

Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Томск 2005

6П7.56.

УДК 668.395.

Р

Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков.

Р Основы химии и технологии клеящих полимерных материалов. – Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 104 с.

В учебном пособии кратко изложены основы химии и технологии клеящих полимерных материалов: основы теории склеивания, технология получения клеящих материалов, подготовка поверхностей субстратов перед склеиванием, нанесение и отверждение клеев, а также методы испытания клеев и клеевых соединений и техника безопасности при работе с клеями.

Методическое пособие по курсу «Общая химическая технология полимеров» подготовлено на кафедре технологии основного органического синтеза ТПУ и предназначено для студентов направления 550800 «Химическая технология и биотехнология». Кроме того, оно может служить руководством для студентов специальности 250500 «Химическая технология полимеров» при выполнении УНИР по «Технологии пластических масс», а также инженерно-технических работников предприятий, занимающихся приготовлением и применением клеящих материалов.

УДК 668.395.

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

Рецензенты:

Л.Н. Бочкарева,

Ведущий инженер отдела гл. технолога ЗАО «Сибкабель»
г. Томска, канд. тех. наук;

В.И. Берзин,

Зам. директора ЗАО «Пластполимер» г. Томска, канд. хим. наук.

© Томский политехнический университет, 2005

ISBN

© Оформление. Издательство ТПУ,

2005

Введение

Способы соединения различных материалов с помощью клеев известны с древних времен, когда в качестве клея использовали вещества растительного и животного происхождения (крахмал, деготь, канифоль, белок, каучук, шеллак и др.)

В настоящее время склеивание является одним из ведущих технологических процессов, от степени совершенствования, которого во многом зависит уровень технологии в радиоаппаратостроении, машиностроении, строительстве и многих других отраслях народного хозяйства [1,3].

Современные синтетические клеи склеивают любые материалы. Клеевые соединения долговечны, способны работать в широком интервале температур и в любых климатических условиях. Однако не каждый клей и не каждый герметик пригоден для применения в любой области. Правильный выбор клея, рациональной технологии его приготовления и нанесения, создание прочной и надежной клеевой конструкции невозможны без знания основ химии и технологии клеящих материалов [2].

Клеи представляют собой индивидуальные вещества или смеси веществ органической, элементоорганической и неорганической природы, которые обладают хорошей адгезией, когезионной прочностью, достаточной эластичностью и долговечностью в условиях применения, минимальной усадкой и способны отверждаться с образованием прочных клеевых соединений [4,9].

Процесс склеивания в большинстве случаев прост, нетрудоемок и производителен. Посредством склеивания можно соединять материалы и детали любых конфигураций, толщин и габаритов: от деталей микроэлектроники до гигантских частей космических кораблей и огромных строительных сооружений [8].

Клеевые соединения оказываются наиболее рентабельными, а нередко и единственно возможными способами соединения разнородных материалов: резин с металлами, пластмасс с металлами, стеклами, ситаллами, керамикой и других.

Склеивание является основным процессом в производстве слоистых пластиков, фольгированных гетинаксов и текстолитов, фанеры, миканита, древесно-слоистых пластиков, сотовых и многих других материалов и изделий слоистого строения.

Детали и узлы сложной геометрической формы на основе ферритов, ситаллов, керамики и ряда пластмасс и сплавов, отличающихся повышенной хрупкостью, целесообразнее всего получать путем склеивания несложных по форме заготовок.

При использовании клеевых соединений трудоемкость сборочных работ может быть снижена на 20-30% благодаря тому, что при склеивании нет необходимости выполнять трудоемкие технологические операции, без которых нельзя обойтись при выполнении обычных механических соединений, таких как сверление, сварка, нарезка резьбы и др. [4].

Полученный в процессе склеивания клеевой шов монолитен и непрерывен, а потому может служить как устойчивое к воде, агрессивным газам и жидкостям уплотнение. Клеевой шов способен передавать, перераспределять и поглощать приложенные механические напряжения, а также выполнять роль электрической изоляции между двумя металлическими поверхностями. Клеевой шов может быть прозрачным и непрозрачным, электроизолирующим и электропроводящим, монолитным и пенистым, жестким и эластичным [1,6].

К достоинствам клеевых соединений можно отнести также возможность сохранения исходной прочности склеиваемых материалов, т. к. в склеиваемых деталях нет необходимости сверлить отверстия, нарезать резьбу, прошивать пазы. Не происходит при склеивании и термического ослабления материала, подобного при соединении методами сварки или пайки [5].

Быстросохнущие клеи нашли применение для крепления межслоевой и межвитковой изоляции, позволяют крепить на микроплатах микроминиатюрные радиодетали (диоды, транзисторы, микроиндуктивности и др.), а также тонкие и ультратонкие проводники [8].

Ограничивающими факторами, сдерживающими применение клеев, могут быть, например: невозможность ремонта клеевых соединений; в ряде случаев недостаточно высокая прочность соединения при неравномерном отрыве; невысокая усталостная прочность клеевых соединений при воздействии динамических нагрузок циклического характера; склонность некоторых клеевых швов к ползучести при постоянных нагрузках; недостаточность электрических и прочностных свойств клеевых соединений (разброс до 20 %) и недостаточно высокая стабильность их при эксплуатации из-за проявления теплового старения; отсутствие простых и надежных методов неразрушающего контроля

качества клеевых соединений; невысокая жизнеспособность (время сохранения приемлемой для склеивания вязкости), многих клеящих композиций; токсичность входящих в состав клея компонентов; пожароопасность клеев, содержащих органические растворители [8].

Клеевые соединения на основе органических клеев, как правило, могут длительно эксплуатироваться при температурах не выше 200 °С, иногда допустимая рабочая температура достигает 300 °С. Кратковременно органические клеи выдерживают температуры до 500 °С, тогда как клепаные и сварные соединения могут эксплуатироваться при более высоких температурах. Клеи на основе неорганических и элементоорганических полимеров допускают эксплуатацию при более высоких температурах, но они недостаточно эластичны, что сильно сдерживает их практическое применение. Кроме того, при внедрении нового технологического процесса склеивания технолог и конструктор сталкиваются с немалыми трудностями из-за отсутствия методов контроля качества полученных клеевых соединений, с помощью которых можно было бы прогнозировать их надежность и долговечность. Нередко приходится прибегать к испытаниям, связанным с разрушением клеевого соединения, или к трудоемким и длительным испытаниям клеевых соединений в условиях, значительно более жестких по сравнению с реальными условиями эксплуатации данного клеевого соединения. Такие испытания не дают возможности судить о причинах возникновения тех или иных дефектов структуры клеевых соединений, не позволяют выявить динамику процессов, приводящих к ухудшению качества клеевого соединения или к его разрушению [1,3,4,5,8].

Однако следует иметь в виду, что преимущества клеевых соединений могут быть реализованы лишь в том случае, если в конструкции учтены их специфические особенности, правильно выбрана марка клея, строго соблюдены режимы склеивания и, наконец, если учтены не только достоинства, но и недостатки клеевых соединений. Для этого необходимо представлять физико-химические процессы, наблюдаемые при формировании клеевых соединений. Необходимо также уметь анализировать причины возникновения дефектов в клеевых соединениях и возможность влияния дефектов на качество и долговечность клеевого соединения.

1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СКЛЕИВАНИЯ

1.1. Основные положения и определения

Клеями часто называют растворы, дисперсии или расплавы высокомолекулярных органических или неорганических веществ, природных или синтетических, применяемых для соединения (склеивания) различных материалов [9] или вещества, способные соединять материалы и удерживать их вместе путем скрепления поверхностей [3]. Оба определения не лишены недостатков. Известно, например, что для соединения различных материалов в настоящее время используют клеи на основе элементоорганических и неорганических полимеров, а в ряде случаев и на основе легкоплавких металлов (например, на основе галлия). Второе же определение дает возможность отнести к клеям такие широко используемые в технике самостоятельные группы материалов, как мастики, замазки, цементы, компаунды.

Представляется наиболее целесообразным клеями или *клеящими материалами* называть вещества, способные образовывать тонкий промежуточный слой между двумя твердыми телами и удерживать их вместе путем скрепления поверхностей. В то же время сцепление приведенных в контакт разнородных конденсированных фаз, обусловленное межмолекулярным взаимодействием или химической связью есть ни что иное, как адгезия [10]. Поэтому клеящие материалы получили название *адгезивы*, а склеиваемые материалы – *субстраты*.

Клеевое соединение представляет собой сложную систему,

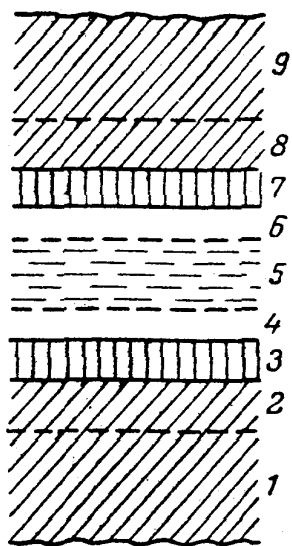


Рис.1. Структура клеевого соединения:
1, 9 – склеиваемые материалы;
2, 8 – близкие к поверхности раздела
соли склеиваемого материала;
3, 7 – поверхности раздела клеевого
вещества; 4, 6 – граничащие с этими
поверхностями соли клеевого вещества с
отличающейся от основной массы клея
структурой, на которые поверхность
раздела оказывает непосредственное
влияние; 5 – слой клеевого вещества, на
свойствах которого влияние поверхности
раздела не оказывается

состоящую из пяти, а по мнению других исследований из девяти слоев, как показано на рис.1 [3]:

В настоящее время нет общепринятой теории, удовлетворительно объясняющей процесс склеивания. Это можно объяснить огромным многообразием склеиваемых материалов и клеящих составов, разнообразием их структуры, сложными физико-химическими процессами, наблюдаемыми в клеевых соединениях на различных стадиях производства и при эксплуатации. Обобщение этих процессов представляет значительные трудности. Однако без таких обобщений невозможен сознательный выбор клеящего состава и оптимальных режимов склеивания.

Процесс склеивания на первый взгляд представляется достаточно несложным. Более глубокое изучение этого процесса показывает, однако, что склеивание сопровождается сложными физико-химическими явлениями, изучение которых требует довольно высокого уровня знаний из многих областей химии, физики, материаловедения.

1.1. Теория склеивания

Одной из ранних теорий, предложенных для объяснения процесса склеивания, была *гипотеза Мак-Бена*, рассматривавшая этот процесс как «механическое заклинивание» *клеящего вещества в поры* (или в углубления) *склеиваемого материала*. В подтверждении этого представления были проведены многочисленные опыты по склеиванию древесины, бумаги, цемента, гипса и других пористых материалов, в результате которых было установлено, что подобные материалы легко склеиваются. Замечено также, что прочность клеевых соединений в случае склеивания непористых материалов, например металлов, после создания шероховатой поверхности увеличивается [3].

Неудача попытки склеить древесину дуба с помощью легкоплавкого металлического сплава показала, что "заклинивание" клея в поры склеиваемого материала не является достаточным для объяснения явлений склеивания.

Позднее появились соображения о "специфической" адгезии, согласно которой под адгезией принято понимать сцепление, возникающее между двумя приведенными в соприкосновение разнородными материалами. В случае клеевых соединений адгезия – это сцепление между клеящим веществом (адгезивом) и склеиваемой поверхностью

(субстратом). При рассмотрении адгезионных явлений необходимо учитывать и когезию – сцепливание внутри клеевых материалов.

До настоящего времени *имеет место сосуществование нескольких теорий адгезии*, наибольшее значение среди которых *приобрели* – адсорбционная, электрическая, диффузионная и химическая [1, 3, 8]. Ни одна из теорий не является универсальной, т. к. не в состоянии объяснить весь комплекс процессов, с которым приходится сталкиваться при склеивании.

Из многих предложенных теорий, объясняющих природу адгезии, наибольшее признание получила адсорбционная теория, объясняющая природу адгезии тем, что при достаточном сближении молекул (и других частиц) клеящего вещества и склеиваемых материалов между ними возникают межмолекулярные и химические связи.

Под адсорбцией понимается концентрирование на границе раздела фаз при определенной степени взаимодействия с субстратом [7, 9, 10].

Физическая адсорбция осуществляется за счет дисперсионных, вандер-ваальсовых и других слабых связей, которые при десорбции (обработке растворителями и др.) легко разрушаются.

При хемосорбции образуются более прочные (солевые, ионные и ковалентные) связи.

Существует много промежуточных форм адсорбции за счет связи с неспаренными электронами, донорно-акцепторных и других связей.

Часто адсорбция происходит с образованием координационных связей, хелатных соединений и т. д. Их устойчивость к действию внешних сил высока.

Характер этих связей и их энергия определяются не только природой клея и склеиваемых материалов, но и степенью сближения их молекул (или других частиц).

Прочность адгезионной связи в целом определяется числом связей, приходящихся на единицу площади контакта между клеем и склеиваемым материалом, и энергией этих связей. Поэтому силы адгезии могут быть измерены работой разрыва, приходящейся на единицу площади клеевого шва.

Образование клеевого слоя протекает в две стадии. На первой стадии происходит перемещение (миграция) молекул адгезива и поверхности субстрата и полярные группы молекул адгезива приближаются к полярным участкам субстрата. На второй стадии происходит *сорбция*. При достаточно близком расстоянии между

молекулами адгезива и субстрата (около $0,5\div 0,7$ нм) *начинают действовать межмолекулярные силы* (дисперсионные, индукционные и электростатические). *Дисперсионные силы* действуют на небольшом расстоянии между молекулами независимо от наличия или отсутствия в них полярных групп. Они являются результатом взаимной поляризации молекул за счет непрерывного внутреннего движения электронов. *Индукционные силы* возникают в результате образования диполя, наведенного другой молекулой, обладающей постоянным дипольным моментом. *Электростатические силы* появляются в результате взаимодействия полярных молекул. Полярные молекулы, благодаря несимметричному распределению электрических зарядов, способны притягивать или отталкивать другие полярные молекулы. Особым видом электростатической связи является *водородная связь*. Водород может образовывать связь между двумя электроотрицательными атомами (F, O, N, а также Cl и S). Энергия водородной связи больше энергии дисперсионной, индукционной и электростатической связей, но значительно меньше энергии главных валентных связей [3].

Таблица 1

Энергия связей

Межмолекулярные связи	Энергия связи ккал/моль	Химические связи	Энергия связи ккал/моль
Дисперсионная	До 10	Ионная	140–250
Индукционная	До 0,5	Ковалентная	15–170
Электростатистика	До 9		
Водородная	До 12		

Межмолекулярные связи довольно легко разрушаются под влиянием повышенных температур, влаги, растворителей, электролитов. Химические связи проявляются на значительно меньших расстояниях, чем межмолекулярные. А так как энергия этих связей в десятки и сотни раз выше, *адгезионное взаимодействие, обусловленное химическими связями, наиболее устойчиво.*

Экспериментально установлено, что большинство полимеров, имеющих в своем составе полярные группы, обладают хорошими клеящими свойствами. И хотя количественную зависимость адгезии полимеров от величины дипольных моментов установить не удалось, для приближенного *качественного суждения об адгезии различных полимеров* могут быть использованы *дипольные моменты исходных мономеров.*

Таблица 2

Зависимость адгезионных свойств некоторых полимеров от величины дипольного момента мономера

Исходный мономер			Адгезионные свойства полимера
Название	Строение	Дипольный момент, Д	
Этилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	0	отсутствуют
Изобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,49	очень слабо выражены
Изопрен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	0,38	хорошие
Стирол	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$	1,37	слабо выражены
Винилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	1,44	удовлетворительные
Хлоропрен	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	1,42	хорошие
Винилацетат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	1,75	хорошие
Акрилонитрил	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$	3,03	хорошие

Адгезионные свойства полимеров зависят также от величины прочности связей между молекулами. Эти величины, в свою очередь, связаны со структурой и природной групп, входящих в их состав.

Таблица 3

Молярная когезия полимеров

Полимер	Структура звена	Молярная энергия когезии отрезка цепи длиной в 5\AA , ккал/моль
Полиэтилен	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	1,0
Полиизобутен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,2
Полибутадиен	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	1,1
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \end{array}$	2,0

Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -$	2,6
Поливинилацетат	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{CH}_3 \end{array} $	3,2
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 -$	3,5
Поливиниловый спирт	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OH} \end{array} $	4,2
Полиамиды	$ \begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ -\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{C} - \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{N} - \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array} $	5,8

Установлено, что макромолекулы, содержащие группы атомов с величиной энергии когезии менее 5,0 ккал/моль, не обладают достаточной адгезией к полярным поверхностям. Это объясняет, почему, например, простые виниловые эфиры и полиизобутилен являются непрочными клеями, а поливинилацетатами, эпоксидами, фенолформальдегидные смолы, полиуретаны и др. – хорошими.

Таблица 4

Энергия когезии органических групп

Группа	Энергия когезии, ккал/моль
$-\text{CH}_2 -$	0,99
$=\text{CH}_2$	1,78
$-\text{Cl}$	3,40
$-\text{NH}_2$	3,53
$ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array} $	4,27
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} $	4,70
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} $	5,60
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	6,23
$-\text{NO}_2$	7,20

—OH	7,25
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	8,97
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$	13,20
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	16,20

Адсорбционная теория имеет ряд слабых мест:

1. Например, установлено, что фактическая работа адгезии значительно больше работы, которую надо было бы затратить на преодоление межмолекулярных сил.
2. Трудно поддаются объяснению факты наличия адгезии между некоторыми слабополярными полимерами (каучук, гуттаперча, полиизобутилен и др.)
3. Кроме того, оказалось, что адгезия зависит от скорости отслаивания, хотя работа, направленная на преодоление межмолекулярных сил, не должна зависеть от скорости разъединения молекул.

1.2. Влияние разных факторов на адгезионное взаимодействие «адгезив-субстрат»

При склеивании полимеров адгезионное взаимодействие может сопровождаться диффузией молекул клея в межмолекулярное пространство склеиваемого материала или взаимной диффузией частиц, что существенно повышает число адгезионных связей между клеем и склеиваемым материалом [8].

Отличие адгезии от *аутогезии* состоит в том, что при адгезии происходит взаимная диффузия макромолекул двух различных полимеров, а при аутогезии – взаимная диффузия молекул одинаковых полимеров [3]. Процесс диффузии приводит к исчезновению резкой границы раздела между поверхностями и к образованию слоя, имеющего промежуточный состав (см. рис.1). Высокая адгезия возможна, если оба полимера либо полярны, либо неполярны, и затруднена, если один полимер полярен, а другой является неполярным веществом. Условия возникновения процессов диффузии связаны с близостью молекулярной природы клея и склеиваемого материала, которые благоприятствуют их совместности. В

таблице приведена сравнительная оценка различных клеев в отношении их адгезионной связи с различными полимерами [8]:

Таблица 5

Сравнительная оценка адгезионной способности некоторых клеев к различным полимерам

Полимер и его условное обозначение	Химическая природа клея								
	ПС	ПЭ	ПВХ ¹	Ф-4	ПА	ФФ	ПЭФ	ЭП	КО
Полистирол (ПС)	5	0	2	0	2	2	2	2	2
Полиэтилен (ПЭ)	0	5	0	0	0	0	0	0	0
Поливинилхлорид (ПВХ)	2	0	5	0	2	2	2	2	0
Фторопласт (Ф-4)	0	0	0	5	0	0	0	0	0
Полиамиды (ПА)	2	0	0	0	4	2	2	3	0
Фенолформальдегидные смолы (ФФ)	2	0	2	0	4	4	4	5	4
Полиэфир (ПЭФ)	2	0	2	0	2	2	2	2	0
Кремнийорганические (КО)	0	0	0	0	0	2	2	2	4

Примечание: 0 – адгезия отсутствует; 2 – плохая адгезия; 3 – удовлетворительная адгезия; 4 – хорошая адгезия; 5 – отличная адгезия.

Подтверждением диффузионной теории является увеличение адгезии полимерного адгезива к высокомолекулярному субстрату во времени, с повышением температуры, при использовании при склеивании растворителя, общего для адгезива и субстрата, при введении в адгезив пластификатора и т. д.

Диффузионная теория неприменима для объяснения механизма процесса склеивания металлов, стекла, керамики, древесины, кожи, бумаги и др. [3].

При склеивании пористых материалов (бумаги, дерева, тканей, пенопластов и др.) в случае, если поры и кратеры в них имеют сечение, увеличивающееся от поверхности вглубь материала, адгезионное взаимодействие может быть усилено механическим «заклиниванием» клея [8].

В ряде случаев адгезия полимеров к металлам и некоторым другим материалам обусловлена возникновением химических связей [8].

Основная задача технолога и специалиста по склеиванию состоит, прежде всего в том, чтобы создать благоприятные условия для максимального проявления межмолекулярных и химических связей между

¹ Хлорированный поливинилхлорид

молекулами клеящего вещества и склеиваемых материалов и чтобы затем обеспечить формирование достаточно прочных связей между молекулами самого клеящего вещества. Как это сделать практически?

Технолог имеет возможность различными технологическими приемами обеспечить наиболее полное сближение молекул (или других частиц) клея и склеиваемых материалов, можно получить наиболее высокую удельную поверхность контактирования клея и склеиваемого материала.

Наиболее полное сближение частиц клея и склеиваемых материалов обеспечивается при условии, что клей обладает высокой подвижностью и способностью легко растекаться по поверхности твердого тела, заполняя при этом все ее неровности. Очевидно, что клей для этого в момент контактирования должен быть достаточно жидким, маловязким. Кроме того, он должен обладать высокой смачивающей способностью по отношению к поверхности склеиваемых материалов [8].

Совершенно очевидно, что если клей плохо смачивает субстрат, то не может быть достигнут достаточно плотный контакт между ними для возникновения тех или иных адгезионных связей. Поэтому необходимо стремиться к улучшению смачиваемости субстрата клеем [2].

Смачивание и связанная с ним растекаемость клея по субстрату определяются соотношением поверхностных энергий этих материалов. Поверхностная энергия представляет собой избыток энергии в поверхностном слое и является термодинамической характеристикой материала [2].

Представим схему взаимодействия молекул вещества (см. рис.2).

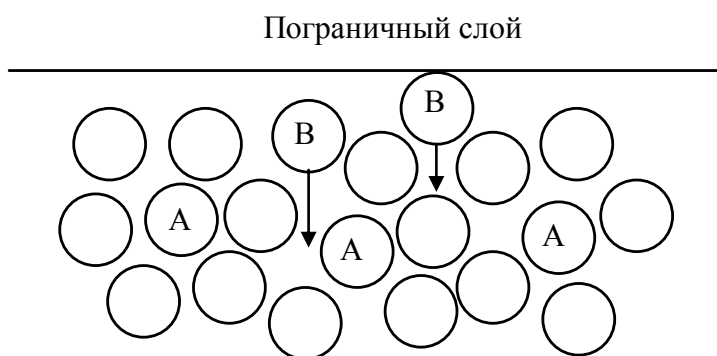


Рис.2. Схема взаимодействия молекул вещества:
А – внутри; В – на поверхности

Известно, что находящиеся на поверхности раздела фаз (в нашем случае жидкость–твердое тело), молекулы и другие частицы вещества обладают избытком энергии по сравнению с молекулами, находящимися внутри твердой или жидкой фазы. Это объясняется тем, что любая молекула А (рис.2) внутри твердого тела или жидкости испытывает равновероятное притяжение со стороны окружающих молекул, в результате чего результирующая всех действующих на нее сил равна нулю. На молекулу же поверхностного слоя – В действуют различные силы – результирующая составляющая которых не равна нулю. Поэтому молекулы поверхностного слоя обладают избытком энергии. Этот избыток энергии в поверхностном слое вещества, отнесенный к единице поверхности, называют поверхностным натяжением и обозначают индексом [8].

Механизм взаимодействия адгезива с субстратом в клеевых соединениях мало отличается от механизма в других гетерогенных полимерных системах [2]. Можно считать, что взаимодействие «полимер-субстрат» по существу протекает по двум механизмам:

- 1) энергетическому, основанному на молекулярном взаимодействии поверхности субстрата с полимерами или олигомерами адгезива;
- 2) конформационному или стерическому, суть которого в том, что наличие твердой поверхности мешает полимеру (или олигомеру в момент отверждения) занять определенный объем.

В том и другом случае меняется плотность упаковки молекул в зоне контакта, структура пограничного слоя и связанные с этим физико-химические свойства полимера, в том числе его релаксационные характеристики, температура стеклования и иногда – прочность.

Наиболее высокой смачивающей способностью обладают вещества, характеризующиеся высоким поверхностным натяжением. Самопроизвольное растекание и полное смачивание клеем склеиваемых материалов обеспечивается при условии, если поверхностная энергия клея не выше поверхностной энергии соединяемых материалов. На воздухе все металлы, кроме благородных, покрываются пленкой оксидов, что существенно снижает их поверхностную энергию. Именно с такими материалами приходится иметь дело на практике при склеивании. Кроме того, в реальных условиях поверхность склеиваемого материала всегда в той или иной степени сорбирует пары воды, газы и различные загрязнения в виде паров, аэрозолей и т. п.

Таблица 6

Поверхностная энергия материалов

Материал	Поверхностная энергия, МДж/м ²
Fe: в инертной среде	2000
на воздухе	800
Оксид Fe (3)	400
Al	570
Оксид Al	680
Оксид Ti	380
Корунд	1550
Кварц	780
Силикатное стекло	250

Для полимеров близость молекулярной структуры субстрата и полимерного клея обуславливает небольшие различия в значениях их поверхностной энергии. Это осложняет растекание клея и затрудняет образование хорошего контакта.

Определить поверхностную энергию твердых полимеров трудно. Наиболее распространенным является метод критического поверхностного натяжения $\sigma_{кр}$, связанного с адгезионными свойствами ряда систем, в том числе с поверхностным натяжением полимеров и олигомеров [2].

Таблица 7

Поверхностное натяжение полимерных материалов

Материал	σ , МДж/м ²
Эпоксидный олигомер	42-46
Карбамидный олигомер	60
Фенольный олигомер	68-79
Эпоксидный олигомер + СКН-18	60
Эпоксидный олигомер + диэтиламинопропиламин	33
Эпоксидный олигомер + диэтилентриамин	42
Эпоксидный олигомер + низкомолекулярный ПА	44
Карбамидный клей + ПАВ	39-63
Фенольный клей	58, 78
Фенолорезорциновый клей	48
Полиэфиракрилат МГФ-9	38
Полиэфирмалеинат ПН-1	35-38, 56
Казеиновый клей	47
Нитроцеллюлозный клей	26
Поливинилацетатный клей	38

Поверхностное натяжение полимеров значительно ниже поверхностной энергии неорганических субстратов. Установлено, что чем

выше $\sigma_{кр}$ клея и склеиваемых материалов (при условии, что $\sigma_{кр}$ клея меньше), тем лучше происходит смачивание, тем прочнее их адгезионное взаимодействие. Поэтому лучше всего смачиваются клеящими составами поверхности металлов, сплавов, керамики, стекол, ситаллов, т. е. поверхности материалов с высокими значениями критического поверхностного натяжения. Именно для таких материалов разработан наиболее широкий ассортимент клеев.

