

Д.А.КАРДАШОВ

ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ



Д. А. КАРДАШОВ

ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1973

Кардашов Д. А.

Эпоксидные клеи. М., «Химия», 1973.

192 с., 47 табл.; 44 рис.; список литературы 290 ссылок.

В книге подробно описаны методы получения и свойства клеевых эпоксидных смол и клеевых композиций на их основе, технология склеивания металлов и неметаллических материалов эпоксидными клеями, свойства и методы испытания клеевых соединений. Большое внимание уделено рассмотрению областей применения эпоксидных клеев в различных отраслях народного хозяйства.

Книга предназначена для инженеров, техников и исследователей, занимающихся разработкой, производством и применением синтетических клеев.

6П7.56

К $\frac{3149-080}{050(01)-73}$ 91-73

© Издательство «Химия», 1973

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава I. Клеевые эпоксидные смолы	7
Методы испытания смол	25
Литература	30
Глава II. Отверждение эпоксидных клеевых смол	32
Отверждение аминами	34
Отверждение низкомолекулярными полиамидами	37
Отверждение изоцианатами	39
Отверждение феноло- и amino-формальдегидными смолами	39
Отверждение ангидридами органических кислот	40
Отверждение другими отвердителями	45
Отверждение инициаторами ионной полимеризации	49
Свойства отвержденных эпоксидных смол и композиций	51
Литература	66
Глава III. Эпоксидные клеи	68
Клеи, отверждающиеся без нагревания	76
Клеи, отверждаемые аминами	76
Клеи, отверждаемые низкомолекулярными полиамидами	93
Клеи, отверждающиеся при нагревании	101
Клеи, отверждаемые ангидридами органических кислот	102
Клеи, отверждаемые дициандиамином	105
Эпоксидно-фенольные клеи	115
Эпоксидно-полиамидные клеи	120
Эпоксидно-фурановые клеи	121
Эпоксидно-кремнийорганические клеи	121
Прочие эпоксидные клеи	126
Литература	144

Глава IV. Применение эпоксидных клеев	149
Применение клеев в машиностроении	155
Применение клеев в авиационной промышленности . . .	158
Применение клеев в космической технике	168
Применение клеев в строительстве	172
Применение клеев на железнодорожном транспорте . . .	177
Применение клеев в приборостроении	180
Применение клеев в судостроении	181
Применение клеев в различных областях техники . . .	182
Техника безопасности при работе с эпоксидными клеями	183
Методы испытания физических и физико-химических свойств клеев	184
Литература	185
Указатель марок клеев	190

ВВЕДЕНИЕ

Клеящие материалы на основе различных эпоксидных смол благодаря исключительно интересному сочетанию свойств нашли широкое применение во многих отраслях промышленности.

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры или индивидуальные низкомолекулярные продукты, превращающиеся в процессе отверждения в эпоксидные сшитые полимеры. Они отверждаются с небольшими усадками как при обычных, так и при повышенных температурах без выделения побочных веществ, образуя продукты с хорошими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками и высокой адгезией к металлам и многим неметаллическим материалам.

Первые сведения об эпоксидных смолах появились в 1943 г., но лишь в 1946 г. швейцарская фирма «Ciba» выпустила эпоксидный клей Аральдит I.

В настоящее время известны многочисленные эпоксидные клеевые композиции, пригодные для работы в широком интервале температур, обладающие высокой прочностью, длительным сроком службы и удобной технологией применения.

Эпоксидные клеи пригодны для соединения большого числа различных материалов в строительстве, в автомобильной, авиационной, судостроительной, электро- и радиотехнической промышленности, машиностроении, приборостроении и многих других отраслях народного хозяйства. Применение эпоксидных клеев дает значительный технический и экономический эффект, позволяя совершенствовать процессы изготовления элементов различных конструкций, приборов, приспособлений и изделий.

В данной книге все эпоксидные клеи для удобства рассмотрения разделены на две основные группы: клеи

холодного отверждения и клеи горячего отверждения. Такое деление в известной мере условно, так как не требующие нагревания композиции могут отверждаться и при повышенных температурах, что во многих случаях приводит к повышению их прочностных характеристик и улучшению других свойств. Однако основное различие между клеями этих двух групп состоит в том, что клеи горячего отверждения применяются преимущественно в качестве конструктивных клеев повышенной теплоустойчивости при склеивании силовых изделий ответственного назначения из металлов и неметаллических материалов. Клеи холодного отверждения используют главным образом для склеивания неметаллических материалов (пластмассы, резины, ткани, фарфор, керамика, бумага и др.) и приклеивания их к различным металлам.

Эпоксидные клеевые смолы могут быть получены двумя основными способами:

а) взаимодействием эпихлоргидрина (или дихлоргидрина) с двух- или многоатомными фенолами, резорцином, анилином, фенольными смолами, аминами, алифатическими диолами и некоторыми другими соединениями;

б) прямым эпоксидированием ненасыщенных соединений надкислотами.

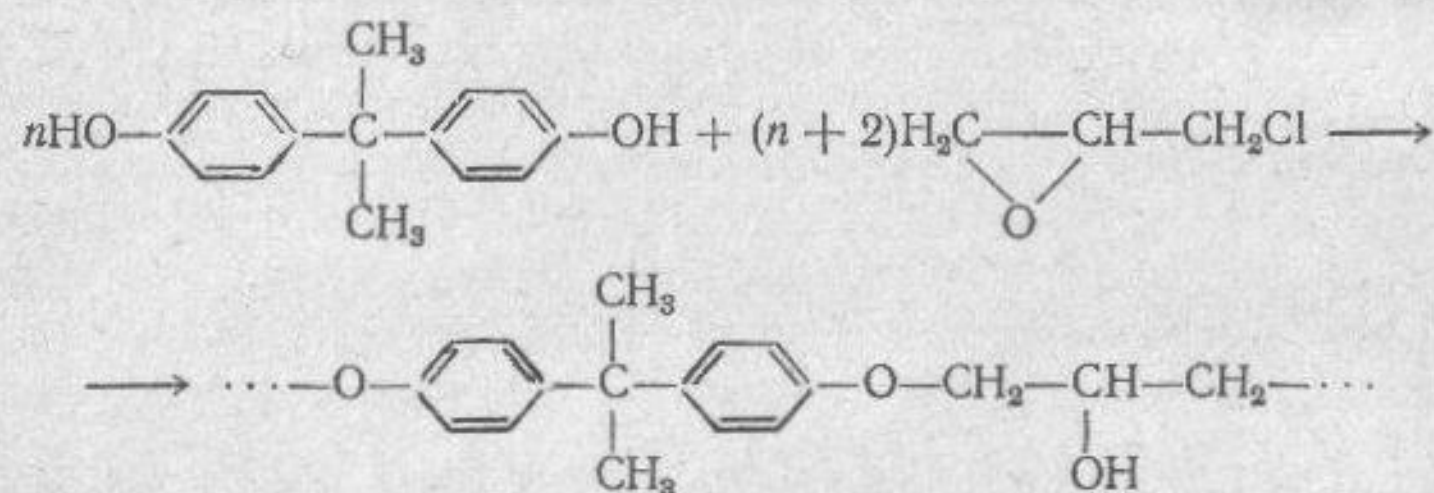
Первым способом получают диэпоксидные смолы на основе дифенилолпропана, диаминодифенилметана, анилина и фенолфталеина; алифатические диэпоксиды; полиэпоксидные смолы на основе эпоксиноволаков; эпоксициануратные смолы и смолы на основе полифенолов. Путем прямого эпоксидирования получают диоксид дидициклопентадиена, монооксидвинилциклогексен, а также эпоксидированный дивинил, эпоксидированный дивинилстирол и другие соединения.

Эпоксидные соединения в неотвержденном состоянии представляют собой в зависимости от молекулярного веса вязкие жидкости или твердые продукты с относительно невысокой температурой плавления, хорошо растворимые в низших кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях. Смолы нерастворимы в воде, бензине и ограниченно растворимы в спиртах.

Существует метод получения эпоксидных смол путем сплавления жидких низкомолекулярных продуктов с дифенилолпропаном. Известны также непрерывные способы получения эпоксидных олигомеров.

Большинство клеевых эпоксидных смол получают из эпихлоргидрина и дифенилолпропана¹ в среде органиче-

ского растворителя. Реакция получения смолы протекает по следующей схеме:



Процесс поликонденсации осуществляется следующим образом². В реакционный аппарат (рис. 1) последовательно загружают эпихлоргидрин и растворитель (толуол, ксилол, их смеси с бутанолом или циклогексаном), после чего при перемешивании вводят дифенилолпропан. В течение 1 ч раствор перемешивается при охлаждении, затем к реакционной смеси постепенно добавляют водный раствор едкого натра при температуре не выше 75 °С. После этого раствор выдерживают в течение 3 ч, отделяют водный слой от раствора образовавшейся смолы, нейтрализуют его двуокисью углерода и обезвоживают перегонкой азеотропной смеси в вакууме. Образовавшийся в процессе получения смолы раствор хлористого натрия отфильтровывают, от раствора смолы отгоняют растворитель. Таким способом обычно получают эпоксидные смолы с молекулярным весом 600—1000. При синтезе низкомолекулярных смол (мол. вес. 350—400) растворителем является сам эпихлоргидрин, а процесс ведется в среде инертного газа.

Существуют и другие способы получения эпоксидных смол на основе дифенилолпропана³, в том числе метод поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз⁴. В СССР разработан одностадийный эмульсионный способ получения эпоксидных смол различного молекулярного веса. В качестве эмульгаторов предложены натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, сульфат целлюлозы и др.⁵.

Процесс получения эпоксидной смолы методом сплавления жидких низкомолекулярных смол с дифенилолпропаном проводится при 160—200 °С в атмосфере инертно-

го газа. В этом случае образуются продукты с повышенным молекулярным весом³.

Отечественной промышленностью выпускается большое число эпоксидных смол с различным молекулярным

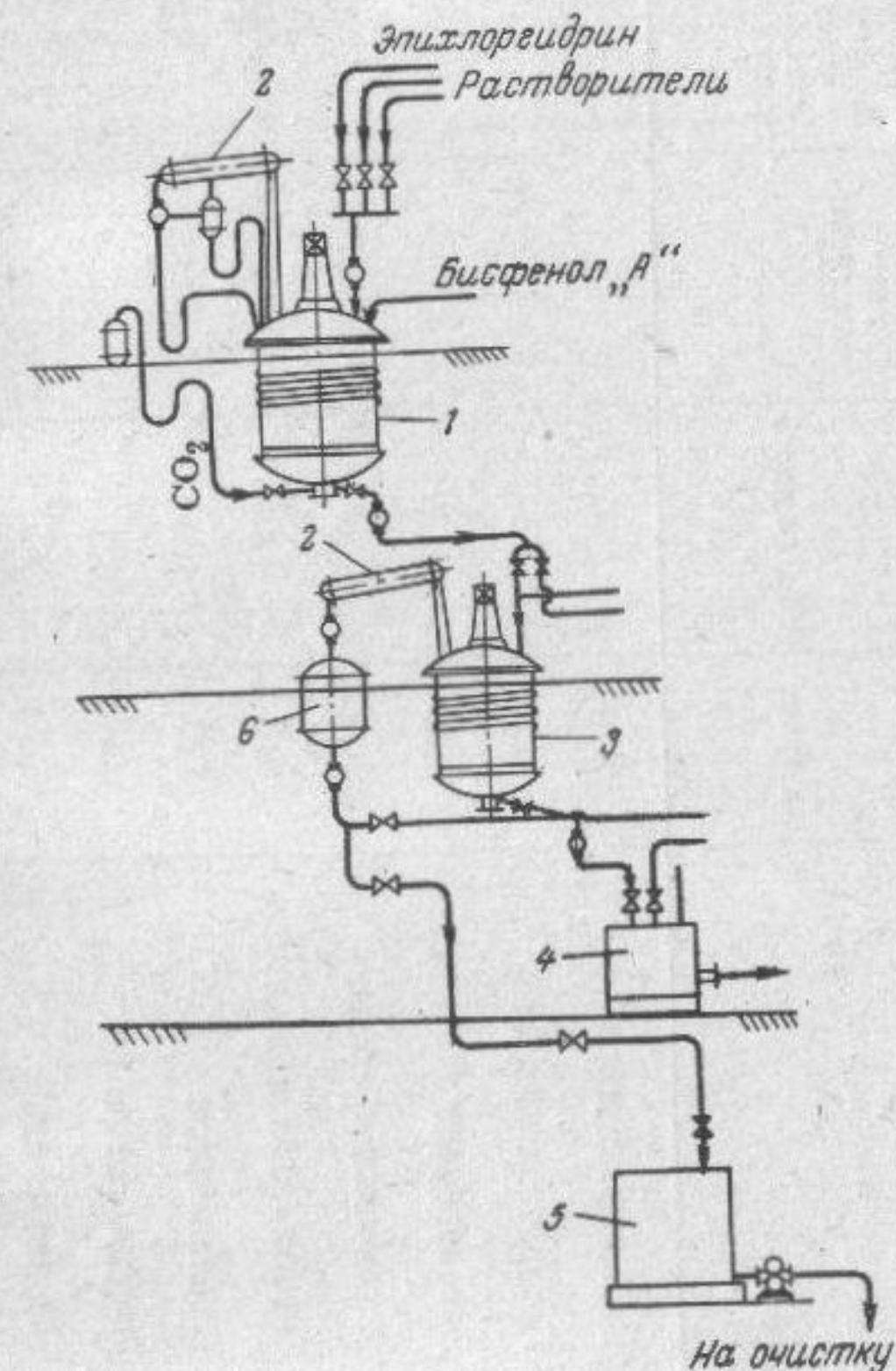


Рис. 1. Схема получения эпоксидной смолы:
1 — реакционный аппарат; 2 — конденсатор; 3 — аппарат для обезвоживания смолы; 4 — емкость для готового раствора смолы; 5 — приемник для сточных вод; 6 — приемник для конденсата.

весом на основе дифенилолпропана, отличающихся друг от друга содержанием эпоксидных групп, вязкостью и другими свойствами. Основные характеристики этих смол приведены в табл. 1. Смолы применяются для изготовления на их основе клеящих композиций различного назначения, компаундов и других материалов⁶.

**Таблица 1. Свойства отечественных эпоксидных клеевых смол
на основе дифенилолпропана**

Марка смолы	Молекулярный вес	Количество эпоксидных групп, %	Внешний вид	Содержание, %, не более		Температура размягчения, °C	Условная вязкость (по шариковому вискозиметру) через 2 ч после смешения с отвердителем при 100° C, сек
				летучих	общего хлора		
ЭД-5	360—470	18—23	Низковязкая смола	2,0	1,5	—	10,0
Э-40	600	16—21	Прозрачная жидкость	—	—	—	—
ЭД-6	480—600	13—18	Вязкая смола	1,0	0,75	10	70,0
ЭД-П	600—800	11—14	Высоковязкая смола	1,0	1,5	15—30	35,0
Э-37	500—800	11—17	Сиропообразная жидкость	0,5	0,005 (ион хлора)	—	Не более 35,0
ЭД-Л	800—1200	8—11	Твердая смола	1,0	1,5	40—60	100,0
Э-41	950	9—12	Твердая смола	—	0,1 (ион хлора)	72—82	—
Э-44	1600	6—8,5	Твердая смола	—	0,2	82—88	—
Э-42	2500	2,0—4,5	Твердая смола	—	0,2	95—105	1
Э-05	3500	1,5—2,5	Твердая смола	—	—	—	—

Свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина, выпускаемых в США и Швейцарии, приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана, выпускаемых фирмой «Ciba» (Швейцария)

Марка смолы	Содержание эпоксидных групп, %	Температура размягчения, °C
Аральдит GY-250	30,0	—
Аральдит GY-280	21,6	—
Аральдит 6071	11,4—12,5	64—76
Аральдит 7072	13,8—18,9	75—85
Аральдит 6084	5,7—6,3	95—105
Аральдит 6099	1,4—2,3	140—155

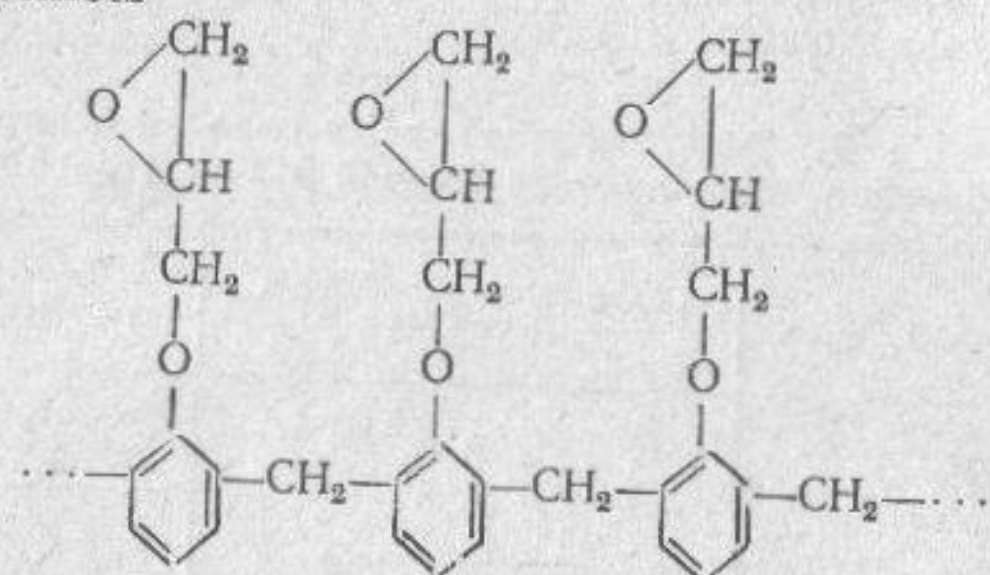
Таблица 3. Свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана, выпускаемых фирмой «Shell» (США)

Марка смолы	Молекулярный вес	Содержание эпоксидных групп, %	Температура размягчения, °C
Эпикот 815	—	28,5—31,4	—
Эпикот 828	380	28,5—31,4	—
Эпикот 834	470	19,9—25,0	—
Эпикот 1001	900	11,4—12,5	64—76
Эпикот 1004	400	5,7—6,3	95—102
Эпикот 1007	2900	2,8—3,4	125—132
Эпикот 1009	3750	1,4—2,3	140—155

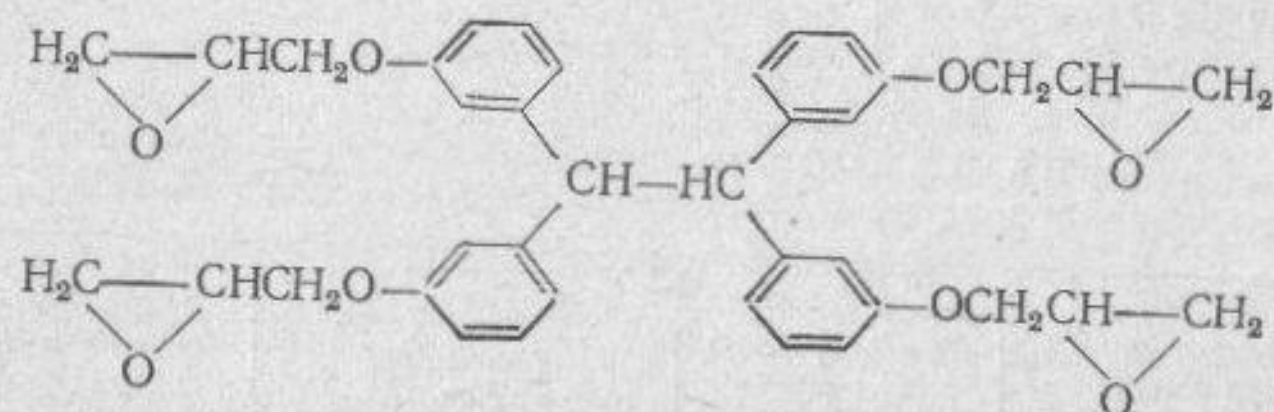
Кроме дифенилолпропана для синтеза эпоксидных смол предложены резорцин, гидрохинон, флороглюцин, фенолфталейн и другие ароматические гидроксилсодержащие соединения. Применяют также *n,n'*-диоксидифенилметан и *n,n'*-диоксидифенилсульфон^{7, 8}.

