации

Одновременно с хроматографическими исследованиями часто проводят и другие методы анализа:

- с помощью инфракрасных (IR) или рентгеновских лучей с целью определения функциональных групп;
- методом ядерного магнитного резонанса (RMN) с целью уточнения количества функциональных групп;
- спектроскопический анализ, позволяющий определить молярную массу. Для этих целей используют современную технику MALDI («улетучивание» отдельных макромолекул под воздействием лазерного пучка), которая позволяет определять характеристики полимеров до значений молекулярной массы более 50000 г/моль.

Данные, полученные в результате анализа клеящих материалов

Совокупность имеющихся многочисленных методов исследования позволяет получить полную картину всех процессов, происходящих в клеевых материалах в процессе их отверждения. Однако эти данные редко используются для контроля качества склеивания, поскольку являются очень дорогостоящими и требуют длительного времени. Чаще всего их используют при проведении научных исследований или при разработке новых материалов.

Технологическое сопровождение и интеллектуальная собственность

При наличии нужного оборудования и знаний можно раскрывать рецептуры уже созданных клеев, т.е. не проводя собственные разработки, просто «скопировать» уже имеющиеся новые разработки. В действительности, такой риск равен нулю, поскольку крупные фирмы в состоянии защитить свою интеллектуальную собственность путем получения патентов или другими способами. Они осуществляют контроль за сохранением тайн собственных разработок. Достаточно часто к закрытой информации относится не только рецептура, но и технология изготовления. При должном обеспечении качества разработчики клеевых материалов получают сертификаты *Центра технологических ресурсов*.

5.3.3. Реологические свойства клеящих материалов: вискозиметрия

Реологические свойства, наряду с величинами поверхностных натяжений, являются одними из важнейших, поскольку определяют смачивание. Оценка поверхностного натяжения и краевых углов смачивания описана в предыдущих разделах (2.1.1 и 4.3.1). В этой части мы рассмотрим влияние вязкости и методы ее определения.

Измерение вязкости методом течения

Течение растворов по капиллярным трубам (типа Уббелоде) используется в физической химии полимеров для оценки их вязкости, при определении индекса текучести расплава и др. Таким методом определяют значения кинематической вязкости, и этот показатель является одним из важнейших. Кинематическая вязкость ν связана с динамической вязкостью η через плотность ρ ($\nu = \eta/\rho$). Единица измерения кинематической вязкости Стокс. Часто ее характеризуют количеством вытекающей жидкости при заданной температуре через градуированное отверстие в емкости нужной формы и размеров. Калибровка выполняется на эталонных материалах (например, вода используется в качестве эталона при исследовании ньютоновских жидкостей), а результаты записываются в условных единицах, например, в Европе используют градусы Энглера, в Великобритании – Редвуда, в США – Сэйболта (вязкость SAE. Общество инженеров-транспортников) и др. В области клеящих материалов вязкость стекания служит для описания термопластичных материалов типа «Met Flow Index».

Определение кинематической вязкости методом падающего шарика

Образец исследуемой жидкости помещают в трубку. Туда же помещают шар. Трубку наклоняют, что позволяет шару катиться, и измеряют промежуток времени. Этот метод позволяет определить температуру течения.

Динамическая вязкость

Динамическая вязкость равна отношению напряжения сдвига к скорости сдвига. Для ее определения используют различные типы ротационных реометров.

Вискозиметрия

Традиционным прибором для измерения динамической вязкости является «вискозиметр Куэтта». Он состоит из двух коаксиальных цилиндров. Образец исследуемой жидкости помещают в кольцевой зазор между этими цилиндрами. Далее, в зависимости от конструкции вискозиметра, можно задавать напряжение и определять полученную скорость сдвига или, наоборот, задавать скорость сдвига и определять полученное в результате этого напряжение сдвига. Различные устройства позволяют использовать подвижное тело разной формы, в том числе цилиндрические пластинки. В данном случае сдвиг происходит перпендикулярно оси вращения, тогда как в случае с цилиндрическими телами он происходит параллельно этой оси. Измерение вязкости выполняют обычно в процессе проведения входного контроля. Стандартным прибором для измерения динамической вязкости является вискозиметр Брукфильда, где использован принцип Куэтта. Вязкость определяют при температуре окружающей среды. Современные приборы позволяют регулировать температуру и защищены системами от воздействия влажного воздуха. При исследовании клеев АМОС с помощью данного метода исследуют кинетику отверждения.

Реометры

Реометры отличаются от вискозиметров в основном тем, что исследуемая жидкость перемещается за счет колебаний с очень слабой амплитудой. Переменная нагрузка перпендикулярна плоскости сдвига тонких пленок определенной жидкости с помощью систем *плоскость – плоскость* или *конус – плоскость*. Реометры редко используют при входном контроле, чаще всего они используются при проведении научных исследований. Они позволяют изучать поведение клеев в разной частоте в диапазоне температур от -50 до $+200^{\circ}\text{C}$., определять значения модулей G' , G'' , оценивать тиксотропные свойства и др.

Режим вынужденных колебания (AMD)

Исследуемый образец жидкости подвергают воздействию динамических напряжений с определенной частотой и амплитудой. В результате получают данные о реакции жидкости в зависимости от частоты и температуры. При таких испытаниях не происходит разрушение структуры материала, т.е. исследуемая жидкость находится как бы в «состоянии покоя», что позволяет в широких пределах исследовать ее свойства. Такие методы используются, в том числе, для построения окон вязкоупругости.

5.3.4. Термический анализ

Реологические, механические и другие свойства клеевых материалов зависят от температуры, значения которой могут изменяться с различной скоростью, но, как правило, диапазон изменения температур находится в пределах от -50 до $+200$ °С. Именно в этом диапазоне эксплуатируется большинство склеенных конструкций и, как правило, температуры отверждения однокомпонентных клеевых материалов также не превышают $+200$ °С. Термический анализ позволяет исследовать изменение свойств в зависимости от температуры. Измеряются абсолютные величины:

- масса, метод термогравиметрического анализа (АТГ);
- размеры, метод термомеханического анализа (АТМ)

или определяются относительные показатели по сравнению с эталонными образцами:

- термический анализ;
- дифференциально термический анализ (АЕД).

АЕД или DSC

(дифференциально сканирующая калориметрия)

Первоначально фирмой Perkin Elmer был создан специальный прибор, который она впоследствии запатентовала, откуда и появилось сокращение DSC, которое стало часто использоваться.

АТГ (термические весы)

Образец небольшой массы (обычно в пределах 5 и 50 мг) подвешивается к коромыслу высокочувствительных весов (точность более 1 мкг), и вся эта конструкция помещается в печь с контролируемой атмосферой (воздух, фтор) или инертной (азот, гелий). В процессе испытаний регистрируются изменения массы, вызванные нагреванием образца по заданной программе:

- обычно от комнатной температуры до температуры $500 - 600$ °С (или даже больше) со скоростью подъема температуры $10 - 20$ °С в минуту (°/мин);
- на переменной скорости программы АСС.

Можно подключать спектрометр (IR, RMN). Данный метод позволяет определить количество летучего вещества в клеевых матери-

ах, а также продукты их разложения. Методы используются для определения термостойкости клеевых материалов.

АТМ (термодилатометр)

Образец нагревается по программе (обычно в пределах -50 и $+200$ °С со скоростью на $5-10$ °/мин), и фиксируют изменения его геометрических размеров (длины, ширины, толщины). Таким методом определяют значения коэффициентов линейного α или объемного термического расширения и температуры стеклования T_g .

Коэффициент линейного расширения α

Чем ближе между собой значения линейного коэффициента термического расширения клея и подложек, тем меньше величина остаточных напряжений в клеевом соединении и тем больше его долговечность и надежность. Знание α позволяет регулировать состав клеев, например путем использования различных наполнителей.

Температура стеклования T_g

По изменению величины коэффициента линейного расширения α можно определить температуру стеклования T_g (для пьезокерамических материалов аналогичным образом определяют температуру Кюри). Это косвенный метод, однако он позволяет получать достоверные результаты.

AED (или DSC)

В изолированной камере в двух отсеках устанавливают образец и эталон, которые связаны между собой *термопарами*. Принцип заключается в определении, пропорционально потоку теплообмена (dH/dH) между двумя точками возникают электрические сигналы, величина которых фиксируется. Регистрация изменений потока в ходе запрограммированных режимов нагрева или охлаждения колеблется в пределах -100 и $+200$ °/мин при $2-10$ °/мин, что дает кривую, имеющую один или несколько «пиков» (рис. 5.11). С помощью специальных программ с полученной кривой получаем различную информацию:

- температуру стеклования T_g . При таком методе испытаний, как правило, получают значения на $10-20$ °С ниже, термодилатометрическим методом;

- температуру течения (плавления) T_f и ΔH_f , кроме этого также определяем соотношение аморфной и кристаллических фаз;
- температуру и кинетику кристаллизации;
- количество выделяемой теплоты ΔH_r , в частности, для образования поперечных связей АМОС, постоянные скорости при различных температурах, энергию активации, энтропный фактор.

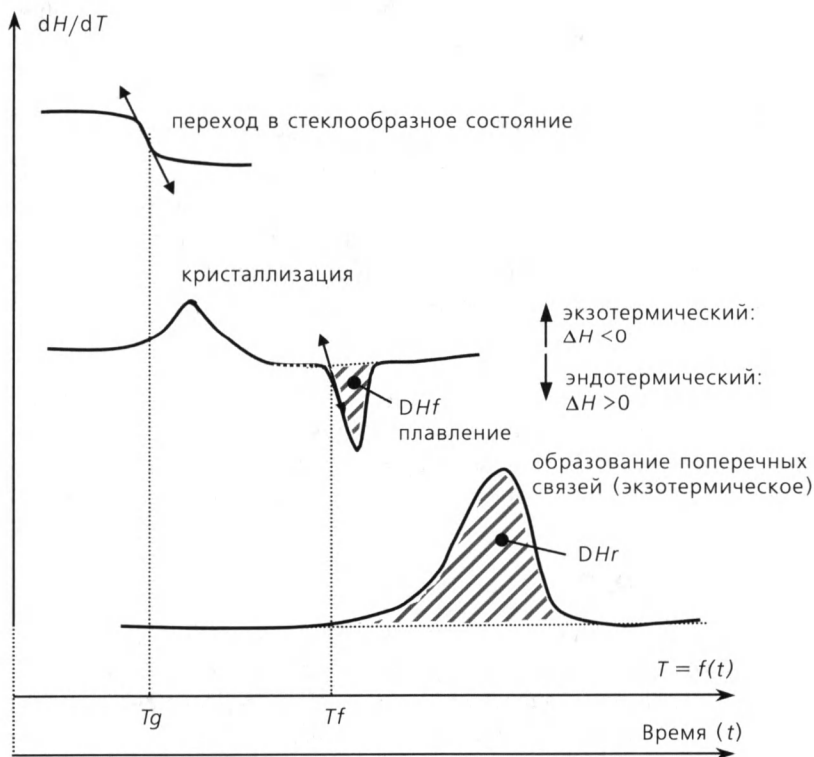


Рис. 5.11. Кривые DSC

Значение «скорости» изменения температуры

Чувствительность анализаторов с увеличением скорости нагрева, как правило, уменьшается. Это не связано с используемыми системами компенсации типа «tau-lag» и обычно, если скорость нагрева превышает $10 \text{ }^\circ/\text{мин}$, кривые DSC трудно расшифровать. Для кинетических исследований принято, что скорость повышения температуры не должна превышать $5 \text{ }^\circ/\text{мин}$.

Модульная система DSC (MDSC)

Принцип метода DSC заключается в наложении на линейную скорость нагрева (или охлаждения) дополнительных колебаний температуры слабой амплитуды (менее 1 °С) и периода (10 – 100 сек). Это позволяет получать значения теплоемкости C_p образцов и делать более точный анализ их свойств.

5.4. Заключение

Учитывая постоянное совершенствование методов синтеза полимеров, методик и технических средств оценки их качества, производители клеев имеют возможность разработать любые материалы, в том числе и специального назначения. В настоящее время выпускаются клеи, позволяющие обеспечить надежную работу клеевых соединений при соединении самых различных материалов.

Для обеспечения качества клеев используются многочисленные методы контроля, позволяющие:

- отслеживать технологию изготовления уже выпускаемых клеев, адаптируя их к заданным техническим требованиям;
- обеспечивать (в рамках контроля качества) их надежность;
- моделировать (для различных областей применения) поведение клеевых соединений в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов.

Свои средства и методы анализа качества склеивания имеются у органов контроля и стандартизации. Они позволяют проводить диагностику, а в случае повреждения склеенной конструкции определяют степень ответственности. Потребитель чаще всего выбирает клей, основываясь только на описании его свойств, и не всегда имеет возможность проверить их на практике. Однако даже если такие возможности имеются, то это требует длительного времени и средств. Таким образом, в интересах всех потребителей клеев, чтобы разработчики использовали единые методы оценки их качества, что позволяет сравнивать различные материалы между собой. Поэтому необходима единая классификация и единые стандарты. Целью данной главы являлась задача систематизации имеющейся информации, что позволяет упростить задачу выбора нужного материала. Использование единой терминологии также поможет наладить диалог между спе-

циалистами различных областей и поможет неспециалистам разобраться в большом ассортименте торговых марок.

Следует помнить, что универсального клеящего материала нет, и именно по этой причине не нужно обольщаться, что можно найти клей для каждого отдельного случая.

Большую часть материалов можно соединить с помощью клеев. Выбор между различными технологиями определяется не только качеством соединения, но и другими факторами, например экологической безопасностью, экономичностью, наличием в торговой сети, удобством использования и др. Главное, следует избегать грубых ошибок, например не использовать водные эмульсии для склеивания пористых поверхностей. Подробнее основные характеристики свойств клеевых материалов рассмотрены в следующей главе.

5.5. Библиография

- Normes (французские стандарты), *Réglamentation et recommandations*, AFNOR, <http://afnor.fr>.
- Normes (стандарты Европейской федерации производителей клеев и клеящих материалов) *Compilation de la Fédération Européenne des Industries des Colles et Adhésifs*, FEICA, <http://www.feica.com/standards.htm>.
- Normes, *Collage des matériaux – Application*, Technique de l'Ingénieur, <http://www.techniques-ingenieur.fr>
- Normes, *Fiches de normes sur les adhésifs et assemblages collés*, Lavoisier, Paris, 2^e édition (второе издание), 2000.
- Groupe Formulation, *Les cahiers de formulation et formation*, Société Française de Chimie, Paris, publications depuis 1989 (публикации с 1989 года).
- Gächter R., Müller H. Eds., *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, Munich, ed. 1996 (издательство 1996 года).
- Turi E.A., *Thermal characterization of polymeric materials*, Vol. 1 et 2, Academic Press, New York, ed. 2001.
- Cognard P., *Collage des matériaux*, fiche BM 7617, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2002.
- Villave J-J puis Papon E., *Chimie et mise en oeuvre des adhésifs*, Sessions de formation JADH, SFA-SFV, dernière ed. (последнее издание) 2003.

ГЛАВА 6

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ТИПОВ КЛЕЕВ

В этой главе рассматриваются свойства клеевых материалов с учетом следующих дополнительных аспектов:

- дана классификация определенного количества типов клеящих материалов по базовому полимеру для АМОР или по типу олигомера (или мономера) для АМОС;
- каждый тип клеев разделен на группы в зависимости от их химического состава.

Количество типов клеевых материалов (см. сокращенный вариант классификации рис. 6.1) меняется достаточно редко. В результате научных исследований не разрабатывают новые типы полимеров, они служат средством решить многие проблемы, возникающие в процессе склеивания:

- обеспечить надежную защиту обслуживающего персонала, оборудования и окружающей среды;
- механизировать технологические операции склеивания и разработать новые способы подготовки поверхностей под склеивание;
- максимально адаптировать свойства клеев со свойствами склеиваемых подложек, в том числе и при склеивании между собой разнородных материалов.

Основная цель всех проводимых исследований – приспособить свойства самых различных клеящих материалов для удовлетворения все более строгого спроса. Это достигается путем регулирования составов клеев. Следует помнить, что свойства клеевых соединений зависят не только от свойств клея, но и от многих других факторов, в том числе от:

- технологии склеивания, в том числе от используемых средств механизации;

| | |
|---|---|
| <p style="text-align: center;">АМОР (клей на основе полимера)</p> <p>- Термопластичные клеевые материалы Нетермостойкие клеи Термостойкие клеи</p> <p>Клеевые материалы на основе эластомера</p> <p>- Растворы и эмульсии Натуральный каучук Полиуретановые эластомеры® Силиконовые эластомеры®</p> | <p style="text-align: center;">АМОС (клей на основе мономера или олигомера)</p> <p>Отверждение поликонденсацией Равновесной Неравновесной</p> <p>Отверждение полимеризацией Радикальная полимеризация Анионная полимеризация</p> |
|---|---|

Рис. 6.1. Упрощенная классификация клеящих материалов

- культуры предприятия, где проводят склеивание;
- квалификации персонала, начиная от оператора и до руководителя;
- разных экономических факторов и пр.

В каждом случае хорошая оценка этих критериев предполагает знание свойств различных классов клеящих материалов и областей их применения. Каждый класс клеев удобно представлять в соответствии с общепринятой системой классификации.

6.1. Клеящие материалы на основе полимеров

Любой полимерный материал может быть использован в качестве основы для клеев АМОР при условии, что его температура стеклования выше, чем температура, при которой будет эксплуатироваться склеенное соединение. Если это условие не соблюдено, клеевое соединение будет обладать невысокой когезионной прочностью.

6.1.1. Свойства клеев на основе полимеров

В эту подгруппу входят клеи природного происхождения, а также большая группа полимерных клеев, выпускаемая в форме порошков, гранул, эмульсий или пленок. Химическая природа таких материалов может быть разной. Наибольшее применение получили клеи на основе винилацетата, сложных полиэфигов и полиамидов.

Клеи природного происхождения

О них часто забывают, потому что они существовали «всегда», их мало «рекламируют» и редко используют для конструкционного склеивания. Таких материалов не так много. Классификация клеев на основе природных связующих:

- **Растительного происхождения:** крахмал, декстрин, целлюлоза, аминокислоты, полисахароза и др.;
- **Животного происхождения:** казеин, желатин, кровяной альбумин, коллаген из костей рыб и др.
- **Минерального происхождения:** силикаты натрия и калия и др.

Клеи растительного происхождения

Целлюлоза

- звено целлюлозы
- очень длинные линейные цепи
- водородные мостики

Крахмал

- звено мальтозы
- спиральные обмотки

Аминопектины

- сильные поперечные связи

Гликогены (фосфорилированные аминокислоты)

- кожа, печень

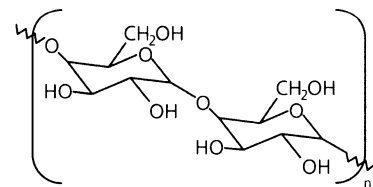
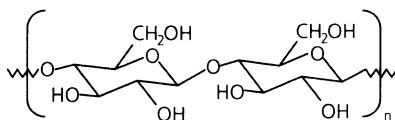
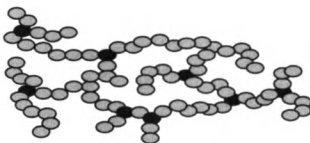
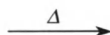
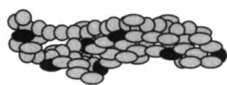
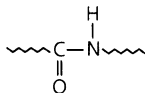


Схема разворачивания звена аминокислот



Протеины (полимерные цепи типа полиамида)

- Кровь (сухая)
- Рыбий клей
- Казеин (фосфолипиды)
- Коллаген (соединительная ткань, кожа, сухожилия и пр.)
- Соевые клеи



Силикаты

(Na_2O или K_2O , $x \text{SiO}_2$)

- водные растворы
- химическая адгезия на минералах
- стеклянные швы (очень ломкие)
- термостойкие сборные конструкции

Рис. 6.2. Клеящие материалы природного происхождения

Клеи на основе аминокислот

Как ни парадоксально звучит, первая характеристика гидрофильных природных полимеров — это квазиневозможность их полного растворения в воде. Это объясняется большой плотностью межцепных водородных связей, большой молярной массой и высокой степенью образования поперечных связей. Вода вызывает только разбухание макромолекул, создавая очень вязкие жидкости типа коллоидальной дисперсии. Отсюда название *гидроколлоиды*, которое часто дают аминокислотам.

Взрыв крахмалов

Каково бы ни было происхождение природного материала (зерно, кукуруза, картофель и др.), сочетание высокой молекулярной массы и наличие водородных связей приводят к тому, что аминокислоты совсем не растворяются в воде до тех пор, пока в горячей воде (или в щелочной среде) не произойдет их «взрыв» (можно привести аналогию с поп-корном). Далее уже могут возникать между звеньями макромолекул различные типы связей.

Практическим следствием коллоидного состояния дисперсий являются их хорошие тиксотропные свойства, которые позволяют их использовать в качестве загустителей. Эти соединения, связанные с такими гидрофильными полимерами, как, например, *полиоксиэтилен* и *поливиниловый спирт*, придают клейкость бинтам и используются для других нужд медицинской хирургии. «Влажная липкость» необходима для обеспечения прочности склеивания кожи. Эти материалы широко используются в качестве основы клеев, предназначенных для склеивания бумаги и картона, и выпускаются в количестве несколько тысяч тонн.

Производные аминокислот

Области их применения — склеивание бумаги, картона и других пористых материалов, они широко используются в быту. Выпускаются в продаже в форме порошка, готового к растворению в воде. Для регулирования «псевдо-пластических» свойств добавляются водорастворимые пластификаторы (типа глицерина или «подслащенного сока»), а также различные присадки. Широко используется *бура*, которая одновременно позволяет регулировать реологические свойства и повышает стойкость клеевых материалов к воздействию бактерий. Последняя функция очень важна, так как крахмал является «пищей»

для многочисленных микроорганизмов, которые портят клеи (появляется плесень). Они также используются для наклеивания почтовых марок, конвертов и при изготовлении обоев с нанесенным липким слоем.

Производные целлюлозы

Целлюлоза дерева или картона в воде не растворяется, поэтому она используется в качестве бумажных волокон. Другие области применения, близкие или далекие от склеивания.

- Производство взрывчатых веществ (динитроцеллюлоза и тринитроцеллюлоза), производство лака для ногтей;
- Производство целлофана (при обработке ацетата целлюлозы в уксусной кислоте получают растворы, из которых путем экструзии получают волокна или пленки. Этот материал также используется в качестве подложки для нанесения липких клеев PSA PET;
- Специальные добавки (*гидроксиэтилцеллюлоза*), позволяющие регулировать свойства коллоидных систем;
- Клеи для обоев, цветной бумаги и пр. (метилцеллюлоза, которая пластифицируется глицерином и является клеевой основой для бумаги).

Клеи на протеиновой основе

Клеи на протеиновой основе были самыми первыми высокопрочными клеевыми материалами. Эти клеи имеют давнюю историю и использовались нашими предками для приклеивания папируса. Они до сих пор используются в промышленности при изготовлении художественных изделий из клееной фанеры. Растворы или дисперсии применяются для склеивания пористых материалов: бумаги, картона, дерева и пр. для конструкционного склеивания (например, несущих деревянных конструкций). Для обеспечения прочного клевого соединения требуется образование поперечных связей, солей двухвалентных металлов (карбоната кальция) с функциональными группами карбоновой кислоты или фенола. Образование поперечных связей может происходить самым элементарным нагреванием, например, как это происходит с альбумином, когда мы варим яйцо. Недостаток данных материалов — низкая стойкость к воздействию влаги. Именно по этой причине их используют только для склеивания деталей, эксплуатирующиеся в жилых помещениях.

Клеи на силикатной основе

Полученные после совместной плавки кремния (кварца) и гидроксида натрия или калия они растворяются в воде и могут образовывать ковалентные связи с гидроксилами поверхности (в случае стекла), затем создавать после сушки нерастворимые швы. Преимуществом данных клеев является их высокая прочность и теплостойкость. Недостатком является высокая хрупкость. Эти клеи используются для крепления огнеупорных материалов.

Клеи на основе поливинилацетата

Как это ни парадоксально, но сам же поливинилацетат эмульсий не образует. Обычные эмульсионные клеи получают на основе производных поливинилацетата. Его температура стеклования T_g находится в пределах 85°C . На рис.6.3 приведены сополимеры с *этиленом*, *акрилатами* и др., которые служат основой для «белых клеев», широко используемых в сборке пористых материалов, дерева – в строительстве и производстве мебели, бумаги и картона для упаковок, декоративных тканей и пр.

Температура перехода в стеклообразное состояние однородных полимеров

Для сополимеров значение температуры стеклования T_g можно получить расчетным путем (уравнение Флори), зная температуры стеклования соответствующих сополимеров и их весовое соотношение ω (масса компонента по отношению к общей массе):

$$1/T_g = \omega_a/T_{g_a} + T_{g_b}$$

Меняя пропорции сополимеров, можно моделировать термомеханические характеристики полимеров, а следовательно, свойства клеевых материалов.

Для стабилизации эмульсий необходимо провести частичный гидролиз винилацетата и сформировать таким образом звенья полимерной цепи *винилового спирта*, которые (в разных количествах) играют роль защитных средств коллоидов. Они мгновенно «нейтрализуются» при нанесении клея, так как являются частью макромолекулярных цепей. При совмещении с акриловой кислотой или малеиновым ангидридом позволяют получать клеевые материалы с хорошими деформационно-прочностными свойствами. Применяются для склеивания дерева и других пористых материалов.

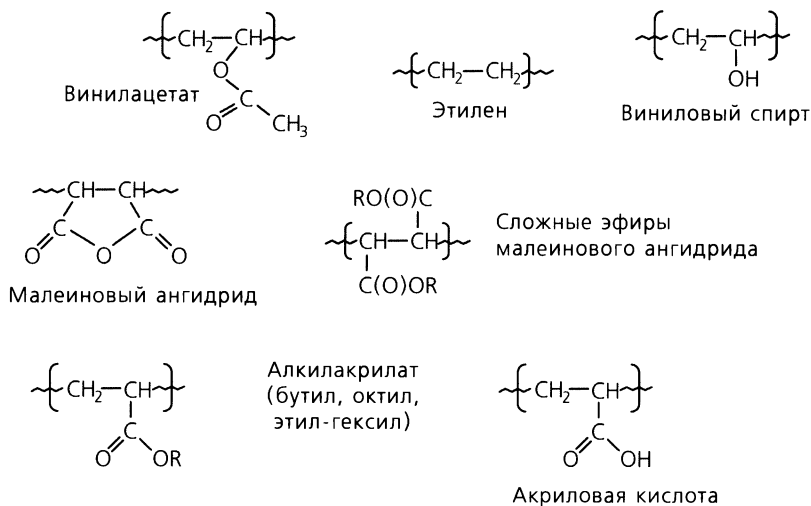


Рис. 6.3. Примеры звеньев в сополимерах винилацетата

Термоплавкие клеящие материалы (клеи-расплавы)

Существует два пути создания термоплавких клеев: использование различных сополимеров и получения сополимеров на основе винилацетата или синтез полимеров с требуемым комплексом свойств. Для второго способа используют полиэфиры и полиамиды.

Термоплавкие клеящие материалы

Клеи-расплавы (*Hot-Melt EVA*)

Сополимеры этилена (рис. 6.4) являются основой таких клеев и обычно используются в процентном соотношении от 18 до 52%. Когезионную прочность обычно регулируют, подбирая нужное количество винилацетата. Другие свойства регулируются различными модифицирующими добавками, например, клейкость регулируют липкими смолами, и с их же помощью можно несколько увеличить температуру стеклования T_g , реологические свойства – путем введения в состав клея монокристаллического воска, стойкость к действию окислителей – путем введения антиокислительных добавок и пр. Клеи-расплавы серии *Hot-Melt EVA* используются для изготовления бумажных мешков, крепления этикеток на бутылки и другие емкости с пищевыми продуктами и для быстрой упаковки ящиков из гоф-

рированного картона. Используются в столярном деле и при быстрой сборке механических конструкций. Они не применяются для тех клеевых соединений, на которые действует постоянная нагрузка. Можно сказать, что они покорили рынок вопреки утверждениям о неприятном запахе горячего воска, что не очень нравится работникам типографий, где данный клей очень широко используется.

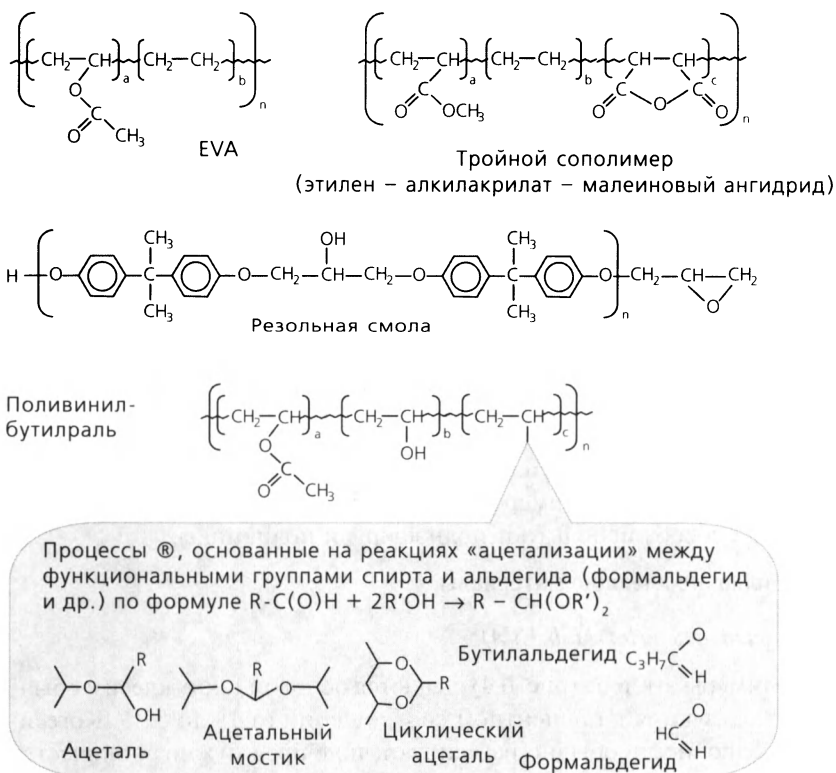


Рис. 6.4. Клеи-расплавы

Другие составы

Парафины были первыми известными плавкими клеями, которые впоследствии уступили место составам на базе *PEBD* (полиэтилен «низкой плотности») или полипропиленам, которые всегда применялись в качестве лыжной смазки. Блок-сополимеры стирол-*b*-изо-

прен-*b*-стирол (*SIS*) и стирол-*b*-бутадиен-*b*-стирол (*SBS*) являются основой современного класса клеящих материалов, используемых в расплавленном состоянии.

Поливинилбутираль

Он не является термоплавким, но поскольку данный материал является производным от поливинилацетата, полагаю, что ему также требуется найти точное место в классификации клеев. Даже само его название имеет двоякий смысл, так как речь идет о серии тройных сополимеров (рис. 6.4), полученных из поливинилацетата путем частичного гидролиза, образующего звенья винилового спирта, которые далее взаимодействуют с альдегидами. На данные клеи имеется множество патентов. Также патентами защищена технология получения поливинилбутиральной пленки, которая обладает хорошей прозрачностью. Она используется при изготовлении триплексных стекол, в том числе автомобильных, «бронированных» и при остеклении зданий «ударопрочными» стеклами. Используется в пищевой промышленности. «Винилбутираль» играет роль гибкого органического наполнителя, образующего поперечные связи с фенольными и эпоксидными смолами.

Термоплавкие клеящие материалы, полученные путем прямого синтеза

Чтобы использовать термоплавкие полимеры в качестве клеевых материалов требуется первоначально получить их в расплавленном состоянии с требуемой низкой вязкостью и потом, после остывания, они должны обеспечивать большие значения когезионной прочности. Для этих целей подходят кристаллические полимеры, которые отвечают следующим пяти требованиям:

- Имеют максимально большую разницу между температурами стеклования T_g и течения T_f ;
- Температура течения ниже требуемой теплостойкости клеевого материала;
- *Температура стеклования* T_g не ниже 20 – 30 °С рабочей температуры склеивания;
- Имеют самый высокий коэффициент кристалличности;
- Скорость кристаллизации обеспечивает возможность проводить склеивание в течение заданного отрезка времени.

Сложные полиэфиры и полиамиды (рис. 6.5), вместе с полиуретанами являются лучшими среди клеев на основе эластомеров, и они также широко используются в качестве основы для клеев-расплавов. Они выпускаются в форме:

- карандашей: используются широкой публикой;
- пленок: возможно на какой-либо основе: применяются для дублирования тканей и нетканых материалов, широко применяются в бытовой химии;
- порошка и гранул: для различных областей промышленности.

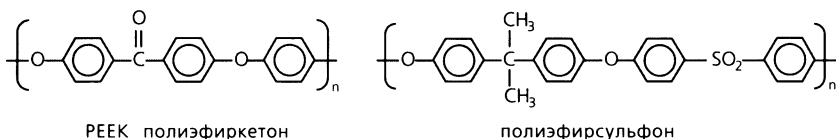
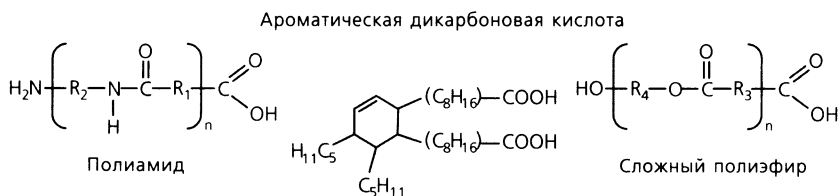


Рис. 6.5. Термоплавкие клеящие материалы

Среди многих мономеров (двухосновные алифатические кислоты) и ароматические (сложные полиэфиры), диамины, диолы, лактоны, лактамы), димерные кислоты занимают особое место. Получены путем термической димеризации жирных кислот типа

лиолеиновой, они позволяют придавать макромолекулярным цепям гибкость, именно по этой причине их применяют в обувной промышленности для крепления подошв.

Термоплавкие клеящие материалы с образованием поперечных связей

Клеи на базе сложных полиэфиров и полиамидов серии *Hot – Melt* имеют более высокие качества, чем их аналоги на базе EVA. Они обладают хорошими реологическими свойствами благодаря низкой молекулярной массе. Однако именно по этой причине они хорошо прилипают к поверхностям, в том числе и к упаковке, что ведет к некоторым потерям при их транспортировке. Одним из традиционных недостатков полиамидных материалов является низкая стойкость к воздействию влаги. Для улучшения свойств требуется, чтобы на заключительной стадии образования клеевого соединения возникли дополнительные поперечные связи. Чтобы улучшить стойкость, нужно заключительное образование поперечных связей. Обычная технология нагреванием не помогает, поскольку она приводит опять к образованию поперечных связей под влиянием атмосферной влажности (рис. 6.5), и поэтому в состав клеев включают некоторые сложные соли олова и/или *гексаметилендиамина (DABCO®)*.

Термостойкие термоплавкие клеящие материалы

Наибольшей термостойкостью среди других термопластичных клеев обладают клеевые материалы на основе эфиркетона (*PEEK*) и полиэфирсульфона (рис. 6.5), что объясняется большой плотностью ароматических ядер и отсутствием атомов, связанных с одним или несколькими водородными. Они характеризуются высокой вязкостью в расплавленном состоянии и выпускаются в форме пленок.

6.1.2. Клеи на основе эластомеров

К этой группе материалов относятся растворные клеи и липкие клеи (используемые при изготовлении скотчей). Основным преимуществом этих материалов является сочетание хороших деформационных и прочностных свойств. Именно поэтому клеевые соединения, выполненные на этих клеях, выдерживают воздействие ударных и отслаивающих нагрузок. Высокие значения механической прочности объясняются особенностями структуры и определенным сочетанием аморфной и кристаллической фаз. Если в их состав ввести специальные модификаторы, то можно получить частично сшитый полимер,

который будет обладать более высокой теплостойкостью. Используется в различных областях, для закрепления *фанеры, настенных плит, напольных покрытий, ковров и тканей, кожи и эластомеров* в обувной промышленности и для выделки сафьяна.

Эластомеры в форме растворов и эмульсий

Растворяемые или распыляемые линейные полимеры имеют хорошую липкость. Полидиены составляют основной класс клеящих материалов на базе эластомеров. Можно использовать их в сочетании с полиуретановыми эластомерами и силиконом, обладающими особыми свойствами.

Склеивание растворителями

Нанесенный на полимерную поверхность растворитель вызывает его набухание, и между двумя набухшими поверхностями одного и того же полимера происходит внутренняя диффузия цепей, которая после испарения растворителей приводит к тому, что обе поверхности становятся «приваренными друг к другу холодным способом». Этот способ склеивания нашел широкое применение для сборки полимерных поверхностей, в частности для поливинилхлорида (*PVC*), поликарбоната (*PC*), полиметилметакрилата (*PMMA*), полистирола (*PS*). Часто небольшое количество полимера специально растворяют (при этом увеличивается вязкость и уменьшается количество *COV*, которые должны испариться), и данный состав используют в качестве клея. Эта технология особенно удобна, когда требуется обеспечить отсутствие видимого клеевого шва, что используется при креплении между собой прозрачных пластмассовых предметов (*PC, PMMA*), а также при склеивании оптических стекол.

Полидиеновые эластомеры

К полидиеновым эластомерам (рис. 6.6) относятся сополимеры сопряженных диенов:

- *изопрен*: натуральный каучук и бутилкаучук;
- *бутадиен*: каучук *SBR* (для «*каучука сополимера бутадиена и стирола*»), бутадиен-нитрильный каучук блок-сополимеры: *SBS* (стирол-*b*-бутадиен *b*-стирол) и *SIS* (стирол-*b*-изопрен-*b*-стирол);
- *хлоропрен*: мономер неопренов.

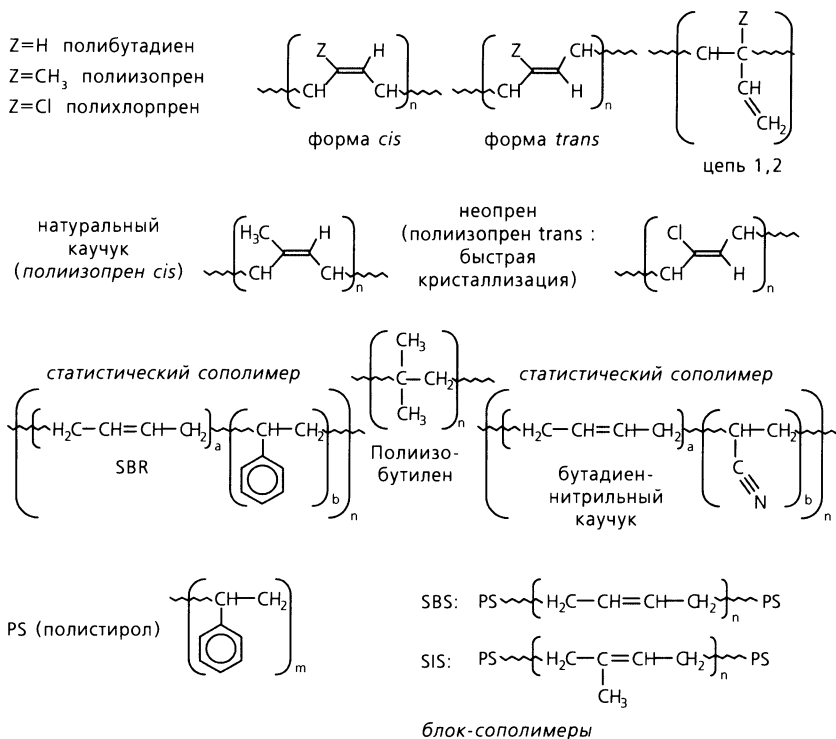


Рис. 6.6. Основные модификаторы эластомерных клеев

Клеящие материалы на базе натурального каучука

Полиизопрены нужной молекулярной массы, растворимые (углеводородные растворители) и смешиваемые с липкими смолами и другими клеящими материалами, получают после коагуляции и механического смешивания эмульсии *латекса* растительного происхождения. Эти клеи имеют хорошую смачивающую способность, обладают адгезией к разнообразным подложкам и позволяют получать клеевые соединения с высокой прочностью при температуре окружающей среды. Это делает их незаменимыми в быту. **Натуральный каучук** проходит вулканизацию. Но полимер с поперечными связями (какой бы небольшой он не был) не растворяется, что говорит о том, что клеи на базе натурального каучука «вулканизируются»:

- в горячем виде благодаря введению в раствор серы и ускорителей типа *оксида цинка* или *2-меркаптобензотиазола*;
- в холодном виде с помощью серы, но при наличии *дибутилдикарбоната цинка*.

Во втором случае вещество, создающее поперечные связи, должно добавляться как раз перед нанесением клея, чтобы несколько увеличить время открытой выдержки, после которого состав теряет свою клейкость из-за образования поперечных связей. Можно также использовать гидроксильные группы, возникающие в процессе фотоокисления, которые могут создавать поперечные связи путем реакции с *ди-* или *мультицианатами*.

Клеящие материалы на основе бутадиен-нитрильного и бутилкаучука

SBR и бутадиен-нитрильный каучук всегда синтезируется в эмульсию, полимеризация свободных радикалов бутадиена в растворе может привести только к образованию олигомера. После *слияния* (коагуляция, вызванная спиртом или кислотой) сополимеры становятся раствором. Они используются при изготовлении скотчей в качестве клея, обладают гидрофобными свойствами и имеют хорошую стойкость к жирам и углеводам. Отсутствие кристаллизации связано с ограниченной механической стойкостью. *Образование поперечных связей* может их улучшить: оно «происходит» путем добавления во время синтеза небольшого количества сополимерных мономеров, носителей спиртовых, групп амина или кислоты. В последнем случае вулканизация выполнена за счет добавления в состав оксидов двухвалентных металлов (в частности, цинка), которые создают после удаления растворителя нерастворимые соли, разрушаемые только при сильных минеральных кислотах: связи карбоксил-металл ионного типа. Отсюда и название *иономеры* для таких функциональных полимеров. Другая подготовка к вулканизации заключается в видоизменении сополимеров с использованием реактивности виниловых групп (им химик умеет пересаживать любую функциональную группу).