Неполярные полимеры, типа фторопласта-4, полиэтилена, полипропилена, поверхности которых обладают минимальными значениями $\sigma_{кр}$, в отличие от них не смачиваются ни одним из известных клеящих составов.

Смачивание улучшается с повышением температуры, что обеспечивает более полный молекулярный контакт адгезива и субстрата. С этим связано возрастание прочности соединений при склеивании с нагреванием.

Повышенная вязкость является причиной сравнительно медленного установления равновесного краевого угла смачивания у полимеров. Этот процесс ускоряется повышением температуры.

Растекание – процесс трехстадийный:

- 1) жидкий полимер растекается сначала по гладкой поверхности субстрата;
- 2) потом происходит захлопывание пор;
- 3) происходит затекание в поры.

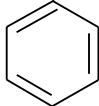

Скорость растекания определяется глубиной пор, а не числом пор на единице поверхности [7].

Модификация субстрата и адгезива различными веществами, в том числе поверхностно-активными, существенно влияет на смачивание, а также на прочность и долговечность адгезионных соединений. Существуют клеи, компоненты которых способны растворять масла и другие загрязнения и вытеснять их с поверхности благодаря избирательному смачиванию и обменной адсорбции. Такой активностью обладают эмульгаторы в составе латексных клеев, аминные отвердители в эпоксидных клеях и др. На этом основано получение клеев: для склеивания под водой; для применения в стоматологии; для склеивания увлажненных минеральных материалов; для вытеснения низкомолекулярных примесей, ослабляющих граничные слои полимеров (смачиватели ОП-7, ОП-10 и др.) [7].

В подтверждение важности растекания одного из компонентов для возникновения адгезионной связи между ними предложен новый параметр – критическое поверхностное натяжение смачивания для твердого тела [3]:

Таблица 8

Критическое поверхностное натяжение смачивания для полимеров при 20 °С

Полимер	Структура звена	Критическое поверхностное натяжение смачивания, дин/см	Предел прочности при равномерном отрыве, кг/см ²
Политетрафторэтилен	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	18,5	25
Поливинилиденфторид	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	28	92
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	31	-
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 	33	77
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	37	116
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	39	-
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	40	134
Полиэтилентерефталат	$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 	43	181
Полигексаметиленадипинамид	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	46	-

Если на поверхности субстрата (металла или неметалла) адсорбированы низкомолекулярные вещества с низким значением критического поверхностного натяжения (масла, жиры, пластификаторы и др.), или на поверхности адсорбированы газы, влага, другие продукты взаимодействия с окружающей средой, то условия смачивания субстрата адгезивом (клеем) значительно затрудняются. Отсюда следует, что для улучшения условий смачивания поверхность склеиваемых материалов должна быть, как можно более тщательно очищена, высушена и дегазирована.

Необходимо также принять меры для увеличения площади контактирования клеящего вещества с поверхностями склеиваемых материалов.

Удельная поверхность любого твердого тела в значительной степени определяется степенью шероховатости поверхности, которая, в свою очередь, зависит от способа ее обработки. Заданную степень шероховатости поверхности металла или сплава от $\nabla 3$ до $\nabla 10$ в соответствии с ГОСТ 10356-63 можно получить механическими или химическими методами обработки (фрезерованием, абразивной обработкой, дробе- и пескоструйной обработкой, травлением и др.).

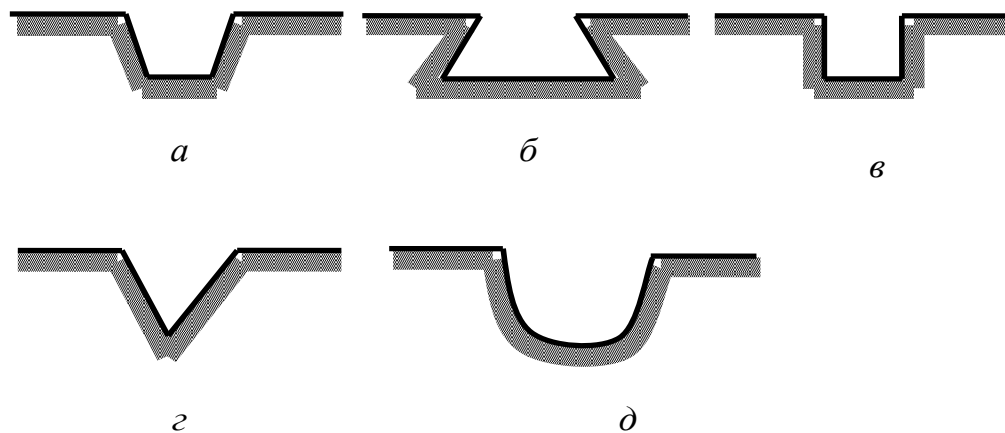


Рис.3. Формы углублений на поверхности твердого тела:
а, б – призматическая; в – цилиндрическая; г – коническая; д – сферическая

Шероховатость поверхности древесины нормирует ГОСТ 7016-68. Размеры полученных неровностей могут быть как на макроскопическом, так и на микро- и ультрамикроскопическом уровнях. Легче всего жидкий клей будет проникать в неглубокие неровности – углубления конической и призматической формы (рис.3 а, б, г) и значительно медленнее он будет

заполнять глубокие поры, трещины и углубления с небольшим поперечным сечением на микроскопическом и ультрамикроскопическом уровнях.

Максимальная истинная поверхность контакта клея с поверхностью того или иного материала получается только при условии, если вся свободная поверхность твердого тела, взятая с учетом всех ее неровностей вплоть до ультрамикроскопического уровня, полностью смочена клеящим веществом. На практике это неосуществимо по многим причинам. Например, потому, что вязкость наносимых на поверхность клеящих составов сравнительно высока, что препятствует затеканию клея в углубления с небольшим поперечным сечением. Или потому, что как бы ни очищали поверхность от загрязнений, она обладает способностью быстро сорбировать из окружающей среды влагу, пыль и другие частицы, всегда присутствующие в помещении.

Такие недостатки частично могут быть устранены. Подогревая клей, можно существенно снизить его вязкость. Используя локальное давление при нанесении клея (втирая клей в поверхность кистью, шпателем или другим способом) можно облегчить процесс смачивания. Выдерживая клеевое соединение некоторое время под давлением при повышенной температуре, можно добиться более полного заполнения микронеровностей поверхности субстрата. В производственном помещении необходимо поддерживать чистоту. Исключить возможность прикосновения к свежеччищенным поверхностям склеиваемых деталей загрязненными руками.

Однако полного заполнения всех неровностей поверхности клеем даже после выполнения выше перечисленных мер достичь не удастся. Воздух в углублениях сжимается в замкнутом пространстве, его давление уравнивается давлением извне, что препятствует проникновению клея в глубь неровностей.

Глубину заполнения клеем неровностей поверхности, имеющих коническую форму, можно определить по формуле [8]:

$$h = H \cdot \left(1 - \frac{P_i}{P}\right) + \frac{2a}{P} \cdot \sqrt{\frac{P_i}{P}},$$

где h – средняя глубина заполнения капилляра, мм; H – средняя высота микронеровностей; P – прилагаемое извне давление, Па; P_n – начальное давление воздуха в углублениях, Па; σ – поверхностное натяжение жидкого клея, Па.

Из формулы видно, что чем выше приложенное извне давление, тем больше глубина заполнения клеем неровностей поверхности.

В пористых телах воздух имеет возможность диффундировать в глубь тела, поэтому адгезионное взаимодействие клея с пористым телом можно повышать, воздействуя на клеевое соединение внешним давлением до тех пор, пока весь воздух не будет вытеснен клеем из микронеровностей полностью.

Очень важное значение в повышении эффективности склеивания играет правильный выбор клеящего вещества.

1.3. Природа когезии

Основу многих клеев составляют полимерные вещества, молекулы которых построены из повторяющихся групп атомов (элементарных звеньев) различного химического строения. Полимерные молекулы отличаются большими размерами и сложной формой, которая может быть линейной (*a*), разветвленной (*б*, *в*) и сетчатой (*г*, *д*, *е*) (см. рис.4).

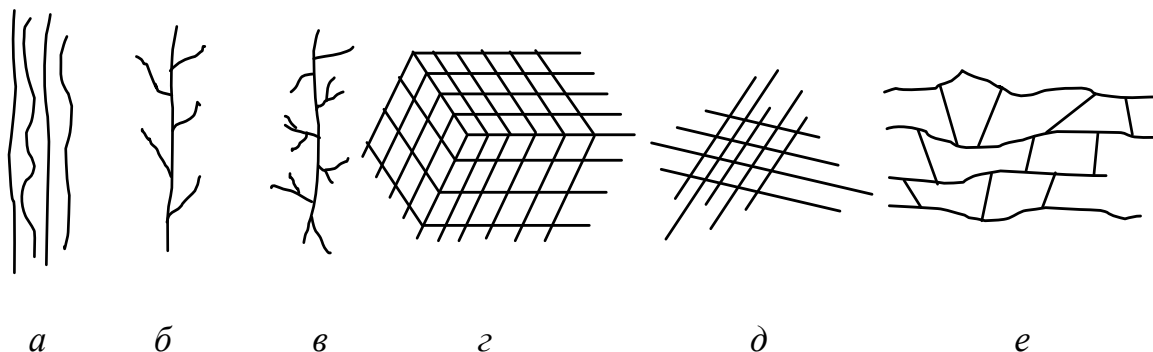


Рис.4. Строение полимеров:
a – линейное; *б*, *в* – разветвленное; *г*, *д*, *е* – сетчатое

Жидкое состояние характерно лишь для полимеров или олигомеров с линейной или разветвленной структурной цепи, отдельные молекулы которых связаны между собой лишь слабыми межмолекулярными связями. Эти связи легко разрушаются при нагревании или под влиянием растворителей.

Растворы или расплавы таких полимеров или олигомеров удобно использовать в качестве клеев. Они обладают сравнительно невысокой вязкостью, что делает их пригодными для нанесения на поверхность склеиваемых материалов для формирования достаточно прочных адгезионных сил. Когезионная прочность клеевого слоя, находящегося в

жидком или расплавленном состоянии, незначительна. Ее необходимо усилить. Установлено, что химическая и физическая природа адгезии и когезии одинакова и что она обусловлена проявлением межмолекулярных и химических связей между молекулами при условии их достаточного сближения. В случае когезии эти связи должны формироваться между молекулами полимера (или олигомера), составляющего основу клея.

Максимальное сближение частиц клея произойдет при переходе растворенного или расплавленного клея в твердое состояние при наиболее плотной упаковке частиц и наименьшим количеством дефектов структуры. Для этого расплавленный клей достаточно охладить, из растворенного клея необходимо полностью удалить растворитель. При этом не произойдет ощутимых изменений формы макромолекул или их размеров, они сохраняют линейную или разветвленную структуру. Поэтому клей снова может быть растворен при нагреве. Такой клеевый слой чаще всего имеет невысокую когезионную прочность, невысокую стойкость к нагреву и химическим веществам.

Чтобы повысить устойчивость клея по отношению к различным растворителям, агрессивным средам и повышенной температуре, надо создать условия для образования межмолекулярных прочных химических связей. Для этого в качестве клея используют реакционноспособные высокомолекулярные продукты. Взаимодействуя с реакционноспособными группами других веществ или соседних полимерных цепей, они образуют сетчатые или пространственные структуры (см. рис.4 *г, д, е*).

Химический процесс, в результате которого происходит преобразование макромолекул клеящего вещества из линейных и разветвленных в сетчатые (пространственные), называют *отверждением*. Реакционноспособные вещества, под влиянием которых линейные макромолекулы клеящего вещества превращаются в сшитые, называют *отвердителями*.

Процесс отверждения клея сопровождается изменением структуры полимерных цепей, молекулярной массы и, как следствие, изменением всех свойств материала. Клеевой слой в процессе отверждения становится твердым, механически более прочным, более устойчивым к растворителям, влаге, радиации, агрессивным средам. Более устойчивая сетчатая структура клеящего вещества способствует также стабилизации электро-, теплофизических и других свойств.

Классическим примером химического сшивания линейных молекул является вулканизация каучука серой (например, полиизопренового, полибутадиенового и др., содержащих непредельные двойные связи). Подобным образом могут быть сшиты (отверждены) ненасыщенные линейные сложные полиэфиры, сшивающими агентами для которых могут быть стирол, бутадиен и некоторые другие непредельные соединения.

Отвержденные посредством поликонденсации применимо для клеев, являющихся продуктами трехмерной поликонденсации (например, клеев на основе фенолоальдегидных смол, карбамидных смол, эпоксидных смол).

Процессы отверждения клеящего вещества очень разнообразны. Они могут происходить при комнатных или при повышенных температурах, при атмосферном или при повышенном давлении, без выделения побочных продуктов и с их выделением.

Процесс формирования *когезионной прочности* клея связан с уменьшением его объема. В технике уменьшение объема материала без механического воздействия на него называют усадкой. Усадка клея имеет место при его охлаждении, при испарении растворителя и в процессе отверждения клея.

Свободной усадке препятствует адгезионная связь клея с поверхностью склеиваемых материалов. В результате такого противодействия в клеевом слое возникают и впоследствии развиваются *усадочные напряжения*, которые зависят от структуры клеевого слоя, условий его формирования и других факторов.

Кроме усадочных напряжений в клеевом слое имеют место *термические внутренние напряжения*, возникновение которых обусловлено тем, что в клеевом соединении нередко сочетаются различные материалы с различными коэффициентами термического расширения. Термические внутренние напряжения пропорциональны разнице коэффициентов термического расширения клея и склеиваемых материалов, модулю эластичности клея, толщине слоя клея и перепаду температур при охлаждении клеевого слоя [4, 7, 8].

При небольшой когезионной прочности клея усадочные и термические напряжения могут привести к растрескиванию клея, а при высокой – к отслаиванию клея от соединяемых поверхностей. Кроме того, внутренние напряжения при эксплуатации клеевых соединений способствуют развитию процессов физической усталости вследствие значительных остаточных напряжений.

Усадочные напряжения можно свести к минимуму при оптимальной конфигурации клеевого шва. Эффективным средством для снижения внутренних напряжений является введение в состав клеевой композиции различных наполнителей и пластификаторов, улучшающих релаксационные свойства клея. Можно использовать также медленное охлаждение клеевого шва, введение подслоя более эластичного клея.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КЛЕЕВ

2.1. Классификация клеев по разным признакам

Марочный ассортимент клеев промышленного и бытового назначения достаточно широк, а потому классификация клеев по разным признакам является актуальной необходимостью.

1. По происхождению принято различать клеи природные (натуральные, естественные) и синтетические. Природные клеи, в свою очередь, бывают растительными и животными. Эти клеи применяются с самого начала истории человечества, и в отсутствии влаги они могут образовывать прочные соединения. Клеи на основе муки и крахмала используются для склеивания бумаги и бумажной тары. К клеям из природных камедей относится гуммиарабик. Сплавлением канифоли с пластификаторами также получают клеи. Клеи на основе натурального каучука являются основой для медицинских пластырей, бумаг для мух, клеящих лент (приклеиваемых путем нажатия). Каучук используется также в форме латекса как клей для бумаги, в смеси с казеином он идет на производство штепсельных подушек. Очищенный казеин является клеем для конвертов. Животные клеи получают из костей и шкур животных. Добавление глицерина придает клеевым пленкам эластичность после высыхания. Такие клеи находят применение в переплетном деле. Мездровые клеи пригодны для склеивания деталей из дерева (столярный клей), в производстве абразивных материалов. В настоящее время натуральные клеи из-за подверженности плесневению и низкой водостойкости все больше заменяют синтетическими.

Главная ценность синтетических клеев заключается в их разносторонности. Многие синтетические полимеры и олигомеры обладают клеящими свойствами в разной степени, причем эти свойства можно широко варьировать, изменяя условия синтеза полимеров, рецептуру клеевых композиций, условия склеивания. Благодаря синтетическим клеям удастся настолько прочно соединить разные

материалы, что клеевое соединение является наиболее прочной частью всей конструкции.

2. По способу сообщения текучести и способам отверждения можно выделить следующие классы клеев:

Таблица 9

Классы клеев		
Класс клеев	Способ сообщения текучести	Причины затвердевания
Способные растворяться	Растворение в растворителях	Испарение растворителей
Чувствительные к давлению	Повышения давления	Снятие давления
Чувствительные к температуре	Повышение температуры	Снижение температуры
Реакционноспособные	Применение низкомолекулярных реагентов	Химическая реакция в т.ч. и полимеризация

3. По отношению к температурным воздействиям клеи и клеевые соединения принято подразделять на клеи низкой, средней, повышенной и высокой термостойкости.

3.1. Клеи с термостойкостью до 80 °С. В эту группу входят эпоксидные клеи ВК-24, К-153, Л-4, ВК-32-ЭМ, полиуретановый клей, ПУ-2, фенолополивинилацетальный – БФ-2, клей циакрин. Они применяются для склеивания различных метанолов, пластмасс, пенопластов, древесины и др. материалов.

3.2. Клеи с термостойкостью до 150 °С. К этой группе относятся эпоксидные клеи горячего отверждения – ВК-1, эпоксид-П, эпоксид-Пр, а также эпоксидные клеи холодного отверждения – ВК-9 и ЭПЦ-1. Клеи данной группы применяются для склеивания металлов, стекла, керамики, кварца, дерева, стеклотекстолитов др. неметаллов, а также клеезаклёпочных и клеерезьбовых соединений.

3.3. Клеи с термостойкостью до 200–350 °С. Клеи этой группы содержат в составе полимеры на основе модифицированных фенолоальдегидных смол, на основе гетерополиариленов, термостойких эпоксидных смол. Они используются для склеивания инструмента, для закрытых и сотовых конструкций.

3.4. Клеи с термостойкостью 700 °С и выше. К этой группе относится клеящие композиции на основе модифицированных фенольных смол и кремнийорганических соединений – ВК-8, ВК-15, ВК-18, ВК-18М и ВК-20.

Клеи, как правило, малоэластичны и не рекомендуются для соединений, подвергающихся воздействию неравномерного отрыва и ударных нагрузок.

4. В соответствии со сложившимися традициями клеи в зависимости от способности клеевых соединений на их основе воспринимать более или менее значительных нагрузки делят на *конструкционные* (силовые) и *неконструкционные* (несиловые).

Показатели прочности клеевого соединения не является const для клея. Они, как правило, относятся к стандартным образцам и являются минимальными показателями, гарантируемыми официальными техническими документами. Свойства клеевых соединений изменяются во времени, под действием нагрузки, повышения и понижения температуры, воды, тропического климата, конструкции клеевого соединения, метода подготовки поверхности перед склеиванием.

При выборе клея для изделия следует учитывать комплекс его физико-механических и технологических свойств, а также результаты испытания опытных клеевых конструкций в условиях, максимально приближающихся к эксплуатационным.

5. Как уже было сказано выше, основу большинства известных клеев составляют различные высокомолекулярные вещества. Молекулы этих веществ могут иметь линейное или разветвленное строение, причем в процессе склеивания в составе клеевой композиции могут вести себя различно. Некоторые из них сохраняют линейное или разветвлённое строение и способность плавиться и растворяться, многократно плавиться и размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении. Такие полимеры называют *термопластичными*. Другие же клеящие вещества обладают химической активностью и под влиянием различных химических реагентов, при нагреве и повышенном давлении способны отверждаться. При этом они приобретают пространственное строение и утрачивают способность плавиться и растворяться. Такие полимеры называют *термореактивными*. Термореактивные и термопластичные свойства полимеров проявляются и в клеевых композициях, что даёт возможность подразделять клеи на термопластичные и термореактивные. Особую группу составляют *клеи резиновые*, основным компонентом которых, являются эластомеры (каучуки и резины). Эластомеры обладают эластичностью, способностью набухать в растворителях, размягчаться при нагревании и деформироваться под нагрузкой, высокой адгезией и морозостойкостью.

6. В зависимости от химической природы основного компонента клеевых композиций каждая из трёх выше названных групп делится на подгруппы. Одну из таких классификаций авторы представили следующей схемой [8] (рис.5).

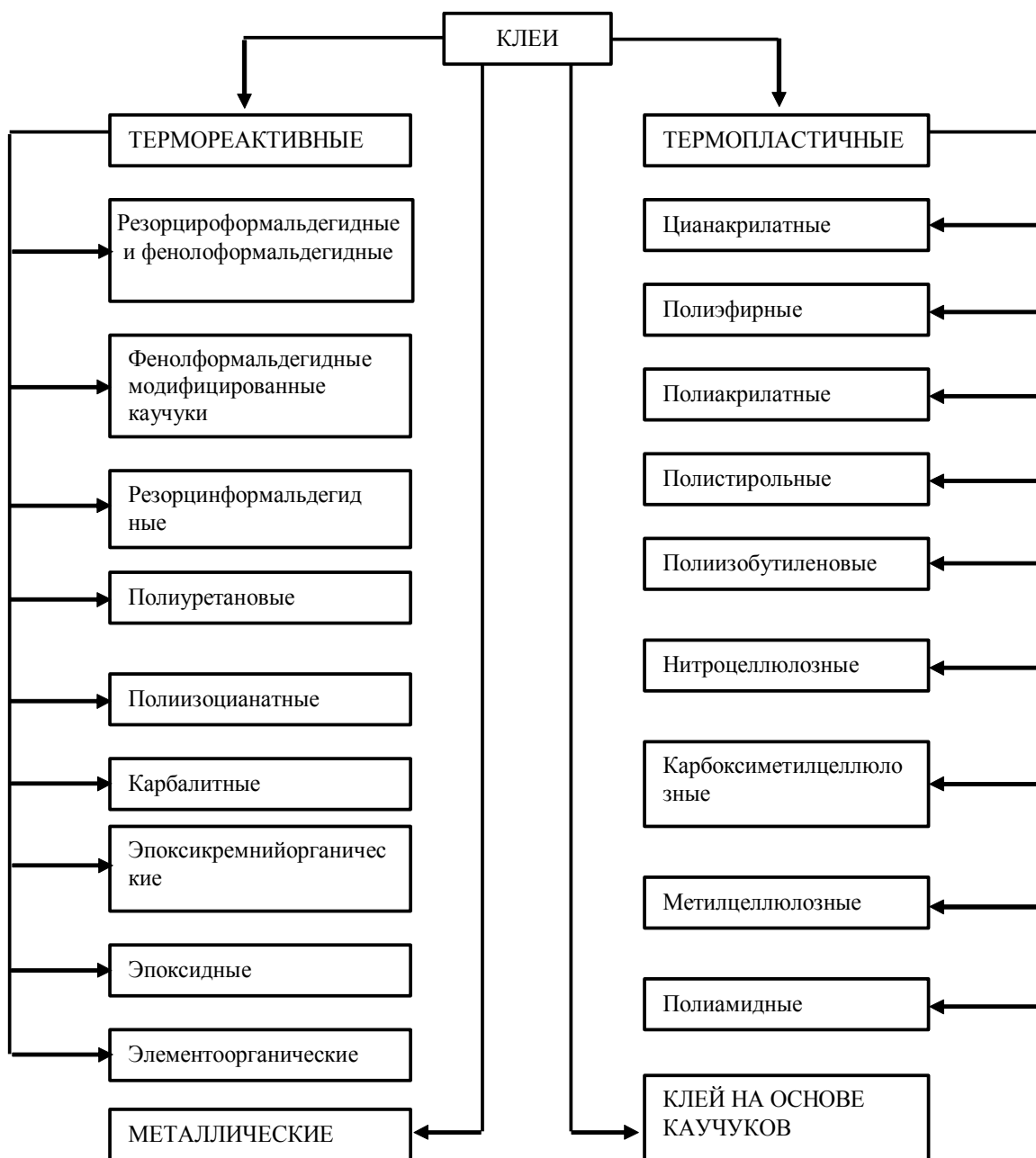


Рис.5. Классификация клеев в зависимости от химической природы клеобразующего полимера

Термопластичные клеи (полистирольные, полиамидные, перхлорвиниловые и др.) имеют сравнительно невысокую теплостойкость, склонны к ползучести под нагрузкой и предназначены главным образом для несилowych соединений неметаллических материалов.

Термореактивные клеи (фенолформальдегидные, эпоксидные, полиуретановые и др.) обладают более универсальными адгезионными свойствами, повышенной механической прочностью, более высокой теплостойкостью и стабильностью параметров в процессе эксплуатации. Они предназначены для силовых (нагруженных) конструкций, из металлов, сплавов и многих неметаллических материалов.

Отрицательными качествами многих термореактивных клеев являются их повышенная жесткость в отверждённом состоянии. Клеевые соединения на основе таких клеев оказываются довольно хрупкими, неустойчивыми по отношению к ударным и вибрационным нагрузкам. Поэтому термореактивные клеи чаще всего применяются в виде многокомпонентных клеящих композиций, которые обладают необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

7. По составу клеящие композиции могут быть простыми, но чаще всего – сложными. В состав композиций кроме основного клеящего вещества вводят различные наполнители, пластификаторы, отвердители, растворители и некоторые другие добавки.

2.2. Основные компоненты клеевых композиций

Связующее – это термореактивная смола (иногда эластомер, в ряде случаев также легкоплавкий металл), обладающая клеящими свойствами и обеспечивающая необходимую монолитность клея, его адгезионную и когезионную прочность. При составлении клеящих композиций термоактивные смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные и др.) не редко модифицируют каучуками или др. смолами, чтобы повысить их эластичность, термостойкость, стойкость к действию пониженных температур и др. характеристики.

Наполнитель – это порошкообразное, пылевидное или волокнистое вещество, взаимодействующее с химически активными веществами клеящей композиции и сохраняющее при этом твердое состояние. Наполнитель уменьшает усадку клеевых композиций при отверждении, регулирует их вязкость, снижает внутренние напряжения в клеевых системах, повышает твердость и теплостойкость клеевого слоя. Уменьшая расход смолы, наполнитель нередко дает возможность существенно

снизить стоимость клеящей композиции. В качестве наполнителей нашли применение как минеральные, так и органические вещества: пылевидный кварц, асбест, каолин, фарфоровая, фаянсовая и сланцевая мука, стекловолокно и др. Некоторые наполнители придают клеящим композициям специфические свойства: ферромагнитные, электропроводящие, теплоизоляционные и др. Используя, например, в качестве наполнителя порошки или тонкие волокна меди, серебра, графита, можно получить электропроводящие клеи. При введении порошков карбонильного железа или никеля получают ферромагнитные клеи. Для каждой композиции существует оптимальное соотношение между количеством связующего и наполнителя. Оно определяется вязкостью наполненного клея, прочностью клеевого соединения и др.

