

А.П. ПЕТРОВА, Г.В. МАЛЫШЕВА



ЗБ. ЧБЯЧ
ПЗД



КЛЕИ, КЛЕЕВЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ И КЛЕЕВЫЕ ПРЕПРЕГИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

СА-ЗЧД481

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	13
Глава 1. Теоретические основы склеивания	18
1.1. Основные определения	18
1.2. Преимущества и недостатки клеевых соединений	22
1.3. Гипотезы адгезионного взаимодействия	24
1.4. Поверхностная энергия	32
1.5. Смачивание	37
Литература	40
Вопросы к главе	41
Глава 2. Основные компоненты клеев и клеевых связующих	42
2.1. Основа клеев	42
2.2. Отвердители	44
2.3. Ускорители, ингибиторы и замедлители отверждения	46
2.4. Наполнители	46
2.5. Загустители и разбавители	57
2.6. Промоторы адгезии	64
2.7. Стабилизаторы	67
2.8. Тиксотропные добавки	67
2.9. Биоцидные добавки	68
2.10. Поверхностно-активные вещества	69
2.11. Порообразователи	69
2.12. Антипирены	70
2.13. Вещества, повышающие липкость клеев	76
2.14. Пластификаторы	78
2.15. Растворители	79
Литература	81
Вопросы к главе	83

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое вниманию специалистов учебное пособие «Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги» подготовлено д.т.н., профессором А.П. Петровой (главным научным сотрудником ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) и д.т.н., ведущим научным сотрудником Г.В. Малышевой (профессором кафедры «Ракетно-космические композитные конструкции» ФГБОУ ВПО МГТУ им. Н.Э. Баумана), которые являются авторитетными специалистами в области создания и использования клеев и большой группы материалов на их основе как в России, так и в странах СНГ. На протяжении многих лет они не только разрабатывали новые клеевые материалы и технологии, но и выступали как активные пропагандисты этих разработок, руководя многочисленными семинарами и школами подготовки и переподготовки специалистов многих отраслей промышленности. Таким образом был накоплен значительный объем уникального материала, который представляет собой результат работы большого коллектива ученых за последние несколько десятков лет, и то, что данное учебное пособие готовилось к печати в редакционно-издательском отделе ВИАМ, — не случайно.

Более 50 лет назад (в 1959 году) в ВИАМ была организована первая в нашей стране научная лаборатория по клеям, которой руководил д.т.н. Д.А. Кардашов — учитель авторов этой книги. С момента своего создания лаборатория заняла лидирующее положение в области клеев и технологии склеивания — были начаты разработки фенолокаучуковых высокоэластичных клеев, эпоксидных высокопрочных клеев, кремнийорганических и элементоорганических термостойких клеев, а также клеев резинотехнического назначения. Клеи, разработанные в ВИАМ, нашли широкое применение не только в авиационной, но и в ракетно-космической, оборонной и других отраслях промышленности.

Учитывая научный вклад, который внес ВИАМ в создание конструктивных клеев для авиационной техники, Правительство СССР назначило д.т.н. Д.А. Кардашова Главным химиком по клеям Государственного комитета по науке и технике при Совете Министров СССР.

Клеи в ВИАМ начали разрабатывать еще в конце 30-х годов прошлого века — создан первый синтетический клей марки ВИАМ-БЗ на фенолформальдегидной основе, с которого началось применение в авиационной промышленности синтетических клеев. Клей применялся при изготовлении дельта-древесины, которая стала основным конструкционным материалом для лонжеронов боевых самолетов-истребителей (Ил, МиГ, ЛаГГ и других самолетов) — как довоенных образцов, так и более современных, сконструированных во время войны А.И. Микояном, С.А. Лавочкиным и др. Практически все самолеты

Глава 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СКЛЕИВАНИЯ

Создание (или выбор) клеев с требуемым комплексом свойств – задача достаточно сложная по целому ряду причин. Во-первых, до сих пор отсутствуют четкие теоретические представления, позволяющие определить величину адгезионного взаимодействия. Во-вторых, отсутствуют методики, позволяющие синтезировать материалы с заданными адгезионными свойствами. В-третьих, вопросы выбора клеев, разработки технологии и конструкции клеевого соединения не могут рассматриваться как самостоятельные задачи и выполняются только в рамках единого конструкторско-технологического решения.

1.1. Основные определения

Клеями называют растворы, дисперсии или расплавы веществ различной химической природы, которые способны соединять и удерживать вместе детали путем скрепления их поверхностей. Соединяемые с помощью клеев поверхности обычно называют субстратами.

Склеивание – проявление способности клеев при их отверждении (или затвердевании) в контакте с поверхностями из различных твердых тел прочно соединять эти материалы.