Полиизобутен представляет основу для PSA клеев, поскольку обладает хорошей стойкостью к растворителям и к воздействию влажности. Он не позволяет дополнительно образовывать поперечные связи и поэтому не может быть использован для конструкционного склеивания. Для такой цели изобутен сополимеризуется с небольшим количеством изопрена, создавая *бутилкаучук*, который вулканизиру-

ется различными способами: технология заключается в добавлении в момент использования растворов вещества, которое может создавать поперечные связи, состоящее из диоксил хинона *p* и неорганического окислителя типа диоксида свинца.

Клеящие материалы на базе термопластических эластомеров типа SBS или SIS

Необходимость вулканизировать клеи на базе эластомера после его нанесения требует усложнения составов. Однако это позволяет обеспечить более высокие значения механической стойкости и термостойкости. Можно также уменьшить открытое время. Эти ограничения не существуют для блок-сополимеров типа *SIS* или *SBS*, для которых не требуется химическая вулканизация. Физическое создание поперечных связей происходит мгновенно за счет микроразделения эластомерной и пластичной фаз (узлы поперечных связей из термопластичных микрозон (размеры: 50 – 500 нм), рассеянных внутри непрерывной фазы эластомера, рис. 6.7).

непрерывная фаза эластомера

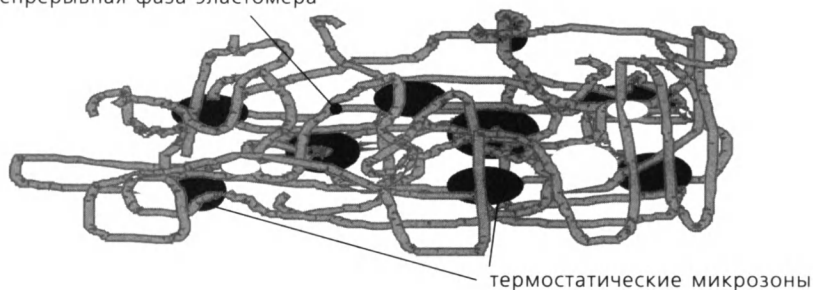


Рис. 6.7. Фазовое микроразделение термопластичных эластомеров

Физическое образование поперечных связей – процесс обратимый. Эластичные свойства восстанавливаются после растворения (для этого требуется полное улетучивание растворителя) или нагревания (требуется охлаждение).

Накопление свойств в совместимых полимерах

Это как раз тот случай, когда у материала одновременно присутствуют прямо противоположные свойства (жесткость, гибкость, гидрофильность и гидрофобность).

Клеящие материалы на базе неопрена

Полихлоропрен является основным (наилучшим) материалом для эластомерных клеев. Он обладает всеми требуемыми свойствами:

- в зависимости от условий полимеризации можно регулировать в широком диапазоне кинетику кристаллизации, от быстрой до медленной;
- возможна вулканизация, «серой», после сополимеризации с функциональными мономерами или после химического видоизменения виниловых групп.

Два свойства отличают неопрены от всех других эластомеров. Первое свойство – их способность к *аутогезии*, о которой шла речь в п.3.3.2. После нанесения и удаления (быстрого) большей части растворителей клей образует нелипкую пленку. При контакте с такой же пленкой развивается внутренняя диффузия, что и обеспечивает прилипание. Это прилипание усиливается за счет удаления последних следов растворителя, обеспечивая получение клеевого соединения с высокой механической прочностью.

Контактные клеи

Неопреновые клеи наносятся в несколько слоев. После нанесения каждого слоя требуется выдержать определенное время (как правило, несколько минут), для удаления растворителя. Склеиваемые поверхности совмещают только после полной потери липкости. При использовании в промышленности одним из основных преимуществ таких клеев является возможность работать со склеенными деталями практически сразу же после склеивания. Это позволяет отказаться от использования оснастки, которая традиционно используется для создания длительного давления на склеиваемые поверхности.

Вторая особенность полихлоропренов – их совместимость с большим числом других полимеров. Она делает эти материалы очень интересными органическими наполнителями для фенольных и эпоксидных клеев, поскольку они позволяют улучшать их деформационные характеристики. На основе полихлоропренов также можно образовывать сетчатые полимеры, используя в качестве сшивающего агента окись магния.

Недостатки превращаются в преимущества

Наличие атомов хлора является недостатком, поскольку при температуре 80°C и более начинается образование соляной кислоты. Добавление в состав окиси магния (MgO) позволяет стабилизировать макромолекулярные цепи и блокировать выделения соляной кислоты. Однако такие добавки отрицательно сказываются на прочности и приводят к ее существенному уменьшению. Для решения этой проблемы неопрены смешиваются со смолами типа поли(бутилфенола) (см. рис. 5.3). Эти смолы позволяют получать поперечные связи за счет мостов O-Mg-O после удаления растворителя, а магний стабилизирует выделение кислоты. Клеи наносятся контактным способом и после полного улетучивания растворителя образуют достаточно прочные поперечные связи. Используются для склеивания самых различных подложек.

Клеящие материалы на основе полиуретановых эластомеров

Химия полиуретанов особенно богата, поскольку среди них есть материалы, относящиеся к классу АМОС и АМОР. На их основе создают мастики, клеи, герметики, лаки, краски и другие материалы.

Клеи АМОС могут быть как однокомпонентными, так и двухкомпонентными. Эластомеры получают по реакции поликонденсации (рис 6.8) между *диизоцианатами* и *диолами*, которая обычно происходит в два периода: конденсация диизоцианата в избытке (по отношению к стехиометрии) с *диолам олигомера* (называемом также *макрогликолем*), затем конденсация *предполимера* с конечными функциями изоцианата, полученного за счет *диола мономера*, который служит *связывающим звеном*.

Как *SIS* и *SBS*, полимеры имеют свойства термопластичных полимеров: микроразделение происходит между непрерывной фазой, состоящей из *гибких сегментов* (уретаны макрогликоля) и физических узлов образования поперечных связей, полученных путем ассоциации, водородной связи и *жестких сегментов* (уретаны диолмономера). Это свойство может быть усилено за счет химического образования поперечных связей благодаря небольшому количеству тиолов олигомеров. Оно позволяет выполнять прочное склеивание, к примеру, в обувной промышленности, где эластомеры полиуретана используются в качестве клеев, схватывающихся при нагреве. Другие области применения связаны с широкой гаммой свойств с учетом природы и размеров макрогликоля: гибкие и гидрофильные клеевые материалы используются в медицине, более прочные и упругие

клеевые материалы используются в обувной промышленности, гибкие гидрофобные швы с *PВНТ* применяются в авиации.

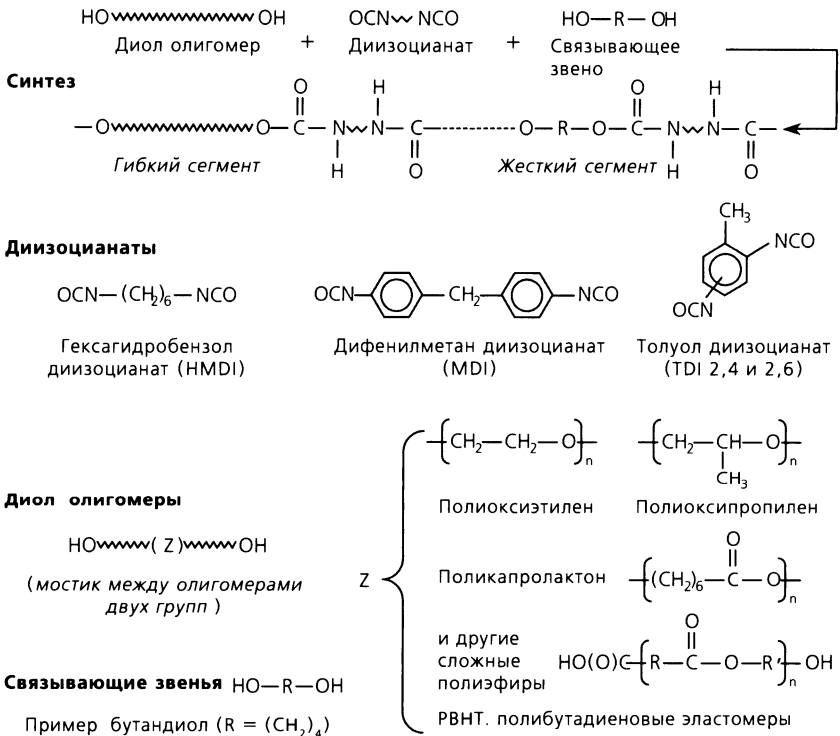


Рис. 6.8. Полиуретановые эластомеры

Клеящие материалы на базе эластомеров

У силиконов плохая репутация, что связано с их плохой смачиваемостью. Репутация «антиадгезионных» материалов приводит иногда к отказу от клеев на базе полидиметилсилоксана (*PDMS*). Это неправильно, так как эти клеи обладают следующими преимуществами:

- хорошей механической стойкостью при отслаивании (статистические сополимеры и дифенилсилоксан) (рис. 6.9);
- хорошей стойкостью к воздействию климатических факторов;
- высокой теплостойкостью за счет неорганического характера основной цепи;

- невысокой температурой стеклования T_g , что сохраняет гибкость до температуры $-100\text{ }^\circ\text{C}$;
- очень небольшой свободной поверхностной энергией (порядка $20\text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$), что позволяет обеспечивать смачивание большинства материалов, в том числе и тефлона.

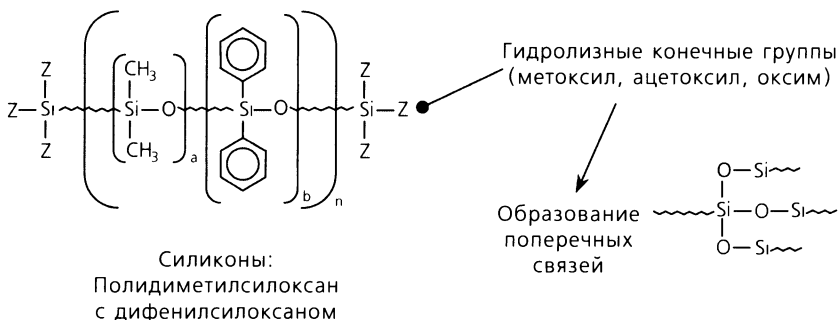


Рис. 6.9. Основы для силиконовых клеящих материалов

К преимуществам также относятся удобство в использовании, хорошая совместимость с большим количеством олигомеров и способность к образованию поперечных связей. Они используются для склеивания при комнатной температуре (клеи холодного отверждения), и реакция отверждения начинается в результате взаимодействия с влагой воздуха, подробнее это рассмотрено п. 4.3.1.

Несмотря на высокую стоимость и длительное время схватывания, зачастую свыше 24 часов и даже более в зависимости от влажности воздуха, составы на основе силиконовых эластомеров используются в качестве *уплотняющих* и *герметизирующих мастик*. Они находят применение в промышленности для сборки изделий, выдерживающих высокую температуру, например, стекла *дверей бытовых печей*.

Антиадгезионные покрытия

На основе эластомерных силиконов создано большое количество антиадгезионных покрытий, которые обеспечивают защиту металлических (и не только) поверхностей от прилипания к ним различных материалов. Такие смазки широко используются в литейном производстве для обработки пресс-форм. На их основе созданы антиадгезионные пленки, применяемые в производстве двухсторонних липких

лент, для защиты с одной стороны клеевой пленки от слипания в процессе ее хранения.

Мастики на полимерной основе MS

На основе MS полимеров, модифицированных силанами, синтезировано большое количество сополимеров. Их полимеризация также происходит под воздействием влаги воздуха. В отвержденном состоянии они сохраняют хорошие деформационные и прочностные свойства. Полиуретаны MS, называемые PUR S, обладают всеми преимуществами силиконовых эластомеров. В отличие от традиционных полиуретанов, для их отверждения не требуется применение изоцианата, что существенно уменьшает токсичность.

Липкие ленты PSA (клеящие материалы, чувствительные к давлению)

Как и термоплавкие клеи, клеящие материалы для липких лент PSA могут получать в процессе прямого синтеза. Они выпускаются в форме эмульсий, порошков, гранул самой различной формы или термоплавких клеев. Используются для создания липких слоев в производстве самых различных самоклеющихся материалов.

PSA на основе каучуков

В состав таких клеев входят диеновые эластомеры, полиизобутилен, различные модифицирующие добавки и наполнители. Оптимизация вязкоупругих свойств достигается путем варьирования их процентного содержания.

Натуральный каучук

Это был первый полимер, который использовался в качестве самоклеющегося материала, и он до сих пор широко используется, несмотря на плохую износостойкость и высокую скорость к окислению, что приводит к ухудшению внешнего вида липких лент (они желтеют и становятся хрупкими).

Блок-сополимеры бутадиена и стирола

На основе этих материалов изготавливают основу липких лент. Они также используются и в качестве клеящих материалов, поскольку хорошо совместимы с пластификаторами и липкими смолами, сохраняют липкость при температуре окружающей среды и обладают

достаточно высокой (для липких лент) теплостойкостью до 80-100 °С. Недостатком является высокая чувствительность к окислению, особенно это относится к сополимерам полибутадиена и полиизопрена, и излишне высокая жесткость, что связано с наличием в их составе полистирола. Именно из-за повышенной жесткости их не используют при изготовлении бинтов и для склеивания тканей. Уменьшение жесткости достигают путем использования сополимеров «с двумя блоками» полистирол – полибутадиен (*SB*) или полистирол – полиизопрен (*SI*),

Полибутадиен и полиизобутен

Эти материалы отличаются небольшими значениями свободной поверхностной энергии, что обеспечивает им хорошие смачивающие свойства по отношению к большинству подложек. Первый не обладает электропроводимостью и по этой причине используется при изготовлении *изоляционных лент*. Второй – биологически инертен и применяется в *медицине*.

Акриловые эластомеры PSA

В отличие от многих других полимеров, акриловые эластомеры обладают очень высокой стойкостью к окислению. Благодаря высокой прочности они широко используются в самых различных областях. К недостаткам можно отнести достаточно неприятный запах. Это одна из причин, по которой акриловые эластомеры, производимые в форме эмульсии, в продаже в этой форме отсутствуют. Самоклеящиеся ленты на основе акрилатов не обладают запахом, имеют очень хорошие механические свойства, обладают хорошей химической стойкостью. Широко используются в пищевой промышленности и в медицине.

Самопластификация

В процессе полимеризации образуются макромолекулы большой молярной массы (свыше 10^6 г/моль), обеспечивающие хорошие адгезионные свойства. Изменяя состав акриловых мономеров, можно в широком диапазоне варьировать деформационные свойства.

Структурная клейкость звеньев мономеров

Акриловые эластомеры (рис. 6.10) являются сополимерами на базе акрилата *n*-бутила или *n*-октила (применяются в США) или акрилата

этилгексил (широко используется в Европе). Висящие звенья «алкила» являются достаточно подвижными и обеспечивают небольшое значение свободной поверхностной энергии, что позволяет получать хорошие адгезионные свойства.

Акрилаты мономеры

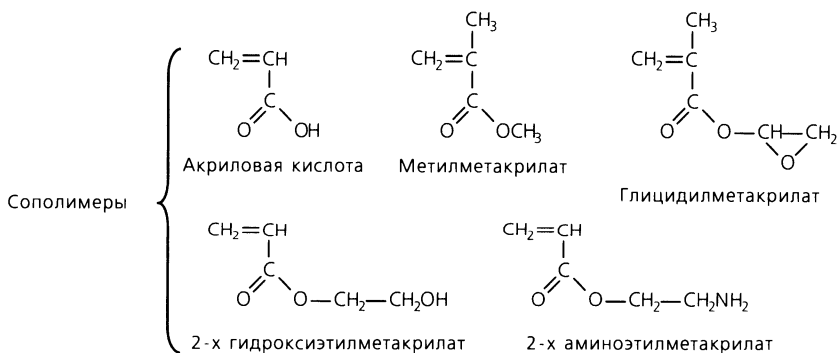
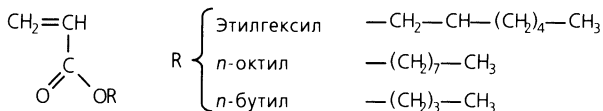


Рис. 6.10. Акриловые эластомеры

Когезия сополимера

Алкилакрилаты совмещают с различными сополимерами:

- алкилметилакрилатами для повышения твердости;
- акриловой кислотой для увеличения адгезионной прочности при склеивании металлических подложек;
- функциональными акрилатами или метакрилатами для образования поперечных связей в процессе нанесения эмульсий.

Нерастворимость полиметакрилатных звеньев в акрилатах позволяет контролировать структурирование сополимеров. Если скорость вступления в реакцию мономеров ниже скорости реакции, происходит образование частиц различной морфологии (рис. 6.11), что позволяет создавать клеи с регулируемой липкостью.

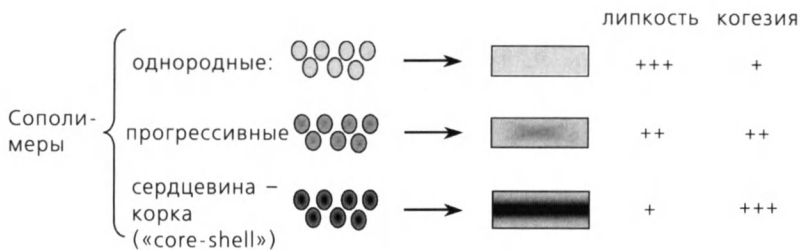


Рис. 6.11. Различные типы морфологии сополимеров

Состояние и перспективы липких клеев PSA

Натуральный каучук, термопластичные и акриловые эластомеры делят между собой рынок самоклеящихся материалов и ежегодно их выпуск увеличивается на 5-10%.

Типы клеев

Самыми распространенными являются одно- и двухсторонние липкие ленты и различные детали с липким слоем:

- Липкие ленты, как правило, выпускают в рулонах на бумажной основе или на полимерной: полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат;
- Относительно жесткие детали из картона, пластмассы, дерева или даже металла. Широко используются в быту, например, крючки на кафель с липким слоем, специальные ленты для фиксации штор и пр.

В обоих случаях клейкая масса защищена как от нежелательного приклеивания, так и от попадания пыли или фотохимического старения матовой пленкой, которая снимается перед использованием. Эта пленка наносится в процессе изготовления самоклеющихся лент. Процесс изготовления таких деталей состоит из нескольких этапов. Первоначально проводят пропитку антиадгезионного слоя клеем (в форме раствора, эмульсии или из расплава), далее, после образования слоя с постоянной липкостью, на него наносят еще один слой антиадгезионного покрытия. При нанесении может быть использован метод трафаретной печати, однако данная технология не нашла своего широкого использования при нанесении липких клеев.

Все более широкое применение находят двухсторонние липкие, их также называют лентами «с двойным лицом». Их основными преимуществами перед другими видами клеев являются:

- Готовность к применению;
- Технологичность, высокая культура труда (без потеков, без растворителя, без нагрева), очень небольшой расход при отсутствии отходов;
- Не требуется обработка поверхности и специальное оборудование для отверждения.

Наиболее широкое распространение в качестве клеев для двухсторонних липких лент получили «самонаносимые» акриловые сополимеры. Они позволяют получать клеевые швы большой толщины (до 1 мм) с очень высокой когезионной и адгезионной прочностью клеевых соединений. Благодаря хорошим деформационным свойствам основ липких лент они позволяют склеивать самые различные материалы между собой и обеспечивают клеевому соединению высокую долговечность и надежность.

Роль антиадгезионных слоев

При изготовлении липких лент их «обратная сторона» сделана из таких материалов, чтобы к ним не прилипал бы липкий слой, т.е. чтобы не происходило слипание рулона липкой ленты в единый клубок. При изготовлении других клеев, например пленочных, также используется большое количество антиадгезионных подложек. Большинство из них изготовлено на основе силиконов или пропиленов. Недостатком данных материалов являются достаточно большие проблемы при их утилизации.

Области применения

Такие клеящие материалы находят применение в различных областях:

- упаковка и хранение, уплотнительные ленты для картонных ящиков со съёмной защитой; средства гигиены и др.;
- афиши, переводные картинки и другие элементы украшения, этикетки (постоянные или временные), в том числе и почтовые марки;
- оборудование в хирургической медицине: биндаж, бинты, «пластыри», диагностические электроды и пр.;
- электроника и электротехника, изоляционные ленты и ленты проводимости;

- общее пользование в быту, спорте, для отдыха и различных поделок, в том числе и ленты, которыми защищают места, не подлежащие окраске;
- промышленность: производство мебели, механических конструкций, в транспорте и пр.

Перспективы

Области использования клеев PSA постоянно расширяются, и они применяются при:

- дифференцированном склеивании (т.е. часть поверхностей склеивается, а часть нет), что стало возможным благодаря *микрокапсулированию* липких клеев;
- наложении бинтов на влажную кожу и в воде;
- креплении этикеток на стеклянные бутылки и их легкое последующее удаление во время мытья бутылок в теплой воде;
- демонтируемые сборные конструкции и т. д.

Акриловые эластомеры благодаря сочетанию своих свойств (хорошая прочность, эластичность, возможности широкой модификации свойств, в том числе и получение клеевых слоев с переменной липкостью) являются наиболее перспективным материалом для липких клеев. Единственной преградой на пути их широчайшего применения является их высокая стоимость. Именно по этой причине в перспективе возможна их частичная замена материалами на основе виниловых полиэфиров.

6.2. Клеящие материалы на основе олигомеров

Принцип образования поперечных связей в зависимости от особенностей синтеза (поликонденсация или полимеризация) был описан в разделе 3.3.3, где также рассматривались особенности подготовки поверхности. Хотим отметить, что клеи АМОС не представляют никакой опасности для человека, так как они не являются летучими (следовательно, безопасны для органов дыхания) и являются нерастворимыми (т.е. безопасны и для органов пищеварения). Однако при работе с ними следует соблюдать особую осторожность, что связано с компонентами клеев, которые являются и летучими, и растворимыми.

Одним из способов некоторого снижения токсичности клеев является использование олигомеров, которые имеют относительно невысокую молекулярную массу (400–2000 г/моль), что позволяет обеспечить их требуемую вязкость. Использование олигомеров также позволяет в широких пределах варьировать свойства, в том числе использовать в рецептурах клеев токсичных растворителей и отвердителей.

Общий принцип создания клеев АМОС рассмотрен в п.5.2.3. В качестве основных рассматриваются два условия.

Первое – соблюдение условий (режимов отверждения) для образования сетчатой («сшитой») полимерной структуры, второе – улучшение смачиваемости для обеспечения высокой адгезионной прочности. Есть еще одно важное условие – это регулирование вязкоупругости шва. В случае с АМОС мы получаем эластичный клеевой шов, который характеризуется не очень высокими значениями когезионной прочности и теплостойкости. Для устранения этого недостатка в их состав вводят специальные модифицирующие добавки, позволяющие обеспечивать «сшитую» структуру, т.е. проводят вулканизацию, что позволяет увеличить прочность, но приводит к уменьшению эластичности.

Для клеев АМОС все происходит с точностью до наоборот. В процессе полимеризации получают «сшитые» структуры, которые обеспечивают клеевому шву долговечность при длительном воздействии больших напряжений и повышенных температур, но т.к. полимер в процессе эксплуатации находится в стеклообразном состоянии, то клеевой шов является хрупким и не выдерживает действия расслаивающих нагрузок. Таким образом, для получения клеев требуется обеспечить наличие этих двух взаимоисключающих свойств: механической прочности и эластичности.

Решение этой задачи возможно при использовании нескольких совместимых друг с другом олигомеров, при отверждении которых было бы возможным получение особых полимерных структур. Такие структуры должны обладать жесткой «сшивкой», внутри которой расположены микрообласти, где находятся макромолекулы эластомера. Существует два подхода к решению этой задачи: первоначально получать эластомерные микроструктурные образования, а потом на них «накладывать сетку» или, наоборот, сначала получать «сшитые» полимеры, а потом проводить процессы структурирования эластомера. Совместимость двух структур обеспечивают путем образования между

ними физических и химических связей. Такие смешанные структуры называют «взаимпроникающими сетками».

В соответствии с классификацией (рис. 5.2 и 6.1) все олигомеры разделены на несколько групп в зависимости от способа образования поперечных связей. Далее мы рассмотрим наиболее широко используемые клеевые материалы АМОС.

6.2.1. Клеи на основе олигомеров, отверждаемые по реакции поликонденсации

Процесс конденсации (поликонденсация – это реакция образования высокомолекулярных соединений, протекающая по механизму замещения и сопровождающая выделением низкомолекулярных продуктов) может быть двух видов:

- равновесной: конденсация сопровождается удалением «маленькой» молекулы (часто воды) по уравнению $A-N+V-OH \rightarrow A-V+N_2O$;
- неравновесной: полная конденсация по уравнению $A + V \rightarrow C$.

Это деление позволяет далее разделить все материалы на две подгруппы: образование поперечных связей в результате процессов протекания равновесной поликонденсации (аминопласты и фенопласты) и неравновесной (эпоксидные составы и клеящие материалы на основе *изоцианата*, в частности, полиуретана). Сюда можно добавить *термоструктурные* клеи, которые могут быть получены при протекании и равновесной и неравновесной поликонденсации.

Олигомеры, отверждаемые по реакции равновесной поликонденсации

Первыми полимерными материалами были фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные олигомеры, которые были синтезированы в начале XX века. До 1960 г. (в этом году были разработаны эпоксидные олигомеры) она являлись единственными материалами, на основе которых создавались конструкционные клеи. Фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные олигомеры до сих пор очень широко используются, особенно в деревообрабатывающей промышленности. Их основными преимуществами являются:

- низкая цена, за исключением специальных клеев;
- возможность использовать их в водной фазе;
- совместимость со множеством полимеров и эластомеров;
- хорошая механическая стойкость при высокой температуре;
- высокая теплостойкость и др.

К основным недостаткам этих олигомеров относят их высокую летучесть (особенно это относится к формальдегиду) и токсичность. Для уменьшения этих недостатков создают различные сополимеры с относительно высокой степенью конденсации. В их состав входят специальные отвердители (они позволяют заменить формальдегид), и отверждение таких клеев происходит при высокой температуре и под давлением. В этих условиях количество свободного формальдегида в процессе образования поперечных связей минимально. Другой недостаток — это выделения воды (аммиака) в процессе образования поперечных связей. Именно этим объясняется использование данных клеев для склеивания таких пористых материалов, как дерево, бумага, картон и даже ткань. Однако если температура выше 100°C, то получается «пенистый» шов, который не обладает механической прочностью.

Склеивание с помощью пенопластов: автоклав или пресс

Склеивание под давлением (в частности, речь идет о фенольных смолах) объясняется необходимостью удаления паров воды. При атмосферном давлении формальдегид (в газовом состоянии при температуре окружающей среды) практически улетучивается (а значит, теряется) до того, как вступил в реакцию. Когда мы говорим о склеивании под давлением, то можно было бы представить, что поперечные связи могут создаваться в автоклаве, что в действительности абсолютно исключено, поскольку *воду нужно постоянно удалять из состава*. Если этого не делать, то будет происходить гидролиз. Таким образом, склеивание проводят *непосредственно в процессе прессования* и подбирают различные способы удаления водяного пара.

Мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные клеи

Сополимеры (рис. 6.12) типа *мочевинометанола* или *меламинометанола* получают путем конденсации в водной среде (щелочной) формальдегида с соответствующими аминами.

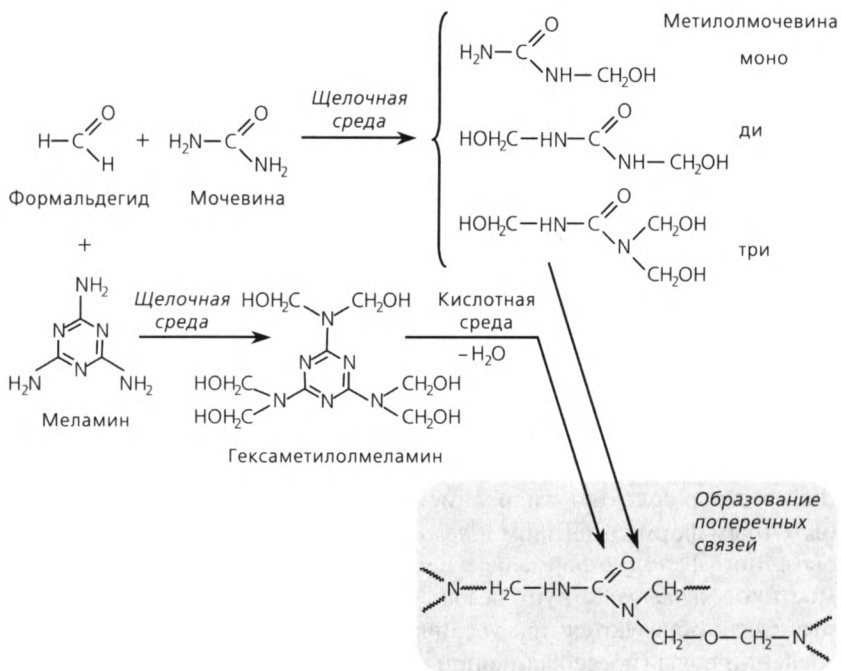


Рис. 6.12. Сополимеры мочевиноформальдегидных клеев

Органические наполнители (крахмальный порошок, мука злаков, древесная мука) или неорганические (глина) добавляются, чтобы придать *меламиновым* клеям гибкость.

Клеевые составы на основе смеси различных олигомеров (клеи *MUF*) выпускаются в форме порошков для растворения (в воде) или непосредственно в форме «сиропа», 50-70%-ного сухого экстракта. Поперечные связи создаются при наличии отвердителей (кислот, предвестников формальдегида типа *гексаметилломеламин* или *параформальдегида*) при температуре окружающей среды или при повышенной температуре, под прессом, а иногда в инертных газах («пенистое» склеивание). Такие клеи очень широко используются при создании клееной фанеры и множества других конструкций из дерева и бумаги, которые не подвержены в процессе эксплуатации воздействию влаги, поскольку их клеевые швы чувствительны к гидролизу, который вызывает их разрушение и выделение формальдегида.

Фенольные клеи

Они также очень широко используются в деревообрабатывающей промышленности, в том числе и при изготовлении клееной фанеры (для наружного применения), при сборке несущих конструкций, декоративных обшивок стен и пр. Они хорошо совмещаются с эпоксидными составами и применяются в качестве клеев и связующих при изготовлении конструкций из полимерных композиционных материалов. Одно время фенольные смолы начали заменяться эпоксидными, однако сейчас они снова «в моде» по разным причинам, в том числе и из-за своей очень низкой стоимости.

Клеи на основе сополимеров

Показанные на рис. 6.13 фенольные сополимеры бывают двух видов: *резолы*, полученные в результате конденсации в щелочной среде (водный раствор соды или гидроксида калия), различные фенолы с избыточным формальдегидом и *новолаки* в результате конденсации избыточного фенола с формальдегидом в кислотной среде. При наличии мостиков *метиловых* групп резолы растворяются в воде. Их поперечные связи образуются при увеличении температуры (свыше 150°) и удалении воды (прессование при давлении ниже 1,5 МПа [15 атмосфер]). Процесс отверждения может произойти и при температуре окружающей среды в течение некоторого времени. Отсюда возникает необходимость в стабилизации таких составов с помощью метанола. Для образования поперечных связей требуется использование отвердителей, самый популярный из них *гексаметилентетрамин*, который образует мостики *диметиленамина* при температуре свыше 150 °С (прессование под давлением менее 0,5 МПа). Крезолы, в частности, резорцин, являются также основой фенольных клеев. Производят их только в форме новолаков (из-за своей высокой химической активности),

Сополимеры резорцинформалина образуют поперечные связи в при комнатной температуре в момент их использования, при контакте с растворами параформальдегида в смесях вода – метанол. По этой причине резорциновые клеи несколько дороже всех прочих фенолоформальдегидных составов и обладают устойчивостью к воздействию атмосферной влаги.

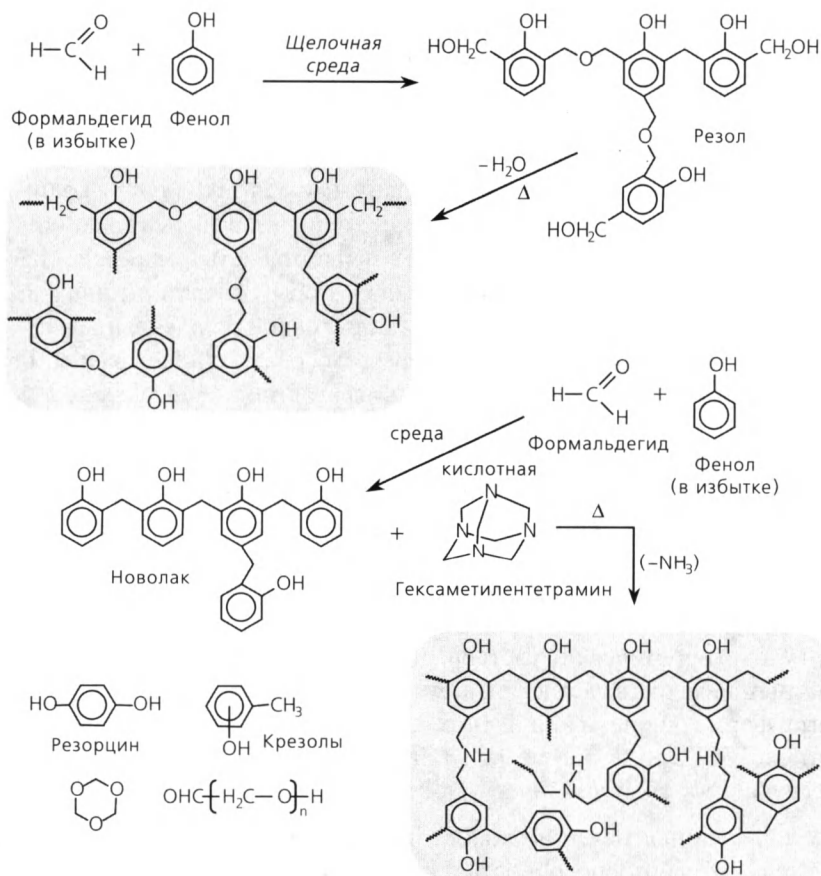


Рис. 6.13. Фенольные смолы

Имеются серьезные ограничения из-за летучести формальдегида (менее 10 мг на 100 г материала), которые приводят к замене формальдегида альдегидом. Применение фурфурола позволяет снизить количество формалина в клеях (фурфурол является «экологически чистым» продуктом, который получают из початка кукурузы).

Составы

Структура резолов и новолаков предопределяет их способность устанавливать химические взаимодействия с пограничными слоями (че-

рез фенольные гидроксилы) и придавать швам высокую степень поперечных связей благодаря трехфункциональности каждого ароматического цикла (два положения *орто* и одно *пара* по отношению к группе OH). Отрицательным последствием является то, что швы (очень жесткие) не выдерживают расслаивающие нагрузки. Первыми конструкционными клеями, созданными для таких напряжений, были материалы серии **Redux**[®], которые использовались в авиационной промышленности с 1940 года. Речь идет о растворах резола (наносимого кисточкой на подложки), на который операторы напыляли поливинилацеталь (рис. 6.4) перед стыковкой и склеиванием при высокой температуре (170 °С) под прессом (1,5 МПа). По сравнению с современными конструкционными клеями они не обладали очень высокой механической прочностью. Что касается долговечности, опыт свидетельствует, что долговечность клеевых соединений более 30–40 лет. Но примитивный способ их нанесения и необходимость в большом давлении не позволили использовать эти клеи в конструкциях современной авиационной промышленности. Получают нитрилофенольные клеящие материалы путем смешивания новолаков (20%-ный органический раствор), бутадиен-нитрильного каучука (50%-ный органический раствор, рис. 6.6), наполнителей (25%) и различных добавок (в частности, агентов вулканизации). Клеи производят в форме порошка или пленок. Отверждение проводят при температуре 170 °С и давлении 0,5 МПа. Клеевые соединения обладают следующими свойствами:

- повышенная механическая стойкость сдвиговых нагрузок, длительная работоспособность при температурах свыше 200 °С;
- хорошая эластичность, обеспечивающая отличную ударную вибростойкость и сопротивление нагрузкам при отслаивании, даже при низкой температуре (T_g в пределах 0 °С).

Эти свойства позволяют использовать эти клеевые материалы в самых различных отраслях промышленности:

- автомобильная промышленность и смежные области производства: склеивание тормозных накладок, выдерживающих высокую температуру и большие нагрузки, диски сцепления находятся в контакте со смазывающей жидкостью, бесшумные «коврики» (невоспламеняющиеся) в отсеке двигателя и под шасси;

- авиационная и космическая промышленность: склеивание элементов фюзеляжа;
- производство абразивных материалов: крепление абразива к бумажной основе;
- металлургия: сборка литейных форм и пр.

Олигомеры, отверждаемые в результате неравновесной поликонденсации

Процесс поликонденсации, протекающий без выделения низкомолекулярных продуктов, позволяет разработать удобную технологию нанесения клеев, не требуя никакого инструмента для поддержания давления. В такие составы вводят сополимеры, позволяющие получить «густые сетки» и не приводящие к существенному повышению вязкости. Самыми распространенными материалами этого класса являются эпоксидные и полиуретановые клеи.

Эпоксидные клеящие материалы

Эпоксидные клеи содержат определенное количество эпоксидных групп, которые определяют их реакционную способность и вступают во взаимодействие (рис. 6.14) с самыми различными функциональными группами (спиртами, органическими кислотами, ангидридами, аминами и многими другими), в том числе и находящимися в поверхностных слоях подложек (склеиваемых деталей).

Эпоксидные сополимеры

Эпоксидные смолы могут содержать в звеньях основной цепи самые различные функциональные группы (рис. 6.15). Наибольшее распространение (более 75% общего числа всех эпоксидных смол) получили эпоксидиановые смолы, которые получают в процессе конденсации эпихлоргидрина и 2,2-диоксифенилпропана.

DGEBA: название не должно вызывать беспокойство

Наименование материала (имеется в виду его химическое название) не совпадает с торговым наименованием DGEBA, что может вызвать опасение и сомнение в его подлинности. Однако это всего лишь торговое условное сокращение эпоксидной смолы, которое возникло из двух сокращений – от фенола и ацетона, поскольку именно эти материалы много лет назад использовались в процессе синтеза исходных компонентов при получении первых эпоксидных смол.

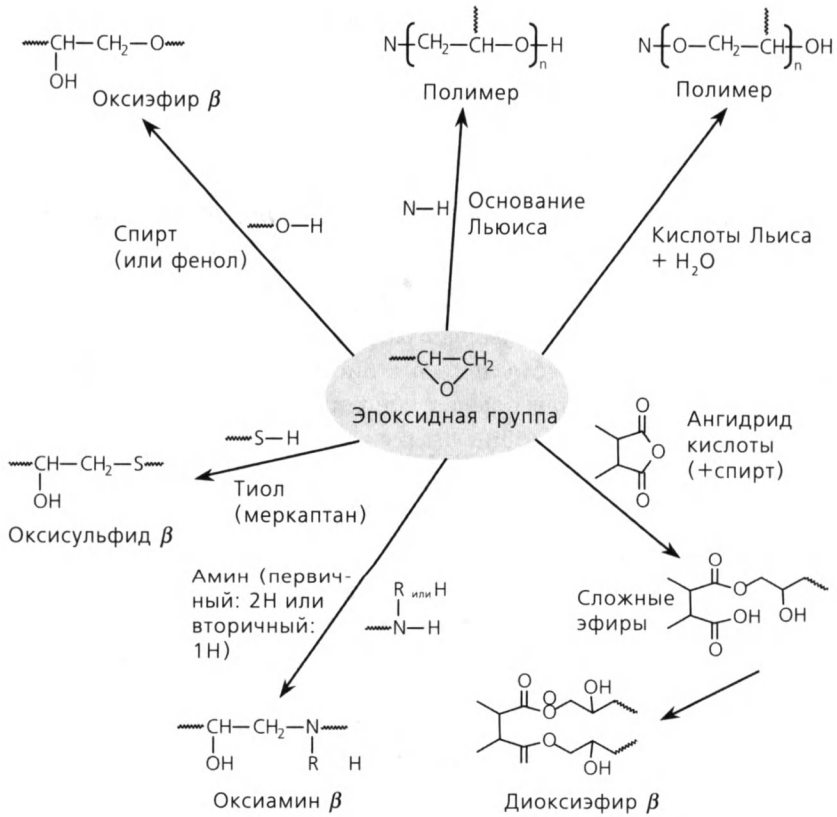


Рис. 6.14. Химическая способность эпоксидных групп

Процесс синтеза DGEBA происходит в результате процесса двухступенчатой полимеризации (присоединения двухатомного фенола в присутствии едкого натра). В результате образуются олигомеры различной молекулярной массы.

При отверждении эпоксидных смол фенольными олигомерами молекулярная масса увеличивается. В данном случае речь идет об эпоксифенольных клеях, которые получают в результате отверждения DGEBA и BPA.

Введение в состав эпоксидных смол фенольных олигомеров позволяет повысить деформационные характеристики клеевых соеди-

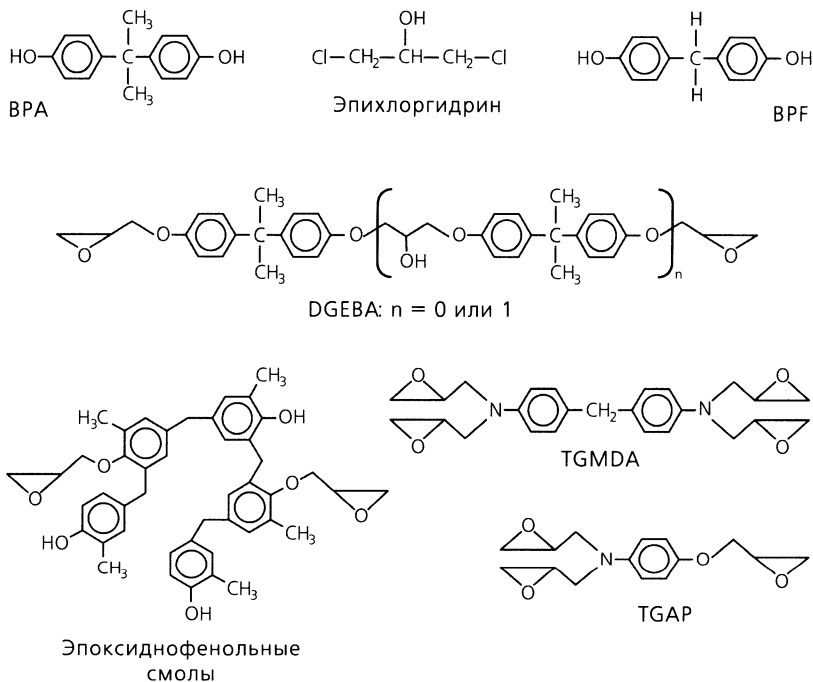


Рис. 6.15. Основные типы эпоксидных смол

нений и увеличить их теплостойкость. Клеи на основе эпоксидно-волачных и эпоксидно-резольных олигомеров широко используются при изготовлении материалов для микрокапсулирования (такая технология используется в микроэлектронике). Тетраглицидилметиленадианилин (TGMDA) и триглицидил *p* аминофенола (TGAP) также нашли широкое применение при получении клеев, обладающих высокой когезионной прочностью. Недостатком данных материалов является их относительно низкая жизнеспособность, что связано с большой активностью аминных групп.