Пластификаторы повышают эластичность отвержденного клея, сопротивляемость ударным нагрузкам и действию переменных температур. Чаще всего для этих целей используют высококипящие малолетучие жидкости (дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.), низкомолекулярные каучуки или полиэфирные смолы. Они могут существенно снизить начальную вязкость клея, что облегчает введение в него наполнителя.

Растворители предназначены для регулирования вязкости исходного клея и улучшения его смачивающей способности. От выбора растворителя зависит способ его удаления из клеевого слоя. Испарение растворителя должно проходить не очень быстро, чтобы образующаяся на поверхности клея пленка не препятствовала дальнейшему испарению растворителя, и не слишком медленно, чтобы не замедлять процесс склеивания.

Отвердители – химически активные вещества способные взаимодействовать со связующим веществом с образованием пространственной структуры. Выбор отвердителя определяется химической природой связующего. Его вводят в клеевую композицию строго по расчету, так как недостаток отвердителя или его избыток может отрицательно отразиться на свойствах клеевого соединения. От выбора отвердителя зависит температура отверждения.

Катализаторы – вещества, ускоряющие процесс отверждения. Их добавляют в клеевую композицию в количестве до 1 %.

Ингибиторы – вещества, замедляющие химические реакции. Их вводят в клеевые композиции, чтобы продлить срок их хранения.

Стабилизаторы предназначены для того, чтобы замедлить процессы старения полимеров под влиянием повышенной температуры, влаги, кислорода, озона, ультрафиолетового излучения, солнечной радиации.

В состав клеящих композиций не обязательно входят все перечисленные выше компоненты. Клеящие композиции могут состоять лишь из связующего и отвердителя. Отвердители клеев на основе каучуковых смесей называются вулканизирующими агентами.

Типовые представители отдельных групп термопластичных, термореактивных клеев и клеев на основе каучуковых смесей представлены в табл.10.

Таблица 10

Типовые марки клеев и их условные обозначения

Марка клея	Химическая природа связующего	Условные обозначения клея
ФР-12 БФ-2, БФ-4 БФР-4 ВС-10Т	ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ	
	Резорцинформальдегидная смола	1
	Фенолоформальдегидная смола, модифицированная поливинилбутиралем и др. ацетальми	2
	То же	3
	—«—	4
ФРАМ-30 ВК-32-200 ВК-3 ВК-13	Фенолформальдегидная смола, модифицированная каучуками	5
	То же	6
	—«—	7
	—«—	8
ВК-9 ЭЗК-4 Д-96 К-153 Д-9 ЭЛ-19	Эпоксидная смола	9
	То же	10
	—«—	11
	—«—	12
	—«—	13
	—«—	14
К-300-61 ПУ-2 ВК-11 ВК-5 ВК-15 КТ-30 Эластосил 11-01	Эпоксикремнийорганическая смола	15
	Полиуретановая смола	16
	Полиуретановая смола, модифицированная перхлорвиниловой смолой	17
	Полиуретановая смола	18
	Элементоорганическая смола	19
	Кремнийорганическая смола	20
	То же	21

Лейконат	Трифенилметантриизоцианат	22
ВК-1 МС	Эпоксидная смола	16
Циакрин 30 ТМ-60 Акрильный Полистирольный АК-20 МЦ КМЦ	ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ	
	Этилцианакрилат	31
	Сополимер этиленгликоля с терефталевой и себадиновой кислотой	32
	Полиметилметакрилат	33
	Полистирол	34
	Нитроцеллюлоза	35
	Метилцеллюлоза	36
	Карбоксиметилцеллюлоза	37
клей ЛН Мастика ЛН 88 НР 78 БЦС	КЛЕИ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВЫХ СМЕСЕЙ	
	Наирит с лейконатом	41
	То же	42
	Наирит с бутилфенолформальдегидный смолой	43
	То же	44

Приведенный перечень не претендует на полноту, так как не исчерпывает всего многообразия выпускаемых промышленностью клеев. Этот перечень может быть дополнен клеями специального назначения, например, оптическими, ферромагнитными, токопроводящими, радиоационноустойчивыми, вспенивающимися и др.

Состав клеев также можно варьировать. Например, в качестве наполнителей иногда используют цемент, оксид цинка, слюдяную муку, пищевую муку. В состав клеев на основе каучуковых смесей нередко входят полиуретановые, эпоксидные, резорциноформальдегидные и другие смолы, повышающие их когезионную прочность. Отвердители клеев на основе каучуковых смесей принято называть вулканизирующими агентами.

При выборе клея следует руководствоваться прежде всего свойствами склеиваемых материалов, а также условиями последующей эксплуатации клеевой конструкции. Для этого можно воспользоваться рекомендациями, предложенными авторами [8] в табл.11.

8. Классификация клеев по областям применения. Классифицировать клеи по областям применения практически невозможно, так как одни и те же клеи используются для склеивания различных изделий самого разнообразного назначения.

В настоящее время нет не одного космического летательного аппарата, где бы не использовались клеевые соединения (эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые, резиновые и др.).

Таблица 11

Клеи и склеиваемые материалы

Склеиваемые материалы	Сталь и сплавы алюминиевые, магниевые, титановые	Стеклопластики и др. слоистые пластики	Органическое стекло	Силикатное стекло	Полистирол	Полиамиды	Поливинил- хлорид	Керамика, ситаллы	Ферриты	Резины	Фторо- пласт- 4*	Полиэти- лен*, поли- пропилен*	Лавсан	Дре- весина
Сталь и сплавы (алюминиевые, магниевые, титановые), медь, латунь, цветные металлы	2, 3, 4, 6-8, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 19-21, 31	2-4, 6-8, 9, 10, 12, 13, 16, 19	2, 16, 41	2, 14, 16, 41	2, 9, 16, 41	14, 16, 21, 41	16,17,41	2, 4, 10, 13, 15, 16, 18	2, 9, 13, 16, 18, 21, 41	16, 21, 22, 41, 43, 44	2, 4, 10, 13, 15, 16	2, 13, 16, 18	16, 18, 32, 41	–
Стеклопластики и др. слоистые пластики	2-4, 6-8, 9, 10, 13, 18,19	2, 3, 6, 7-9, 12, 18, 19	2, 9, 16, 18, 41	2, 15, 16, 18	16, 18, 41	41	16, 17, 41	2, 4, 9, 10, 13, 15, 16, 18	2, 13, 16, 18, 21, 41	16, 21, 41, 43,44	2, 4, 9, 10, 13, 15,16	2, 13, 16, 18	16, 41	–
Органическое стекло	2, 16, 41	2, 15, 16	16, 31, 33	2, 16	16, 34, 41	16, 41	41	2, 16, 18, 41	2, 16, 18, 41	16, 18, 43, 44	2, 16, 18	2, 16, 18	–	–
Силикатное стекло	15, 16, 18	2, 13, 15, 16	2, 16, 18	2, 15, 16, 31	16	41	41	2, 13, 15, 16	2, 13	16, 18, 41	2, 13, 15	2, 13, 16	–	–
Полистирол	2, 16, 18, 41	16, 18, 41	16, 18, 34, 41	1, 15, 16, 31	34, 41	41	41	16, 41	16, 18, 41	16, 18, 41, 43, 44	16, 18	16, 18, 41	–	–
Полиамиды	14, 16, 21, 41	41	41		41	14, 16, 21	41	41	41	41			–	–
Поливинил- хлорид	16-18, 41	16-18, 41	41	41	41	41	17, 31, 41	41	41	41			–	–
Керамика, сеталлы	2, 4, 9, 10, 13, 15, 16, 21	2, 4, 10, 13, 15, 16, 18, 21	2, 16, 18, 41	15, 16, 18, 41	2, 16, 41	41	41	2, 4, 10, 13, 15, 16, 18	2, 13, 16, 41	16, 41, 43, 44	2, 4, 13, 15, 16	2, 13, 16	–	–

Продолжение табл.10

Ферриты	2, 13, 16, 21, 41	2, 13, 16, 21, 41	2, 16, 41	2, 16	2, 16, 41		41	2, 13, 16, 21, 41	2, 4, 13, 16, 18, 41	16, 41	2, 4, 13, 16	2, 13, 16		
Резины	16, 21, 22, 41, 43,44	16, 21, 41, 43, 44	16, 41, 43, 44	16, 18, 41	16, 41, 43, 44	41	41	16, 21, 41, 43, 44	16, 18, 41	16, 21, 22, 41, 42-44	16, 18	16, 18		
Фторопласт-4*	2, 3, 5, 9, 10, 13, 15, 16	2, 4, 9, 10, 13, 15, 16	2, 16	2, 15	16			2, 9, 13, 15, 16	2, 4, 13, 16		2, 5, 13, 15, 16	2, 13, 16		
Полиэтилен*, Полипропилен*	2, 9, 13, 16	2, 9, 13, 16	2, 16	2, 16				2, 9, 13, 16	2, 9, 13, 16	16	2, 13, 16	2, 5, 13, 16		
Лавсан	16, 18, 32, 41	16, 18, 41											16, 32, 41	
Древесина	2, 3, 9-14, 16, 18, 31, 43, 44	2, 3, 9-14, 16, 18, 31, 43, 44	2, 3, 16, 18, 31, 41	2, 3, 16, 18			16-18, 41	2, 3, 16, 41		41-44				1, 2, 4, 16, 10-14

* – поверхность перед склеиванием должна подвергаться специальной обработке

В строительстве широко используются фенолформальдегидные, резорциновые, фенолрезорциновые, эпоксидные, латексные клеи, поливинилацетальные и клеи ПВА.

В станкостроении и автомобилестроении нашли применение эпоксидные, модифицированные фенолформальдегидные, резиновые, пластизольные клеи из поливинилхлорида. Деревообрабатывающая и мебельная промышленность являются потребителями клеев на основе полвинилацетата, карбамидных смол, каучуко-латексных клеев, резиновых клеев. Ассортимент клеев, используемых в радиоэлектронике, охватывает эпоксидные, эпоксидно-полиамидные, бутирально-фенольные, кремнеорганические, полиуретановые, полиэфирные. Судостроение вряд ли может обойтись без эпоксидных, полиуретановых, бутиральнофенольных, цианакрилатных и других клеев. Как видим, одни и те же клеи востребованы в самых разных областях техники. И хотя применение клеев в быту и медицине предъявляет к ним особый комплекс свойств, касающихся прежде всего их безвредности, нетоксичности, биосовместимости, однако и среди клеев бытового и медицинского назначения полиуретановые клеи (ПОРЕТАН, КЛ-3); цианакрилатные (МК-24 МК-6), резорциновые, эпоксидные, бутиральнофенольные (БФ-6), метилцеллюлозные, латексные и каучуковые.

9. С точки зрения технологии изготовления клеев и их использования важной является классификация по физическому состоянию:

- жидкие;
- пастообразные;
- твердые;
- пленочные.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЛЕЕВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Типичный процесс склеивания включает стадии [1]:

1. Превращение клеящего вещества в состояние, в котором его можно наносить на поверхность склеиваемого материала (растворение, расплавление, получение клеящей пленки, частичная полимеризация мономера и др.).

2. Подготовка поверхности склеиваемых материалов (придание шероховатости, различные виды химической или физико-химической обработки и др.) и нанесение клеящего вещества.

3. Превращение клеящего вещества в клеевой слой, прочно соединяющий склеиваемые материалы при соответствующем температурном режиме, давлении, продолжительности выдержки без давления и под давлением и т. д.).

Технологический процесс склеивания состоит из следующих основных стадий:

- 4.1. приготовление клеевой композиции;
- 4.2. подготовка поверхностей субстратов под склеивание;
- 4.3. нанесение клея на склеиваемые поверхности, открытая выдержка;
- 4.4. отверждение клеевого слоя.

3.1. Технология приготовления клеев

Приготовление клеев – первая стадия технологического процесса склеивания, от которой в значительной степени зависит качество клеевой конструкции. Клей готовят на месте потребления непосредственно перед применением (клеи холодного отверждения и клеи с ограниченной жизнеспособностью) или в условиях специализированного производства. Последний вариант более предпочтителен, но не всегда возможен.

Все компоненты клеевой композиции должны иметь паспорт завода-поставщика и должны быть проверены на соответствие требованиям технических условий. Хранить клеи и их компоненты также необходимо в соответствии с требованиями технических условий. Если, клей или его компоненты хранились при пониженной температуре, перед использованием их надо выдержать в помещении при комнатной температуре в течении 6÷24 ч, что зависит от массы продукта. Перед взятием навески в процессе приготовления клея компоненты, не являющиеся индивидуальными веществами, должны быть тщательно перемешаны. Необходимо соблюдать последовательность введения компонентов и тщательно перемешать готовый клей.

При получении клеев в виде растворов расходуется меньше усилий на смешение компонентов и отпадает опасность деструкции полимера.

Сравнивая непрерывные и периодические способы изготовления клея, необходимо отметить, что первые являются более экономически выгодными и их следует использовать там, где это возможно.

3.1.1. Жидкие и пастообразные клеи

В силу ограниченной жизнеспособности жидких клеев их часто готовят непосредственно перед применением. Существуют несколько способов приготовления клеев – в виде раствора и без растворителя.

Готовить клеи в виде раствора удобнее, так как меньше затраты усилий на перемешивание компонентов, меньше опасность деструкции клеящего полимера при переработке клеевой композиции.

Процесс приготовления клея необходимо начать с подготовки компонентов.

Компоненты клея должны иметь температуру, близкую к температуре помещения, в которой проводят работы. Если компоненты хранились при пониженной температуре, их необходимо выдержать в отапливаемом помещении во избежание конденсации влаги из воздуха. В случае поступления термореактивного полимера в замороженном виде не рекомендуется нагревать тару, в которой он находится, паром, так как при этом возможно его частичное отвержение.

При использовании для приготовления клея наполненных полимеров их лучше всего перемешать в течении некоторого времени в закрытом контейнере на вибраторе.

Важную роль в приготовлении клеев играет взвешивание, которое следует приводить тщательно. Неправильное взвешивание может привести к нарушению соответствия компонентов в клеевой композиции и снижению прочности характеристик клеевых соединений.

Некоторые компоненты клеев рекомендуется предварительно нагревать. Так, полиэтиленполиамин (ПЭПА, отвердитель для эпоксидных клеев) нагревают при $110\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч для удаления содержащегося в нем свободного аммиака. Некоторые из наполнителей предварительно просеивают для удаления крупных включений и затем также прогревают. Например, цемент после просеивания просушивают в термостате при $110\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении $2\div 3$ ч. При использовании в качестве наполнителя металлических порошков их предварительно обезжиривают бензином Б-70 и после испарения бензина просушивают в термостате при $110\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $2\div 3$ ч. Просушенные компоненты клеев рекомендуется хранить в герметичной таре.

При изготовлении клеев на основе каучуков их предварительно пластицируют на вальцах.

Режим пластикации зависит от типа каучука. Так, для бутадиеннитрильных каучуков наиболее широко используют режим

40÷50 °С – 40 мин, изопреновых и бутадиеновых – 5÷10 мин на холодных вальцах. После пластикации каучук нарезают на мелкие кусочки и растворяют в рекомендуемом растворе, предварительно дав ему набухнуть.

Приготовление клеев проводят в посуде, изготовленной из материалов стойких к воздействию компонентов клея и органических растворителей (фарфора, фаянса, полиэтилена, нержавеющей стали и др.). Посуда должна плотно закрываться крышкой, на её внутренней поверхности не должно быть следов влаги, старого клея, посторонних продуктов и других загрязнений.

Важную роль играет порядок введения компонентов. В последнюю очередь, особенно при изготовлении клеев холодного отверждения, следует вводить компоненты, вызывающие отверждение клея (отвердители, катализаторы, ускорители). При изготовлении многокомпонентных клеевых композиций можно разделить компоненты на две группы и изготовить из них смеси, составляющие которых не взаимодействуют друг с другом при комнатной температуре. Клей готовят, перемешивая эти две смеси. Например, при изготовлении многокомпонентного эпоксидного клея можно предварительно приготовить смесь эпоксидных олигомеров, пластификатора и накопителя, а отвердитель перемешать с ускорителем и катализатором.

Для повышения жизнеспособности клея его компоненты (связующее с вязкостью от 10 Па с до практически твердых и отвердитель с вязкостью ≈ 3 Па с) располагают слоями в сосуде. А смешивают непосредственно перед употреблением. Температура хранения клея должна быть от 0 до 6 °С во избежание образования пленки на границе слоёв за счет взаимодействия компонентов.

Для перемешивания клеев можно использовать различные механические смесители, начиная от наибольших ручных и переносимых клеевых смесителей до стационарных смесителей, применяемых в массовом производстве. Приготовление небольших порций клеев целесообразно проводить вручную.

Если при изготовлении клеев имеют место экзотермический эффект, или для облегчения растворения компонентов клея для снижения вязкости клеевой композиции и достижения более высокой её однородности в процессе смешивания необходим подогрев, то ёмкости для смешивания должны быть снабжены двойными стенками (рубашками) или змеевиками

для охлаждения или нагревания композиций путем подачи холодной воды или горячей соответственно.

Применение механизированного перемешивания клеев позволяет повысить прочность клеевых соединений примерно на 10 % по сравнению с ручным. При использовании ультразвукового диспергатора УЗДН-1 прочность клеевых соединений повышается на 20 %, что объясняется лучшей смачиваемостью клеем частиц наполнителя и уменьшением попадания воздуха в клей. Одновременно снижается продолжительность перемешивания.

Таблица 12

Влияние способа приготовления эпоксикремнийорганического клея ТКМ-75 на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА

Способ перемешивания	Продолжительность перемешивания, С	Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге (сжатии) при 20 °С, МПа
Ручной	900/1200	52,8
Механизированный	300/480	59,2
Ультразвуковой	7/15	62,9

При изготовлении клеев используются клеемешалки с механическим приводом. Лопасти мешки должны делать не более 50 об/мин при получении вязкости клеев с большим количеством наполнителей (типа эпоксидных) и не более 80 об/мин при изготовлении клеев без наполнителей (каучуковых и полиэфирных). Повышение числа оборотов лопастей мешалки против указанного не рекомендуется во избежание сильного вспенивания клея. Клеи с наполнителями предпочтительнее готовить к клеемешалкам с планетарным вращением лопастей. Продолжительность перемешивания компонентов в клеемешалке (если не требуется растворение одного компонента в другом) составляет 5÷10 мин.

Удобно использование съёмных портативных клеемешалок: их можно крепить к любой ёмкости, в которой готовится клей. Навески компонентов помещают в обычный бидон и к нему прикрепляют мешалку. В качестве таких мешалок можно использовать электродрели и т.п. Их крепят к крышкам, диаметр которых несколько больше диаметра ёмкости, к которой перемешивается клей. Верхние лопасти перемешивают массу ко дну ёмкости, а нижние – к поверхности. Мешалку можно подвесить на роликовой каретке с блоком, чтобы перемещать по монорельсу. Это позволяет мешалку легко поднимать и опускать, обслуживая несколько ёмкостей.

Для приготовления эпоксидных клеев можно использовать установку, обеспечивающую равномерное перемешивание компонентов без образования воздушных включений. Установка работает по принципу мешалки типа «наклонная чаша». Перемешивание производится в полиэтиленовом сосуде, который устанавливается на платформу, передающую ему одновременно вращательное и качающее движение вокруг оси. По механическим показателям такие клеи на 20÷30 % выше, чем клеи, полученные обычным перемешиванием.

Для упрощения процесса изготовления клеев и исключения операций взвешивания компонентов, можно использовать объемное дозирование компонентов с помощью специальной тары с делениями 5, 10, 15 и 20 см³. Зная плотность компонентов, можно пересчитать их содержание в рецепте клеевой композиции в объёмных частях. Объёмное дозирование может быть механизировано. Одна из схем объёмного дозирования при получении фенолоформальдегидного клея для деревообрабатывающей промышленности может быть представлена схемой на рис.6.

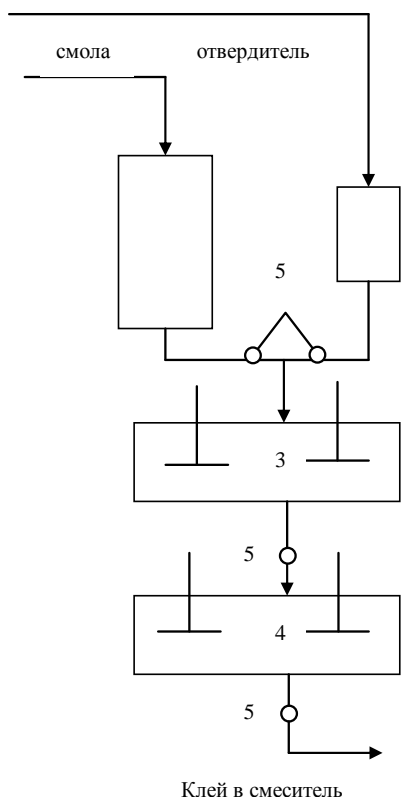


Рис.6. Принципиальная схема смесительной установки:

1, 2 – дозирующие емкости для смолы и отвердителя; 3 – смеситель; 4 – расходный сборник; 5 – автоматические управляемые краны

Растворы смолы и отвердителя поступают в дозировочные ёмкости 1 и 2, датчики уровня в которых соответствуют заданным соотношениям. Через управляемые клапаны компоненты поступают в смеситель, снабженный двумя пропеллерными мешалками, вращающимися со скоростью 1460 об/мин. После $1,5 \div 2$ мин перемешивания раствор поступает в расходный сборник 4, где клей также интенсивно перемешивается и сливается в тару.

Предложены схемы для приготовления клеевых композиций, состоящей более чем из шести компонентов.

При изготовлении пастообразных клеев в них попадают пузырьки воздуха. Для удаления пузырьков, образующихся при смешивании компонентов, клей рекомендуется вакуумировать при остаточном давлении до 1,3 кПа.

В этих случаях, когда требуется одновременно измельчить наполнитель, например, при использовании рубленого стеклянного волокна или волокнистого асбеста, для изготовления клея применяют вибромельницы. Так получают кремнийорганический клей ВК-2.

Для контроля качества перемешивания клея и его однородности в клеевую композицию можно добавить небольшое количество инертного красителя.

Для предотвращения деструкции компонентов клеевых композиций перемешивание можно вести в атмосфере азота и уменьшить продолжительность воздействия повышенных температур на композицию.

При изготовлении клеев, имеющих органическую жизнеспособность, используют, метод микрокажулирования отвердителей. Быстродействующий отвердитель заключают в сферические капсулы размером в несколько микрон, затем смешивают его со смолой. Готовый клей может храниться несколько месяцев. При склеивании под давлением или при нагревании капсулы разрушаются, и отвердитель совмещается со смолой. После этого процесс отверждения заканчивается в течение нескольких минут или даже секунд.

3.1.2. Резиновые клеи

Резиновыми клеями называют растворы каучука или резиновых смесей в каком-либо органическом растворителе.

Резиновые клеи используют для крепления резины к металлу, дереву, бетону и другим материалам, а также применяют как материал для непосредственного изготовления изделий (прорезиненные ткани, тонкие

резиновые изделия, имитированная кожа), для склеивания деталей при изготовлении сложных резиновых изделий (например, протекторных шин).

Растворителями каучука являются химически инертные по отношению к нему летучие органические вещества. При выборе растворителей для различных каучуков необходимо руководствоваться общим правилом, что неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных, а полярные в полярных растворителях, т.е. «подобное растворяется в подобном».

Для приготовления резиновых клеев наиболее широко применяются алифатические углеводороды. Это, главным образом, легкие погонны нефти – бензины с различными пределами кипения, а также менее токсичный бензин «Галоша». Из ароматических углеводородов применяют иногда бензол и смесь ксилолов, известная под названием сольвентнафта. Они обладают лучше растворяющей способностью, чем алифатические углеводороды, но применяются реже из-за повышенной по сравнению с бензинами токсичностью. К тому же бензол уже при $+5,5^{\circ}\text{C}$ кристаллизуется, а значит резиновые клеи на бензоле при транспортировке в зимнее время будут замерзать. Хлорированные углеводороды обладают такой же хорошей растворяющей способностью, что и ароматические, они негорючи. Наиболее дешевым и доступным среди них является дихлорэтан. Однако из-за токсичности и малой стабильности находит ограниченное применение.

Физические свойства растворителей существенно влияют на свойства клеев. Например:

а) поверхностное напряжение влияет на толщину пленок, получаемых маканием формы в клей;

б) от величины скрытой теплоты испарения зависит скорость высыхания клеевой пленки;

в) быстрое, интенсивное испарение растворителя может вызвать конденсацию влаги на поверхности клеевой пленки, что приведет к снижению клейкости и даже расслаиванию клеевой конструкции.

Кроме способности растворять каучук, к растворителям для клеев предъявляется ряд требований, которые должны обеспечить правильность и безопасность ведения технологического процесса как на стадии приготовления клея, так и на стадии его использования.

Химическая стойкость растворителя заключается в его стабильности, инертности по отношению к каучуку в составе клея. Этому требованию отвечают бензин и бензол, тогда как дихлорэтан отличается малой

стабильностью. Иногда химическим изменением растворителя пользуются для специальных целей. Например, скипидар способен окисляться с образованием перекисей, что оказывается полезным при использовании скипидара для приготовления полихлоропреновых клеев, так как окисленный скипидар способствует превращению растворимой клеевой пленки полихлоропрена в нерастворимую.

Гигроскопичность растворителя может значительно затруднить применение клея, так как при наличии следов воды понижается клейкость, становится проблематичной вулканизация клеев с помощью однохлористой серы, так как она разлагается водой.

Токсичность растворителей в составе клея чрезвычайно важна для оздоровления труда на предприятиях, связанных как с приготовлением клеев, так и с их переработкой. Исходя из требований по безопасности персонала практически допустимым растворителем был признан специальный бензин «Галоша», а также растворители, как бензол и дихлорэтан, допущены к применению в очень ограниченных количествах при наличии в производственных помещениях специальных вентиляционных установок.

Предельно допустимое содержание бензина в воздухе составляет 0,3 мг/л; при содержании его паров в воздухе 5÷6 мг/л наступает острое отравление; длительное пребывание в помещениях с содержанием паров бензина 1÷2 мг/л вызывает хроническое заболевание нервной системы. В табл.13 приведено сравнение токсичности ряда растворителей относительно бензина (токсичность бензина «Галоша» принята за единицу).