Накопление ароматических ядер в молекуле эпоксида, а также введение некоторых гетероатомов, например фосфора, и атомов фтора, хлора, брома в большинстве случаев приводят к повышению теплостойкости и снижению горючести клеевых соединений¹⁷. Повышенной теплостойкостью обладают эпоксидированные новолачные феноло-формальдегидные олигомеры, получающиеся

в результате реакции между фенольной смолой и эпихлоргидрином⁹



а также полимеры глицидилового эфира тетрафенилолэтана



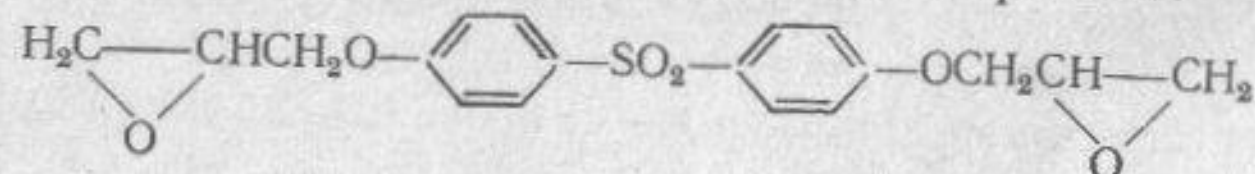
Прочность клеевых соединений на их основе выше прочности обычных эпоксидных клеев и очень незначительно изменяется^{10, 11} в интервале температур 20—200 °С:

Клеящее вещество	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²					
	20 °С	60 °С	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С
Эпоксидноволак*	160	—	—	150	148	—
Глицидиловый эфир тетрафенилолэтана	155	—	—	—	155	105
Смола на основе дифенилолпропана (отвердитель дициандиамида)	220	220	200	20	0	—

* Эпоксидированный новолачный феноло-формальдегидный олигомер.

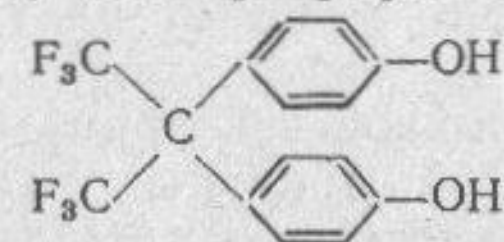
Смолы на основе *n,n'*-диоксидифенилметана характеризуются более высокой теплостойкостью в отвержденном состоянии по сравнению со смолами из дифенилолпропана.

Из *n,n'*-диоксидифенилсульфона и эпихлоргидрина получают диглицидиловый эфир с температурой плавления 162—163 °С, имеющий следующее строение:



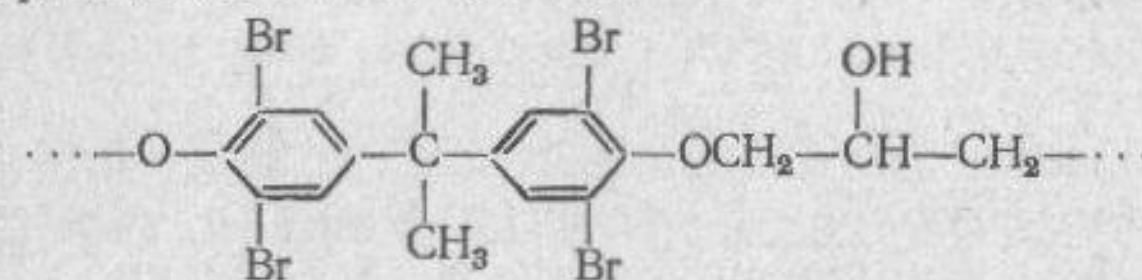
Клеевые композиции, содержащие эпоксидные смолы на основе диоксидифенилсульфона, отличаются повышенной термостабильностью, но отверждаются с низкой скоростью.

Представляют интерес смолы, синтезируемые на основе фторированного аналога дифенилолпропана — 2,2-ди-(*p*-оксифенил)-гексафторпропана:

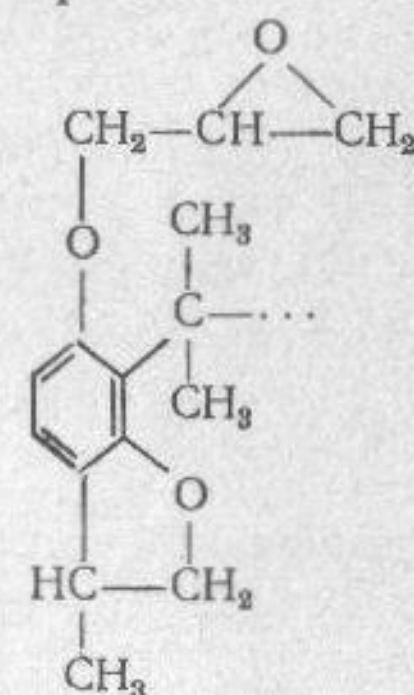


На основе этого дифенола получена теплостойкая и трудно воспламеняющаяся эпоксидная смола с молекулярным весом 3500 (т. плавл. 132 °С), растворимая в циклогексаноне и способная отверждаться с применением обычных отвердителей¹².

Для производства термостойких эпоксидных смол с пониженной горючестью предложены смолы на основе тетрабром-бис-фенола⁷. Известны³ теплостойкие и негорючие смолы на основе бромированных продуктов с молекулярным весом до 100 000:

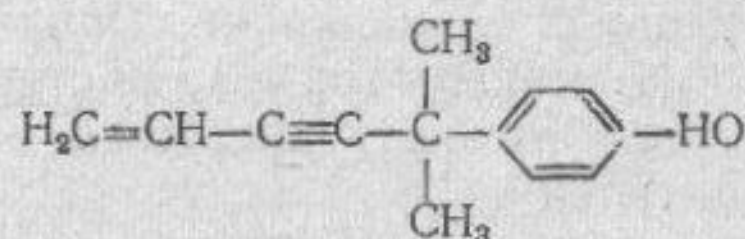


Эпоксидные смолы с высокой температурой плавления (до 182 °С) получены обработкой эпихлоргидрином в щелочной среде продукта конденсации резорцина с ацетоном¹³. Полимеры имеют следующее строение:



Термостойкие эпоксидные смолы получают при взаимодействии с эпихлоргидрином неконденсированных многоядерных фенолов [например, три-(4-оксифенил)-метана]¹⁴, полифенолов, образующихся в результате реакции фенолов с ненасыщенными альдегидами (например, с акролеином)³, дифенолов, получающихся при взаимодействии одноатомных фенолов с ароматическими соединениями, содержащими одну или две винильные группы (стирол, дивинилбензол)⁸.

Высокой теплостойкостью характеризуются смолы, представляющие собой продукты реакции эпихлоргидрина и фенолов с заместителями, содержащими кратные связи¹⁵:



Огнестойкие эпоксидные смолы предложено получать взаимодействием эпоксиновлачной смолы и галогензамещенного фенола, например три-, тетра-, пентабромфенола, или три-, тетра-, пентахлорфенола, или их смесей. Смолы отверждаются с помощью обычных отвердителей¹⁶.

При реакции метилолзамещенных галоген-бис-циклогептенил-бис-фенолов с галогеналканами образуются эпоксиэфиры, характеризующиеся пониженной горючестью¹⁷.

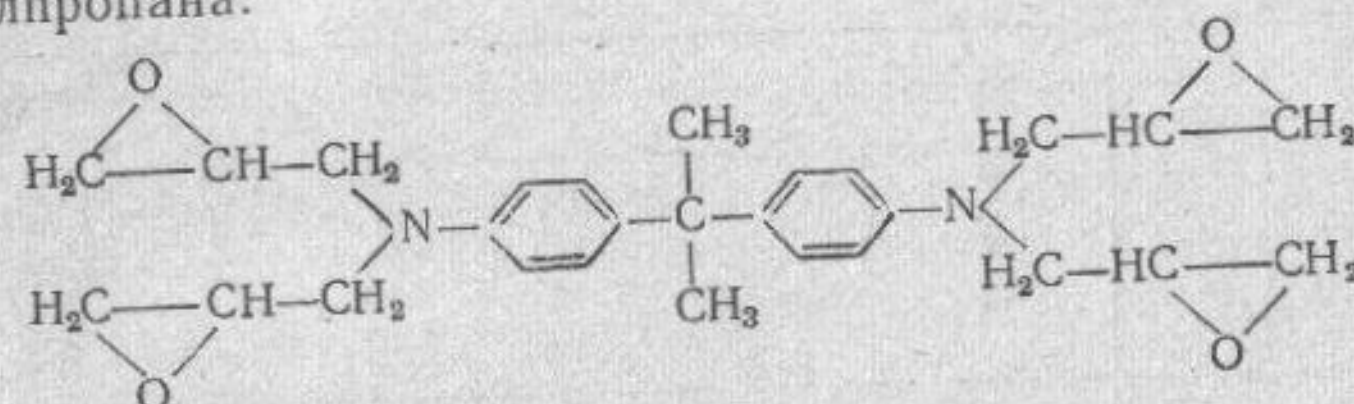
Термостойкие эпоксидные смолы получают конденсацией фенолфталеино-формальдегидной смолы резольного типа с эпихлоргидрином в щелочной среде. Для получения композиций на основе этих смол пригодны обычные отвердители эпоксидов¹⁸.

Представляют интерес высокомолекулярные (молекулярный вес 25 тыс.—70 тыс.) термопластичные гидроксилсодержащие полиэфиры, являющиеся продуктами взаимодействия дифенолов с эпихлоргидрином или трихлоргидрином¹⁹. Их называют фенокисмолами.

Отечественная смола марки ЭООС, содержащая не более 0,9% эпоксидных групп и 5—6% гидроксильных групп, получается гетерофазной поликонденсацией дифенилолпропана и трихлоргидрина, взятых в эквимольном соотношении. Смола выпускается в виде раствора

в циклогексаноне. Такие смолы могут совмещаться с изоцианатами, феноло-, карбамидо- и меламино-формальдегидными смолами, что приводит к повышению механической прочности, теплостойкости и стойкости к действию ароматических углеводородов, кетонов и других растворителей.

Примером азотсодержащих клеящих полимеров является смола на основе *n,n'*-ди-(глицидиламино)-дифенилпропана:



Прочностные характеристики клеевых соединений на ее основе, их термостойкость и термостабильность достигают высоких значений (рис. 2 и 3)¹¹.

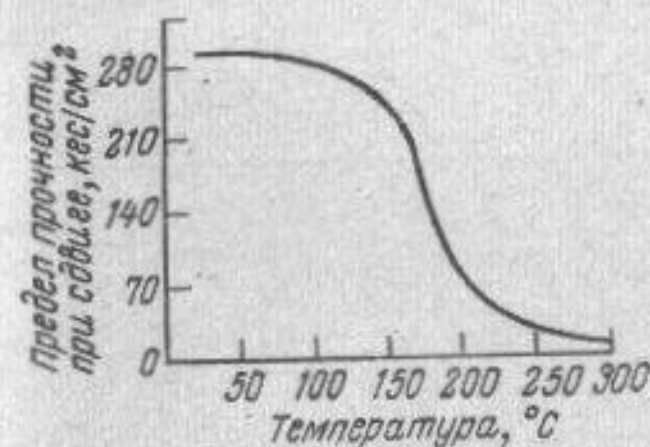


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений на клее из смолы на основе *n,n'*-ди-(глицидиламино)-дифенилпропана от температуры (отвердитель — метилendiамин).

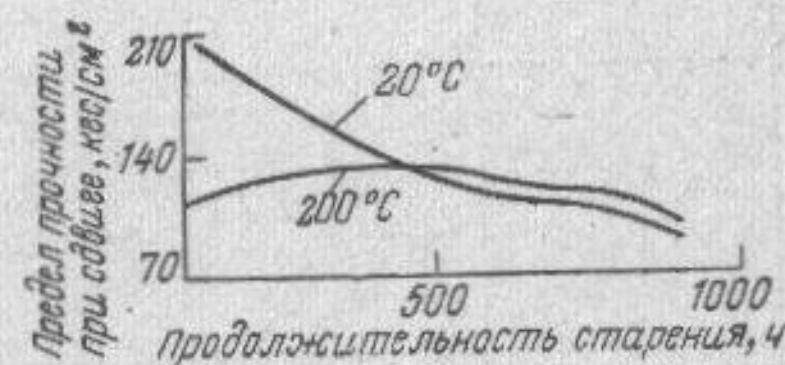


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее из смолы на основе *n,n'*-ди-(глициламино)-дифенилпропана от продолжительности старения при 200°C.

К числу теплостойких отечественных азотсодержащих эпоксидных полимеров относятся смолы марок ЭА (продукт конденсации анилина с эпихлоргидрином), ЭМДА (получается при взаимодействии 4,4'-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином), а также смолы УП-610 (эпоксиамино-фенольная), УП-622Ф (эпоксианилино-формальдегидная), УП-622А (эпоксианилино-ацетоновая), УП-

Таблица 4. Свойства азотсодержащих эпоксидных смол²²

Марка смолы	Плотность, г/см ³	Вязкость по Хеннелеру при 40° С, спз	Содержание, %		
			эпоксидных групп	летучих, не более	органического хлора
ЭА, эпоксанилиновая	—	Не более 120	Не более 30	1,5	Не более 2,5
ЭМДА, продукт конденсации 4,4'-ди- аминодифенилметана с эпихлоргид- рином	—	10 000—12 000	31—38	0,4—1,5	0
УП-610, эпоксимино-фенольная	1,16	1100—1800	36—38	1,0	1,16
УП-622, эпоксанилино-фурфурольная	—	Консистенция смолы ЭД-5	25—28	2,0	—
УП-622Ф, эпоксанилино-формальде- гидная	—	То же	26—29	2,0	—
УП-622А, эпоксанилино-ацетоновая	1,2	500—1500	31—32	2,0	1,5
УП-622Ц, эпоксанилино-циклогекса- ноновая	—	1500	32,2	1,0	—

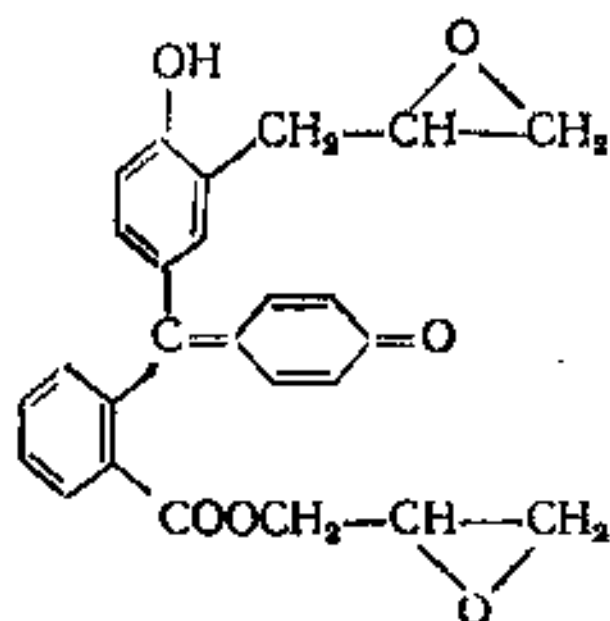
622Ц (эпоксиганилино-циклогексаноновая). Некоторые свойства²² этих смол приведены в табл. 4.

Смола ЭА хорошо совмещается с другими эпоксидными продуктами, полиэфирными смолами и некоторыми синтетическими каучуками; используется для получения клеящих, герметизирующих и заливочных композиций, главным образом в качестве активного разбавителя смол ЭД-5 и ЭД-6.

Смола ЭМДА хорошо совмещается с эпоксидными смолами на основе дифенилолпропана; рекомендуется для получения клеев повышенной теплостойкости.

Взаимодействием эпихлоргидрина с 3,9-ди-(оксифенилэтилен)-спироби-(*m*-диоксаланом) получается эпоксидная смола, содержащая 13,54% эпоксидных групп, отличающаяся высокими показателями механической прочности. Отверждается аналогично смолам на основе дифенилолпропана.

На основе фенолфталейна получают продукт ЭФФ, представляющую собой твердое хрупкое вещество с температурой каплепадения 60—70 °С, содержащее 15—17% эпоксидных групп:



При совмещении смолы ЭФФ со смолой ЭД-5 получают теплостойкие продукты с повышенной эластичностью.

В качестве разбавителя смол ЭД-5, ЭД-6 и других дифенилолпропановых смол применяется продукт марки ЭФ, получаемый при конденсации фурилового спирта с эпихлоргидрином. Это — низковязкая жидкость, содержащая 27—28% эпоксидных групп.

Для получения теплостойких композиций применяются смолы, представляющие собой продукты совмещения

дифенилолпропановых смол с фурфурольно-ацетоновой смолой ФА. К ним относятся смолы марок ФАЭД-8, ФАЭД-10, ФАЭД-11 и ФАЭД-13, теплостойкость которых (в отвержденном состоянии) достигает 130 °С.

Полиэпоксидные смолы, представляющие собой соединения, содержащие в цепи более двух эпоксидных групп, получают взаимодействием эпихлоргидрина с три- и полифункциональными соединениями — новолачными смолами, циануровой кислотой, многоядерными фенолами и др., а также прямым эпоксидированием ненасыщенных соединений, содержащих в цепи более двух двойных связей³.

Смолы этого типа являются твердыми продуктами с температурой размягчения выше 50 °С. В отвержденном состоянии смолы обладают повышенной теплостойкостью, но более низкой эластичностью, чем дифенилолпропановые. С целью снижения хрупкости и уменьшения вязкости композиций их совмещают со смолами ЭД-5, ЭД-Л и ЭА. Полиэпоксидные смолы применяют главным образом для изготовления теплостойких клесв.

Большой интерес для получения теплостойких клеев представляет смола ЭЦ, являющаяся продуктом конденсации циклического тримера циануровой кислоты с эпихлоргидрином (полиглицидилцианурат). Ниже показано, как изменяется вязкость композиции при введении смолы ЭЦ²⁴.

Состав		Вязкость, пз		
		при 25 °С	при 50 °С	при 100 °С
ЭЦ	Полиглицидилцианурат	—	—	200—500
ЭЦД	Полиглицидилцианурат + дифенилолпропановая смола	—	6500—12 000	100—150
АЦ-30	Полиглицидилцианурат + дифенилолпропановая смола + эпоксианилино- вая смола (ЭА)	700—700	80—90	—

Жизнеспособность совмещенных смол значительно (в 3—5 раз) выше, чем смолы ЭЦ.

Композиции на основе смолы ЭЦ отверждаются ангидридами ди- и поликарбоновых кислот, триэтанолами, потитанатом, некоторыми ароматическими аминами и др.

Свойства полиэпоксидов зависят от свойств исходных новолачных смол: с увеличением молекулярного веса но-

Таблица 5. Свойства полиэпоксидов на основе новолачных смол²¹

Тип полиэпоксидной смолы	Внешний вид	Содержание, %		
		эпоксидных групп	иона хлора	омыляемого хлора
На основе новолачной смолы, содержащей 2—3 элементарных звена	Вязкая смола коричневого цвета	20—24	0,10—0,15	1,0—1,5
На основе новолачной смолы, содержащей 10—12 элементарных звеньев	Вязкая смола желтого цвета	21—25	0,10—0,15	1,8—2,0
На основе смолы из <i>n</i> -трет-бутилфенола	Твердая смола коричневого цвета	11—17	0,20—0,23	1,5—1,9

Таблица 6. Свойства отечественных полиэпоксидных смол⁶

Марка	Способ получения	Внешний вид	Содержание эпоксидных групп, %	Температура плавления, °С	Содержание, %, не более	
					летучих	хлора
ЭН-6	Конденсация новолачной смолы с эпихлоргидрином	Твердая хрупкая смола желтого цвета	18—22	56—70	—	—
ЭЦ	Конденсация циклического тримера циануровой кислоты с эпихлоргидрином	Высоковязкая или твердая смола желтого или коричневого цвета	Не менее 30	—	1,5	5,0 (общий хлор) 0,1 (ион хлора)
ЭТФ	Конденсация трифенола с эпихлоргидрином	Высоковязкая смола темно-желтого или коричневого цвета	Не менее 19,5	40—65	1,0	1,0 (общий хлор) 1,0 (ион хлора)

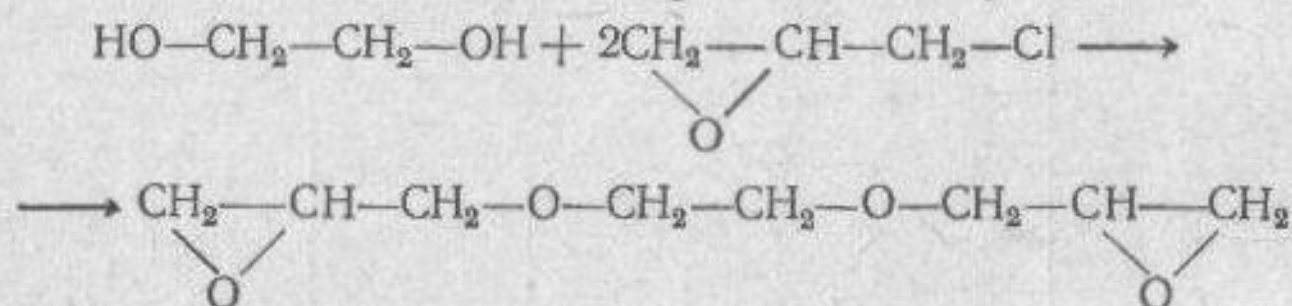
волака увеличивается вязкость полиэпоксидной смолы (табл. 5)⁷.

При совмещении со смолой ЭЦ продукта ФА получены²³ теплостойкие композиции ЭЦФА-1 и ЭЦФА-3.

Некоторые характеристики отечественных полиэпоксидных смол приведены в табл. 6.

Кроме этих смол, отечественной промышленностью производится полиэпоксидная смола 5Н, являющаяся продуктом взаимодействия эпихлоргидрина с начальным продуктом конденсации фенола и формальдегида. Смола 5Н представляет собой смесь низкомолекулярной полиэпоксидной смолы и фенилглицидилового эфира⁶.

