

Д.А. Кардашов

Синтетические клеи

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Д11

Д11 **Д.А. Кардашов**
Синтетические клеи / Д.А. Кардашов – М.: Книга по Требованию, 2024. – 503 с.

ISBN 978-5-458-34492-0

ISBN 978-5-458-34492-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

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 первоизданном 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.

Применение клеев на железнодорожном транспорте	403
Применение клеев в приборостроении	405
Применение клеев в строительстве	406
Применение клеев в деревообрабатывающей промышленности	411
Применение клеев в легкой промышленности	414
Применение клеев в различных областях техники и в быту	429
Техника безопасности при работе с клеями	433
Л и т е р а т у р а	436
 Г л а в а IV. Методы испытания клеев и клеевых соединений	447
Методы испытания физических и физико-химических свойств клеев	447
Внешний вид	447
Относительная плотность	447
Вязкость	448
Липкость	450
Концентрация клея	451
Концентрация водородных ионов	451
Жизнеспособность	452
Продолжительность отверждения	453
Содержание летучих в клеевых пленках	453
Зольность	453
Термический коэффициент линейного расширения клеевых пленок	454
Содержание воды	454
Усадка	455
Модуль упругости при сдвиге клеевых соединений	455
Внутренние напряжения	457
Химический состав клеев	458
Адгезионные свойства клеев	459
Методы испытания механической прочности клеевых соединений	461
Методы испытания механической прочности клеевых соединений металлов	462
Методы испытания механической прочности клеевых соединений неметаллических материалов	473
Методы испытания стойкости клеевых соединений к действию воды, атмосферных условий, химических реагентов и переменных температур	481
Методы испытания механической прочности клеесварных соединений	483
Методы испытания клеевых соединений трехслойных сотовых конструкций	485
Методы неразрушающего контроля качества клеевых соединений	489
Л и т е р а т у р а	497
Указатель марок клеев	500

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

За время, прошедшее после выхода второго издания настоящей монографии, в области синтеза клеящих полимеров, разработки новых клеев, технологии склеивания и применения клеев в различных отраслях народного хозяйства достигнуты большие успехи, появилось много новых интересных работ. Это обусловило необходимость выпуска третьего издания книги «Синтетические клеи», существенно дополненной и переработанной.

Это прежде всего касается описания новых клеев. Так, рассмотрены новые жидкие и пленочные клеи на основе модифицированных каучуками и эластомерами фенолоальдегидных и резорциновых смол, находящие применение в силовых конструкциях из металлов и неметаллических материалов. Большое внимание уделено последним достижениям в области создания и применения эпоксидных клеящих композиций, обладающих повышенными физико-механическими показателями и высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, а также технологии их применения, в частности при производстве сотовых конструкций. Необходимо напомнить читателю, что в 1973 г. в издательстве «Химия» вышла книга «Эпоксидные клеи», в которой можно найти более подробное описание клеевых эпоксидных смол, методов их отверждения, свойств отвердителей и т. д.

Значительно дополнен раздел, посвященный высокотеплостойким и длительно термостабильным элементоорганическим клеям на основе олигомеров и полимеров, содержащих кремний, титан, бор, фосфор. Описаны новые клеящие полимеры, содержащие карборановые группы, полиуретановые клеи на основе новых изоцианатов

и полиэфиров, а также полиуретанов, модифицированных элементоорганическими и другими соединениями. Раздел, посвященный клеям на основе неорганических соединений, дополнен новыми данными об алюмофосфатных и алюмохромфосфатных системах. Приведены новые сведения о негорючих, а также тепло- и токопроводящих клеях.

В главе, посвященной клеям на основе термопластичных полимеров, приведены рецептуры новых композиций на основе поливинилацетата, а также производных акриловой и метакриловой кислот и цианакрилатов. Большое внимание уделено новым теплостойким клеям на основе гетерополиариленов: полиимидов, полибензоксазолов, полибензотиазолов, полибензимидазолов, полиоксадиазолов, полибензимидазопирролонов и др. Описаны новые композиции для соединения фторкаучуковых, силиконовых и других резин.