Таблица 13

Относительная токсичность ряда растворителей

Растворитель	Относительная токсичность
Бензин «Галоша»	1,00
Циклогексан	1,05
Хлороформ	2,62
Дихлорэтан	3,00
Бензол	3,50
Ксилол	3,50
Сероуглерод	4,20
Толуол	4,80
Трихлорэтан	5,20

Огнеопасность. Все углеводороды, применяемые в качестве растворителей каучука, горючи, а, следовательно, и огнеопасны.

Показателями огнеопасности могут служить температура вспышки и пределы взрываемости смеси паров растворителей с воздухом.

Температурой вспышки называют температуру, при которой концентрация паров растворителя в воздухе над испаряющимся веществом такова, что пары загораются от открытого пламени. Эта температура зависит от давления паров испаряющегося вещества. Для углеводородов установлено эмпирическое правило, по которому частное от деления температуры вспышки на температуру кипения (по абсолютной шкале) равно 0,736.

Зависимость температуры вспышки от давления паров определяется по формуле:

$$t_{\text{в}} = a \lg P + b,$$

где a – константа, общая для всех веществ; P – давление паров; b – константа, характеризующая данное вещество.

Пределы взрываемости. Существуют определенные пределы концентрации растворителей в воздухе (верхний и нижний), при которых может произойти взрыв паро-воздушной смеси. Для разных растворителей эти пределы различны. С возрастанием температуры пределы различны. С возрастанием температуры пределы взрываемости расширяются. Пожарная опасность возрастает (особенно в зимнее время), если применяемый растворитель является диэлектриком: при его трении возникают электрические заряды высокого напряжения, разряд которых может вызывать пожар. С понижением температуры уменьшается влажность воздуха, вследствие чего уменьшается возможность свободного рассеяния возникающих зарядов и увеличивается опасность возникновения пожара. Для понижения пожароопасности в помещении цеха полезно искусственно увлажнять воздух. Для свободного рассеяния возникающих зарядов достаточно наличия 250 мг влаги в 1 м³ воздуха. Если по условиям работы нельзя повышать влажность воздуха, например, при изготовлении тонкостенных изделий, те же результаты достигаются при разбавлении воздуха углекислым газом.

Температура самовоспламенения – это температура, при которой пары растворителя без соприкосновения с прямым огнем сами воспламеняются в воздухе. Обычно эти температуры воспламенения достаточно высоки и зависят от материала поверхности, на которой происходит воспламенение.

Таблица 14

Свойства некоторых растворителей

Свойства	Бензин		Бензол	Ксилол	Дихлорэтан	Сероуглерод
	Легкий	Тяжелый				
Удельный вес, г/см ³	0,72	0,75	0,88	0,87	1,26	1,27
Показатель преломления	1,42	–	1,50	1,50	–	1,60
Температура кипения при 760 мм рт.ст.	68–120	80–135	80	139	84	46
Пределы взрываемости в воздухе, мг/л					Не воспламеняются	
нижний	–	–	1,5	1,0		1,0
верхний	–	–	8,0	5,5		45,0
Температура вспышки, °С	61	73	–1,6	25		–30
Температура воспламенения в воздухе, °С						
на стекле	–	–	580	553		–
на стали	–	–	649	649		150

Скорость испарения. При техническом использовании клеев все

процессы основаны на испарении растворителя, и скорость испарения всегда имеет существенное значение.

Скорость испарения зависит от давления паров растворителя, которое меняется с температурой. На рис.7. представлены кривые давления паров некоторых растворителей в зависимости от температуры.

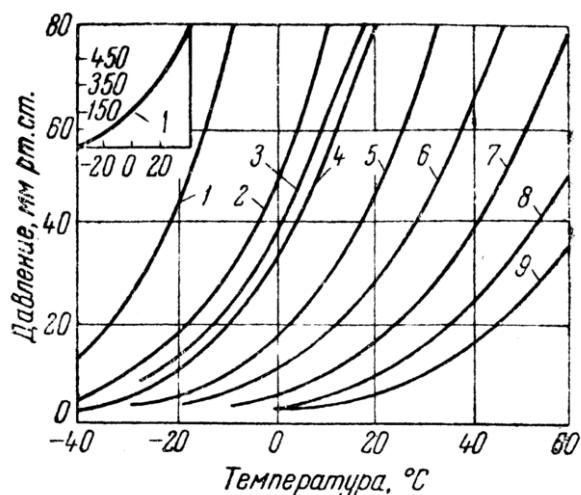


Рис.7. Кривые давления паров различных растворителей:

- 1 – сероуглерод; 2 – *n*-гексан; 3 – четыреххлористый углерод; 4 – бензол; 5 – *n*-гептан;
6 – толуол; 7 – *n*-октан; 8 – *m*-ксилол; 9 – *n*-нонан

Скорость испарения растворителя зависит от скрытой теплоты испарения, которую приближенно можно вычислить по формуле:

$$\frac{M \cdot Q_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 21,$$

где M – молекулярный вес; $Q_{\text{исп}}$ – скрытая теплота испарения, кал/моль; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, °С.

Если при испарении растворителя из клея температура снижается до точки конденсации влаги, находящейся в воздухе, на поверхности пленки образуется роса. При этом резко снижается клейкость поверхности и прочности склеивания. Поэтому легколетучие и низкокипящие растворители не находят практического применения при изготовлении клеев. Кроме того, при быстром испарении растворителя сразу образуется поверхностная пленка, затрудняющая дальнейшее испарение растворителя из внутренних слоев. Вследствие этого при вулканизации образуется пористая клеевая пленка. Большое преимущество поэтому имеют смеси растворителей, кипящие в сравнительно широких пределах. Такими смесями растворителей являются, например, бензины – смеси углеводородов с температурами кипения от 60 до 135 °С. При наличии в смеси менее летучих компонентов предотвращается возможность образования поверхностной пленки в начальный период испарения.

Процесс изготовления резиновых клеев

Для изготовления ненаполненных клеев применяются только натуральные каучуки лучших сортов (смокедшитс и светлый креп), иногда полихлоропреновый каучук. Синтетические каучуки для клеев используются в виде наполненных смесей.

Непластифицированный натуральный каучук переходит в раствор очень медленно. Если его подвергнуть пластикации, он набухает и растворяется значительно легче. Вальцевание, даже в течение нескольких минут вызывает значительное понижение вязкости клея. Если требуется растворить больше каучука в возможно меньшем количестве растворителя (для его экономии), как, например, при прорезинивании тканей, каучук следует сильно пластицировать. При этом следует иметь в виду, что длительная пластикация понижает прочность клеевой пленки.

Вязкость клеев можно значительно снизить добавлением ассоциированных жидкостей (спирты, ацетоны).

При хранении клеев наблюдается образование крупных кристаллов серы и выпадение их из раствора. Использование таких клеев для изготовления изделий, особенно прорезиненных тканей, приводит к

неравномерной вулканизации, ускоренному старению и повышенной газопроницаемости изделий. Проводя смешение и приготовление клея при низких температурах ($20 \div 25^\circ\text{C}$), можно избежать растворения серы и обратной ее кристаллизации из клея. Однако такие температурные условия не всегда приемлемы для практического применения. Для предупреждения выпадения серы предложено в клей вводить поверхностно-активные вещества – стеариновую или олеиновую кислоту (до 3 %). Эти вещества задерживают образование крупных кристаллов серы, но полностью его не устраняют, а также не оказывают действия при нагревании резиновой смеси до 70°C . Наиболее эффективно изготовление клеев из смесей каучука с 20 % полиизобутилена. В таких клеях не наблюдается кристаллизации и выпадения серы. Для предупреждения выпадения ингредиентов из наполненных клеев рекомендуется вводить в них триэтаноламин.

Оборудование для изготовления резиновых клеев

Для изготовления резиновых клеев применяются клеемешалки различного типа.

Густые клеи (пастообразные, т.е. мазеподобные), имеющие большую вязкость, приготавливаются в клеемешалках с опрокидывающимся корпусом (корытом). Разработка (смешение) загруженной сухой массы с растворителем (бензин) производится двумя горизонтальными Z-образными или роторными лопастями, имеющими разное число оборотов.

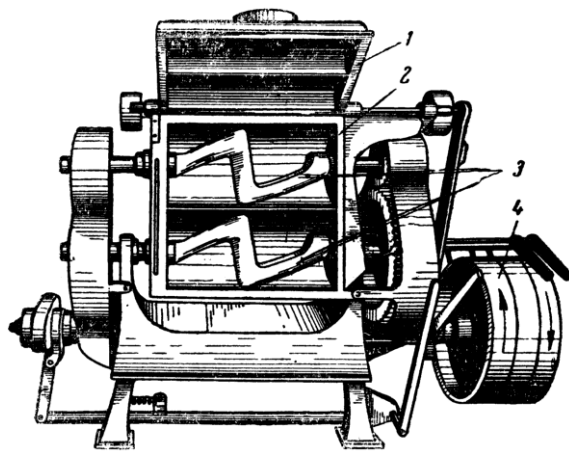


Рис.8. Горизонтальная лопастная клеемешалка:

- 1 – крышка; 2 – опрокидывающее корыто клеемешалки; 3 – Z-образные лопасти; 4 – привод лопастей (механизм для опрокидывания корыта на рисунке не показан)

Емкость таких клеемешалок колеблется от 25 до 500 л. Для выгрузки густого клея корыто наклоняют на $100 \div 110^\circ$ при помощи специальных подъемных (опускных) механизмов (многоходовой винт, цепная лебедка и др.). Конструкция привода лопастей допускает их вращение и при наклонном положении корпуса, что облегчает выгрузку густого клея.

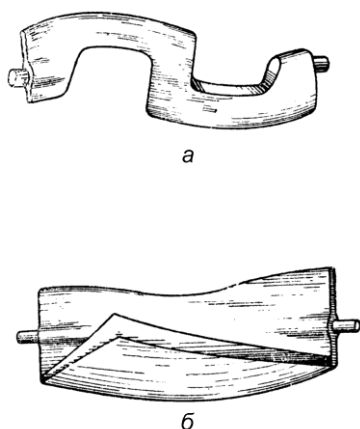


Рис.9. Форма лопастей
клеемешалок:
а – Z-образные лопасти;
б – роторные лопасти

удельный вес и
располагающегося в
верхней зоне корпуса,
клеемешалка имеет
третью лопасть
пропеллерного типа,
установленную на
вертикальном валу
(100÷140 об/мин).
Специальный механизм
позволяет изменять,
положение лопастей на
высоте. Выгрузка клея
из аппарата
производится через
нижний клапан, в случае
заедания клапана клей
может быть выгружен
через резервный
разгрузочный люк.

Емкость
клеемешалок
стационарного типа

На рис.8. показано устройство горизонтальной клеемешалки, а на рис.9. – формы лопастей клеемешалок (Z-образные и роторные).

Жидкие клеи, имеющие весьма малую вязкость (высокую степень разведения в бензине – от 1:8 до 1:12), изготавливается преимущественно в клеемешалках, имеющих стационарный корпус (рис.10).

Горизонтально расположенные лопасти цилиндрической формы с двумя или тремя небольшими крыльями вращаются чаще всего с одинаковым числом оборотов (25÷40 об/мин). Для улучшения процесса смешения и циркуляции растворителя, имеющего малый

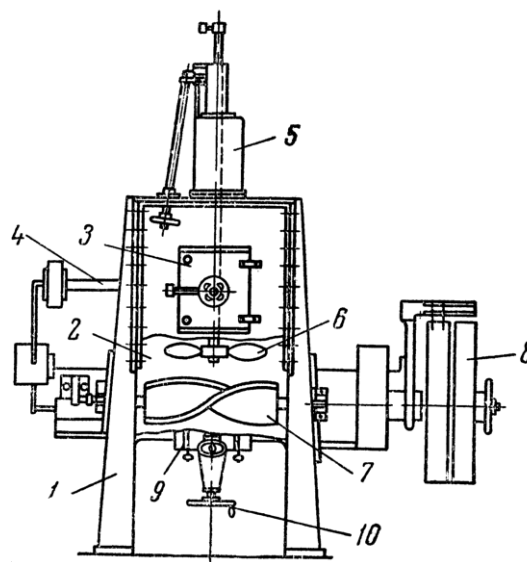


Рис.10. Клеемешалка со стационарным корпусом для приготовления жидких клеев:

- 1 – станина; 2 – корпус клеемешалки с двумя лопастями; 3 – загрузочное окно;
- 4 – бензопровод; 5 – привод верхней мешалки;
- 6 – верхняя мешалка пропеллерного типа;
- 7 – горизонтальные лопасти нижней мешалки;
- 8 – привод лопастей; 9 – разгрузочный люк;
- 10 – нижний клапан

колеблется от 125 до 2000 л, причем рабочая емкость составляет 60÷70 % от общей емкости аппарата.

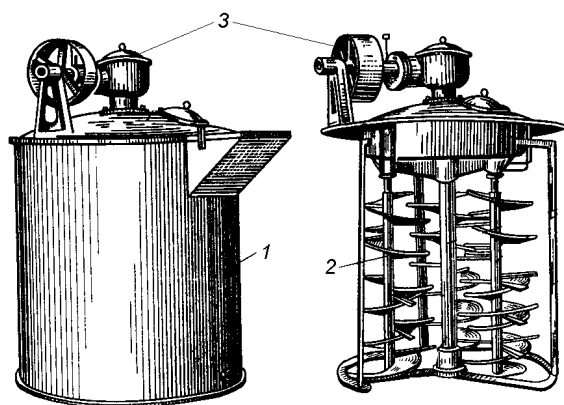


Рис.11. Вертикальная цилиндрическая клеемешалка и винтообразными (шнековыми) лопастями:
1 – корпус; 2 – лопасти; 3 – привод лопастей

Кроме этих двух типов клеемешалок, используются вертикальные цилиндрические аппараты с винтообразными лопастями, применяемые часто для разведения густых клеев в жидкие (рис.11.). Клеемешалка состоит из цилиндрического корпуса, в который опущены не доходящие немного до дна три винтообразные лопасти, приводимые во вращение от реверсивного привода. Выгрузка готового клея производится через клапан, расположенный в нижней части корпуса.

Вращающиеся винтообразные лопасти создают интенсивную циркуляцию массы клея, что способствует ускорению процесса клееприготовления. Ёмкость таких клеемешалок от 50 до 600 л.

Клеемешалки такого типа в некоторых случаях используются в качестве промежуточной ёмкости для клея. Вращающиеся лопасти поддерживают равномерность консистенции во всей массе хранимого клея. Клеемешалки емкостью 50÷100 л могут быть передвижными (их устанавливают на специальной подвижной платформе).

Приготовление клея с применением легковоспламеняющихся растворителей должно производиться при соблюдении специальных правил охраны и противопожарной безопасности.

Перед загрузкой в клеемешалку резиновую смесь пропускают через вальцы и загружают в аппарат в виде тонких листов. После загрузки смеси наливают бензин – сначала в небольшом количестве (не более 1/3), затем, по мере набухания массы, добавляют в два – три приема весь остальной бензин.

Продолжительность изготовления клея зависит от пластичности резиновой смеси и ее состава, а также от емкости клеемешалки. Время изготовления клея в клеемешалке может быть значительно сокращено, если каучук предварительно набухает в растворителе в течение 12÷24 ч.

При таком, хотя и несколько громоздком способе, достигается также снижение температуры, развивающейся в процессе перемешивания массы в клеемешалке.

К клеям предъявляются следующие требования:

1. Растворимость в обычных технически доступных и нетоксичных растворителях.
2. Стабильность (отсутствие желатинизации) в течение продолжительного времени.
3. Отсутствие кристаллизации серы при стоянии.
4. Высокая прочность приклеивания до вулканизации.
5. Высокая прочность связи после вулканизации и в условиях эксплуатации.

Дополнительные требования к густым клеям (мазням), применимым для промазки:

1. Вязкость клея должна быть такой, чтобы клей глубоко проникал в склеиваемый материал; клей должен ложиться при намазывании ровным слоем, но не растекался за пределы намазываемого места.
2. Высыхание в минимально короткий срок (практически не более 10-12 мин).

3.1.3. Твердые клеи

Твердые клеи (например, эпоксидные, эпоксисоволоочные) могут быть порошкообразными, а также иметь форму брусков (прутков), таблеток или гранул.

Для приготовления порошкообразных эпоксисоволоочных клеев предварительно подготовленные и отдозированные в соответствии с рецептом компоненты помещают в фарфоровые шаровые мельницы с диабазовыми шарами. Соотношение массы шаров и клеевой композиции составляет $2 \div 2,5:1$, продолжительность смещения компонентов 1,5 ч. Одновременно в мельнице происходит измельчение компонентов, смешение композиции и ее измельчение. Измельченный клей просеивают, отбирая фракцию, проходящую через сито № 04.

Порошковые клеи в процессе хранения и транспортировки склонны к комкованию, поэтому перед использованием их необходимо повторно измельчать. Во избежание слеживания порошкообразные клеи рекомендуется хранить при температуре не выше 20 °С.

Для получения брусков (прутков) порошкообразный клей расплавляют, в расплавленном виде заливают в формы требуемого размера и охлаждают до комнатной температуры.

Клеи в виде таблеток можно изготовить из порошкообразного клея прессованием на прессе-автомате. Клеи в виде гранул получают грануляцией порошкообразных клеев на червячных или дисковых экструдерах.

Некоторые клеи, например, на основе твердых эпоксидных смол и дициандиамида, получают в виде клеящих карандашей. Для приготовления таких клеев можно использовать клеящую композицию, состоящую из N-алкилациламинокислот или их солей со щелочными металлами, полиоксиалкиленов, высокомолекулярного соединения, растворимого или диспергируемого в воде (поливинилпирролидон, карбоксиметилцеллюлоза и др.) и воды или ее смесей с органическими растворителями. Компоненты расплавляют и перемешивают при 70 °С в течение 1 ч до получения однородной полупрозрачной массы, которая затвердевает через 10 мин после охлаждения до 20 °С.

В последние годы во многих отраслях промышленности находят применение клеи–расплавы. Процесс их изготовления включает стадии плавления, смешения и гомогенизации, а также охлаждения клея. Клеи-расплавы можно получать двумя методами:

1. смешением компонентов на горячих вальцах с последующим расплавлением в экструдере и разливом в формы;
2. смешением компонентов в смесителе, снабженном рубашкой для подогрева и мешалкой, с последующим разливом в формы через нижнее сливное отверстие.

Первый способ наиболее пригоден для изготовления клеев-расплавов на основе полимеров, температура плавления которых выше их температуры деструкции (синтетические и натуральные каучуки), а также полимеров, содержащих большое количество наполнителей.

В промышленности клеи-расплавы готовят преимущественно вторым способом.

Основной характеристикой технологических свойств клеев-расплавов является вязкость. По этому показателю их можно разделить:

- 1) на низковязкие (от 0,1 до 10 Па·с);
- 2) средневязкие (от 10 до 100 Па·с);
- 3) высоковязкие (более 100 Па·с).

Низковязкие клеи получают плавлением компонентов при $150\div 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в плавильных котлах или отдельным плавлением в резервуарах, снабженных мешалками, с последующим дозированием расплавов насосами-дозаторами в конечный смеситель.

Для изготовления клеев средней вязкости, содержащих наполнители, используют смесители с сигмаобразными лопастями, которые обеспечивают достаточно быстрое плавление и гомогенизацию.

Клеи расплавы, особенно ненаполненные, можно готовить в смесителе, в котором под обычными лопастями (параллельно им) расположен шнек. Шнек возвращает композицию внутрь смесителя, интенсифицируя процесс смешения. На конце шнека расположена обогреваемая головка, через которую выходит 6-12 жгутов, охлаждаемых водой. Охлажденные жгуты гранулируют. Обогрев камеры смесителя осуществляется паром или маслом.

Клеи расплавы в виде гранул получают следующим образом. В автоклав емкостью 2 л и диаметром 76 мм, снабженный мешалкой, загружают 1 л воды, содержащей диспергирующий агент фосфатного типа, и компоненты клея-расплава. Смесь нагревают до 200°C , перемешивают со скоростью 1000 об/мин, выдерживают 10 мин, затем охлаждают при перемешивании (200 об/мин). После отделения воды фильтрацией получают гранулы клея-расплава размером $0,5\div 2\text{ мм}$.

Главные недостатки рассмотренных способов получения клеев-расплавов – это сравнительно, невысокая производительность, длительное воздействие высоких температур на компоненты клея и сам клей, высокий градиент температур между стенками и центром аппарата, в результате чего появляется опасность термической и термоокислительной деструкции компонентов у стенок и местных перегревов в застойных зонах.

Более производительным является периодический способ получения клеев-расплавов. Он заключается в последовательном введении компонентов в реакционный аппарат (каждая порция загружается после плавления предыдущей). В первую очередь загружают компоненты с наиболее высокой температурой плавления.

Общая площадь, занятая под производство, составляет 305 м^2 . Оборудование расположено на 3-х этажах. На первом производится дробление смолообразных компонентов в молотковой дробилке, прокаливание наполнителя, а также экструдирование и грануляция клея.

На втором этаже установлен смеситель для предварительной гомогенизации массы.

На третьем этаже расположены дозирующие и загрузочные устройства.

Ленточным транспортером и затем ковшовым элеватором необходимые компоненты из подготовительного отделения подаются в бункеры. Из бункеров через дозирующее устройство компоненты клея в соответствии с рецептурой постепенно загружаются в предварительно разогретый смеситель периодического действия типа СГУ-800. Перемешивание производится двумя Z-образными роторами, вращающимися в противоположных направлениях с разными угловыми скоростями.

Плавление и перемешивание компонентов производится при $140\div 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $3\div 4$ ч до получения однородной текучей массы. Готовая смесь порциями выгружается в сливной бункер через открытую крышку смесителя при опрокидывании его с помощью гидравлической системы.

Из сливного бункера по линии слива клей-расплав поступает в экструдер. Для предотвращения охлаждения клея и потери текучести линия слива устроена по принципу «труба в трубе». Обогрев смесителя, сливного бункера и линию слива осуществляется паром под давлением 0,5 мПа.

Для экструдирования клея-расплава используют одночервяный экструдер МЧТ-90 с паровым обогревом, с длиной рабочей части 450 мм. Экструдирование клея-расплава ведется при $90\div 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Жгуты экструдера охлаждают в ванне с водой и рубят на гранулы. Производительность одного экструдера 200 т/год.

Процесс производства клеев-расплавов непрерывным способом более производителен, однако переход от одной композиции к другой легче осуществлять в периодических смесителях.

3.1.4. Пленочные клеи

Пленочные клеи могут быть на подложке (ткань, бумага, сетка) и без нее. Армированные пленочные клеи получают на пропиточных машинках, а неармированные – на поливочных [1].

При изготовлении армированных пленочных клеев используют вертикальные и горизонтальные пропиточные машины, которые состоят из четырех основных узлов: пропитывающего устройства, сушильной шахты, подающего механизма и намоточного устройства.

На рис.12. представлена схема вертикальной, а на рис.13. схема горизонтальной пропиточных машин, используемых для получения клеевых пленок на основе бумаги и фенолоформальдегидных или карбамидных смол [3].

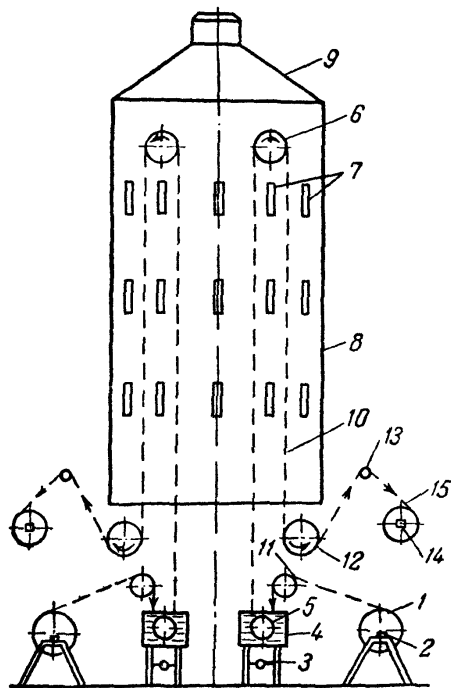


Рис.12. Схема вертикальной пропиточной машины:

- 1 – рулон бумаги; 2 – разматывающее приспособление; 3 – приспособление для спуска и подъема ванны; 4 – ванна с клеем;
- 5, 6, 11, 12, 13 – направляющие валики;
- 7 – паровые батареи; 8 – сушильная шахта;
- 9 – зонт над шахтой; 10 – полотно пленки;
- 14 – квадрат наматывающего механизма;
- 15 – рулон готовой ленты

Технология производства пленочных клеев с использованием бумаги в качестве подложки при двусторонней пропитке бумаги сводится к нанесению на бумажное полотно раствора смолы (к пропитке бумаги) и высушиванию. Готовая пленка наматывается на рулоны, которые во избежание увлажнения упаковывают в непромокаемый материал (парафинированную бумагу, полиэтиленовую пленку).

Клеящие пленки на основе карбамидных смол, по сравнению с пленками на основе фенолформальдегидных смол, бесцветны и светостойки, а потому пригодны не только для склеивания, но и для наружного покрытия. Технология таких пленок аналогична выше описанной. Отличием является

необходимость применения бумаги с более высокой впитывающей способностью. Пропитку следует вести на машинах горизонтального типа [3].

При изготовлении пленочных клеев на горизонтальных пропиточных машинах подложка после пропитки поступает на горизонтально движущийся в сушильной камере транспортер, лента которого должна быть покрыта антиагезионным составом (или материалом) для облегчения съема пленки после сушки.

Пропитываемый материал обрабатывают различными способами: погружением в клей, поглощением клея с использованием флотационной ванны или валька, погруженного в ванну с пропитывающим составом, с использованием обратного валька.