Алифатические эпоксидные смолы получают при конденсации эпихлоргидрина с алифатическими спиртами (гликолями) в присутствии трехфтористого бора или других кислотных катализаторов по следующей схеме:



Алифатические эпоксиды представляют собой низкомолекулярные соединения (молекулярный вес 200—350), используемые в качестве активных разбавителей различных композиций на основе дифенилолпропановых смол, позволяющих регулировать вязкость, эластичность и скорость отверждения композиций.

Алифатические смолы содержат 3—8% гидроксильных групп; при введении этих соединений в клеевые композиции ухудшается стойкость последних к действию воды. Обычно в композицию вводится около 20 вес. ч. алифатического соединения на 100 вес. ч. смолы. Свойства отечественных алифатических эпоксидных смол приведены в табл. 7.

Прямым эпоксидированием некоторых ненасыщенных соединений получают циклические, циклоалифатические и алифатические моно-, ди- и полиэпоксидные соединения. Эпоксидирование проводят надкислотами — надуксусной, надбензойной и др. Отвержденные циклоалифатические эпоксиды устойчивы к действию УФ-света и токов утечки²⁰. К этому классу соединений относятся смолы марок ДДЦПД, МВЦГ и др.

Таблица 7. Свойства отечественных алифатических эпоксидных смол

Марка смолы	Внешний вид	Содержание, %					Вязкость, сПз, не более
		эпоксидных групп	летучих, не более	общего хлора	иона хлора	гидроксильных групп	
Э-181 (продукт конденсации этиленгликоля с эпихлоргидрином)	Низковязкая жидкость от темно-желтого до красно-коричневого цвета	25—30	7,0	Не более 0,5	—	—	80
МЭГ-1 (продукт конденсации этиленгликоля с эпихлоргидрином)	То же	24—26	2	0,5—1,5	0,06	3—4	50—100
ДЭГ-1 (продукт конденсации диэтиленгликоля с эпихлоргидрином)	Низковязкая жидкость от светло-желтого до коричневого цвета	Не менее 24	2,0	2,0	—	4—5	70
ДЭГ-19 (продукт конденсации диэтиленгликоля с эпихлоргидрином)	То же	17—22	2,5	2,5	0,1	7—9	80
ТЭГ-1 (продукт конденсации триэтиленгликоля с эпихлоргидрином)	То же	19	2,5	2,5	0,1	—	100
ТЭГ-17 (продукт конденсации триэтиленгликоля с эпихлоргидрином)	То же	15—20	2,5	2,5	—	7—9	100

Описанными выше методами получения эпоксидных смол не исчерпываются все возможности создания теплостойких и эластичных эпоксидных композиций, характеризующихся повышенными показателями диэлектрических свойств, водо- и атмосферостойкостью, негорючестью, простотой применения. Широко используются разнообразные способы модификации уже готовых дифе-

К числу полимеров, используемых для модификации эпоксидов с целью придания клеящим составам на их основе повышенной эластичности используются полисульфиды, различные полиамиды, поливинилацетаты,

а также каучуки, полиэфиракрилаты и другие соединения. Известно большое число эпоксидных клеевых смол и композиций, представляющих собой продукты модификации эпоксидов органическими и элементоорганическими терморезактивными соединениями, термопластами и эластомерами. Эпоксидные смолы модифицируют сплавлением с резольными смолами при 95—110 °С. При этом образуются теплостойкие клеевые смолы²².

Жидкие полисульфиды (в присутствии аминов) также являются модификаторами эпоксидных смол; они, придавая композициям повышенную эластичность, одновременно снижают теплостойкость.

Для модификации дифенилолпропановых смол с целью придания им повышенной эластичности и водостойкости используются продукты этерификации алифатических эпоксидов жирными кислотами (ДЭГ-Ж), эфирами фталевой кислоты (ДЭГ-Ф) и изоцианатом (ДЭГ-У)⁶.

Используются самостоятельно и могут служить модификаторами эпоксидных систем такие соединения как 6-метил-3,4-эпокситетрагидробензиловый эфир 6-метил-3,4-эпокситетрагидробензойной кислоты (смола Унокс-201 фирмы «Union Carbide», США). Этой же фирмой выпускаются другие циклоалифатические эпоксиды: Унокс-207 (дициклопентадиенэпоксид), Унокс-289, представляющий собой ди-(6-метил-3,4-эпокситетрагидробензиловый) эфир адипиновой кислоты¹⁸.

Для снижения вязкости и увеличения эластичности эпоксидных композиций применяют продукт конденсации фенола с эпихлоргидрином марки ЭФГ, содержащий 23% эпоксидных групп, и продукт ЭТФ-10, представляющий собой смесь алифатической смолы ЭЭТ-1 (получаемой конденсацией эпихлоргидрина с этриолом) и фенолглицидилового эфира ЭФГ (1:1); продукт содержит 22% эпоксидных групп.

Отечественной промышленностью выпускаются олигодиепэпоксиды, хорошо совмещающиеся с различными эпоксидными смолами с образованием композиций с повышенными морозостойкостью и эластичностью. К их числу относится олигодиепэпоксид²⁵ ПДИ-3А с молекулярным весом 4000—5000, содержащий 2—3% эпоксидных групп, на основе олигодиепов и эпихлоргидрина, а также смолы УП-563 и УП-599, получаемые на

основе дикарбонового олигодиепэпоксиды и эпоксидных смол ЭД-5 и Э-181 соответственно. Эти смолы содержат 6—8% эпоксидных групп; при отверждении образуют эластичные полимеры⁶.

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СМОЛ

Обычно эпоксидные смолы подвергают испытаниям на определение внешнего вида, плотности, вязкости, содержания летучих, общего хлора, иона хлора, а также содержания эпоксидных и гидроксильных групп.

Для определения внешнего вида жидких смол 20—50 г продукта помещают в стеклянный или фарфоровый стакан. Чистую стеклянную палочку погружают в смолу и поднимают над стаканом. Наблюдают струю стекающего клея, которая должна быть однородной, без посторонних механических примесей и сгустков. Другой способ состоит в том, что жидкую смолу помещают в пробирку из прозрачного стекла и рассматривают в проходящем свете. Твердую смолу рассматривают в отраженном свете.

Плотность жидких и твердых смол определяют с помощью пикнометра. Для высоковязких смол определение проводят при повышенной температуре. В некоторых случаях, когда не требуется высокая точность, плотность может быть определена ареометром.

Вязкость эпоксидных смол чаще всего определяют шариковым вискозиметром, а также с помощью вискозиметров ВЗ-1 и ВЗ-4.

Определение условной вязкости смолы производится шариковым вискозиметром с диаметром стеклянной трубки 25 ± 2 мм. Температура воды в термостате должна быть для жидких смол (типа ЭД-5) 25 ± 1 °С, для вязких смол (типа ЭД-6) 50 °С. Перед определением вязкости трубку со смолой выдерживают в термостате в течение 1—2 ч.

При определении условной вязкости смолы с отвердителем навеску испытуемой смолы помещают в фарфоровый стакан емкостью 300 мл и нагревают в термостате при 100 ± 2 °С в течение 40 мин при испытании жидких смол и в течение 1 ч при испытании твердых смол (типа ЭД-П). Навеску отвердителя, состоящего из 99 вес. ч. фталевых ангидрида и 1 вес. ч. малеинового ангидрида,

расплавляют в фарфоровом стакане емкостью 100 мл, прикрытом часовым стеклом. Смешение смолы с отвердителем производят в соотношениях, указанных ниже:

	Навеска, г	
	смола	отвердитель
ЭД-5	120	33,1
ЭД-6	120	24
ЭД-П	120	21,6
ЭД-Л	150	20,0

В нагретую смолу быстро вводят расплавленный отвердитель, тщательно перемешивают и помещают смесь в стеклянную трубку шарикового вискозиметра диаметром 25 ± 2 мм. Трубку со смесью помещают в водно-глицериновый термостат с температурой $100 \pm 1^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч (считая с момента введения в смолу отвердителя). Затем при этой же температуре определяют условную вязкость.

Содержание эпоксидных групп определяют (качественно) методом, основанным на появлении синего окрашивания после добавления воды к смоле, обработанной концентрированной серной кислотой и формальдегидом³. Для количественного определения 0,2—0,3 г испытуемой смолы взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл уксусного раствора соляной кислоты (1 мг соляной кислоты в 40 мг уксусона). Смесь выдерживают в течение 2 ч при комнатной температуре, после чего оттитровывают 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового красного. Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях. Содержание эпоксидных групп (x_9) вычисляют по формуле (в %):

$$x_9 = \frac{(v - v_1) \cdot 0,0043 \cdot 100}{G}$$

где v — объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл; v_1 — объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование навески испытуемой смолы, мл; 0,0043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора едкого натра, г; G — навеска смолы г.

Содержание гидроксильных групп определяют с помощью алюмогидрида лития. Для анализа рекомендуется специальный прибор (рис. 4). Внутренняя часть при-

бора вмонтирована в стеклянную рубашку и соединена с бюреткой 2 и манометром 7. Термостатирование осуществляется через стеклянную рубашку с помощью тер-

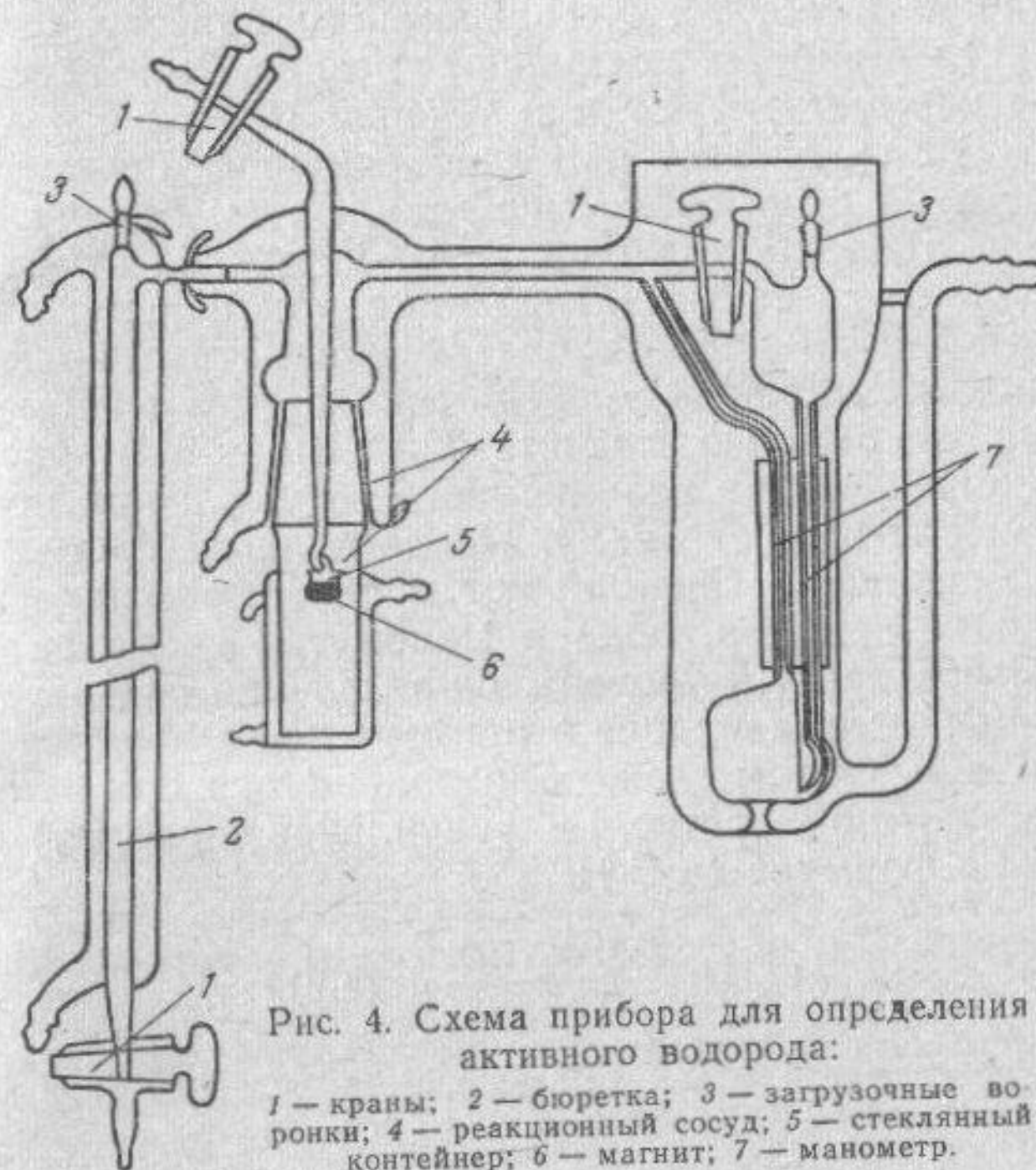


Рис. 4. Схема прибора для определения активного водорода:
1 — краны; 2 — бюретка; 3 — загрузочные воронки; 4 — реакционный сосуд; 5 — стеклянный контейнер; 6 — магнит; 7 — манометр.

мостата Хепплера. Прибор прополаскивают концентрированной соляной кислотой, затем дистиллированной водой, спиртом, эфиром и высушивают при 130°C . Перед анализом в реакционный сосуд 4 для удаления влаги помещают пробирку с ангидроном. Манометр и бюретку заполняют анизолем, окрашенным метилвиолетом. Высушенную в вакууме навеску анализируемой смолы (15—20 мг) помещают во внутреннюю часть прибора в специальном стеклянном сосуде 5, в дно которого впаян магнит 6. Дно стеклянного сосуда предварительно покрывают слоем прокаленного морского песка толщиной около 1 мм; таким же слоем песка покрывают навеску смолы сверху. Перед определением стеклянный сосуд

с навеской выдерживают в эксикаторе с ангидроном. Затем в реакционный сосуд 4 вводят, используя для этого тщательно высушенную пипетку, 4 мл анизол и 1 мг раствора алюмогидрида лития и заменяют пробирку с ангидроном сосудом 5, содержащим навеску. Отдельные части прибора соединяют резиновыми трубками. Прибор термостатируют и в течение 15 мин через него пропускают сухой азот при одновременном перемешивании раствора с помощью мешалки. Затем подачу азота прекращают, прибор изолируют от наружной атмосферы и продолжают термостатирование при перемешивании до установления в обеих частях аппарата одинакового давления (постоянный уровень жидкости в манометре). Сосуд 5 с помощью магнита перемещают в раствор, находящийся на дне реакционного сосуда и при перемешивании растворяют смолу. После полного растворения смолы мешалку останавливают и сливают жидкость из бюретки до тех пор, пока в манометре снова не установится постоянный уровень. Определение считается законченным, если давление в приборе не изменяется в течение 5 мин. Объем газа, образовавшегося при реакции, отсчитывают по бюретке. Гидроксильное число (x_r) определяют по формуле (в %):

$$x_r = 17,008 \frac{2,01 \cdot v_0 \cdot 100}{2 \cdot 22,365 G} = 76,619 \frac{v_0}{G}$$

где v_0 — приведенный объем выделившегося водорода (при 0°C и 760 мм рт. ст.), мл; G — навеска, смолы, г.

Примечания. 1. Анизол высушивают над металлическим натрием и перегоняют над алюмогидридом лития (температура кипения 153—154°C).

2. Алюмогидрид лития (15 г) растворяют в тетрагидрофуране (100 мл); раствор следует хранить в запаянных ампулах.

3. Азот освобождают от примесей кислорода с помощью пирогаллола и обезвоживают пропусканием через серную кислоту, ангидрон, а затем через раствор алюмогидрида натрия в дибутиловом эфире.

4. Дибутиловый эфир высушивают в течение 7 суток над металлическим натрием, затем в течение 24 ч над алюмогидридом лития и перегоняют (температура кипения 136—137°C)³.

Для определения содержания иона хлора 6—10 г испытуемой смолы взвешивают с точностью до 0,01 г, помещают в стакан, емкостью 200 мл, приливают 50 мг ацетона и 5 мг воды. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения смолы. Затем в стакан опускают серебряные и каломельные электроды, устанавливают стрелку потенциометра в нулевое положение и титруют раствором азотнокислого серебра (из микробюретки емкостью 5 мл). В начале титрования добавляют по 0,5 мл раствора азотнокислого серебра до резкого отклонения стрелки, затем по 0,05 мл. Окончание титрования определяют по устойчивому положению стрелки. Содержание иона хлора (x_x) вычисляют по формуле (в %):

$$x_x = \frac{v \cdot 0,00178 \cdot 100}{G}$$

где v — объем 0,05 н. раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование, мл; 0,00178 — количество хлора, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора азотнокислого серебра, г; G — навеска смолы, г.

Для определения содержания общего хлора 2—3 г испытуемой смолы взвешивают с точностью до 0,0002 г в широкогорлой колбе емкостью 150 мл и добавляют 10 мл раствора едкого кали. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают на песочной бане до кипения, выдерживают при кипении в течение 2 ч, после чего обогрев выключают. После охлаждения холодильник смывают 50 мл ацетона, который сливают в колбу с раствором. Раствор в колбе нейтрализуют 10 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и потенциометрически титруют 0,05 н. раствором азотнокислого серебра (из микробюретки емкостью 5 мл) до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности. Содержание общего хлора (x'_x) вычисляют по формуле (в %):

$$x'_x = \frac{v \cdot 0,00178 \cdot 100}{G}$$

где v — объем 0,05 н. раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование, мл; 0,00178 — количество хлора, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора азотнокислого серебра, г; G — навеска смолы, г.

Примечание. Раствор едкого кали готовят, растворяя 2,8 г едкого кали в 60 мл этиленгликоля с последующим прибавлением 40 мл диоксана.

Для определения содержания летучих 2 г испытуемой смолы взвешивают в стаканчике для взвешивания, предварительно доведенном до постоянной массы, и сушат при 120 °С в течение 3 ч. Затем стаканчик с остатком охлаждают в эксикаторе и взвешивают вторично. Содержание летучих ($x_{\text{л}}$) вычисляют по формуле (в %):

$$x_{\text{л}} = \frac{(G - G_1) \cdot 100}{G}$$

где G —навеска смолы, г; G_1 —масса остатка после высушивания, г.

Температуру размягчения смолы определяют методом «шара и кольца».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дианин А. Н., ЖРФХО, 23, 493 (1891).
2. Lidarik, Kinel, Roth, Bring, Epoxydove Pryskyřice, Praha, 1959. 128S.
3. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., «Химия», 1970. 248 с.
4. Акутин М. С., Смирнова Л. Н., Филиппенко Д. Н., Пласт. массы, № 1, 10 (1966).
5. Гаврилина С. А. Новые эпоксидные и лаковые эпоксидно-диановые смолы. Л., изд-во ЛДНТП, 1966. См. с. 13.
6. Гурман И. М., Кузнецова И. Б., Акутин М. С. Справочник по пластическим массам. М., «Химия», 1969. См. с. 53.
7. Skeist I., Epoxy Resins. New York, 1958. See p. 16, 203; Bruins P. F., Epoxy Resins Technology. Ed. Interscience. New York, 1968. 328 p.
8. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., Госхимиздат, 1962. 963 с.
9. Кардашов Д. А., Вакула В. Л., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, № 1, 4 (1969).
10. Кардашов Д. А. В сб. «Успехи химии и технологии полимеров». М., «Химия», 1970. См. с. 126.
11. Houwink R., Salomon G., Adhesion and Adhesives. 2ed. V. 1, Amsterdam, London, New York. 1965. 624 p.; Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., Госхимиздат, 1962. 963с.
12. Гамбарян И. П., Несмеянова Г. С., Кнунянц И. Л., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, № 2, 231 (1962); O'Rear I. G., J. Paint Technol. 43, № 552, 113 (1971).
13. Пат. США 3123586.
14. Clöcke I. B., Moogadian A., Kunst. Rund., 5, 191 (1958).

15. Гостева О. К., Утянский З. С., Рунова С. М., Ривкина Е. Е., Цинман Ф. Г., Пласт. массы, № 4, 8 (1966).
16. Англ. пат. 1125632 (1968).
17. Пат. США 3385908 (1968).
18. Коршак В. В., Каменский И. В., Соловьева Л. К., Уткина С. И., авт. свид. 208934 (1968); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, № 4 (1968).
19. Непомнящий А. И., Белоусова Г. В., Сметхов Ф. М., Якубович С. В., Санжаровский А. Т. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 9.
20. Rogget D., Leutman E., Chimia, 16, 72 (1962).
21. Мещерякова З. М., Гордон Л. И., Стульпина И. В., Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 3 (1961).
22. Лапицкий В. А., Пилипенко Т. И., Латышко Т. К., Борбулевич Л. И., Шологон И. М. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 30.
23. Бляхман Е. М., Петряев С. В., Корсаков В. Д., Гвирц Э. М., Гофман П. Е., Пилипенко Д. А. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 24.
24. Бляхман Е. М., Гофман П. Е., Ботвинкина А. А., Гвирц Э. М., Николайчик В. И., Заборовская Е. Э. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП 1969. См. с. 15.
25. Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Бляхман Е. М., Ильина П. А., Файнштейн Б. И., Коршунова К. И. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 39.
26. Валецкий П., Химия и технология полимеров, № 2, 54 (1966).
27. Кардашов Д. А., Синтетические клеи, М., «Химия», 1968. 572 с.
28. Пат. США 3373075 (1968).