В книге появились и новые разделы. Это раздел, посвященный описанию способов получения и свойств анаэробных клеевых смол, главным образом на основе различных полиэфиракрилатов, нашедших исключительно широкое применение в машиностроении для контровки, герметизации и уплотнения различных соединений. Новым является и раздел о клеях-герметиках, обладающих невысокой адгезией, но пригодных для заполнения больших зазоров между склеиваемыми поверхностями с образованием герметичных соединений, а также раздел, посвященный клеям-расплавам на основе полиэфиров, полиамидов и других полимеров, которые с успехом используются в легкой, полиграфической и других областях промышленности.

Значительно расширено описание сотовых конструкций, которые в настоящее время исключительно широко используются в авиационной промышленности и других отраслях техники. Новые данные приведены в разделах, относящихся к получению недавно разработанных композиционных материалов и слоистых металлополимерных систем.

Естественно, что необходимость всех этих дополнений потребовала исключения описания клеев, разработанных много лет назад

и не нашедших широкого применения (это относится главным образом к зарубежным клеям), способов подготовки поверхности склеиваемых материалов, описанных в старых патентах, некоторых установок для нанесения клеев, устаревших методов испытания клеев и клеевых соединений и т. д. Все это, а также литературу, относящуюся к тем временам, когда производство и применение синтетических клеев переживало период становления, читатель может найти в предыдущих изданиях монографии. В третьем издании использована литература по 1973 г. включительно. Вопросы, связанные с теоретическими аспектами адгезии и механизмом процесса склеивания, настолько полно освещены в ряде монографий, что автор счел целесообразным остановиться на них лишь коротко во введении. Все критические замечания будут с признательностью приняты.

ВВЕДЕНИЕ

Еще сравнительно недавно область использования клеев ограничивалась главным образом склеиванием дерева, бумаги, кожи, резины, фарфора, стекла, целлулоида и некоторых других материалов. В производстве фанеры, мебели, музыкальных инструментов, в переплетном и канцелярском деле, в обувной промышленности, а также в быту для ремонта предметов домашнего обихода использовались клеи на основе веществ природного происхождения — мездровые, костные, альбуминовые, казеиновые и клеи из натурального каучука. Большая часть этих клеящих материалов не обладает атмосферостойкостью, подвержена гниению, вследствие чего клеевые соединения быстро утрачивают свои прочностные свойства.

Современные синтетические клеи склеивают любые материалы, образуя высокопрочные долговечные соединения, способные работать в широком интервале температур и в любых климатических условиях.

Первыми промышленными синтетическими клеями были клеи для дерева на основе фенолоформальдегидных и позднее карбамидных смол. Применение этих клеев в деревообрабатывающей промышленности явилось значительным шагом вперед, так как позволило надежно соединять различные породы дерева при изготовлении фанеры, мебели и других изделий.

Развитие химии полимеров привело к дальнейшим успехам в деле создания синтетических клеящих материалов. Карбинольный клей, представляющий собой полимер диметилвинилэтинилкарбинола, разработанный в 1940 г. академиком И. Н. Назаровым, и клеящие композиции на основе совмещенных фенолоформальдегидных и поливинилацетальных смол, созданные несколько позднее проф. Г. С. Петровым с сотр., значительно расширили область применения синтетических клеев. С помощью этих клеев оказалось возможным склеивать не только неметаллические материалы, но и различные металлы, а также металлы с неметаллическими материалами.

В последнее время создано большое число клеев на основе терморезистивных полимеров и различных термопластов и эластомеров. Разработаны клеи на основе эпоксидов, полиуретанов, поли-

гетероариленов, полиэфиров, полиамидов, модифицированных фенолоформальдегидных смол, синтетических каучуков, а также органических полимеров, совмещенных с различными элементоорганическими соединениями. Теплостойкость таких клеев достигает 350 °С. Большой интерес представляют клеи на основе элементоорганических и неорганических полимеров, теплостойкость которых 1000 °С и выше.