При изготовлении армированных пленочных клеев необходимо обеспечить равномерную подачу пропитываемого материала и равномерное его натяжение при пропитке, нанесение клея одинаковой толщины, сушку клея при строго определенной температуре и аккуратное сматывание в рулоны без гофров и складок. Во избежание слипания слоев клея их разделяют антиадгезионным материалом, например,

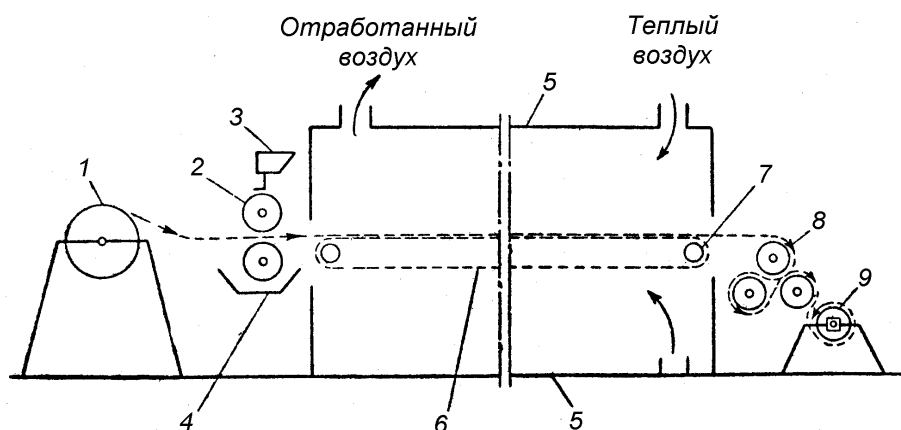


Рис.13. Схема горизонтальной пропиточной машины:

- 1 – рулон бумаги; 2, 8 – направляющие вальки; 3 – верхнее корыто; 4 – нижнее корыто; 5 – сушильная камера; 6 – транспортер; 7 – ведущий механизм; 9 – намоточный станок с намотанным рулоном пленки

полиэтиленовой пленкой. Толщина пленки в значительной степени зависит от вязкости жидкого клея, использованного для пропитки, а также от толщины пропитываемого материала.

Получать пленочные клеи на пропиточных машинах можно как из растворов, так и из расплавов. При использовании расплавов ванна с клеем, в которую погружают пропитываемый материал, должна быть снабжена устройствами для обогрева и для регулирования температуры клея в строго определенных пределах.

Технология получения пленочных клеев на поливочных машинах близка к технологии получения армированных пленочных клеев на горизонтальных пропиточных машинах. Отличие заключается в том, что клей наносят непосредственно на ленту горизонтально движущегося транспортера с последующими удалениями растворителя [1].

Поливом можно получать только такие пленочные клеи, в состав которых входят пленкообразующие компоненты (каучуки, поливинилбутираль и др.). Толщина пленочного клея зависит от концентрации раствора. Так, эпоксисовлачный клей, модифицированный поливинилбутиралем (марки БЭН-П), в зависимости от концентрации спиртоацетонового раствора может иметь толщину от 0,02 до 1 мм.

Для получения пленочных клеев без подложки пригодны пленочные машины различных систем, в частности машины ленточного типа, в которых поверхностью для формования пленки обычно служит бесконечная металлическая (медь и др.) лента, охватывающая два барабана [4]. Для обеспечения съема пленки с ленты последняя предварительно покрывается подслоем, не имеющим адгезии к металлу и пленке. Выбор подслоя зависит от химической природы клея. Для этой цели могут использоваться желатин, воск, ацетилцеллюлоза, полиэтилен, некоторые кремнийорганические соединения, фторопласты и другие вещества. Пленка-подслой приклеивается или наносится в виде раствора, который равномерно распределяется по поверхности ленты с помощью специального устройства. В некоторых случаях для получения пленок могут быть использованы шпреди́нг-машины.

Перспективным методом получения пленочных клеев является экструдирование на обычном экструзионном оборудовании для переработки термопластов [1]. Этим методом можно получать, например, эпоксисовлачные, модифицированные поливинилбутиралем, клеи, а также поливинилбутиральные, бутирально-фенольные и др. Предварительно получают клей в форме таблеток или гранул, из которых затем получают пленки на червячных экструдерах, снабженных прямоточной плоскощелевой головкой, или выдавливанием через кольцевую головку с последующим раздуванием [1]. Температура экструдера по зонам меняется от 90 до 120 °С, головка нагревается до 130÷140 °С. При использовании плоскощелевых головок выходящую из машины пленку подают на гладильный каландр. Готовую пленку наматывают на бобины и для предотвращения слипания помещают между ее слоями полиэтилен.

Для получения пленок из клеев-расплавов используют каландры, укомплектованные устройствами для размотки пленочного материала, а также газовым ИК-нагревателем для прогрева клея непосредственно перед введением в зазор каландра.

Пленочные клеи-расплавы получают также экструзией смеси с последующим вальцеванием экструдата и вытяжкой полученных листов более чем, в 2 раза.

Для получения пленочных клеев, вероятно, может найти применение способ, используемый при изготовлении препрегов эпоксисовлачных стеклопластиков. На армирующую основу напыляют порошкообразный клей, который затем расплавляется и пропитывает основу. Этот метод перспективен, т.к. не требует громоздких пропиточных машин и позволяет увеличить скорость пропитки, которая в данном случае определяется временем, необходимым для расплавления клея.

3.1.5. Липкие ленты

Липкие ленты представляют собой материалы, состоящие из основы и липкого слоя. В качестве основы используют различные пленочные материалы (полиэтилен, целлофан, поливинилхлорид, фольгу, бумагу, ткани, резины, пластикаты). Поверхность подложки перед нанесением клея в случае необходимости может быть активирована химическим путем (например, окислением поверхности), механической обработкой, обработкой коронным разрядом, УФ-излучением и т.д.

Различают липкие ленты с постоянной липкостью, активируемые растворителями или водой, а также липкие в обычных условиях, но приобретающие терморезактивные свойства после воздействия повышенных температур. Липкие ленты могут быть односторонними (слой липкости нанесен на одну сторону) и двухсторонними (слой липкости нанесен на обе стороны). При получении двухсторонних липких лент необходимо дублировать клеевый слой полимерной пленкой или бумагой во избежание слипания ленты при наматывании в рулон. Дублирование, а также нанесение слоя антиадгезива на нелипкую сторону может быть использовано при получении односторонних липких лент (для предотвращения слипания ленты в рулоне).

Наиболее распространенными компонентами для липких клеев являются полиизобутилен, этилцеллюлоза и синтетические каучуки в сочетании с различными добавками, представленными в табл.15 [4].

Таблица 15

Компоненты липких клеев

Основной компонент (18/60% масс.)	Вещества, придающие липкость (10÷50 % масс.)	Пластификаторы (5÷45 % масс.)	Модифицирующие добавки (4÷45 % масс.)
Полиизобутилен	Эфир гарпиуса	Метилабиетинат	Гидрогенизирован-

			ный воск
Этилцеллюлоза	Гидрогенизированная канифоль	Алкидные смолы, мягкие кумароноинденные смолы	Животные воска
Синтетические каучуки	Твердые кумароновые смолы, алкидные смолы, толуолсульфонамид-формальдегидные смолы	Дибутилфталат, трикрезилфосфат	Минеральные воска
Сополимер винилхлорида с винилацетатом, поливинилбутиралем	Касторовое масло	Трикрезилфосфат	–
Полисилоксановый эластомер (50 в.ч.)	Полидиметилсилоксановая жидкость	Растворитель ксилол	Активатор – перекись бензоила (2,5 в.ч.)
Полисилоксановый эластомер	Смесь полидиэтил и полидиметилсилоксановых жидкостей	Растворитель бензин	Катализаторы – трибутилборат и трет-бутил-цирконат

Способы нанесения клея на основу зависят от использующего клея. Существует два типа способов – «сухие» и «мокрые» [1]. Согласно «сухому» способу компоненты смешивают без растворителей в смесителях, а затем при нагревании до температуры размягчения полимеров наносят на основу. «Сухой» способ чаще всего применяют для нанесения липких клеев, содержащих синтетические каучуки.

При нанесении клеев «мокрым» способом вначале готовят клеевый раствор или эмульсию. При нанесении клеев из растворов необходимо проверить, не растворяет ли используемый растворитель материал основы липкой ленты. Чтобы образовался однородный по толщине слой при использовании низковязких и ползучих клеев, требуется, чтобы материал основы при нанесении клея был хорошо натянут (во избежание подтекания клея) и находился в горизонтальном положении. Неприемлемы в этом случае также подложки из пористых материалов.

Наносить клеевой слой на подложку из клеевых растворов или эмульсий можно различными «мокрыми» способами: фильерным; ракельным; валковым; ракельно-валковым; пульверизацией или напылением через сопло; выдавливанием моноволокон клея на основу.

Способы нанесения клеев из расплавов клеевых композиций также разнообразны: экструзионный, плавно-валковый, распылением через сопло, напылением в превдокипящем слое.

Наиболее распространены различные варианты мокрых способов получения липких лент.

Технологический процесс состоит из трех стадий:

1. Подготовка исходных компонентов (измельчение; просеивание; взвешивание твердых компонентов; очистка и фильтрование и дозирование жидких компонентов; смешение растворителей);
2. Изготовление липких клеевых композиций в смесителях;
3. Нанесения клея на основу.

Липкие клеи, содержащие растворитель, наносят на специальных машинах, имеющих узел размотки основы клея, приспособление для нанесения липкого слоя, сушильную камеру, устройства для разрезания основы с нанесенным липким слоем и намотки готовой липкой ленты.

С размоточного устройства пленка (основа клея) через систему натягивающих и выравнивающих валков поступает в устройство для нанесения клея.

Затем пленка с нанесенным на нее липким слоем по системе валков поступает в сушильную камеру, в которой слой липкости сушится в потоке нагретого воздуха. Температура и продолжительность сушки определяются составом липкого клея. Из сушильной камеры липкая лента поступает на резку и намотку.

Из перечисленных выше способов нанесения липкого клея из раствора наиболее широко применяют ракельный, фильерный и валковый.

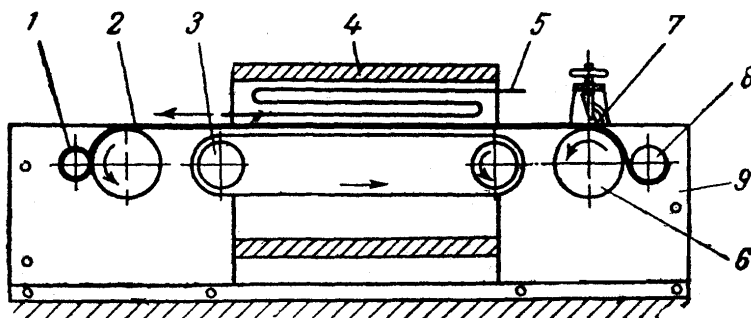


Рис.14. Схема процесса изготовления липкой ленты:

- 1 – рулон липкой ленты; 2 – намоточный барабан; 3 – транспортер сушильной камеры; 4 – сушильная камера; 5 – обогреватель; 6 – рабочий вал шпредино-машины; 7 – запас клея перед ножом шпредино-машины; 8 – рулон ленты без клея; 9 – стяжная рама

На рис.14 [4] представлена схема процесса изготовления липкой ленты ракельным способом.

При ракельном способе основа поступает в узкую щель между рабочим валом машины и промазочным ножом (раклей), где на нем наносится тонкий слой клея. Толщину слоя клея регулирует, изменяя величину зазора между валом и кромкой промазочного ножа. Этот способ используют для нанесения вязких клеев, например на основе каучука.

При фильерном способе на поверхность основы наливают раствор клея. Для изготовления липких лент данным способом используют поливочные машины ленточного или барабанного типа. Схема поливочной машины ленточного типа представлена на рис.15 [1].

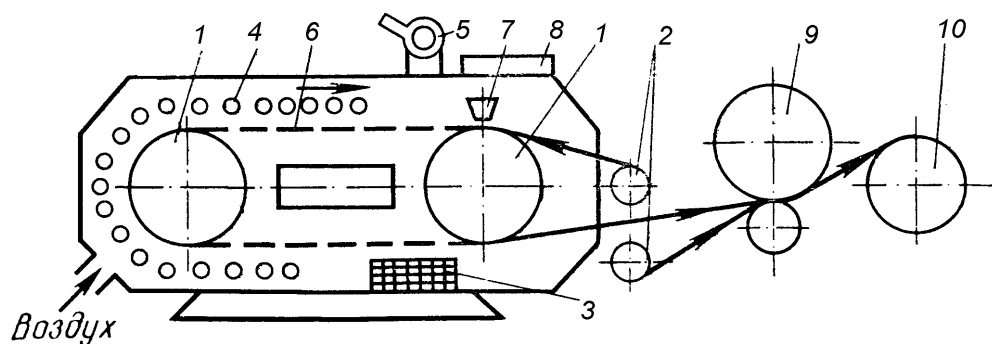


Рис.15. Схема машины для получения липкой ленты:

- 1 – барабан; 2 – размоточные валки; 3 – калорифер; 4 – обогревательные трубки;
5 – вентилятор; 6 – лента; 7 – фильера; 8 – смотровое окно; 9 – дублирующие валки;
10 – намоточный валик

Толщину слоя клея регулируют перемещением губок фильеры по отношению к основе в вертикальном положении с помощью установочных винтов, а также изменением скорости движения ленты или барабана относительно фильеры.

При валковом способе нанесения липкого слоя используют устройство, состоящее из трех валков, - купающего (находящегося в ванне с раствором клея), намазывающего и прижимающего. Возможны и другие варианты валковых механизмов, которые представлены на рис.16 [1].

Регулирование толщины липкого слоя производят путем изменения зазора между прижимным и намазывающим валками. Равномерность слоя клея по толщине зависит от таких факторов, как твердость поверхности

валков, давление прижима валков, скорость их вращения, вязкость клея, свойства поверхности пленки-основы и др.

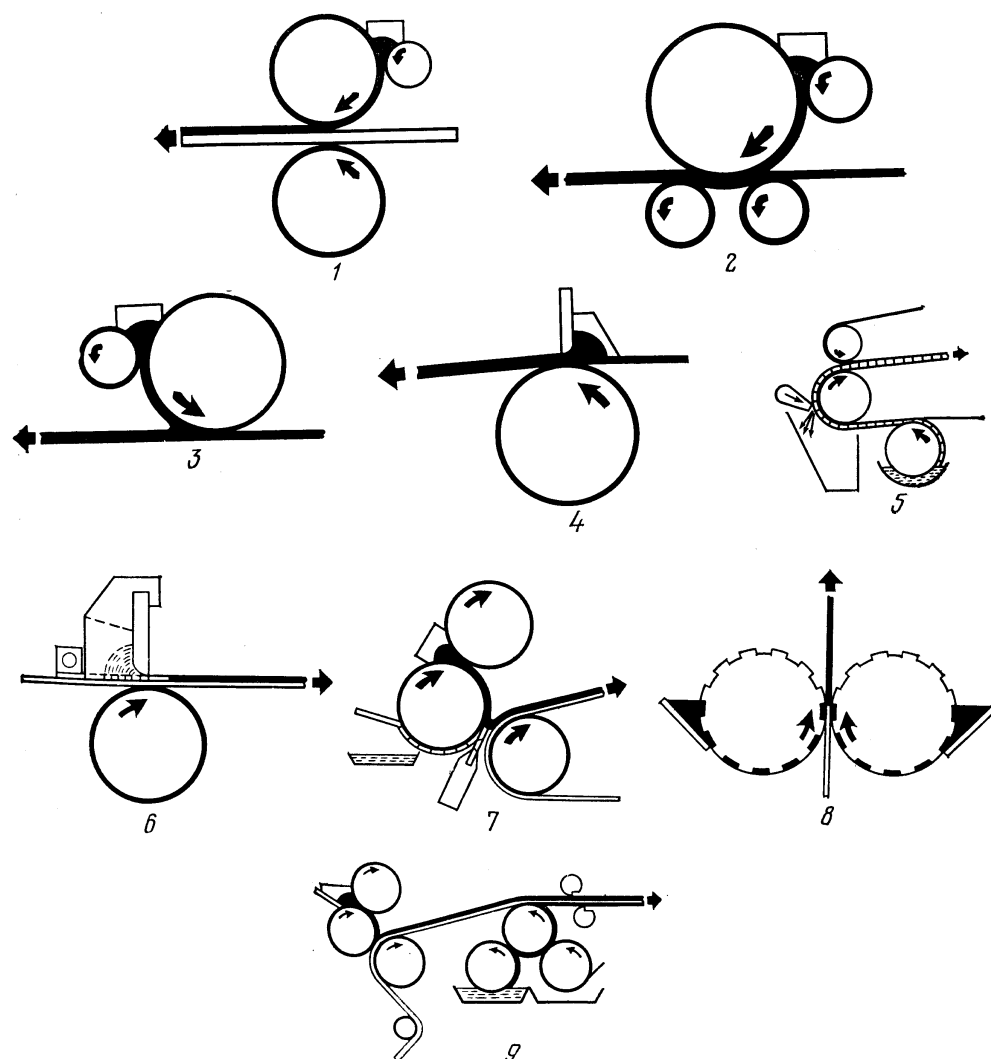


Рис.16. Схемы валковых узлов, используемых при получении липких лент:
 1 – нанесение клея на жесткую основу; 2 – нанесение клея на эластичный материал;
 3 – нанесения клея дозирующим валиком; 4 – нанесение клея с помощью ракли;
 5 – нанесение клея с помощью воздушного ножа; 6, 8 – нанесение клея в виде полос;
 7 – устройство для получения липкой ленты; 9 – двухстороннее нанесение
 клея с помощью валков

Наиболее универсальным вариантом, валкового способа является способ, при котором клей наносят с помощью реверсивного или противоходового (по отношению к направлению движения полотна) валка.

Количество наносимого клея при этом регулируется величиной зазора между вальками (с точностью до 2 мкм) и скоростью вращения наносящего валька относительно движения полотна.

При использовании ракельно-валькового способа нанесения липкого клея на основу в узле нанесения клея монтируется валик, противодействующий ракелю и поддерживающий полотно-основу. В отличие от валькового способа при такой технологии толщина наносимого слоя липкости не зависит от толщины основы и в то же время отсутствуют трудности по дозированию высоковязкого клея, характерные для ракельного способа. Основа, на которую наносят высоковязкий клей, огибает транспортный валик, и клей на нее наносят с помощью противоходного прижимного дозирующего валька, питаемого ракелей.

Если необходимо липкий жидкий клей нанести на основу, которая подвержена действию растворителя, входящего в состав клея, используют трансферный способ. При этом клей предварительно наносят на промежуточный слой из материала, стойкого к воздействию данного растворителя и не имеющего адгезии к наносимому клею. Затем, после удаления растворителя, клей переносят под давлением на основу липкой ленты, пропуская всю систему между вальками.

Жидкие липкие клеи можно наносить на основу также способом пульверизации через дозирующее сопло или распылением через форсунки. Этот способ используют при нанесении водоземulsionных, например, поливинилацетатных клеев. Установки должны быть снабжены эффективным сушильным оборудованием.

Еще один способ – нанесения на основу клея в виде моноволокон, выдавливаемых из фильеры – применяются для получения специальных липких лент, имеющих слой клея только на отдельных участках основы. Производительность процесса получения липких лент путем нанесения на основу клеев в виде растворов и эмульсий лимитируется скоростью сушки. Наиболее часто для сушки лент используют тоннельные камеры, через которые пленка с нанесенным слоем клея перемещается без натяжения, поддерживаемая бесконечной плоской лентой транспортера.

При нанесении клея из расплава трудности, связанные с сушкой, исключаются.

Клей-расплав поступает в бункер экструдера в гранулированном виде. Клей расплавляется в материальном цилиндре экструдера и в гомогенном состоянии выдавливается через щелевую головку на основу,

проходящую через специальный валковый агрегат, установленный под головкой.

Разновидностью данного способа является трансферный метод, при котором клей-расплав предварительно выдавливается на промежуточную (технологическую) термостойкую подложку с антиагдезионным слоем, а затем с помощью валкового механизма передавливается на основу липкой ленты.

Более простым и экономически выгодным способом является нанесение клеев в виде расплава с помощью плавящих и наносящих валков. Расплав передается из межвалкового зазора на промежуточный офсетный валок, который наносит слой клея на подложку.

Клей из расплава можно наносить также способом напыления, при котором после плавления он выдавливается из многоручьевой плавильной головки и потоком горячего воздуха переносится на движущуюся подложку.

При нанесении клея из расплава в качестве основы липких лент могут использоваться только те материалы, термостойкость которых выше температуры плавления клея.

Некоторые специфические особенности имеет процесс изготовления липких пленок медицинского назначения, связанные с необходимостью придания им воздухо- и влагопроницаемости. Эта задача решается путем нанесения на основу липких пленок перфораций (отверстий). Липкую пленку защищают с двух сторон тонкими защитными пленками из термостойкого полимера и пропускают между двумя вращающимися нагретыми валками, один из которых имеет рифленую гравированную поверхность. Таким образом можно нанести до 75 отверстий на 1 см² липкой пленки при общей площади отверстий 6 %.

3.2. Подготовка субстрата к склеиванию

Поверхности деталей, подлежащих склеиванию, должны быть ровными, гладкими и тщательно пригнанными друг к другу. Чистота механической обработки поверхности должна быть порядка V5–V7 классов.

3.2.1. Очистка и обезжиривание

Цель этих операций – удаление со склеиваемых поверхностей различных загрязнений, которые существенно влияют на прочность клеевых соединений. Уровень снижения прочности зависит от типа

вещества, загрязняющего поверхность, его концентрации на поверхности, а также от природы склеиваемого материала и клея. В табл.16 проведено исследование влияния концентрации технологических загрязнений на поверхности каркаса для печатных схем (эпоксидный стеклопластик, одна сторона которого покрыта слоем луженой меди) на адгезию к ним эпоксидного и полиуретанового герметиков.

Таблица 16

Предельные концентрации и некоторых продуктов на поверхности, влияющие на адгезию эпоксидного (Э) и полиуретанового (ПУ) герметиков

Концентрация, мг/1,5 см ²	ЗАГРЯЗНЕНИЯ		
	Флюс для пайки	Вакуумное масло	Отверждаемая смола
>2	КР (Э)	КР (Э)	–
1	КР (ПУ)	–	КР (ПУ)
1–0,01	–	–	КР (Э)
0,01–0,0001	УВ (ПУ)	–	УВ (ПУ)
0,0001	–	УВ (ПУ)	–

Примечание: КР – катастрофическое разрушение; УВ – умеренное влияние на адгезию

Обезжиривать поверхности, подлежащие склеиванию можно органическими растворителями, водными растворами моющих средств, щелочными растворами.

Для обезжиривания поверхностей используют бензин, керосин, уайт-спирит, ацетон и др. Для обезжиривания металлических поверхностей используют бензин и ацетон. Для обезжиривания поверхностей полимерных материалов и резин наиболее подходят тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, изопропиловый спирт (при условии, что растворитель не вызывает растворения полимерных материалов и резин). Свойства клеевых соединений зависят от природы используемого для обезжиривания растворителя. В табл.17 приведена зависимость краевого угла смачивания растворителя и прочности клеевых соединений углеродистой стали эпоксидным клеем Эпон 828.

Таблица 17

Влияние используемого для обезжиривания растворителя на свойства клеевых соединений

Растворитель	Краевой угол смачивания, град	Разрушающее напряжение при сдвиге, %
–	77	28
Толуол	59	93
Гептан	51	93
Метилэтилкетон	47	94

Этилацетат	43	100
Трихлорэтилен	42	100 (13,5 МПа)
Метилхлороформ в сочетании с ультразвуком	34–35	110–114

Органические растворители растворяют жир и не удаляют полностью с поверхности металла загрязнения, содержащие мыла, шлифовальную пасту, пыль и др. неорганические загрязнения. Органические растворители непригодны также для обезжиривания влажных поверхностей, т. к. они не смешиваются с водой и на влажных участках не проникают к поверхности металла. При обезжиривании пластмасс необходимо полное удаление растворителя во избежание образования пористого клеевого шва. Обезжиривание предпочтительнее проводить в парах органических растворителей. В парах трихлорэтилена обезжиривают сталь, вольфрамовые, магниевые и молибденовые сплавы, в парах тетрахлорэтилена – алюминий, алюминиевые, вольфрамовые и молибденовые сплавы. Продолжительность обезжиривания 0,5÷5 мин.

Для обезжиривания можно использовать водные моющие средства, например, моющий раствор ТМС-31 (ТУ 38-40740-71), моющий препарат "Аполир", а также моющие средства «Термос-1» и «Термос-2». Лучшим среди них является ТМС-31. Удобно также заменить пожароопасные и токсичные органические растворители водными растворами ОП-7 и ОП-10.

В качестве моющего средства можно использовать также состав, содержащий тринатрийфосфат (16 г/л) и эмульгатор Синтаид-5 (2 г/л), который можно утилизировать путем биологического разложения, исключив загрязнение окружающей среды.

Обезжиривание водными моющими средствами включает:

- 1) промывку (окунанием) в водных растворах моющих средств при 70÷80 °С в течение 3÷15 мин;
- 2) промывку в горячей воде (60÷70 °С);
- 3) промывку в холодной проточной воде (15÷20 °С);
- 4) промывку 0,5 %-ым холодным водным раствором хромпика ($K_2Cr_2O_7$);
- 5) сушку при 110÷120 °С.

Такая обработка рекомендуется для стали, медных, титановых, алюминиевых и магниевых сплавов.

Водные моющие растворы и трихлорэтилен удаляют с поверхности минеральное масло, но не удаляют графит. Сочетание обработки водными моющими средствами и ультразвуком позволяет повысить качество обезжиривания и удалить графит. Эффективна также очистка деталей в трихлорэтилене с применением ультразвука [1].

Обезжиривающие щелочные составы состоят из соли щелочного металла, щелочного мыла, моющего и поверхностно-активного вещества. Процесс обезжиривания включает ряд последовательных операций:

- 1) промывка щелочным составом при $70 \div 80$ °C $5 \div 10$ мин;
- 2) промывка проточной деминерализованной водой (с температурой от 15 до 60 °C) до нейтральной реакции промывной воды;
- 3) обработка промытых поверхностей ингибитором коррозии ($0,5$ %-ый водный раствор хромпика – $K_2Cr_2O_7$ с температурой $20 \div 25$ °C) в течение $0,5$ мин;
- 4) сушка деталей при $15 \div 30$ °C, обдувая их чистым сжатым воздухом или в сушильных шкафах.

Эффективный способ удаления загрязнений склеиваемых поверхностей – газопламенная обработка с использованием установки мощностью 20 Вт при скорости струи 50 см³/мин в течение $20 \div 60$ мин.

3.2.2. Подготовка поверхностей

Подготовка поверхности под склеивание – наиболее ответственная операция технологического процесса склеивания, т. к. – от этой операции зависит адгезионная прочность клеевых соединений и степень защиты металла от коррозии.

Способы подготовки поверхности можно разделить на физические (механические), химические и физико-химические. Наиболее эффективны химические способы.

К физическим (механическим) способам подготовки поверхности под склеивание относятся абразивная обработка струйными методами и зачистка поверхностей шлифовальными шкурками. Механические способы рекомендуются в тех случаях, когда число склеиваемых деталей невелико или состояние поверхности не позволяет использовать химические реагенты.

Абразивная обработка струйными методами рекомендуется при толщине деталей не менее 3 мм. Для этих целей используют электрокорунд, кварцевый песок или карбид кремния. При толщине деталей менее 3 мм применяют зачистку шлифовальными шкурками.