Образование поперечных связей

Отвердители эпоксидных смол приведены на рис. 6.16. Наиболее широкое применение получили алифатические и ароматические амины. На основе эпоксидных смол выпускают следующие типы клеев:

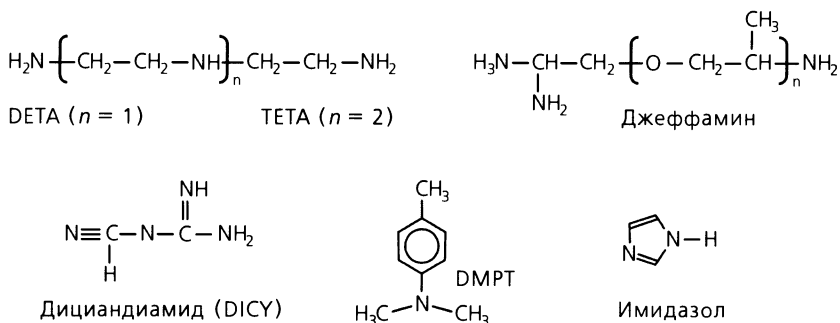


Рис. 6.16. Функциональные аминные группы, вступающие в реакцию с эпоксидными группами

- двухкомпонентные составы, отверждение которых происходит при температуре окружающей среды в течение различного промежутка времени (от нескольких десятков минут до нескольких часов). К этим отвердителям относятся: алифатические амины, например, *диэтилентриамин (DETA)*, *триэтилентетрамин (TETA)* и др.;
- двухкомпонентные составы, способные длительное время храниться при комнатной температуре и быстро отверждаться при повышении температуры до 60 – 80 °С и более. К этой группе относятся: ароматические диамины, основным недостатком которых является высокая токсичность, что ограничивает их применение;
- однокомпонентные составы (они выпускаются в виде пастообразных масс или в виде пленок, в том числе и армированных), отверждение которых происходит при температуре свыше 150 °С (если дополнительно в их состав ввести ускоритель, то температура может быть снижена до 120 °С). В качестве таких отвердителей используют *дициандиамид (DICY)*, который позволяет создавать клеи латентного типа (т.е. со скрытой системой отверждения).

Наиболее эффективными являются первичные амины, однако вторичные амины также широко используются в качестве отвердителей, поскольку их реакционной способности также достаточно. Каждую аминогруппу можно рассматривать как двухфункциональную, поскольку она вступает во взаимодействие с эпоксидными группами, а также может взаимодействовать с другими функциональными



ми группами. Третичные амины, в отличие от первичных и вторичных, инертны. Напротив, у них своя роль:

- в качестве катализатора для реакций конденсации: *диметилтолуидин (DMPT)*;
- в качестве ускорителей анионной полимеризации: *имидазол* и его производные (эффективные при 80 °С) или их металлические комплексы, активные при 170 – 180 °С.

В составе эпоксидных олигомеров, наряду с эпоксидными группами, также имеются гидроксильные, которые участвуют в процессе отверждения. Для получения клеев с повышенной термостойкостью наиболее часто используют в качестве отвердителей ангидриды. Процесс их отверждения происходит при высокой температуре (170 – 180 °С) и приводит к образованию «густосетчатых» структур, для которых характерны высокая прочность и высокая хрупкость. Иногда в качестве отвердителей используют имидазольные отвердители, которые также позволяют получать химически- и термическистойкие клеевые материалы. В качестве отвердителей эпоксидных смол также используются кислоты Льюиса ($SbCl_5$, $SnCl_4$ и т.д.), которые в сочетании с донорами протона или другими соединениями способны генерировать катион, являющийся инициатором катионной полимеризации. Эти материалы широко используются в клеях с ультрафиолетовой системой отверждения (процесс полимеризации начинается только после облучения клея ультрафиолетовыми лучами и протекает с очень высокой скоростью). В обычных условиях (эти клеевые материалы должны быть защищены от воздействия света, т.е. храниться в темноте) они характеризуются длительной жизнеспособностью. Широко используются при склеивании конструкций в крупносерийных производствах, когда требуется обеспечить высокую производительность.

Эталонные составы

На примере эпоксидных клеев можно проследить эволюцию в области конструкционного склеивания. Последовательно увеличивалась «густота сшивки», что позволяло получать материалы с максимально возможными прочностными характеристиками, и также последовательно происходило увеличение деформационных свойств материалов, что достигалось за счет получения взаимопроникающих структур (IPN). В результате были созданы материалы с высоким модулем упругости. Основным недостатком таких составов по-прежнему ос-

тается их повышенная хрупкость и очень низкая стойкость клеевых соединений к действию расслаивающих нагрузок. Большая жесткость полимерных структур не позволяет энергии рассеиваться, что приводит к накоплению микроповреждений и росту трещин.

Зоны пластической деформации

Теоретический подход к рассмотрению кинетики процесса разрушения предполагает, что рядом с вершиной трещины имеется некоторая зона пластической деформации, где и происходит накопление микроповреждений. Как только эта величина достигает некоторого критического уровня, начинаются процессы пластической деформации, т.е. происходит разрушение. Размер «пластической зоны» меняется обратно пропорционально жесткости. Получается, что материалы, которые лучше всего выдерживают нагрузки, меньше всего сопротивляются распространению трещин. Управление порогом пластичности позволяет получать высокопрочные и долговечные клеевые материалы.

Способность к рассеиванию энергии нагрузок характерна для эластомеров, но они не могут выдерживать большие нагрузки, не деформируясь. Отсюда возникла идея компромисса, который заключается в увеличении деформативности упругих решеток.

Одним из таких эластомеров, который хорошо совместим с эпоксидными смолами, является бутадиен-нитрильный каучук (рис. 6.6). В соотношениях до 20–30% он хорошо совместим с эпоксидными олигомерами типа DGEBA

Гибкие решетки (рис. 6.17) имеют однородную структуру, аналогичную структуре фенолонитрильных смол: «пластическая» матрица за счет гибких звеньев переплелась с соответствующими звеньями эпоксидного олигомера и образовала структуру, которая обладает преимуществом каждой из составляющих. Имеет высокую прочность, высокий модуль E и высокую температуру стеклования T_g , что свойственно эпоксидкам, а также обладает хорошими деформационными свойствами и способностью к рассеиванию энергии, что характерно для каучука. Основная задача разработчиков клеев – это получать материалы не с усредненными значениями этих свойств, а *накапливать* положительные свойства. Для этого требуется получить особые структуры, где обеспечивалось бы микроразделение компонентов узелками эластомера и трехмерной матрицей.

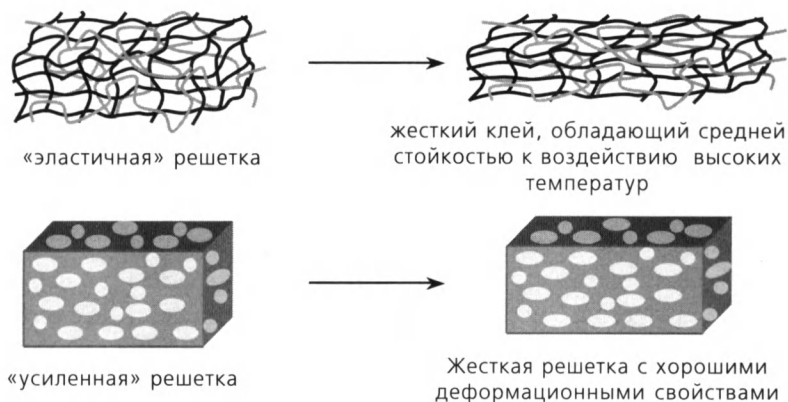


Рис. 6.17. Примеры различных структур эпоксидных клеев

Для эпоксидных клеев на основе DGEBA эластомер, модифицированный бутадиен-нитрильным каучуком, имеет на концах макромолекул функциональные группы спирта, амина или карбоновой кислоты, способных соединиться с эпоксидными группами.

Для того, чтобы получить *усиленные решетки* (после отверждения), обладающие свойствами «чистых» эпоксидных материалов, но способные блокировать распространение трещин, требуется строго контролировать количество эластомера. Полагают, что необходимо получать решетки с углами от 0,5 до 1,5 мкм, чтобы они позволяли обеспечивать необходимое сжатие и не приводили бы при этом к разрушению «сетчатой» структуры.

Для получения таких материалов созданы составы на основе DGEBA, в которые входят сополимеры содержащие бутадиен-нитрильный каучук в количестве от 10 до 15%.

Такой же подход используется и при модификации структур других клеев типа АМОС. Преимуществом эпоксидных клеев является очень высокая реакционная способность эпоксидной группы, которая позволяет модифицировать эпоксидные олигомеры самыми различными другими олигомерами, например, если требуется получить клеевой материал, обладающий высокой стойкостью к действию температур и отверждающийся при комнатной температуре, следует использовать клей следующего состава:

- компонент А: эпоксидная смола DGEBA (100 мас. ч.) и модифицированная эпоксидная смола DGEBA (20–30 масс. ч.);
- компонент Б: кремнийорганический олигомер (40–50 мас. ч. по отношению к DGEBA), отвердитель DETA (количество отвердителя определяется в соответствии с требуемой стехиометрией), наполнитель и другие компоненты.

Наличие DGEBA, предварительно смягченного, необходимо для эпоксидов при низких температурах. Можно представить, что он создает условие для образования поперечных связей с однородной системой, способных развиваться без нагревания. Кремний играет такую же роль в дополнение к его свойству «тиксотропного агента».

Видимый эффект модифицированных DGEBA

При перемешивании совершенно прозрачных олигомеров получается клей «молочного» цвета. Это видимое изменение связано с появлением эластомерных узлов, которые преломляют видимый свет. Наличие такого преломления является свидетельством образования соответствующих структур.

Применение эпоксидных клеев

Распространено мнение, что с помощью эпоксидных клеев можно склеивать любые материалы. Это действительно так, однако из этого вовсе не следует, что их надо применять бездумно. Они действительно очень широко используются в машиностроении, в приборостроении, в том числе и в микроэлектронике, в строительстве и в быту. На их основе, с помощью специальных токопроводящих наполнителей, создают электропроводные клеи, которые используются взамен пайки. Однако даже при использовании модифицированных клеев с улучшенными деформационными характеристиками эпоксидные клеи являются достаточно жесткими и не выдерживают воздействия вибрационных нагрузок. Их недостатком также являются сложности с утилизацией клеесборных конструкций, поскольку даже в разрушенном клеевом соединении достаточно сложно полностью удалить клей с подложек.

В заключительном разделе данной книги будут рассмотрены различные способы, облегчающие процессы утилизации, в том числе и при использовании эпоксидных клеев.

Клеи на основе изоцианатов

Способность полиуретановых эластомеров создавать неоднородные решетки, где также есть разделение на жесткие и эластичные микрозоны, уже отмечалась в предыдущих разделах данной книги. Клеи на основе полиуретанов получают в результате поликонденсации изоцианатных и гидроксильных групп. Важной особенностью является отсутствие низкомолекулярных продуктов. Примеры реакций, в результате которых происходит образование поперечных связей (отверждение), приведены на рис. 6.18:

- с образованием структуры, называемой аллофанатной;
- с образованием биуретановых структур.

Отверждение однокомпонентных составов происходит за счет взаимодействия с влагой воздуха (рис. 6.5).

Клеящие материалы на базе изоцианата (по привычке их называют «полиуретановыми клеями») являются очень эластичными, в том числе и при отрицательных температурах, вплоть до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Примером такого клея является материал, используемый для крепления неподвижных стекол в автомобиле. Этот клей не только обеспечивает длительное и надежное крепление стекла к металлу, но и одновременно выполняет роль амортизатора (так же, как и ранее используемый для крепления резиновый профиль) при длительном воздействии вибрационных нагрузок.

С созданием изоцианатных олигомеров исчезла проблема токсичности и неприятного запаха. Недостатками таких материалов являются:

- ограниченная термостойкость, для термопластов это риск расплавиться при $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$, так, для реактопластов — возможная разблокировка соединений уретана или мочевины;
- высокая химическая активность изоцианатовой группы с водой, которая разрушает функциональные группы, в том числе и с выделением углекислого газа, что ухудшает качество клеевых соединений.

Олигомеры с гидро-
кисльными или
аминными группами $\left\{ \begin{array}{l} \text{HO} \sim \text{OH} \\ \text{H}_2\text{N} \sim \text{NH}_2 \end{array} \right. \sim \sim \sim \left\{ \begin{array}{l} \text{сложные полиэфиры,} \\ \text{простые полиэфиры} \end{array} \right.$

Олигомеры с концевыми
изоцианатными группами $\text{OCN} \sim \sim \sim \text{NCO}$

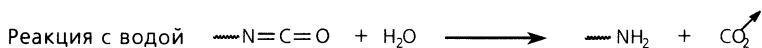
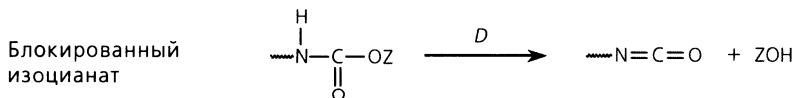
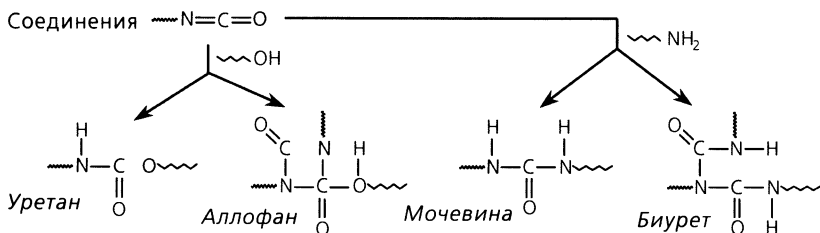


Рис. 6.18. Различные типы изоцианатных мостиков

Роль воды в процессе отверждения полиуретанов

Создание полиуретановой пены происходит путем добавления нужного количества воды (один грамм воды приводит к образованию одного литра углекислого газа) при атмосферном давлении. При добавлении 1% воды выделяется от 10 до 12 мл CO_2 . Это отрицательно влияет на качество клеевых соединений, поскольку, мы уже говорили об этом ранее, положительное влияние на прочность оказывает только очень незначительное количество воздушных пор. В малых объемах такие воздушные включения приводят к уменьшению скорости прорастания трещины, и соответственно увеличивается долговечность. По этой причине при изготовлении клеев требуется предварительное просушивание его компонентов. Не следует для ускорения процесса отверждения увлажнять поверхность подложек (именно такая технология рекомендуется при использовании силиконовых клеев).

Клеящие материалы горячего отверждения

«Сшитые» полимеры обеспечивают длительную работоспособность клеевых соединений при температурах на 30–40 °С выше, чем их температура стеклования. Это обозначает, что фенолоформальдегидные и некоторые эпоксидные клеи могут выдерживать температуру порядка 200 °С. Этого достаточно для очень большого количества конструкций, однако в авиационной и ракетно-космической технике рабочие температуры могут достигать 500 °С и даже больше.

Техническое задание

Сама по себе температура не является единственным критерием, поскольку важным является не сама величина температуры, а продолжительность эксплуатации клеевого соединения под воздействием такой температуры. В зависимости от назначения изделия могут быть самые различные варианты:

- несколько тысяч часов при температуре свыше 260 °С;
- несколько сот часов при температуре 260 – 320 °С;
- несколько десятков часов при 320 – 350 °С;
- от нескольких часов (100 – 500 °С) до нескольких минут при 500 – 800 °С.

Кроме продолжительности воздействия высоких температур, также следует учитывать скорость ее перепадов.

Полимеры для клеев горячего отверждения

Для обеспечения термостойкости необходимо, чтобы в макромолекулах было минимальное количество атомов (С, N, O), связанных с одним (или несколькими) атомами водорода. Если макромолекулярная цепь состоит только из атомов кремния и кислорода, то такие полимеры называются элементоорганическими. Такая связь является жесткой, и для ее разрыва требуется энергия двух ковалентных связей. Если в таких макромолекулах также имеются ароматические циклы, то все это является гарантией получения теплостойкого клея. К полимерам, которые используются в качестве основы клеев горячего отверждения, также дополнительно требуются и другие свойства:

- на их основе необходимо получать различные сополимеры;
- они должны образовывать поперечные связи самым простым и эффективным способом;

- иметь небольшую разницу (в пределах 30°) в интервале температур между температурой отверждения и температурой перехода в высокоэластическое состояние, для сополимера, например, 190 и 220 °С.

Для этих целей используются: *полибензимидазолы, полифенилбензипиразины, полиимиды и бисмалеимиды* (рис. 6.19).

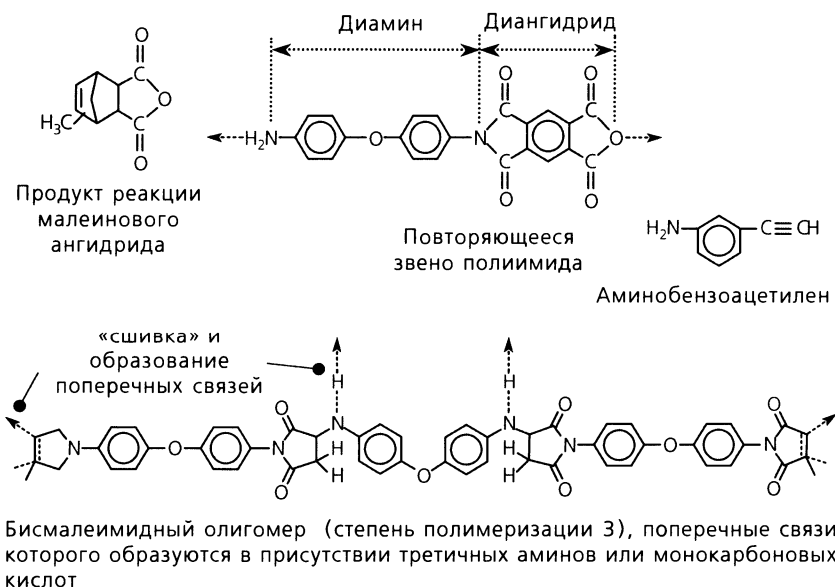


Рис. 6.19. Примеры полиимидов и бисмалеимидов

Полиимиды получают путем конденсации (при температуре 220 – 240 °С) ароматических диаминов с различными диангидами, так как процесс происходит по реакции равновесной поликонденсации (выделяется вода) и необходимо давление. Полученные полимеры являются термопластичными и термостойкими, они растекаются при высокой температуре или при постоянной нагрузке. Чтобы использовать их в качестве основы клеев горячего отверждения, требуется их дополнительная «сшивка» с помощью ангидридов или модифицированных аминов. Отверждение таких клеев происходит при температуре 240 – 250 °С и контактном давлении.

Бисмалеимиды являются олигомерами, полученными путем конденсации производных малеинового ангидрида с ароматическими диаминами. Поперечные связи образуются при температуре свыше 200°C по реакции неравновесной поликонденсации. Однако использовать высокое давление при склеивании также не требуется, поскольку для блокировки выделяющихся летучих используют специальные модифицирующие добавки по замкнутой системе, пресс опять не нужен за счет добавок Michael или с помощью реакций Diels-Alder с ненасыщенными производными.

Какими бы ни были материалы, потребители всегда будут ограничены ценой, сложностью нанесения, жесткостью термоструктурного шва, которому можно придать гибкость или усилить с помощью эластомеров.

6.2.2. Клеи на основе сополимеров, отверждение которых происходит путем полимеризации

Традиционно считают, что если поперечные связи (т.е. «сшивка») происходят в результате поликонденсации, то такие клеящие соединения не могут быть использованы непосредственно сразу же после отверждения (есть даже такой термин «клеящими материалами замедленного действия»). Это действительно так, поскольку требуется определенное время, чтобы после процесса отверждения при повышенной температуре произошло охлаждение склеенных конструкций непосредственно в печи. Это несколько ограничивает области применения клеев, поскольку иногда требуется, чтобы время склеивания было минимальным. Этим условиям удовлетворяют клеи на основе цианакрилатов. Их отверждение происходит в процессе анионной полимеризации.

Акриловые клеи

По механизму радикальной полимеризации происходит процесс отверждения акриловых клеев, основой которых являются (рис. 6.20) алкильные моноэфиры и гликолевые диэфиры.

Производными кислот акрилового ряда являются:

- метакрилат (*ММА*), а чаще всего различные *метакрилаты*, среди которых *циклогексил*, *дициклопентил*, *тетрагидрофурил*, *норборнил* и др. или производные мономеры *оксиэтилметакрилата* (реакция

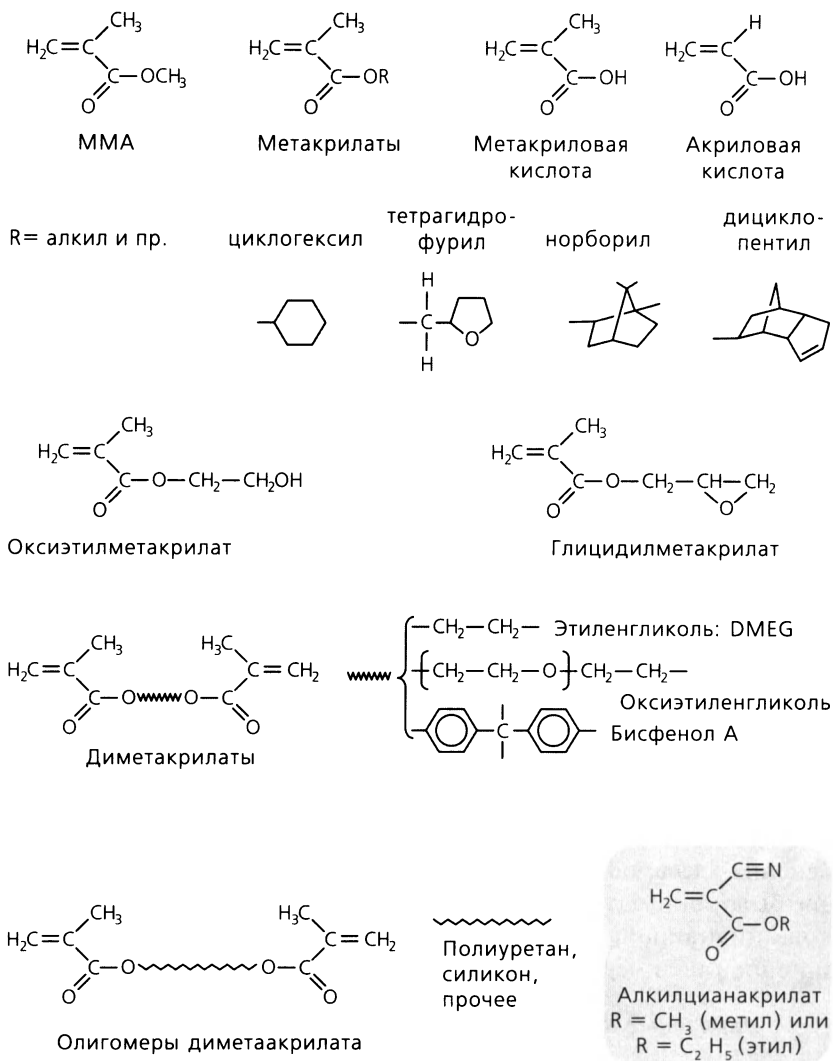


Рис. 6.20. Производные кислот акрилового ряда

с ангидридами различных кислот) или *глицидилметакрилата* (модифицированного благодаря реактивности эпоксидной группы): их преимущество — отсутствие запаха, который вызывает аллергию.



- метакриловая кислота, предназначенная для получения химического прилипания;
- диметакрилаты, этиленгликоль, оксиэтиленгликоль, бисфенол А и другие в качестве агентов поперечных связей;
- олигомеры (особенно полиуретанового и силиконового типа), имеющие на концах метакрилатные группы.

Акриловые клеящие материалы АМОС

Инициирование радикальной полимеризации может происходить по различному механизму: окислительно-восстановительному, анаэробному или же под воздействием ультрафиолета.

Двухкомпонентные акриловые клеи: «структурные акриловые клеи»

Среди многочисленных способов инициирования радикальной полимеризации (п.3.3.3) окислительно-восстановительная система инициирования является одной из наиболее широко используемых. Среди пероксидов используются ацил-, алкил-, гидропероксиды и перэфирь. Круг азосоединений более органичен, и наиболее используемым является 2.2-азобис (изобутиронитрил).

Окислительно-восстановительные системы подразделяют на две группы: органо- и водорастворимые. К первой относятся комбинации пероксидов с аминами, из которых наиболее широко используется пероксид бензоила—диметилаин. Водорастворимые окислительно-восстановительные системы берут начало от простой реакции взаимодействия пероксидов с ионами металлов, которую называют реактивом Фентона. Наиболее широко используют в качестве окислителя персульфаты, а в качестве восстановителя — ионы металла переменной валентности или тиосульфаты. Таким способом получают:

- двухкомпонентные клеи;
- псевдо-однокомпонентные материалы, восстановитель (в форме раствора или эмульсии) наносят непосредственно на обе поверхности подложки перед склеиванием.

Клеевые материалы на основе производных акрилового ряда отличаются очень высокой скоростью отверждения, что позволяет существенно сократить время на проведение технологического процесса склеивания, и имеют относительно высокую теплостойкость.

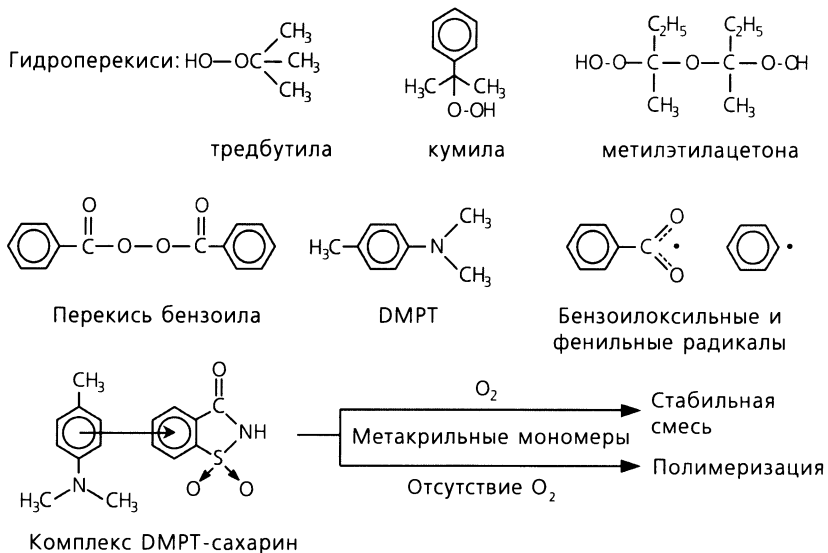


Рис. 6.21. Механизм инициирования радикальной полимеризации

Акриловые клеящие материалы в костной хирургии

Некоторые типы протезов, например бедренные, крепятся чаще всего прямо на кость с помощью двухкомпонентных акриловых клеев. Хирургу необходимо дать достаточно открытого времени, не удлинняя время схватывания и избегая, чтобы в процессе образования поперечных связей температура смеси не поднималась выше 30–35 °С, чтобы не было воспаления.

Для этого в состав клеев вводится в достаточно большом количестве диоксидкремний (свыше 50%). Полимер, растворимый в своем мономере, придает «удобную» вязкость. Механические свойства также улучшаются; пока такой способ остается единственным, позволяющим стабилизировать температуру.

Однокомпонентные акриловые клеящие материалы: «анаэробные клеи»

Основной компонент анаэробных клеев представляет собой бифункциональный мономер — чаще всего диакриловый эфир. В отсутствие кислорода и в результате инициирования (за счет ионов металла), минуя стадию образования линейного полимера, сразу же образуются трехмерные структуры с поперечными X-эфирными «мостиками». Фирма LOCTITE на основе этих мономеров разработала широкую

гамму клеев, которые используются для стопорения и фиксации резбовых соединений. Анаэробные клеящие материалы известны хорошей устойчивостью при хранении. Единственная мера предосторожности — это хранить их в небольших емкостях (особенно по толщине) из полиэтилена, пропускающего воздух.

«Реальное» начало образования анаэробных поперечных связей

Хорошо известно, что анаэробные составы хорошо «подходят» для склеивания железистых металлов и латуни и не рекомендуются для кадмиевых и цинковых сплавов. Объясняется это наличием в их составе гидроперекисей. При нанесении клея действие DMPT активирует металл, который, если он является инициатором радикальной полимеризации, служит генератором быстрого образования поперечных связей (естественно, в такой системе должен полностью отсутствовать кислород). Если поверхность металла является неактивной и не позволяет инициировать радикальную полимеризацию, то требуется применение специальных активаторов, которые наносят на соединяемые подложки.

Акриловые клеящие материалы ультрафиолетового отверждения (UV)

В состав таких клеев входят фотоинициаторы типа алкильных эфиров бензоила, чувствительные к длине волн 365 и 250 нм, исходящих из ультрафиолетовой лампы. Принцип начала реакции аналогичен тому, что было описано в рамках фотоокисления (п. 4.2.2) или фотодеструкции (п. 4.3.3) полимеров. Области использования акриловых клеев с ультрафиолетовым облучением: сборка прозрачных слоев в производстве хрусталя и стоматологии.

Акриловые и катионные клеящие материалы с ультрафиолетовым облучением

Их не нужно путать. Первые относятся к акрилатам, образующим поперечные связи по радикальному механизму под действием ультрафиолетового излучения. Вторые — к эпоксидным олигомерам; процесс образования поперечных связей происходит в этом случае очень медленно.

Эталонные составы

Первоначально акриловые клеи состояли, в основном, из диметакрилатов (этилен- и окисиэтиленгликоля), позволяющих обеспечить

высокую плотность «сшивки». Если в систему добавить диметакрилатов (в частности, полиуретанов), то получают клеи с более высокими деформационными характеристиками. В результате были получены составы с хорошими прочностными и деформационными характеристиками.

Эффективность структурирования анаэробных составов увеличивается, если используются соединения с активными галогенсодержащими группами. В качестве таких материалов используют радикалы алифатического ряда с, где атомы чередуются через каждые 8–10 звеньев, а сульфоновые группы SO_2 через каждые 50–80 звеньев.

В настоящее время составы клея с самыми различными структурами, от очень низкой плотности «сшивки» до очень высокой. В качестве мономерной основы таких клеев используются различные сополимеры метакрилата. Они позволяют получить клеевые материалы с достаточно высокой термостойкостью (свыше 100°C).

Плотность «сшивки» и деформационно-прочностные свойства акриловых клеев

Плотность «сшивки» акрилатных клеев составляет 2 на 6 ковалентных связей (по сравнению с 20 на 20 для эпоксидных решеток), что объясняет их большую твердость и хрупкость. Если увеличить размеры сетки (т.е. уменьшить плотность «сшивки») за счет использования эластичных диметилметакрилатов, то можно существенно снизить хрупкость, но при этом снизится и прочность. Если решетки будут состоять из длинных звеньев полиметакрилата, то высокие прочностные свойства сохранятся, но решетка будет иметь возможность деформироваться (без разрушения), т.е. она будет иметь свойства *высокоэластичного* материала, способного рассеивать энергию. Если в узлы таких решеток помещать эластомер, то получают очень большие возможности по увеличению деформационных свойств без потери механической прочности. Именно по такому принципу создают современные акрилатные клеи.

Акриловые клеи «второго поколения» являются более термостойкими и обеспечивают клеевым соединениям одновременно хорошие деформационные и прочностные свойства. Они содержат (свыше 30%) эластомеров в смеси мономеров:

- монометакрилат, ММА или его аналоги с меньшим «запахом», температура стеклования T_g остается в пределах 100°C при содержании ММА 80–90%;

- метаакриловая кислота: 5–15% смеси;
- диметаакрилат (тип DMEG): менее 5%.

Для повышения жизнеспособности акриловых клеев их выпускают в виде двух компонентов. В один из компонентов вводят стабилизатор, например, трет-бутил-метилфенол, а в структурирующий компонент – ускоритель процесса, которым являются эфиры переходных металлов. Для регулирования вязкости в такие составы также вводят поли(ММА) или кремнезем (аэросил). Первый позволяет регулировать вязкость, а второй – тиксотропность.

Области применения акриловых клеящих материалов

Двухкомпонентные акрилатные клеи существенно расширяют области применения клеев на основе кислот акрилового ряда. Благодаря своей способности «поглощать жиры» они используются при склеивании замасленных металлических подложек. Акриловые клеи не обладают термической стабильностью, но их клеевые швы сохраняют нужную гибкость при низкой температуре, что позволяет их использовать в строительстве, в том числе и при реставрации памятников. Некоторые пытаются сопоставить свойства акриловых и эпоксидных клеев. Делать этого не следует, поскольку у каждого материала имеются свои области применения.

Можно назвать некоторые «недостатки» акриловых клеев, которые в некоторых случаях не позволяют потребителям сделать выбор в их пользу:

- характерный запах, однако он не является токсичным, и в настоящее время разработаны клеи, не имеющие запаха;
- некоторые технологические неудобства, которые, например, по сравнению с анаэробными клеями, не позволяют оставлять надолго открытыми флаконы с клеем;
- достаточно большая цена, однако это не такой уж большой недостаток, если учитывать очень небольшой расход акрилатов.

Цианоакрилаты

Анализ характеристик этого класса клеящих материалов позволяет сделать вывод об очень высоком качестве клеев:

- с коммерческой точки зрения, поскольку появились специальные продавцы, торгующие только «суперклеями»;

- с научной точки зрения, поскольку созданы клеи на основе мономеров, которые полимеризуются непосредственно в клеевом шве под влиянием влажности на поверхности подложек;
- с технической точки зрения, поскольку произошла эволюция от очень жестких цианоакрилатов до современных, с определенным комплексом деформационных характеристик.

Мономеры и их полимеризация

Основой цианакрилатных клеев являются эфиры цианакриловой кислоты, полимеризация которых протекает под действием воды. Реакция может протекать по радикальному и по ионному механизму, причем второй более предпочтительный. Его общая схема заключается в генерировании карбаниона и роста его цепи. Преимущество данной схемы полимеризации заключается в ориентирующем влиянии противоиона, что приводит к ее регулярности, что в свою очередь обеспечивает высокие адгезионные и когезионные свойства.

Процесс полимеризации кажется очень простым. Однако он более чувствителен к рабочим условиям, чем полимеризация по радикальному механизму:

- **Следов влаги на поверхности подложек** достаточно для начала полимеризации. Однако если их нет, что, например, происходит в результате плазменной обработки или обработки в коронном разряде (при этих процессах имеет место высушивание поверхности), склеивание не произойдет.
- **Избыток влаги на поверхности подложки вызывает замедление скорости полимеризации** и, кроме этого, вода действует как агент окончания процесса полимеризации.

Наличие избытка влаги, например на руках, может привести к склеиванию пальцев, если при работе с цианакрилатными клеями на руки попадает даже очень незначительное количество клея. Поэтому следует помнить, что быстрое погружение рук в воду останавливает полимеризацию, и клей не пристает к коже (поскольку адгезионная прочность такого соединения будет невысока).

- **Повышенная кислотность поверхности подложки** также отрицательно влияет на качество склеивания. Кислотность также не нужна. Она присуща многим поверхностям (например, дереву) и препятствует анионной полимеризации. Для устранения отрицательного действия повышенной кислотности требуется ее нейтрализация.

- **Толщина шва также является определяющим параметром.** В отличие от радикальной полимеризации, анионная полимеризация не создает явление передачи радикала, что способствует дальнейшему росту цепи. Поэтому при анионной полимеризации, в процессе склеивания, полимеризация происходит только на краях, в толщинах в пределах 1 мкм. С увеличением толщины будет уменьшаться величина когезионной прочности. Именно поэтому при использовании цианакрилатов чем тоньше клеевой шов, тем выше его прочность.

Состав цианакрилатов

Мономеры имеют очень низкую вязкость, и для ее увеличения в состав клеев в качестве наполнителя вводят небольшое количество аэросила. Это позволяет использовать цианакрилаты для склеивания пористых поверхностей. Высокая химическая активность мономеров предполагает тщательное высушивание всех компонентов клея и хранение готовых составов подальше от влаги. В их состав также вводят стабилизаторы в очень небольших количествах (0,01%), в качестве которых используют кислоты, обладающие дегидратирующим действием. Путем сополимеризации цианакрилатов можно регулировать свойства клеев. Для повышения адгезии используют диметилвинилэтилкарбинол. Для повышения теплостойкости используют фторсодержащие продукты. Для повышения эластичности применяют АБС пластики или сополимеры этилена с метилметакрилатами.

Области применения цианакрилатов

Полагали, что высокая стоимость и сложность хранения (необходимо следить, чтобы емкость с клеем всегда была закрыта) будут существенно препятствовать широкому использованию этих материалов. Однако это не так. Они повсеместно используются в микроэлектронике, при изготовлении прецизионной оптики. У цианакрилатов нет конкурентов, если речь идет о высокой производительности склеивания небольших предметов. Процесс нанесения клеев давно автоматизирован, и созданы различные типы микродозаторов, которые могут работать длительное время без перерыва. В то же время существуют еще области, где возможно более широкое использование цианакрилатов, например, в хирургии, в том числе в микрохирургии глаза. Недостаток цианакрилатных швов — их длительное время раз-

ложения. Использование клеев для внутренней хирургии ограничено отсутствием реального биологического разложения.

6.3. Сравнительный технико-экономический анализ

Описание двух классов клеев на основе полимеров АМОР и на основе олигомеров и мономеров АМОС необходимо дополнить экономическими и техническими характеристиками, что позволяет потребителю выбрать нужный ему материал.

6.3.1. Экономический анализ

Мировой объем производства клеев составляет около 9 млн. т в год (из них 400 000 т во Франции), товарооборот 22 млрд евро. Средняя цена (около 2,5 евро/кг) показывает серьезную диспропорцию между дешевыми клеями (фенолоформальдегидными, на основе крахмала), которые производятся сотнями тысяч тонн, и специальными клеями (к примеру, используемыми в микроэлектронике), которые являются очень дорогими, и их мировое производство не превышает 1 т в год. Главных фирм-производителей относительно немного (около 30), и именно на их долю приходится свыше 80% всего мирового рынка. Французские производители клеев объединены с национальными предприятиями во «Французский синдикат клеев и клеящих материалов» (SFCFA), который является членом «Федерации промышленных производителей красок, чернил, оттенков, клеев и клеящих материалов» (FIPEC): <http://www.fipec.org>. Перечень производителей дается также в ежегоднике по склеиванию, который издает ассоциация CREACOL, <http://www.creacol.fr>, и в отчете об исследованиях в области клеев «Склеивание во Франции», с которым можно ознакомиться на сайте министерства экономики, финансов и промышленности: <http://www.gouv.fr/pdf/collage.pdf> (общий отчет, декабрь 2002 г.) и <http://www.industrie.gouv.fr/pdf/synthcoll.pdf> (обзорный отчет, 2003 год).

Основными потребителями клеев являются строительство и упаковка, а также медицина и транспорт. Приведу только два примера. Около 10% товарооборота, 50 000 т/год в Европе занимают акрилатные клеи, не учитывая инвестиции в научно-исследовательскую работу. Постоянно увеличивается потребление термопластичных клеев (15%). Ежегодно происходит прирост клеев, используемых для упаковки. В некоторых областях имеется временный спад, например, при

производстве сигарет, тогда как в других, наоборот, происходит подъем, например в строительстве и деревообработке. Увеличение объема продаж клеящих материалов связано с появлением новых областей применения, среди которых можно назвать склеивание витражей, для систем безопасности автомобилей. Изготовление протезов, костей и сосудов и других биоматериалов. Этот список можно продолжать до бесконечности, так как нет предела творческим и созидательным возможностям потребителей (настоящих и будущих), о чем свидетельствует *склеивание земли в корнях молодых деревьев*, что способствует ускорению процессов их акклиматизации после пересадки.

6.3.2. Технический анализ

Все выпускаемые клеевые материалы классифицируются на группы и подгруппы (рис.6.22) в зависимости от химической природы и особенностей строения основного олигомера.

Классификация термопластичных клеевых материалов

Из таблицы рисунка 6.22 видно разнообразие полимеров, используемых в качестве основы клеящих материалов. По своему физическому состоянию клеи могут выпускаться как в твердом виде – порошкообразном, гранулированном и пленочном, так и в жидком и пастообразном.

При получении клеев-расплавов и липких лент используются совершенно различные технологии, однако в обоих случаях имеется возможность получить полимер в процессе синтеза.

С точки зрения использования АМОП считаются удобными, но дорогостоящими материалами. Это связано с рядом технологических особенностей. Растворные или эмульсионные клеи требуют предварительного приготовления, что связано с необходимостью утилизации большого количества растворителей. С термопластичными клеями таких проблем нет, но зато возникают проблемы, связанные с их разогревом. Наиболее удобными являются липкие клеи, особенно двухсторонние липкие ленты. При их использовании нет экологических проблем, нет энергозатрат, нет отходов и очень большие удобства в работе – чистота, отсутствие запаха и др. С помощью различных основ можно в очень широких пределах варьировать свойства двухсторонних липких лент, в том числе и получать с их помощью достаточно прочные и долговечные клеевые соединения.