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВЫХ СМОЛ

При использовании эпоксидных смол в клеевых композициях в их состав добавляют отвердители. Процесс отверждения, т. е. переход в неплавкое нерастворимое состояние осуществляется при формировании клеевого соединения.

Отверждение эпоксидных смол может происходить в результате поликонденсации эпоксидов с полифункциональным соединением — отвердителем (полиамины, низкомолекулярные полиамиды, изоцианаты, феноло- и амино-формальдегидные смолы, ангидриды органических кислот) или в процессе ионной полимеризации по эпоксидным группам. В этом случае в качестве отвердителей используют инициаторы ионной полимеризации.

Условия отверждения, жизнеспособность, а также прочностные свойства клеевых соединений на эпоксидных клеях в значительной степени зависят от химической природы отвердителя¹ (табл. 8).

Алифатические амины, низкомолекулярные полиамиды и некоторые другие вещества отверждают эпоксидные смолы при комнатной температуре, а ангидриды кислот, ароматические амины и амиды кислот — при нагревании. При использовании аминов обычно получают клеевые композиции с жизнеспособностью, не превышающей нескольких часов; клеевые составы, содержащие в качестве отвердителя ангидриды органических многоосновных кислот, характеризуются длительным сроком жизни.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что использование алифатических аминов и низкомолекулярных полиамидов, как правило, приводит к образованию менее теплостойких клеевых композиций, чем при отверждении ангидридами кислот, ароматическими диаминами и некоторыми другими отвердителями. Наибо-

Таблица 8. Влияние химической природы отвердителя на свойства эпоксидных клеевых композиций при различных температурах

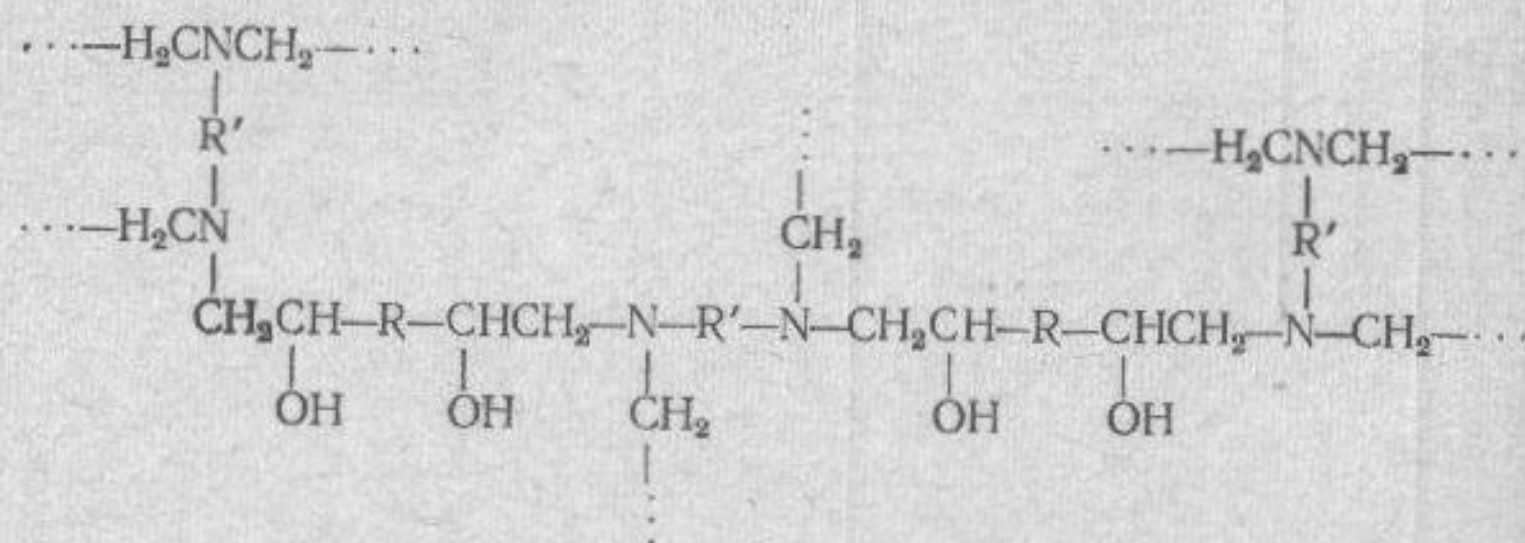
Отвердитель	Условия отверждения		Предел прочности клеевых соединений при сдвиге, кгс/см ²							
	продолжительность, ч	температура, °C	при 25° C		при 82° C		при 121° C		при 260° C	
			до старения	после старения*	до старения	после старения*	до старения	после старения*	до старения	после старения*
Диэтилентриамин	1	93	140	14	114	2,5	48	—	—	—
Диэтиламинопропиламин	1,5	93	92	63	102	62	101	—	—	—
Низкомолекулярный полиамид	1,5	93	176	24	90	3,5	20	1,5	—	—
Комплекс BF ₃	2	160	116	22	36	38	12	32	14	6
Фталевый ангидрид	3	160	132	25	105	15	115	21	9	23
Гексагидрофталеовый ангидрид	3	160	132	60	205	101	41	120	18	9
4,4'-Метилендиамин	2	160	125	17	122	18	123	63	16	5,5
Дициандиамида	2	177	144	11	212	16	112	14	13	20
Пиромеллитовый диангидрид	1	177	158	123	136	118	119	111	70	46

* Старение при 260° C в течение 200 ч.

лее высокими теплостойкостью и термостабильностью характеризуется клеевая система, отвержденная пиромеллитовым диангидридом. Композиции, отвержденные гексагидрофталевым ангидридом и дициандиамином, имеют более высокие прочностные характеристики при температуре испытания 82 °С и при комнатной температуре. При использовании системы эпоксидная смола — гексагидрофталевый ангидрид получают клеевые соединения, обладающие высокой прочностью при повышенных температурах не только до старения, но и после длительного старения при 260 °С.

ОТВЕРЖДЕНИЕ АМИНАМИ

При отверждении ди- и полифункциональных эпоксидов наиболее широкое применение нашли полиамины. При взаимодействии первичных аминов с эпоксидами образуются пространственные полимеры:



Реакция бифункциональных эпоксидов со вторичными аминами приводит к образованию полимеров линейного строения; возникновение поперечных связей происходит только при наличии в молекуле смолы более двух эпоксидных групп.

Для увеличения скорости отверждения полиамины в композицию вводят ускорители, представляющие собой соединения, содержащие гидроксильные группы: фенолы, воду, спирты, кислоты и др.^{1а}.

Влияние различных ускорителей на скорость отверждения низкомолекулярной эпоксидной смолы N-2-(2-аминоэтил)-пиперазином при 20 °С показано ниже:

	Количество ускорителя, вес. %	Скорость изменения эпоксидного числа, %/ч
Без ускорителя	—	42
<i>m</i> -Нитрофенол	14,5	114
<i>n</i> -Крезол	16,4	114
Фенол	14,8	107
Бутанол-1	12,0	62
Циклогексанол	15,3	58

Механизм отверждения эпоксидов третичными аминами в настоящее время еще не вполне ясен. Считают, что в основе этого процесса лежит реакция присоединения молекул, содержащих эпоксидные группы, к молекуле гидроксилсодержащего соединения. Этот процесс рассматривается также как реакция ступенчатой полимеризации, протекающая в присутствии доноров водорода².

В качестве отвердителей эпоксидных смол используют алифатические, ароматические и циклоалифатические полиамины.

Следует отметить, что при отверждении эпоксидов алифатическими полиаминами соотношение между смолой и отвердителем должно быть стехиометрическим, но на практике обычно берется небольшой избыток отвердителя. Количество отвердителя (в %) рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{э (M/n)}{43} K$$

где $э$ — содержание эпоксидных групп в смоле, %; M — молекулярный вес полиамина; n — число атомов водорода в первичных и вторичных аминных группах; 43 — молекулярный вес эпоксидной группы; $K=1,2-1,4$ — коэффициент, определяемый экспериментально и зависящий от природы полиамина.

При использовании полиэтиленполиаминов (ПЭПА) расчет ведут по диэтилентриамину (ДЭТА), содержащему 5 атомов водорода в аминных группах³. В этом случае $M/n=103:5=20,6$.

Обычно амины вводят в количестве 8—16 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы — в зависимости от типа взятого амина и молекулярного веса эпоксидной смолы. Перед отверждением смолу или композицию на ее основе вакууммируют при 25—30 °С для удаления воздуха.

Таблица 9. Свойства отечественных алифатических аминных отвердителей и режимы отверждения эпоксидных композиций

Название	Молекулярный вес	Температура, °С			Количество отвердителя, вес. ч. 100 вес. ч. смолы	Примерный режим отверждения
		плавления	кипения	совмещения со смолой		
Диэтилтриамин (ДЭТА)	103	—	206,7	20—40	8—12	25 °С — 5 суток 80 °С — 8 — 10 ч 100 °С — 4 — 6 ч
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	—	—	—	20—30	10—14	25 °С — 5 суток 80 °С — 8 — 10 ч 100 °С — 4 — 6 ч
Гексаметилендиамин (ГМДА)	—	42	200	40—60	10—15	60 °С — 10 ч 80 °С — 8 ч 100 °С — 6 ч 120 °С — 3 ч
Сложные амины на основе кубовых остатков	—	—	—	20—40	15—20	25 °С — 5 суток 80 °С — 10 — 12 ч 100 °С — 4 — 6 ч 120 °С — 3 ч
Триэтаноламин	149	—	170—225	40—80	15—20	80—100 °С — — 6—8 ч
Дициандиамида	84	201—204	—	150—170	15—20	170 °С — 40 мин

Ниже показано, как влияет на жизнеспособность композиции на основе эпоксидной смолы с молекулярным весом 400—600 природа отвердителя:

	Количество отвердителя, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	Жизнеспособность при комнатной температуре, мин
Диэтилентриамин	8	53
Диметиламинопропиламин	6	55
Диэтиламинопропиламин	6	210
Диэтиламин	12	6

Алифатические амины используются также для ускорения процесса отверждения эпоксидных смол ангидридами двухосновных кислот.

Свойства отечественных алифатических аминных отвердителей приведены в табл. 9.

ОТВЕРЖДЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛИАМИДАМИ

Низкомолекулярные полиамиды, представляющие собой продукты поликонденсации полиаминов с алифатическими дикарбоновыми кислотами, широко применяются для отверждения эпоксидов^{1,3,4}. По сравнению с описанными выше аминными отвердителями низкомолекулярные полиамиды обладают рядом преимуществ: они позволяют получать композиции с лучшими эластическими свойствами, большей жизнеспособностью, сравнительно малой усадкой. Эти отвердители значительно менее токсичны, чем аминные.

Отечественные низкомолекулярные полиамиды представляют собой продукты конденсации различных фракций полиэтиленполиаминов с димеризованными метиловыми эфирами жирных кислот льняного (Л), соевого (С), таллового (Т) масла и полимеризованных эфиров жирных кислот льняного масла и этиленгликоля (ЛТ).

Свойства отечественных низкомолекулярных полиамидов приведены в табл. 10, зарубежных — в табл. 11.

Кроме указанных полиамидов, известны отечественные полиаминоимидазолиновые смолы марок ПО-201 (аминное число 180—200 мг КОН/г; вязкость при 20 °С — 400—500 пз) и И-5 (аминное число 300—330 мг КОН/г; вязкость 1—3 пз при 20 °С).

Таблица 10. Свойства отечественных низкомолекулярных полиамидов

Марка	Внешний вид	Аминное* число, мг КОН/г	Вязкость при 20° С, пз
Л-18	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета	160—185	300—400
Л-19	То же	210—235	140—200
Л-20	То же	300—340	70—100
С-18	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до бурого цвета	145—185	140—200
С-19	То же	190—235	50—120
С-20	То же	270—325	30—100
Т-19	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета	120—160**	—
ЛТ-13	Твердые куски коричневого цвета	4—16**	—
ПО-90	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета	80—100	—
ПО-200	То же	170—210	500—700
ПО-300	То же	280—310	350—450

* Выражается числом мг КОН, эквивалентных числу мг кислоты, израсходованной на титрование 1 г смолы.

** Выражается в мг HCl на 1 г смолы.

Таблица 11. Свойства низкомолекулярных полиамидов, выпускаемых зарубежными фирмами

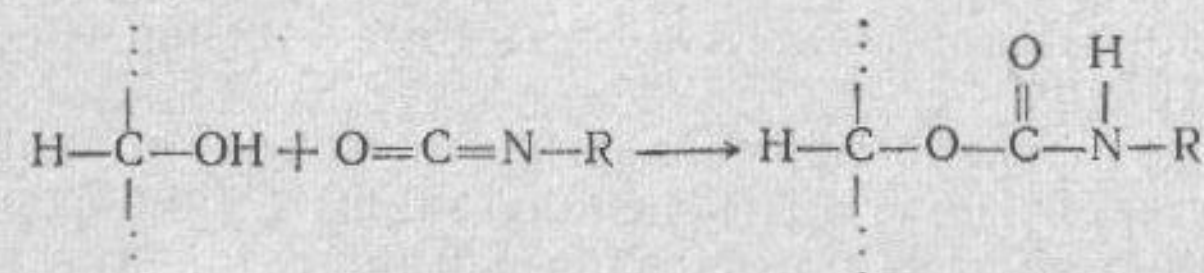
Название полиамида	Фирма	Аминное число, мг КОН/г	Вязкость, пз	
			при 25° С	при 75° С
Versamid 100	«General Mills» (США)	85—95	—	7—12*
Versamid 115		210—230	—	31—38
Versamid 125		290—320	—	7—9
Versamid 140		350—400	125—175	2—6
Genamid 250		420—450	5—10	—
Genamid 310	«Beck Coller» (Англия)	380—415	40—60	—
Beckalid 10		230	—	—
Beckalid 50		140	—	—

* При 100° С.

Для растворения полиамидов применяют обычно следующие смеси растворителей: изопропиловый спирт + толуол (1:1), ксилол + бутанол (4:1), ксилол + этилцеллозольв (9:1).

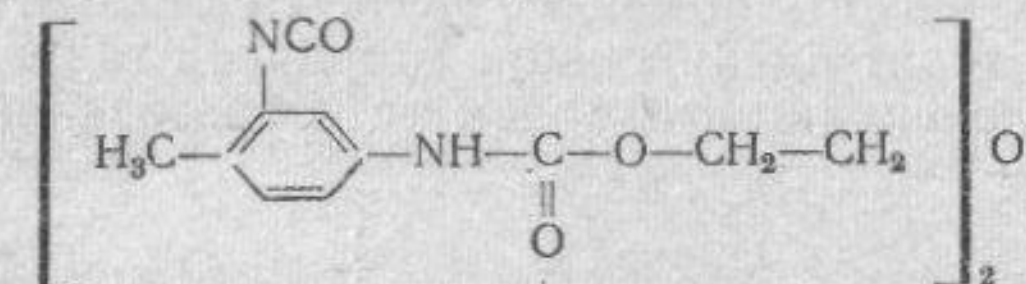
ОТВЕРЖДЕНИЕ ИЗОЦИАНАТАМИ

Процесс отверждения эпоксидов изоцианатами протекает по реакции:



Кроме этой основной реакции в процессе отверждения композиций при повышенных температурах (180—200 °С) может происходить взаимодействие эпоксидных и изоцианатных групп, также приводящее к образованию пространственных структур.

Для отверждения клеевых эпоксидных смол используют толуилендиизоцианат, уретан ДГУ



а также некоторые частично или полностью блокированные изоцианаты¹.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ФЕНОЛО- И АМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ

Отверждение эпоксидных смол феноло-формальдегидными происходит в результате взаимодействия метильных групп резолы со вторичными гидроксильными группами эпоксиды, а также взаимодействия фенольных групп резольных или новолачных смол с эпоксидными группами.

Эпоксидные смолы с молекулярным весом 600—1600 совмещаются с фенольно-формальдегидными смолами № 21, К-212-01, № 101 и др. Высокомолекулярные эпоксиды (молекулярный вес 2500—3500) хорошо совмещаются со смолами К-212-01 и № 101 при комнатной температуре. Соотношение между эпоксидной смолой и отвердителем обычно устанавливается эмпирически. Для смол с молекулярным весом 2500—3500 соотноше-

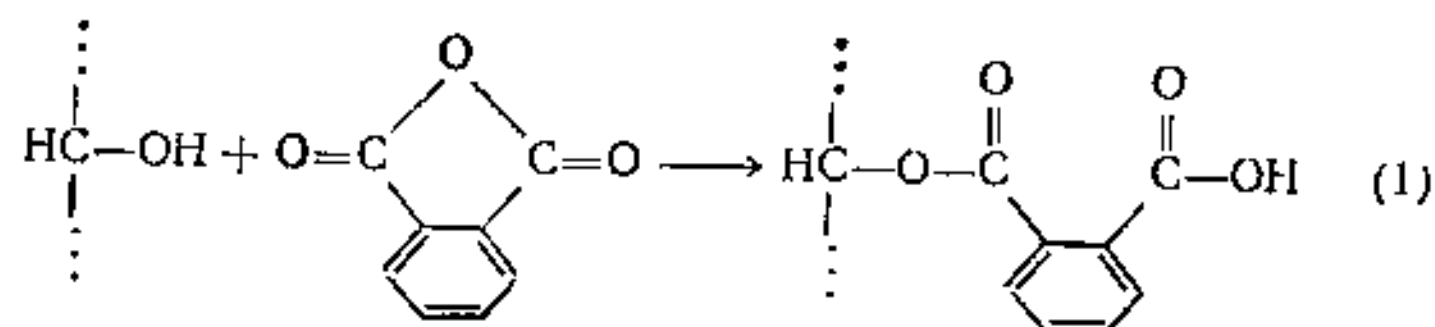
ние между смолой и отвердителем составляет 80 : 20 или 70 : 30 (в вес. ч.).

Отверждение феноло-формальдегидными смолами производится при 150—200 °С (в зависимости от состава композиции); продолжительность отверждения составляет 60—10 мин.

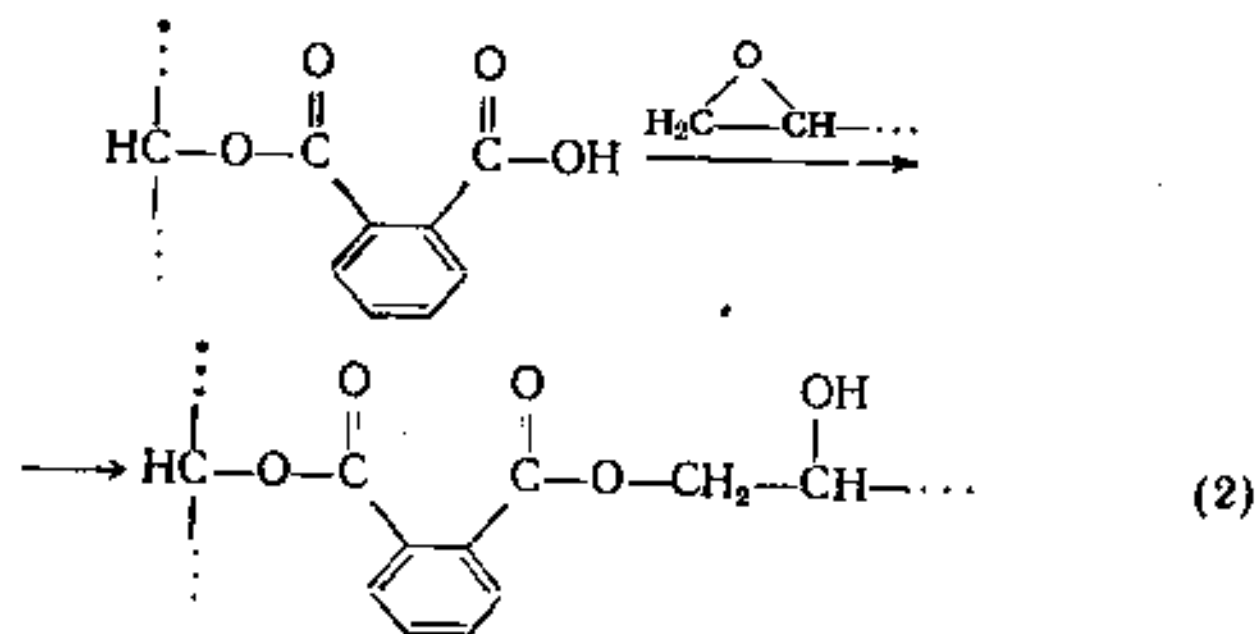
Кроме феноло-формальдегидных смол в качестве отвердителей могут быть использованы amino-формальдегидные смолы. Соотношение компонентов устанавливается эмпирически; обычно вводят до 20—30% карбамидо-формальдегидной смолы (от массы всей композиции).