Пескоструйная обработка способствует образованию клеевых соединений с низкой стойкостью к одновременному воздействию повышенных температур и влажности. Более эффективна гидropескоструйная обработка. При абразивной обработке важную роль играет форма и размер абразивных частиц. Наиболее подходят для этих целей острые частицы. В табл.18 указаны размеры частиц абразивных материалов для обработки различных металлов.

Таблица 18

Размеры частиц абразивных материалов, используемых для дробеструйной обработки металлов

Металл	Способ обработки	Дисперсность абразивного материала, число частиц на 1 см ³
Медь	Сухое обдувание	80–100
Алюминиевые сплавы	Влажное обдувание	140–325
Желтая медь	Сухое обдувание	80–100
	Влажное обдувание	140–325
Нержавеющая сталь	Влажное обдувание	140–325

Струйную обработку абразивными материалами проводят при следующих условиях:

давление сжатого воздуха, МПа	0,3÷0,5;
диаметр сопла, мм	8÷12;
угол наклона сопла к обрабатываемой поверхности, град	45÷65;
расстояние сопла от поверхности, мм	80÷200.

Гидropескоструйную обработку проводят под давлением 0,3÷1 МПа суспензией состава (г/л):

сода кальцинированная	4÷6;
нитрит натрия	18÷20;
абразивный материал	200÷500.

После гидropескоструйной обработки поверхность металлических деталей промывают составом, содержащим (г/л):

нитрита натрия	100÷150
карбоната натрия	10

при температуре 60÷80 °С в течение 2÷3 мин.

При зачистке используют шлифовальные шкурки № 12–16, а также вату из стальной проволоки.

Более прогрессивный способ механической обработки поверхности – обработка поверхности ионами аргона.

К химическим (электрохимическим) способам подготовки поверхности относятся травление и анодное оксидирование.

Чтобы увеличить площадь контактируемых поверхностей, металлы подвергают механической обработке – зашкуриванию, обработке металлическими опилками, гидропескоструиванию. В ряде случаев механическая обработка склеиваемых поверхностей оказывается недостаточной, а также неприемлемой. В этом случае необходимую шероховатость поверхности можно получить путем травления металла в водных растворах серной, соляной, *o*-фосфорной кислот и хромпика при повышенной температуре ($60\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако такая обработка требует тщательной отмывки кислот и использование антикоррозийной защиты поверхности. Поэтому во многих случаях такую обработку заменяют анодированием металлов. Это дает возможность значительно повысить коррозионную стойкость металла и в ряде случаев приводит к увеличению прочности клеевого соединения [8]. При обработке поверхностей в различных ваннах следует соблюдать условия:

- 1) Избегать брать руками обрабатываемые детали в процессе обработки, после обработки и перед склеиванием. Если это неизбежно, то следует пользоваться чистыми хлопчатобумажными или нейлоновыми перчатками.

- 2) При приготовлении обрабатывающего состава применяют дистиллированную или чистую (деионизованную) воду. При необходимости используют воду, содержащую твердых веществ не более 50 млн^{-1} и с $\text{pH} = 5,5\div 8$ (или с электрическим сопротивлением 30 мкОм).

- 3) Необходимо контролировать срок службы обрабатывающих ванн, который зависит от числа и габаритов обрабатываемых деталей, необходимо периодически брать пробы жидкости и проводить анализ содержания реактивов. Одним из методов контроля срока службы является измерение pH ванны.

3.2.2.1. Подготовка поверхности металлов

Алюминий и его сплавы перед склеиванием зашкуривают или подвергают гидропескоструйной обработке, затем обезжиривают в органических растворителях или подвергают травлению в растворе серной кислоты и бихромата натрия. Для подготовки поверхности алюминиевых сплавов, в частности, рекомендуется раствор, содержащий 22,5 масс.ч. H_2SO_4 (конц.), 7,5 масс. ч. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 70 масс. ч. H_2O [1]. После травления детали обязательно промывают проточной холодной водой до нейтральной

реакции промывных вод. Сушат детали, обдувая сжатым воздухом (при температуре помещения $15\div 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), нагретым не выше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в случае алюминиевых деталей) или $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для других металлических деталей).

После травления детали можно хранить до склеивания от 4 ч до $10\div 14$ сут. При более длительном хранении подготовленных к склеиванию деталей прочность клеевых соединений снижается. Особенно резко снижается прочность при расслаивании - после хранения подготовленной поверхности до 30 сут. Этот показатель может снизиться до 80 %. При хранении поверхности подготовленных к склеиванию деталей следует обертывать крафтбумагой для защиты от загрязнений. На рис.17 показано влияние способа подготовки и условий хранения подготовленных к

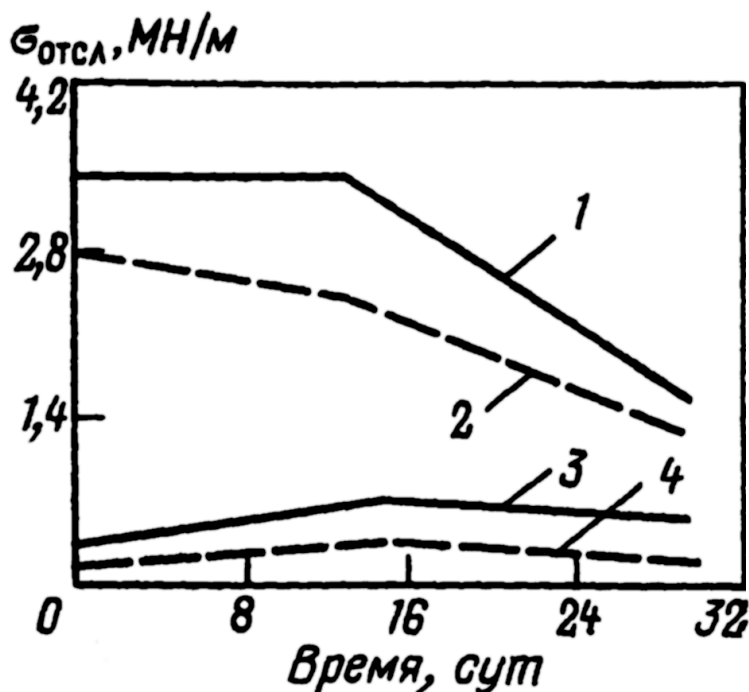


Рис.17. Зависимость прочности при отслаивании клеевых соединений, выполненных однокомпонентным эпоксидным клеем от продолжительности хранения подготовленных к склеиванию образцов из алюминиевого сплава марки 5054/Н34:
 1 – травленая поверхность хранилась при $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 50 %;
 2 – травленая поверхность хранилась при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 95 %;
 3 – очищенная в парах растворителя поверхность хранилась при $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 50 %;
 4 – очищенная в парах растворителя поверхность хранилась при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 95 %

склеиванию деталей из алюминиевого сплава на прочность клеевого соединения.

Поверхность металлов можно обрабатывать растворами однозамещенных солей ортофосфорной кислоты (фосфатирование). Перед фосфатированием поверхность должна быть тщательно очищена. Наиболее высокие показатели прочности клеевых соединений при склеивании эпоксидным клеем обеспечиваются при фосфатировании в 15%-ном растворе ортофосфорной кислоты в течение 50 мин при $23 \div 25$ °С. При этом разрушение происходит по клею и прочность примерно на 25 % выше, чем при склеивании нефосфатированных образцов.

Одним из широко используемых методов подготовки поверхности металлов является анодное оксидирование. При анодном оксидировании детали погружают в электролит и соединяют с положительным полюсом источника тока. Во время прохождения тока через электролит на аноде выделяется кислород, который взаимодействует с алюминием с образованием оксидной пленки. С увеличением толщины пленки ее защитные свойства улучшаются, но прочность уменьшается, поэтому режим анодирования следует тщательно контролировать.

Существует 3 способа анодного оксидирования деталей: сернокислотный, хромовокислотный и фосфорнокислотный. Рекомендуемые режимы анодирования для каждого из способов представлены в табл.19.

Таблица 19

Способы анодного оксидирования деталей

Параметры процесса	Способ анодирования		
	сернокислотный	хромовокислотный	фосфорнокислотный
Электролит	Серная кислота	Хромовая кислота	Фосфорная кислота
Содержание электролита, г/л	180-200	50-55	90-100
Температура электролита, °С	10-15	39 ± 2	13-25
Плотность тока, А/дм ²	1-15	1	–
Продолжительность анодирования, мин	20-25	60	10-20
Толщина анодной пленки, мкм	5-8	3-4	–

Образуемая при сернокислотном способе анодная пленка обладает наилучшими защитными свойствами, однако, она самая хрупкая и непрочная. При прочности клеевых соединений при сдвиге порядка 20 МПа происходит ее отрыв от поверхности металла. Кроме того, при сернокислотном анодировании наблюдается пониженная водостойкость

клеевых соединений (влаги проникает через оксидную пленку). Состав для сернокислотного анодирования требует охлаждения до 10÷15 °С, что связано с дополнительными трудностями. Сернокислотное анодирование может быть рекомендовано только как метод подготовки поверхности при склеивании нежесткими клеями (например, фенолокаучуковыми), прочность соединений на которых при сдвиге не превышает 20 МПа.

Анодное оксидирование в хромовой кислоте обеспечивает более высокую прочность клеевых соединений, образуется более плотная оксидная пленка, то ее защитные свойства хуже свойств пленки, образующейся при сернокислотном анодировании. Недостатком этого способа является высокая токсичность, а также дефицитность электролита.

Наиболее эффективным способом подготовки алюминиевых сплавов является анодирование в фосфорной кислоте. Этот способ имеет преимущества перед другими: повышенная прочность клеевых соединений и незначительное ее изменение при колебаниях напряжения, температуры ванны и продолжительности анодирования, более высокая водостойкость и др.

В табл.20 представлено влияние способа анодирования поверхности алюминиевого сплава Д16Т на прочность склеивания.

Таблица 20

Влияние способа подготовки поверхности алюминиевого сплава Д16Т на прочность клеевых соединений, выполненных эпоксидным пленочным клеем ВК-24

Состояние образцов	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа								
	Сернокислотное анодирование			Хромовокислотное анодирование			Пиклинг-процесс*		
	–60°С	20°С	80°С	–60°С	20°С	80°С	–60°С	20°С	80°С
Исходные данные	14,6	18,0	15,6	21,5	28,0	25,6	24,0	24,3	18,6
После воздействия воды в течение 30 суток	16,8	16,3	4,2	22,0	28,5	25,0	26,0	28,8	15,2
После воздействия тропического климата в течение 3 месяцев	15,0	17,8	4,2	22,4	27,4	10,0	19,5	17,0	-

* Обработка в растворе, содержанием 22,5 масс. ч. H_2SO_4 , 7,5 масс. ч. $Na_2 Cr_2 O_7$ и 70 масс. ч. H_2O при 60 °С в течение 30 мин

Промывать детали после анодного окисления водой недопустимо, т.к. оксидные пленки легко гидролизуются и образующиеся гидроксиды служат центрами начала разрушения клеевых соединений [1]. Сушить детали следует теплым сухим воздухом, очищенным от масла и пыли. Хранение деталей после анодного окисления приводит к снижению адгезии анодной пленки и прочности клеевых соединений, поэтому склеивание следует проводить непосредственно после подготовки поверхности. Допускается хранение деталей после анодного окисления до 3 суток при строгом соблюдении условий хранения, исключающих их загрязнение.

Нержавеющие стали перед склеиванием подвергают гидропескоструйной обработке или травлению в растворах соляной и азотной кислот. Малолегированные стали целесообразно цинковать или кадмировать [4, 8]. Если такой возможности нет, тогда эти материалы обрабатывают механическим путем с помощью наждачной бумаги или металлических опилок, получая при этом однородную шероховатую поверхность. Стали можно склеивать и без специальной обработки, если к клеевому соединению не предъявляются повышенные требования в отношении механической прочности [8]. Иногда для повышения прочности клеевых соединений при подготовке поверхности сочетают различные методы. Так, при подготовке поверхностей углеродистых сталей эффективно травление по пиклинг-процессу с последующим фосфатированием [1]. При этом между фосфатным покрытием и реакционноспособными группами основы клея образуются химические связи. Такая подготовка поверхности обеспечивает стабильность свойств клеевых соединений в процессе хранения. Наилучшие характеристики адгезионных свойств полиуретанового клея ВИЛАД-6К при склеивании фосфатированной стали с поливинилхлоридной пленкой получены при массе аморфного фосфатного слоя $1,5/3,5 \text{ мг/дм}^2$ [1].

Наиболее рационально поверхность деталей из стали (за исключением стали 30ХГСНА) перед склеиванием подвергать цинкованию или кадмированию с последующим пассивированием. Наилучшие результаты дает обработка нержавеющей стали по следующему режиму:

1. Обработка смесью перекиси водорода, формалина и соляной кислоты или хромовой смесью.
2. Погружение в раствор нафтена цинка.

3. Нагревание обработанного раствором нафтената металла в течение 30 мин. при 65 °С.

4. Охлаждение перед нанесением клея.

При такой обработке на поверхности нержавеющей стали образуется слой оксида цинка, стабилизирующий клеевой слой от термической деструкции и обеспечивающий высокую прочность клеевых соединений нержавеющей стали при сдвиге.

Накоплен большой опыт подготовки поверхности деталей, выполненных из различных типов сталей, при склеивании различными клеями [4, 1, 8].

Магниевые сплавы перед склеиванием оксидируют, однако и в этом случае не удастся поучить клеевое соединение с высокой механической прочностью [8].

Подготовка поверхностей магниевых сплавов перед склеиванием является специфичной в связи с тем, что эти сплавы легко подвергаются коррозии [4].

Перед склеиванием на поверхности магниевых сплавов обязательно должна быть создана защитная пленка. Однако защитные пленки, полученные химическим путем, обладают меньшей адгезией к металлу, чем клей к защитной пленке, что приводит к образованию клеевых соединений невысокой прочности.

Для подготовки поверхности магниевого сплава рекомендуется следующий технологический процесс:

1. Стадия предварительной обработки состоит из операций:

1.1. обезжиривание в парах трихлорэтилена (2÷5 мин);

1.2. обработка раствором едкого натра (50÷75 г/л) при 63÷79 °С в течение 5÷15 мин;

1.3. промывание водопроводной водой (2 мин);

1.4. травление раствором хромовой кислоты (124÷149 г/л) с добавкой нитрита натрия (11,4 г/л) при 52÷63 °С в течение 5÷15 мин.

1.5. промывание дистиллированной водой (12 мин).

2. Стадия окончательной обработки, включающая операции:

2.1. травление в растворе хромовой кислоты (99,5 г/л) и сульфата натрия (5 г/л) при 52÷63 °С в течение 3÷12 мин;

2.2. промывание дистиллированной водой (2 мин) с последующей сушкой на воздухе (5 мин);

Рекомендуется склеивать подготовленные таким образом детали не более чем через две недели.

Предложены также другие способы подготовки поверхности магниевых сплавов [4].

Поверхность деталей из меди, цинка, кадмия, латуни, свинца и других цветных металлов обрабатываются шкуркой, проволочной щеткой или на гидropескоструйных аппаратах, после чего производят обезжиривание органическими растворителями или водными растворами поверхностно-активных веществ ОП-7, ОП-10 и др.

Хорошие результаты дает погружение деталей из цветных металлов на короткое время в концентрированный раствор аммиака или в кислотные ванны нижеприведенного состава:

Концентрированная серная кислота	9 масс. ч.
Кристаллический сульфат железа	12 масс. ч.
Дистиллированная вода	100 масс. ч.

Этот раствор нагревают до $65\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в нем детали из медных сплавов не более 10 мин, после чего детали отмыывают и высушивают.

В случае склеивания меди или латуни прочные соединения можно получить, используя лишь обезжиривание. Важно только склеивание производить сразу же после обработки свежеччищенной поверхности, иначе образовавшаяся окисная пленка затрудняет склеивание и снижает прочность клеевого соединения.

Титановые сплавы подвергают травлению в горячей серной кислоте и обезжиривают чаще всего бензином [8]. Хорошая прочность при склеивании титанового сплава Ti-6Al-4V эпоксидно-фенольным и фенолокаучуковым клеем получена при обработке поверхности перед склеиванием смесью концентрированной серной кислоты и раствора бихромата натрия. Наиболее эффективно анодирование поверхности в 15 %-ой серной кислоте [4].

Лучшим методом подготовки поверхности берилля и его сплавов является следующий: обезжиренный в парах метилэтилкетона металл обрабатывают в 5 %-ом растворе серной кислоты, промывают водой, после чего нейтрализуют 10 %-ым раствором едкого нитрата (5 мин при $50\div 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и снова промывают водой [4].

3.2.2.2. Подготовка поверхности пластмасс и композиционных материалов

Подготовка поверхности неметаллических материалов имеет ряд особенностей по сравнению с подготовкой металлов.

Так, для многих неметаллических материалов исключается операция обезжиривания, поскольку при механической обработке удаляется верхний слой и содержащиеся в нем загрязнения. Кроме того, при обработке поверхности пластиков органические растворители могут адсорбироваться и снижать прочность клеевых соединений. Свойства некоторых полимерных материалов (например, органического стекла) могут существенно ухудшаться при обработке органическими растворителями.

Большинство неметаллов, особенно пленочные материалы, имеют невысокую поверхностную энергию, что может препятствовать эффективному смачиванию субстрата клеем и достижению высокой адгезионной прочности. В связи с этим используют специфические химические и физические способы обработки поверхности таких материалов для активации адгезии за счет придания поверхности субстрата более высокой энергии.

На поверхности стеклотекстолитов и композиционных материалов могут находиться различные вещества, используемые в качестве разделительных слоев при формовании этих материалов. Большинство из этих соединений придает поверхностям антиадгезионные свойства, в связи с чем перед склеиванием их следует удалять. Для этого поверхность зашкуривают, подвергают дробеструйной обработке. Такая обработка поверхности в дальнейшем приводит к разрушению по субстрату. С увеличением шероховатости поверхности резко снижается скорость достижения равновесной смачиваемости ее клеем, и эта скорость может оказаться ниже скорости отверждения клея. В этом случае на границе контакта появляются пузырьки воздуха, и качество соединения резко снижается. При подготовке поверхности стеклотекстолитов и композиционных материалов в ряде случаев на них наносят защитные слои, которые удаляют перед склеиванием. В качестве защитных слоев применяют стеклоткани, другие ткани (например, нейлоновые), которые предварительно обрабатывают специальными веществами для облегчения удаления их со склеиваемой поверхности.

Шероховатость поверхности можно придать не только зашкуриванием, но и в процессе прессования путем передачи рисунка стеклоткани, применяемой в качестве промежуточного (удаляемого) слоя.

Для повышения адгезии клеев к поверхности формованных изделий, полученных с использованием разделительных смазок, на их поверхность наносят эмульгирующие, диспергирующие или смачивающие средства. Например, для полиуретановых изделий используют лаурилсульфонат,

аддукты оксида алкилена и лаурилового спирта, дибутилнафталиноульфонат и др. Эти же соединения могут быть введены и в состав разделительной смазки. Так, при нанесении на поверхность формованного полиуретана, полученного с использованием в качестве разделительной смазки раствора воска в трихлорэтаноле, 10 %-го водного раствора оксиэтилированного олеилового спирта, прочность клеевых соединений при расслаивании повышается примерно в 4 раза.

Для подготовки поверхности пластмасс под склеивание применяют также химическое модифицирование. Например, фенопласты обрабатывают ацетоновым раствором гидроксипроизводных бензола и других ароматических соединений. Перед склеиванием отвержденных реактопластов на основе кремнийорганических полимеров на склеиваемые поверхности наносят в качестве подслоя соединения типа этоксилана или обрабатывают их раствором окислителя, например, серной кислотой.

Улучшить адгезионные свойства полистирольных пластиков можно, напыляя на их поверхность медные покрытия (гальванохимические покрытия). Адгезионная прочность клеевого соединения ударопрочного полистирола, выполненного эпоксидным клеем на основе ЭД-20 после такой обработки возросла в 2,5 раза.

Поверхность стеклопластиков перед склеиванием необходимо очистить от смазок и масел бензином или ацетоном. Целлофан можно удалить механическим путем, предварительно выдержав его в горячей воде. Для повышения прочности склеивания поверхности зачищают наждачной бумагой до получения равномерного матового слоя и снова обезжиривают.

Поверхности органических стекол целесообразнее всего обезжирить бензином или спиртом, можно использовать также моющие растворы на основе ОП-7 или ОП-10. Если это возможно, поверхность органических стекол зачищают наждачной бумагой [8].

Прочность склеивания стеклотекстолитов зависит также от степени отверждения связующего – при меньшей степени отверждения стеклотекстолита прочность клеевого соединения увеличивается. На примере склеивания эпоксидных стеклотекстолитов клеем ВК-9 было показано, что прочность клеевого соединения при равномерном отрыве увеличивается с 23,7 до 29,5 МПа при уменьшении степени отверждения с 98 до 74 % [1].

Свойства образующегося при формовании термопластов поверхностного слоя влияют на прочность клеевых соединений. Для

получения однородной поверхности без оболочки, представляющей собой область мелких деформированных образований или бесструктурный на оптическом уровне слой, необходимо тщательно выбирать режим формования.

Пенопласты перед склеиванием обрабатывают механическим путем (фрезерованием и зашкуриванием) с целью удаления с их поверхности гладкой пленки.

Изделие из неполярных полимеров – полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), фторопласта-4 (ФТ-4) – перед склеиванием должны быть подвергнуты специальной обработке [8].

Детали из ПЭ и ПП обрабатывают в растворе приведенного ниже состава:

Серная кислота (плотность 1,84 г/см ³), г	1000
Двуххромовокислый калий, г	40
Дистиллированная вода, г	100

При приготовлении такого раствора серную кислоту нужно вводить в раствор двуххромовокислого калия, небольшими порциями, при перемешивании, с большой осторожностью.

Предварительно обезжиренные в бензине или ацетоне детали выдерживают в этом растворе при комнатной температуре в течение 48 ч или при температуре 70 °С в течение 5 мин. После обработки детали выдерживают около 5 мин в сосуде с водой, затем промывают в проточной воде до полного удаления раствора. Сушат детали на воздухе 10÷12 ч или в термостате при температуре 50÷60 °С 2 ч.

Фторопласты перед склеиванием обезжиривают органическими растворителями, после чего подвергают обработке в растворе металлического натрия в безводном аммиаке или обрабатывают натрий нафталиновым комплексом в среде тетрагидрофурана. Для его приготовления берут металлический натрий, очищают его от окисной пленки, нарезают на небольшие кусочки. Эти работы необходимо производить под слоем керосина. Комплекс должен иметь состав:

Тетрагидрофуран (ТГФ), дм ³	1,0
Нафталин, г	128
Натрий металлический, г	46

ТГФ предварительно перегоняют в колбе Вюрца над металлическим натрием. Для приготовления комплекса обирается фракция, кипящая в интервале 64÷68 °С. Комплекс получают в стеклянной колбе, снабженной термометром, мешалкой и трубкой с натронной известью. В колбу вводят

нафталин, затем ТГФ. После полного растворения нафталина, в раствор постепенно вводят металлический натрий при интенсивном перемешивании раствора. Готовый комплекс имеет темную окраску. Детали фторопласта-4 погружают в него на 1÷5 мин. Химически обработанная поверхность приобретает однородный коричневый цвет. После обработки в комплексе, детали необходимо тщательно промыть водопроводной водой и высушить на воздухе 10÷12 ч или при температуре 90÷100 °С в течение 30÷45 мин. Комплекс после обработки может быть снова использован. Хранить его необходимо в герметической посуде. Потерявший активность комплекс и остатки непрореагировавшего металлического натрия подвергают гашению в 100-кратном количестве ацетона или этилового спирта. После гашения жидкость сливают в емкости, предназначенные для сбора отработанных химреактивов.

Ввиду высокой токсичности и взрывоопасности рабочих растворов комплекса и отдельных его компонентов к работе с ними могут быть допущены лица, прошедшие специальный инструктаж.

Детали из полистирола перед склеиванием защищают и подгоняют друг к другу, из полиамидов – зашкуривают и обезжиривают в органических растворителях. Детали из термореактивных пластмасс перед склеиванием обязательно обрабатывают механическим путем для придания поверхности необходимой шероховатости, после чего поверхность очищают и обезжиривают в органических растворителях.

3.2.2.3. Подготовка поверхности пленочных материалов

При склеивании пленочных материалов возникают особые трудности, т. к. большинство из них инертны по отношению к клеям [1]. Простейшим методом подготовки поверхности кристаллизующихся полимеров, например, фторсодержащих полимеров, полиолефинов, полиамидов, к склеиванию является дублирование их со стеклотканью, стекловолокном или другими подобными материалами. Дублирование можно проводить в процессах, на каландрах или проглаживанием обычным утюгом, нагретым до определенной температуры. Для улучшения способности склеивания детали из фторопласта-4 изготавливают, вводя в полимер на участках, подлежащих склеиванию, наполнители (оксиды железа и хрома, кварцевую муку, цемент, порошки металлов). Склеивание инертных материалов возможно только после специальной обработки поверхности, например, в натрий нафталиновом

комплексе, дисперсиями натрия в жидком аммиаке, натрийантраценовом комплексе или расплавленным ацетатом калия.

Поверхность полиэтилентерефталатной пленки перед склеиванием можно обработать 30 %-ым раствором NaOH при 80 °С в течение 3 мин, при этом прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений, выполненных эпоксиполиамидным клеем, увеличивается с 0,4 до 2,7 МН/м.

Адгезию пентапласта можно повысить, обрабатывая его поверхность окислительной пастой с последующим нанесением подслоя из аминопропилтриэтоксисилана (продукт АГМ-9). Пасту готовят, растворяя в 1 л воды 40 г бихромата калия и 100 г серной кислоты (плотность 1820 кг/м³) с последующим перемешиванием 91 масс. ч. раствора с 9 масс. ч. аэросила 1,75. Такой пастой можно обрабатывать не всю поверхность (в случае крупногабаритных изделий), а только некоторые участки. Обработку пастой проводят при 20÷22 °С в течение 15 мин, затем обработанную поверхность тщательно промывают водой, сушат при 60 °С в течение 1 ч и обрабатывают 5 %-ым раствором АГМ-9 в толуоле.

Поверхность полиэтилена перед склеиванием можно обработать в ванне, содержащей 95,0 мол. ч. серной кислоты, 4,6 мол. бихромата натрия и 7,2 мол. дистиллированной воды, в течение 1÷2 с при 120 °С. Недостаток такой обработки – охрупчивание пленок.