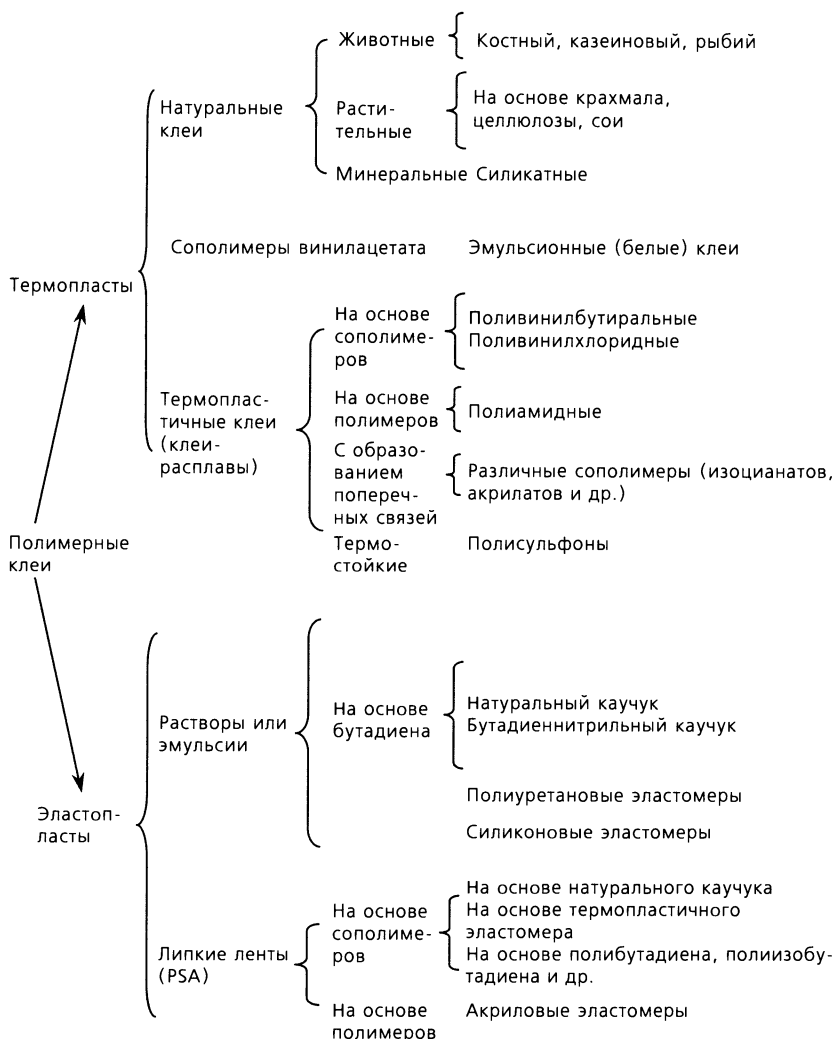


Рис. 6.22. Клеевые материалы на основе полимеров (АМОР)

Традиционный способ увеличения когезионной прочности – вулканизация, т.е. образование поперечных связей между молекулами эластомеров. Это позволяет, сохраняя высокие деформационные характеристики эластомеров, обеспечить клеевым соединениям определенную прочность.

Наиболее эффективным способом регулирования свойств является создание гибридных материалов, которые содержат микрозоны внутри определенной структуры. Меняя химический состав, возможно регулировать свойства и микрозон, и основной полимерной матрицы.

Классы клеящих материалов

На схеме рис. 6.23 показана классификация клеевых материалов на основе олигомеров и мономеров, в результате отверждения которых происходит образование «сшитых» структур. Получить «правильную сшивку» в действительности достаточно сложно, что связано с особенностями технологии приготовления многокомпонентных составов. Большая вязкость, отсутствие возможности подогрева олигомеров, что позволило бы несколько снизить вязкость – это только одна из причин, по которой могут образовываться «плохие сшивки». Кроме этого, уже непосредственно в процессе отверждения, когда в реакцию вступают поверхностные слои подложек, это также приводит к искажению сетчатых структур. Еще одним фактором, приводящим к возможным дефектам «сшивки», является постепенное нарастание вязкости в процессе отверждения. Это приводит к термодинамическому неравновесному состоянию, что также отрицательно может сказываться на сетчатых структурах. Именно поэтому необходимо соблюдать «правила игры», т.е. процесс сшивки должен быть регулируемым в зависимости от огромного числа факторов. С учетом этого были созданы:

- двухкомпонентные составы, которые удобнее всего наносить с помощью сдвоенного шприца;
- однокомпонентные составы, наносимые с помощью термопистолетов или отверждаемые в результате взаимодействия с влагой воздуха;
- пленочные клеи.

Потребитель при работе с клеями АМОС сталкивается со своими проблемами. Они связаны с тем, что двухкомпонентные клеи, отверждаемые при комнатной температуре, обладают повышенной хрупкостью и не могут быть использованы при склеивании конструкций, подверженных воздействию вибрационных нагрузок. Оптимальным представляется решение в использовании гибридных систем, т.е. сме-

сей олигомеров и эластомеров, что позволяет существенно увеличивать деформационные свойства, при этом механическая прочность таких клеевых соединений снижается очень значительно.

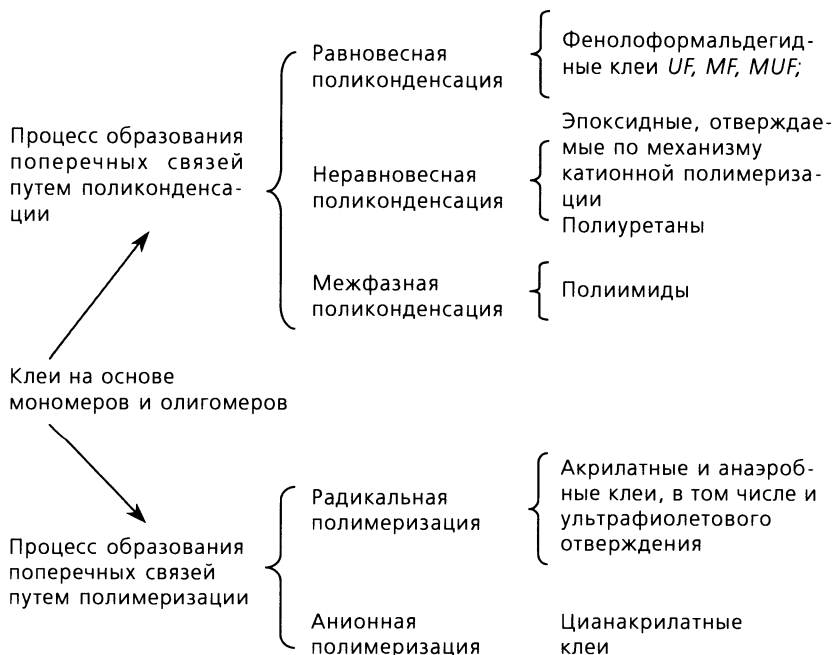


Рис. 6.23. Клеевые материалы на основе мономера или олигомера (АМОС)

Состояние и перспективы развития

Разработчики клеевых материалов создают новые составы клеев АМОР и АМОС, используя все новые возможности модификации свойств, в соответствии с требованиями заказчика. Эти требования бывают зачастую очень противоречивы и невыполнимы. Общими для всех клеев остаются требования:

- хорошего качества склеивания, которое включает высокую прочность, надежность и долговечность;

- безопасности для пользователя;
- экологической безопасности, начиная с момента создания клеев вплоть до процессов утилизации.

6.4. Библиография

- Adhesif, *Syndicat Français des Colles et des Adhésifs*, SFCA, membre de la *Fédération Européenne des Industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs*, FIPEC, <http://www.fipec.org>.
- Adhésifs, *Annuaire du collage*, CREACOL ed., <http://www.creacol.fr>, dernière ed. (последнее издание) 2003.
- Adhésifs, *Le Collage en France*, DIGITIP, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, <http://www.industrie.gouv.fr/pdf/collage.pdf>, 2003 et <http://www.industrie.gouv.fr/pdf/synthcoll.pdf>, 2004.
- Hartshorn S.R. ed., *Structural Adhésives – Chemistry and Technology*, Plenum Press, New York, 1986.
- Satas D.Ed., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives*, Van Nostrand Reinhold Co, New York, 2^e ed. (второе издание), 1989.
- Skeist I.Ed., *Handbook of Adhesives*, Van Nostrand Reinhold Co, New York, 3^e ed. (третье издание), 1990.
- Pizzi A., Mittal K.L. eds., *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- Petrie E.M., *Handbook of Adhesives and Sealants*, Mac Graw Hill Professional, New York, 1999.
- Villenave J-J., Papon E., *Chimie macromoléculaire et adhésifs* in *Chimie de l'élaboration des matériaux polymères*, Collection GFP, Vol. 12, GFP, Strasbourg, 2001.
- Pocius AV., *Adhésion and Adhesive Technology*, Hansen Gardner Publications, New York, 2^e ed., 2002 (1^{re} ed. 1997).
- Chaudhury M., Pocius A.V. eds., *Adhésion Science and Engineering – Vol. 2: Surfaces, Chemistry and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2002.

ГЛАВА 7

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В 3 главе мы рассматривали проблемы прочности клеевого соединения с теоретической точки зрения. Для описания механизма разрушения использовались основные положения механики деформируемых сред, которая позволяет описать механизм зарождения и распространения трещин. При таком подходе клеевой материал рассматривался как упругое тело. Для теоретических расчетов прочности необходимо знать упругие свойства клеевого материала, модули упругости (E' или G'), модули потерь ($E''G''$) и значения тангенсов угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$), которые позволяют определить температуру стеклования. Для определения механизма разрушения также необходимо построить термомеханические кривые, которые позволяют определить области перехода клеевого материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое и в вязкотекучее.

Однако потребителей клеевых материалов интересуют не столько возможные теоретические значения прочности, сколько реальная прочность клеевых соединений в конкретных условиях нагружения. Для этих целей разработаны стандартные методы испытаний, которые позволяют определить нагрузку, при которой происходит разрушение клеевого соединения. Для более точного определения прочности клеев, кроме испытаний на лабораторных образцах, проводят стендовые испытания, которые приближены к реальным условиям эксплуатации клеесборной конструкции. При проведении стендовых испытаний исследователи сталкиваются со следующими проблемами:

- Склеивание не всегда является завершающим этапом в технологии сборки изделия;
- Склеивание используется не только при производстве авиационной техники и автомобилей (где такие испытания проводят), но и для изготовления бижутерии, в строительстве, например, для креп-



ления обоев, при изготовлении обуви, для разнообразных ремонтных целей.

При проведении стендовых испытаний, для обеспечения точности полученных результатов требуется испытывать большие партии образцов, что является не только трудоемким, но и дорогим. Например, трудно предположить, что руководитель предприятия согласится, чтобы партия обуви после изготовления была разорвана только для того, чтобы убедиться в требуемой прочности используемого клея. Именно поэтому при испытаниях клеевого соединения используют стандартные лабораторные образцы. Целью таких испытаний является не только определение прочности клеевого соединения, но и оценка характера его разрушения, который может быть:

- адгезионным, при котором разрушение происходит по границе раздела клей – склеиваемая поверхность;
- когезионным, т.е. непосредственно по клеевому шву;
- смешанным;
- может иметь место разрушение склеиваемых деталей.

При лабораторных испытаниях партии образцов всегда имеет место разброс данных. Величины разброса зависят от погрешностей измерений, которые подразделяются на систематические (ошибок данного типа при грамотном проведении эксперимента можно избежать) и случайные (существуют всегда и относятся к погрешностям измерения). Для увеличения достоверности результатов экспериментальных исследований требуются проведение большого числа опытов и грамотная обработка полученных результатов.

Испытания на лабораторных образцах и прочность реальных изделий

Результаты экспериментальных исследований на стандартных образцах не всегда позволяют прогнозировать прочность клеевых соединений в реальных конструкциях. Это связано с большим влиянием технологии склеивания. В производственных цехах, где проводятся операции склеивания, например в авиационной промышленности, существует строгая методика контроля не только за температурой воздуха в помещении, но и регулируется чистота рабочих помещений (рабочие работают в белых халатах, а не в замасленных спецовках), влажность и другие параметры. При склеивании в таких условиях разброс данных будет небольшим.

Важнейшими характеристиками свойств клеевых соединений являются также показатели надежности и долговечности. Для их определения проводят специальные длительные испытания, моделируют эксплуатационные условия в камерах искусственного старения, проводят длительные испытания на ползучесть и усталость. Все это позволяет прогнозировать длительную прочность клеевых соединений. Методы неразрушающего контроля для прогнозирования показателей надежности и долговечности в настоящее время применяются очень ограниченно.

7.1. Механическая прочность клеевых соединений

Существуют стандартные методики испытаний, при проведении которых используются специальные образцы и регламентированы все условия нагружения.

7.1.1. Оборудование

Приборы

Для проведения испытаний используются разрывные машины, которые состоят из следующих основных деталей: неподвижной станины, на которую крепятся с помощью специальных приспособлений образцы. Подвижная траверса располагается таким образом, что может вертикально перемещаться вдоль станины. Скорость ее перемещения можно регулировать в широком диапазоне, что позволяет на одной разрывной машине проводить большой комплекс самых различных испытаний. На траверсе устанавливают датчики, которые в режиме реального времени позволяют определять возникающие усилия (или деформации). Точность показателей датчиков зависит от их класса точности. Чем точнее требуется определить уровни напряжений и деформаций, тем более чувствительные датчики следует использовать.

Диапазон нагрузок разрывных машин может изменяться в очень широких пределах, от 5 кг (50 Н) до 10 т (100 кН).

Калибровки измерительных устройств

Надежность измерений во многом зависит от точности показаний измерительных устройств, в том числе и от датчиков. Для обеспече-

ния надежности результатов измерений необходимо проводить соответствующее обслуживание и периодическую аттестацию (по крайней мере, один раз в год) всего используемого оборудования.

Оснастка

В комплект испытательных машин, кроме датчиков и зажимов, также входят:

- **экстензометр**, прибор (в качестве оптического элемента используется лазерный луч), позволяющий с очень высокой степенью точности определять деформацию образцов в процессе их испытаний;
- **компьютер, оснащенный специальным программным обеспечением**, позволяющим в автоматической режиме производить обработку полученных результатов;
- **термошкафы**, позволяющие в процессе испытаний задавать температуру в диапазоне от $-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более.

Требования к помещениям, в которых проводятся механические испытания

В помещениях, где установлены разрывные машины, поддерживается постоянная температура ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) и влажность (относительная влажность 50%). Склеенные образцы перед всеми видами испытаний выдерживают в помещении в течение нескольких часов.

- При проведении испытаний может потребоваться применение специального инструмента или оснастки, например для создания заданных условий нагружения. На многих предприятиях созданы специальные устройства, позволяющие проводить испытания по собственным методикам.

7.1.2. Стандартные механические испытания

Образцы для испытаний, в большинстве случаев, имеют простую геометрическую форму (рис. 7.1.) и позволяют проводить достаточно большой комплекс экспериментальных исследований механической прочности клеевого соединения. Все методики испытаний можно условно подразделить на две группы:

- стандартные механические испытания, позволяющие определить разрушающие нагрузки. Данные испытания могут проводить как при растяжении (сдвиг, отрыв, скручивание), так и при сжатии (изгиб);

- испытания на предварительно поврежденных образцах. В этом случае перед исследователями стоят задачи определить прочность при расслаивающих или отслаивающих нагрузках.

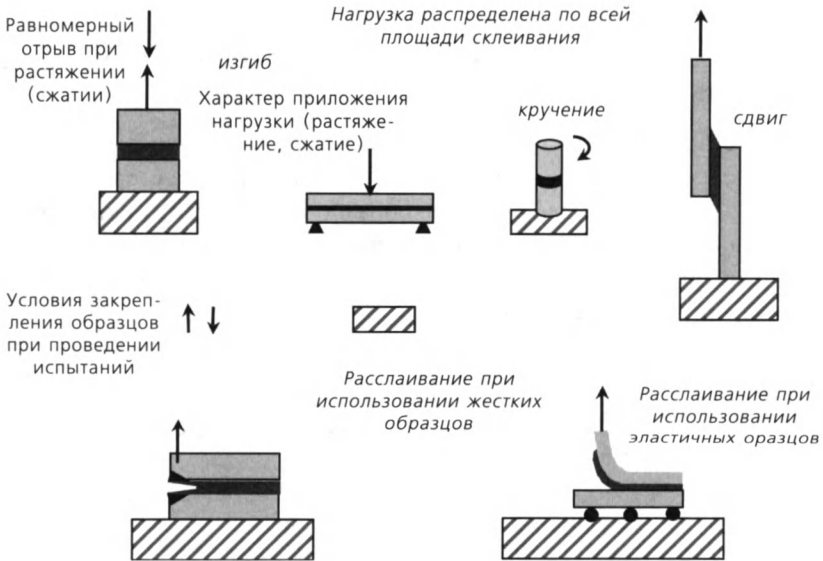


Рис. 7.1. Стандартные образцы и типовые условия нагружения

Результаты экспериментальных исследований позволяют определить реальную прочность клеевого соединения, однако они не отвечают на вопрос, почему произошло разрушение и почему реальная прочность оказалась меньше, чем это теоретически возможно. Причины такого расхождения значений теоретической и реальной прочности адгезивов несколько. Первая связана с тем, что прочность снижается из-за неравномерности нагрузки. Второй причиной является тот факт, что реальный материал всегда имеет микро- (а чаще, макро-) неоднородность, что также приводит к уменьшению прочности. Существуют и иные точки зрения. Для нас важным является тот факт, что теория не позволяет реально оценить прочность клеевого соединения, а получаемые из опытов результаты также не позволяют уточнить теоретические положения и сделать результаты расчетов более правдоподобными. Из этого совершенно не следует, что экспериментаторы и теоретики находятся в постоянном конфликте. Наоборот,

они совместно ищут пути выхода из создавшегося положения. Один из ведущих специалистов Р.Д. Адамс считает, что:

- экспериментальные исследования расширяют возможности для теоретического анализа;
- экспериментальные исследования помогают решить многие практические вопросы, связанные с совершенствованием технологического процесса склеивания;
- на основании результатов экспериментальных исследований возможно проводить сравнительный анализ свойств самых различных клеевых материалов;
- на основании результатов экспериментальных исследований возможно более точное прогнозирование длительной прочности клеевых соединений при воздействии реальных эксплуатационных нагрузок и определение показателей их долговечности и надежности.

Испытания терморезистивных клеев при воздействии расслаивающих нагрузок

При проведении испытаний под действием расслаивающих нагрузок в клеевом материале предварительно делают разрез. При таком испытании исследуется скорость распространения трещины.

Испытания на расслаивание

На рис. 7.2 показаны три типа образцов, используемых при испытании под воздействием расслаивающихся напряжений и приведена схема приложения нагрузок.

Методика проведения испытаний при использовании предварительного надреза клеевого материала

В качестве образцов при проведении испытаний используют две пластины длиной $L = 15\text{--}30$ см, шириной $b = 2\text{--}2,5$ см и толщиной $t = 1\text{--}1,5$ см, которые соединены между собой с помощью прочного (жесткого) клея с модулем упругости E , толщина клеевого шва составляет $50\text{--}150$ мкм. Трещину в клеевом материале делают с помощью ножа или специального инструмента. В результате перемещения склеиваемых деталей при действии нагрузки F , как это схематично показано на рис. 7.2, происходит прорастание трещины на глубину (длину) a .

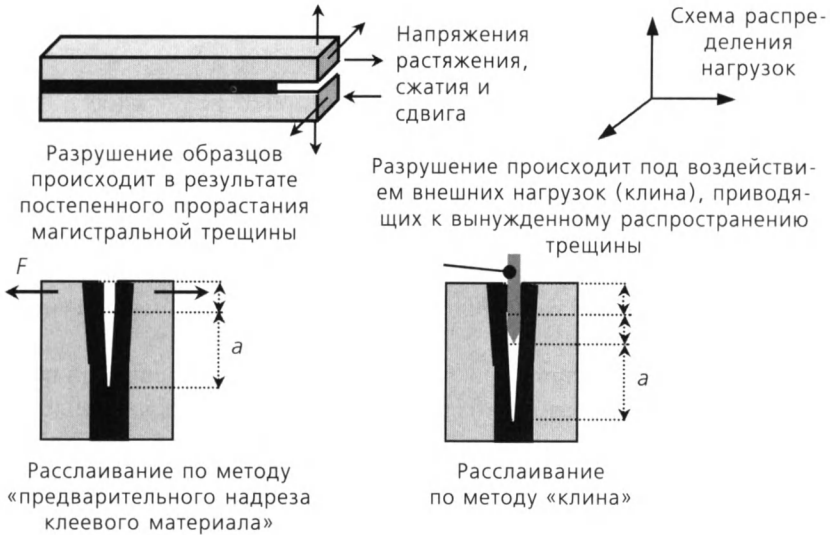


Рис. 7.2. Образцы для испытаний

Энергия разрушения G_{rc} определяется из уравнения

$$G_{rc} = \frac{12F^2 a^2}{Eb^3 t^3}.$$

При таких испытаниях определяют кинетику распространения трещины в зависимости от жесткости склеиваемых поверхностей, начальной протяженности надреза и прочих факторов. Однако если клей обладает вязкоупругими свойствами, то может иметь место некоторое смещение магистральной трещины и появление дополнительных дефектов, что затрудняет анализ полученных результатов механических испытаний. В этом случае возможно использовать несколько типов образцов:

- испытания TDCB, при которых используются пластины, имеющие заданную конусность по всей длине;
- испытания WDCB, при которых также применяются нестандартные пластины, которые имеют определенную геометрию, т.е. конус, по ширине.

Испытания на расслаивание, как правило, проводят не непосредственные потребители клеевых материалов, а исследователи, занимающиеся изучением механики разрушения твердых тел.

Испытание на расслаивание с помощью клина (Wedge Test)

В ходе испытаний по методике DCB, клин устанавливается в надрез, сделанный в клеевом материале с помощью специального инструмента. Нагрузка прикладывается непосредственно к клину, который постепенно углубляется в клеевой шов. Именно под воздействием клина происходит распространение трещины на длину a . Испытание проводят при статических нагрузках. Учеными М.Ф. Канниным и К. Кретоном для этой схемы нагружения предложены следующие уравнения. Для пластин одинаковой геометрической формы, изготовленных из одного и того же материала, следует использовать зависимость:

$$G_{rc} = \frac{3b^2 E t^3}{16a^4}.$$

Для пластин различной геометрии, изготовленных из разных материалов, уравнение имеет вид:

$$G_{rc} = \frac{3b^2 (E_1 t_1^3)(E_2 t_2^3)}{8a^4 (E_1 t_1^3 + E_2 t_2^3)}.$$

В обоих случаях принимается допущение, что клеевой материал является упругим телом.

Данные испытания стандартизованы (ISO 15107) и используются в авиационной промышленности (первоначально они назывались «тест Боинга»). Мы далее на них еще остановимся в тех разделах, когда будем рассматривать методы определения долговечности склеенных конструкций.

Методика испытаний JKR. Данный метод получил свое название по инициалам его изобретателей: Джонсона, Кендалла и Роберта

Этот метод используется в тех случаях, когда одна из склеиваемых поверхностей является жесткой, а вторая эластичной. В этом случае для учета жесткостных характеристик склеиваемых элементов вводится поправочный коэффициент.

Испытание при отслаивании

Данные испытания позволяют моделировать поведение клеевого материала при воздействии отслаивающих нагрузок, которые возникают в конструкциях, где один из склеиваемых элементов является тонкостенным и эластичным.

Образцы для испытаний

Испытания проводят на образцах (шириной b), где один образец является жестким, а второй — эластичным. Испытания могут проводиться при приложении разрушающей нагрузки под разными углами θ (по отношению к плоскости клеевого шва). При фиксированном времени определяют разрушающую нагрузку (усилие) F_p и оценивают характер разрушения.

Данные испытания являются достаточно простыми (рис. 7.3) и широко используются на практике, поскольку не требуется применения разрывных машин большой мощности.



Рис. 7.3. Образцы при испытании на отслаивание

При использовании данных испытаний удобно проводить сравнение свойств различных клеевых материалов, используемых для соединения эластичных деталей между собой и с жестким основанием.

При отслаивании определяется не величина разрушающего напряжения, а величина разрушающих нагрузок

При таком типе испытания нельзя определить длительную прочность клеевых соединений в заданных эксплуатационных условиях. В то же время иногда требуется знать величины нагрузок, при которых будет происходить отслаивание, например при креплении обоев. Таким образом, результаты данных испытаний не имитируют обычные условия эксплуатации какой-либо клеевой конструкции, а просто позволяют определить величины нагрузок, при которых начнет происходить разрушение клеевого шва.

Если принять допущение, что клеевой материал является упругим телом, т.е. в нем при разрушении будут развиваться только упругие деформации, то для определения сопротивления разрыву используются следующее уравнение:

$$G_p = \frac{Fp}{b}(1 - \cos \theta) \text{ или } G_p = \frac{Fp}{b}$$

(при отслаивании под углом 90°).

Влияние различных факторов

Для обеспечения долговечности склеенных образцов при условии, что они испытывают отслаивающие нагрузки, требуется соблюдение следующих условий:

- если один из склеиваемых элементов является жестким (например, элемент зеркала), то клеевой шов должен быть эластичным, способным релаксировать возникающие напряжения;
- если один из склеиваемых элементов, наоборот, является эластичным, например ткань или бумага, то в этом случае необходимо использовать жесткий клей, способный выдерживать большие пластические деформации.

В клеевых материалах одновременно развиваются три вида деформаций:

- упругая;
- высокоэластическая;
- вязкотекучая.

Таким образом, полная деформация является суммой всех трех деформаций. При переходе через температуру стеклования к уже имеющейся упругой деформации добавляется обратимая высокоэластическая деформация, которая превосходит упругую на 2–4 порядка. Выше температуры стеклования добавляется еще одна составляющая деформации, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации. Таким образом, с теоретической точки зрения анализ результатов испытаний на отслаивание является достаточно сложным. Именно поэтому данный метод рекомендуется использовать только в тех случаях, если требуется в одинаковых условиях сравнить между собой несколько клеевых материалов. На результаты испытания при отслаивании оказывают влияние:

- **толщина клеевого шва e :** усилие, необходимое для отслаивания, увеличивается при увеличении толщины (e должна составлять приблизительно 50 мкм), и разрушение клеевого шва в этом случае происходит непосредственно по клею, т.е. когезионно;
- **толщина t склеиваемых материалов:** также оказывает существенное значение. Если прочность одного из соединяемых материалов ниже прочности клея, то при испытаниях будет происходить разрушение, т.е. не удастся определить значение прочности клеевого материала;
- **угол приложения нагрузок:** чем меньше угол, тем большие усилия требуется приложить для разрушения соединения;
- **скорость отслаивания,** значения которой обычно изменяются в пределах 50–1000 мм/мин (для большинства стандартных образцов они составляют 100, 300 и 600 мм/мин).

При отслаивании в клеевом шве одновременно развивается несколько процессов:

- хрупкое разрушение (адгезионное);
- уменьшение напряжений, связанное с релаксационными явлениями в клеевом шве;
- дальнейшее прорастание трещины на некоторую величину с последующей остановкой, что также связано с явлениями вязкоупругости. Зависимость напряжений от деформации показана на рис. 7.4.

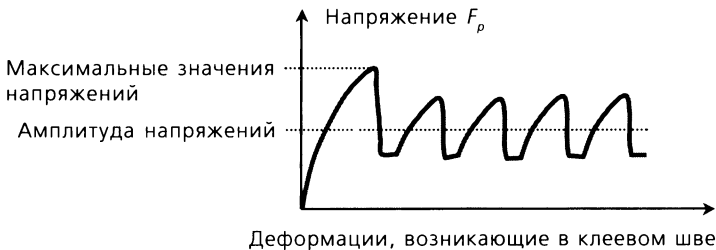


Рис. 7.4. Диаграмма напряжение–деформация

Кривые напряжение–деформация существенно зависят от температуры, что объясняется влиянием скорости релаксационных процессов, протекающих в клеевом шве. Если необходимо определить зависимость деформации от температуры, то проводят построение термомеханических кривых.

Испытание бинтов

Медицинским работникам приходится снимать, накладывать и снова снимать повязки, в том числе и сделанные с помощью самоклеящихся бинтов. В некоторых случаях удаление таких повязок требуется выполнить в течение максимально короткого времени. При удалении самоклеящихся бинтов на коже пациента могут оставаться следы от клея (при наличии на коже волосяного покрова удаление остатков клея требует длительного времени), что не всегда допустимо. Именно по этой причине при изготовлении самоклеящихся бинтов требуется выбирать клей с регулируемой (а не с максимальной) прочностью.

Испытания на сжатие

Сжимающие нагрузки возникают при эксплуатации большого количества машин и механизмов, например, пол в автомобиле, крышка блока головки цилиндра, витражи, крыши зданий и пр. Геометрия клеевого шва в таких конструкциях является достаточно сложной, и для точного определения возникающих в клеевом шве напряжений используют датчики.

Испытания при растяжении

При разрыве под действием растяжения нагрузка прилагается перпендикулярно клеевому шву. В этом случае разрушающая нагрузка приходится на всю площадь склеивания и определяются значения разрушающих напряжений.

Образцы для испытаний

В качестве образцов используют цилиндрические стержни, которые соединяют между собой с помощью исследуемого клея. Один конец образца крепится к станине, а второй к траверсе (рис. 7.5). Испытания проводят при заданной скорости движения траверсы до полного разрушения клея.

При проведении испытаний можно варьировать скоростью движения захватов. С увеличением скорости возрастает вероятность хрупкого разрушения клея, при уменьшении скорости нагружения в клеевом шве реализуются релаксационные процессы.

После испытаний образцов необходимо оценить характер разрушения.

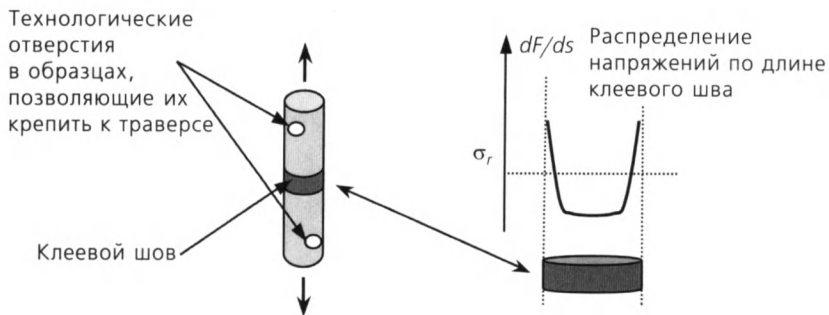


Рис. 7.5. Схема испытаний при растяжении

Результаты оценки характера разрушения

Если разрушение происходит непосредственно по границе раздела клей – склеиваемые материалы, то в этом случае говорят о низком качестве склеивания и рекомендуется еще раз пересмотреть используемую технологию склеивания. Возможно, удастся подобрать более эффективные способы подготовки поверхностей, которые позволят увеличить прочность на границе раздела фаз. Однако для некоторых изделий, например, если клей используется для реставрации, высокая прочность клея, при которой происходит когезионное разрушение клеевого шва, является нежелательной. Таким образом, ответить однозначно на вопрос, какой клей лучше, можно, только зная его конкретное назначение.

На рис. 7.5. приведено распределение напряжений по длине клеевого шва. Максимальные напряжения сосредоточены по краям клеевого соединения. Эта зависимость очень важна при проведении анализа напряженно-деформированного состояния.

Ключевой информацией для исследований швов, склеенных конец к концу, является теоретическая кривая распределения напряжений в зоне склеивания. Кривая показана на рис. 7.5. Она иллюстрирует тот факт, что напряжение на швах более сильное на периферии и слабое внутри по сравнению со средней величиной (усилие/зона склеивания), полученной в ходе испытаний. Это очень важно с теоретической точки зрения и ничего не значит для практиков: поскольку говорит о бесполезности увеличения длины клеевых швов.

Анализ результатов испытаний

По аналогии с ранее рассмотренными испытаниями также строят графики напряжение – деформация:

- экспериментально определив усилия разрушения F_r , рассчитывают значение напряжений $\sigma_r = F_r/s_0$, где s_0 – площадь склеивания;
- определяют величины относительной деформации ε_r (в %). Если клеевой материал является жестким, то величины деформаций малы и достоверность полученных результатов может оказаться невысокой;
- определяют предельно допустимый уровень напряжений (рис.7.6 а) σ_{ec} , значение которого соответствует деформациям в пределах 2-5%.

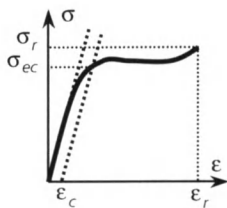
Примеры расчета

При анализе механических свойств клеевого материала важно знать значения напряжений и деформаций (σ_{rv} и ε_{rv}), полученные на реальных образцах, для которых характерно сужение поперечного сечения клеевого шва в процессе его деформации:

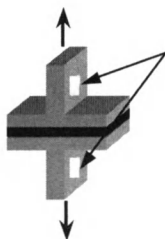
$$\sigma_{rv} = \sigma_r (1 + \varepsilon_r) \text{ и } \varepsilon_{rv} = \ln (1 + \varepsilon_r).$$

Величины напряжений σ_r и деформаций ε_r часто путают с аналогичными данными, полученными при испытании эластомерных материалов σ_{rv} и ε_{rv} . Значения деформаций для эластомеров могут достигать 500%, тогда как для жестких клеев они могут быть ниже нескольких процентов.

а – пример кривой напряжение–деформация



б – образец для испытаний на равномерный отрыв



в – образец для испытаний трехслойных панелей с сотовым наполнителем

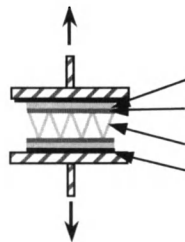


Рис. 7.6. Схема испытаний на отрыв

Оценка конформационных свойств клея (липкости). Испытание липких лент PSA

В результате проведения испытаний по определению липкости исследователи получают информацию, необходимую не только для сравнения свойств различных клеевых материалов между собой, но и полезные сведения для теоретических исследований.

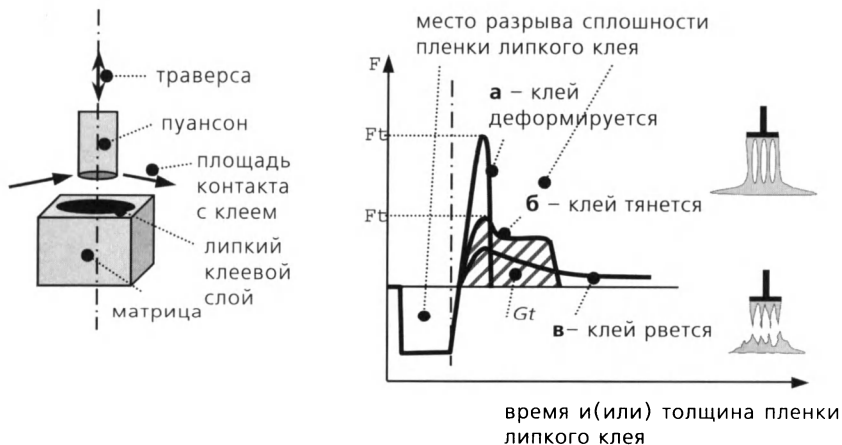


Рис. 7.7. Измерение липкости PSA

Слой клея наносят на поверхность матрицы в количествах, необходимых для обеспечения полного смачивания поверхности пуансона. Пуансон крепится к траверсе, матрица жестко закреплена на стенке. Пуансон может быть изготовлен из различных металлов, стекла или пластмасс. На пуансон крепятся датчики, позволяющие фиксировать даже незначительные изменения напряжений (деформаций). Для уменьшения адгезионной прочности между пуансоном и клеем его поверхность делают идеально гладкой. Испытание состоит из двух этапов. Первоначально пуансон с определенным усилием устанавливают на матрицу. На втором этапе испытания пуансон начинает с определенной скоростью двигаться. С помощью специальных оптических устройств, с точностью до 1 мкм регистрируют перемещение клеевого слоя вслед за пуансоном. Схематично перемещение клея по-

казано на рис.7.7. При проведении данных испытаний определяют следующие параметры:

- **Общий характер разрыва:** если клей обладает высокой прочностью (рис. 7.7 в), то происходит быстрое разрушение клеевого шва, и в этом случае говорят о том, что клей обладает очень небольшой липкостью. Другой клеевой материал, наоборот, может вести себя как резина (рис. 7.7. а) т.е. одновременно с перемещением пуансона происходит деформация клеевого шва без разрушения. Клеевые материалы, обладающие хорошими конформационными свойствами, ведут себя так, как это показано на рис. 7.7 в.
- **Усилие липкости F_l :** это максимальное усилие, экспериментально определенное в результате проведенных испытаний. Усилие липкости, приведенное к единице поверхности пуансона, является напряжением, что позволяет сравнивать между собой свойства различных липких клеев.
- **Энергия (работа) липкости G_l :** определяется путем интегрирования кривой изменения усилия – толщина клеевого слоя. Полученные значения G_l позволяют определить значения энергии диссипации (рассеивания), что в свою очередь позволяет количественно определить некоторые вязкоупругие свойства клеевого материала.

Испытания на изгиб

Чаще всего используется схема нагружения, показанная на рис. 7.8. Данный метод не применяется для жестких подложек, т.к. результаты аналогичны простому сжатию. Но если одна из деталей, подлежащих склеиванию, является гибкой, то испытания позволяют имитировать реально встречаемые условия нагружения. Например:

- при креплении листовых материалов (пластиковые панели, имеющие декоративные функции);
- расслоение многослойных конструкций, слоистые панели, лыжи и пр.

Четырехточечный изгиб

Такая схема испытания используется в том случае, если одна из склеиваемых деталей является жесткой и хрупкой, например стекло. В этом случае, для того чтобы избежать ее повреждения в процессе испытаний, в клеевом шве делают надрез. Это позволяет задать нужное исследователю направление развития трещины.

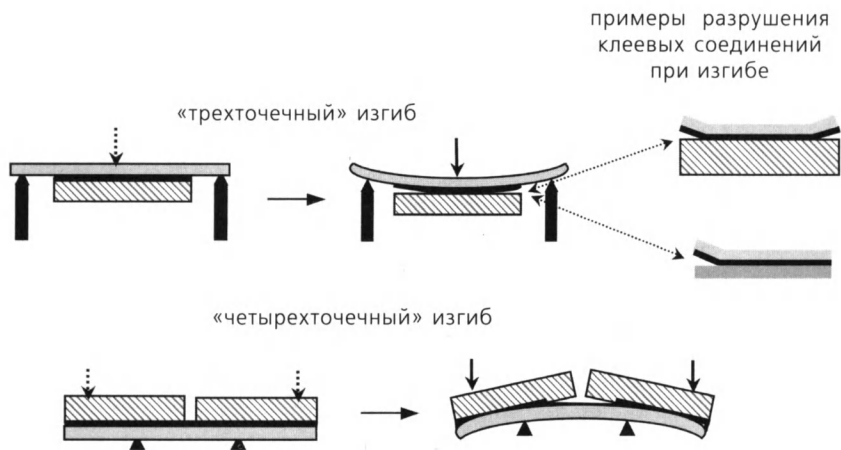


Рис. 7.8. Схема испытаний на изгиб

Испытания на сдвиг

Известно, что клеевые материалы хорошо работают в условиях сдвиговых нагрузок, и поэтому существует большое количество разнообразных методов испытаний клеевых соединений при сдвиге.

Образцы для испытаний

Схема испытаний при сдвиге приведена на рис. 7.9. Два образца в форме прямоугольных пластинок склеиваются между собой (площадь склеивания $S = b l_0$). В зависимости от деформационных характеристик клеевого шва $[F=f(\Delta l)]$ могут быть определены следующие параметры:

- разрушающая нагрузка F_{rc} и средние разрушающие напряжения $\tau_{rc} (F_{rc}/b \cdot l)$;
- модуль упругости при сдвиге G определяют через тангенс угла наклона касательной $F=f(\Delta l)$ при условии, что разрушение носит когезионный характер;
- предел упругости при напряжении τ_{yc} и деформация ϵ_{yc} : (для жестких клеев). Для клеевых материалов с высокими деформационными характеристиками целесообразнее определять данные показатели традиционным способом;
- энергия диссипации G_{cis} , которая также определяется графически и характеризует способность клеевого материала рассеивать энер-

гию. Этот показатель позволяет прогнозировать долговечность и работоспособность клеевого соединения.

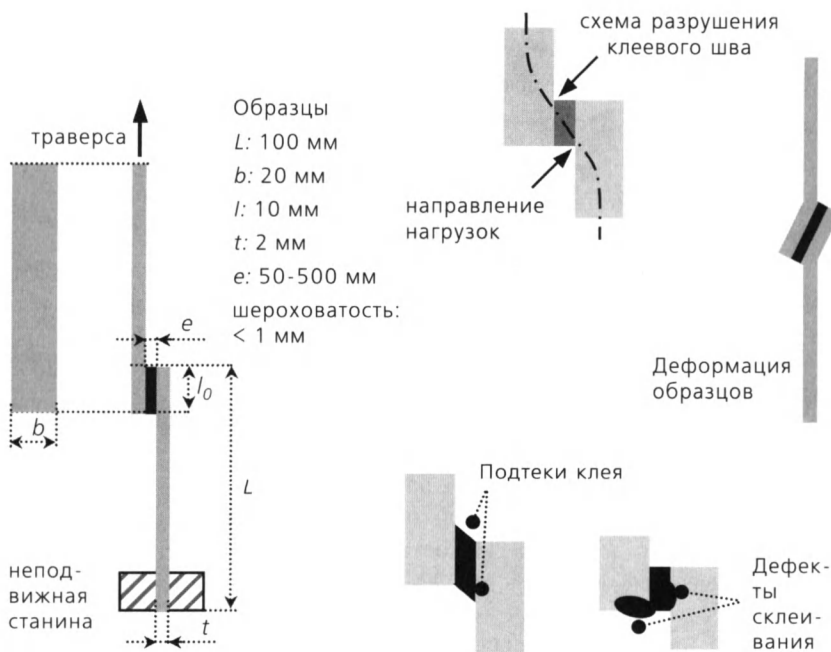


Рис. 7.9. Способы испытания на сдвиг

Подготовка образцов для испытания

На результаты испытания оказывают влияние многие факторы, важнейшими из которых являются:

- **шероховатость склеенных поверхностей:** если она превышает нескольких мкм, то в этом случае не удастся получить достоверные значения модуля сдвига;
- **толщина шва** оказывает большое влияние на прочность клеевого соединения. При малой толщине клея возможно образование «голодного» клеевого шва, и прочность такого соединения будет невысокой. Неравномерность толщины клеевого шва по площади склеивания также приводит к уменьшению прочности склеивания.

