

М. С. Тризно, Е. В. Москалев

Клеи и склеивание

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
М11

М11 **М. С. Тризно**
Клеи и склеивание / М. С. Тризно, Е. В. Москалев – М.: Книга по Требованию,
2012. – 120 с.

ISBN 978-5-458-34497-5

ISBN 978-5-458-34497-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Накопленный опыт доказывает возможность эксплуатации клеевых соединений в различных условиях. Например, в автомобильной промышленности клеи применяют вместо заклёпок, для приклеивания фрикционных накладок к тормозным колодкам. Клеевое соединение выдерживает повышенные температуры (до 250°C), воздействие воды, бензина и масел, что позволяет увеличить срок эксплуатации фрикционных накладок на 50—60%. При сборке автомобилей для крепления резьбовых соединений широко применяют специальные анаэробные клеи. Стекла для автомобилей изготовляют путем склеивания двух силикатных стекол поливинилбутиральной клеевой пленкой. Таким образом получают так называемые триплексные стекла. В случае аварии такое стекло растрескивается, но не разлетается на осколки.

Развитие авиации и космической техники невозможно представить без применения синтетических клеев. Клеевые сотовые и слоистые конструкции получили применение в самолетостроении и в ракетно-космических системах. К применяемым клеям предъявляют высокие требования, так как они должны обеспечить достаточную прочность при температурах от —185 до 260°C. Самолет состоит более чем наполовину из клеевых конструкций; это позволяет уменьшить его массу за счет исключения большого числа крепежных элементов. Наилучшими для этой области техники оказались модифицированные эпоксидные и кремнийорганические клеи (см. с. 12 и 20).

Применение склеивания в машино- и приборостроении позволяет в ряде случаев повысить производительность труда, сэкономить дорогостоящие материалы и добиться повышения надежности изделий. При изготовлении инструментов из твердых сплавов или синтетических сверхтвердых материалов применение склеивания модифицированными эпоксидными и фенольными клеями вместо пайки и сварки на 30—40% снижает расход твердых сплавов и на 50—60% — расход быстрорежущих сталей. Кроме того, склеивание повышает стойкость инструмента в 1,5—4 раза и улучшает качество обработанной поверхности.

Для заделки дефектов металлического литья, ремонта различных машин и оборудования применяют эпоксидные клеевые композиции холодного и горячего отверждения. В производстве приборов для крепления узлов и деталей применяют клеи типа БФ или Циакрин. Токопроводящие клеи могут быть использованы вместо пайки и сварки для соединения элементов электрических цепей.

Некоторым областям техники требуются клеевые материалы, способные отверждаться в неблагоприятных погодных условиях, например в дождь, под водой. Они нужны для ремонта металлических, деревянных и пластмассовых изделий в полевых условиях или находящихся в плавании судов. Для этого выпускаются специальные эпоксидные клеи холодного отверждения. Применение этих клеев для ремонта конструкций корпусов судов, настилов палуб, надстроек и систем трубопроводов позволяет получить экономический эффект около 160 тыс. рублей в год.

Одним из крупнотоннажных потребителей клеев является строительство. Разнообразные клеевые композиции используют для создания клееных конструкций из дерева, металла, пластмасс, что позволяет ускорить процесс строительства. В настоящее время построено около сотни мостов через реки, элементы конструкций которых склеены с помощью синтетических клеев.

Итак, путем склеивания создается неразъемное соединение разнородных материалов или разных деталей из однородного материала. Прочность соединения определяется адгезией клея (адгезива) к склеиваемым материалам. Под адгезией понимают возникновение связи между приведенными в контакт склеиваемыми поверхностями. Если прижать друг к другу две пластинки из какого-нибудь материала, то из-за неровностей на поверхности соприкосновение тел будет наблюдаться лишь в отдельных точках, и адгезия между пластинами будет мала. Клей, заполняя неровности между склеиваемыми поверхностями, способствует образованию адгезионных связей. Прочность этих связей зависит не только от клеевой композиции, но и от структуры и состояния склеиваемых материалов.

Синтетический клей обычно состоит из связующего — основы клея, которое представляет раствор или расплав определенного полимера, наполнителя и ряда добавок. Иногда такая клеевая композиция поставляется в виде пленки или порошка.

Процесс формирования клеевого шва протекает при определенных для каждой марки клея технологических параметрах склеивания (температура, давление, время выдержки).

Типовой технологический процесс склеивания включает следующие операции: подготовку склеиваемых поверхностей; нанесение клея; формирование клеевого шва; контроль склеенных элементов.