Для полеофенилов и фторопластов эффективным является механохимический способ склеивания. Сущность способа заключается в механической обработке поверхности полимера после нанесения клея с помощью обычного металло- и деревообрабатывающего оборудования (шлифовальные, полировальные, токарные станки, циклевочные машины и т.п.). При механическом воздействии происходит разрушение химических связей в склеиваемом полимере с образованием свободных макрорадикалов. В результате химических реакций этих макрорадикалов на поверхности субстрата появляются полярные группы и неопределенные связи, а при взаимодействии с компонентами клея и привитые сополимеры. Установлено, что прочность при сдвиге склеиваемых образцов «полипропилен+полипропилен», «полиэтилен+алюминиевый сплав», «полиэтилен+полиэтилен» эпоксидным клеем после обработки шерохованием перед склеиванием на воздухе значительно ниже, чем в случае шерохования в присутствии клея. Еще более эффективна обработка поверхности стеклопластиков на основе ненасыщенного полиэфирного

связующего в присутствии мономера, родственного связующему стеклопластика.

Поверхность полиэтилена перед склеиванием можно обработать в течение 10 с пламенем пропановой горелки (до легкого помутнения поверхности), что в 2 раза повышает прочность склеивания в сравнении с обработкой хромовой смесью.

Полиэтиленовые, фторопластовые и полиэтилентерефталатные пленки обрабатывают коронным разрядом в высокочастотном устройстве при частоте тока 20 кГц [1]. Склеивание поверхностей надо проводить непосредственно после обработки их коронным разрядом. Адгезию пленок из ПЭ, ФТ-4 и ПЭТФ можно также повысить при электронном и УФ-облучении. Путем металлизации поверхности инертных материалов термическим испарением в вакууме Fe, Ni и Ti получены наиболее прочные соединения полиэтилена и фторопласта.

Один из путей повышения адгезии клеев к инертным материалам является привитая сополимеризация, химическая модификация различными реагентами, например, гидропероксидом изопропилбензола [1]. Интересен также метод нанесения на подлежащие склеиванию поверхности «подслоев», т. е. клеев, обладающих повышенной адгезией к материалам и высокой смачивающей способностью, но не обладающих при этом достаточной когезионной прочностью, что препятствует их использованию в качестве самостоятельных клеев. Подслои дают возможность повысить эластичность или хладотекучесть клеевых соединений [8].

3.2.2.4. Подготовка поверхности резин

При выборе способа подготовки поверхности резин под склеиванием необходимо учитывать, что многие компоненты резин способны мигрировать на их поверхность, образуя слабые граничные слои, по которым в процессе эксплуатации разрушается клеевое соединение [1]. Способ подготовки поверхности резин зависит от состава резины и толщины слоя.

Для сырых резин, вулканизацию которых проводят одновременно со склеиванием, специальных методов подготовки не требуется. Вулканизованные резины в большинстве случаев подвергают механической обработке (абразивная обработка, зачистка щеткой и наждачной шкуркой, обдув абразивным зерном, мокрая пескоструйная обработка) и обработке концентрированной (80÷93 %-ой) серной кислотой.

Так, резины на основе натурального каучука обрабатывают 93 %-ой кислотой в течение 2÷10 мин, 80 %-ой – от 5 до 10 мин. При обработке поверхности резин из синтетических каучуков используют концентрированную азотную кислоту при продолжительности выдержки 4÷8 мин.

Кислоту можно использовать в сочетании с тонкоизмельченным порошком диоксида кремния (аэросилом). Из них готовят тиксотропную пасту, которую наносят на склеиваемые поверхности и оставляют на 10÷20 мин, а затем смывают водой. Во всех случаях после обработки кислотами поверхности тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре. Для нейтрализации кислоты резину перед промывкой водой можно погрузить на 5 мин в 5÷10 %-ую аммиачную воду. Затем резину изгибают, в результате чего на ее поверхности появляются мелкие трещины, которые способствуют повышению адгезии.

Обработка кислотами непригодна для тонкостенных резиновых технических изделий, т. к. поверхность их становится жесткой, ухудшается товарный вид изделий, прочность снижается на 20÷30 %.

Более прогрессивным является бромирование поверхности резин ионным способом, который заключается в следующем: резины погружают в раствор бромистых солей (KBr и $KBrO_3$) с минеральным окислением. Время выдержки в растворе (от 60 до 120 с) определяется типом и составом резины подбирается экспериментально. Ионы брома, содержащиеся в растворе, взаимодействуют с молекулами каучука с образованием активной по отношению к клеям поверхности. Затем резину удаляют из раствора, промывают и высушивают. В процессе бромирования ионным способом происходит присоединение по двойным связям, реакции замещения водорода в метильной группе и даже в фенольном кольце, что обеспечивает высокую степень модификации поверхности резин.

Особым приемом изменения клеящих свойств резин является введение в их состав добавок, способных мигрировать на поверхность резины и повышать прочность клеевых соединений. Примером такого соединения является бензотрихлорид.

3.2.2.5. Подготовка поверхности керамики и стекол

Поверхность керамики и стекол обычно подвергают абразивной обработке (зашкуриванию, обдуву водной суспензией карборундовых зерен) или травлению. Для травления используется раствор, содержащий

7 масс. ч. бихромата натрия, 7 масс. ч. воды и 400 масс. ч. 93 %-ой H_2SO_4 . Керамику погружают в этот раствор комнатной температуры на 15 мин.

Можно протравить керамическую и стеклянную поверхность в концентрированной азотной кислоте в течение 20÷30 мин. После такой обработки поверхности ситалла прочность клеевого соединения его клеем ВК-9 увеличивается на 20÷25 %. Смачиваемость и адгезию ситалла повышают путем легирования его оксидами щелочных металлов. При этом адгезионные свойства улучшаются в ряду $BeO-MgO-CaO-BaO$.

3.2.2.6. Адгезионные грунты и аппреты

Как уже было сказано выше, после травления и анодного окисления металлов их следует сразу же склеивать. Хранение анодированных изделий 30 сут приводит к снижению прочности клеевых соединений при сдвиге на 15÷20 %, при неравномерном отрыве и отслаивании – примерно в 2 раза. В производственных условиях проводить склеивание непосредственно после обработки поверхности не всегда возможно. Поэтому эффективно использование адгезионных грунтов, которые наносят непосредственно после анодного окисления. Адгезионные грунты предохраняют подготовленные к склеиванию поверхности во время транспортировки, хранения. Одновременно появляется дополнительная технологическая операция, а потому грунты следует применять только в тех случаях, когда это совершенно необходимо. Широко известны грунты, представляющие 3 %-ные растворы поливинилацетата (грунт СПМ-21 «а») или поливинилового спирта (грунты СПМ-70 «а» и СПМ-70 «б») с отвердителем и ингибиторами коррозии. Грунты можно наносить и на поверхности неметаллических материалов. Например, для повышения адгезии клеев к поливинилиденфториду на его поверхность наносят 1÷50 %-ый раствор полиуретана в полярном растворителе (диметилацетамиде, диметилформамиде, циклогексане, гексаметилформамиде и т. д.). После нанесения раствора растворитель удаляют при 120÷300 °С. Обработанный таким образом поливинилиденфторид обладает адгезией к полиэфирам, эпоксидам, фенолформальдегидным смолам, хлорированному каучуку и полиуретанам.

3.3. Нанесение клеев на склеиваемые поверхности

Существуют различные методы нанесения клея на склеиваемые поверхности: кистью, штапелем и раклей, с помощью пульверизатора,

окунанием, распылением в электростатическом поле и др. Выбор метода зависит от многих факторов: от вязкости клея, его жизнеспособности, конфигурации и размеров склеиваемых поверхностей, масштаба производства, имеющегося оборудования.

Для нанесения пастообразных клеев чаще всего используют шпатели и ракля низковязких клеев – мягкие кисти и щетки, а на большие поверхности – валики. Часто используют дырчатые валики, при этом масса нанесенного на поверхность клея зависит от размера ячеек валика, вязкости и концентрации клея. Нанесение с помощью обратного валика наиболее рационально на плоские листовые материалы и пленки, имеющие большую ширину. При этом достигается максимальная производительность и получения клеевого слоя равномерной толщины. Для нанесения клеев по заданному рисунку используют шелковые трафареты. При нанесении клеев-расплавов применяют сопловые головки, валики и ножевые устройства.

Распространенный способ нанесения клея – погружение деталей в клей или распыление клея. Распылением наносят клей, имеющие вязкость по ВЗ-1 не более 30 с и не образующие при нанесении нитевидных хлопьев. Для уменьшения вредного воздействия на работающих рабочее место необходимо оборудовать вентиляционной системой. При распылении 40÷50 % клея не попадает на склеиваемую поверхность.

Для улучшения качества нанесения и уменьшения расхода клея распыление проводят в электростатическом поле, где заряженные отрицательно частицы клея движутся к заряженной положительно поверхности детали и равномерно на ней осаждаются. Метод позволяет автоматизировать процесс склеивания и снизить потери клея до 5÷10 %.

При нанесении пленочных клеев их следует тщательно прикатывать к склеиваемым поверхностям. При нанесении клеев, содержащих большое количество растворителя на поверхности, свойства которых ухудшаются при контакте с растворителем, используют метод отпечатка. Клей предварительно наносят на полиэтилен или фторопласт, дают открытую выдержку для удаления большей части растворителя, после чего клей переносят на склеиваемую поверхность, прикладывая к ней пленку с предварительно нанесенным клеем.

Для нанесения порошкообразных клеев используют метод напрессовки с использованием специальных прессформ. Это позволяет нанести слой строго заданной толщины, на 80÷100 % повышается прочность клеевых соединений, улучшаются санитарные условия труда

(поскольку клеи наносят при комнатной температуре, при которой не происходит выделение летучих), процесс нанесения клея легко автоматизировать.

При любом способе необходимо наносить клей на склеиваемую поверхность равномерным тонким слоем, т.к. в утолщенных клеевых прослойках возникают значительные внутренние напряжения, приводящие в последствии к ослаблению клеевого соединения [1, 4, 5].

Толщина слоя клея должна быть в пределах 0,1÷0,2 мм. При толщине слоя до 0,1 мм зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге от толщины слоя клея подчиняется логарифмическому закону. Максимально допустимая толщина слоя зависит от типа клея. На рис.18 представлены данные об изменении прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава при использовании клея на основе кремнийорганического каучука в зависимости от толщины клеевого слоя.

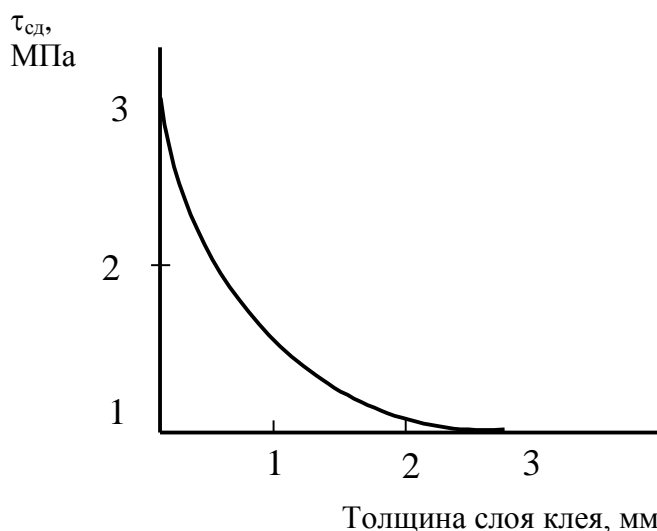


Рис.18. Влияние толщины слоя клея на прочность клеевого соединения выполненного кремнийорганическим клеем

На примере полиуретанового клея ВИЛАД-11К показано, что при увеличении слоя клея от 0,2 до 7 мм прочность клеевых соединений снижается с 19 до 5÷6 МПа [1].

При всех способах нанесения клеев следует соблюдать нормы расхода клея [1, 4, 6].

При нанесении клея на поверхности в него попадает воздух, что приводит к образованию клеевого шва с воздушными включениями. Для удаления пузырьков воздуха из клеевого слоя после его нанесения

целесообразно использовать ультразвуковую установку, например, ультразвуковой генератор УЗГ-16/22 с магнитопреобразователем ПМС-15А-18,3 [1, 3].

После нанесения клея во многих случаях требуется открытая выдержка для удаления из клея растворителя, а в некоторых случаях – для снижения текучести клея. Условия открытой выдержки зависят от свойств клея и использованного в клее растворителя. Так, для фенолокаучуковых клеев, в составе которых в качестве растворителя использованы бутилацетат или этилацетат, открытую выдержку проводят при комнатной температуре в течение 20÷30 мин с последующим нагревом при 60÷65 °С в течение 1,5 ч.

При использовании жидких эпоксидных клеев, отверждающихся при повышенных температурах, часть клея в процессе склеивания может вытекать, что приведет к снижению прочности клеевого соединения.

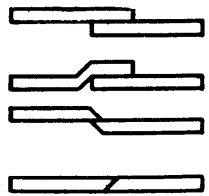
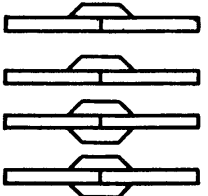
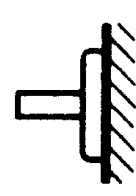

Непродолжительный прогрев таких клеев после нанесения на поверхность (например, при 80 °С в течение 0,5 ч.) уменьшает текучесть и повышает прочность соединений, иногда до 70 %. Режим открытой выдержки индивидуален.

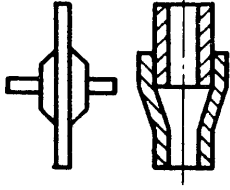
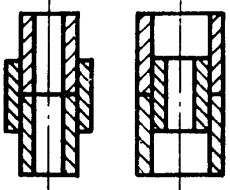
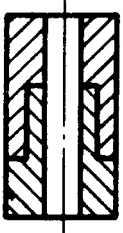
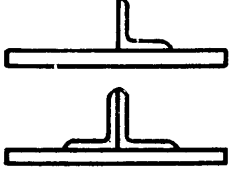
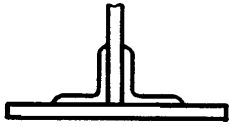
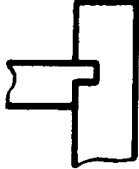
3.4. Отверждение клеев

После нанесения клея на склеиваемые поверхности для достижения требуемой прочности клеевых соединений проводят процесс отверждения, который необходим практически для всех клеев (кроме липких лент) [1].

Склеиваемые детали соединяют вместе, как это предусмотрено конструкцией клеевого соединения. В табл.18 приведены типовые конструкции клеевых соединений.

Таблица 21

Типовые конструкции клеевых соединений				
Соединения	В нахлестку	С накладкой	В стык	Врезные
Плоскостные				

Цилиндрические			—	
Тавровые			—	

При контактировании склеиваемых поверхностей должно произойти слияние слоев клея с образованием сплошного и однородного клеевого шва. При выборе режимов отверждения руководствуются необходимостью наиболее быстрого отверждения при достижении максимальной прочности клеевого слоя.

Основными параметрами отверждения являются температура, продолжительность, а также давление [1, 4, 3, 6, 8]. Иногда, в частности при склеивании материалов подверженных окислению, отверждение проводят в атмосфере инертного газа.

Температура отверждения клеев может быть в пределах от комнатной до 315 °С. Клеи холодного отверждения можно отверждать и при повышенных температурах, что позволяет сократить продолжительность, улучшить смачивание клеем субстрата, повысить прочность клеевых соединений. Однако следует учитывать, что при этом снижается эластичность клея.

Все полимеры и большинство наполнителей, используемых для получения клеевых композиций, имеют низкую теплопроводность, поэтому отверждение и последующее охлаждение сопровождаются возникновением в клеевом соединении больших температурных градиентов. Температурные градиенты еще в большей степени возрастают, если отверждение сопровождается экзотермическим эффектом, что влечет за собой появление необходимых деформаций и, как следствие этого, остаточных напряжений. Регулируя скорость изменения температуры при проведении склеивания, можно влиять на остаточные напряжения и прочностные характеристики клеевых соединений.

В процессе отверждения при повышенной температуре очень важно, чтобы нагрев был равномерным по всей склеиваемой поверхности, в противном случае могут возникнуть локальные внутренние напряжения. Охлаждать клеевые соединения после отверждения следует медленно.

Режим отверждения существенно влияет на характеристики клеевых соединений; температура и продолжительность отверждения должны быть строго регламентированы. При пониженной температуре полное отверждение клея возможно лишь при значительном увеличении выдержки под давлением, увеличение же температуры отверждения с целью сокращения временности отверждения может привести к снижению эластичности клеевого соединения.

Для некоторых клеев, например, полиимидного клея, после отверждения требуется термообработка. В результате термообработки при 316 °С в течение 16 ч прочность клеевого соединения титанового сплава полиимидным клеем NR-150 прочность возрастает в 1,5÷2 раза [1].

В качестве нагревательных приборов можно использовать термопласты, нагревательные прессы, ИК-лампы, неизолированные нагреватели, резисторный и индукционный нагрев, ультрафиолетовые, электронные, лазерные, плазменные и рентгеновские лучи, лучистую энергию, ультразвук, высокочастотные колебания, нагрев с помощью микроволн. При выборе способа отверждения клеев необходимо учитывать экономическую целесообразность применения каждого способа. Например, в случае электронных и УФ-лучей эффективно используются соответственно 5 и 10 % энергии, а при отверждении в термостатах только 1 %. Отверждение значительно ускоряется в поле токов высокой частоты (ТВЧ). При отверждении под действием ультразвука повышается текучесть клеев, снижаются остаточные напряжения и увеличивается прочность клеевых соединений. Склеивание этим методом разнородных термопластов неэффективно, а термореактопластов – вообще невозможно. Для отверждения акриловых клеев используют УФ-излучение. Существенное преимущество этого метода перед традиционными способами отверждения – более низкие температуры отверждения, более низкие энергетические затраты. Однако этот способ дорог, а кроме того, пропускная способность различных материалов к УФ-лучам различна, что приводит к неравномерному отверждению. Радиационное отверждение дает возможность быстрого отверждения при комнатной температуре под давлением, отсутствие термических напряжений, меньший расход энергии, большая монолитность клеевого слоя. В некоторых случаях радиационное

отверждение приводит к образованию клеевых соединений с низкой прочностью. В зависимости от химической природы клея и склеиваемых поверхностей прочность клеевых соединений может повышаться от 35÷40 % до 1,5/2,8 раз при отверждении в постоянном магнитном поле.

Важным технологическим фактором является давление склеивания. Давление не только фиксирует положение склеиваемых поверхностей, но и способствует улучшению смачивания клеем субстрата, заполнению микронеровностей поверхности, препятствует выделению летучих продуктов, выделяющихся в процессе отверждения клея, что исключает образование пористого непрочного клеевого шва [1, 3, 6, 8].

Оптимальная величина давления определяется тем минимальным удельным давлением, при котором возможно получение оптимальной толщины клеевого шва и наиболее полное удаление пузырьков воздуха из клеевого слоя. При заниженном давлении клеевой слой характеризуется большей толщиной, меньшей однородностью, более высокими внутренними напряжениями и меньшей прочностью.

При завышенном давлении клеевая прослойка может оказаться недопустимо тонкой, что отрицательно отразится на прочности клеевого соединения.

При отверждении жидких и пастообразных клеев требуется незначительное давление – только для фиксации склеиваемых поверхностей. Например, при отверждении пастообразных эпоксидных клеев давление может составлять всего 0,01 МПа. При использовании пленочных клеев давление необходимо для улучшения текучести клея и должно быть в пределах от 0,3 до 1,4 МПа. Для того, чтобы исключить образование клеев отверждающихся с выделением низкомолекулярных продуктов (например, по механизму поликонденсации), давление при склеивании может быть повышено до 2 МПа. Давление не должно быть выше указанного в документации на клей [6], т.к. это может повлечь вытекание клея и образование «голодного» клеевого соединения.

Существует ряд клеев, при склеивании которыми давление не требуется. Например, при использовании липких клеев контакт и фиксация склеиваемых поверхностей осуществляется путем прокатки роликом.

В случае если одна или обе склеиваемые поверхности могут деформироваться под давлением, необходимо в чертеже указать допустимое для склеиваемого соединения давление.

Для создания давления в процессе формирования клеевого соединения могут быть использованы различные зажимные

приспособления и оборудование, обеспечивающее равномерное распределение давления ко всей площади склеивания и исключающее сдвиг одной детали относительно другой. Это могут быть струбцины, гидравлические прессы, автоклавы, гидравлические и вакуумные мешки, различные грузы.

Необходимо учитывать, что прессы можно использовать только для склеивания плоских поверхностей, при склеивании в вакууме может образоваться пористый клеевой шов, а при склеивании в автоклаве может искажаться форма склеиваемого изделия [1]. При использовании автоклавов удастся соединять детали сложной конфигурации, предварительно зафиксировав склеиваемые детали в специальном приспособлении [3].

Одним из самых простых методов фиксации одной детали относительно другой является использование липкой ленты, которая легко удаляется после склеивания. Хорошие результаты достигаются при применении шарнирных зажимов [3].

4. КАЧЕСТВО СКЛЕИВАНИЯ

4.1. Дефекты склеивания и их причины

Дефекты в клеевых конструкциях возникают в случае несоблюдения условий склеивания или при использовании некачественного клея [3].

К дефектам склеивания относится, прежде всего, пониженная прочность, которая может явиться следствием плохой подготовки и очистки склеиваемых поверхностей, наличия местных непрочных мест (вследствие плохой пригонки соединяемых поверхностей), а также недостаточного или неравномерного давления при склеивании, высокой вязкости клея или нанесения слишком тонкого слоя клея. Местные непрочности чаще всего встречаются при соединении изделий сложной конфигурации вследствие применения несовершенных методов прижима.

Серьезным дефектом являются пористый клеевой шов, который может возникнуть в результате недостаточно длительной открытой выдержки или при открытой выдержке при слишком низкой температуре, т.е. в тех случаях, когда в клеевом слое остается растворитель. Пористый клеевой шов образуется также при недостаточном давлении или при соединении плохо пригнанных заготовок (с большими зазорами).

Утолщенная клеевая прослойка (более 0,15÷0,20 мм) может образоваться в результате недостаточного давления при склеивании,

плохой подгонки склеиваемых поверхностей, а также слишком большой продолжительности открытой и закрытой выдержки, в особенности при повышенной температуре воздуха в помещении при склеивании клеями холодного отверждения. Как правило, утолщенные клеевые пленки обладают пониженной прочностью при сдвиге и равномерном отрыве.

Расслаивание и трещины клеевого слоя обычно наблюдаются в результате действия внутренних напряжений, возникающих преимущественно из-за применения слишком высоких давлений.

«Голодная склейка» получается при больших давлениях или в случае нанесения клеевого слоя недостаточной толщины.

Известен также такой дефект, как «пережоги», которые могут возникнуть при использовании неисправных электронагревателей. Образующихся в этом случае хрупкие клеевые слои обладают пониженной прочностью при неравномерном отрыве, вибрации и ударных нагрузках.

4.2. Методы испытания клеев

4.2.1. Внешний вид

Для определения внешнего вида жидких клеев с ограниченной жизнеспособностью следует использовать свежеприготовленные клеи.

Клей (20÷50 г) помещают в стеклянный или фарфоровый стакан емкостью 50÷100 см³. Чистую и сухую стеклянную палочку или шпатель погружают в клей и поднимают на 10÷20 см над стаканом. Наблюдают струю стекающего клея, которая должна быть однородной, без посторонних механических примесей и сгустков.

4.2.2. Относительная плотность

Для жидких клеев достаточно точным является определение относительной плотности с помощью пикнометра. Для этой цели можно использовать также ареометр.

Относительная плотность пастообразных и жидких клеев определяется также с помощью шприца. Для пастообразных клеев применяют медицинский шприц емкостью 15÷30 см³ без иглы, для жидких композиций – с толстой иглой. Клей набирают в шприц, удаляют пузырьки воздуха, выдавливают во взвешенную колбочку с притертой пробкой и определяют массу клея. Аналогичным образом определяют массу дистиллированной воды в том же объеме. Вычисляют относительную плотность деление массы клея на массу воды.

4.2.3. Вязкость

Вязкость является важным показателем при оценке технологических свойств клеевых композиций. Вязкость характеризует также стабильность клеев в процессе хранения.

Для определения вязкости клеевых композиций наиболее широко применяются вискозиметры ВЗ-1, ВЗ-4, шариковые вискозиметры и воронка НИИЛК, значительно реже – вискозиметр Оствальда-Пинкевича, ротационные и электрические вискозиметры.

Шариковый вискозиметр применяется для жидких клеев с высокой вязкостью. Вискозиметр представляет собой стеклянную трубку внутренним диаметром 20 мм, длиной 35 см, с двумя отметками, отстоящими одна от другой на 25 см, на расстоянии 5 см от концов трубки каждая. Трубку устанавливают в штативе, нижний конец трубки закрыт пробкой. С помощью секундомера измеряют время, необходимое для прохождения шарика через слой жидкого клея, ограниченный двумя метками (25 см). Это время (в с) служит мерой вязкости используемого клея. Расхождение между двумя определениями не должно превышать 5 %.

Вискозиметр ВЗ-1 для определения условной вязкости в пределах 10÷150 с представляет собой металлический цилиндрический резервуар, переходящий внизу в полый конус со съемным соплом диаметром $2,5 \pm 0,025$ или $5,4 \pm 0,025$ мм. Резервуар устанавливают в ванну с водой, доводя ее температуру до $20 \pm 0,2$ °С. Под сопло вискозиметра ставят чистый и сухой стеклянный стаканчик, градуированный на 50 мл, быстро вынимают стержень, закрывающий сопло. С появлением жидкости из сопла пускают секундомер, а когда клей в стаканчике дойдет до метки, соответствующей 50 мл, секундомер останавливают. Время истечения 50 мл испытуемого клея в секундах является условной вязкостью клея. Вискозиметр ВЗ-4 предназначен для измерений вязкости в пределах 20÷150 с и имеет сопло диаметром $4 \pm 0,2$ мм.

На рис.19 приведена номограмма, с помощью которой легко перевести значения вязкости, полученные вискозиметрами ВЗ-1 и ВЗ-4.