ОТВЕРЖДЕНИЕ АНГИДРИДАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Механизм отверждения эпоксилов ангидридами органических кислот не вполне ясен. Возможно, что сначала происходит ацилирование вторичной гидроксильной группы эпоксида ангидридом с образованием моноэфира:



Вторая стадия включает реакцию карбоксильной группы образовавшегося моноэфира с эпоксидной группой другой молекулы эпоксидной смолы:



Образовавшаяся гидроксильная группа способна к дальнейшим превращениям по реакции (1).

Эпоксидные смолы на основе дифенилолпропана отверждаются ангидридами ди- и поликарбоновых кислот при температурах выше 100 °С в течение времени, за которое может происходить частичное улетучивание ангидрида. Поэтому для ускорения процесса отверждения композиций используют добавки (0,5—3,0 вес. %) аминов, щелочных солей органических кислот, соединений, содержащих сульфидные и дисульфидные группы, а также органических кислот, спиртов, фенолов, соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и др.¹. В качестве ускорителя предложен также 4,4'-тетраметилдиаминобензофенон⁵.

Ниже приводятся данные о степени отверждения (в %) композиций, состоящих из фенилглицидилового эфира (1 моль), фталевого ангидрида (1 моль) и некоторых ускорителей (0,01 моль), в течение 5 ч при 130 °С:

Диметиланилин	70	Фталат натрия	68
Ацетат натрия	80	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	10
Нафтенат кальция	80	Фталевая кислота	10

Среди ускорителей аминного типа наиболее эффективными являются третичные амины, содержащие не менее двух алкильных заместителей у атома азота. Наибольшей скоростью отверждения характеризуются композиции, содержащие диметилбензиламины. Каталитическая активность аминных ускорителей увеличивается добавками небольших количеств спиртов, фенолов, карбоновых кислот, которые можно рассматривать как сокатализаторы процесса. При использовании некоторых ускорителей⁶ удается получить эпоксидные композиции, способные отверждаться при температуре ниже 18 °С.

В табл. 12 приведены характеристики наиболее часто применяемых отвердителей, представляющих собой ангидриды карбоновых кислот.

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

$$x = \frac{zM}{43} K$$

где *z* — содержание эпоксидных групп в смоле, %; *M* — молекулярный вес ангидрида; 43 — молекулярный вес эпоксидной группы; *K* = 0,85—1,20 — коэффициент, зависящий от типа взятого отвердителя (определяется экспериментально).

Таблица 12. Свойства отечественных отвердителей, представляющих собой ангидриды карбоновых кислот, и условия отверждения эпоксидных композиций

Название отвердителя	Молекулярный вес	Температура плавления, °C	Количество отвердителя, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	Температура, °C		
				смолы при внесении отвердителя	отвердителя	отверждения
Малеиновый ангидрид (МА)	98	52—53	$(0,85 \div 1) \cdot 2,28$ з	55—60	60—63	120—150
Фталевый ангидрид (ФА)	148	130	3,45 з	135—140	140—145	120—150
Метилтетрагидрофталево-ангидрид (МТГФА)	166	60—64	$(0,85 \div 1) \cdot 3,86$ з	60—70	75—80	120—150
Тетрагидрофталево-ангидрид (ТГФА)	152	98—101	$(0,85 \div 1) \cdot 3,54$ з	100—105	105—110	120—150
Хлорэндиковый ангидрид (ХЭТ)	371	238	3,54 з	240—245	245—250	180
Эндиковый ангидрид (ЭА)	150	163	3,5 з	165—170	175—180	180
Пиромеллитовый диангидрид (ПДА)*	224	286	5,27 з	290—295	295—300	180—200

* ПДА применяют в виде эвтектической смеси с ФА или МА.

Количество введенного отвердителя влияет на теплостойкость эпоксидных композиций. Максимальное значение теплостойкости (по Мартенсу) для композиции на основе смолы ЭД-5, отверждаемой малеиновым ангидридом, достигается при введении в состав композиции 50% отвердителя (рис. 5). Композиция ЭД-5+триэтанол-амин имеет наибольшую теплостойкость при добавлении 15% последнего (рис. 6).

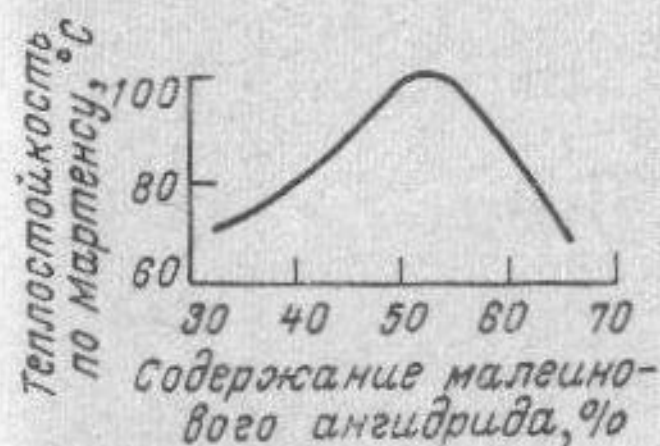


Рис. 5. Зависимость теплостойкости по Мартенсу композиции на основе смолы ЭД-5 от количества отвердителя — малеинового ангидрида.

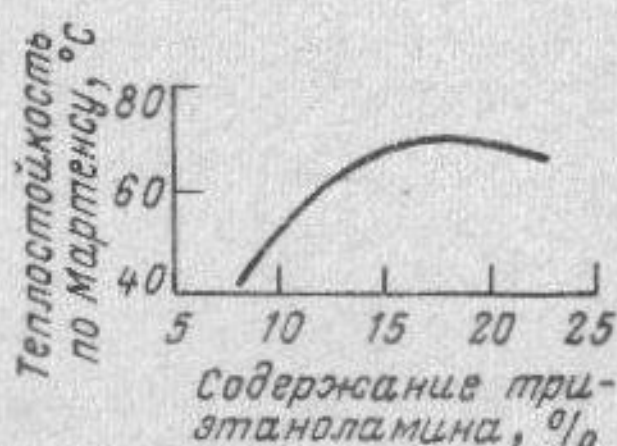


Рис. 6. Зависимость теплостойкости по Мартенсу композиции на основе смолы ЭД-5 от количества отвердителя — триэтаноламина.

Кроме указанных в табл. 12 соединений для отверждения эпоксидов используют следующие.

1. Ангидрид бицикло[2,2,1]гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты (надик-ангидрид), растворяющийся в жидких эпоксидных смолах при 130 °C. Применяется в сочетании с бензилдиметиламином. Повышает теплостойкость композиций.

2. Ангидрид метилбицикло[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты (метилнадиковый ангидрид) — вязкая жидкость, образующая с эпоксидной смолой композицию с высокой жизнеспособностью (более 2,5 месяцев).

3. Додeciлiантaрный ангидрид — вязкая жидкость, используемая вместе с ускорителем — бензилдиметиламином.

Для отверждения эпоксидных смол предложен также цикlopентандиангидрид⁷. Температура, при которой происходит деструкция композиции, составляет 300 °С.

Рекомендуемые режимы отверждения эпоксидных композиций малеиновым, тетрагидрофталевым и метилтетрагидрофталевым ангидридами приведены ниже:

	Режим отверждения*	
	температура, °С	продолжительность, ч
Малеиновый ангидрид	80—100	2
	120	2
	140—150	10—14
Метилтетрагидрофталевый ангидрид	1) 80	2
	120	3
	140—150	15
	2) 80	2
	120	2
	140	2
Тetraгидрофталевый ангидрид	160	6
	1) 120	3
	140	15
	2) 120	2
	130	2
	160	6

* Предполагается ступенчатое повышение температуры.

Дополнительная термическая обработка отвержденных композиций (при 180 °С в течение 1—2 ч) повышает их теплостойкость.

В качестве критерия для установления продолжительности отверждения можно использовать показатели термомеханических свойств, теплостойкости по Мартенсу, механической прочности (например, предел прочности при статическом изгибе), а также химическую стойкость композиций. Полнота отверждения может быть установлена методом экстрагирования соответствующими растворителями. Степень превращения эпоксидных групп контролируют методом ИК-спектроскопии, гравиметрическим методом и дифференциально-термическим анализом.

Величины усадки эпоксидных композиций зависят от температуры и продолжительности отверждения. Например композиция, представляющей собой эпоксидную

смола ЭД-6 (100 вес. ч.), отверждаемую малеиновым ангидридом (35 вес. ч.), показано, что с повышением температуры отверждения усадка возрастает. Очень часто малых величин усадок удастся добиться при ступенчатых режимах отверждения. Усадка композиции, отверждаемой при 70 °С в течение 24—120 ч с последующей выдержкой при 120 °С в течение 5 ч, не превы-

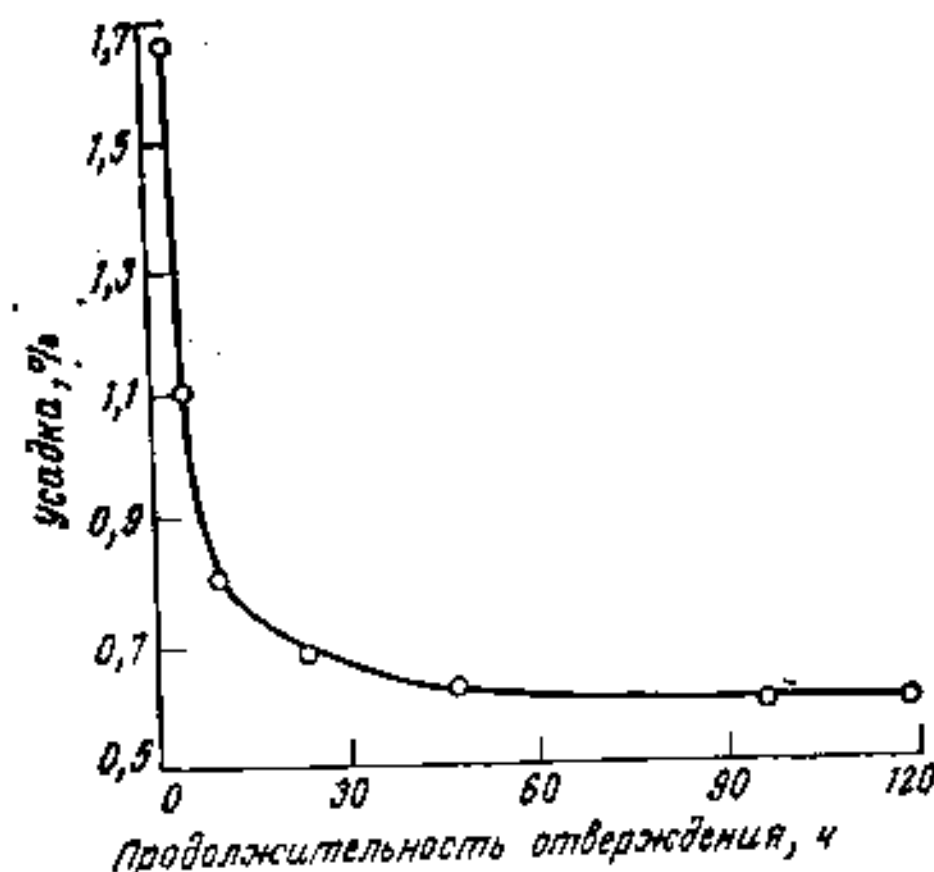


Рис. 7. Влияние продолжительности отверждения при 70 °С на усадку композиции, состоящей из 100 вес. ч. смолы ЭД-6 и 35 вес. ч. малеинового ангидрида.

шает 0,7% (рис. 7), в то время как усадка этой же композиции, отвержденной только при 120 °С, уже через 3—5 ч превышает 1,6%.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ДРУГИМИ ОТВЕРДИТЕЛЯМИ

Кроме отвердителей перечисленных выше, применяются также отвердители, состав и свойства которых приведены в табл. 13.

Представляют интерес отечественные титансодержащие отвердители, применение которых позволяет повы-

Таблица 13. Свойства различных отечественных отвердителей эпоксидных смол

Марка отвердителя	Состав	Внешний вид	Аминное число, %	Вязкость при 30° С, сПз	Примечания
Продукт 40 АГ	Раствор гексаметилендиамина в продукте А-40*	Подвижная жидкость от темного бурого до черного цвета	Не менее 16 (в пересчете на азот)	—	Применяется для отверждения при комнатной температуре и при 100° С
Продукт 40 АФ	Раствор м-фенилендиамина в продукте А-40	То же	Не менее 14 (в пересчете на азот)	—	То же
Аддукт Т-4	Продукт взаимодействия гексаметилендиамина с эпоксидной смолой ТЭГ-1	Вязкая жидкость от коричневого до темно-коричневого цвета	300—370 (мг НСl/г)	7000—15000	Применяется для отверждения при комнатной и повышенной температурах
Аддукт ПЭА	Продукт взаимодействия гексаметилендиамина и м-фенилендиамина с алифатическим эпоксидом	Вязкая жидкость от темно-коричневого до черного цвета	195—255 (мг НСl/г)	2000—3500	Применение этого отвердителя снижает экзотермический эффект отверждения

* Продукт взаимодействия моноэтаноламина с акрилоформальдегиданилином.

сить теплостойкость клеевых композиций. Состав и свойства некоторых из них приведены ниже³:

Триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1)*		Продукт № 254
Состав	Продукт переэтерификации тетрабутоксититана триэтаноламином	—
Внешний вид . . .	Прозрачная вязкая жидкость от коричневого до бурого цвета	Прозрачная вязкая жидкость от темно-коричневого до темно-вишневого цвета
Содержание титана**, %	20—23	13—16
Вязкость	50—60 сек (условная при 20 °С)	60—110 спз (по Хепплеру при 22±1 °С)

* Продукт содержит 8—10% бutoксильных групп.
 ** В пересчете на двуокись титана.

Отвердитель № 254 служит одновременно и пластифицирующим агентом.

Известны также отечественные отвердители, представляющие собой продукты конденсации некоторых аминов с циклогексаноном, фенолом, формальдегидом и другими соединениями. Их краткая характеристика приведена ниже³:

Состав		Краткая характеристика
УП-575	Продукт конденсации гексаметилендиамина с циклогексаноном	Жидкость; применяется для композиций горячего отверждения; увеличивает жизнеспособность композиций
АФ-2	Продукт конденсации этилендиамина с фенолом и формальдегидом	Нерастворимая в воде жидкость; отверждает эпоксидную смолу в течение 15—20 мин; может применяться в условиях повышенной влажности
УП-583	Продукт конденсации диэтилентриамина с фенолом и формальдегидом	Жидкость светло- или темно-коричневого цвета; применяется для композиций горячего отверждения
И-5М	Продукт конденсации полиэтиленполиаминов с метиловыми эфирами жирных кислот	На 100 вес. ч. эпоксидной смолы вводят 65—70 вес. ч. отвердителя

Интерес представляет отвердитель АФ-2, значительно ускоряющий процесс отверждения эпоксидных смол. Так, например, смесь смолы ЭД-5 с АФ-2 отверждается через 15—20 мин, в то время как в аналогичных условиях композиции с ПЭПА⁸ переходят в твердое состояние в течение 1,0—1,5 ч.

Для отверждения эпоксидных композиций предложено использовать продукт взаимодействия моноэтаноламина с ангидроформальдегиданилином (отвердитель А-40)⁹.

К числу отечественных отвердителей относятся также продукты на основе бутилакрилата и диэтилентриаминна (ДТБ-1, ДТБ-2) и на основе бутилакрилата и гексаметилендиамина (ГМБ-1, ГМБ-2). Эти отвердители вводят в дифенилолпропановые смолы для увеличения их жизнеспособности, понижения экзотермического эффекта при отверждении и уменьшения хрупкости композиций.

С целью повышения жизнеспособности и эластичности композиций, а также для уменьшения экзотермического эффекта при отверждении эпоксидов предложено модифицировать алифатические полиамины эфирами α,β -ненасыщенных кислот. Аминоэфиры, полученные при взаимодействии гексаметилендиамина и диэтилентриаминна с бутилметакрилатом, представляют собой низковязкие прозрачные жидкости, хорошо совмещающиеся с эпоксидными смолами при комнатной температуре. В зависимости от мольного соотношения амина и бутилметакрилата, а также от природы амина можно получать композиции с широким диапазоном свойств — от эластичных до жестких при комнатной температуре¹⁰.

Аддукт олигоэфиракрилата МГФ-9 и *m*-фенилендиамина (отвердитель ММФ) предложено применять для отверждения клеевых эпоксидных композиций при 60—120 °С. Отвердитель представляет собой жидкость черного цвета¹¹ с вязкостью 600—800 сст (при 25 °С) и содержанием азота 11—12%. Вводится в количестве 35—50 вес. ч. на 100 вес. ч. эпоксидной смолы (с молекулярным весом около 400). Композиции характеризуются большой жизнеспособностью, максимальная рабочая температура 120 °С.

Эвтектическая смесь эндикового ангидрида (93 вес. ч.) и аддукта малеинового ангидрида с антраценом (7 вес. ч.) является основой отечественного отвердителя

УП-581. Режим отверждения: 5 ч при 80 °С, 6 ч при 140 °С и 6 ч при 180 °С.

Интересны отвердители (являющиеся одновременно и пластификаторами) на основе аддуктов тунгового масла и малеинового ангидрида¹².

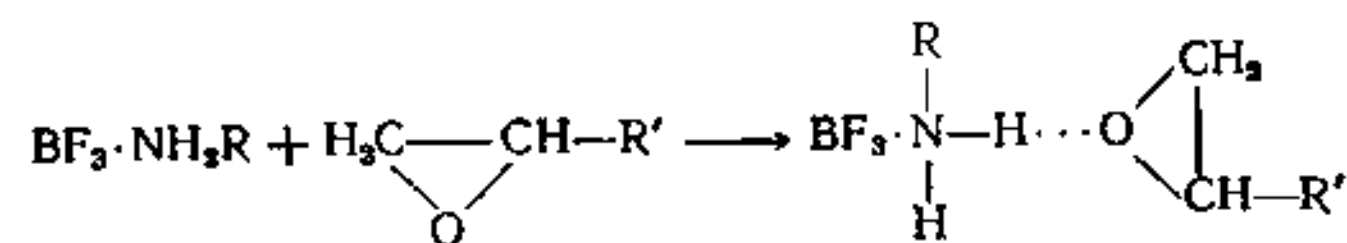
Пониженной токсичностью обладают отвердители, представляющие собой продукты взаимодействия полиаминов с окисью этилена или окисью пропилена¹³.

В качестве отвердителей предложено также использовать триэтанолламиноборат¹⁴, алкогалаты поливалентных металлов¹⁵, нафтенат алюминия¹⁶ и хелатные соединения^{3, 17}. Композиция, состоящая из 80—98 вес. ч. эпоксидной смолы и 2—20 вес. ч. хелата цинка может храниться в течение года и отверждается в течение нескольких минут при 150—250 °С.

Для повышения прочностных характеристик и теплоустойчивости эпоксидных композиций предложено применять систему отвердителей, состоящую из смеси полиаминов или гидразина и продукта присоединения полиаминов или гидразина к 1,1-диоксициклопентану¹⁸.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ИНИЦИАТОРАМИ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Большой практический интерес представляют процессы отверждения эпоксидных смол под действием инициаторов катионной полимеризации, в качестве которых применяются кислоты Льюиса и их комплексы с различными соединениями (главным образом комплексы трехфтористого бора)^{3, 19}. Механизм полимеризации эпоксидов еще недостаточно изучен; наиболее вероятным является предположение о сольватации комплекса эпоксидными группами смолы с образованием водородной связи между кислородом эпоксидной группы и атомом водорода, связанным с атомом азота:



Несмотря на то, что процесс полимеризации с участием комплексов трехфтористого бора протекает значительно быстрее, чем процесс отверждения под действием

аминных отвердителей, завершения отверждения при температурах около 30 °С достигнуть не удается²⁰.

При отверждении комплексом BF_3 количество прореагировавших эпоксидных групп диглицидилового эфира дифенилолпропана и связанное с этим образование простых эфирных связей и возникновение гидроксильных групп через 30 мин после начала реакции составляет только 58% (рис. 8). Вполне вероятно, что это вызвано повышением вязкости композиции и началом процесса

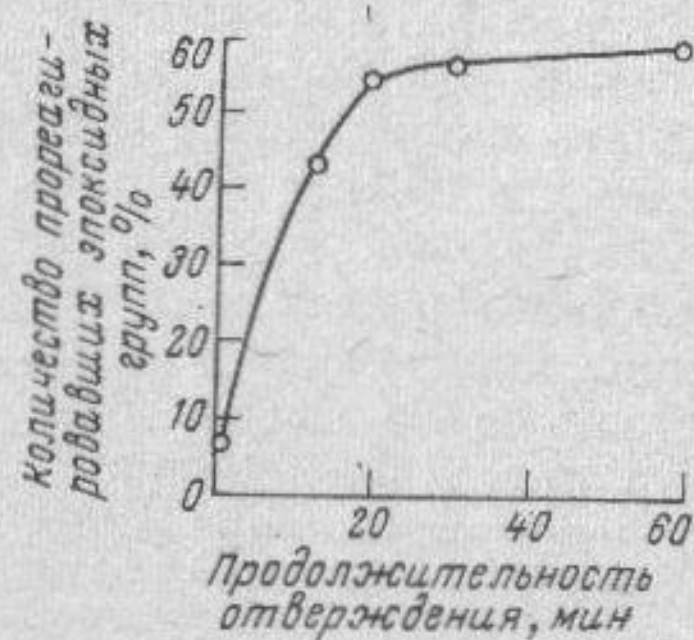


Рис. 8. Зависимость количества прореагировавших эпоксидных групп от продолжительности отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1%).