Регулирование толщины швов

Регулировать толщину клеевого шва достаточно сложно. Для обеспечения заданных толщин применяют калибровочные прокладки или стеклянные шарики, которые равномерно распределяют в клеевом шве. Более простым способом обеспечения равнотолщинности является применение прессов (для плоских деталей) или вакуумных мешков (для изделий сложной геометрической формы).

- **неравномерность приложения нагрузки** может привести к деформации образцов и еще более увеличивает неравномерное распределение напряжения по длине клеевого соединения (рис. 7.5);
- **потеки клея:** оказывают положительное влияние на прочность клеевого соединения, особенно если они расположены на краях. Однако если перед исследователями стоит задача провести сравнительный анализ нескольких клеев, то в этом случае наплывы и подтеки клея не позволят получить достоверные результаты о прочности испытываемых клеевых соединений.

Данные проблемы могут быть частично решены при использовании специальных образцов на сдвиг с двойной (рис. 7.10 а) нахлесткой и более (рис. 7.10 в, с). Недостатком данных образцов является их более высокая, по сравнению со стандартными, стоимость.

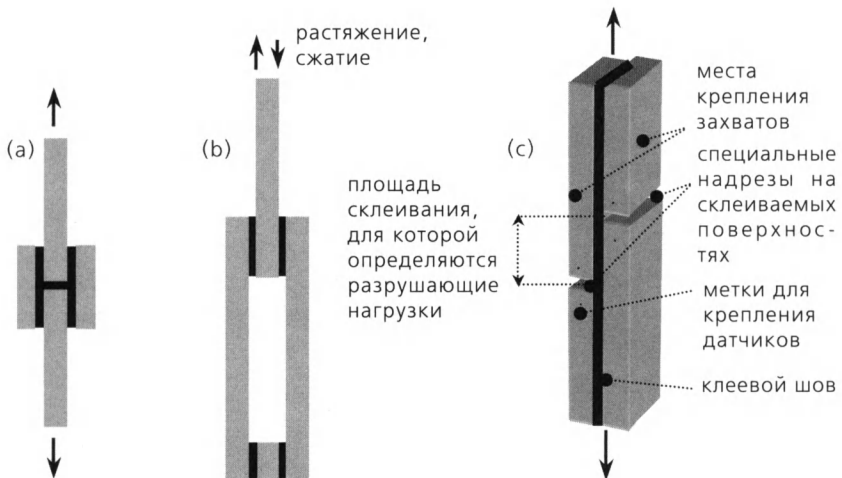


Рис. 7.10. Оптимизированные образцы на сдвиг

Анализ напряженно-деформированного состояния клеевого материала при сдвиге

Для расчетов использованы значения разрушающих нагрузок F , свойства клея (*модуль сдвига G*), характеристики склеиваемых деталей (*модуль упругости E , толщина t*) и характеристики клеевого соединения (*ширина b , длина l и толщина клеевого шва*). Данный метод расчета разработан в первой половине XX века Волькерсеном и Рейснером. В своих работах Волькерсен рассматривает клей как линейно-упругое твердое тело, подвергнутое чисто сдвиговым деформациям. Данный подход не является полным, поскольку не учитывает несимметричность приложенной нагрузки. Позднее Голанд и Рейснер ввели специальные коэффициенты концентрации напряжений.

При таком подходе предполагалось, что клеевой шов всегда разрушается когезионно, хотя на практике чаще всего характер разрушения является смешанным или адгезионным. Также не учитывались вязкоупругие свойства клея.

Тем не менее, несмотря на указанные допущения, данный метод применяется для анализа напряженно-деформированного состояния клеевого материала.

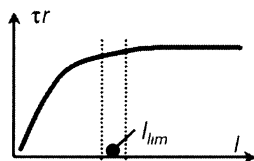
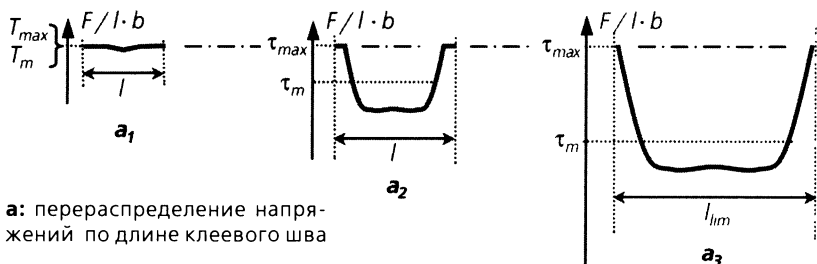
Распределение напряжений

Для анализа напряженно-деформированного состояния в настоящее время используются численные методы расчетов (метод конечных элементов), который позволяет точно определить места максимальной концентрации напряжений. Наибольшие напряжения сосредоточены по краям клеевого шва (рис.7.11):

- при небольшой длине клеевого шва (l незначительно) практически весь клеевой шов (a_1) находится под действием максимальных напряжений;
- по мере увеличения протяженности клеевого шва (l увеличивается), происходит перераспределение напряжений к краям клеевого соединения, начиная с некоторой длины l_{lim} , средние напряжения становятся минимальными, тогда как максимальные напряжения по-прежнему сконцентрированы по краям клеевого соединения (a_3).

Что касается напряжений расщепления (за плоскостью сдвига), которые наблюдались на примере образцов с простым перекрытием,

они будут максимальными на краях шва, что объясняет риск деформации тонких пограничных слоев, а также смешанный характер разрывов: в центре шва разрыв когезии, на краях — адгезии. Но, как уже было сказано, сборные структуры (образцы с многократным перекрытием, например простой след (шнурок) клея на концах шва) позволяют снять нагрузку расщепления.



b: разрушающее напряжение при сдвиге

Рис. 7.11. Изменение концентрации напряжений в зависимости от геометрии клеевого соединения

Разрушающее напряжение

Средние значения разрушающего напряжения равны $\tau_r = F_r / l \cdot b$. Волькерсен в своих расчетах показал, что разрушающее напряжение при сдвиге не является основной характеристикой клеевого материала. Это утверждение соответствует реальному положению дел, но тем не менее, именно разрушающее напряжение при сдвиге чаще всего используется разработчиками и потребителями клеевых материалов.

Разрушающее напряжение зависит от:

- длины склеиваемых деталей: для величин $E^{1/2}$ и $l^{1/2}$ напряжение τ_m становится независимым от длины $l^{1/2}$, как только ее значения превышают 2 мм;

- свойств клея, т.е. является величиной пропорциональной $(e/G)^{1/2}$, для эластичных клеевых швов величина напряжения τ_m зависит от $e^{1/2}$;
- масштабного фактора: (рис. 7.11а), τ_m уменьшается с увеличением l , до достижения определенного предела l_{lim} . Зависимость напряжений от длины клеевого шва показана на рис. 7.11б.

Заключение

Разрушающее напряжение при сдвиге зависит от геометрии клеевого соединения и свойств клея и склеиваемых деталей. Его значения могут быть определены численными методами, однако полученные результаты не совпадают с экспериментальными значениями. Тем не менее именно этот метод испытания является одним из наиболее распространенных и широко используется в практике склеивания.

Испытания на кручение

Такой тип нагружения имеет место при работе с тканью (дублированные многослойные покрытия), листовыми материалами (многослойные пленки) и пр. Скручивающие нагрузки сложно моделировать, и именно поэтому данный метод не получил широкого распространения.

Для экспериментального определения разрушающей нагрузки при скручивании используется два полых цилиндра (вал и втулка). Вал клеивается во втулку по всей длине, и к его концам прикладываются противоположные по направлению скручивающие нагрузки. Такой метод испытания также называют аксиальным сдвигом.

Наибольшее распространение получили испытания образцов типа болт–гайка. Для определения момента отвинчивания достаточно иметь динамометрический ключ. Именно такой метод испытания принят при определении свойств анаэробных клеев.

7.2. Длительная прочность клеевых соединений

Клеевые соединения могут эксплуатироваться в самых различных условиях, и при этом они должны обладать требуемой длительной прочностью. Величины и характер эксплуатационных нагрузок могут быть самыми разными, в зависимости от изделия:

- напряжения сжатия характерны для напольных покрытий, витражей, уплотняющих мастик, например в строительстве проводят уплотнение стыков;
- напряжения растяжения характерны для потолочных покрытий, крыш и капотов автомобиля;
- напряжения изгиба встречаются в процессе эксплуатации клееной мебели;
- сдвиг имеет место при креплении настенных плиток;
- кручение характерно при работе с рулонными самоклеящимися материалами;
- напряжения отслаивания часто имеют место в производстве многослойных листовых конструкций.

Клеевое соединение может эксплуатироваться под действием статических и динамических нагрузок. Кроме нагрузок, клеевые соединения в процессе эксплуатации могут также подвергаться воздействию:

- различных температур: от повышенных ($+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более, например при эксплуатации ракетно-космической техники) до очень низких ($-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и даже более, например криогенное оборудование). Наиболее распространенными рабочими температурами большинства склеенных конструкций является диапазон от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- различных рабочих сред;
- солнечной радиации и пр.

Динамическое нагружение при сжатии

Такой тип напряжений возникает при эксплуатации напольных покрытий. Как правило, такой тип клеевого соединения длительно эксплуатируется без разрушения.

Для таких покрытий могут быть использованы клеи-расплавы. Их отличительной особенностью является высокая технологичность, т.к. не требуется время для приготовления и отверждения клеевого материала. К преимуществам данных клеев следует отнести и хорошие деформационные свойства, которые позволяют выдерживать ударные нагрузки. К недостаткам данных клеев следует отнести их пониженную теплостойкость.

Для создания напольных покрытий могут быть использованы и термореактивные клеевые материалы. Технологически изготовить с

их применением полы несколько сложнее, поскольку при их приготовлении и перемешивании в компоненты клея попадает воздух, пузырьки которого при нанесении на поверхность будут ухудшать внешний вид напольного покрытия.

7.2.1. Методы оценки свойств термопластичных клеев и липких лент

Потребители клеевых материалов проводят такие испытания для того, чтобы определить свойства клеев, что позволит рекомендовать их для использования в конкретных конструкциях. Изготовители клеев по результатам данных испытаний уточняют составы клеевых композиций. В обоих случаях необходимо, чтобы результаты этих испытаний были воспроизводимы и носили бы достоверный характер.

Для этих целей разработаны стандартные методы испытаний. Основной целью таких испытаний является получение сравнительных характеристик нескольких клеев на этом основании выбирают оптимальный.

Характеристики клея, заносимые в технологическую документацию

В п. 5.3 рассматривались свойства клея (электропроводность, теплопроводность и пр.), которые должны быть указаны в технической документации. Если имеющихся данных недостаточно, необходимо провести собственные экспериментальные исследования. Наиболее часто определяемыми параметрами являются:

- модуль упругости E , модуль сдвига G и/или коэффициент Пуассона (его обычно принимают для полимерных клеев равным 0,33), разрушающее напряжение τ_r , относительное удлинение при разрыве ε , коэффициент линейного термического сопротивления и пр.;
- значения разрушающих усилий при скручивании, отрыве, отслаивании и пр.

Технологические свойства

К технологическим свойствам относят липкость, укрывность и ползучесть.

Оценка липкости

Такая методика испытаний используется (рис. 7.12) при исследовании свойств клеев, применяемых в бумажной промышленности, ме-

дицине и др. Метод «петли» рис. 7.12 а является наиболее простым. Клей наносят на подложку, и далее на его поверхность помещают испытываемый материал, скрученный в форме петли. Далее с помощью траверсы, после того, как произойдет контакт клея и материала петли, последний выдергивают. В качестве характеристики липкости используется нагрузка, которую требовалось приложить для того, чтобы отделить петлю от клея.

Следующий метод (шарика) также является простым и очень наглядным (рис. 7.12 б). На поверхность подложки, которая установлена под определенным углом, наносят слой липкого клея и затем помещают его на шарик. За характеристику липкости принимают расстояние, которое шарик прокатился по горизонтальной поверхности.

В некоторых случаях испытания на липкость проводят совсем субъективно (рис. 7.12 в), оценивая усилие, которое необходимо затратить, чтобы отделить палец от слоя клея. Несмотря на субъективность, последний метод часто используется на практике.

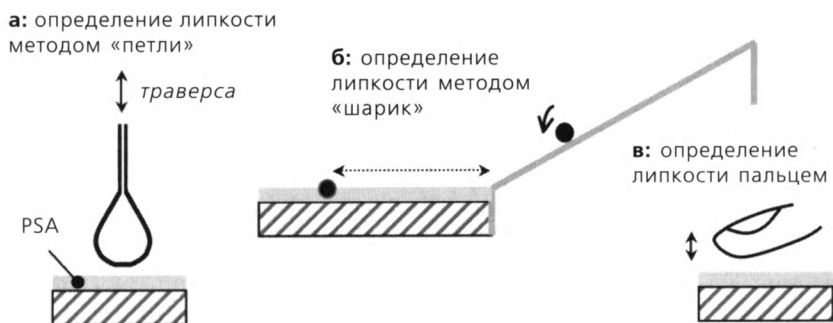


Рис. 7.12. Методы определения липкости

Методы определения укрывности

Данные методы используются для оценки свойств лакокрасочных материалов. Тем не менее, они могут применяться и при исследовании свойств клеев. Наибольшее распространение получили следующие методы:

- определение адгезионной прочности сцепления клея с подложкой;
- определение когезионной прочности самого покрытия.

Используются также несколько испытаний, производных от них:

- испытания на *отслаивание (тест на вспучивание)*, рис. 7.13 а, которые позволяют определить прочность сцепления клея с подложной;
- испытание на V-образное отслаивание (рис. 7.13 б), используется при исследовании свойств клеев, применяемых в медицине, поскольку позволяет моделировать некоторые условия эксплуатации.



Рис. 7.13. Схемы испытаний

Определение ползучести

Устойчивость к ползучести относится к важнейшим характеристикам клеевого материала. Схема испытаний одного образца и партии образцов приведена на рис. 7.14. Масса груза, прикладываемая к клеенному соединению, как правило, невелика и составляет 0,5 – 1 кг. Испытаниям на ползучесть подвергают большие серии образцов, поскольку при таких экспериментах, как правило, разброс данных является существенным. Если требуется определить влияние ползучести при воздействии температуры, влажности и других факторов, то для этого используется соответствующее оборудование.



Рис. 7.14. Схема испытания на ползучесть

При испытаниях на ползучесть определяют время и величину деформаций клеевого шва. Если отсутствуют автоматические средства контроля, то в этом случае надежность полученных данных зависит от обслуживающего персонала. Испытания на ползучесть являются длительными и требуют больших временных затрат.

К преимуществам данного метода относится его простота и возможность использовать простейшие приспособления. Для определения деформаций также допускается использование простейших приспособлений, например линеек, зеркал и пр.

7.2.2. Контроль качества испытаний

Независимо от целей испытаний и методов испытаний их объединяет необходимость получения информации:

- качественной, т.е. требуется достоверно оценить, действительно ли *соответствует испытанный клей* техническим требованиям;
- *надежной*, что подразумевает воспроизводимость полученных результатов в аналогичных условиях;
- *объективной*, т.е. полученные данные должны соответствовать истинным характеристикам свойств.

Эти критерии, связанные друг с другом, относятся к склеенным поверхностям и не зависят от области, где используется клей.

Достоверность и надежность

Эти показатели используются ограниченно даже в тех случаях, когда этого требуют специфические особенности условий эксплуатации клеевого соединения, например:

- при определении стойкости покрытия (брони) к воздействию пуль;
- при оценке возникновения аллергии (у животных и человека) при использовании клеевых материалов при хирургических операциях.

Можно привести множество примеров эксплуатации склеенных изделий (мешки, картонные коробки и прочий упаковочный материал), для которых не принято проводить контроль качества склеивания. Чаще всего на предприятиях, производящих подобную продукцию, достаточным является только визуальный контроль. Отсутствие контроля не всегда означает низкое качество склеивания. Тем не менее именно введение контрольных испытаний позволяет постоянно отслеживать качество склеивания и своевременно вносить

коррективы в случаях отклонения свойств клевого соединения от заданных параметров.

Ремонт с использованием клеевых технологий

Если требуется провести какие-либо мелкие ремонтные работы самостоятельно, то для этих целей выпускают универсальные клеи, которые удобны в работе и подходят при решении большого количества самых разнообразных задач.

7.3. Контроль качества склеивания

Термореактивные клеевые материалы, в отличие от термопластичных, относятся к конструкционным материалам, и их клеевые соединения способны выдерживать длительное воздействие нагрузок и температур. Для них характерны:

- необратимость процессов отверждения, тогда как термопластичные материалы могут быть использованы многократно;
- высокие значения адгезионной прочности, что объясняется образованием между клеем и склеиваемыми поверхностями химических, ковалентных, водородных и других связей;
- большие модули упругости;
- очень высокая долговечность клеевых соединений.

При температуре ниже температуры стеклования T_g термореактивные клеевые материалы становятся жесткими (хрупкими). Выше температуры стеклования для них характерны высокоэластические деформации. Значения температур стеклования определяют величины максимальных температур, при которых клей может длительно эксплуатироваться и сохранять исходные значения прочности и жесткости. Подробнее о физических свойствах клеев см. в разделе 3.2.2.

Наполнители

Для придания клеевым материалам требуемых свойств в их составы могут вводиться различные наполнители. Деформационные свойства клеев при введении наполнителей уменьшаются, однако увеличиваются когезионная прочность, модуль и другие свойства.

Наполнители различаются между собой по химической природе, структуре, свойствам. В зависимости от назначения в один и тот же клеевой материал могут вводиться разные наполнители. Их основ-

ное назначение – повысить эксплуатационные свойства клеевого соединения и снизить стоимость клея.

7.3.1. Проблемы контроля качества склеивания

Ранее были рассмотрены разрушающие методы контроля качества склеивания. Получаемые в процессе экспериментальных исследований данные о свойствах клеев могут иметь большой разброс.

Упругие характеристики клеев

Значения упругих характеристик клеевых материалов могут быть определены несколькими способами с использованием различных типов образцов. Можно определить значения модулей, проводя испытания непосредственно клеевых соединений. Такие эксперименты достаточно трудоемки и требуют наличия специальной оснастки. Второй способ определения модулей клея – использовать образцы «в блоке», т.е. проводить испытания не клеевых соединений, а непосредственно самого клеевого материала. Полученные в результате таких экспериментальных исследований данные будут существенно отличаться между собой.

Подготовка эксперимента

Некоторых разногласий между различными специалистами, занимающимися изучением свойств клеев, можно было бы избежать, если бы всеми ими была использована одинаковая технология подготовки и изготовления образцов.

На результаты влияют:

- дефекты, возникающие при установке образцов в оснастку, используемую при отверждении;
- условия склеивания, температура в помещении и влажность;
- остаточные напряжения, которые существенно зависят от технологии склеивания.

При испытаниях на сдвиг при растяжении определяют:

- модуль упругости E ;
- модуль сдвига G и вычисляют коэффициент Пуассона;
- разрушающие напряжения σ , и деформации при разрыве.

Данные показатели свойств клея не характеризуют его адгезионные свойства и не определяют возможность применения клеевого материала при соединении тех или иных деталей. Тем не менее эти показатели широко используются при описании свойств клеев. Для потребителей очень важными являются такие свойства клея, как, например, коэффициент линейного термического расширения, усадка, величина остаточных напряжений, поскольку именно они оказывают существенное влияние на свойства клеевого соединения.

Свойства клеевых соединений

Таким образом, прочность клеевого соединения зависит не только от свойства клея, но и от технологии склеивания, которая имеет свои особенности у каждого потребителя, поскольку отличаются условия в производственных помещениях, квалификация персонала, используется различное технологическое оборудование и оснастка.

Одним из возможных способов, по мнению некоторых исследователей, стало бы применение специальных коэффициентов. Однако это предложение не получило большого распространения.

7.3.2. Контроль качества клеевых соединений

Для определения качества склеивания используют три группы показателей: технологические (т.е. соответствие используемой технологии техническому заданию), технические (механические и прочие свойства клеевых соединений) и показатели надежности (долговечность и пр.). Показатели долговечности относятся к важнейшим характеристикам, определяющим возможность использования клеев для решения конкретных задач.

Каждая склеенная конструкция имеет свои особенности и эксплуатируется в определенных условиях. Поэтому проводят специальные испытания склеенных изделий (стендовые), которые максимально приближены к реальным условиям эксплуатации.

Все существующие методы контроля можно условно разделить на три группы: методы разрушающего контроля, неразрушающего и методы оценки долговечности склеенных изделий в процессе их эксплуатации.

Методы разрушающего контроля

Основным преимуществом этих методов является их простота и информативность. Именно на основании результатов экспериментальных исследований определяют перечень клеев, рекомендуемых к применению. Результаты экспериментальных исследований используются:

- непосредственно при проектировании изделий и их расчетах, например на прочность, используются упругие характеристики клеев;
- для сравнительного анализа свойств различных материалов используют величины разрушающих напряжений.

Методы и технологии

Для обеспечения качества склеивания хороши все средства при условии, если они:

- являются достоверными и отражают реальные условия нагружения;
- имеют невысокую стоимость, поскольку все затраты, расходуемые на проведение контрольных операций приводят к увеличению стоимости выпускаемой продукции;
- воспроизводимы.

На основании данных требований разработана методика проведения контроля качества склеивания. Существуют и другие средства и методы контроля, однако они являются собственностью разработчиков, которые хотят сохранить их конфиденциальность. Приведем некоторые примеры использования специфических методов контроля:

- прочность при скручивании и ударе. Применяется для оценки качества склеивания на предприятиях, специализирующихся на изготовлении лыж, санок и прочего для «скользящих видов спорта»;
- прочность при кручении – изгиб – удар. Такие методы используются для определения качества крепления полов транспортных средств;
- циклические нагрузки – кручение. Данные методы применяются для оценки качества склеивания вала рулевого управления и карданной передачи в конструкции автомобилей и в судостроении;
- сжатие при воздействии волны. Данные методы используются при оценке клеев при изготовлении корпусов кораблей или отсеков подводных лодок.

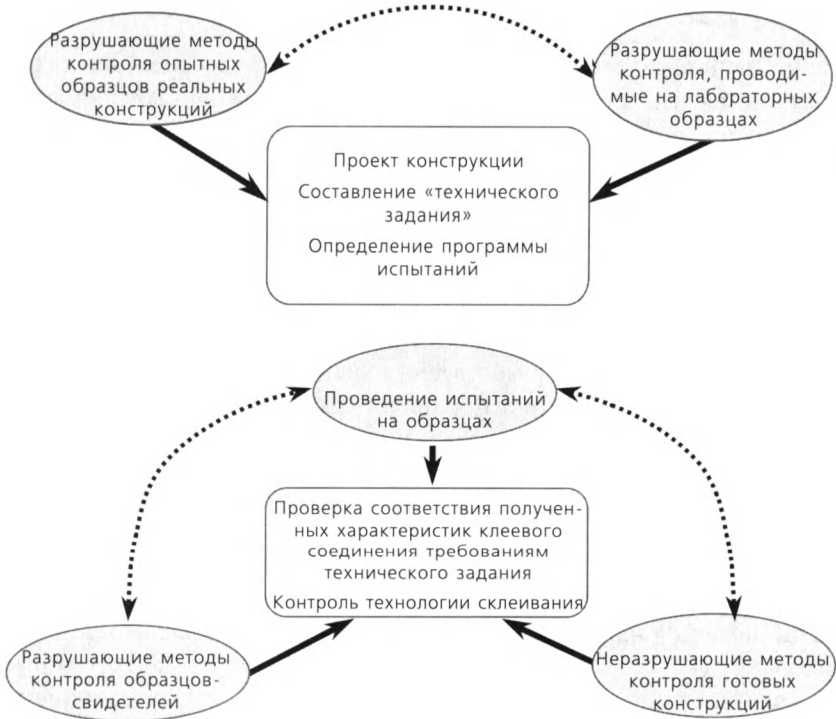


Рис. 7.15. Области применения методов контроля качества склеивания

В процессе эксплуатации клеевые соединения подвергаются не только воздействию расчетных нагрузок, но и возможно возникновение внештатных ситуаций, и в этих случаях возникают экстремальные нагрузки. Они не являются продолжительными, однако и в этих условиях клеевое соединение должно быть прочным и надежным.

Области применения

Как показано на структурной схеме рис. 7.15, разрушающий контроль дает оценку прочности клеевого соединения. Эти результаты являются основанием для составления технического задания по внедрению технологии склеивания на предприятии.

Стендовые испытания

Такие испытания проводятся непосредственно на предприятиях в «научно-исследовательских отделах», которые на крупных промышленных предприятиях оснащены самым современным испытательным оборудованием. Специалисты этих подразделений могут в случае необходимости обратиться к технологическим службам для получения дополнительной информации. Независимо от того, каким по величине является данное предприятие, контроль качества осуществляется на всех операциях склеивания. Этими подразделениями выдается задание и контролируется технология изготовления опытных образцов, которые предназначены только для крэш-теста (например, удар о неподвижное препятствие в автомобильной промышленности). Этот вид испытаний широко распространен для любой продукции, которая выпускается мелкими партиями (например, инструмент для микрохирургии).

Испытания на надежность

Применение разрушающих методов контроля опытных образцов изделий является наилучшей *гарантией качества склеивания и широко используется* в серийном автоматизированном производстве, например карт для чипов, акустических камер, автомобильных компонентов, а также и на мелкосерийных предприятиях, например, в производстве обуви, игрушек и пр. Надежность склеивания обеспечивается строгим соблюдением технологии.

Неразрушающие методы контроля

В основе неразрушающих методов контроля лежит идея о создании дефектных образцов (эталонов), в которых уже имеются специально созданные дефекты. Задача заключается в том, чтобы сравнить хорошие и дефектные образцы и использовать полученные результаты при анализе реальных конструкций.

Визуальные методы неразрушающего контроля

В основе этих методов лежит осмотр склеенных деталей. При таком методе контроля большое значение имеет субъективный фактор. Тем не менее, существуют и объективные показатели, которые позволяют визуально определить возможные дефекты:

- склеенная конструкция должна иметь нужные размеры;

- склеенная конструкция должна соответствовать требованиям по взаимному положению поверхностей относительно друг друга.

Нельзя не учитывать тот факт, что в результате неправильно проведенных контрольных испытаний также могут возникнуть новые дефекты.

Данные методы неразрушающего контроля являются стандартными и используются не только при оценке качества склеенной конструкции. Существуют и другие, существенно более простые методы контроля качества склеивания.

Простейшие методы неразрушающего контроля

Наибольшее распространение данные методы получили на тех предприятиях, где существуют особенно строгие требования к качеству склеивания (авиационной, автомобильной, судостроительной и др.). Целью такого контроля является определение конкретных мест возможных дефектов. Их признаком служит:

- неровная толщина клея по периметру соединения;
- видимые следы масла непосредственно на клею или рядом с ним.

Все существующие методы неразрушающего контроля можно условно разделить на две группы.

Первая группа методов неразрушающего контроля

Звуковые (акустические) методы. Основой данного метода является ультразвуковая дефектоскопия, где используются специальные материалы, являющиеся одновременно и источником, и приемником звуковых волн. С помощью этого метода можно обнаружить непрочлеи и места, где имеется повышенная пористость клея.

Радиоскопические методы эффективны только для контроля качества поверхностей простой геометрической формы. Входной радиосигнал изменяет свою траекторию, если встречает на своем пути дефектные зоны. При использовании такого метода требуется предварительный контроль возможных дефектов на образцах.

Оптические методы основаны на использовании полярископов. На склеиваемые поверхности наносят специальный оптически чувствительный состав, который даже при незначительных деформациях меняет цвет. С помощью данного метода определяют места, где имеет место концентрация напряжений.

Вторая группа методов

Инфракрасное излучение (термографические) методы. В качестве источников тепла используются сканирующие нагреватели. Зная теплопроводные свойства клеевого соединения и величину теплового потока, определяют места с пониженной теплопроводностью. Таким методом выявляют дефекты, связанные с разнотолщинностью клеевого шва, ее пористостью, наличием мест непрочле.

Рентгенодефектоскопия используется для обнаружения непрочлеев. Источником рентгеновских лучей служат рентгеновские трубки. Лучи проходят через клеевое соединение и поглощаются пропорционально плотности. Широкого распространения данные методы не получили и используются ограниченно.

Деформационные методы основаны на способности человека хорошо воспринимать звуковые колебания в определенном диапазоне частот. При осторожном простукивании металлическим предметом склеенных деталей на слух можно уловить изменение звука, что свидетельствует об обнаружении каких-то изменений непосредственно в клеевом шве. Главный недостаток данного метода — его субъективность.

Перспективы применения методов неразрушающего контроля

Основным недостатком неразрушающих методов контроля является их очень высокая стоимость. Если требуется обеспечить контроль качества изделий, эксплуатация которых связана с человеческими жизнями и здоровьем, например, весь транспорт, то в этом случае на стоимости контрольных операций экономить не следует. С развитием науки и техники стоимость неразрушающих методов контроля будет постепенно уменьшаться, что будет способствовать их более широкому использованию.

Контроль качества клея

Качество клеевого соединения зависит от качества клея и качества очистки склеиваемых поверхностей. Кроме традиционных методов определения свойств клея и качества очистки, существуют и простейшие визуальные способы, например:

- качество очистки поверхностей, подлежащих склеиванию, можно быстро проверить, нанеся на них тонкий слой воды;

- качество клея, точнее отсутствие этого качества, можно определить, оценивая визуально однородность клеевого материала, отсутствие осадка и расслоения компонентов.

Еще раз отметим, что при рассмотрении проблем качества склеивания нет мелочей, и все вопросы имеют одинаково большое значение.

Сравнительные методы контроля

Речь идет об изготовлении одновременно с реальными изделиями партий опытных образцов. Данные образцы (их еще называют эталонными или контрольными) должны длительно храниться непосредственно на предприятии, и их испытания проводят только в том случае, если выявлены дефекты в реальных конструкциях. В этом случае испытание контрольных образцов позволяет установить, существует ли вина клеевого материала при возникновении различных дефектов конструкций.

Может показаться, что такой метод не является эффективным, поскольку требует использования большого количества образцов и предполагает наличие специальных мест для их хранения. Тем не менее данный способ очень эффективен, и несмотря на все его недостатки, широко используется на предприятиях.

7.4. Стойкость клеев к действию эксплуатационных факторов

Все ранее рассмотренные методы контроля не учитывали процессы старения клеевых материалов при длительном воздействии различных эксплуатационных факторов. Способность сохранять свои свойства характеризуются показателями долговечности. Понятие долговечность разные исследователи трактуют по-разному, как например:

- способность клеевого соединения сохранять исходные свойства весь эксплуатационный период изделия;
- незначительно изменять свои свойства в процессе длительной эксплуатации;
- допускается ухудшение исходных характеристик клеевого соединения, но не свыше *20–30% от первоначальной величины.*

Нет однозначного мнения по вопросам, что следует понимать под «длительным сроком эксплуатации». Для одних деталей – время их эксплуатации оценивается минутами, для других – годами. Нет ответа на вопрос, какими методами однозначно определять степень старения клеевого материала. Все это приводит к необходимости стандартизации методов контроля длительной прочности. Особое внимание необходимо уделить методам исследования процессов изменения свойств клея при воздействии самых различных эксплуатационных факторов, среди которых важнейшими являются температура и рабочие среды.

7.4.1. Причины старения клеевого материала

Наиболее значимыми факторами, приводящими к ухудшению свойств клеевого соединения, являются:

- нагрузки, статические и динамические;
- температура и электромагнитные поля;
- вода, воздух (кислород) и свет (ультрафиолетовое облучение);
- различные микроорганизмы.

Некоторые из этих факторов действуют самостоятельно. Это относится к действию электрических и магнитных полей. То же можно сказать и о воздействии бактерий и других микроорганизмов. В то же время бактерии воздействуют на клей при определенной температуре и влажности. Фотоокисление под воздействием кислорода и ультрафиолетового облучения происходит при одновременном воздействии на клеевой шов различных других климатических факторов. Таким образом, на практике имеет место комплексное воздействие всех выше названных факторов на прочностные и другие свойства клеевых соединений.

Рассмотрим последовательно влияние каждого из них.

Температура

Температура может рассматриваться как фактор старения (деградации) и как фактор, ускоряющий отрицательное воздействие воды, ультрафиолета и пр.

Роль агента разрушения

Клеевые материалы разрушаются под воздействием тепла в результате процессов термодеструкции. В технических требованиях (п. 6.2.1),

предъявляемых к свойствам клеевого соединения, должны быть указаны не только значения предельных температур, но и длительность их воздействия и значения механических характеристик клеевых соединений при этих условиях. Например требуется, чтобы «клеевое соединение сохраняло исходные прочностные свойства в течение несколько тысяч часов при температуре свыше 260 °С, несколько десятков часов при температуре 320 – 350 °С и несколько минут при температуре свыше 800 °С». Для того, чтобы грамотно определить период времени, в течение которого клеевое соединение не будет разрушаться в заданных температурных условиях, необходимо провести дифференциально термический анализ.

Кинетика отверждения

Измеряя изменение концентрации функциональных групп при воздействии температуры, определяют время, необходимое для отверждения клеевого материала при заданных условиях. Кинетику химических реакций традиционно описывают уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-Ea / RT),$$

где k – константа скорости химической реакции; T – абсолютная температура, по Кельвину K ($^{\circ}C + 273,15$); R – газовая постоянная (постоянная Больцмана, равная $8,36 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); Ea – энергии активации, $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$); k_0 – константа.

Зная значения Ea и k_0 , можно рассчитать скорость химической реакции (при заданной температуре) и определить время, требуемое для ее завершения.

Упрощенно считают, что скорость удваивается при каждом увеличении температуры на 10° : (например, при температуре $120^{\circ}C$ на проведение реакции требуется 9 ч., при комнатной температуре она будет продолжаться около одного года) при $120^{\circ}C$ длится на $1024 [2^{10}]$ дольше, т.е. 1 год при температуре окружающей среды.

При использовании для расчетов уравнения Аррениуса следует помнить, что процессы структурирования и деструкции могут протекать практически одновременно. В этом случае значение энергии активации не соответствует энергии активации процесса снижения прочности (или другого показателя). Допускается для предварительных расчетов использовать уравнение:

$$k = A \cdot \exp(-B/T).$$

Для расчетов достаточно определить константы A и B . На практике этими уравнениями пользуются ограниченно, поскольку о результатах процессов старения удобнее судить по изменению показателей прочности, деформационных характеристик или других свойств клеевого материала.

Влияние температуры на процессы старения под воздействием других эксплуатационных факторов

Если термостойкость клеевых материалов отвечает условиям эксплуатации склеенных конструкций, то и в этом случае она оказывает дополнительное отрицательное воздействие, поскольку способствует увеличению скорости протекания других процессов. Она ускоряет:

- скорость разрушения при воздействии напряжений, вызывает необратимые деформации, что приводит к текучести;
- скорость диффузии воды (влаги) ускоряет набухание клея, вызывает его деструкцию.

В качестве критерия, определяющего работоспособность клеевого соединения при воздействии повышенных температур, можно использовать разницу между температурой стеклования T_g и предельными значениями рабочих температур T_s (рис. 7.16). Рассмотрим возможные варианты:

- T_s больше T_g на 20–30 °С, в этом случае клеевые швы не деформируются и клеевой материал сохраняет исходные свойства. Вероятность термодеструкции в этом случае невелика.
- Если температура стеклования меньше, чем рабочая температура эксплуатации клеевого соединения, то в этом случае в диапазоне ($T_g - 30$ °С) – T_g начинают происходить процессы ускоренного старения (рис. 7.16, затемненная область).

Как следует из приведенной на рис. 7.16. зависимости, области рабочих температур, где скорость старения клеевых материалов мала, всегда находятся ниже температуры стеклования на несколько десятков градусов: $T_g - 30$ °С.

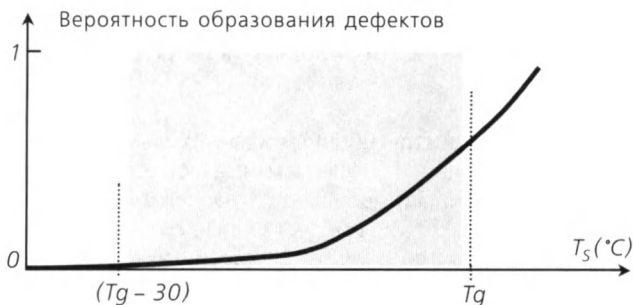


Рис. 7.16. Влияние температуры на скорость возникновения дефектов в клеевом соединении

Ошибки, возникающие при использовании уравнения Аррениуса

Уравнение $k = A \cdot \exp(-B/T)$ для удобства использования логарифмируют и получают зависимость $\ln k = -B/T + \ln A$, для которой и определяют неизвестные коэффициенты. При использовании такого подхода следует помнить, что при логарифмировании происходит некоторое искажение уравнения Аррениуса, поскольку диапазон изменений $\ln k$ существенно меньше, чем диапазон $1/T$ (тем более, если температура выражается не по Цельсию, а по Кельвину). Эти отличия не носят принципиального характера, однако существенно уменьшают точность проведенных расчетов.

Влияние нагрузок

Способность клеевого соединения сопротивляться таким нагрузкам и является одним из важнейших требований, предъявляемых к клеевому соединению. Величины нагрузок, при которых начинаются процессы разрушения, можно рассматривать как ограничения условий, при которых данное клеевое соединение не может быть использовано.

Статические нагрузки

Испытания на ползучесть (п. 7.2.1) позволяют определить способность клеевых материалов выдерживать нагрузки при постоянной температуре в течение длительного времени. Если при воздействии таких нагрузок в клеевых материалах начинают происходить процессы *пластической деформации* (п. 7.3) (она является необратимой), клеевые соединения теряют свою способность сопротивляться условиям нагружения. В обоих случаях наблюдается постепенное изменение

свойств (можно эти процессы назвать старением) и требуется определить скорости протекания этих процессов и предельные величины нагрузок.

Для большинства конструкционных клеевых материалов величины их когезионной прочности выше, чем адгезионной. Поэтому процессы разрушения начинают происходить на межфазной границе. Постепенно происходят процессы, связанные с реорганизацией макромолекулярных цепей, которые приводят к постепенному ухудшению когезионных свойств клеевого материала.

Для эластомерных клеев упрощенно принимают, что величины нагрузок не должны превышать 10% от разрушающих. Постоянные статические нагрузки (ползучесть) и одновременное воздействие климатических факторов являются типовыми условиями работы клеев, если они применяются для крепления наружных афиш. Для конструкционных клеев величины нагрузок, при которых начинают происходить процессы ползучести, несколько больше и зависят от свойств материалов.

Динамические нагрузки

Такой тип нагружения характеризуют величиной нагрузки, амплитудой и частотой приложения нагрузок. Даже если величина приложенной нагрузки существенно ниже предела прочности клеевых материалов, происходит постепенное снижение прочности. Эти потери прочности называют *усталостью* и объясняют нехваткой времени для полной *релаксации* напряжений при каждом цикле нагружения.

Такое объяснение не является точным, поскольку при циклических нагрузках также могут иметь место процессы деструкции и, следовательно, будет происходить необратимое изменение свойств клеевого материала.

Для динамических условий нагружения принято полагать, что допустимыми являются нагрузки, не превышающие 1–2% от предельно допустимых. Таким образом, величины допустимых динамических нагрузок в 5–0 раз меньше, чем величины допустимых статических нагрузок.

Вода и влажность

Клеевые соединения могут в течение всего срока эксплуатации изделий находиться под воздействием воды или ее паров. Вода приводит

к быстрому изменению свойств клея и в первую очередь оказывает влияние на величину адгезионной прочности клеевого соединения.

Влияние воды и влаги на процессы старения клея и ухудшение свойств клеевого соединения

Конструкционные клеи

Традиционно в качестве образцов для определения влияния воды на свойства клеев используют диски определенного диаметра, которые погружают в воду и периодически путем взвешивания определяют их массу. Увеличение массы говорит о том, что материал набухает и происходит изменение его свойств.

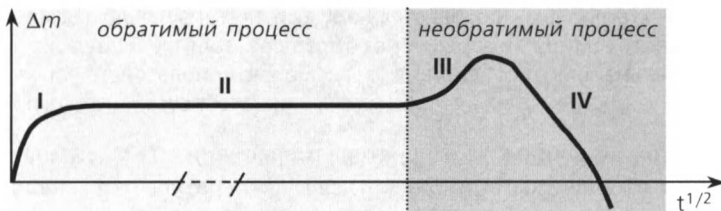


Рис. 7.17. Поглощение воды полимерными материалами

Типовая зависимость массы от времени показана на рис. 7.17, где по одной оси отложены значения увеличения массы Δm %, а по другой оси — функции времени $t^{1/2}$ (в соответствии с уравнением Фика). На данной кривой можно выделить 4 участка.

I участок. Если поверхность образца большая («бесконечная» по законам Фика), а толщина, наоборот, малая, то по углу наклона данной кривой можно определить значения *коэффициента диффузии*, который определяет при заданной температуре.

II участок. Этот участок соответствует области насыщения клеевого материала водой. Ему свойственна повышенная плотность. Увеличение массы, например, для клеев на основе эпоксидных и фенолоформальдегидных смол составляет 1–3%. Для акрилатных и полиэфирных — 5%, для клеев на основе термопластичных материалов, например, полиамидных и для клеев на основе целлюлозы, значения прироста массы Δm могут превышать 10%. Структура клеевого материала в этой зоне остается неизменной и механические свойства клея

также не изменяются. После сушки восстанавливается исходное значение массы.

III участок. В этой области происходит процесс пластификации клея водой. Вода также может вступать в химическое взаимодействие с имеющимися функциональными группами. С помощью сушки полностью восстановить исходную массу клея становится невозможным. Происходит снижение температуры стеклования T_g , и ухудшаются механические свойства клеевого соединения.

Типовые повреждения

В процессе пластификации водой происходит изменение поверхности клеевого шва. Она становится неровной (шероховатой). Эти дефекты поверхности легко обнаружить при визуальном осмотре. В качестве мер, которые способствуют защите клеевого слоя от дальнейшего воздействия влаги, можно использовать нанесение непосредственно на клеевой шов лакокрасочных защитных покрытий.