Технология склеивания является одним из самых древних способов соединения деталей. Тем не менее до настоящего времени не утихают споры по основополагающим определениям, например, таким как адгезия. Такие выдающиеся отечественные ученые, как А.А. Берлин, В.Е. Басин, А.Д. Зимон, С.С. Воюцкий и другие, рассматривают адгезию как свойство. «Под адгезией понимают молекулярную связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел» (А.А. Берлин, В.Е. Басин [1]). «Под адгезией понимают взаимодействие жидкой и твердой фаз на границе раздела этих фаз» (А.Д. Зимон [2]). «Адгезия (прилипание) – это связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями» (С.С. Воюцкий [3]).

Другая группа авторитетнейших отечественных ученых, среди которых П.А. Ребиндер, В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин и другие, считают, что адгезия – это процесс. «Адгезия – возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение» (П.А. Ребиндер [4]). «Адгезия – явление, заключающееся в возникновении физического и (или) химического контакта между конденсированными

Глава 2

ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

2.1. Основа клеев

Основой большинства клеев (за исключением металлических, неорганических и некоторых других) являются полимеры или вещества (мономеры, олигомеры), превращающиеся в полимеры в процессе склеивания. Химическая природа и строение полимерной основы клея во многом определяют технологию склеивания и эксплуатационные свойства клеевых соединений в целом. Одними из важнейших характеристик являются также вязкоупругие свойства полимеров, определяющие их работоспособность и долговечность [1].

В качестве основы клеев могут быть использованы как органические, так и неорганические мономеры, олигомеры или полимеры. В первых двух случаях образование полимера происходит непосредственно в клеевом соединении на стадии отверждения клея. В рецептурах клеев часто используют одновременно два и более олигомеров или полимеров. Использование смеси олигомеров позволяет сочетать в клее положительные свойства каждого из них. Так, совмещение эпоксидного и кремнийорганического олигомеров позволяет получить клеи с высокой адгезией, характерной для эпоксидных олигомеров, и повышенной теплостойкостью, характерной для кремнийорганических полимеров. При использовании фенолформальдегидных олигомеров в сочетании с каучуками получают клеи с высокими характеристиками по прочности, деформации, теплостойкости и другим свойствам. При использовании в составе клеев каучуков, кроме повышения эластичных характеристик, также обеспечиваются их пленкообразующие свойства. Однако при совмещении двух полимеров возможно и ухудшение некоторых свойств. Это связано с тем, что свойства клеев, в состав которых входит смесь полимеров, зависят не только от свойств исходных компонентов, но и от фазовой структуры смеси, которая формируется в ходе их совмещения.

Микроструктура клеев во многом определяется совместимостью полимеров, их соотношением, условиями перемешивания компонентов, типом процессов отверждения (полимеризация или поликонденсация), формированием переходных зон «субстрат-клей» и т. д.

Термодинамика процесса растворения полимера в полимере зависит от особенностей взаимного растворения жидких фаз, особенностью которых

Глава 3

ТИПЫ КЛЕЕВ

3.1. Акриловые клеи

Акриловые клеи являются весьма важным классом клеев благодаря способности некоторых составов к быстрому отверждению. В отличие от эпоксидных и уретановых клеев некоторые составы отверждаются менее чем за одну минуту, что весьма удобно при их использовании на высокопроизводительных сборочных линиях.

Акриловые конструкционные клеи можно разделить на две группы: клеи, отверждаемые по механизму свободно-радикальной полимеризации, и цианакрилатные клеи. К акриловым клеям первого типа относят двухкомпонентные конструкционные акриловые клеи, отверждаемые пероксидами, одноупаковочные эмульсионные акриловые клеи (на основе акриловых мономеров) и анаэробные клеи.

Недостатком анаэробных и цианакрилатных клеев является высокая стоимость, однако при использовании специальных приспособлений для автоматизированного нанесения клеев их применение экономически выгодно.

Представляют интерес водно-дисперсионные клеи, значительную часть из которых занимают клеи с постоянной липкостью – это сополимеры с низкой температурой стеклования: от -45 до -14 °C [1]. В последнее время такие клеи прочно завоевывают рынок, вытесняя клеи с большим содержанием органических растворителей.

Акриловые полимеры находят применение в рецептурах клеев – расплавов и липких клеев, которым посвящены отдельные разделы.

Некоторые типы акриловых клеев по свойствам приближаются к идеальным. Они обладают адгезией к различным материалам, обеспечивают высокую прочность и долговечность соединений, имеют высокую скорость отверждения, малотоксичны.

Наиболее важными акриловыми клеями в практическом плане являются анаэробные клеи.

3.1.1. Анаэробные клеи

Анаэробные клеи представляют собой одноупаковочные композиции на основе олигоэфиракрилатов различного строения или олигоэфиркарбонатов, которые отверждаются при комнатной температуре в узких зазорах между металлическими поверхностями. Они способны длительное время оставаться в

ТЕХНОЛОГИЯ СКЛЕИВАНИЯ

Технологический процесс склеивания состоит из следующих основных операций:

- очистка и обезжиривание поверхностей, подлежащих склеиванию;
- подготовка поверхностей под склеивание;
- приготовление и нанесение клея на склеиваемые поверхности;
- открытая выдержка;
- отверждение клея;
- контроль качества.