образования пространственных структур. Дальнейшее нагревание системы при 120 °С в течение 30 мин приводит к увеличению числа прореагировавших эпоксидных групп¹ до 90%.

Интересны комплексы кислот Льюиса с азотсодержащими соединениями, в особенности с алифатическими аминами, обладающие различной активностью. Изменение активности может быть достигнуто также путем сочетания комплекса трехфтористый бор — амин с небольшими количествами ангидридов дикарбоновых

кислот, изоцианатов и альдегидов. Однако в этом случае уменьшается жизнеспособность композиций.

Скорость реакции ионной полимеризации связана также с природой эпоксида²¹. Данные о продолжительности отверждения (при 120 °С) композиций на основе различных эпоксисоединений с комплексом трехфтористый бор — бензиламин приведены ниже.

	Продолжительность отверждения, мин
Глицидиловый эфир полигликоля	60
Глицидиловый эфир полифенола	23
Циклоалифатический эпоксид	4—5

Высокая активность циклоалифатической эпоксидной смолы может быть объяснена ее высокой основностью.

Путем совмещения с циклоалифатическими эпоксидными смолами обычных дифенилолпропановых смол можно достигнуть значительного сокращения продолжительности отверждения последних.

Природа растворителя также влияет на скорость реакции катионной полимеризации²². Это видно из приведенных ниже данных по изменению продолжительности отверждения композиции, состоящей из дифенилолпропановой смолы и комплекса трехфтористый бор — моноэтиламин:

	Продолжительность отверждения, мин
Без растворителя	11
Циклогексанон	13
Этиленгликоль	18
Диметилформамид	200

СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И КОМПОЗИЦИЙ

Эпоксидные смолы в отвержденном состоянии представляют собой твердые прочные полимеры с высокими показателями диэлектрических свойств; как правило, они нерастворимы в органических растворителях. Теплостойкость отвержденных композиций зависит от природы исходной смолы и отвердителя, а также от условий отверждения.

В табл. 14 приведены свойства эпоксидной смолы ЭД-5, отвержденной различными соединениями.

Свойства анилино-эпоксидной смолы ЭА, отвержденной МА и ПЭПА, иллюстрируются следующими данными:

	Отвердитель	
	МА	ПЭПА
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²	900—1000	800—1000
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	15—18	6—8
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	30—35	30
Теплостойкость по Мартенсу, °С	115	100
Водопоглощение, %	0,03	0,03
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	1·10 ¹⁵	1·10 ¹⁵
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ гц	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ гц	4,0	4,5
Электрическая прочность, кв/мм	15	15

Таблица 14. Свойства дифенилолпропановой эпоксидной смолы ЭД-5 (молекулярный вес 360—470), отвержденной различными соединениями

Показатели	Отвердители					
	ПЭНА	40 АФ	40 АГ	№ 254	ТЭАТ-1	МА
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²	800—1100	1055	1000	1500	—	1000—1200
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	5—25	16	12—18	18—25	15	12—14
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	18—25	18,4	18—20	18	24	23
Теплостойкость по Мартенсу, °С	70	110	30—35	120*	130*	125
Водопоглощение, %	—	0,02	0,07	0,05	0,03	0,01
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	—	$7 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц	—	0,023	0,030	0,029	0,02	0,015
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц	—	8,0	3,7	4,0	4,0	3,5

* Теплостойкость по Вика.

Ниже приведены режимы отверждения и свойства отвержденных малеиновым ангидридом смол ЭМДА (на основе 4,4'-диаминодифенилметана) и ЭФФ (на основе фенолфталеина):

	ЭФФ	ЭМДА
Режим отверждения	1 ч при 80 °С 2 ч при 120 °С 10 ч при 140—150 °С	10 ч при 150 °С
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	5—8	18—20
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	25—31	30—35
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150—160	160—180
Водопоглощение за 24 ч, %	0,02—0,08	0,05—0,08
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см		
при 20 °С	$2 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{15}$
при 100 °С	$1 \cdot 10^{14}$	—
при 200 °С	$5 \cdot 10^9$	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ гц		
при 20 °С	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
при 100 °С	$1,4 \cdot 10^{-2}$	—
при 200 °С	$5 \cdot 10^{-2}$	—
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ гц		
при 20 °С	4,2	4,5
при 100 °С	4,1	—
при 200 °С	5,5	—

В табл. 15 приведены свойства отвержденных малеиновым ангидридом полиэпоксидных смол 5Н (продукт взаимодействия эпихлоргидрина с феноло-формальдегидной смолой), ЭН-6 (продукт взаимодействия эпихлоргидрина с новолачной смолой), ЭЦ (полиглицидилцианурат) и ЭТФ (продукт взаимодействия эпихлоргидрина с трифенолом).

Введение в эпоксидную смолу с молекулярным весом 360—470 (ЭД-5) алифатических эпоксидов ДЭГ-1, ДЭГ-24, ДЭГ-Ф и ДЭГ-У придает композициям, отвержденным ПЭПА, повышенную эластичность, но ухудшает стойкость к действию воды (табл. 16).

Композиции на основе смолы ЭД-5, отвержденной малеиновым ангидридом, характеризуются повышенной водостойкостью (табл. 17).

Таблица 15. Свойства отвержденных малеиновым ангидридом полиэпоксидных смол

Показатели	5Н	ЭН-6	ЭЦ	ЭТФ
Предел прочности при статическом изгибе, $кгс/см^2$	600—750	600	700—750	500—700
Ударная вязкость, $кгс·см/см^2$	8—12	7—9	10—15	6—11
Твердость по Бринеллю, $кгс/мм^2$	20—30	30—35	—	22—24
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50—70	180	170—175	140—145
Водопоглощение за 24 ч, %	—	0,05	—	0,07
Удельное объемное электрическое сопротивление, $ом·см$	$4,4·10^{15}$	$4·10^{15}$	—	$7·10^{16}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц	—	$1·10^{-2}$	—	0,018
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц	—	—	—	3,5

Таблица 16. Свойства отвержденных полиэтиленполиамидами эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-5, совмещенной с алифатическими эпоксидными (20 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы)

Показатели	Без до- бавки	...	ДЭГ-Ж	ДЭГ-Ф	ДЭГ-У
Предел прочности при статическом изгибе, $кгс/см^2$	1200	1200	900	1000	1500
Ударная вязкость, $кгс·см/см^2$	10	23	—	—	12
Теплостойкость по Мартенсу, °С	97	92	78	84	95
Водопоглощение (после кипячения в течение 10 ч), %	0,8	2,4	1,7	2,5	1,5

Продукт эпоксидирования дициклопентадиена надуксусной кислотой марки ДДЦПД (диоксид дициклопентадиена) отверждается ангидридами двухосновных кислот в присутствии небольших добавок многоатомных спиртов (при 190—200 °С). ДДЦПД образует с малеиновым ангидридом жидкую смесь (форконденсат ЭДЦ) с жизнеспособностью 10—12 суток. После отверждения ЭДЦ образуются композиции с теплостойкостью, достигающей 250—300 °С, но с недостаточной эластичностью. Обычно ЭДЦ применяется в сочетании со смолой ЭД-5

Таблица 17. Свойства отвержденных малеиновым ангидридом эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-5, совмещенной с алифатическими эпоксидными (20 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы)

Показатели	Без до- бавки	ТЭГ-1	МЭГ-1	ЭЭГ-1*	ДЭГ-1
Предел прочности при статическом изгибе, $кгс/см^2$	1200	1250	1280	1350	1250
Ударная вязкость, $кгс·см/см^2$	10	16	12	16	18
Теплостойкость по Мартенсу, °С	97	82	97	115	98
Водопоглощение (после кипячения в течение 10 ч), %	0,8	0,91	0,73	0,61	0,81
Потеря массы после нагревания в течение 9 ч при 200°С, %	—	0,37	0,30	—	0,58

* Смолы ЭЭГ-1 представляет собой продукт конденсации эпихлоргидрина с этириолом (молекулярный вес 400).

(композиция ЭДЦЭ-5/60), свойства которой приведены в табл. 18.

Таблица 18. Свойства отвержденных композиций на основе ЭДЦЭ-5/60 и МВЦГ

Показатели	ЭДЦЭ-5/60 (ЭДЦ+ +ЭД-5+малеиновый ангидрид)	МВЦГ+малеиновый ангидрид	МВЦГ+полиэтилен- полиамин	МВЦГ (20 вес. ч.)+ +ЭД-5 (80 вес. ч.)+ +малеиновый ангид- рид
Предел прочности при статическом изгибе, $кгс/см^2$	1100	1000— 1300	1000— 1200	1000— 1150
Ударная вязкость, $кгс·см/см^2$	15	6,0—7,5	10—15	10—16
Твердость по Бринеллю, $кгс/мм^2$	25	25	20—25	20—23
Теплостойкость по Мартенсу, °С	290 (по Вика)	253	84	113
Удельное объемное электрическое сопротивление, $ом·см$	$1,1·10^{16}$	$4,3·10^{16}$	$1·10^{15}$	$1,5·10^{16}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц	$2·10^{-2}$	$7,2·10^{-3}$	$3·10^{-2}$	$2,1·10^{-2}$
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц	4,5	3,2	2,8	3,6

Моноокись винилциклогексена (МВЦГ) отверждается полиэтиленполиаминами и малеиновым ангидридом (в присутствии перекисных инициаторов) с образованием теплостойких продуктов; совмещение МВЦГ с ЭД-5 приводит к образованию композиций с пониженной теплостойкостью, но с более высокой ударной вязкостью (табл. 18).

Отечественные эпоксидные смолы на основе олигомеров дивинила и его сополимеров со стиролом после отверждения малеиновым ангидридом образуют продукты с высокой водостойкостью (0,07—0,08% через 24 ч) и стабильными диэлектрическими показателями при длительном воздействии влаги и повышенных температур. Удельное объемное электрическое сопротивление отвержденной смолы $1,3 \cdot 10^{16}$; тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц 0,0043, теплостойкость по Мартенсу 80 °С.

К числу отечественных модифицированных эпоксидных композиций относятся эпоксидные смолы, совмещенные с полиэфирами, полисульфидами, каучуками, кремнийорганическими соединениями и производными фурана.

Эпоксидно-полиэфирные композиции обычно состоят из жидких дифенилолпропановых смол (ЭД-5, ЭД-6), совмещенных с полиэфиракрилатными и полиэфирмалеинатными олигомерами. Отверждаются они обычно аминами. Эпоксидно-полиэфирные композиции отличаются хорошей эластичностью, высокой механической прочностью, устойчивы к действию низких температур, но имеют относительно невысокую теплостойкость (табл. 19).

Большую группу отечественных клеевых эпоксидных композиций составляют эпоксидные смолы, модифицированные полисульфидами. Они отличаются повышенной эластичностью, хорошей морозостойкостью и относительной стабильностью физико-механических показателей при изменении температуры. Композиции отверждаются аминами и ангидридами двухосновных кислот, причем в последнем случае полисульфиды являются как бы ускорителями отверждения.

Ниже приведены режимы отверждения и свойства эпоксидно-полисульфидных композиций К-153 (ЭД-5 + полисульфид + полиэфир МГФ-9, отвердители ПЭПА,

Таблица 19. Свойства отвержденных полиэтиленполиамином (24 ч при 20° С — 8 ч при 80° С)
эпоксидно-полиэфирных композиций

Марка композиции	Состав композиции	Применяемые отвердители	Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²	Ударная вязкость, кгс·см/см ²	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	Теплостойкость по Мартенсу, °С	Водопоглощение, за 24 ч, %	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	Тангенс угла диэлектрических потерь при 106 гц	Диэлектрическая прочность при 10 гц
К-115	Смола ЭД-5+МГФ-9	ПЭПА и другие полиамины	900—1300	10—13	20—22	65	0,04	$1 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{-2}$	4,0
К-201*	Смола ЭД-5+МГФ-9	Полиамины, низкомолекулярные полиамиды	700	15	16—18	45	0,1	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{-2}$	4,5
К-54/6	Смола ЭД-5 + полиэфирная смола ПН-1	ПЭПА, ТЭАТ-1, МА	1400	14	18—22	95	0,06	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{-2}$	4,0
ЭЖ-5 (К-160)	Смола ЭД-5+дибутилфталат (20%)	Полиамины, ТЭАТ-1	1100	8—10	20—24	70	0,035	$1 \cdot 10^{15}$	—	4,0
К-176	Смола ЭД-5+диоктилфталат (20%)	ПЭПА, 40 АГ, 40 АФ, МА	700	11	20—22	80	0,04	$1,3 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{-2}$	3,5
К-168	Смола ЭД-6+МГФ-9	ПЭПА, ГМДА и др.	1000	10	18	55	0,08	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{-2}$	4,0
К-293	Смола ЭД-6+МГФ-9+дибутилфталат	ПЭПА, ГМДА и др.	800	8—10	16—18	50	0,08	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{-2}$	4,0

* Отличается от композиции К-115 меньшей вязкостью.

ГМДА, сложные амины, МА) и К-126 (ЭД-5+полисульфид марки I и НВБ-2+полиэфир МГФ-9, отвердители ПЭПА, 40АГ, МА, МТ, ГФА), отвержденных сложными аминами и полиэтиленполиаминами соответственно:

	К-153	К-126
Режим отверждения	1) 8 ч при 18—20 °С; 6—8 ч при 80 °С 2) 8 ч при 10—20 °С; 3 ч при 120 °С	1) 5 суток при температуре не ниже 18 °С 2) 6 ч при температуре не ниже 18 °С; 6 ч при 80 °С
Предел прочности, кгс/см ² при статическом изгибе	800—1000	—
при растяжении	—	30—50
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	8—10	—
Твердость		
по Бринеллю, кгс/мм ²	18—20	—
по Шору	—	40—50
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65	—
Водопоглощение за 24 ч, %	0,08	0,2
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц	4,0	6,0

Эпоксидно-каучуковые композиции, получающиеся при совмещении эпоксидных смол с карбоксилированными низкомолекулярными каучуками, также используются в качестве основы клеев. Они характеризуются относительно высокой эластичностью. Эпоксидные смолы совмещают обычно с содержащими карбоксильные группы сополимерами бутадиена и акрилонитрила (СКН-10-5, СКН-18-1, СКН-36-1), а также с бутадиеновым каучуком СКД. В композицию вводят 20—200 вес. ч. каучука на 100 вес. ч. эпоксидной смолы.

Для снижения вязкости эпоксидно-каучуковых систем в их состав обычно добавляют олигоэфиракрилат МГФ-9. В качестве отвердителей применяют амины (ПЭПА, ДЭТА), а также низкомолекулярные полиамиды. Свойства эпоксидно-каучуковых композиций приведены в табл. 20.

Таблица 20. Свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых композиций

Марка композиции	Состав композиции	Применяемые отвердители	Предел прочности, кгс/см ²		Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Бригеллю, кгс/мм ²	Ударная вязкость, кгс·см/см ²	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ гц	Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ гц
			при статическом изгибе	при растяжении						
К-139	Эпоксидная смола + карбоксилсодержащий каучук	Полиамины, низкомолекулярные полнамиды*	500—600	400—600	4—8	16—18	—	1·10 ¹³	4·10 ⁻²	4,5
К-147	Эпоксидная смола + карбоксилсодержащий каучук СКН-26-1 (70 вес. ч.) + полиэфир МГФ-9	То же	200—300	200—300	8—12	8	—	1·10 ¹³	7·10 ⁻²	5,0
К-134	Эпоксидная смола + карбоксилсодержащий каучук СКН-26-1 (200 вес. ч.) + полиэфир МГФ-9	То же	—	50—70	30—40	—	—	1·10 ¹³	8·10 ⁻³	5,5
К-140	Эпоксидная смола + карбоксилсодержащий каучук СКД-5	Полиамидная смола Л-19**	—	—	—	—	30	—	0,014 (при 10 ³ гц)	4,0 (при 10 ³ гц)

* Режимы отверждения: 1) 48 ч при 20° С; 2) 6 ч при 20° С, 2 ч при 80° С и 6 ч при 100° С; 3) 6 ч при 20° С; 10—8 ч при 60—80° С.

** Режим отверждения: 6 ч при 20° С, 2 ч при 60° С и 10 ч при 100° С.

Эпоксидно-кремнийорганические композиции являются продуктами на основе эпоксидных смол (ЭД-5, ЭД-6, ЭД-П) и различных кремнийорганических соединений. Отверждение композиций производится аминами, низкомолекулярными полиамидами или ангидридами дикарбоновых кислот. Композиции имеют высокую адгезию к металлам и неметаллическим материалам при температурах, достигающих 200—300 °С.

Наибольший интерес представляют отечественные композиции ТФЭ-9 (продукт взаимодействия смол ЭД-5 и ЭД-6 с тетрафурилсиликатом) и Т-10 (смола ЭД-6, модифицированная полисилоксаном). Ниже приведены свойства композиции ТФЭ-9, отвержденной малеиновым ангидридом (30 вес. ч.), и композиции Т-10, отвержденной в течение 10 ч при 14 °С метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии ускорителя ТЭАТ-1:

	ТФЭ-9	Т-10
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	—	10
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ гц	4·10 ⁻³	0,08 (при 10 ³ гц)
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ гц	4—5	3,8

Клеевая смола Т-111, представляющая собой продукт модификации эпоксидной смолы ЭД-6 полиорганосилоксаном, также пригодна для работы при высоких температурах.

Эпоксидно-фурановые композиции, полученные совмещением эпоксидов (ЭД-6) с фурфуролацетоновым мономером ФА обладают хорошими адгезионными свойствами и устойчивы к действию воды, химических реагентов, топлив и масел³.

Большое влияние на свойства эпоксидных композиций оказывают природа и количество наполнителя. Введение наполнителей может существенно изменять физико-механические, адгезионные, диэлектрические свойства, водостойкость, величины остаточных напряжений и усадки и др. Снижается стоимость композиций.

Основными наполнителями для клеевых эпоксидных композиций являются:

волокнистые наполнители — асбест;

порошкообразные наполнители: кварцевый порошок, цемент, фарфоровая мука, асбестоцемент, двуокись титана, белая сажа, окислы и гидроокиси металлов, металлы (алюминий, железо и др.), а также древесная мука, порошкообразная целлюлоза и др.;

тканые материалы — ткани и сетки из стеклянного и синтетического волокон.

В некоторых случаях введение наполнителей способствует увеличению не только прочности, но и теплоустойчивости клеевых соединений²³:

Наполнитель	Количество, вес. ч. на 100 вес. ч. эпоксидной смолы	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	
		при 20 °С	при 82 °С
Оксид свинца	150	190	194
Оксид свинца	233,3	156	265
Оксид железа	66,7	203	194
Оксид железа	83,3	185	204
Без наполнителя	—	190	92

Порошкообразные серебро, медь, никель и некоторые другие металлы, а также графит придают клеям способность проводить ток и повышают их теплопроводность.

Для придания тиксотропных свойств рекомендуется введение в состав композиций белой сажи (6—10 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы); токопроводящие свойства обеспечиваются введением тонкодисперсного серебра (до 300 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы) и некоторых других наполнителей. Примеры рецептов наполненных композиций приведены в табл. 21.