Современные клеи пригодны для склеивания различных пластических масс, силикатного и органического стекла, натуральной и искусственной кожи, каучуков и резин, фарфора, керамики, бетона, графита, бумаги, различных пород дерева, хлопчатобумажных и шерстяных тканей, изделий из синтетических волокон, а также стали, серебра, меди, алюминиевых, магниевых, титановых сплавов и других металлов и неметаллических материалов.

Важным свойством соединений на основе синтетических клеев является их атмосферостойкость, способность противостоять коррозии и гниению. В ряде случаев клеевые соединения обеспечивают герметичность конструкций.

Исключительный интерес для машиностроения и многих других областей техники представляет склеивание металлических конструкций. В этом случае достигается высокая прочность, в особенности при склеивании тонких листов, частичное или практически полное устранение концентрации внутренних напряжений, характерное для клепаных и сварных соединений, а также большая долговечность по сравнению с клепаными или монолитными конструкциями. Кроме того, в ряде случаев снижается стоимость производства, уменьшается вес конструкций, значительно упрощается технология изготовления машин и агрегатов.

Большое значение имеют клеи для авиационной промышленности, где применяются клееные металлические, а также стеклопластиковые конструкции. Применение синтетических клеев в авиационной технике позволяет создать конструкции с гладкой наружной поверхностью, что значительно улучшает аэродинамические характеристики изделий. Большое значение клеевые соединения приобрели в вертолетостроении, где с их помощью изготавливаются металлические и стеклопластиковые лопасти несущих винтов с высоким ресурсом работы. В автомобиле- и тракторостроении клеи применяются для приклеивания тормозных накладок к металлу, что является более эффективным по сравнению с другими видами крепления.

Склеивание металлов и других конструкционных материалов распространено при изготовлении различных конструкций и изделий в судостроении, строительной технике, электротехнической, радиотехнической и химической промышленности. Клеи применяются в абразивной технике, при изготовлении инструментов, в медицине и т. д.

Очень широко клеи используются для склеивания разнообразных неметаллических материалов и приклеивания их к металлам.

Однако клеи имеют ряд недостатков, которые необходимо учитывать. Серьезным недостатком большинства клеев является относительно низкая теплостойкость (до 350°C). Правда, новые клеи на основе элементоорганических и неорганических полимеров могут работать при температурах, превышающих 1000°C , однако многие из них не обладают достаточной эластичностью, что пока ограничивает возможности их применения.

Недостатком клеевых соединений является их небольшая прочность при неравномерном отрыве, а также необходимость во многих случаях склеивать ими при нагревании. Отсутствие надежных методов определения прочности клеевых соединений без разрушения конструкции в определенной степени препятствует широкому внедрению клеев в некоторые отрасли промышленности.

Современная техника предъявляет к клеям и клеевым соединениям разнообразные требования. Клеи должны быть удобны в применении, иметь достаточный срок хранения и по возможности не содержать токсичных веществ. Клеевые соединения металлов должны обладать высокой прочностью, которая определяется характером и значением напряжений, возникающих в конструкции в условиях ее эксплуатации. Чаще всего при проектировании металлических конструкций расчет клеевых соединений ведется по следующим основным показателям: разрушающее напряжение при сдвиге (при комнатной температуре должно быть $200\text{--}400\text{ кгс/см}^2$), предел выносливости при сдвиге (в течение 10^6 циклов — от 40 до 80 кгс/см^2) и длительная прочность при сдвиге (200 ч — от 80 до 120 кгс/см^2). В ряде случаев клеевые конструкции должны обеспечивать прочность при неравномерном отрыве до $50\text{--}80\text{ кгс/см}$. Очень важным является требование долговечности клеевых соединений в любых климатических условиях, а также прочность при температурах эксплуатации. Клеевые соединения неметаллических материалов должны иметь прочность, близкую к прочности склеиваемых материалов.