Процесс необходимо проводить с соблюдением правил техники безопасности, отраженных в технической документации. Рабочий, осуществляющий процесс склеивания, получает технологическую карту с подробным указанием всех операций.

Необходимо отметить, что собственно склеиванию (в лабораторных или производственных условиях) должен предшествовать обоснованный выбор клея. Эту задачу выполняет инженер-технолог на основе требований, предъявляемых к прочности соединяемых деталей. Рабочий должен иметь представление об особенностях клеев, методике выбора клея и факторах, влияющих на прочность склеиваемого соединения.

КЛАССИФИКАЦИЯ, ТИПЫ И НАЗНАЧЕНИЕ КЛЕЕВ *

Клеи классифицируют по следующим основным признакам: клеевой основе, консистенции, температуре склеивания.

По клеевой основе клеи разделяют на органические и неорганические. Первые в свою очередь могут быть природные: животного (глютиновые, казеиновые, альбуминовые) или растительного (крахмал, натуральный каучук) происхождения; синтетические, полученные химическими методами — поликонденсацией, полимеризацией или реакциями в цепях полимеров. Если основа клеев неорганическая, например цемент, гипс, растворимое стекло, то такие клеи называются неорганическими. Смешанные клеи получают при одновременном использовании органических и неорганических связующих. Например, клей, содержащий мочевиноформальдегидный олигомер и растворимое стекло, является смешанным.

По консистенции клеи могут быть твердыми — в виде кусков, прутка, пленки, гранул или порошка; пастообразными; жидкими — в растворах или дисперсиях.

По отношению к температуре склеивания клеи делятся на термореактивные и термопластичные. Термореактивные клеи могут быть однокомпонентными. Они образуют клеевой шов при отверждении под действием повышенных температур. Двух- или многокомпонентные термореактивные клеи отверждаются под действием катализатора или отвердителя при нормальной или повышенной температуре.

Как известно, термореактивные смолы в результате химических реакций отверждаются, превра-

* Справочные данные по клеям, наиболее широко распространенным в промышленности, приведены в Приложении 4.

щаются в трехмерные сшитые твердые вещества. При нагревании они не плавятся, в растворителях не растворяются, а при перегревании разлагаются. К таким смолам относятся эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные, мочевиноформальдегидные, полиуретановые, кремнийорганические и др. Они обладают невысокой молекулярной массой (200—6000), и поэтому их называют олигомерами.

Термопластичные клеи могут быть в виде раствора. Они образуют клеевую пленку вследствие выделения из раствора воды или растворителей. Термопластичные клеи в виде дисперсий становятся твердыми вследствие всасывания воды в подложку. К термопластичным относят также клеи-расплавы, которые склеивают после охлаждения склеиваемых друг с другом деталей до температуры ниже температуры размягчения клея.

Клеи на основе термопластичных полимеров, как правило, имеют большую молекулярную массу (выше 10 000), при нагревании размягчаются, становятся вязкотекучими, а при охлаждении переходят в твердое состояние практически без изменения первоначальных свойств. К ним относятся, как известно, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамиды, полиметилметакрилат и др. Термопласты, используемые для клеевых составов, приводятся ниже.

По температуре склеивания клеи подразделяют на клеи холодного (от 0 до 25°C), умеренного (от 25 до 100°C) и горячего (от 100 до 250°C) отверждения. При этом в каждую группу могут попасть как терморезактивные, так и клеи на основе термопластичных полимеров и эластомеров.

По отношению к воде или внешним воздействиям клеи разделяются на неустойчивые, кратковременно устойчивые, устойчивые.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СМОЛ

Клеи на основе фенолоформальдегидных смол (ФФС) — олигомеров с молекулярной массой 400—2000. ФФС являются основой целого ряда клеевых композиций, которые в отвержденном состоянии

обладают высокой прочностью, грибо-, влаго- и теплостойкостью. К недостаткам этих клеев надо отнести неустойчивость к разрушающему воздействию напряжений, возникающих при тепловом расширении материалов.

Фенолоформальдегидные клеи предназначены для склеивания в основном неметаллических материалов: древесины, фанеры, слоистых пластиков, пенопластов и других пористых материалов.

Модификация ФФС синтетическими каучуками, поливинилацетатами, полиамидами позволила создать высокопрочные конструкционные клеи; некоторые из них представлены ниже.

Клей ВИАМ-Ф9 (ТУ 6-05-1384—70) представляет собой спиртовой раствор фенолоформальдегидного олигомера, резорцина и контакта Петрова марки КПК-1 в качестве отвердителя. Клей предназначен для склеивания древесины и стеклотекстолита, а также в качестве основного компонента клея для склеивания органического стекла между собой и с капроновой лентой.