IV участок. Как только температура стеклования T_g уменьшается настолько, что начинает приближаться к температуре окружающей среды, происходит химическая реакция (гидролиз), при которой имеют место разрывы цепей. Это приводит к уменьшению когезионной прочности материала, и, как следствие, снижается адгезионная прочность и происходит разрушение клеевого соединения.

Клеевое соединение

Методика испытаний клеевых соединений аналогична. Склеивают партию образцов и помещают их в воду. Характер зависимости изменения массы от времени также не изменяется. Отличительной особенностью клеевых соединений является небольшая (по сравнению с предыдущим случаем) площадь клея, т.к. со всех сторон клей защищен от воздействия влаги склеиваемыми поверхностями. Периметр клеевого шва существенно меньше площади, и поэтому величина изменения массы при испытании клеевых соединений существенно ниже, чем при испытании клеев. Однако это не означает, что вода не причиняет клеевому соединению вред. Наоборот, вода и влага относятся к наиболее опасным (наряду с температурой) факторам, которые приводят к ухудшению прочности склеивания.

Особое внимание при проведении испытаний на стойкость клеевых соединений к длительному воздействию воды следует обращать на:

- дефекты структуры, поскольку именно на этих участках начнутся процессы пластификации, что приведет к постепенному изменению свойств;
- температуру, особенно важно, что температура воды приближается к температуре стеклования клея T_g ;
- механические нагрузки. Даже если их уровень невелик (10% от разрушающих при воздействии статических нагрузок), тем не менее совместное воздействие воды и нагрузок ускоряет процессы диффузии воды, и в результате происходит быстрое старение клеевого материала.

Ошибочно полагают, что сроки эксплуатации клеевых соединений при постоянном их контакте с водой невелики. Существует множество конструкций, которые длительное время (десяtkи лет) эксплуатируются при постоянном контакте с водой, и при этом не происходит разрушения клеевых соединений.

Применение воды в качестве инструмента для определения качества склеивания

На рис. 7.18 схематично показаны те места в клеевом шве, где может скапливаться влага. Это микронеровности поверхностей склеиваемых деталей, где из-за их шероховатости имеются пустоты (т.е. микронепроклей). Влага на этих участках склеиваемых поверхностей конденсируется.

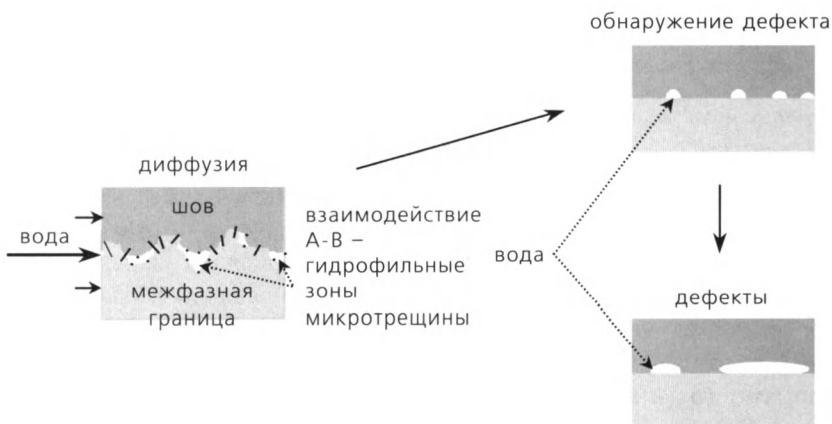


Рис. 7.18. Влияние воды на клеевое соединение

Обнаружение дефектов

Конденсация воды в микронеровностях склеиваемых поверхностей возможна, если относительная влажность окружающей среды равняется 70% и более. Например, такой климат характерен для субтропиков (космическая база в Куру). Скорость старения клеевых материалов в таких условиях зависит не только от свойств клея, склеиваемых материалов, но и от геометрии клеевого шва. Чем меньше толщина склеивания, тем медленнее происходят процессы диффузии воды. Это справедливо только в том случае, если в клеевом шве отсутствуют дефекты. К таким дефектам относятся:

- «голодный» клеевой шов;
- на склеиваемых поверхностях присутствует электролит, вызывающий их коррозию;
- низкая адгезионная прочность, связанная с плохой очисткой склеиваемых поверхностей;
- дефекты склеивания, которые могут иметь разное происхождение: неравномерность толщины клеевого шва, неполное отверждение клея и пр.

Диффузия воды в клеевой шов увеличивается, если начинаются процессы коррозии склеиваемых деталей. Процессы коррозионного разрушения имеют место не только при склеивании металлических деталей, но они характерны и для различных сплавов, в том числе и алюминиевых. В результате образования продуктов коррозии происходит изменение структуры деталей, изменяется их плотность, увеличивается гидрофильность.

Влияние шероховатости склеиваемых поверхностей на стойкость клеевых соединений к воздействию влаги

Вода конденсируется в микродефектах (карманчиках) поверхностных слоев склеиваемых деталей и постепенно диффундирует по границе раздела клей – склеиваемые поверхности. Происходит сольватация, что приводит к постепенному слиянию капель воды и образованию все более увеличивающихся участков сплошной водной пленки (рис. 7.18). Как правило, потеря прочности клеевого соединения происходит намного раньше, чем заканчиваются процессы сольватации. Чем более грубой является шероховатость склеиваемых деталей, тем скорее происходит потеря прочности склеиваемых соединений.

Совместное влияние нескольких факторов

Совместные действия (наложение эффектов) трех основных факторов, воды – температуры и напряжений – на процессы старения клеевых материалов мы рассмотрели выше. Учитывая важность рассматриваемых проблем, повторим еще раз, что потери прочности будут меньше, если:

- напряжения не превышают 10% от разрушающих при воздействии статических нагрузок;
- рабочая температура не будет превышать температуру $T_g - 30^\circ\text{C}$;
- влажность окружающей среды будет ниже 70%.

На рис. 7.19 показана соответствующая диаграмма (автор Ж. Кошняр), которая позволяет определить условия, где клеевое соединение будет обладать требуемыми значениями длительной прочности. На диаграмме рассмотрены две области. В первой обеспечивается надежная работа клеевого соединения и именно такими, как это показано на диаграмме, должны быть значения нагрузок, температур и влажности. Во второй области процессы старения существенно ускоряются и, следовательно, клеевое соединение не обеспечит надежной работы при этих значениях нагрузок, температур и влажности. Данная диаграмма, она также называется «*диаграммой рабочих условий*», позволяет определять допустимые условия эксплуатации клеевого соединения и является помощником при выборе клеевого материала.

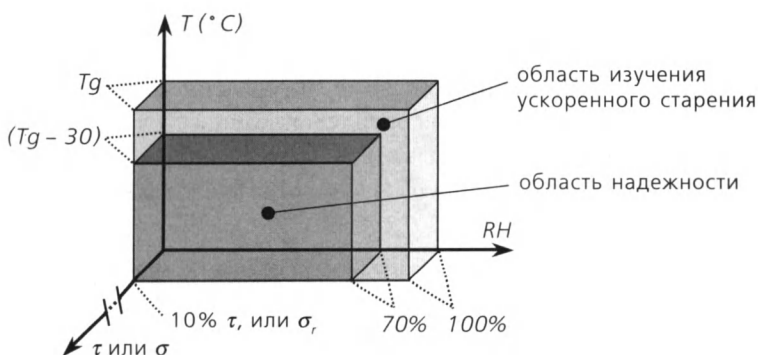


Рис. 7.19. Диаграмма рабочих условий

7.4.2. Прогнозирование долговечности

Известно, что клеевые соединения со временем изменяются, однако причины, по которым это происходит, неизвестны и также неизвестно и точное время, когда произойдет разрушение.

Проблема точного прогнозирования сроков службы клеевых материалов является одной из наиболее сложных и интересна специалистам самых различных отраслей. Не следует относить проблему обеспечения долговечности только к таким отраслям промышленности, как транспорт, авиация, космонавтика. Проблемы долговечности не менее актуальны в строительстве и во всех отраслях, где используются клеевые материалы. Каждому потребителю продукции целесообразно предвидеть сроки, когда эта продукция выйдет из строя. К показателям, которые позволяют количественно оценить сроки службы изделий, относятся: *вероятность безотказной работы и ресурс (срок службы до отказа)*.

Решение этих задач возможно, если знать предельно допустимые характеристики клеевого соединения для каждой конструкции и учесть скорость изменения свойств клеев в процессе эксплуатации в течение длительного времени. Задача расчета показателей надежности несколько упрощается, если в качестве выходных параметров рассматривать не весь комплекс свойств клеевого соединения, а какой то один из показателей. Тем не менее, даже при таком упрощении задача по-прежнему остается достаточно сложной.

При решении задач по определению долговечности клеевого соединения необходимо знать следующие характеристики клеевого соединения: разброс значений выходного параметра в результате используемой технологии склеивания, определение скорости процессов старения клея в конкретных эксплуатационных условиях и значения предельно допустимых параметров.

Для определения разброса значений выходного параметра требуется:

- определить, на каких образцах будут проводиться испытания, выбрать марки клея, определить технологию склеивания и определить разброс этих характеристик, связанный с влиянием технологии;
- составить протокол результатов этих испытаний;
- обработать результаты испытаний для определения достоверности полученных результатов.

В ходе этого этапа испытаний прогнозируется долговечность клевого соединения с учетом технологии склеивания и изготавливаются образцы для проведения последующих испытаний, позволяющих оценить скорость старения клея при длительном воздействии эксплуатационных факторов.

Воспроизводимость полученных показателей надежности зависит от точного повторения всех условий эксперимента.

Сроки прогнозирования долговечности зависят от требований к склеиваемым конструкциям. Предполагается, что если известны какие-то долговременные прогнозы по срокам эксплуатации, то их можно распространить и на более длительные периоды. При оценке показателей надежности выделяют два этапа: первый – получение данных, второй – их обработка.

Получение данных

Для оценки долговечности проводятся такие же испытания, как для оценки прочности склеенных конструкций: разрушающие напряжения при сдвиге, отрыве, изгибе, кручении и отслаивании. Используются те же образцы и условия нагружения. Основное отличие заключается в том, что получаемая при таких испытаниях точность (погрешность составляет 20–30%) является очень низкой и приводит к еще большим погрешностям при оценке показателей надежности. Именно по причине большого разброса результатов экспериментальных исследований при оценке показателей надежности достаточно редко используются результаты испытаний на ползучесть (п. 7.2.1). По этой же причине не используют результаты испытаний на усталость. В качестве примера нецелесообразности использования для расчета показателей надежности результатов некоторых испытаний рассмотрим метод определения прочности при использовании клина (п. 7.1.2.).

Недостатки в применении метода клина при расчетах показателей надежности

Определяемая при таких испытаниях нагрузка является постоянной. Она вызывает увеличение макротрещины на некоторую длину, что и приводит к разрушению когезионной прочности клеевого соединения. Любое последующее уменьшение сопротивления связано с зарождением новых микротрещин и с дальнейшим увеличением ма-

гистральной трещины. Главным преимуществом данного метода испытаний является возможность контролировать эти изменения на одном образце, тогда как при других способах нагружения, если требуется определить новый параметр, необходимо использовать новую партию образцов.

Первый недостаток данного метода – сами условия испытания (специально создается макродефект, который впоследствии, опять же специально, еще более увеличивают), т.е. редко встречаются в реальных условиях эксплуатации клеевых соединений. Второй недостаток – велика вероятность на следующем образце не воспроизвести такую же трещину, что приведет к тому, что и результаты испытаний второго образца будут существенно отличаться от результатов испытания первого.

Различие между результатами различных исследователей, которые занимаются решением вопросов прогнозирования, заключается в методах проведения ускоренных испытаний и в использовании различных методов обработки результатов экспериментальных исследований. Основное назначение ускоренных испытаний – определить за короткий промежуток времени, каким образом, т.е. с какой скоростью, будут изменяться свойства клеевого соединения при заданных внешних воздействиях. Это сложная задача, поскольку внешние воздействия, как правило, не ограничиваются влиянием какого-то одного фактора.

Старение клеевых материалов в естественных условиях

Самыми удобными являются испытания, в которых создаются механические нагрузки, поскольку существует специальное испытательное оборудование, которое позволяет в течение достаточно продолжительного времени задавать в циклическом режиме различные варианты нагружения. Например, клеевые материалы, используемые для изготовления обуви, испытываются на стендах, где создаются условия нагружения, копирующие ходьбу человека. Результаты таких испытаний легко пересчитать в реальные условия эксплуатации. Например, есть простая связь (число шагов за единицу времени) между ускоренными механическими испытаниями и обычными условиями работы клеевого соединения.

Влияние температуры и влажности учитываются путем длительного хранения склеенных образцов в определенной климатической зоне. Всего существует восемь климатических зон (экваториальная, субтропическая, тропическая, муссонная, средиземноморская, оке-

аническая, континентальная и полярная), которые отличаются между собой по температурному диапазону, относительной влажности и сочетанию этих двух факторов в течение суток, месяцев, лет. На них влияют высота над уровнем моря, соседство морей, наличие близости крупных промышленных зон и пр., к этим же факторам следует добавить метеорологические условия. Изделия, которые длительно находятся в эксплуатации в заданных географических зонах, также считают показательным. Они работают как бы «под контролем» до тех пор, пока они перестанут выполнять свои функции. Период времени, в течение которого данные изделия были в работоспособном состоянии, и рассматривается как срок эксплуатации, по которому определяют скорость старения. Преимуществом оценки результатов эксплуатации реального изделия является реальная картина поведения клеевых соединений во времени. Недостатком данного метода является его длительность и большая вероятность того, что при эксплуатации произойдет повреждение не тех узлов, которые требуется исследовать.

Ускоренное старение эталонных образцов

В основу данного метода положен принцип моделирования рабочих условий. Как показано на рис. 7.19, известны величины механических нагрузок, которые являются безопасными и не приводят к разрушению клеевого соединения. Также известны нагрузки, которые вызывают ускоренное старение. Это же относится к температуре и влажности. Если проводить испытания на режимах, вызывающих ускоренное старение, то продолжительность их будет существенно меньше.

Оборудование для проведения ускоренных испытаний

Наряду со стандартным испытательным оборудованием используются различные варианты аппаратов искусственного старения (*климатические камеры*). Модели климатических камер могут быть самыми различными и отличаться между собой не только рабочими объемами (стандартные камеры имеют объем от 100 до 2000 л), но и оснасткой, и вариантами условий, которые могут быть созданы в климатических камерах. В качестве климатических камер используются:

- обычные «термостатические» баки;

- камеры с программируемой температурой и скоростью ее изменения, которые могут функционировать в диапазоне от -100 до $+200$ °С;
- камеры с программируемыми температурой и влажностью;
- специальные климатические камеры, сочетающие свойства всех предыдущих и позволяющие чередовать темноту — свет и интенсивность ультрафиолетового облучения;
- камеры с особой атмосферой: это могут быть чистый кислород, инертные газы, агрессивные газы, туман, солевой туман (для моделирования морской атмосферы), загрязняющий туман и пр.

Стоимость испытаний в климатических камерах

Климатические камеры – оборудование «тяжелое» (требуется специальное помещение), дорогостоящее (в среднем 40 тыс. евро на единицу), громоздкое (требует площади в несколько квадратных метров), шумное (это связано с постоянной работой компрессоров), энергоемкое (необходимо постоянно поддерживать заданные режимы). Продолжительность ускоренных испытаний может составлять тысячу часов. Отсюда следует, что только крупные промышленные предприятия, специализирующиеся в этой области, могут себе позволить такие затраты. Это действительно «дорогое» испытательное оборудование, однако если хотим «прогнозировать» долговечность клеевых соединений, такие затраты необходимы.

Методы ускоренного старения

Подразделяются на статические и динамические. Первые позволяют определить время, в течение которого клеевые соединения выдерживают определенные температурные другие воздействия прежде, чем будет происходить потеря их механической прочности. Сложность в обработке результатов таких исследований заключается в необходимости испытаний большого количества образцов. Чаще всего проводят старение в:

- **атмосфере, насыщенной растворителем.** Разрушение клеевого шва в этих условиях происходит из-за адсорбции растворителя по межфазной границе. Видимыми следами этого процесса является «растрескивание» клеевого шва по периметру клеевого соединения.
- **солевом тумане** (чаще всего используется метод продувки образцов воздухом, насыщенным парами соли). При таких испытаниях изучают влияние образующихся продуктов коррозии склеиваемых деталей на прочность клеевого соединения.

- **водном растворе** (в раствор могут быть добавлены поверхностно-активные вещества). В качестве испытательной среды также используют «**влажные компрессы**». Такие испытания проводят в тех случаях, когда клеевое соединение планируется использовать при изготовлении транспортных машин и механизмов.

Методика испытания «влажным компрессом»

Склеенные образцы заворачиваются в пропитанную водой (или другой испытываемой средой) вату и герметично упаковываются в полиэтиленовый мешок, который, в зависимости от условий испытаний, можно держать в подогреваемых камерах (следует не допускать испарения воды и для этого необходимо следить за сохранностью герметичности упаковки). Клеевые соединения выдерживают при 70 °С от нескольких дней до нескольких недель. По окончании испытаний образцы вынимают из мешков, очищают от следов ваты, вытирают и далее охлаждают при –20 °С в течение нескольких часов. Основное назначение режима охлаждения – определить наличие следов воды в микротрещинах. *В некоторых случаях охлаждение проводят не вынимая образцы, т.е. непосредственно в мешках.* По нашему мнению, это приводит к искажению результатов. После тщательного визуального осмотра образцов их выдерживают при комнатной температуре в течение суток и проводят механические испытания. Если прочность клеевых соединений после старения составляет 70–80% от исходной, то такие результаты являются удовлетворительными, и принимают, что стойкость клея к данным условиям считается в пределах нормы.

Периодичность испытаний клеевых соединений при данной методике может назначаться исследователями самостоятельно. Общим требованием является:

- необходимость более частых испытаний на начальных этапах выдержки образцов. Первые испытания проводят, как правило, через несколько дней для выдержки. При проведении испытаний следует помнить, что первоначально необходимо провести визуальный контроль с целью выявления микродефектов.
- с увеличением продолжительности выдержки в испытываемых средах периодичность испытаний постепенно уменьшается, т.е. периоды времени между испытаниями увеличиваются. Общая продолжительность выдержки в испытываемых средах определяется в зависимости от условий эксплуатации изделий, где применяются данные клеевые материалы.

Недостатком данного метода является большая длительность. Скорость старения клея при таких испытаниях существенно зависит от их смачиваемости. При прочих равных условиях гидрофильные материалы разрушаются быстрее, чем гидрофобные.

Для уменьшения времени проведения экспериментальных исследований используют методы ускоренного старения. Клеевые образцы выдерживают в условиях переменных температур: тепло – холод, влажность – сухой воздух, иногда эти режимы комбинируют. Испытания клеевых соединений проводят после выдержки их при комнатной температуре в течение суток. Если прочность клеевых соединений после старения остается в пределах 70–80% от исходной, то такие результаты являются удовлетворительными и принимают, что стойкость клея в данных условиях считается в пределах нормы.

Методики выбора режимов ускоренного старения в каждой отрасли промышленности свои, и достаточно часто эта информация является закрытой и держится в тайне. Обычно продолжительность теплового старения составляет 500–1000 циклов в диапазоне температур от -60 до $+110$ °С и влажное старение проводят в течение 500–1000 ч при температуре 80 °С и 90% влажности. Используют также менее или более строгие режимы испытаний, и количество циклов может изменяться от нескольких десятков до нескольких тысяч. Каждый режим испытаний позволяет моделировать определенный цикл эксплуатационных условий нагружения, например в авиастроении моделируют циклы *взлет – полет – приземление – промежуточная посадка* самолетов. Обычно в каждом цикле ускоренных климатических испытаний склеенные образцы:

- охлаждают до -60 °С за 10 мин с одновременным уменьшением относительной влажности;
- выдерживают при -60 °С и нулевой влажности в течение 4 ч;
- нагревают от -60 °С до $+80$ °С и увеличивают влажность до 90% за 30 мин;
- выдерживают при $+80$ °С и влажности 90% в течение 4 ч.

Основные задачи, решаемые при ускоренных испытаниях

Целью испытаний ускоренного старения, независимо от программы этих испытаний, является определение зависимостей изменения показателей механической прочности от времени выдержки в климатических камерах. Однако небольшие значения в изменении прочностных свойств измеряемых параметров плюс недостаток точности измерений могут привести к необходимости проведения дополнительной серии испытаний. Для точного определения показателей

долговечности в результате экспериментальных исследований необходимо:

- определить промежуток времени, при котором значение определяемого параметра прочности клеевого соединения составит как минимум 70% от первоначальной величины;
- определить скорость, с которой происходит ухудшение прочности клеевого соединения. В идеале целесообразно собрать информацию об изменении исходной прочности до полного разрушения клеевого соединения, т.е. определить величину падения прочности от 0 (исходное значение) до 100 (предельное состояние);
- точно фиксировать промежуток времени (длительность пребывания в климатической камере) и количество циклов.

Возможны два вида прогнозирования: первый вид – *приблизительный*, второй – *точный*.

- **Приблизительное прогнозирование (прикидочные расчеты долговечности)** выполняют, как правило, только на основании собственного опыта, имеющегося при разработке (или эксплуатации) аналогичных клеевых конструкций. В основе таких прогнозов лежит методика использования коэффициентов, с помощью которых определяют, в каких соотношениях находятся между собой ускоренные и реальные условия эксплуатации.

Методика приблизительного прогнозирования Боинга

Данный метод испытаний стандартизован ISO 15107. Для таких испытаний используют метод расщепления клином при следующих режимах: выдержка 1 час при температуре 35°C в атмосфере, насыщенной влагой (используются длинные образцы, размером 12x3 см). Если размеры трещины меньше 2,5 мм (0,1 дюйм), принимают, что клеевое соединение обладает требуемой долговечностью при температурах окружающей среды и относительной влажности 50%. Если трещина распространяется более чем на 6,3 мм (0,25 дюйма), клеевое соединение признается неработоспособным в этих условиях. Приблизительность получаемых в результате использования таких экспериментальных данных расчетов связана с тем, что рассматриваются только два крайних размера трещины и не учитываются возможные промежуточные значения.

- **Точное прогнозирование** основано на знании точных значений скорости изменения свойств клеевых соединений. Методика экспе-

риментальных исследований в этом случае, основана на использовании нескольких режимов ускоренного старения. Для каждого из режимов определяют скорость старения и далее, сравнив между собой результаты нескольких режимов испытаний, строят корреляционные зависимости, которые позволяют более точно рассчитать значения долговременной прочности.

Пример использования методики точного прогнозирования

Уравнение Аррениуса позволяет определить константу скорости химической реакции при определенной температуре. Получаемые при таких расчетах данные являются достаточно достоверными. Если использовать методы планирования эксперимента и на основании этих результатов построить корреляционные зависимости скорости старения от режимов ускоренных испытаний, то в этом случае будут получены более точные результаты константы скорости химической реакции. Пример нескольких режимов испытаний приведен ниже.

- $T=80$ °C и влажность = 70, 80, 90 и 100%;
- Влажность = 90% и $T=70, 80, 90$ и 100 °C;
- Циклы чередования режимов испытаний можно задавать и по температуре, и по влажности.

Определяют количество циклов, при которых начинаются процессы старения клея, и изменяется прочность клеевого соединения. В результате таких экспериментов строят стандартные уравнения регрессии, которые используются для определения количества циклов при воздействии любых иных значений температур и влажности. Для определения точности полученных математических моделей применяют методики определения достоверности коэффициентов в уравнении регрессии стандартными методами теории планирования эксперимента.

Использование полученных оценок долговечности

Будем полагать, что в результате всех проведенных исследований долговечности получены определенные экспериментальные данные. К оценке этих данных следует подходить достаточно осторожно. Это в первую очередь связано с тем, что продолжительность эксперимента, как правило, составляет значительный период времени, и за это время могли произойти события, которые могут поставить под сомнение значимость полученных результатов. Это в первую очередь связано с тем, что могут быть уточнения условия эксплуатации, например, температуры, которые не соответствуют тем, что были использованы в эксперименте. В этом случае требуется либо проводить

новые эксперименты, либо вводить специальные коэффициенты, которые помогали бы пересчитывать имеющиеся результаты.

Это говорит о том, что прежде чем приступать к планированию испытаний на долговечность, целесообразно уточнить информацию об условиях длительной эксплуатации склеенного изделия.

Методы приблизительного и точного прогнозирования позволяют получить полезную информацию, которая учитывается при разработке клеесборных изделий, внедрении новых клеевых материалов, при разработке новых технологий склеивания, а также при разработке новых методов контроля качества клеевых соединений. Методы испытаний ускоренного старения или в естественных условиях эксплуатации являются единственным способом определения долговечности. Для увеличения точности прогнозов широко используют вероятностные методы, которые позволяют учесть влияние погрешностей измерения и определяют достоверность полученных результатов.

Следует отметить, что среди специалистов, работающих в области разработки и внедрения технологии склеивания, вероятностные методы расчетов не получили большого распространения. Это, вероятно, связано с тем, что ведущие специалисты в области склеивания работают в авиационной и ракетокосмической промышленности. Они обладают высокой квалификацией и огромным опытом, и поэтому для них бывает достаточно просто собственных знаний и опыта, чтобы с высокой степенью точности оценить долговечность той или иной клеевой конструкции.

Знание методов точного прогнозирования позволяет не только оценивать длительную прочность клеевого соединения в тех или иных условиях эксплуатации, но и позволяет сделать следующий шаг — управлять долговечностью.

7.4.3. Управление долговечностью

В течение двух последних десятилетий появились принципиально новые технические решения, позволяющие проводить диагностику конструкции в течение всего срока ее эксплуатации. Если раньше разработчики ставили перед собой задачу создать конструкцию, которая бы имела максимальный срок долговечности, то сегодня они решают проблемы создания конструкций с регулируемой долговеч-

ностью. Это не означает, что проблема повышения долговечности больше не является актуальной. Новая постановка задачи связана с тем, что одним из способов увеличения долговечности является своевременная диагностика повреждений, далее либо проводят ремонт изделия, либо утилизацию.

Проблема управления долговечностью может рассматриваться с двух точек зрения:

- обеспечение гарантий долговечности на определенный срок эксплуатации;
- определение сроков проведения ремонтно-профилактических мероприятий.

Гарантия надежности

При решении задач обеспечения долговечности на определенный период времени специалисты (эта наука называется наукой об *управлении производственным риском*) используют понятие «отказ», которое является одним из базовых в теории надежности и очень редко применяется в технологии склеивания. Методика определения надежности заключается в следующем:

- определить значение выходных параметров, которые характеризуют свойства клеевого соединения и выход которых за установленные пределы приведет к отказу;
- определить степень риска, составив *диаграмму отказов*, базовая схема которой показана на рис. 7.20. На этой схеме по одной оси отложена вероятность возникновения отказа, по другой – возможные последствия отказа;
- расположить по степени значимости последствия отказа;
- определить мероприятия, позволяющие уменьшить или свести до минимума риски возникновения отказа.

Рассматривая разрушение клеевых соединений или наличие дефектов клеевого материала или клеевого соединения в качестве критерия отказа, можно подойти к управлению долговечностью клеесборных конструкций.

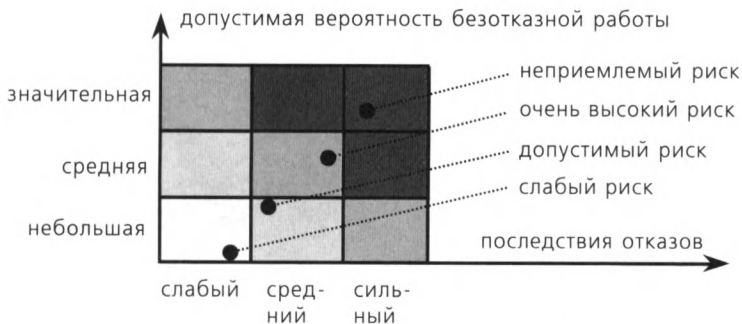


Рис. 7.20. Пример графической схемы оценки последствий отказа

Классификация клеевых соединений по последствиям отказа

Если рассматривать клеевой материал как упругое твердое тело, то его разрушение произойдет по одной из следующих причин:

- возникает и постепенно прорастает, увеличиваясь в размерах, магистральная трещина, которая приводит к появлению опасности разрешения клеевого материала;
- постепенно происходит накопление напряжений, что может приводить к образованию множества микротрещин, что также, начиная с определенной величины, может приводить к разрушению клея и клеевого соединения.

Возможные причины образования дефектов и вероятности их влияние на долговечность клеевого соединения показаны на рис. 7.21.

Причины, приводящие к возникновению отказов

Их можно разделить на три группы: первая группа относится к ошибкам, возникающим при проектировании конструкции (**с**), вторая связана с технологией (**г**), третья — с неправильно выбранными условиями эксплуатации (**у**). Первая группа факторов оказывает влияние на скорость распространения трещин, тогда как вторая и третья группы факторов относятся к причинам, по которым происходит возникновение дефектов клеевого материала.

Все факторы разделены на группы в зависимости от своего влияния на вероятность возникновения дефектов и от возможных последствий отказа.

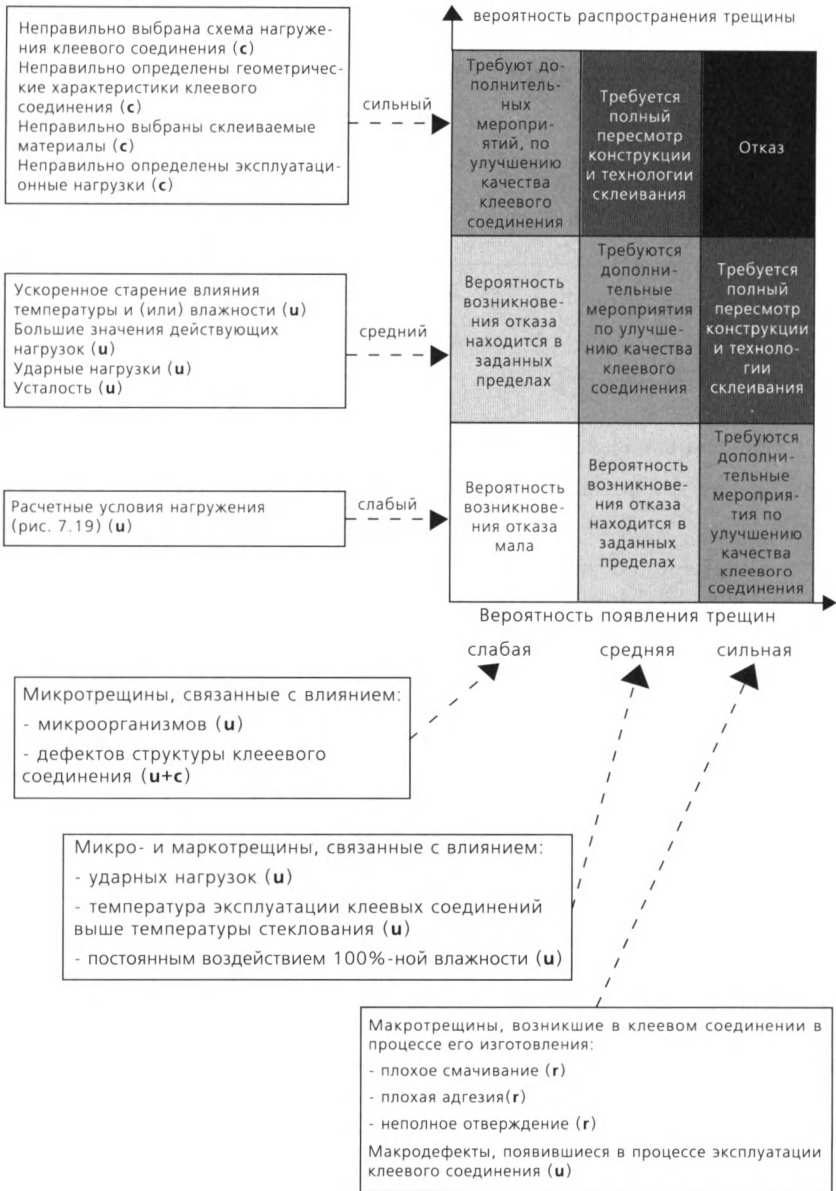


Рис. 7.21. Зависимость вероятности возникновения дефектов от конструкторских, технологических и эксплуатационных факторов

Способы уменьшения вероятности возникновения отказов

Зависимость вероятности возникновения дефектов от конструкторских, технологических и эксплуатационных факторов позволяет прогнозировать и предупредить разрушение клеевых соединений. Задачи прогнозирования должны решаться на стадии разработки на этапах:

- составления технических требований, которые должны включать подробный перечень условий эксплуатации, в том числе и внештатные, экстремальные случаи;
- создания клея, способного удовлетворить большую часть технических требований и разработку оптимальной технологии склеивания;
- выбора средств контроля материалов и технологического процесса при обучении технического персонала;
- разработки технологических операций, способных обеспечить качественное склеивание и воспроизводимость результатов.

Если будут выявлены все возможные проблемы и найдены решения для их своевременного устранения, то вероятность возникновения отказа также будет сведена к минимуму. Это также будет способствовать уменьшению вероятности повреждения склеенной конструкции при случайных (экстремальных) нагрузках. К традиционным способам обеспечения высокой долговечности клеевого соединения относятся требования:

- правильное проектирование клеевого соединения;
- использование клеевого материала должны быть работоспособно при воздействии эксплуатационных нагрузок;
- хорошая смачиваемость и растекание клеев;
- использование интеллектуальных клеев, способных восстанавливать свои свойства.

Риск возникновения и распространения трещины в клеевом материале существует всегда. Поэтому проблема расчета долговечности и определение вероятности безотказной работы клеевого соединения является одним из обязательных этапов при проектировании клеесборных конструкций.

Нужно ли учитывать прогнозы долговечности?

Л.Дж. Харт-Шмит утверждает, что всегда легче создать прочный материал (когезионная прочность), чем обеспечить такие же значения прочности на межфазной границе (адгезионная прочность). Это действительно так, однако из этого вовсе не следует, что проблема долговечности относится только к проблеме обеспечения адгезионной прочности клеевого соединения. Можно привести множество примеров, что это не так, и для расчета долговечности одинаково значимыми являются и вопросы адгезионной прочности, и когезионной.

Одним из способов обеспечения высокой долговечности является строгое (неукоснительное) соблюдение технологии на всех без исключения рабочих местах. В этом вопросе нет мелочей, и одинаково важными для обеспечения качества клеевого соединения являются все без исключения операции технологического процесса. Однако из всего сказанного не следует, что:

- не надо экономить средства на закупку дорогостоящего оборудования для обеспечения контроля, поскольку в целом ряде случаев гораздо более эффективно проводить контроль простыми и дешевыми способами;
- проводить диагностику используемого оборудования бессистемно;
- с появлением новых достижений незамедлительно начинать их внедрение и заменять «старые» и хорошие клеевые материалы на новые.

Внедрение системы контроля качества

В данной главе речь не идет о мероприятиях по дополнительному контролю качества. Принципы этой системы установлены, и об этом подробнее будет рассказано в главе 8, которая посвящена практическим аспектам внедрения.

Ремонтпригодность клеевых соединений

Одним из главных недостатков склеивания является невозможность разборки склеенных поверхностей, при которых бы не происходило разрушение клеевого слоя. Это действительно так, поскольку одной из основных задач склеивания является как раз создание неразъемного прочного соединения. В то же время в ряде случаев требуется получить клеевые конструкции, которые можно было бы быстро ра-

зобирать. Технология разборки клеевых соединений является столь же сложной, как и сама технология склеивания. Рассмотрим подробнее особенности этого технического процесса.

Клеевые материалы

При использовании термопластичных клеев, когда нет процесса отверждения и в клеевом материале не образуется трехмерная структура, возможно быстрое разрушение клеевого соединения под действием высоких температур. При разборке клеевого соединения также используют различные растворители. Совместное воздействие температуры и растворителей также приводит к разрушению клеевых соединений. Рассмотрим некоторые примеры, когда требуется после склеивания провести разборку клеевого соединения.

Разрушение клеевого соединения связано с разрушением адгезионной прочности клея

Примером является необходимость удаления *настенных покрытий (обои, гобелен)*. Одним из способов разрушения клеевого соединения покрытие-стена является удаление их с помощью воды, которая приводит к резкому уменьшению адгезионной прочности. Аналогичный пример – удаление этикеток с бутылок в процессе их очистки.

Клеевые материалы, предназначенные для крепления этикеток, могут длительно работать при температуре окружающей среды. Однако при повышении температуры до 50-60°C происходит резкая потеря прочности. То же самое происходит и при погружении в воду.

Разрушение связано с малой адгезионной прочностью клеевого материала

Слабая прочность не всегда относится к недостаткам клеевого материала. Примером являются клеи, используемые при изготовлении липких лент, поскольку от них требуется не только быстро скреплять нужные материалы (упаковка), но и позволять также быстро, без приложения больших усилий удаляться.

Такие требования относятся в первую очередь к антиадгезионному слою в двухсторонних липких лентах. Таких материалов выпускается достаточно много: ленты, рулоны, листы, этикетки и другие самоклеющиеся материалы, где антиадгезионный материал играет ключевую роль.

Разрушение клеевого соединения под действием небольших деформаций Самоклеющиеся перевязочные бинты и другой материал, используемый в травматологии, должен обеспечить фиксацию в течение какого то промежутка времени и возможность дальнейшего удаления.

Технические решения, используемые при наложении гипсовых и других повязок могут быть самыми разными. Основная их задача – обеспечить фиксацию поврежденных поверхностей. В этом случае от клеевого материала требуется очень высокая скорость отверждения. Через определенный промежуток времени гипсовые повязки подлежат удалению. В этом случае клей должен быстро разрушаться при небольших деформационных нагрузках, легко удаляться, не раздражая кожу и не оставляя на ней следов.

Аналогичная технология применяется в микроэлектронике, в частности, для серийного производства банковских карт.

Микрокомпоненты, которые нельзя трогать, перевозятся на рулонах прозрачной самоклеящейся пленки, откуда они снимаются непосредственно по ходу технологического процесса. Если прочность клея будет очень малой, то детали будут отклеиваться от подложки и повреждаться при ударах друг о друга. Если же прочность клея будет излишне велика, то потребуются определенное усилие, чтобы снять деталь с подложки.

Разборка склеенных соединений

При традиционных технологиях получения неразъемных соединений (с помощью сварки, клепки, скрепок и пр.) соединение разбирается с повреждением элементов конструкции. Поскольку задача клея, также, как и клепки, обеспечить неразъемное соединение, то, полагают, что и при склеивании обязательно будет происходить повреждение склеиваемых элементов. Проблема разборки стоит при утилизации, когда для повторного использования каких-либо материалов требуется разрушение сборных конструкций, в том числе и расклеивание. В этом случае остатки клеевого материала не оказывают отрицательного влияния на экологию. Именно поэтому к проблемам разборки клеевых соединений начали подходить так же серьезно, как и к проблемам склеивания.

Одним из путей решения проблемы разборки и утилизации клея является проектирование изделия с учетом всех этапов его жизненного цикла, в том числе и этапа утилизации. Этот позволяет уже на

стадии проектирования клеевого соединения рассматривать вопросы его следующей разборки.

Принцип контролируемой разборки

Главная задача, схематично показанная на рис. 7.22, заключается в том, чтобы усовершенствовать состав клея, используемого для сборки таким образом, чтобы стало возможным проводить контролируемое разрушение клея.

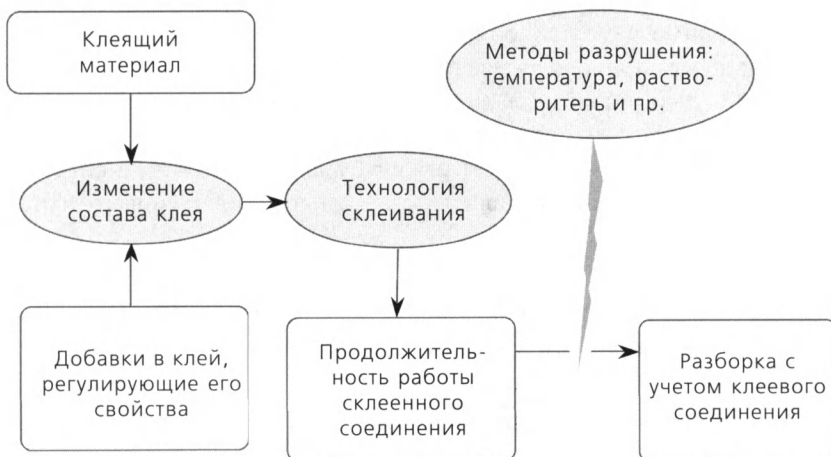


Рис. 7.22. Принцип контролируемой разборки

Специальные добавки, введенные в составы клеев, не должны оказывать отрицательное влияние на прочность и долговечность. Они начинают работать только под влиянием импульса подачи энергии (интенсивное электрическое поле, высокочастотные вибрации, локальный перегрев и пр.), т.е. непосредственно в период разборки, и не влияют на долговечность клеевого соединения.

Механизм действия этих специальных добавок может быть следующим:

- плавление с последующим разложением;
- разложение под действием магнитных, электрических и других излучений;
- испарение в микрокапсулах, вздутие которых влечет за собой разрушение клея.

Самым эффективным является последний способ. Механизм такого воздействия немного похож на механизм пенообразования, который используется при создании вспенивающихся клеев.

Адаптация и оптимизация

Многие потребители клеевых материалов с учетом проблем, возникающих при разборке и утилизации клеевых соединений, начали вводить дополнительные требования в технические задания на разработку новых материалов. В результате появляются новые задачи:

- необходимо изменить общий подход к созданию клеящих материалов, что приводит к увеличению их стоимости;
- необходимо разрабатывать новые методы получения капсул, что также ведет к увеличению стоимости;
- разрушение клея позволяет разобрать склеенное соединение, но требуется полностью удалить остатки клея со всех поверхностей склеиваемых деталей.

Существенного достижения в этой области можно добиться, если создать новую группу материалов, которые будут способствовать быстрому разрушению клеев в требуемых условиях.

7.5. Заключение

У читателя может сложиться мнение о том, уместно ли заканчивать данную главу рассмотрением проблем разборки клеевого соединения?

По нашему мнению, уместно, поскольку проблемы прочности и долговечности клеевых соединений являются комплексными и требуют рассматривать все возникающие задачи с самых различных точек зрения. Только при таком подходе:

- можно ожидать новых успехов химии, физики, реологии, механики, что позволит создать новые клеевые материалы;
- будут разработаны новые, высокоэффективные методы оценки вероятности безотказной работы клеевого соединения;
- будут созданы новые технологии склеивания, которые позволяют существенно сократить продолжительность технологического процесса.