Таблица 21. Составы наполненных эпоксидных композиций

Марка композиции	Количество наполнителя, вес. ч. на 100 вес. ч. композиции			
	кварц	цемент марки 400—600	асбестоцемент	железный порошок
К-115	100—150	100—200	—	—
К-153	100—150	100	—	—
К-139	100	200	—	—
К-147	—	200	—	—
К-134	—	—	200—300	—
К-201	—	—	—	200
К-54/	100	—	—	200
ЭЖ-5	150	—	—	—

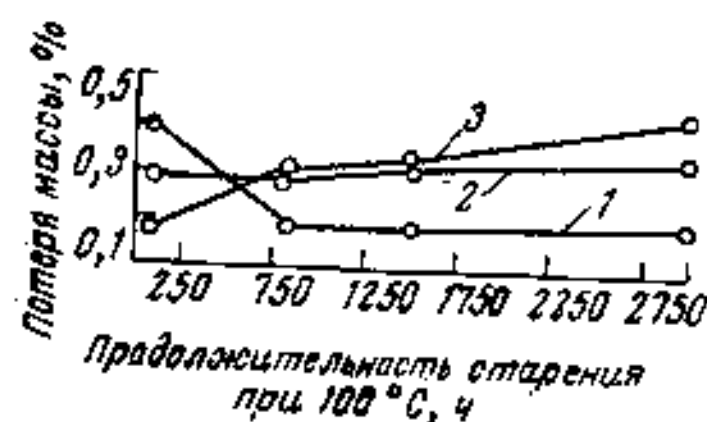


Рис. 9. Потеря массы эпоксидными композициями при старении при 100 °C:
1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА; 3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

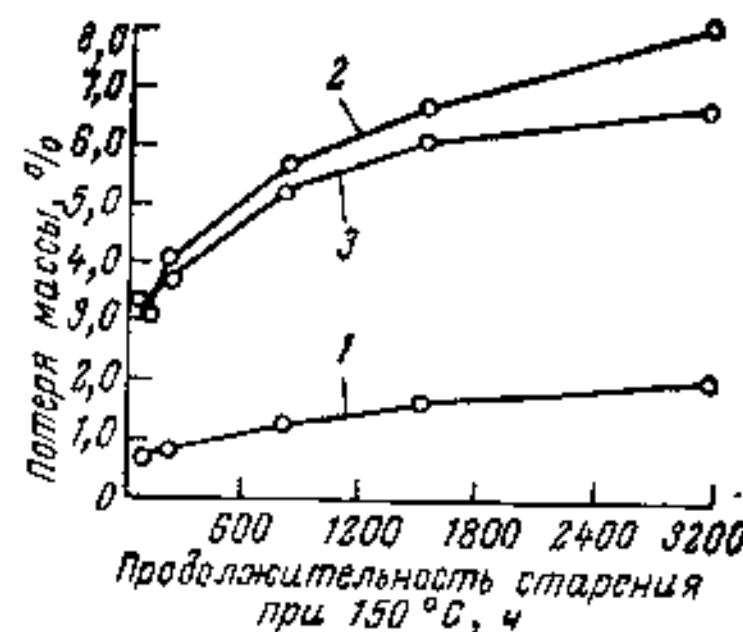


Рис. 10. Потеря массы эпоксидными композициями при старении при 150 °C:
1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА; 3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

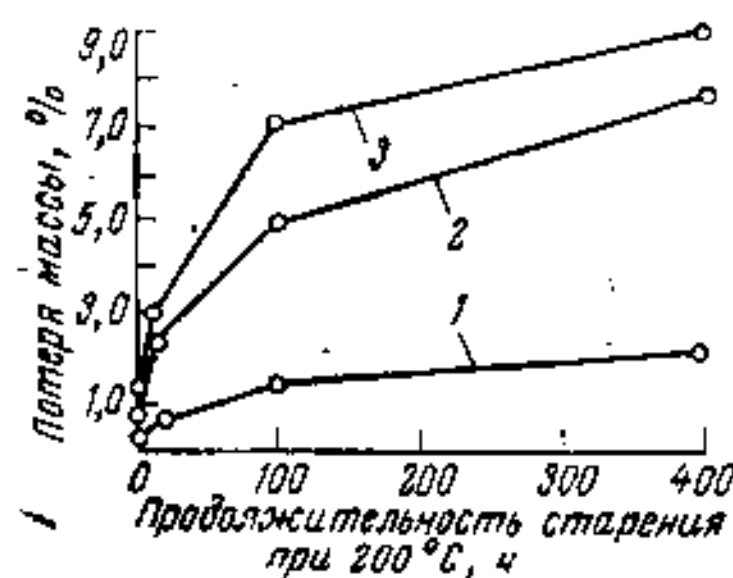


Рис. 11. Потеря массы эпоксидными композициями при старении при 200 °C:
1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА; 3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

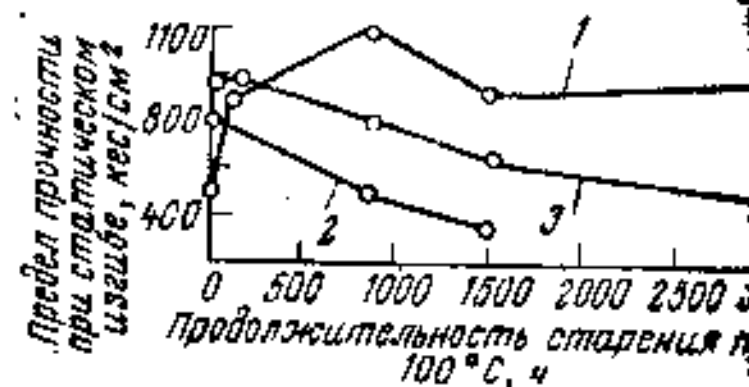


Рис. 12. Изменение предела прочности при статическом изгибе при старении (160 °C) эпоксидных композиций:
1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА; 3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

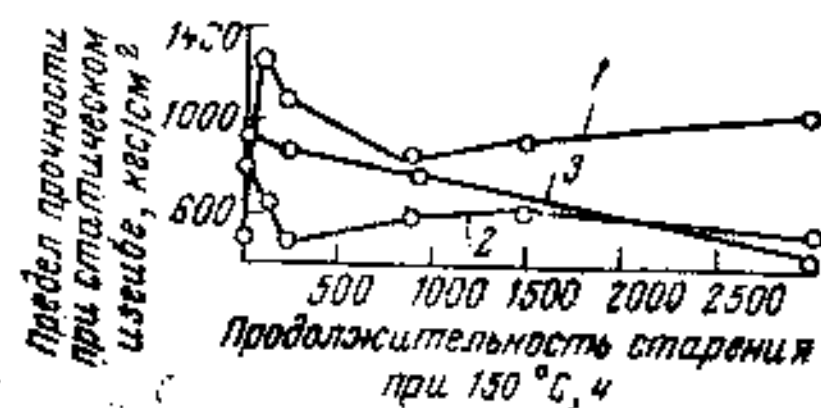


Рис. 13. Изменение предела прочности при статическом изгибе (150 °C) эпоксидных композиций:
1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА; 3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

Большое значение для клеевых эпоксидных композиций имеет коэффициент термического линейного расширения; необходимо, чтобы величина коэффициента линейного расширения композиции была бы возможно более близка к величине коэффициента склеиваемого материала. Влияние количества наполнителя (кварцевый порошок) на коэффициент линейного расширения эпоксидной композиции на основе смолы Аральдит В показано ниже:

Количество наполнителя вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	Коэффициент термического линейного расширения, град ⁻¹
25	60 · 10 ⁻⁶
200	30 · 10 ⁻⁶ — 35 · 10 ⁻⁶
300	25 · 10 ⁻⁶ — 30 · 10 ⁻⁶
Без наполнителя	60 · 10 ⁻⁶ — 65 · 10 ⁻⁶

Изменение массы и механической прочности некоторых отвержденных эпоксидных композиций в процессе термического старения при 100, 150 и 200 °C показано на

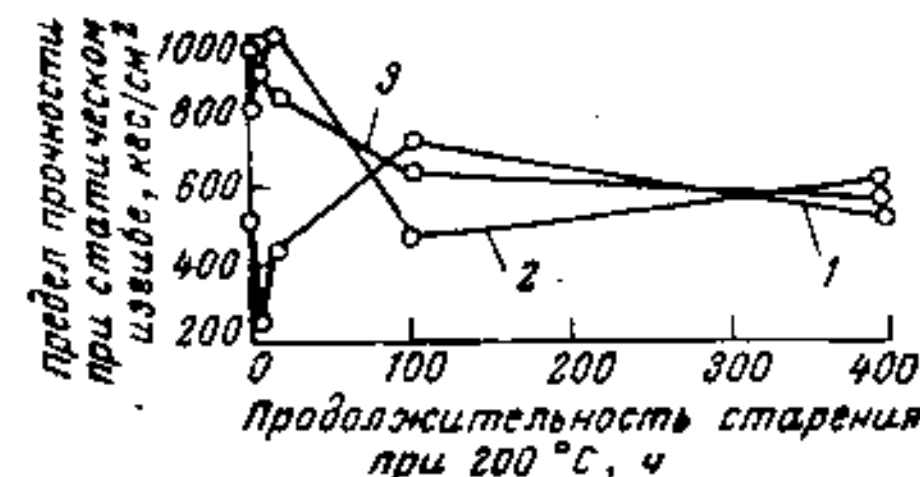


Рис. 14. Изменение предела прочности при статическом изгибе (200 °C) эпоксидных композиций:
1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА; 3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

рис. 9—14. Из этих данных видно, что большей стойкостью к старению характеризуются композиции, отверждаемые малеиновым ангидридом. Водостойкость эпоксидов, отвержденных малеиновым ангидридом, также более высока (рис. 15).

Ниже приведены данные по влиянию температуры на величину удельного объемного электрического сопротив-

ления отвержденных эпоксидных композиций К-115 (продукт модификации смолы ЭД-5 олигоэфиракрилатом МГФ-9), ЭЖ-5 (смола ЭД-5+20 вес. ч. дибутилфталата) и Т-10 (продукт модификации смолы ЭД-6 полисилоксаном):

К-115 ЭЖ-5 Т-10

Удельное объемное электрическое сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$

при 20 °С	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^9$	—
при 100 °С	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{10}$	—
при 200 °С	$1 \cdot 10^{14}$	—	$1 \cdot 10^{10}$



Рис. 15. Потеря массы эпоксидными композициями после действия воды:

1 — ЭД-6+МА; 2 — ЭД-6+МГФ-9+ПЭПА;
3 — ЭД-5+полисульфид+МГФ-9+ПЭПА.

Влияние температуры на диэлектрические свойства эпоксидных композиций, отвержденных в течение 15 ч при 110 °С, иллюстрируется следующими данными:

	ЭД-6+триэ- ноламиноборат (20 вес. ч.)	ЭД-6+триэ- ноламинотита- нат (20 вес. ч.)
Диэлектрическая проницаемость		
при 50 °С	4,3	4,5
при 120 °С	4,7	5,2
при 150 °С	6,5	10,0
Тангенс угла диэлектрических потерь		
при 10^3 гц		
при 50 °С	$7 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
при 120 °С	$24 \cdot 10^{-3}$	$69 \cdot 10^{-3}$
при 150 °С	$550 \cdot 10^{-3}$	$560 \cdot 10^{-3}$

Таблица 22. Влияние физических и биологических факторов на физико-механические свойства некоторых эпоксидных композиций

Состав композиции	Вид испытания	До испытания	После действия грибков	После действия морского тумана	После действия солнечной радиации	После пребывания в условиях повышенной влажности
Смола ЭД-6 + МА + пылевидный кварц	Теплостойкость по Мартенсу, °С	120	106	121	122	109
	Ударная вязкость, кгс·см/см ²	10,5	8,8	17	16	7,3
	Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²	1250	1270	1234	1245	1370
Смола ЭД-6 + триэтанолламин + пылевидный кварц	Теплостойкость по Мартенсу, °С	80	80	88	100	80
	Ударная вязкость, кгс·см/см ²	11	9,4	14,8	13,0	7,0
	Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²	1370	800	1360	1200	875

Ниже показано, как незначительно изменяются диэлектрические свойства эпоксидных композиций после старения в течение 720 ч при 120 °С:

	ЭД-6+МА+ +кварцевый порошок	ЭД-6+триэта- поламинотита- нат+кварце- вый порошок
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С и 10 ⁶ гц		
до старения	12·10 ⁻³	19·10 ⁻³
после старения	13·10 ⁻³	21·10 ⁻³
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С и 10 ⁶ гц		
до старения	4,28	4,49
после старения	4,23	4,44

В табл. 22 показано влияние некоторых физических и биологических факторов на свойства эпоксидных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cagle C. V., Adhesives Bonding. McGraw-Hill Book Co. New York, 1968. 351 p.
- 1а. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., «Химия», 1970. 248 с.
2. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 1 (1966).
3. Гурман И. М., Кузнецова И. Б., Акутин М. С. Справочник по пластическим массам. М., «Химия», 1969. См. с. 53.
4. Еселев А. Д. Синтез и исследование аминных отвердителей эпоксидных смол. Диссертация. Москва, ВИАМ, 1971. 198 с.
5. Лесвистский Л. М., Кожеев А. М., авт. свид. 254774 (1969); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, № 32 (1969).
6. Brojer Z., Penczek P., Polymery, 10, № 7, 290 (1965).
7. Van Volkenburg R., Johnson C. W., Proc. 21st Annual Techn. Conf. SPI Reinf. Div. Chicago, 1966. 240 p.
8. Шальман Ю. И., Мотовилин Г. В., Бляхман Е. М. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. II. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 31.
9. Райкина А. Э., Потехина Е. С. В сб. «Новое в области синтеза, отверждения и исследования эпоксидных смол». Л., изд-во ЛДНТП, 1967. См. с. 20.
10. Бляхман Е. М., Гвириц Э. М., Бенина И. Н., Гвадыбадзе Л. Б., Ильина П. А. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I, Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 63.

11. Бляхман Е. М., Ильина П. И., Суслов П. Г., Коршунова К. И., Бенина И. Н., Гвадыбадзе Л. Б. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 74.
12. Ханукова Э. С., Лыкова Т. А. В сб. «Новое в области синтеза, отверждения и исследования эпоксидных смол», Л., изд-во ЛДНТП, 1967. См. с. 24.
13. Федорова В. В. В сб. «Новое в области синтеза, отверждения и исследования эпоксидных смол». Л., изд-во ЛДНТП, 1967. См. с. 31; Lee H., Newille R., Epoxy Resins. McGraw-Hill Book Co. New York, 1957. 305 p.; Pitt C. F., Paul M. N., Mod. Plast., 34, 125 (1957).
14. Houwink R., Salomon G. Adhesion and Adhesives. 2ed. V. 1, Amsterdam, London, New York, 1965. 624 p.
15. Англ. пат. 722045 (1951).
16. Англ. пат. 729258 (1952).
17. Пат. США 3393178 (1968).
18. Швейц. пат. 405708 (1966).
19. Лидаржик М., Пласт. массы, № 3, 11 (1963); пат. США 2824682 (1958), 2824083 (1958), 2927094 (1960), 3004952 (1961); англ. пат. 792702 (1958); 880302 (1961); 882360 (1961); 885749 (1961), 918373 (1963), 1023656 (1966).
20. Navin T., Temin S., J. Appl. Polymer Sci., 10, 523 (1966).
21. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., «Судостроение», 1967. 398 с.
22. Nowak P., Saure M., Kunststoffe, 54, 557 (1964).
23. Кардашов Д. А., Синтетические клеи. М., «Химия», 1968. См. с. 58.

Свойства эпоксидных клеев и клеевых соединений зависят от химической природы и соотношения основных компонентов — смолы и отвердителя, а также от наличия в системе растворителей, пластификаторов, наполнителей, условий отверждения композиции и ряда других факторов.

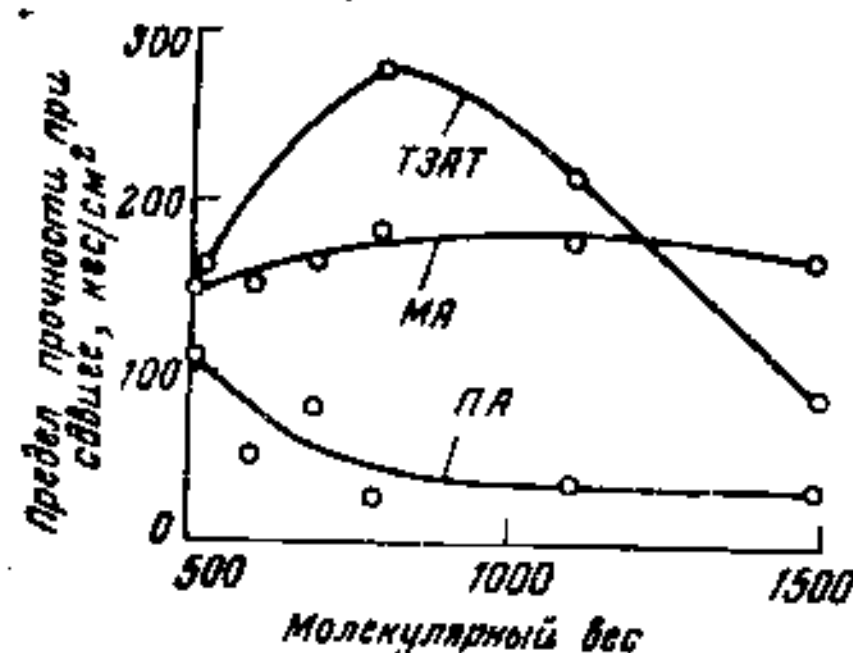


Рис. 16. Влияние молекулярного веса на клеящие свойства эпоксидных полимеров, полученных с применением различных отвердителей (ТЭАТ — триэтаноламинотитанат, МА — малеиновый ангидрид, ПА — низкомолекулярный полиамид).

Рассмотренные выше особенности эпоксидных композиций дают представление о влиянии их состава на важнейшие характеристики физико-механических свойств. На клеящие свойства композиций влияет также молекулярный вес эпоксидной смолы. При исследовании эпоксидных смол с молекулярными весами от 500 до 1500 обнаружено, что лучшими показателями клеящих свойств характеризуются олигомеры с молекулярными весами от 600 до 1100 (рис. 16).

На рис. 17 приведена зависимость клеящих свойств эпоксиды (отвердитель триэтаноламинотитанат) при различных температурах от молекулярного веса^{1а}. Зависимость прочности клеевого соединения эпоксидной композиции, отвержденной пиромеллитовым диангидридом²³, от молекулярного веса показана на рис. 18.

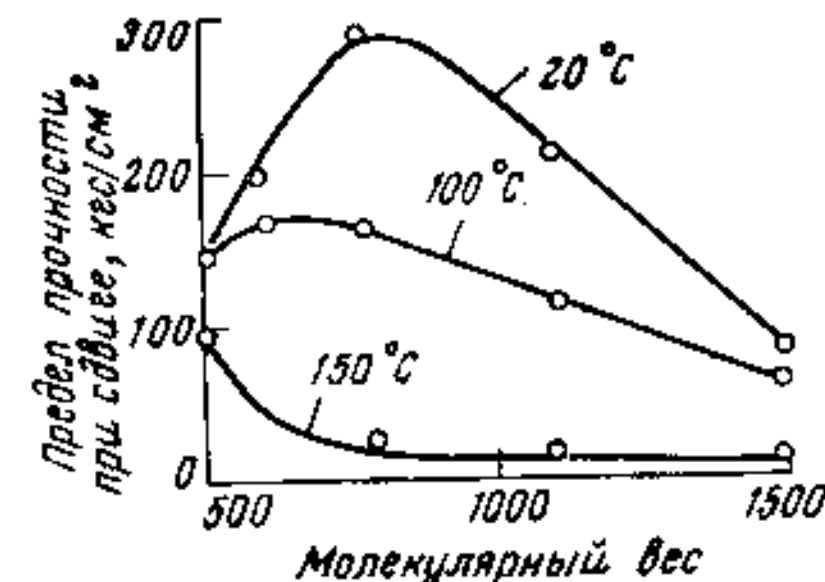


Рис. 17. Влияние молекулярного веса на клеящие свойства эпоксидной смолы (отвердитель — триэтаноламинотитанат) при различных температурах.

Образование пленок из раствора клеящего полимера связано с удалением растворителя. Степень удаления растворителя из клеевой пленки в процессе так называемой открытой выдержки клеевого слоя сильно влияет на характеристики соединения.

Присутствие растворителя способствует образованию пористого клеевого слоя с пониженными прочностью и теплостойкостью. Применение расплавов более эффективно, чем растворов (рис. 19)¹.

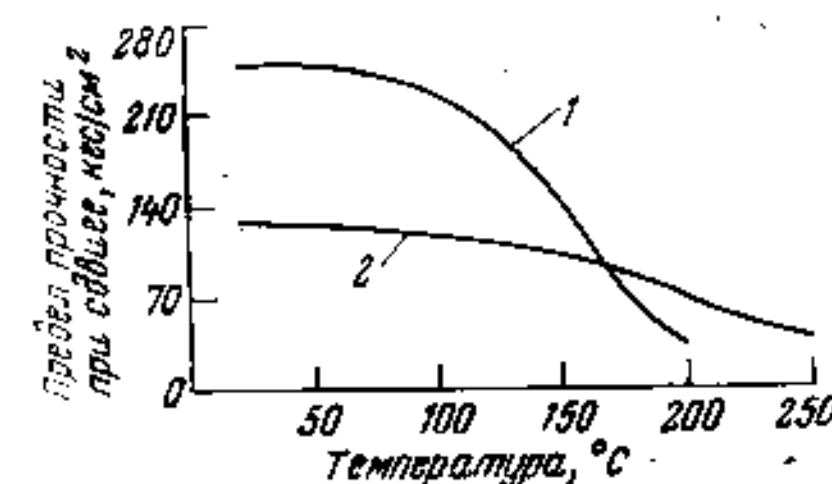


Рис. 18. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений на эпоксидной смоле, отвержденной пиромеллитовым диангидридом, от молекулярного веса:

1 — мол. вес 1100; 2 — мол. вес 600.

Происходящие при формировании клеевой пленки усадочные явления приводят, как правило, к возникновению остаточных напряжений, отрицательно влияющих на прочность клеевых соединений. В связи с тем, что эпоксидные системы отверждаются практически без выделения летучих и что во многих композициях растворители отсутствуют, клеевые соединения на эпоксидных клеях имеют сравнительно небольшие остаточные напряжения. Вполне вероятно, что величины остаточных напряжений зависят не только от струк-

турно-химических превращений эпоксидного соединения, а связаны также с межмолекулярным взаимодействием образующегося сшитого полимера с поверхностью склеиваемого материала. При этом происходит замедление процессов релаксации напряжений.