Итак, клеи представляют собой вещества или смеси веществ органической, элементоорганической или неорганической природы, которые благодаря сочетанию таких свойств, как хорошая адгезия, механическая прочность в требуемом интервале температур, отсутствие хрупкости, минимальная усадка при отверждении и т. д., пригодны для прочного соединения различных материалов [1, т. 1, с. 1035].

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) [2, т. 1, с. 22].

Рассматривая процессы склеивания, необходимо учитывать и когезию (когезионную прочность материалов) — сцепление молекул внутри физического тела под действием сил притяжения [3, т. 1, с. 1039]. Между молекулами адгезива и субстрата возникают

различные связи: слабые межмолекулярные, сильные — химические. Промежуточное положение занимает водородная связь [4].

Рассматривая адгезию как результат взаимодействия молекул адгезива и субстрата, можно утверждать, что для образования прочного соединения оба контактирующих материала должны содержать способные к взаимодействию функциональные группы. Таким образом, адгезионные и когезионные характеристики, а следовательно, и прочность клеевых соединений определяются в основном химической природой и структурой взаимодействующих материалов [5, 6].

Рассмотрим коротко основные положения теории адгезии, роль поверхностных явлений и процессов, протекающих при образовании клеевых соединений. Кроме того, ниже будут рассмотрены вопросы, связанные с влиянием строения, структуры и молекулярного веса полимеров на их клеящие свойства, а также влияние природы и состояния поверхности склеиваемых материалов, условий формирования клеевых соединений на процесс склеивания и прочность соединений.

ТЕОРИИ АДГЕЗИИ

Весьма распространенной является теория об адсорбционной природе адгезии, рассматривающая образование связи между адгезивом и субстратом как результат действия межмолекулярных сил [7—12]. Утверждение о том, что адгезия обусловлена действием межмолекулярных сил, основано на известных фактах, свидетельствующих о возможности склеивания клеем на основе вещества, содержащего функциональные группы, различных полярных материалов и о трудности склеивания инертных материалов клеями на основе полимеров, не содержащих функциональных групп. Существовало так называемое правило полярности: «высокая адгезия не может быть достигнута между полярным субстратом и неполярным адгезивом или между неполярным субстратом и полярным адгезивом» [7, 13].

В настоящее время теория во многом отличается от своего первого варианта. В частности установлено, что правило полярности иногда не соблюдается: полярные субстраты, как оказалось, могут быть склеены неполярными или слабополярными адгезивами. Даже такие материалы, как полиэтилен и политетрафторэтилен, могут обладать хорошей адгезией к металлам [14—16].

В отличие от исходных положений адсорбционной теории современные представления о молекулярном взаимодействии на границе раздела адгезив — субстрат учитывают последние достижения науки о полимерах, являющихся основой большинства адгезивов [5; 6; 17, с. 22]. Однако установление количественной функциональной зависимости между природой, концентрацией функциональных групп, дипольными моментами, диэлектрической проницаемостью и другими физическими и физико-химическими свой-

ствами адгезивов и субстратов представляется исключительно сложным и является проблемой будущего.

В основе электрической теории адгезии [18—21, 29, 39] лежит представление о двойном электрическом слое, образующемся при тесном контакте двух поверхностей. Электрическая теория адгезии учитывает также и роль молекулярного взаимодействия в явлениях адгезии. Адсорбционные процессы считаются важными лишь постольку, поскольку в результате их протекания возникает перераспределение электронов на границе раздела, приводящее к образованию двойного электрического слоя. Если в контакте находятся полимер и металл, то последний всегда является донором электронов. В связи с этим граничные слои металла обедняются электронами, а граничные слои полимера ими обогащаются, что приводит к возникновению двойного электрического слоя. При отрыве поверхность металла оказывается заряженной положительно, поверхность же полимера — отрицательно. Отрицательный заряд обусловлен избытком электронов на поверхности полимера.