Стоит обратить особое внимание на тот факт, что знать, как клеить — это одно, а уметь клеить — совсем другое. Зная, как разобрать склеенные конструкции, можно научиться тому, как их нужно клеить. Способами разрушения в полной мере владеют бактерии, насекомые, моллюски и даже ракообразные. Это означает, что в книге не хватает еще одной главы, посвященной *биологическому склеиванию*. Она будет написана позднее, когда человек сможет проникнуть в тайну природы и понять технологию склеивания, используемую живыми организмами.

7.6. Библиография

- Minford J.D. puis Patrick R.L. ed., *Treatise on Adhesion and Adhesives (Трактат об адгезии и клеящих материалах)*, Vol. 1-7, Marcel Dekker, New York. 1967-1991.
- Allen K.W. ed., *Adhesion*, Applied Science Publishers, London, 1977-1991.
- Kinloch A.J. *Durability of Structural Adhesives (Жизненный цикл структурных клеящих материалов)*, Applied Science Publishers, London, 1990.
- Sharpe L.H., Wentworths S.E. eds., *The Science of Adhesive Bonding (Наука о клеящих материалах)*, Gordon and Breach, London. 1990.
- Lee L.H., *Adhesive Bonding (Клеящие материалы)*, Plenum Press, New York, 1991.
- Adams R.D., Comyn J., Wake W.C. eds., *Structural Adhesive Joints in Engineering (Структурные швы в машиностроении)*, Chapman and Hall, London, 1997.
- Cognard J., *Science et technologie du collage (Наука и технология склеивания)*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2000.
- Pocius AV., *Adhesion and Adhesive Technology (Склеивание и технология нанесения клеев)*, Hansen Gardner Publications, New York, 2^e ed.(второе издание) 2002 (1^{re} ed. 1997).
- Verdu D.A., *Action de l'eau sur les plastiques et Vieillessement des plastiques: aspects généraux* in *Plastiques et composites (Влияние воды на пластмассу и старение пластмасс: общие положения для пластмасс и композитов)*, articles AM 3165 et AM 3151, Technique de l'Ingénieur, Paris, 2000 et 2002.

- Hart-Smith L.J. in *Adhesion Science and Engineering (Наука о склеивании и машиностроение) – I: The Mechanisms of Adhesion*, Dillard D.A., Pocius A.V. eds., Elsevier, Amsterdam, 2002.
- Creton C., *Micromécanismes de rupture des polymères (Микромеханизмы разрыва полимеров)*, Sessions de formation JADH, SFA-SFV, Paris, dernière ed. (последнее издание), 2003.
- Petit J.A., *Viellissement et durabilité des assemblages collés (Старение жизненный цикл склеенных сборных конструкций)*, издание то же.
- Vallat M.-F., *Test d'adhérence et pertinence des mesures (Тест на прилипание и смысл измерений)*, издание то же.
- Rescoll SARL, *Démontage piloté des assemblages collés (Управляемая разборка склеенных сборных конструкций)*, <http://www.rescoll.fr>, 2004.

ГЛАВА 8

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

8.1. Общая стратегия

В предыдущих разделах книги мы касались вопросов:

- обработки поверхностей и определения их смачиваемости;
- анализа свойств клеящих материалов и общих принципов их применения;
- определения термомеханических и реологических свойств клеевых швов;
- оценки эксплуатационной стойкости склеенных и сборных поверхностей.

Вопросы подготовки поверхностей перед нанесением клея и сборки склеиваемых элементов не рассматривались.

Следует обратить особое внимание, что если речь идет о ремонте или техническом обслуживании, то в этом случае вопросы сборки не являются решающими, тогда как при производстве конструкций именно они во многом определяют и выбор клеевых материалов, и технологию склеивания.

Именно поэтому мы будем рассматривать общие проблемы обеспечения качества склеивания, и в данной главе речь пойдет об общих *методах и общих проблемах технологии склеивания*.

Базовые принципы технологии склеивания практически не зависят от области применения, то есть и применительно к производству, и к ремонту они остаются неизменными.

Не следует, однако, рассматривать данный раздел книги как набор *рецептов склеивания*. Во-первых, универсальных рекомендаций не существуют, а во-вторых, их столько, сколько самих видов склеивания. Каждый тип склеиваемых элементов имеет свои особенности.

Задачей данной главы скорее всего помочь:

- *хорошо склеивать*, и поэтому наши советы будут полезны не только новичкам в этой области, но и профессионалам;

- постоянно совершенствовать качество клеенных конструкций, что связано с тем, что данная область науки очень динамично развивается и постоянно появляются и новые материалы, и новое оборудование для технологического процесса склеивания.

Для тех специалистов, кто еще не начал в своей практической работе широко использовать клеевые материалы, данный раздел книги будет полезен в части получения информации, что, возможно, в будущем позволит им начать использовать клеевые материалы.

Учитывая это, первая часть главы посвящена перечню сильных и слабых сторон промышленного склеивания. В этот же раздел включена часть, связанная с методами контроля качества склеивания.

8.2. Преимущества, недостатки и перспективы применения клеев

Для успешного применения клеевых материалов необходимо знать их преимущества и недостатки. Среди различных способов получения неразъемных соединений склеивание составляет только 10%. Однако в целом ряде случаев других способов соединений двух деталей нет.

Доклад о «Склеивании во Франции»

Недавно Министерство экономики, финансов и промышленности опубликовало документ на базе анкеты, которую заполняли изготовители клеев, университетские центры экспертиз, связанные с государственным сектором, и частные, а также представительная часть областей промышленности, где использовалось структурное склеивание. Выявлены преимущества перехода от традиционных сборок к сборкам склеиванием (выигрыш во времени и производительности, снижение «веса», что очень важно в авиации, и снижение себестоимости). Рассмотрены и проблемы, затрудняющие дальнейшее расширение клеевых материалов.

Можно говорить о том, что преимущества и недостатки склеивания (особенно если используются конструкционные клеевые материалы) часто противопоставляют друг другу. О недостатках чаще говорят потребители, тогда как производители клеев, наоборот, пишут исключительно о преимуществах склеивания. Мы полагаем, что и потребителям, и производителям одинаково важно знать и о преимуществах клеевой технологии, и о ее недостатках.

8.2.1. Преимущества и недостатки промышленного склеивания

Никто не спорит с необходимостью разделения клеевых материалов на отдельные группы, а также выделение типовых деталей и элементов конструкций, чтобы разработать общие рекомендации по склеиванию.

Склеивание следует рассматривать не само по себе, как единственно возможный способ соединения, а в связи с другими доступными технологиями: механическим (болтовые соединения, завинчивание, клепание, раструбное соединение, скобы, скрепки, шитье и др.) или химическим (сварка, пайка и скрепление известковым раствором, гипсом и пр.) способами сборки. В различных случаях возможно преимущество одной или другой технологии. Примером может быть использование цемента для кирпичной кладки или клеев в производстве ковров. Области применения настолько широки, что выходят за рамки классического противопоставления: склеивание – завинчивание, склеивание – клепание, склеивание – сварка. Под влиянием технологических, экономических, даже культурных факторов часто побеждает склеивание, так как оно отвечает требованием времени. Больше преимуществ, чем просто возможность соединять между собой самые разнородные материалы, может вносить технология, например, если применяются термопластичные клеи в тех случаях, когда требуется обеспечить сборку и последующую быструю разборку склеенной конструкции в процессе изготовления изделий.

Преимущества склеивания

К преимуществам технологии склеивания относятся: универсальность, приспособляемость и специфичность характеристик.

Универсальность

Склеивать можно любые материалы, независимо от их химической природы и геометрии клеевого соединения (бумагу, ткань, большинство пластмасс, дерево, стекло, фарфор, керамику, композиты и др.).

Сборка нескольких материалов

Такая сборка относится к области, где больше всего упреков в промышленных кругах. Это не соответствует действительности, так как речь идет о самой сильной стороне технологии, которая используется для соединения материалов, разных по природе, составу, модулям упругости, толщине и коэффициенту теплового расширения.

Склеивание применяется для деталей любой формы при условии соответственной подготовки поверхности.

Склеивание применяется для различных по размеру элементов. *Поверхности* могут быть очень маленькими в микроэлектронике. В этой области вряд ли другая технология сможет конкурировать со склеиванием.

Приспособляемость

Проявляется она различными способами.

Изоляция — проводимость

В зависимости от составов клеевые материалы могут быть проводниками или изоляторами. Они могут обладать теплопроводными свойствами.

Постоянная и переменная липкость

Различная степень липкости и стойкости к отслаиванию регулируется в зависимости от назначения клея. В некоторых случаях необходимо, чтобы клей сохранял свою липкость после разборки клеевого соединения.

Ручное и автоматическое нанесение клеев

Большая группа клеевых материалов может наноситься непрерывным способом с использованием автоматизированных и роботизированных систем. Длительность процесса отверждения некоторых клеев действительно является сдерживающим фактором, однако эта проблема свойственна не только клеевым материалам, а является общей и для лакокрасочных материалов.

Сочетание различных способов сборки

Используется склеивание вместе с заклепкой или завинчиванием, в частности, для стопорения резьбовых соединений, что позволяет компенсировать недостатки различных технологий.

Специфика

Она связана с полимерной природой швов.

Самое главное — обеспечение высокой адгезионной прочности. При необходимости склеенные конструкции можно ремонтировать и использовать повторно. На прочность склеивания и на герметичность

клеевых соединений такая технология ремонта не оказывает отрицательного воздействия. Это дает возможность придавать многочисленным клееным элементам защитные, декоративные и даже биологически активные свойства.

Используется свойство вязкоупругости. Клеевые материалы позволяют перераспределять напряжения по всей длине клеевого шва, что в результате приводит к увеличению длительной прочности.

Способность клеевого шва амортизировать удары открывает новые возможности для обеспечения звукоизоляции приборов.

Противокоррозийная защита (т.е. хорошие антикоррозионные свойства) также относятся к преимуществам клеевых материалов и позволяют при их использовании отказаться от применения специальных антикоррозионных мастик и красок.

Влагостойкость

Даже если требование по водостойкости не является обязательным для каких-то металлических конструкций, тем не менее, именно возможность при использовании клеев существенно увеличить герметичность конструкции является одним из преимуществ клеевой технологии сборки. Особенно актуальная проблема обеспечения герметичности возникает при изготовлении аквариумов, бассейнов и других емкостей.

Способность одновременно гарантировать механическую прочность и герметичность — одно из важнейших преимуществ клеевых материалов. Именно благодаря этим преимуществам возможно получение герметичного соединения болтов в системе тормозной системы автомобиля.

Недостатки, реальные и мнимые

Одним из препятствий на пути внедрения клеевых технологий являются:

- необходимость полного пересмотра традиционных технологий;
- отсутствие культуры склеивания на предприятии;
- наличие проблем на уровне гигиены, безопасности, экологии;
- большое разнообразие клеевых материалов и проблемы их выбора;
- сложность перехода от склеивания единичного образца к серийному производству, связанная с необходимостью в механизации и автоматизации технологических операций по нанесению клея;

- длительность процессов отверждения;
- сложность в подготовке поверхностей перед нанесением клея;
- старение клеевых материалов при длительном воздействии эксплуатационных факторов.

Реальные трудности

Некоторые из вышеназванных проблем приводят к тому, что по экономическим соображениям склеивание уступает традиционным способам механической сборки. Однако последние достижения, направленные на сокращение времени отверждения, например за счет использования клеевых материалов, содержащих в своем составе фотоинициирующие добавки, приводят к постоянному расширению областей применения клеев.

Материальное обеспечение старой действующей технологии

Крупные промышленные концерны имеют возможности проводить научные исследования в области использования клеев непосредственно на предприятиях, что позволяет учитывать все особенности конкретных производств. Если отдельные потребители таких возможностей не имеют, они могут воспользоваться некоторыми результатами таких крупнейших экспертных центров.

Несовместимость с другими способами соединения материалов

Для перестройки технологии с механической сборки на сборку склеиванием потребуются целая система реконструкции цехов, рабочих мест, станков. Нужно менять все. Получается ситуация оригинальных решений, когда необходимо внедрить стадию сборки в технологический комплекс операций по изготовлению изделий и конструкций. Проблема менее острая для простого склеивания. Однако рабочие операции необходимо менять.

Техническая культура предприятий, не готовых работать с клеями

В общем, разработчики и операторы по склеиванию готовят механиков, которые не интересуются такими важными факторами, как температура, атмосферная влажность, продолжительность процесса отверждения и пр. Отсюда критические замечания: слишком много времени уходит на подготовку к склеиванию и на сушку, что в итоге приводит к снижению производительности.

Встает вопрос об *обучении склеиванию*. Первоначальное обучение (в высших учебных заведениях) не очень хорошо развито, что связа-

но с тем, что технологии склеивания (в отличие от сварки) не уделяется должного внимания и нет учебных заведений, которые бы специализировались на выпуске специалистов-клеевиков (тогда как в области сварки таких специалистов выпускают очень многие учебные заведения).

Сложность промышленного использования клеящих материалов (структурное склеивание)

Комплекс проблем делает достаточно сложным переход от предварительных испытаний к промышленному применению. Все это связано с тем, что образцы не могут дать исчерпывающую информацию и отсутствует эффективный способ контроля качества клеевого соединения. В результате возникают проблемы:

- адекватности теоретических данных реальному положению дел, поскольку при расчетах конструкторы опираются на когезионные свойства клеев и не учитывают технологические особенности, а также не учитывают изменения свойств клеевого материала в процессе его старения. Все это приводит к тому, что при разработке клеевых конструкций вынуждено завышаются коэффициенты запаса, что в свою очередь приводит к удорожанию изделий. Сложности в точном прогнозировании свойств клеевой конструкции приводят к необходимости проведения длительных испытаний, что также приводит к увеличению стоимости и к удлинению сроков внедрения.
- оценки качества склеенной конструкции. Существующие методы неразрушающего контроля являются трудоемкими и позволяют определить лишь очень ограниченное количество дефектов, например, непроклеи. В то же время, большинство возможных дефектов неразрушающими методами контроля не определяются. В том случае, если при проведении каждой технологической операции использовать свои методы контроля, то возможно получать качественное соединение и это позволит исключить использование методов неразрушающего контроля.

Требования по технике безопасности и экологии

Для любых материалов существуют предельно допустимые концентрации вредных веществ. Очень многие клеи относятся к классу малотоксичных продуктов. Однако вопросы, связанные с обеспечением персонала, занятого на работе с клеевыми материалами, остаются,

и здесь еще многое предстоит сделать. Одним из препятствий к более широкому внедрению клеевых материалов является нежелание многих руководителей предприятий тратить дополнительные средства на создание соответствующих требований техники безопасности рабочих мест.

Трудность выбора клеящих материалов и технологий их нанесения

Главная проблема заключается в большой номенклатуре существующих клеев, которая постоянно расширяется. В то же время потребители хотели бы иметь дело с универсальными материалами, т.е. они хотели бы иметь один клей на все случаи жизни, например, по аналогии с болтовым соединением. Большое разнообразие клеев требует соответствующей квалификации от потребителей, и именно отсутствие такой квалификации зачастую и является основной причиной отказа от клеевых технологий.

Основные технологические проблемы, возникающие при использовании клеев:

- при склеивании не всегда возможно обеспечить качественное сопряжение поверхностей, подлежащих склеиванию, также возникают проблемы, связанные со сложностью очистить поверхности перед нанесением клеев;
- зачастую при выборе клеевого материала определяющим являются не свойства клея, а его стоимость, что также может привести к плохому качеству склеенного изделия. Иногда при разработке новых конструкций пытаются использовать уже известные клеевые материалы вместо того, чтобы разработать новые, более подходящие по свойствам новым изделиям.

Необходимость подготовки поверхности

Обработка поверхности перед нанесением клея является дополнительной технологической операцией (по сравнению с механической сборкой, где специальная очистка поверхности отсутствует) и приводит к увеличению и стоимости, и длительности склеивания. Однако это не всегда справедливо, поскольку разработаны высокоэффективные методы очистки.

Склеивание металлических листов, покрытых смазкой

Для некоторых отраслей промышленности, например, автомобильной, все детали, поступающие на сварку, покрыты слоем смазки,

которая остается после штамповки и способствует антикоррозионной защите. Технологически далеко не всегда возможно в цехах, где выполняется сварка, организовывать участки по очистке поверхностей (это связано с техникой безопасности). В то же время в последние годы разработаны клеевые материалы, которые могут наноситься на замасленные поверхности. По стоимости они несколько дороже, чем традиционные материалы, однако в некоторых случаях дешевле заплатить за клей и отказаться от операции по очистке поверхностей перед его нанесением.

8.2.2. Методы обеспечения качества склеивания

За последние годы значительно повысилась долговечность клеевых соединений. Во многом это связано с тем, что потребители клеев перестали ждать универсальных материалов, пригодных на все случаи жизни, и начали разрабатывать технологические процессы склеивания с учетом требований конкретных производств. Это способствовало систематизации внутри предприятий всех работ, связанных с внедрением клеевых технологий.

Общие принципы

На рис. 8.1. приведена схема, показывающая, как целесообразно осуществлять внедрение клеевых технологий. Слово «процесс» означает весь комплекс мероприятий, которые требуется осуществить для успешного внедрения клеевых материалов. Входящими элементами являются детали, подлежащие склеиванию. Под процедурой в данном случае понимают все технологические операции, которые постепенно детализируются, т.е. составляются технологические инструкции, где указывается весь перечень используемого инструмента и технологической оснастки. В этот же блок входят и контрольные операции. Выходными элементами являются склеенные конструкции.

К входящим элементам также относятся и особенности конкретного производства, где планируется внедрение клеевых материалов (тип производства, квалификация технического персонала, наличие специальных участков, где возможно проводить все операции, связанные со склеиванием и отверждением и т.д.). Все эти данные фиксируются в техническом задании и учитываются при выборе клеевого материала и при разработке технологического процесса склеивания.

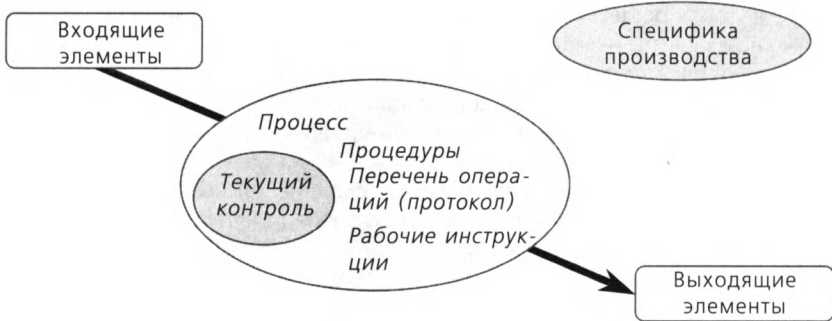


Рис. 8.1. Организационная схема внедрения клеевых материалов

Перечень потребностей и ожиданий

В зависимости от специфики изделий, при изготовлении которых используются клеевые материалы, существуют свои специальные требования. В то же время есть и общие проблемы, к которым относится необходимость обеспечить надежное и долговечное склеивание.

Полный перечень всех отраслей, где используются клеи, привести практически невозможно, поскольку они применяются повсеместно. Ниже мы приводим лишь некоторые, наиболее крупные отрасли, являющиеся традиционными крупными потребителями клеевых материалов:

- строительство, в том числе и жилищное;
- упаковка, маркировка, приклеивание этикеток;
- деревообработка и производство мебели;
- все виды транспортных средств: космический, воздушный, морской, дорожный, специальные автомобили, мотоциклы и пр.;
- военная техника;
- станки, инструмент, оснастка;
- электробытовые приборы;
- электрическое оборудование, промышленная электроника;
- текстильная одежда, обувь, кожаная галантерея, производство украшений;
- инвентарь для спорта и отдыха;
- игрушки;
- медицина, в том числе хирургия;
- сельское хозяйство;

- другие области.

Во всех этих отраслях клеевые материалы используются не только для производства различных машин, инструмента и оборудования, но и для выполнения всех видов ремонтных работ.

К преимуществам клеев относятся:

- уменьшение массы, возможность соединять между собой самые разнородные материалы, хорошие декоративные свойства клеевого соединения;
- перераспределение напряжений, что повышает долговечность клеевого соединения, в том числе усталость и длительную прочность при воздействии ударных нагрузок;
- простота технологического процесса склеивания;
- возможность при необходимости обеспечить клеевому шву герметичность и требуемые тепло- и электрофизические свойства.

К недостаткам клеевых соединений следует отнести:

- ограниченную теплостойкость;
- ограниченные возможности по повышению прочности клеевого шва;
- необходимость специальной подготовки поверхности;
- длительность процесса отверждения.

Проблемы, возникающие при внедрении клеев

На рис. 8.2. схематично показана необходимость взаимосвязи между четырьмя различными задачами, решаемыми на этапе внедрения клеевого материала (методика поиска нужного клея, методы его анализа и испытания, технология склеивания, технологический пооперационный контроль качества).

Центральное место в данной схеме занимают четыре задачи, которые связаны между собой и должны также решаться совместно. При выборе клея и разработке технологического процесса необходимо не просто выбрать материал по заданным эксплуатационным требованиям, а и учесть особенности геометрии поверхностей деталей, подлежащих склеиванию, требования по очистке поверхностей перед нанесением клея, разработку методов контроля качества и т. д. Следующим этапом после выбора клея является разработка технологического процесса склеивания, которая определяет место проведения каждой конкретной технологической операции и все средства



Рис. 8.2. Схема внедрения клеевых материалов на промышленном предприятии

технологического оснащения. Далее непосредственно проводятся операции по склеиванию, которые собственно и позволяют получить конечный продукт – склеенную конструкцию. Заключительный этап – контроль, однако эту операцию нельзя рассматривать отдельно от всего технологического процесса. Контроль при склеивании осуществляется сквозным способом, т.е. на каждой операции, и именно это позволяет в итоге получать качественное клеевое соединение. В результате разрабатывается маршрут сборки (путем склеивания) конкретной конструкции (изделия). Далее мы подробно рассмотрим основные операции технологического процесса склеивания.

8.3. Подготовка производства

Для эффективного внедрения клеевых материалов требуется на стадии подготовки производства спрогнозировать все возможные проблемы. Для этого необходимо:

- составить техническое задание;
- разработать план мероприятий для эффективного внедрения клеевой технологии;
- определить перечень деталей, подлежащих склеиванию и возможные методы их очистки;
- разработать эффективные методы контроля.

8.3.1. Составление технического задания

Из-за специфики технологии склеивания технические задания являются очень сложными и составляются только после завершения всего комплекса исследовательских работ и консультаций со специалистами. Для упрощения работ при составлении технического задания научно-исследовательскими центрами разработаны специальные анкеты. Содержание анкет зависит от специфики конкретной склеенной конструкции, однако среди множества вопросов есть и много общих. Перечень наиболее общих вопросов приведен на рис.8.3

- **Общие требования:** относятся прежде всего к особенностям конкретного предприятия. Они могут существенно отличаться друг от друга, например, для одного предприятия необходимо провести склеивание небольшой партии деталей с использованием уже имеющегося технологического оборудования, тогда как для другого необходимо проводить склеивание больших партий. Для единичного производства какого-либо изделия иногда вообще бывает достаточно просто указать марку клея, тогда как для другого предприятия может потребоваться проведение специальных мероприятий, связанных с переоснащением цехов, строительством новых помещений, обучением технического персонала и пр.
- **Эксплуатационные требования** необходимо также максимально точно сформулировать, и они относятся к необходимости уточнения специальных требований к клеевому материалу, например, должен он быть проводником или, наоборот, изолятором. В этот перечень эксплуатационных требований также в обязательном порядке должны быть включены:
 - механические нагрузки с указанием места их приложения и времени воздействия. Если нагрузки относятся к циклическим, то требуется указать их амплитуду и частоту;
 - температуру, при которой будет эксплуатироваться склеенное изделие. В том случае, если температура будет изменяться, не-

обходимо указать не просто интервал рабочих температур, но и продолжительность их воздействия;

- подробное описание условий окружающей среды: влажность, состояние атмосферы (степень ее загрязнения), уровень освещенности и продолжительность воздействия ультрафиолетовых лучей.

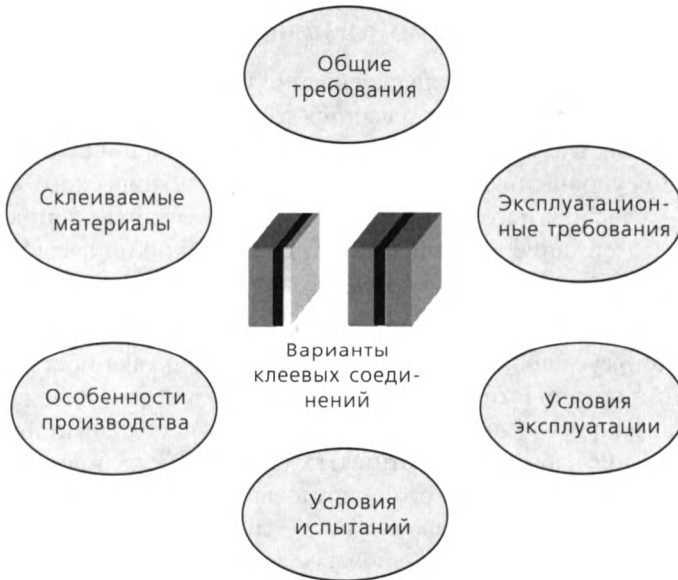


Рис. 8.3. Перечень вопросов, на которые необходимо ответить перед разработкой технологического процесса склеивания

- **Условия испытаний** также диктуют свои собственные требования и к квалификации инженерно-технического персонала, особенно если требуется изготовить партию опытных образцов и провести их лабораторные и стендовые испытания.
- **К особенностям производства** относятся: уровень культуры труда, существующие средства обеспечения техники безопасности при работе с вредными веществами, проблемы экологии, интеллектуальной собственности, существующая на предприятии система складирования и пр.

- Учет специфики **склеиваемых материалов** связан не только с необходимостью обеспечить их требуемую очистку, но и с требованиями по дальнейшему хранению уже подготовленных деталей.

Учет данных требований позволяет поставить действительное подробное техническое задание. Однако некоторые из положений технического задания могут вступать в противоречия друг с другом.

Например, требуется провести ремонт трубопровода (без откачки из него рабочей жидкости) непосредственно на месте его повреждения в условиях отрицательных температур и повышенной влажности. Для ремонта предлагается использовать клеевые материалы, которые необходимо наносить только на чистые поверхности и при отверждении которых необходимо использовать сушильные шкафы.

В этом случае требуется определить, какое из данных требований является основным и искать возможные варианты пересмотра всех остальных технических требований.

8.3.2. Учет условий эксплуатации

На этом этапе проектирования технологического процесса склеивания необходимо максимально точно учесть все особенности конкретного производства. В этом вопросе нет мелочей и необходимо знать, не только имеется ли у работников опыт работы с клеевыми материалами, но и колебания температуры и влажности в цехах, где будет производиться склеивание. Это позволит избежать в дальнейшем большого количества ошибок.

Квалификация специалистов, непосредственно разрабатывающих технологии склеивания

При разработке конструкции различных машин и механизмов, как, например, микроэлектроники, прецизионной механики, запчастей для автомобилей и пр. склеивание не является главным способом сборки и ни один инженер его таковым не считает! Именно из-за отсутствия соответствующей квалификации у разработчиков технологических процессов склеивания и возникает (уже после склеивания) множество проблем, связанных с ненадлежащим качеством склеенного соединения. Очень многих ошибок можно избежать, если своевременно информировать инженерно-технический персонал об особенностях клеевой сборки.

Трудности при разработке клеесборных конструкций могут быть разными в зависимости от того, имелся ли уже у конкретного специ-

алиста опыт в проведении аналогичных работ. Общими являются особенности условия нагружения клеевого шва, который хорошо работает на отрыв и на сдвиг и не выдерживает расслаивающих и отслаивающих нагрузок.

- При склеивании требуется обеспечить равномерный клеевой шов по всей площади склеивания. Требуется учет напряженно-деформированного состояния, поскольку максимальные напряжения сосредоточены на краях клеевого шва.
- Наиболее благоприятными являются сдвиговые нагрузки. Не рекомендуется проектировать клеевой шов таким образом, чтобы он воспринимал расслаивающие нагрузки. Наиболее типичные ситуации для правильно и неправильно спроектированных клеевых соединений показаны на рис. 8.4.

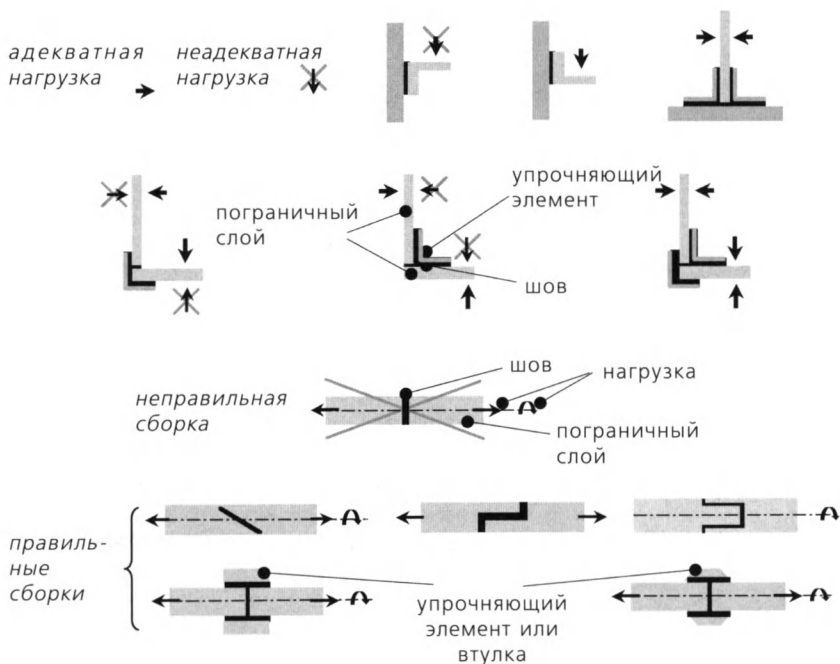


Рис. 8.4. Примеры работоспособных (удачных) и неработоспособных (неудачных) клеевых соединений



Что касается самой геометрии клеевого соединения, то на этом этапе она не играет решающего значения, поскольку выбор клея проводят на образцах. Площадь склеивания в этом случае является стандартной и определяется длиной и шириной (l в мм) клеевого шва, толщина клеевого шва обычно составляет 0,1 мм.

8.3.3. Выбор клеящих материалов и способов обработки поверхности

Хорошая совместимость клея и подложки является одним из условий надежности и долговечности швов. Сложность выбора клея состоит в том, что требуется не просто абстрактно определить клеевой материал, который может быть использован при склеивании данных подложек, а выбрать его с учетом приемлемых для конкретного предприятия условий подготовки поверхностей подложек перед нанесением клея. Чтобы избежать ошибок, целесообразно перед выбором клея ответить на следующие вопросы.

1. На какой поверхности (каких поверхностях) будут проводиться операции по склеиванию?

- Природа пограничного слоя.
- Необходимость специальной обработки, кроме обезжиривания и зашкуривания:
 - способ химической подготовки поверхностей для быстро-окисляемых металлов и сплавов;
 - способ физико-химической обработки поверхности для пластмасс.
- Наличие специальных защитных покрытий:
 - шпаклевки, для заделки мелких дефектов;
 - праймеры;
 - есть ли необходимость после склеивания проводить последующую разборку клеевого соединения?

Исходя из ответов, уточняются требования к качеству склеиваемых поверхностей. Если в существующих базах данных нет прототипов для данной конструкции, то в этом случае целесообразно использовать опыт научно-технических центров, которые уже решали аналогичные задачи.

2. Какие требования предъявляются к клеевому соединению?

- Величины остаточных напряжений.
- Точность клеесборной конструкции: обычная или прецизионная сборка?
- Требуемая механическая стойкость, надежность и долговечность.
- Смежные характеристики: коэффициент линейного теплового расширения, температура стеклования и пр.

На этой стадии обоснованная классификация клеящих материалов должна позволить выбрать тот клей, который нужен: АМОР, PSA, АМОР или PSA с последующим образованием поперечных связей, АМОС, АМОР или АМОС конструкционный.

3. Какие имеются в распоряжении средства технологического оснащения.

- Для нанесения клеящих материалов – какое предполагается использовать оборудование: механическое, автоматическое, ручное или автоматизированное?
- Какое оборудование предполагается применять при отверждении клеев?

Ответы на эти вопросы вы найдете в 6 главе данной книги.

4. Какова эффективность от внедрения клеев?

- Эффективность существующего (т.е. того технологического процесса сборки, который использовался ранее, до применения клеев) технологического процесса необходимо оценить самостоятельно или с помощью экспертов независимых компаний.
- Стоимость клеев с учетом необходимости проведения их санитарно-гигиенической экспертизы.
- Испытания, проводимые поставщиками клеев, научно-исследовательскими центрами или непосредственно на предприятии:
 - проверка совместимости поверхности и клея (глава 2): на базе параметров взаимодействия (λ^{LW} , λ^A , λ^D), энергии адгезии и когезии (W_{LS} , W_{LL}) и коэффициентов смачивания ($X_{L/S}$);
 - проверка способности к образованию химических связей клей–поверхность (глава 4).
- Экономические данные: стоимость (покупки и хранения), наличие постоянных поставщиков и пр.

- Дополнительные технические данные, связанные с возможностью использования уже имеющихся на предприятии клеевых материалов.

В зависимости от квалификации инженерно-технического персонала, с учетом работы с клеями и в соответствии с рекомендациями, изложенными в разделах 2 и 3, осуществляют выбор материалов, для которых далее разрабатывается технология склеивания.

Экспертные системы по оказанию помощи в выборе клеящих материалов

С целью упрощения и унификации подходов к выбору клея производители клеевых материалов разработали множество вспомогательных информационных систем. Данные системы содержат обширные банки данных по материалам, правила выбора, специальные программы, которые помогут выбрать нужный клей для решения вашей задачи.

Такие базы данных целесообразно использовать как рабочий инструмент, помогающий проводить быстрый поиск. Как правило, такие базы имеются в научно-исследовательских бюро крупных промышленных концернов или в отраслевых организациях. Однако следует помнить, что такие базы только помогают при выборе материала с учетом самых общих требований. Достаточно часто на практике возникают ситуации, когда программа *предлагает «хороший» клей, однако этот выбор не учитывает требования конкретного производства и поэтому не может быть рекомендован. Хотя для самого общего случая выбор материала может быть действительно правильным.* Таким образом, любая база данных – это только помощь, а не руководство к действию.

8.3.4. Методы экспериментальных исследований

Принимая во внимание требования к типу клея и качеству обработки поверхности, процедуру оценки качества клеевого соединения проводят путем *механических испытаний на стандартных образцах*: индикаторами являются возникающие напряжения, приводящие к появлению трещин, превышение пределов упругости и т. д. Для того чтобы устранить все возможные противоречия, связанные с разногласием в оценке свойств клеевых материалов, установлены стандартные протоколы испытаний, описание которых приводится в главе 4.

Во многих случаях отказ от использования клеев имеет место именно на этом этапе. Для избежания ошибок исследователи идут на увеличение количества экспериментальных исследований. Рассмотрим более подробно методику проведения экспериментов.

Общие принципы методики планирования эксперимента

При традиционном экспериментальном подходе при изучении тех или иных свойств клеевого материала пытаются определить наиболее значимо влияющие факторы и затем оценить количественные изменения в свойствах материалов. Необходимое число испытаний увеличивается вместе с количеством переменных. Путем использования традиционных методов планирования эксперимента можно существенно сократить количество проводимых опытов. При двухуровневом плане исследуют взаимное влияние двух факторов. По каждому исследуемому фактору задают две границы изменения: (минимальные и максимальные значения), т.е. мы строим план двухфакторного эксперимента 2^k (или k факторы). Затем смешивают отдельные факторы между собой и определяются *факторные фракционные планы* 2^{k-p} (p – количество смешанных факторов).

Существующие методы планирования экспериментальных исследований и методы обработки результатов экспериментов позволяют определить наиболее значимые факторы, что позволяет существенно сократить количество проводимых экспериментальных исследований. По такой методике разрабатывается огромное количество материалов, в том числе в фармацевтике, однако при оценке значимости влияния тех или иных условий эксплуатации клеевой конструкции такие методики применяются очень мало.

8.4. Методика внедрения склеивания на промышленных предприятиях

Результатом всех исследований будет являться разработка технологической документации, т.е. технологии склеивания. Для того, избежать ошибок при составлении данных документов, необходимо последовательно решить три задачи:

- разработать операции технологического процесса склеивания;
- организовать выполнение данного технологического процесса в условиях конкретного производства;
- разработать соответствующую технологическую документацию.

8.4.1. Разработка операций технологического процесса склеивания

При разработке операций технологического процесса склеивания необходимо учитывать не только преимущества, но и недостатки клевого соединения и для каждой операции разрабатывать средства контроля.

Определение реальной прочности конструкции

Основной целью данного этапа является учет масштабных факторов и влияние различных концентраторов напряжений. Сложность решения данной задачи связана с необходимостью пересчета прочности клея на стандартных образцах в прочность конкретной клеесборной конструкции.

Площадь склеивания

В отличие от стандартных образцов, при склеивании реальных деталей неизбежно образуются дефекты, например, связанные с неравномерным нанесением клея по всей площади поверхности, что приводит к уменьшению прочности конструкции. Для определения площади склеивания, которая может быть очень большой, например, при склеивании неподвижных стекол в проеме кузова автомобиля необходимо очень точно определить длину и ширину клеевого шва.

Оценка площади склеивания

Прочность клеевого соединения, которую традиционно выражают через напряжения сдвига или отрыва σ_R , измеряют в МПа или Н·мм⁻². Для расчета σ_R определяют разрушающую нагрузку (усилие) F (измеряется в Н) и делят ее на площадь склеивания S_0 . Если клеевой материал имеет прочность при отрыве, равную 30 МПа, то достаточно площади склеивания всего 5 см², чтобы при статических нагрузках выдержать массу в 1,5 т (такие трюки часто демонстрируют производители клеев, подвешивая на клеенных крючках автомобили или рекламные щиты).

Однако реальные конструкции, как правило, эксплуатируются в условиях сложного напряженного состояния, и для того, чтобы правильно оценить их долговечность вводят коэффициенты безопасности.

Одним из способов повышения долговечности клеевого соединения является утолщение клеевого шва по кромкам клеевого соединения, т.е. в тех местах, где максимально сконцентрированы напря-

жения искусственно увеличивают площадь склеивания. Это достаточно простой и эффективный способ, который широко используется на практике.

Толщина шва

Механическая прочность любого клеевого материала существенно зависит от толщины клеевого шва. Обычно толщины клеевых швов находятся в пределах 1 и 200 мкм и даже выше, особенно если склеивают металлы после черновой обработки (т.е. с большими значениями шероховатостей). Неспециалистам может показаться, что задача обеспечить равномерное нанесение клея по всей площади не является очень сложной. Однако это не так. Колебания толщины связаны с тем, что при склеивании имеет место:

- усадка клея, неизбежно возникающая при его отверждении;
- адсорбция клея материалов подложки, она особенно велика на пористых поверхностях.

При большой толщине клеевого шва, например если он более 200 мкм, может иметь место низкая адгезионная прочность и, как результат, когезионное разрушение. Такие большие толщины клеевого шва традиционно используются при применении герметиков, мастик и шпатлевок.

Внедрение склеивания и оценка его качества

Свойства клеевых материалов определяются на образцах, методика которых описана в главе 7. Испытания проводят до тех пор, пока не будут получены результаты в соответствии с требованиями технического задания. Качества самих клеевых конструкций можно оценить методами неразрушающего контроля.

8.4.2. Внедрение

Этот этап является одним из важнейших и включает последовательное решение трех задач: обеспечение бесперебойного снабжения клеевыми материалами, изготовление оснастки и инструмента для механизации работ всех технологических операций склеивания и проведение организационных мероприятий по обустройству помещений, в которых будут выполняться технологические операции склеивания.

Снабжение

Речь идет не только непосредственно о самом клеевом материале, но и о других материалах, используемых для разработанного технологического процесса (растворители, шкурки, ветошь и др.). Необходимо также организовать входной контроль качества этих материалов. Наиболее целесообразно такой контроль проводить в специальной лаборатории, где имеется технический персонал соответствующей квалификации. Для проведения входного контроля, возможно, потребуется приобретение специальных приборов (измерение плотности, вязкости, краевых углов смачивания, температуры стеклования, сухого остатка и прочих свойств). Требуется обеспечить контроль за качеством хранения приобретенных материалов (т.е. осуществлять контроль работы складов).

Организация участков по подготовке поверхности под склеивание

Огромное многообразие деталей, изготавливаемых путем склеивания (пластмассовые поверхности корпусов катеров, металлические поверхности автомобильных кузовов, стеклянные поверхности автомобильных стекол и пр.), приводит к двум возможным вариантам организации участков по очистке поверхностей перед нанесением клея. Первый способ — создание специализированных участков, что позволяет повысить качество очистки и за счет внедрения механизации сократить расходы, однако в этом случае возникает проблема транспортировки уже подготовленных деталей непосредственно на участок склеивания. Второй способ — проводить все операции очистки непосредственно на месте склеивания. Следует учитывать, что второй способ не всегда возможен. Выбор остается за предприятием. Качественная подготовка поверхности возможна в обоих случаях, если налажен соответствующий контроль не только непосредственно за технологией очистки, но и имеются требуемые условия непосредственно в помещении, т.е. температура, влажность, освещенность соответствуют требуемым нормам. Самое плохое качество обычно бывает, если задачу подготовки поверхности решают в «аварийном» порядке.

Клеящие материалы

Периодичность в закупке материалов во многом зависит от продолжительности их хранения и объемов потребления. Чем меньше срок хранения и больше объемы потребления, тем более гибкой должна быть вся система снабжения.

Клеевые материалы с небольшими сроками хранения

При ремонте, как правило, клеевые материалы используются в очень небольших количествах, и особенно, если клей имеет небольшой срок хранения, нецелесообразно покупать клей в крупной фасовке.