Свойства и работоспособность клеевых соединений зависят в значительной степени от того, насколько правильно разработана и выдержана технология склеивания. Плохая подготовка поверхности под склеивание приводит к получению пониженной адгезии, а в некоторых случаях – и к разрушению клеевого соединения. Даже незначительные отклонения от параметров технологического процесса склеивания могут повлечь за собой снижение адгезионных характеристик клея.

4.1. Подготовка поверхности

Особенно много брака при использовании клеев бывает из-за ненадлежащей подготовки поверхностей, поэтому эту операцию следует считать важнейшей. Основная цель технологической операции подготовки поверхностей под склеивание – это удаление со склеиваемых поверхностей различных загрязнений, так как наличие на склеиваемых поверхностях загрязнений вызывает снижение прочности клеевых соединений.

Уровень снижения прочности зависит от типа вещества, загрязняющего поверхность, его концентрации, а также от типа склеиваемых материалов и свойств применяемого клея.

При обработке поверхностей склеиваемых элементов решаются следующие основные задачи [1]:

- удаляются слабые поверхностные слои с субстрата;
- создается требуемый рельеф поверхности субстрата;
- повышается адгезионная способность поверхности субстрата;
- обеспечивается полный контакт между клеем и поверхностью субстрата, т. е. смачивание и растекание клея;
- ускоряется процесс отверждения клея.

Глава 5

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Международные и отечественные стандарты по методам испытаний

Определение различных характеристик клеевых соединений проводят в процессе создания клеев, при подготовке технической документации на них и поставке продукции на производство. Определить достоверно параметры клеевых соединений возможно только при наличии нормативно-технической документации по их испытанию. Механические испытания позволяют оценить фактическое значение прочности клеевого соединения. Существует ограниченное количество схем испытаний клеевых соединений и практически бесконечное число различных образцов, используемых для оценки качества склеивания различных материалов.

К схемам испытаний относятся: сдвиг, растяжение, сжатие, изгиб, кручение и их комбинации, например, сдвиг при растяжении, сдвиг при сжатии и т. д. Образцы различаются по геометрической форме, используемым материалам, типам нахлестки (одинарная, двойная и т. д.). ГОСТами предусмотрено сравнительно небольшое количество методов испытаний, тогда как отраслевыми документами это количество существенно расширено.

Стандарты Американского общества по испытаниям материалов обозначаются ASTM, стандарты Международной организации по стандартизации – ISO, Российские государственные стандарты – ГОСТ, отраслевые стандарты – ОСТ, стандарты Европейского союза – EN, в том числе немецкие промышленные стандарты – DIN.

В настоящее время наибольшее распространение получили 229 действующих стандартов ASTM и 43 стандарта ISO по испытаниям и исследованиям клеев [1–5]. Из них к области механических испытаний относятся 79 стандартов ASTM и 28 стандартов ISO.

Количество стандартов ASTM по различным видам испытаний приведено в табл. 5.1.

Таблица 5.3

Основные расхождения стандартов ГОСТ и ASTM на растяжение

Наименование характеристики	Требования к характеристике по стандарту		
	ГОСТ 25.601–80	ГОСТ 11262–80	ASTM D3039
Погрешность измерения геометрических размеров образцов на приборе, мм	$\pm 0,05$ – до 10 мм толщиной; $\pm 0,1$ – свыше 10 мм толщиной	$\pm 0,01$	$\pm 0,0025$ – для толщины; $\pm 0,025$ – для ширины
Отклонение от соосности при приложении нагрузки на образец, %	Не более 2	Не регламентированы	Не более 2
Допустимое отклонение температуры и влажности при кондиционировании и хранении образцов	Температура ± 2 °C; влажность $\pm 10\%$	Температура ± 2 °C; влажность $\pm 5\%$	Температура ± 3 °C; влажность $\pm 10\%$
Скорость проведения испытаний, мм/мин	5–20	1–500 (при испытании материалов – не менее 1 мин)	2 (с контролем по деформации 0,01 мин ⁻¹)
Диапазон относительной деформации, %, образца для измерения упругих характеристик ($F_{\max}$ – максимальная нагрузка, при которой происходит разрушение)	$(5–40)F_{\max}$	Не регламентирован	$(0,1–0,3)\epsilon$
Классификация разрушения	Код разрушения не определяется (не допускается разрушение в захватах)		Согласно классификатору по типовым видам разрушения устанавливается код
Статистическая обработка	Среднее арифметическое; стандартное отклонение; коэффициент вариации	Стандартное отклонение	Среднее арифметическое; стандартное отклонение; коэффициент вариации