Возникновение двойного электрического слоя можно представить себе как косвенный результат ориентированной адсорбции полярных функциональных групп полимера. Ориентация полярных групп должна изменить разность потенциалов между фазами, что и приводит к образованию двойного электрического слоя. Если функциональная группа обладает свойствами донора или акцептора электронов, способных переходить через границу раздела фаз (и, следовательно, создавать двойной электрический слой, обе равноименные обкладки которого разъединяются при отрыве), то это свидетельствует о прямом влиянии функциональных групп на плотность зарядов двойного электрического слоя. Полимер может вести себя как донор или как акцептор электронов в зависимости от того, с поверхностью какого вещества он приходит в контакт.

Исследование механизма образования двойного электрического слоя привело к выводу об электронном механизме процесса, происходящего в результате химического взаимодействия между клеящим полимером и склеиваемым материалом [23; 24, с. 17].

Согласно диффузионной теории [25—30], адгезия и аутогезия полимеров сводятся к диффузии цепных молекул или их участков и к образованию в результате этого прочной связи между адгезивом и субстратом. Процесс диффузии приводит к исчезновению резкой границы раздела между поверхностями и к образованию «спайки», имеющей промежуточный состав.

Диффузионная теория адгезии хорошо объясняет влияние на процесс склеивания ряда технологических факторов (применение при склеивании растворителя, общего для адгезива и субстрата, введение в адгезив пластификатора или наполнителя и т. д.), но совершенно неприменима для объяснения процесса склеивания металлов, стекла, керамики, древесины, кожи, бумаги и др.

Существуют и другие теоретические представления об адгезии. Так, некоторые исследователи отводят главную роль микрореоло-

гическим процессам, протекающим при образовании адгезионной связи на границе раздела клей — склеиваемый материал [31, с. 134; 32; 33]. Существует мнение, что разрушение адгезионных соединений металлов с полимерами происходит или по объему полимера или в зоне слабого граничного слоя, где находятся низкомолекулярные вещества, и поэтому адгезионный тип разрушения никогда не реализуется [34]. Экспериментальным подтверждением роли слабых граничных слоев в адгезии полимеров может служить увеличение прочности соединений металл — полиэтилен при экстрагировании из полимера низкомолекулярных фракций и существенное уменьшение прочности при введении в полиэтилен низкомолекулярных веществ [34].

Некоторые исследователи объясняют взаимодействие в зоне контакта адгезив — субстрат не только наличием функциональных групп: на поверхности раздела возможно и образование комплексов с переносом заряда, которое приводит к значительному выигрышу энергии [5].

Возможно также протекание каталитических реакций, приводящих к образованию в полимере ненасыщенных связей и функциональных групп, вступающих затем во взаимодействие со склеиваемым материалом [5, 6].

Повышение адгезии полимеров может быть достигнуто введением полисопряженных систем. Так, например, ничтожные добавки полифенилацетилена или полифенилбутадиена в полиэфиримид приводят к увеличению адгезии полимера к металлу [6].

Нанесение на субстрат, в том числе на металл, пленки полимера может привести к повышению прочности субстрата, что открывает принципиально новые перспективы увеличения адгезии [7].

Адгезионные явления могут быть рассмотрены также в свете квантовых представлений о строении и взаимодействии молекул [35, с. 288].

Полнота контакта адгезива с поверхностью субстрата в процессе адгезионного соединения, определяемая вязкостью адгезива, условиями склеивания, состоянием поверхности субстрата и другими факторами, в значительной степени зависит от смачивающей способности и поверхностного натяжения [36, 37]. Чем полнее смачивание, тем выше в конечном счете может быть прочность адгезионного соединения.

Учитывая представления о критическом поверхностном натяжении смачивания для твердого тела и об условиях смачивания жидкостью твердого тела, в ряде случаев удастся заранее предвидеть возможность применения того или иного адгезива для данного субстрата или наоборот — предусмотреть, какой из субстратов будет лучше склеиваться данным адгезивом [38—40].

Вполне обоснованным можно считать мнение о том, что смачивание, а также и растекание следует рассматривать как проявление молекулярных сил на границе раздела фаз, связанных прежде всего с химической природой адгезива и субстрата [5].