Обеспечение бесперебойного снабжения — одна из важнейших задач, стоящая перед руководством предприятий. Если производитель не может гарантировать бесперебойную поставку в требуемые заказчику сроки, то необходимо расширить круг потенциальных поставщиков клеевых материалов. Такое же пристальное внимание следует обращать и на поставку всех других расходных материалов, которые используются при склеивании.

При хранении клеевых материалов следует обращать внимание на следующие факторы.

- Складские помещения должны быть оснащены вентиляцией, температура в них должна соответствовать требованиям для хранения данных материалов, должны быть оснащены средствами пожаротушения.
- Если под склады используются неотапливаемые помещения, необходимо учитывать, что многие клеевые материалы могут необратимо изменять свои свойства.
- Некоторые компоненты клеев целесообразно хранить в специальных влагонепроницаемых камерах или же в холодильниках, при заданных температурах.

Недостатки холодильных установок как оборудования для хранения клея

В области микроэлектроники используются, к примеру, клеи-проводники в форме термоактивируемых пленок. Их высокая стоимость вынуждает потребителей хранить их в камерах при низкой температуре. Но этой меры предосторожности недостаточно: всякий раз, когда образцы вынимают из холодильной машины, они имеют атмосферную влажность в течение всего времени, в течение которого они получают температуру окружающей среды. Они теряют свою эффективность: через несколько переходов из тепла в холод и обратно их можно выбрасывать, какой бы срок годности ни был написан на упаковке. Одним из способов решения этих проблем является деление крупной партии клея на множество мелких. В этом случае из холодильника будет выниматься не весь клей, а только его небольшая часть. Другим способом увеличения долговечности клеевого материала является хранение его в специальной упаковке, которая защищает от проникновения влаги.

Средства для нанесения клеев

К ним относится весь комплекс материалов и оснастки, предназначенных для обработки поверхности, нанесения клеев и грунтовок, сушки и отверждения.

Обработка поверхности

Способы и технология подробно описаны в главе 4. Необходимо отметить, что операции по получению требуемой топологии поверхности (пескоструйная обработка, шлифование и пр.) создают пыль, которая отрицательно влияет на качество склеивания. Более предпочтительно использовать для очистки поверхности не механические, а физико-химические методы очистки. Они повышают качество склеивания и не ухудшают условия труда в производственных цехах.

Нанесение клеящих материалов

Для нанесения жидких клеевых материалов используется такое же оборудование, как и при нанесении красок. Многие клеевые материалы можно наносить автоматическим способом в больших количествах и на большой скорости. Исключением являются только те клеи, которые имеют очень высокую скорость отверждения, например, цианакрилатные, при нанесении которых автоматическое оборудование не используется. Их наносят только вручную.

Как правило, поставщики клеев указывают возможные способы нанесения материалов. Во Франции существуют отраслевые стандарты, в которых также указываются методы нанесения клеевых материалов. Приводим некоторые из этих рекомендаций.

Напыление

В качестве емкостей, в зависимости от объемов наносимого клея, может быть использована самая различная тара, от ступок до котлов. Также применяются различные мешалки, циркуляционные насосы и пр. Существуют малогабаритные дозировочные насосы, специально предназначенные для точной дозировки небольших количеств жидкого клея, например, анаэробных или акрилатных.

Шпатели, кисти

«Мелкогабаритный инструмент» для нанесения клея включает *кисточки, щетки, валики, шпатели* (гладкие или с зубринами) и ручные эк-

струсионные машины: *пистолеты для термоплавких клеев, шприцы* простые и двойные, оснащенные *статическими смесителями*.

У них есть аналоги больших размеров, предназначенные для механизации операций, например для конвейерного производства.

- *Роликовая шлифовальная машина* или цилиндры аналогичны тем, которые используются в типографиях.
- *Шелкография*. Такой способ применяется при окраске тканей и используется при нанесении клеев или герметиков по сложному трафарету. Метод очень эффективный и высокопроизводительный.

Нанесение клея пистолетом из емкостей под давлением (аналог — *окраска распылением*) позволяет работать в разных температурах.

- *Пulверизация* методом простого расширения или в газовом потоке обладает большой производительностью;
- *Пенообразование* позволяет наносить тонкие клеевые швы, которые увеличиваются в размерах. В качестве пенообразования могут использоваться различные газы;
- *«Волокнообразование»* — нанесение тонких клеевых слоев (нитей);
- *Многоструйное нанесение* — одновременная пульверизация нескольких компонентов клея, которые в процессе подачи перемешиваются, что исключает операцию по предварительному приготовлению клеевых материалов.

Технология нанесения клеев может происходить вручную и при полной автоматизации, т.е. кисточкой или с использованием роботов. Общее требование и для ручной, и для автоматической технологии является тщательная очистка инструмента после каждого технологического перерыва. Если не удастся вовремя очистить инструмент от остатков старого клея, то он засыхает, и в этом случае тратится.

Отверждение клеев

В зависимости от свойств клея и технологии склеивания возможны различные технологии отверждения: традиционное отверждение в специальных термошкафах или печах, прессование и ультрафиолетовое облучение.

Отверждение в термошкафах: сушка происходит в *термошкафах, печах* или *туннельных печах*. Обогрев происходит путем продувки потоком горячего воздуха, с помощью инфракрасного облучения или

методом *электромагнитной индукции*. Основным требованием является обеспечение постоянства температуры по всему объему термокамеры.

Прессы используются в тех случаях, когда к клеевому соединению не предъявляются высокие требования по адгезионной прочности. Для поточного режима используются системы *каландрования*, часто с подогреваемыми валками.

Прессование «вакуумным мешком»

Когда возникает необходимость в отверждении крупногабаритных деталей и требуется создать равномерное давление по всей площади склеивания, для деталей сложной геометрической формы целесообразно использовать вакуумные мешки. При таком способе склеивания получают хорошее качество, поскольку при равном давлении обеспечивается и постоянство клеевого шва по всей площади склеивания.

Отверждение при воздействии ультрафиолетовых лучей — такая технология постепенно становится все более распространенной. В качестве источников ультрафиолета обычно используются *лампы*, расположенные в туннелях, и ленточный конвейер для относительно быстрой транспортировки деталей, подлежащих склеиванию.

Планировка участков склеивания

При планировке участков необходимо обеспечить: максимальную эффективность технологического процесса склеивания, безопасность персонала, оборудования и защиту окружающей среды.

Организация работы в цехах склеивания

Вопросы организации рабочего места в данной книге не рассматриваются, поскольку находятся в компетенции специалистов промышленного строительства и эргономики рабочего места.

Особое внимание необходимо уделить чистоте помещения, в котором производится склеивание. Даже если не работать в белых залах, склеивание должно выполняться в *чистом помещении*. А это значит, что все «грязные» операции по топографическому и энергетическому выравниванию, обезжириванию, подготовке клеев и подложек должны выполняться в отдельных помещениях, не там, где склеивают. Следует ограничить транспортные операции в непосредственной близости от деталей, которые уже подготовлены к нане-

сению клеев. Целесообразно оборудовать участок поточной линии, как показано на принципиальной схеме рис. 8.5.

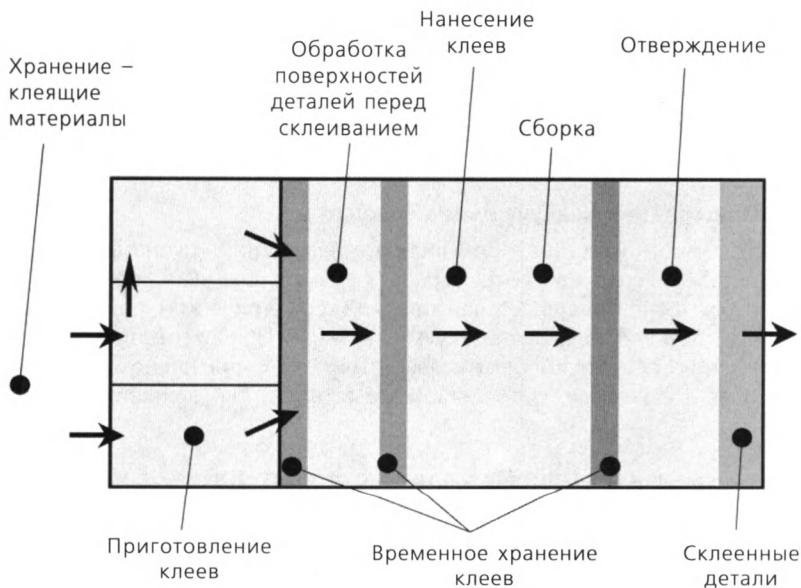


Рис. 8.5. Принципиальная схема участка склеивания

Требования по технике безопасности и охране окружающей среды

Организация рабочего места в соответствии с требованиями техники безопасности во многом зависит от руководителей предприятий. Существует утвержденные нормы по токсичности (COV). Региональные научно-исследовательские институты оказывают консультации по вопросам охраны окружающей среды (DRIRE). Степень опасности клеев и их компонентов определяет национальный институт техники безопасности (INRS) (<http://www.inrs.fr/dossiers/fichtox/somft.htm>). В каждом регионе есть представительства INRS, которые оказывают консультации по различным вопросам страхования в случае возникновения профессионального заболевания (CGSS) в DOM TOM.

Вредное воздействие клеящих материалов

Клеевые материалы являются источниками вредного воздействия не только при использовании, но и при хранении, поскольку они относятся к материалам:

- повышенной пожароопасности и взрывоопасности. При их попадании в организм человека имеет место интоксикация дыхательных путей или органов пищеварения;
- вызывающим аллергию;
- при работе с некоторыми клеями, например клеями-расплавами, могут иметь место ожоги.

Все эти и другие возможные негативные последствия должны быть учтены при организации рабочего места и разработке системами вентиляции.

Даже если токсичность применяемых клеевых материалов не очень велика, тем не менее существует риск получить аллергию (трудно излечимую), в частности, это может иметь место при использовании эпоксидных смол и аминных отвердителей, изоцианатов или акрилатов. Тем не менее, считаем необходимым успокоить потребителей. Перчатки и защитные очки устраняют риск получить аллергию. А наличие приточно-вытяжной вентиляции значительно снижает уровень концентрации вредных веществ в рабочей зоне.

8.4.3. Разработка технической документации

При организации работ по внедрению клеевых технологий следует учитывать, что эффективных методов контроля качества выполнения той или иной технологической операции склеивания практически не существует. Единственным действенным методом контроля является точное соблюдение, т.е. без каких либо отклонений и нарушений, технологии. Именно по этой причине процесс склеивания иногда называют «строго регламентированной технологией», где любые рационализаторские предложения, например, по сокращению сроков или по замене материалов, могут привести к полной потере качества.

Пример назначения допусков

Для составления двухкомпонентного эпоксидного состава пропорции смолы (А) и отвердителя (В) являются ключевыми параметрами. В руководстве по эксплуатации они указываются в массовых частях, например на *100 массовых частей компонента А необходимо отвесить 10 массовых частей компонента В*. Разработчик клеев знает, в каких пределах возможно отклонение от точной дозировки, а

каких нет. Например, допускается нарушение исходной пропорции в пределах $\pm 10\%$, однако в инструкции эти данные не указываются. Если рабочие, непосредственное занимающиеся изготовлением и применением данного клея, будут точно следовать пропорциям, то временные затраты на изготовление необходимой навески клея, особенно если она небольшая, будут существенно выше, чем если бы они могли бы проводить взвешивание в пределах установленной погрешности. В этой связи целесообразно указывать допуски на все приводимые в технологическом процессе величины.

Последовательность операций технологического процесса склеивания

Особенностью технологического процесса склеивания является сложность точного нормирования всех операций. Это связано с тем, что возможны замены одной технологии очистки на другую, более продолжительную, но и более эффективную. Это требует от руководства подразделений проявлять «мудрость» и постоянно работать над совершенствованием качества склеивания, иногда даже в ущерб временным затратам (рис. 8.6).

Для хранения клеящих материалов могут быть использованы:

- склады;
- специальные контейнеры, в зависимости от требований к условиях хранения.

При получении клея и других материалов со складов следует помнить, что:

- температуры деталей, подлежащих склеиванию, и применяемых материалов должны быть одинаковыми;
- количество клея, получаемого со склада, не должно превышать существующие нормы его расхода.

При приготовлении клеев следует знать, что:

- требуется перемешивание готовых клеев, особенно если они поставляются потребителям в виде однокомпонентных составов;
- необходимо периодически проводить входной контроль качества всех компонентов клея;
- все рабочие места, где проводится склеивание, должны быть бесперебойно обеспечены всеми необходимыми вспомогательными материалами;

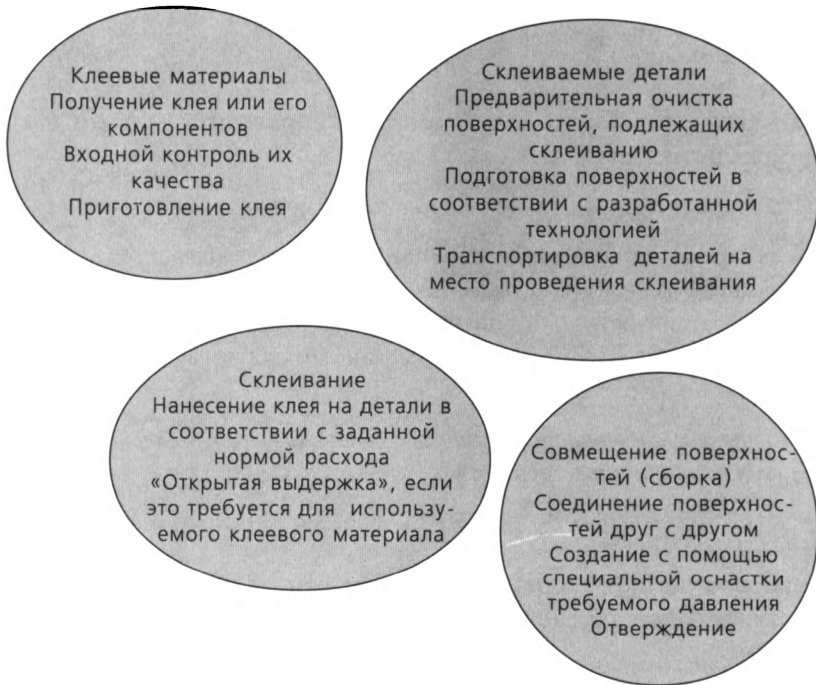


Рис. 8.6. Операции технологического процесса склеивания

При подготовке поверхностей перед нанесением клея нужно учитывать, что

- все операции, где используются материалы, ухудшающие условия труда (пескоструйная обработка, шлифование, обезжиривание и пр.) целесообразно размещать в специальных помещениях, вне зоны нанесения клеев и сборки склеиваемых конструкций;
- для нанесения специальных покрытий, повышающих адгезионную прочность склеивания, также целесообразно использовать специальные помещения;
- необходимо проводить проверку качества очистки поверхностей перед нанесением клея.

При нанесении клея следует знать, что:

- нельзя для разных клеев использовать один и тот же инструмент;

- требуется проводить контроль качества всех систем, позволяющих механизировать или автоматизировать работы по нанесению материалов;
- нанесение клея также целесообразно проводить на специализированных участках.

При сборке деталей необходимо учитывать, что:

- *требуются специальные меры предосторожности во избежание смещений склеиваемых деталей относительно друг друга;*
- требуется проводить контроль качества приспособлений и всего оборудования, позволяющего механизировать и автоматизировать сборочные работы.

При проведении операции по отверждению клеевого материала необходимо помнить, что:

- все оборудование должно быть оснащено инструкциями по эксплуатации;
- оборудование должно быть также оснащено средствами контроля режимов процесса отверждения.

При контроле качества уже склеенных деталей следует знать, что:

- для обеспечения качества необходим контроль за соблюдением технологии склеивания на каждой операции;
- возможно проводить контроль склеенных деталей неразрушающими методами.

Технологические инструкции

Документы, описывающие технологический процесс склеивания, должны:

- сохранить «ноу-хау» предприятия, для чего они могут быть доступны только под грифом «секретно»;
- разрешить операторам выполнять некоторые операции тем способом, каким им это представляется наиболее удобно;
- узаконить технологию, особо подчеркнув, что недопустимо внесение никаких коррективов в уже разработанный технологический процесс, в том числе и менять порядок выполнения операций местами.

Для достижения данных целей необходимо составить две группы документов. Первая должна содержать полный перечень всей документации, которая требуется по ходу проведения конкретного технологического процесса склеивания. Вторая группа документов должна включать только те инструкции и технологии, которые необходимо иметь на каждом рабочем месте. В качестве иллюстрации на рис. 8.7 показано наглядное пособие, используемое в ходе обучающих семинаров, где указываются правила редактирования документации по технологии склеивания.

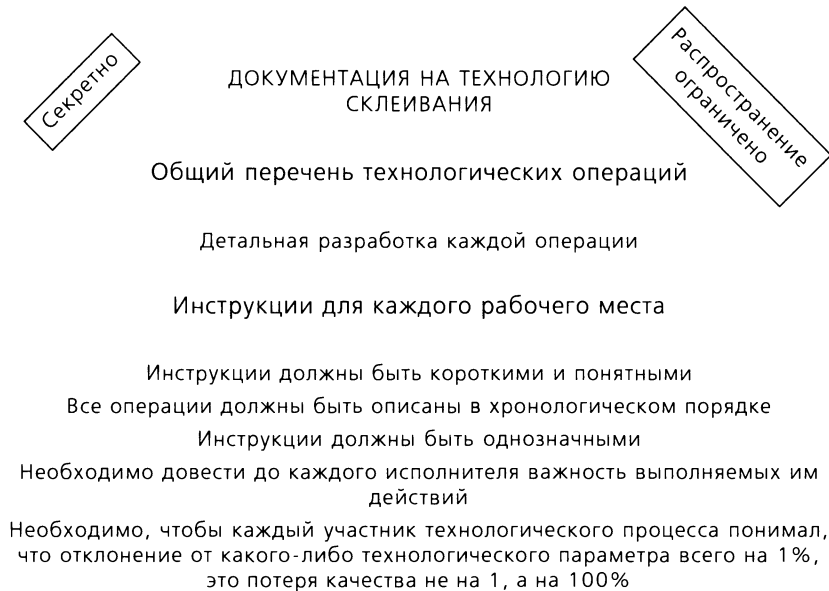


Рис. 8.7. Последовательность разработки технологической документации

8.5. Организационно-технические мероприятия

Именно этот этап является решающим, поскольку от его успешной реализации зависит качество получаемых клеесборных конструкций, и именно на этом этапе необходимо особое внимание обращать на обучение технического персонала, поскольку именно они будут ответственны за конечный результат. Основным требованием является

неукоснительное соблюдение в полном объеме всех технологических операций.

Лучше убедить всех непосредственных исполнителей технологического процесса самостоятельно контролировать каждый этап, чем назначать дополнительные контрольные операции, которые будут проводить другие сотрудниками.

8.5.1. Мероприятия, обеспечивающие получение преимуществ от внедрения клеевой технологии

Для обеспечения качества клевого соединения необходимо, прежде всего, хорошо знать все недостатки склеивания: ограниченная теплостойкость, невысокая (по сравнению со сваркой) прочность и др. Если в итоге получилось плохое качество клевого соединения, то, конечно же, можно все свалить на «плохой клей». Однако при таком подходе в будущем также будет сложно ожидать получения преимуществ от внедряемой клеевой технологии. Необходимо, зная слабые места склеивания, избегать их и если и совершать ошибки, то учиться на них. Очень важным является оснащение рабочих мест специальным инструментом.

Своевременное исправление ошибок

Плохое качество склеивания во многом зависит от квалификации персонала. Полный перечень типовых ошибок составить сложно, поскольку он очень велик, вот лишь некоторые, самые распространенные:

- допускается отступление от технологии;
- ошибочно понимаются рабочие инструкции;
- проводится перестановка технологических операций местами;
- технические ошибки, связанные с некачественной очисткой, неправильной дозировкой компонентов и др.;
- ошибки из-за невнимательности.

Конечно, можно наказывать за каждую совершенную ошибку, однако при таком подходе также трудно обеспечить качество. Гораздо эффективнее не система наказаний, а система поощрений, за хорошо выполненную работу.

Успешное внедрение зависит от каждого участника технологического процесса

Не бесполезно лишний раз напомнить, что если все технологические операции соблюдаются «с точностью», то будет достигнуто качество технологического процесса склеивания. При этом каждый из непосредственных исполнителей той или иной операции может обзавестись собственным ноу-хау и может вносить свои предложения по корректировке существующей технологии, однако он не вправе ее самостоятельно видоизменять, даже незначительном способом.

Все влияющие факторы можно разбить на пять групп и для каждой из этих групп рассмотреть возможные проблемы, возникающие в процессе работы с клеевыми материалами. Вот перечень этих групп:

- **технический персонал:** все исполнители и руководители соответствующих подразделений;
- **материалы:** весь комплекс используемых материалов, применяемых в ходе технологического процесса;
- **оборудование:** для обезжиривания, для изготовления клея, для его нанесения и др.;
- **средства автоматизации и механизации,** в зависимости от типа производства, где используется клеевая технология сборки;
- **помещения:** условия работы, в частности, температура в цехе, влажность и пр.

В ходе склеивания все непосредственные исполнители должны самостоятельно и *постоянно* проверять:

- хорошую работу оборудования;
- соответствие сырья заявкам на поставку;
- стабильность рабочих условий;
- соответствие рабочим инструкциям.

Выполнив данную работу, необходимо сделать об этом отметки в соответствующей технологической документации.

Самоконтроль – одно из обязательных условий качественного выполнения склеивания.

8.5.2. Обучение технического персонала

Независимо от формы обучения, целесообразно разделить программу теоретической части на три раздела. Первый раздел – теория, вто-

рой – технология, третий – методы испытаний клеевых соединений и свойства клеев.

При таком подходе может показаться, что самому склеиванию внимание не уделяется. Однако это не так. Дело в том, что непосредственно склеивать можно научиться на рабочем месте, тогда как понять причины брака возможно только усвоив некоторый, хотя бы начальный, теоретический материал. Для такого обучения целесообразно использовать специальные курсы повышения квалификации, которые созданы при крупных научно-исследовательских центрах.

8.5.3. Типовые ошибки, возникающие при внедрении клеевых технологий

В качестве основного критерия необходимо принять правило тщательного соблюдения технологии склеивания, включая все методы контроля. В технологической документации указывается только то, что требуется выполнять, и не уточняется, почему нужно делать именно так и не иначе. Ниже мы приводим самые распространенные вопросы, возникающие при практическом применении клеевых технологий на практике.

1. Почему обязательно использовать перчатки, когда работаешь с деталями, которые уже прошли операции по очистке их поверхности перед склеиванием?

Очищенные поверхности очень чувствительны к «жировым» выделениям кожи, и при контакте с руками они загрязняются.

Внимание! По истечении некоторого времени тканевые перчатки также пачкаются и в этом случае они сами являются источниками загрязнений. Следует работать только в сухих и чистых перчатках.

2. Почему со склада необходимо брать только то количество клея, которое необходимо в конкретное время для конкретной работы?

Это связано с тем, что жизнеспособность клеев при комнатной температуре в 2⁴, или в 16 раз меньше при 20°C, чем при –20°C. Если изымать клей со склада, а потом возвращать его обратно, то срок его хранения существенно сокращается. Это происходит даже в том случае, если клей находится в специальной упаковке.

3. Почему необходимо регулярно перемешивать клеевые материалы, особенно если они хранятся в крупных емкостях, типа бочек?

Клеевые составы являются сложными многокомпонентными системами и некоторые из отдельных компонентов в течение времени могут выпадать в осадок.

4. Почему нельзя хранить клеи в неотапливаемых помещениях?

При температуре ниже 5 °С может происходить постепенное разрушение исходной структуры макромолекул и, как следствие этого, будут изменяться и свойства клеевого материала.

5. Почему температура деталей, подлежащих склеиванию, и температура самого клеевого материала должны быть одинаковыми?

Влияние температуры и даже незначительных ее колебаний очень велико, поскольку именно от температуры зависят и процессы смачивания и отверждения и, как следствие этого, итоговая прочность клеевого соединения.

Внимание! Реакция отверждения начинается непосредственно сразу же после перемешивания компонентов. Повышенная температура клея существенно сокращает сроки его жизнеспособности.

6. Как быстро проверить качество очистки поверхностей перед нанесением клея?

- Самый простой и достаточно эффективный способ – налить на очищенную поверхность слой воды. Если вся жидкость равномерно растекается тонким слоем и нет пятен «сухой поверхности», то, следовательно, она имеет хорошее качество очистки.

Внимание! Не забывать после такой проверки тщательно просушить поверхности.

- Возможно использовать специальные индикаторы смачиваемости, которые позволяют качественно оценить состояние поверхности.

7. Можно ли использовать клеи с истекшим сроком годности?

Да, если срок истек в небольших пределах (10–20%), если не были нарушены условия хранения клея, если такие свойства клея, как внешний вид и вязкость, не изменились.

8. Что обозначают термины «время открытой выдержки», «время жизнеспособности», «время схватывания»?

Время открытой выдержки – продолжительность между временем нанесения клея и сборкой клеевого соединения.

Время жизнеспособности – время, по истечению которого клеевой материал не может быть использован.

Время схватывания – время начала образования поперечных связей между макромолекулами (фактически это время гелеобразования).

Внимание! Время схватывания существенно меньше времени полимеризации, и поэтому не следует перемещать склеенные детали до окончания процесса отверждения. Нельзя приступать к сборке непосредственно сразу же после нанесения клея, если требуется выдержать время открытой выдержки.

9. Каков срок годности, если клей является многокомпонентным составом?

Каждый из компонентов клеевого материала также имеет свои собственные сроки годности. Они, как правило, существенно выше, чем у однокомпонентных клеевых составов.

Внимание! Отверждение многокомпонентных клеев начинается непосредственно сразу же после их перемешивания, и именно поэтому их необходимо использовать только в течение периода времени, при котором они сохраняют свою жизнеспособность.

10. Почему очень важно соблюдать точность дозировки для многокомпонентных клеев?

Некоторые пользователи полагают, что чем больше отвердителя, тем скорее произойдет отверждение клеевого материала. Иногда количество вводимого отвердителя намеренно завышают, пытаются таким образом:

- ускорить время проведения технологического процесса;
- улучшить прочность клея;
- или полагая, что это ни к чему плохому не приведет, и точность выполнения дозировки не является обязательной.

Независимо от того, какая причина побудила изменить дозировку, это неизбежно приведет только к ухудшению качества клеевого соединения.

11. Когда целесообразно за одну технологическую операцию склеивать одновременно более двух поверхностей?

Общих рекомендаций в этом случае не существует, и все зависит от конкретных деталей и свойств применяемых клеев.

12. Почему нужно соблюдать нормы расхода клея на единицу поверхности?

Недостаток клея приводит к появлению «голодных» клеевых швов. Избыток клея также отрицательно сказывается на прочности клеевого соединения. Именно поэтому необходимо соблюдать нормы расхода, поскольку они обеспечивают оптимальную для данной пары материалов толщину клеевого шва.

13. Почему не рекомендуется проводить сборку конструкции до полного отверждения клея?

Для некоторых конструкций допускается проводить сборку после схватывания клея. Однако целесообразнее выполнять все последующие сборочные операции после полной полимеризации, поскольку даже самое незначительное перемещение склеиваемых деталей приведет к потере механической прочности.

14. Почему не рекомендуется предварительно нагревать склеиваемые детали перед нанесением клея?

Скорость подъема температуры при отверждении также является строго регламентированной величиной, и любые изменения температуры приведут к ухудшению качества клеевого соединения.

15. Почему нельзя после отверждения при повышенных температурах вынимать изделия из термошкафа?

Скорость охлаждения так же важна, как и скорость нагрева, и также является нормируемой величиной. При быстром охлаждении возникают большие остаточные напряжения, которые приводят к существенному снижению долговечности склеенной конструкции.

8.5.4. Контроль

Для обеспечения качества склеивания требуется установить *контроль над всем процессом производства*. При контроле необходимо исключить все субъективные факторы и осуществлять замеры технологических параметров по всему процессу склеивания. Эти данные не должны уничтожаться по истечении времени, их необходимо хранить. Все это также будет способствовать обеспечению качества склеивания.

Методы оценки качества

Выше мы указывали, что одной из особенностей контроля технологического процесса склеивания является сложность (или даже невозможность) задать все параметры технологического процесса склеивания. Это в первую очередь относится ко всему комплексу вопросов, решаемых на стадии обеспечения производства необходимыми материалами.

- Для материалов во многом гарантией качества может служить хорошая репутация производителя.
- Для технологического процесса одним из условий хорошего качества является соответствие рабочих помещений требуемым нормам.
- Эффективным способом контроля является постоянное изготовление специальных образцов (образцов-свидетелей). Не всегда после завершения всего цикла технологических операций проводят их испытания. Такие образцы могут длительно храниться, что позволяет с течением времени решать многие спорные вопросы.

Отрицательные и положительные стороны контроля с использованием «образцов-свидетелей»

Известно, что механическая прочность образцов отличается от прочности конструкций, и поэтому лабораторные испытания на образцах не могут считаться контролем качества продукции. Тем не менее, именно такие испытания позволяют определить наиболее «большие» места в технологической цепочке склеивания.

Организационные вопросы внедрения клеевых технологий

Работник, занятый на технологических операциях по склеиванию, не должен рассматривать точное соблюдение технологии, как пустую формальность и потерю времени. Для исполнителя важнейшим критерием является удобство работы, и именно поэтому инструкции должны быть написаны понятным языком и быть краткими.

Каждое предприятие определяет сборник установленных форм и образцов индикаторов качества. Критерии – удобство в работе: оператор не должен рассматривать соблюдение правил, как потерю рабочего времени. Там должны фигурировать только важные параметры.

Оценка результатов контроля

Мы уже определили, что контроль качества склеивания должен проводиться непрерывно, и с его результатами должны быть знакомы не только непосредственные руководители подразделений, но и руководители цехов. Руководитель должен незамедлительно реагировать на любое, даже самое незначительное отклонение от установленного технологического процесса. Руководитель обязан:

- отслеживать результаты контроля в реальном режиме времени, что позволит своевременно обнаружить ошибки;
- привлекать для устранения возникших проблем все необходимые для этого службы предприятия;
- своевременно заботиться о повышении квалификации персонала, занятого на работе по склеиванию.

Результаты текущего контроля также позволяют:

- точно диагностировать причины брака;
- исправлять возникшие технологические ошибки;
- находить виновных в возникновении брака.

Причиной брака могут являться не только заводские работники, но и поставщики материалов. Постоянный контроль позволяет знать все «слабые» места производства и осуществлять мероприятия по их устранению.

8.6. Научное сопровождение

Из-за сложности и многообразия проблем, возникающих на предприятиях при использовании клеевых технологий, целесообразно пользоваться консультациями специалистов научно-исследовательских институтов, которые специализируются на решении проблем склеивания. Объем информации, в том числе и о новых материалах, технологиях, оборудовании и прочего постоянно увеличивается, и собственными силами решать задачи повышения квалификации в соответствии с требованиями времени достаточно сложно. Именно поэтому надо определиться с тем, какие службы целесообразно подключать и в решении каких вопросов они могут оказать помощь.

8.6.1. Информационная поддержка

В зависимости от особенностей предприятия, сталкивающегося с решением подобных проблем, круг возникающих вопросов может существенно отличаться. У мелкого ремонтника – свои проблемы, у крупносерийного производства – свои. Чтобы получить ответ на возникшие у каждого из них вопросы, они начинают искать информацию, и схемы ее получения могут быть самыми разными (рис. 8.8).



Рис. 8.8. Области возможной информационной поддержки

Проблема заключается не в отсутствии нужной информации, а, наоборот, в ее избытке. И именно избыток информации и является сигналом к тому, что необходимо прибегнуть к посторонней помощи в ее грамотной обработке и сортировке. Очень много информации потребители получают от производителей клеевых материалов. Су-

ществует множество рекомендаций и методик. Некоторые пытаются получить информацию самостоятельно с помощью Интернета, используя для поиска ключевые слова типа «*склеивание того или иного материала*», «*сборка склеиванием*», «*промышленное склеивание*». Однако обилие даваемых при таких поисках ссылок задачу не упрощают, а, наоборот, еще более усложняют.

Рекомендации ведущих специалистов по склеиванию в ряде случаев носят консультативный характер. Однако именно такие специалисты могут оказать большую практическую помощь своими советами и рекомендациями, поскольку ошибки клеевых технологий, как правило, являются типовыми.

Рекомендации отраслевых организаций также могут быть полезными, поскольку чем больше специалистов подключаются к решению возникших проблем и чем выше их квалификация, тем больше вероятность успешного их решения.

Партнерство с научно-техническими центрами, оказывающими помощь в промышленном внедрении. Такие центры могут постепенно накапливать полезную информацию, особенно по общим вопросам технического обеспечения, однако они могут и осложнить работу, поскольку не всегда могут правильно оценить важность той или иной информации, т. е. они могут предоставить большое количество интересной информации, которая на практике окажется совершенно бесполезной.

Обучение независимо от того, где оно проводится, в специализированных центрах или непосредственно на предприятии, всегда оказывает положительное влияние на результаты работы предприятия.

8.6.2. Стандартизация

Во Франции для оказания помощи специалистам, работающим в области разработки и внедрения клеевых технологий, созданы специализированные технологические центры, университетские научные лаборатории, Национальный научно-исследовательский центр (CNRS) и научно-технические центры промышленных концернов. В эту группу можно также включить разработчиков клеевых материалов. Они объединяются под эгидой двух профессиональных объединений (Французское объединение клеев и клеящих материалов,

SFCA, член FIPEC: <http://www.fipec.org>. и Французская ассоциация технологов окраски, лаков и типографских красок (AFTRVA): <http://www.aftpva.org>).



Рис. 8.9. Организации, обеспечивающие информационную поддержку клеевых технологий

Центрами, где сосредотачивается вся информация по новейшим достижениям в области склеивания, являются:

- отраслевые технологические центры;
- промышленные научно-технические центры повышения квалификации;
- научные университетские лаборатории и лаборатории Национального научно-исследовательского центра (CNRS).

Выпускники французского коллежа объединены во Французское общество адгезии (SFA – отделение SFV): <http://www.vide.org>. Это общественная организация, которая существует в рамках университета, и там же проводит курсы повышения квалификации, на кото-

рые крупные промышленные предприятия периодически направляют своих сотрудников и где в обязательном порядке стажировются все молодые специалисты.

Центры повышения квалификации чаще всего работают в сотрудничестве с производителями клеящих материалов, университетскими лабораториями и другими институтскими структурами.

Во Франции также создан центр внедрения клеевых технологий. На рис. 8.10 перечислены некоторые условия, выполнение которых позволило этой организации занять ведущие позиции, на которых оно находится. В первую очередь к ним относятся компетентность научно-технического персонала и материальные ресурсы. Специалисты этого общества являются независимыми от поставщиков клеев и дают действительно объективную информацию, которая, по желанию заказчика, может носить конфиденциальный характер. Основное назначение центра следует из его девиза:

Центр на службе предприятий.

За большие успехи в области внедрения новых материалов и технологий центру был присвоен статус государственного центра техно-

| | |
|---|--|
| <p>Условия успешного развития центра Научно-исследовательская деятельность Информационное обеспечение Сотрудничество с ведущими предприятиями</p> | <p>Уровень оказываемых услуг Знак качества CRT Технологические разработки «под ключ»</p> |
| <p>Ресурсы Материальные Человеческие</p> | <p>Условия работы Договора и контракты Бесплатные услуги</p> |
| <p>Характер выполняемых работ Сертификация Разработка технологий Консультация</p> | <p>Способы передачи знаний Семинары Индивидуальные консультации Лекции на предприятиях</p> |

Рис. 8.10. Общая характеристика центра технологических ресурсов

логических ресурсов (CRT). Основной задачей его деятельности является оказание помощи как крупным, так и небольшим предприятиям при внедрении ими технологии склеивания.

Центр был создан около десяти лет назад и первоначально он назывался «Ресурсы склеивания». Недавно переименован в «Организацию клеевиков».

8.7. Библиография

- Meynis de Paulin J.J., *Les colles et adhésifs (Клеи и клеящие материалы)*, Éditions Guy Le Prat, Paris, 1974.
- Zaïdi A., *SPC Concepts, Methodologies et Outils (Концепции, методологии и инструменты)*, Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1989.
- Couvrat P., *Le collage moderne (Современное склеивание)*, Hermès, Paris, 1990.
- Sado G., Sado M.C., *Les plans d'expérience (Опыт)*, Édition technique AFNOR, Paris, 1991.
- Couvrat P., *Le collage structural moderne: théorie et pratique (Современное структурное склеивание: теория и практика)*, Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1992.
- Shindel-Bidinelli E.H., *Pratique du collage industriel (Из практики промышленного склеивания)*, Lavoisier Tec et Doc, 1992.
- LOCTITE France (groupe Henkel), *Worldwide Design Handbook (Учебник по всемирному конструированию)*, édition française, Loctite, Senlis, 1996-1997.
- CREACOL/CRIF Technologie des matériaux, *L'assemblage par collage (Сборка путем склеивания)*, Cahier sectoriel "Technologies et Environnement", DGTRE, Namur et CREACOL, Pau, 1997.
- Perrin R., Scharff J-P., *Chimie industrielle (Промышленная химия)*, Dunod, Paris, 2e édition, 1997.
- Cognard J., *Science et technologie du collage (Наука и технология склеивания)*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2000.
- Carlac'h D., Hemmery Y., – Développement et Conseil, *Études prospective sur le collage en France (Перспективные разработки по склеиванию во Франции)*, <http://www.industrie.gouv.fr/pdf/collage.pdf>, <http://www.industrie.gouv.fr/pdf/synthcoll.pdf>, DIGITIP (synthèse).- Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, 2003 (rapport) et 2004 (synthèse).

- DRIRE: <http://www.drire.gouv.fr>.
- INRS: <http://www.inrs.fr>.
- SFA: <http://www.vide.org>.
- SFCA: <http://www.fipec.org>.
- AFTPVA: <http://www.aftpva.org>.
- RESCOLL: <http://www.rescoll.fr>.



В. Уразаев
Влагозащита печатных узлов

Москва:

Техносфера, 2006. – 344с. ISBN: 5-94836-067-9

Формат 60x90/16, переплет

Книга посвящена проблеме обеспечения влагостойкости, а, следовательно, и надежности электронной аппаратуры.

Приведены базовые сведения из области химии и физики полимеров, необходимые для понимания современных технологий, используемых в производстве электронной аппаратуры. Рассмотрены механизмы отказов печатных узлов под воздействием внешних неблагоприятных факторов. Приведены сведения о технологиях изготовления печатных плат и современных базовых материалах, используемых в их производстве. Детально рассмотрены методы получения и свойства полимерных покрытий, используемых для влагозащиты печатных узлов в России и за рубежом.

Особое внимание в книге уделено современным и перспективным технологиям, а также проблемам, возникающим при производстве электронной аппаратуры, и способам их решения.

Книга предназначена для технических специалистов, занимающихся разработкой и изготовлением электронной аппаратуры.



Серия "Мир материалов и технологий"

Готовятся к изданию:

Я. Полмеар
Легкие сплавы
Четвертое издание

Полный обзор основ металловедения, производства алюминия, магния, титана и сплавов бериллия, включая их свойства, производственные процессы и применение.

В последние годы наблюдается бум в обработке и использовании легких металлов, особенно в авиационной и автомобильной промышленности, технике моделирования, литье, технологии обработки металлов под давлением, а также с ростом внимания к экологическим проблемам.

Книга включает основы металловедения, свойства и приложения для широко используемых сплавов в одной книге, обработку, термообработку и свойства сплавов. Отдельно выделены самые новейшие достижения с использованием легких сплавов в авиационной, автомобильной и смежных областях.

Описаны новые материалы такие, как композиционные, металлическая пленка, квази и нанокристаллические сплавы.

Полностью обновленное издание, охватывающее все перечисленные проблемы, предназначено как для студентов, так и профессионалов, занятых в этой области, и очень полезно будет специалистам, не имеющим специального металлургического образования.

Х. Фредрикссон, У. Акерлинд
Технологические аспекты обработки материалов в литейном производстве

Книга охватывает большинство аспектов литейного производства.

Приводится теоретическое обоснование современных технологий литья, применяемых в черной и цветной металлургии. Большинство глав содержит примеры решений практических задач. Материал книги будет полезен при освоении многих аспектов металлургической промышленности. Вариативный подход к уровню подаваемой информации допускает ее использование в качестве учебного пособия для студентов инженерных специальностей в области механики и технологий обработки материалов. Книга также адресована аспирантам и научным работникам, занимающимся исследованиями в области материаловедения и литейным производством.

Как заказать наши книги?

По почте: 125319 Москва, а/я 594

По факсу: (495) 9563346

E-mail: knigi@technosphera.ru

sales@technosphera.ru

Заявки на книги присылайте по адресу:
125319 Москва, а/я 594
Издательство «Техносфера»
e-mail: knigi@technosfera.ru
sales@technosfera.ru
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.technosfera.ru>

Вильнав Жан-Жак

Клеевые соединения

Компьютерная верстка – М.В. Алексеева
Корректор – А.Г. Орловская
Дизайн – И.А. Куколева
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев
Выпускающий редактор – С.Н. Кулешова
Ответственный за выпуск -- С.В. Зинюк

Формат 60x90/16. Печать офсетная.
Гарнитура Ньютон.
Печ. л. 24. Тираж 3000 экз. (1-й завод 1500 экз.). Зак. № 628.
Бумага офсет №1, плотность 65 г/м².

Издательство «Техносфера»
Москва, Лубянский проезд, дом 27/1

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1»,
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

мир материалов и технологий

Ж.-Ж. ВИЛЬНАВ

Клеевые соединения



ЖАН-ЖАК ВИЛЬНАВ –
ПРОФЕССОР УНИВЕРСИТЕТА
БОРДО, ИЗВЕСТНЫЙ
СПЕЦИАЛИСТ В ОБЛАСТИ
ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ,
ЕДИНСТВЕННЫЙ УЧЕНЫЙ,
ВСЕСТОРОННЕ РАССМОТРЕВШИЙ
ПРОБЛЕМУ ПОЛУЧЕНИЯ
КАЧЕСТВЕННОГО КЛЕЕВОГО
СОЕДИНЕНИЯ

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ
ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВ
ФИЗИКИ И ХИМИИ
ПОЛИМЕРОВ, МЕХАНИКИ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ СРЕД



ISBN 978-5-94836-127-7



9 785948 361277 >



ТЕХНОСФЕРА