Клей готовят путем смешения компонентов при комнатной температуре; контакт Петрова вводится при тщательном перемешивании и охлаждении смеси. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевого соединения древесины на этом клее составляет 14 МПа (140 кгс/см²).

Клей типа БФ — это спиртовой раствор ФФС, модифицированный поливинилбутиралем или поливинилбутиральфурфуралем. Клеи БФ предназначены для склеивания металлов, пластмасс, керамики, для изготовления фольгированных материалов и печатных плат. Они пригодны также для соединения органического стекла, дерева, фанеры, кожи, бумаги и др. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевого соединения образцов из алюминиевого сплава при комнатной температуре не менее 10—15 МПа (100—150 кгс/см²), а при 200 °С — 2 МПа (20 кгс/см²).

Фенолокаучуковые клеи (ВК-32-20, ВК-3, ВК-4, ВК-13) — это растворы ФФС и каучука в органических растворителях. Нитрильные каучуки придают жестким ФФС эластичность, что обеспечивает высокую прочность клеевого соединения при отдире

и сдвиге. Клеи ВК предназначены для склеивания металлов, стеклопластиков и ряда других материалов. Выпускаются в виде растворов или пленки (с подложкой из стеклоткани или полиамидного волокна, а также без подложки). Клеи ВК отверждают при температуре 165—200 °С в течение 1—2 ч под давлением 0,5—2 МПа (5—20 кгс/см²). При использовании клея из раствора наносят два слоя из расчета 150—200 г/м², жизнеспособность клеевой композиции около суток. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений из алюминиевого сплава при комнатной температуре составляет 17—22 МПа (170—220 кгс/см²), а при 200 °С 4—7 МПа (40—70 кгс/см²).

Клеи на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол нашли применение для склеивания изделий из древесины и бумаги. Они бесцветны и отличаются от ФФС меньшей токсичностью.

Под действием отвердителей или при нагревании мочевиноформальдегидные смолы (МФС) образуют сшитые, нерастворимые полимеры. Для отверждения на холоду используют кислоты (соляную, щавелевую, контакт Петрова), а для отверждения при нагреве — аммониевые соли, например хлорид аммония. Последние обеспечивают клеевым композициям более длительный срок хранения. Отвердители, применяемые при горячем отверждении, добавляют в клеевую композицию незадолго до ее использования. Отвердители, используемые для отверждения на холоду, могут быть предварительно нанесены на одну из сторон склеиваемого изделия, а затем после соединения с другой стороной, на которой находится смола, они вызывают отверждение.

Отверждение МФС сопровождается усадкой, приводящей к возникновению внутренних напряжений. Для их снижения МФС модифицируют латексами каучуков, поливинилацетатными дисперсиями, пластификаторами, наполнителями. Помимо повышения прочности клеевых соединений на основе таких модифицированных смол, они обладают также более высокой водостойкостью. Клеи на основе МФС могут применяться в виде водных или спиртовых растворов, порошка, который активируется при растворении

в воде, бумажной ленты, пропитанной раствором смолы.

Клей столярный синтетический (ТУ 6-14-325—69) представляет собой МФС со щавелевой кислотой в качестве отвердителя. Клей предназначен для склеивания изделий, например, при изготовлении мебели, футляров телевизоров, музыкальных инструментов, а также других видов продукции из древесины, шпона, фанеры и декоративно-облицовочных пластиков. При склеивании клей дает светлый прозрачный шов, более водостойкий по сравнению с натуральным столярным клеем. Для приготовления клеевой композиции щавелевую кислоту растворяют в небольшом объеме горячей воды и перемешивают с жидкой МФС [100 ч. (масс.) смолы: 2 ч. (масс.) щавелевой кислоты] до получения однородной массы. Клей наносят на поверхность изделия, склеиваемые части которого зажимают в прессе с усилием 0,3—0,8 МПа (3—8 кгс/см²) и выдерживают 7—8 ч при комнатной температуре. Жизнеспособность клеевой композиции при 20—25 °С 20—30 мин. Без отвердителя клей можно использовать для склеивания бумаг.