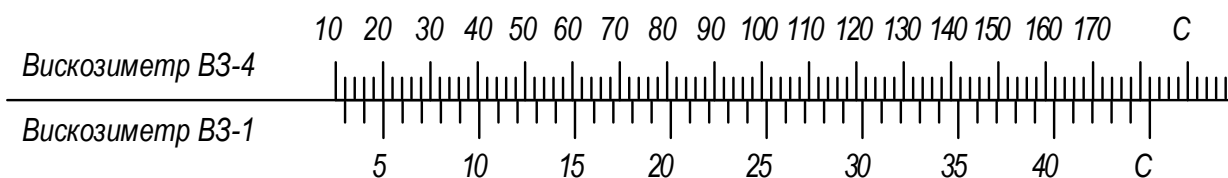


Рис.19. Номограмма перевода единиц вязкости, полученных на вискозиметрах ВЗ-1 и ВЗ-4

Воронка НИИЛК позволяет быстро выполнить определение вязкости композиций, имеющих вязкость не менее 0,1 Па·с (100 спз).

Ротационные вискозиметры (вискозиметр РВ-7 или Реотест) пригодны для определения вязкости высоковязких систем – расплавов, суспензий, эмульсий, в частности позволяют определять абсолютную вязкость в пределах 0,5–1,0 Па·с (от 5 до 10 спз) в интервале температур от –70 до 180 °С.

4.2.4. Жизнеспособность

Жизнеспособность определяют главным образом для композиций, приготавливаемых путем смешения компонентов на месте применения. Под жизнеспособностью клея понимают промежуток времени от момента приготовления клея до момента, когда клей становится непригодным к употреблению. Испытание проводят следующим образом [3]: 200 г свежеприготовленного клея помещают в стакан емкостью 200÷300 см³ (диаметром 5÷8 см) и выдерживают в термостате или в водяной бане при 20 °С. Начальную вязкость определяют по достижении клеем температуры 20 °С. Далее определения проводят через каждые 30 мин, пока клеевая композиция не достигнет максимального допустимой вязкости.

В тех случаях, когда невозможно определить вязкость, в частности для пастообразных полиуретановых композиций, жизнеспособность определяют, нанося клей кистью или штапелем на металлические пластины размером 20×60 мм через каждые 30 мин и, отмечая время, в течение которого клей пригоден для нанесения.

Для многокомпонентных систем жизнеспособность не должна быть меньше 1÷2 ч [3, 4].

4.2.5. Концентрация

Чаще всего концентрацию клея (сухой остаток) определяют путем нагревания навески клея (1÷2 ч) до постоянной массы. Концентрацию (в %) находят по формуле:

$$A = \frac{B \cdot 100}{C},$$

где B – масса высушенной смолы; C – навеска клея.

4.2.6. Скорость отверждения

Для определения скорости отверждения навеску клея 0,5÷2 ч наносят на металлическую поверхность, нагретую до 150 °С (200 °С) и наблюдают за отверждением при помешивании стеклянной палочкой или штапелем. Скоростью отверждения считают время, необходимое для перехода смолы в неплавкое состояние [3].

4.2.7. Содержание летучих в пленочных клеях [3, 4]

Два кусочка пленочного клея размером 50×50 мм взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0002 г, затем надевают на тонкую медную проволоку и помещают в сушильный шкаф, где выдерживают при температуре 130±2 °С в течение 4 ч, затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и снова взвешивают. Содержание летучих веществ (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a - b}{a} \cdot 100,$$

где a – масса пленки до сушки, г; b – масса пленки после сушки, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение из двух определений.

Допускается определение содержания летучих веществ в пленке *экспресс-методом* с помощью ламп накаливания ЗС-1 мощностью 500 Вт.

Взвешенные на аналитических весах кусочки липкой пленки сушат на асбестовой решетке на расстоянии 20 см от купола лампы в течение 7 мин при температуре 175±5 °С.

После высушивания образцы пленки охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивают и определяют содержание летучих.

4.2.8. Усадка клеев

Усадку клеев, не содержащих растворителей, можно определить по разности плотностей исходного клея и клея в отвержденном состоянии.

4.2.9. Внутренние напряжения [4]

Для определения внутренних напряжений можно применить консольный метод [4]. На пластинку из металла или другого материала, консольно закрепленную в соответствующем приспособлении, наносят слой жидкого слоя. По мере отверждения клеевой пленки возникает упругая сила

$$D = \sigma_a \cdot a \cdot \delta,$$

где σ_a – внутренние напряжения, b – ширина, a – толщина пленки.

Под действием силы P на конце закрепленной пластины возникает изгибающий момент, рассчитываемый по формуле:

$$I = \sigma_a \frac{d + a}{2} \cdot a \cdot \delta,$$

где d – толщина пластины.

Угол отклонения пластины характеризует *внутренние напряжения*, вызывающие деформацию пластины за счет изгибающего момента M .

4.3. Методы испытания клеевых соединений

Различают следующие виды разрушения [4]:

- когезионное по склеиваемому материалу;
- когезионное по клею;
- адгезионное по границе раздела «клей-склеиваемый материал»;
- когезионное по защитному покрытию или грунту;
- адгезионное по границе раздела «склеиваемый материал-грунт (покрытие)» (рис.20).

По характеру нагружения различают три основных вида испытаний:

- при сдвиге (напряжения в клеевом соединении, главным образом, касательные к поверхности склеивания);
- при отрыве (преимущественно нормальные напряжения);
- при отдире (отслаивание, расслаивание, при неравномерном отрыве).

Напряжения распределяются в каждый момент по линии, перпендикулярной направлению нагружения и находящейся вблизи кромки клеевого соединения.

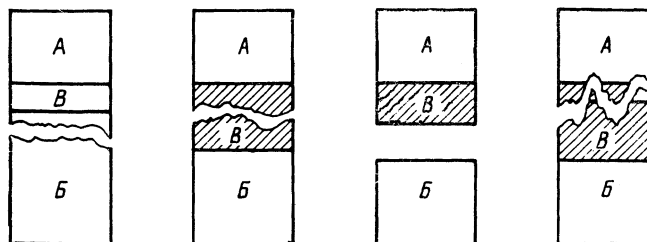


Рис.20. Характер разрушения клеевых соединений:
a – когезионное по материалу; *б* – когезионное по клею; *в* – адгезионное;
г – когезионно-смешанное

4.3.1. Прочность при сдвиге

Для испытания клеевых соединений при сдвиге можно использовать

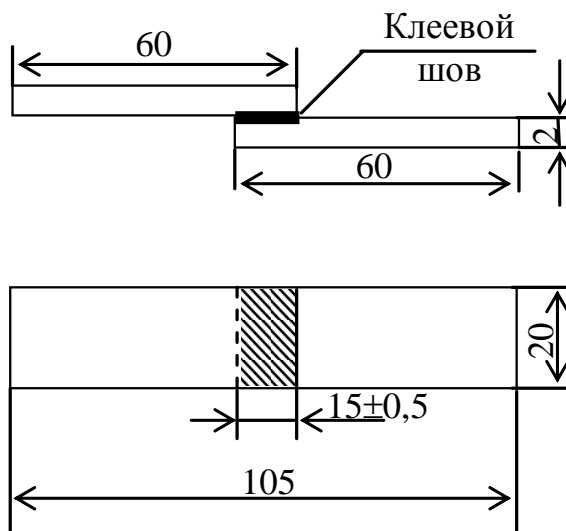


Рис.21. Образец для определения разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений металлов ($15 \pm 0,5$ мм – зона склеивания)

следующие схемы нагружения: растяжение, сжатие, кручение, изгиб. Наиболее распространены стандартные методы испытаний прочности при растяжении.

В отечественной практике для клеевых соединений металлов предусматривается растяжение образцов в виде двух пластин размером $2 \times 20 \times 60$ мм с одинарной нахлесткой длиной 15 мм (см. рис. 21).

Испытание проводят при скорости нагружения 10 мм/мин до разрушения образца. Разрушающее напряжение при сдвиге определяют по формуле:

$$\tau = P / F,$$

где P – разрушающая нагрузка; F – площадь склеивания.

Аналогичные методы могут быть применены также для испытания других листовых конструкционных материалов [4].

Форма образцов для испытания на сдвиге клеевых соединений на основе пенопластов и стеклотекстолитов показана на рис.22.

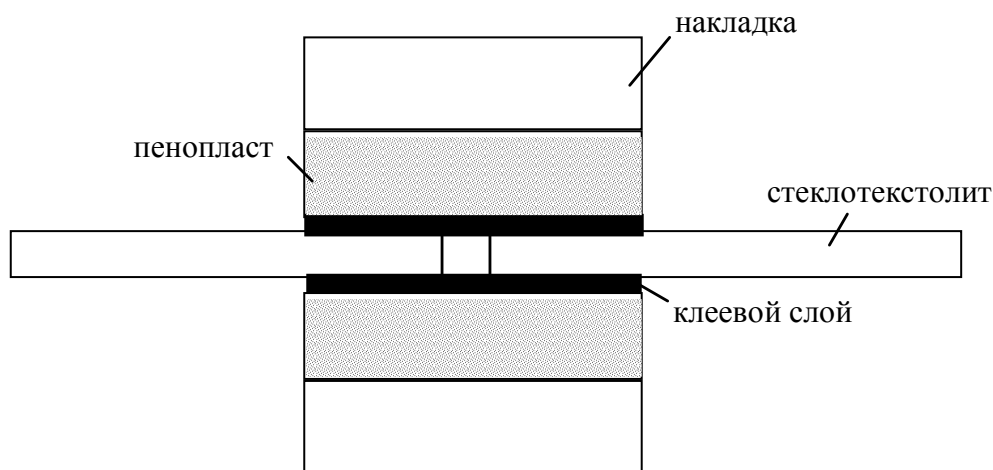


Рис.22. Образец для испытания клеевых соединений пенопласта со стеклотекстолитом на сдвиге

Металлические пластинки, накладываемые сверху на пенопласт необходимы для того, чтобы предупредить деформацию пенопласта при зажиме образца в приспособление.

Клеевые соединения на основе органических стекол испытывают на сдвиг при растяжении на образцах, склеенных, как показано на рис.23 [8].



Рис.23. Образец для испытания клеевых соединений органических стекол на растяжение

4.3.2. Прочность при равномерном отрыве

Определяют на образцах стыковых соединений, имеющих цилиндрические склеиваемые части, т. к. в этом случае обеспечивается наиболее равномерное распределение напряжений по площади склеивания.

Для клеевых соединений металлов предусматривается склеивание цилиндрических образцов-грибков диаметром 25 мм (рис.24). Постоянная скорость движения нагружающего зажима 10 мм/мин.

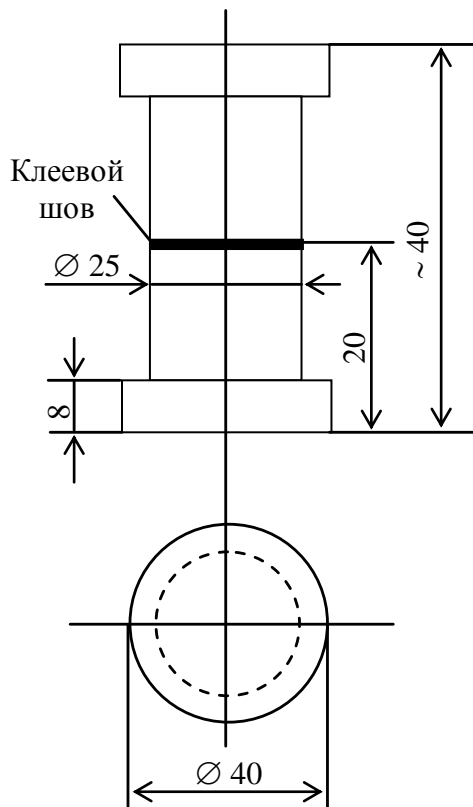


Рис.24. Цилиндрический образец для определения предела прочности клеевого соединения при равномерном отрыве

Аналогичным методом определяется прочность при отрыве соединений резины с металлом при вулканизации. Толщина слоя резины между металлическими грибками составляет 10 мм, скорость движения нагружающего зажима – 50 мм/мин. Для соединений резины с металлом без вулканизации толщина слоя резины между грибками должна составлять 3÷4 мм.

Прочность при отрыве соединений металла с твердыми теплоизоляционными и другими материалами невысокой прочности

(неметаллическими материалами) определяют аналогично. В этом случае между двумя металлическими грибками вклеивают кружки приклеиваемого неметаллического материала диаметром 60 мм и высотой около 10 мм (рис.25).

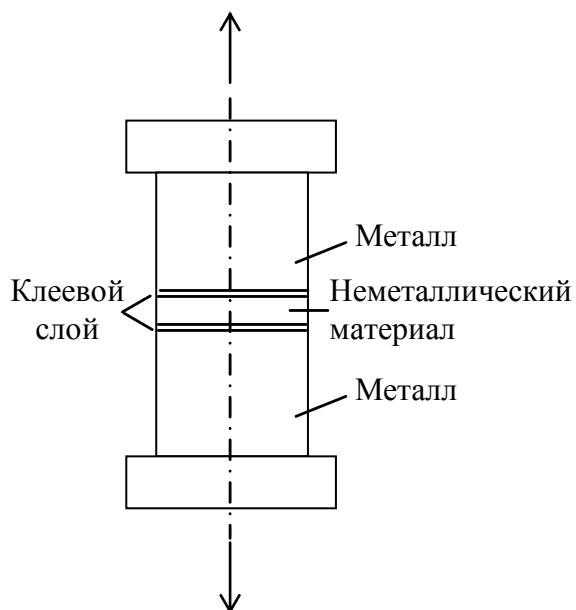


Рис.25. Образец для испытания клеевых соединений металла с неметаллами на равномерный отрыв

4.3.3. Прочность при неравномерном отрыве

Определяют только для клеевых соединений металлов и

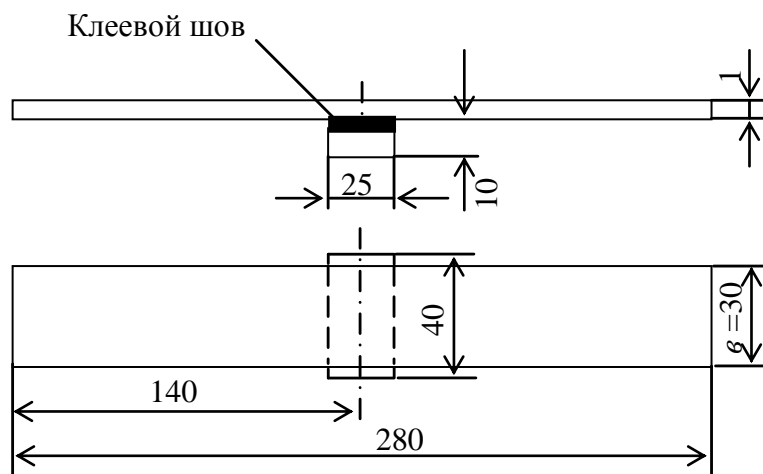


Рис. 26. Образец для определения прочности при неравномерном отрыве клеевых соединений металлов

высокопрочных композиционных материалов. Метод заключается в растяжении образца, состоящего из толстой пластины, склеенной с серединой тонкой металлической полосы, жестко закрепленной на двух опорах (рис.26).

Образец испытывают в специальном приспособлении, передвигаемые опоры которого сдвигают симметрично на расстоянии 200 мм; концы полосы жестко закрепляют с помощью винтов. Испытание проводят при скорости движения нагружающего зажима 10 мм/мин. Результат испытаний характеризуют погонным отрывающим усилием.

$$P_{\text{пог}} = P / \epsilon,$$

где P – наибольшая нагрузка, ϵ – ширина образца.

4.3.4. Прочность при отдире (отслаивание)

Для клеевых соединений многих неметаллических материалов этот вид испытания является важнейшим, а иногда и единственно применимым (ткани, теплоизоляция и т. п.). Расслаиванием называется испытание соединений двух тонких, гибких материалов, а отслаиванием (отдиром) – испытание соединений гибкого материала с жестким.

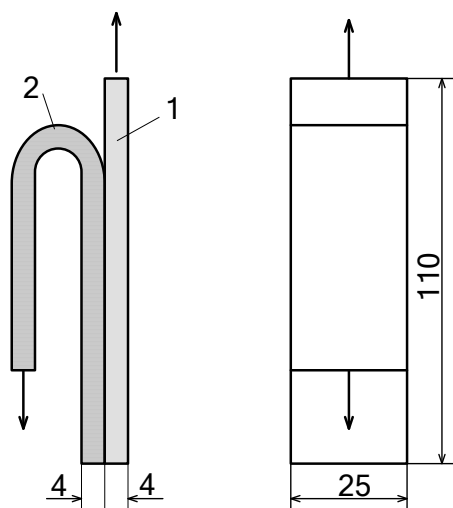


Рис. 27. Образец для испытания клеевого соединения резины с металлом на отслаивание (под углом 180°):
1 – металл; 2 – резина

В случае отслаивания погонное разрушающее усилие отдира при прочих равных условиях зависит от направления приложения внешнего усилия [3].

Отечественными стандартными методиками предусматривается отслаивание под углом 180°. Подобная схема испытаний предусмотрена при испытании на отслаивание резины, приклеенной к металлу. Образцы для испытания (рис.27) изготавливают из резиновых полос толщиной 4 мм и длиной 160 мм и металлических пластин длиной 110 мм при толщине 4 мм. Испытания проводят при скорости движения зажима машины 100 мм/мин. Среднее усилие

отслаивания рекомендуется вычислять по диаграмме отслаивания, вычерченной прибором.

Метод отслаивания под углом 180° для резин неудобен тем, что твердые резины в точке перегиба растрескиваются. В качестве одного из альтернативных вариантов предположен *метод отслаивания* резины от металла *под углом 90°* , схема которого показана на рис.28.

Прочность переклеивания ткани к фанере в отечественной промышленности определяют методом отслаивания под углом 180° на образцах шириной 50 мм на динамометре рычажного типа при скорости движения нижнего зажима 110 мм/мин.

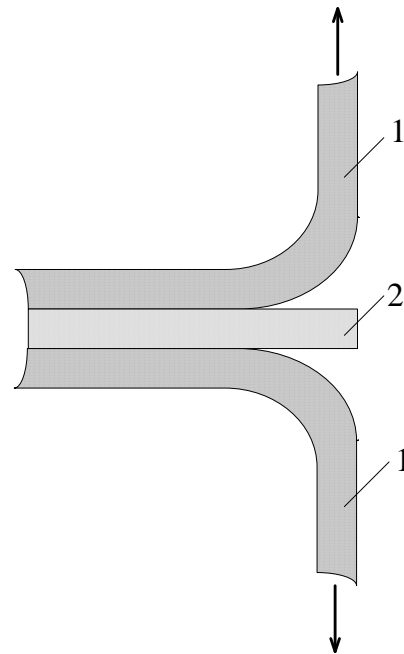


Рис. 28. Схема испытания клеевого соединения резины с металлом на отслаивание под углом 90° :
1 – резина, 2 – металл

Испытание на отслаивание гибкой теплоизоляции (например, стекломаты) проводят при скорости $90 \div 100$ мм/мин на образцах, представленных на рис.29.

Расслаивание между собой тканей, резин и других материалов проводят на образцах шириной 25 мм и длиной $100 \div 150$ мм на разрывной машине при скорости нагружения 200 мм/мин. Для определения прочности склеивания ткани резиновым клеем предусмотрены образцы размером 50×200 мм. Такие образцы, нашли

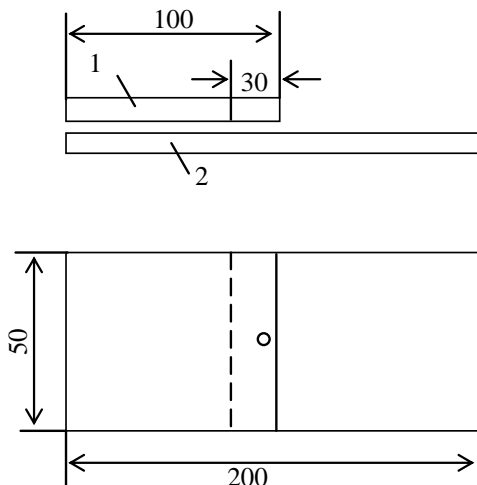


Рис.29. Образец для определения прочности при отслаивании клеевого соединения теплоизоляции:
1 – металл, 2 – теплоизоляция

применение для испытания клеевых соединений, не только тканей, но и пленочных и других материалов.

4.3.5. Адгезионные свойства клеев

Испытание адгезионных свойств клеев сводится к определению силы, необходимой для разделения двух склеенных поверхностей. Количественно адгезионная способность того или иного полимера может быть определена при адгезионном разрушении склеиваемого соединения с применением методов отслаивания (отдира, неравномерного отрыва) или равномерного отрыва.

Определение адгезионных свойств может быть осуществлено на дитамометрах или с применением специальных приборов-адгезиометров [3]. Определение адгезии клеев к различным материалам можно проводить методом решетчатого надреза в соответствии с ГОСТ 15 140-69 [8].

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С КЛЕЯМИ

Работа с клеями требует соблюдения мероприятий по технике безопасности и охране труда, так как многие клеи в большей или меньшей степени токсичны и огнеопасны [3, 4, 8].

Токсичность эпоксидных клеевых композиций обусловлена не только токсичностью самых эпоксидных олигомеров, но и токсичностью некоторых отвердителей. Эпоксидные олигомеры могут вызывать заболевания кожи (дерматит, экзема). При нагревании олигомеры выделяют летучие вещества, содержащие эпихлоргидрин, толуол и др. соединения, действующие на нервную систему и печень. Гексаметилендиамин представляет собой высокотоксичное вещество: он вызывает изменения в составе крови и снижает кровяное давление. Большие дозы полиэтиленполиамина при попадании в организм приводят к нарушению дыхания и угнетению центральной нервной системы.

Пары фталевого и, в особенности, малеинового ангидрида вызывают раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз, удушье.

Фенолоформальдегидные клеи токсичны главным образом из-за содержания в них свободного фенола и формальдегида. Фенолокаучуковые, фенолополивинилацетальные и другие модифицированные фенолоальдегидные клеи значительно менее токсичны.

Токсичность полиуретановых клеев обусловлена наличием в их составе изоцианатов. При использовании этих клеев требуются особые меры по технике безопасности.

Клеи на основе различных производных акриловой кислоты относятся к слаботоксичным. Однако присутствие мономеров в составе клеевых композиций значительно повышает степень их вредности.

Токсичны клеи, представляющие собой растворы полимеров в органических растворителях (полиимидные, полимидазольные и др.).

Токсические свойства резиновых клеев определяется главным образом токсичностью содержащихся в них растворителей, таких, как дихлорэтан, ароматические углеводороды и др.

Обеспечение безопасных условий работы с клеями требуют выполнения всех операций по приготовлению и применению клеев в специальных помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией, гарантирующей безопасную концентрацию токсичных веществ в воздухе.

При работе с клеями повышенной токсичности на рабочих местах должны быть установлены дополнительные вытяжные устройства – вытяжные шкафы, зонты, а также необходимо применение средств индивидуальной защиты персонала.

В случае попадания токсичных компонентов на кожу необходимо немедленно удалить загрязнения. Изоцианаты удаляют с кожи тампоном ваты, смоченным ацетоном или этилацетатом. Фенол смывается спиртом, мыльной водой или слабым раствором пищевой соды, после чего кожу тщательно промывают водой. Формалин смывается водой.

При работе с клеями, содержащими растворители и др. легко воспламеняющиеся вещества, необходимо строгое соблюдение мер противопожарной безопасности.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. (Создание и применение). – М.: Химия, 1983. – 256 с.
2. Клеи и герметики. /Под ред. Д.А.Кардашова. – М.: Химия, 1978. – 200 с.
3. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 2-е изд., 1968. – 592 с.
4. Кардашов Д.А. Конструкционные клеи. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
5. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. – М.: Химия, 2-е изд., 1981. – 272 с.
6. Справочник по клеям. /Под ред. Т.В.Мовсисяна. –Л.: Химия, 1980. – 304 с.
7. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия, 1985. – 144 с.
8. Базарова Ф.Ф., Колесова Л.С. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. – М.: Энергия, 1975. – 122 с.
9. Краткая химическая энциклопедия. – М.: ГНИ «Энциклопедия», 1963. – С. 594-599
- 10.Баринов С.М., Восторгов Б.Е., Герцберг А.Я. Толковый словарь по химии и химическим технологиям. Основные термины. /Под ред. Ю.А.Лебедева. – М.: Русский язык, 1987. – 528 с.
- 11.Кошелев Ф.Ф., Климов Н.С. Общая технология резины. – М.: ГНТИХЛ, 1958. – 344 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СКЛЕИВАНИЯ	6
1.1. Основные положения и определения	6
1.1. Теория склеивания	7
1.2. Влияние разных факторов на адгезионное взаимодействие «адгезив-субстрат» ..	12
1.3. Природа когезии	21
2. КЛАССИФИКАЦИЯ КЛЕЕВ.....	24
2.1. Классификация клеев по разным признакам	24
2.2. Основные компоненты клеевых композиций	28
3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЛЕЕВЫХ КОНСТРУКЦИЙ	34
3.1. Технология приготовления клеев	35
3.1.1. Жидкие и пастообразные клеи	36
3.1.2. Резиновые клеи	40
3.1.3. Твердые клеи.....	49
3.1.4. Пленочные клеи.....	52
3.1.5. Липкие ленты.....	56
3.2. Подготовка субстрата к склеиванию	62
3.2.1. Очистка и обезжиривание	62
3.2.2. Подготовка поверхностей.....	65
3.3. Нанесение клеев на склеиваемые поверхности	81
3.4. Отверждение клеев.....	84
4. КАЧЕСТВО СКЛЕИВАНИЯ	88
4.1. Дефекты склеивания и их причины.....	88
4.2. Методы испытания клеев	89
4.2.1. Внешний вид.....	89
4.2.2. Относительная плотность.....	89
4.2.3. Вязкость.....	90
4.2.4. Жизнеспособность.....	91
4.2.5. Концентрация.....	92
4.2.6. Скорость отверждения	92
4.2.7. Содержание летучих в пленочных клеях [3, 4]	92
4.2.8. Усадка клеев.....	93
4.2.9. Внутренние напряжения [4]	93
4.3. Методы испытания клеевых соединений.....	93
4.3.1. Прочность при сдвиге	94
4.3.2. Прочность при равномерном отрыве	96
4.3.3. Прочность при неравномерном отрыве.....	97
4.3.4. Прочность при отдире (отслаивание).....	98
4.3.5. Адгезионные свойства клеев	100
5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С КЛЕЯМИ	100
6. ЛИТЕРАТУРА	102

Н.М. Ровкина

А.А. Ляпков

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Научный редактор доцент, к.х.н. В.Т. Новиков
Редактор Р.Д. Игнатова

Подписано к печати .
Формат 60х84/16. Бумага ZOOM.
Плоская печать. Усл.печ.л. Уч.изд.л.
Тираж 100 экз. Заказ № . Цена свободная.
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.
Издательство ТПУ. 634034, Томск, пр.Ленина, 30.