Клеи на основе эпоксидных смол (олигомеров с молекулярной массой 200—3500) по совокупности своих свойств отвечают почти всем требованиям, предъявляемым к связующим для клеев. Они нашли наиболее широкое применение в промышленности, так как отличаются хорошей адгезией к металлам, неметаллическим материалам; нейтральны по отношению к склеиваемым материалам; не выделяют летучих продуктов и имеют малую усадку в процессе отверждения; стойки к атмосферным воздействиям, химическим реагентам, действию влаги и другим; клеевой шов обладает хорошими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками. Эпоксидные смолы могут быть использованы в виде растворов, замазок, прутков, порошков и пленок. Прочность таких клеевых соединений почти не зависит от толщины клеевого слоя.

В отечественных эпоксидных смолах на основе дифенилолпропана примерное содержание (в процентах) эпоксидных групп указывается в марке смолы и обозначено числом, стоящим после букв ЭД, на-

пример ЭД-20 или ЭД-8 (в первом случае содержание 19,9—22,0% эпоксидных групп, во втором 8,0—10,0% эпоксидных групп). Знание содержания эпоксидных групп необходимо для определения количества отвердителя, которое надо ввести в эпоксидную смолу.

В качестве отвердителей широко применяют ангидриды кислот (малеиновой, фталевой, тетрагидрофталевой, пиромеллитовой и др.) и амины. Промышленность выпускает большое число азотсодержащих отвердителей, пригодных для отверждения эпоксидных смол при комнатной (полиэтиленполиамин, АФ-2, Л-20 и др.) и повышенных — от 60 до 160 °С — температурах (дициандиамид, триэтаноламин и др.). Азотсодержащие отвердители обычно вводят в клеевую композицию незадолго до применения, так как при хранении может произойти отверждение (сшивка) смолы.

Требуемое количество азотсодержащего отвердителя x (в %) может быть рассчитано по формуле:

$$x = \frac{\mathcal{E}(M/n)}{43} K$$

где $\mathcal{E}$ — содержание эпоксидных групп в смоле, %; M — молекулярная масса полиамина; n — число атомов водорода в первичных и вторичных аминных группах; 43 — молекулярная масса эпоксидной группы; $K = (1,2 \div 1,4)$ — коэффициент, определяемый экспериментально и зависящий от природы полиамина.

Например, для диэтилентриамина (ДЭТА) и смолы ЭД-16 содержание отвердителя составляет:

$$\frac{16(103/5)}{43} \cdot 1,3 \approx 10\%$$

Обычно амины вводят в количестве 8—16 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) смолы — в зависимости от типа взятого амина и молекулярной массы эпоксидной смолы.

Расчет нужного количества ангидрида для отверждения эпоксидных смол x (в %) проводят по формуле:

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

где M — молекулярная масса ангидрида; $K' = (0,85—1,20)$ — коэффициент, зависящий от типа взятого отвердителя. Для фталевого ангидрида и смолы ЭД-20 содержание отвердителя составляет:

$$\frac{20 \cdot 148}{43} \cdot 1 \approx 70\%$$

Количество введенного отвердителя влияет на теплостойкость клеев и уточняется опытным путем. Отверждение клея проводят при температуре выше 100°C . Для ускорения процесса отверждения вводят добавки аминного типа (например, диметиланилин) в количестве до 1% от содержания ангидрида. Для приготовления клеев с ангидридами эпоксидную смолу предварительно нагревают до $80—100^\circ\text{C}$ и при этой температуре смешивают с ангидридом. Такие клеевые композиции могут храниться при комнатной температуре длительное время, при 130°C их отверждение протекает за 3 ч, при 260°C — за 20 мин.

В процессе отверждения клеевая композиция из стадии вязкотекучего состояния, когда она хорошо смачивает склеиваемые поверхности и клей проникает в поры, переходит в гелеобразное и затвердевает.

Клеевые соединения на эпоксидных клеях холодного отверждения менее прочны, чем соединения на клеях горячего отверждения. Для повышения эластичности клеевого шва в отвержденном состоянии в клеевую композицию вводят пластификаторы — дибутилфталат, трикрезилфосфат, модификаторы — жидкие каучуки СКН-26-1, СКН-18-1, тиоколы, олигоэфиракрилаты МГФ-9, ТГМ-3, низкомолекулярные полиамиды Л-20, ПО-300, поливинилацетаты — поливинилбутираль и целый ряд других полимеров и олигомеров.

Помимо рассмотренных отвердителей эпоксидные олигомеры могут также отверждаться изоцианатами, феноло- или аминокформальдегидными смолами. Подробнее состав и свойства отечественных клеев приведены в Приложении 3.

Клеевая паста Полиметалл (ТУ 1-103—68) является смесью эпоксидной диановой смолы ЭД-20 (или ЭД-16), отвердителя ПЭПА, пластификатора —