Большое влияние на процессы усадки и возникновения остаточных напряжений оказывают количество ини-



Рис. 19. Влияние растворителя на клеящую способность эпоксидно-фенольной композиции, содержащей различные количества резольной смолы.

циатора или катализатора, условия открытой выдержки, толщина клеевого слоя, температура и давление при отверждении и другие факторы.

Несмотря на то, что клеи при отверждении имеют относительно небольшую усадку и остаточные напряжения в процессе формирования клеящих пленок также невелики, в некоторых случаях рекомендуется вводить пластифицирующие добавки, не взаимодействующие с эпоксидом. Введение пластификаторов в высоковязкую клеящую систему может способствовать улучшению клеящих свойств, а в низковязкой клеящей композиции пластифицирующее вещество играет отрицательную роль, приводя к ухудшению клеящих свойств. Влияние количества пластификатора на клеящую способность эпоксидного полимера, отвержденного полиэтиленполиамином, показано ниже:

Количество дибутилфталата, %	10	15	20
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	132	104	94

Следует все же отметить, что в большинстве случаев введение пластификаторов в эпоксидные клеящие системы уменьшает их теплостойкость и приводит к снижению прочности клеевого соединения (например, при старении).

Для уменьшения остаточных напряжений эпоксиды совмещают с эластомерами (рис. 20) или в них вводят

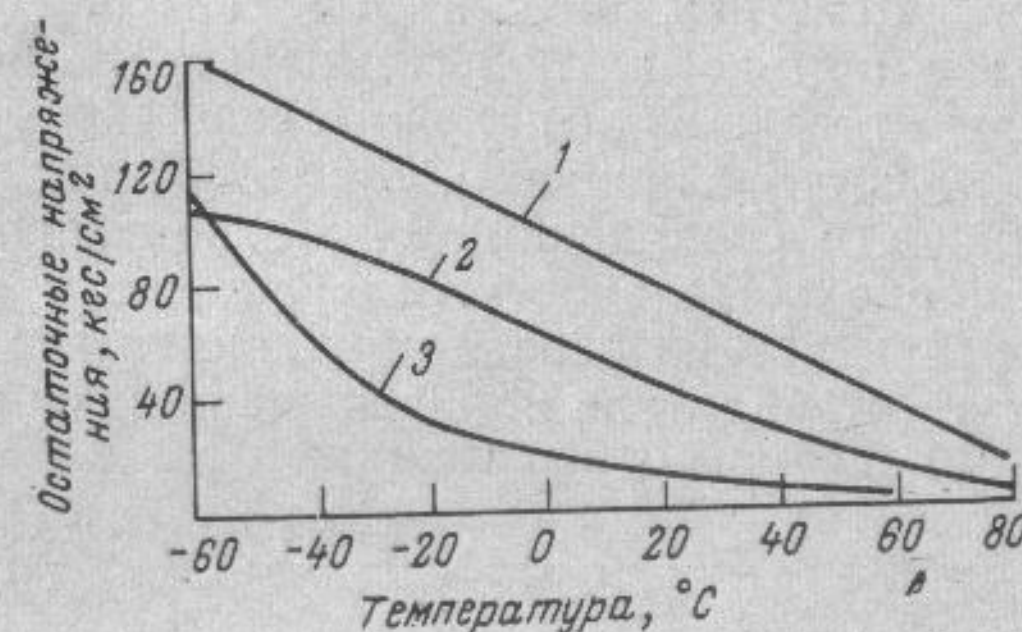


Рис. 20. Зависимость величины остаточных напряжений от температуры и содержания эластомера в эпоксидной клеевой композиции:

1 — клей, не содержащий эластомера; 2 — клей, содержащий 30% полисульфида; 3 — клей, содержащий 70% карбоксилсодержащего акрилонитрильного каучука.

наполнители. Для оценки остаточных напряжений в клеевых соединениях могут быть использованы такие показатели как прочность и модуль упругости клеевых пленок.

Температура и продолжительность процесса отверждения клеев имеют очень большое значение при выборе оптимальных условий создания прочных клеевых соединений.

К клеям, отверждающимся при комнатной температуре, относятся системы на основе эпоксидных олигомеров, содержащие инертные или реактивные растворители (мономерные соединения или олигомеры). В этом случае формирование клеевой пленки происходит при удалении растворителя или в результате дальнейшей полимеризации. Типичным примером таких систем являются композиции, представляющие собой растворы эпоксидных смол в некоторых алифатических или аро-

матических диглицидиловых эфирах, полиэфиракрилатах, низкомолекулярных полиамидах и др.

Большинство конструктивных клеев на основе эпоксидных смол отверждается при нагревании. К таким клеям, в частности, относятся системы эпоксид — ангидрид двухосновной кислоты или эпоксид — дициандиамида и др.

Следует отметить, что и для клеев, способных отверждаться при комнатной температуре, повышение температуры отверждения положительно сказывается на продолжительности процесса, а также на прочности и теплостойкости соединений¹. Ниже показано, как изменяются продолжительность отверждения и прочность клеевого соединения на основе композиции эпоксид + дибутилфталат (отвердитель полиэтиленполиамин) при повышении температуры отверждения:

	Температура отверждения, °C	
	20	120
Продолжительность отверждения, ч	72	4
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²		
при —60 °C	50	47
при +20 °C	60	138
при +60 °C	8	58

Важно отметить, что увеличение продолжительности процесса отверждения эпоксидных композиций в ря-

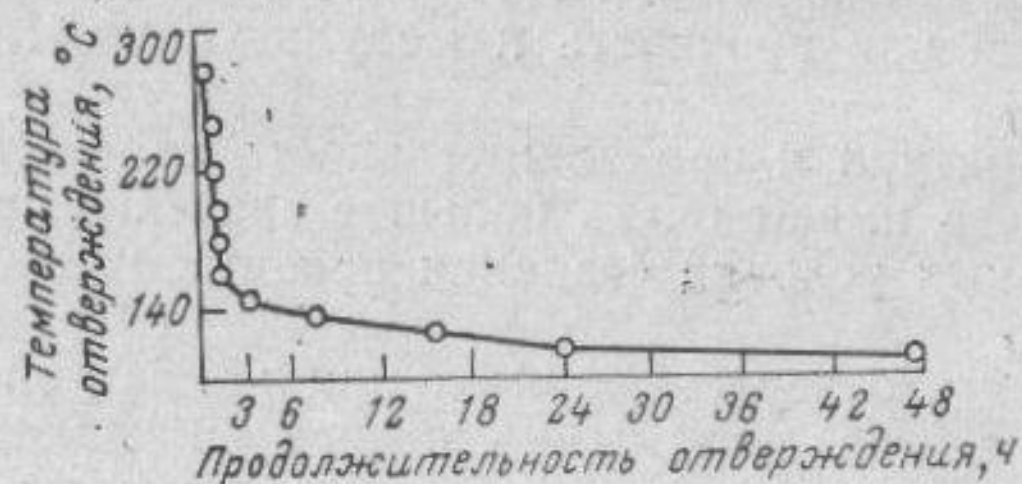


Рис. 21. Зависимость продолжительности отверждения эпоксидной клеевой композиции от температуры.

де случаев (например, для системы эпоксид + дициандиамида) позволяет значительно снизить температуру склеивания (рис. 21).

Большое значение при склеивании имеет давление: при избыточном давлении может образоваться слишком тонкий и неравномерный клеевой слой («голодная склейка»); при недостаточном давлении образуется пористое и непрочное клеевое соединение неравномерной толщины. Обычно склеивание производят при давлениях 0,3—5,0 кгс/см².

Толщина клеевого слоя зависит от химической природы, состава, реологических свойств и количества нанесенного клея, а также от давления при склеивании. Как правило, с уменьшением толщины клеевого соединения возрастает его прочность, как это видно на примере эпоксидной композиции, отвержденной дициандиамидом:

Толщина пленки, мм	0,06	0,20	0,40
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	367	344	262

Термические и электрические свойства клеевых эпоксидных смол, их стойкость к действию кислорода, различных агрессивных сред, биологических факторов и поведение в условиях космического пространства имеют большое значение, так как определяют области возможного использования эпоксидных клеев. Интервал рабочих температур эпоксидных смол в зависимости от химической природы, состава и условий отверждения находится в пределах от —250 до +260 °C, а иногда (кратковременно) и несколько выше. К наиболее теплостойким клеям относятся композиции на основе циклоалифатических полимеров и смол, модифицированных органическими и элементоорганическими соединениями. Длительное воздействие высоких температур не оказывает существенного влияния на свойства большинства эпоксидных клеящих полимеров. Уменьшение прочности эпоксидной клеевой композиции, отвержденной дициандиамидом, при старении в течение года при 100 и 150 °C составляет соответственно 15 и 18%.

Поведение клеевых модифицированных эпоксидных смол в условиях низких температур характеризуется данными, приведенными ниже^{69, 75}:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²		
	+20 °C	—196 °C	—250 °C
Эпоксидно-полиамидная смола	400	250	240
Эпоксидно-фенольная смола	200	200	170

Стойкость клеев к действию воды, атмосферных факторов и тропического климата в значительной степени зависит от химической природы отвердителя и условий формирования клеевого соединения. Как правило, композиции, отвержденные при комнатной температуре с помощью алифатических аминов и низкомолекулярных полиамидов, недостаточно устойчивы к действию указанных факторов. Высокой стойкостью к действию воды и атмосферных условий характеризуются композиции, отвержденные при нагревании с применением в качестве отвердителей малеинового ангидрида и дициандиамида. Клеевые соединения с ограниченной водо- и атмосферостойкостью могут эксплуатироваться в различных климатических условиях, будучи защищенными лакокрасочными покрытиями и герметиками.

Эпоксидные клеи отличаются очень хорошими диэлектрическими свойствами, а также высокой стойкостью к действию топлив, масел, растворов хлористого натрия и др.; к действию щелочей и окислителей эпоксиды недостаточно устойчивы.

Стойкость клеевых соединений в условиях космического пространства (температуры от -269 до $+1500$ — 2000°C , глубокий вакуум, кислород, озон, различного рода излучения, космическая пыль и др.) представляет собой новую, сложную проблему, связанную с использованием клеящих материалов в космических аппаратах.

Кратковременно некоторые клеи на основе модифицированных эпоксидных соединений выдерживают нагревание при 350 — 400°C . Потеря массы эпоксидными полимерами в вакууме¹⁶ (10^{-5} мм рт. ст.) зависит от температуры и составляет около 5% при 100 и около 80% при 300°C . Данных о влиянии различных видов излучения на свойства эпоксидных клеев практически нет, но известно¹⁶, например, что прочность эпоксидной композиции изменяется сравнительно мало при дозах облучения до $8 \cdot 10^8$ р. Введение неорганических наполнителей повышает стойкость к действию излучений¹⁶.

Воздействие различных живых микроорганизмов (грибков) приводит к незначительному изменению прочностных характеристик эпоксидных клеев. Для создания абсолютно стойких к действию грибков композиций следует вводить в их состав специальные антисептики или ядовитые для этих организмов вещества.

Прочность и долговечность клеевых соединений являются важнейшими факторами, которые следует учитывать при выборе клеящих материалов. Прочностные характеристики эпоксидных клеев изменяются в значительных пределах в зависимости от состава и способа применения композиции. Пределы прочности при сдвиге клеевых соединений металлов достигают для композиций горячего отверждения 350 кгс/см^2 при комнатной температуре; некоторые клеевые соединения, например на основе эпоксидно-полиамидной композиции, имеют предел прочности при сдвиге (при 20°C) 500 кгс/см^2 . Предел прочности при равномерном отрыве для эпоксидных клеевых соединений находится в пределах 500 — 1000 кгс/см^2 ; прочность при неравномерном отрыве составляет 5 — 30 кгс/см^2 .

Длительная прочность эпоксидных клеев (отвержденных при нагревании) составляет 300 — 500 ч при напряжении (сдвиг) 100 — 180 кгс/см^2 ; усталостная прочность при сдвиге эпоксидных клеевых соединений (20°C) при 10^7 циклах находится в пределах 40 — 50 кгс/см^2 . Прочностные характеристики композиций, отвержденных без нагревания, как правило, значительно ниже, чем композиций горячего отверждения.

Долговечность эпоксидов и клеевых соединений на их основе должна рассматриваться с учетом основных положений теорий прочности, деформации и механизма разрушения полимеров. В этом случае можно с определенной степенью достоверности получить представление о старении клеевых соединений^{1, в, г, д}.

В основу оценки долговечности должно быть положено влияние таких факторов, как температура, влага, атмосферные условия и др. Предложенные способы ускоренного старения далеко не всегда обоснованы, так как механизм старения клеящих полимеров исключительно сложен и специфичен для различных полимеров. Часто используются циклические испытания, включающие последовательно выдержку в воде, замораживание, оттаивание и нагревание на воздухе при 80°C .

Результаты ускоренного старения эпоксидных клеев показывают, что в условиях циклического изменения температуры и влажности наиболее стабильны клеевые соединения однородных конструкционных материалов. В случае разнородных материалов (например, асбесто-

цемент и алюминий) наблюдается сравнительно быстрое снижение прочности.

Клеи на основе эпоксидных соединений имеют ряд характерных особенностей, относящихся как к процессам отверждения, так и к свойствам клеевых соединений на их основе и областям применения¹. В связи с этим клеи, отверждающиеся без нагревания, и композиции, требующие для отверждения повышенной температуры, принципиально отличны друг от друга, рассматриваются в отдельных разделах.

КЛЕИ, ОТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ БЕЗ НАГРЕВАНИЯ

В качестве отвердителей при склеивании без нагревания используют различные алифатические амины (полиэтиленполиамины, диэтилентриамин, гексаметилендиамин, сложные амины на основе кубовых остатков гексаметилендиамина и др.), а также низкомолекулярные полиамиды.

Клеи, отверждаемые аминами

Свойства эпоксидных клеев, отверждаемых аминами, зависят от природы и количества отвердителя. Количество введенного аминного отвердителя существенно сказывается на жизнеспособности клея, режиме его отверждения, прочности, теплостойкости, диэлектрических характеристиках и других свойствах клеевых соединений.

Клеи холодного отверждения в большинстве случаев получают смешением компонентов непосредственно перед применением. Поскольку сразу же после введения в смолу отверждающего агента начинается процесс образования пространственного полимера при постепенном нарастании вязкости системы с последующим превращением клея в неплавкий и практически нерастворимый продукт, не пригодный для склеивания, то время, прошедшее с момента приготовления клея до момента его применения, должно быть сравнительно невелико.

При использовании алифатических аминов количество отвердителя устанавливается в каждом отдельном случае в зависимости от эпоксидного числа смолы или для каждого отвердителя вводится соответствующий поправочный коэффициент. Расчет производится по формул^{2,3}, приведенной на стр. 35.

В большинстве случаев алифатические амины вводят в количестве 8—16 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы. Прочностные характеристики клеев в этом случае достигают максимальных величин. Зависимость теплостойкости эпоксидной клеевой композиции от содержания в ней полиэтиленполиаминов приведена на рис. 22.

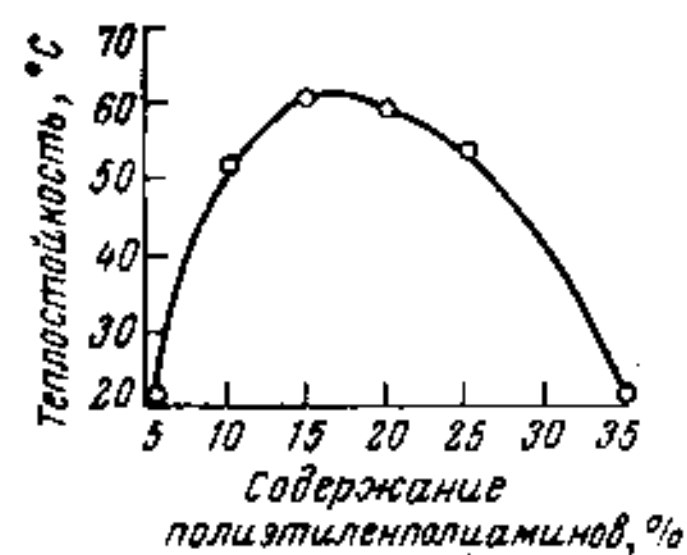


Рис. 22. Зависимость теплостойкости эпоксидного клея от содержания полиэтиленполиаминов.

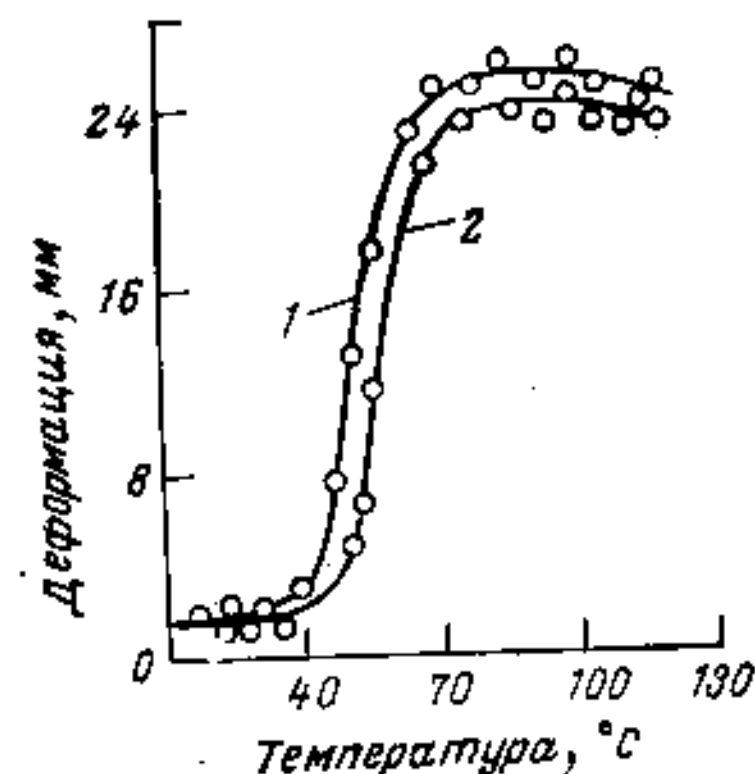


Рис. 23. Термомеханические кривые клея Л-4, отвержденного по различным режимам: 1 — выдержка в течение 24 ч при 20 °C и 5 ч при 100 °C; 2 — выдержка в течение 20 мин при 20 °C и 5 ч при 100 °C.

Перед отверждением клея эпоксидную смолу вакуумируют при 25—30 °C для удаления пузырьков воздуха, после чего тщательно перемешивают с отвердителем. При отверждении гексаметиленполиамином перемешивание обычно проводят при 50—60 °C, используя расплавленный амин. Можно применять также спиртовой раствор гексаметиленполиамиона или тщательно растереть его со смолой в течение 10—12 мин. При использовании полиэтиленполиаминов их перемешивают со смолой в течение 5—7 мин.

Жизнеспособность клеевых композиций после введения алифатического амина колеблется обычно в пределах от 2 до 8 ч (в редких случаях — больше 8 ч).

Примеры рецептов и некоторые свойства отечественных эпоксидных клеев, отверждаемых алифатическими аминами, приведены в табл. 23.

Таблица 23. Состав и свойства отечественных эпоксидных клеев,

Марка клея	Состав клея					Максимальная рабочая температура, °С
	Эпоксидная смола	отвердитель		пластификатор или модифицирующая добавка		
		название	количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	название	количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	
Л-4 Д-6 Д-9 Д-9а	Э-40 ЭД-6 ЭД-6	ПЭПА, ГМДА Сложные амины на основе кубовых остатков ГМДА	8—12	ДБФ	10—15	60—80
К-115 К-201 ЭПЦ-1	ЭД-5	ПЭПА ГМДА Сложные амины на основе кубовых остатков ГМДА	15 16 20—25	МГФ-9	20—30	65
К-168 К-293	ЭД-6	ГМДА ПЭПА	—	МГФ-9 МГФ-9+ +ДБФ	—	50—55
ЭПЦ-2	ЭД-6	Сложные амины на основе кубовых остатков ГМДА	20	ТГМ-3	20—30	60
К-54/6	ЭД-5	ПЭПА	10—12	Полиэфирная смола ПН-1	—	65
К-153	ЭД-5	ПЭПА ГМДА Сложные амины на основе кубовых остатков ГДМА	12 12 18	МГФ-9, тиокол	—	60—80

отверждаемых без нагревания алифатическими аминами^{2,3,4}

Предел прочности при 20° С, кгс/см ²		Назначение	Примечание
при сдвиге	при равномерном отрыве		
60—90	130—250	Склеивание черных и цветных металлов, керамики, пластмасс, пенопластов и других неметаллических материалов	
120	—	Склеивание асбестоцемента, металлов (стали) и других материалов	В неотвержденном состоянии жидкости от светло-желтого до коричневого цвета
90—100	—	Склеивание нагревательных батарей	Жизнеспособность при 20° С не менее 20—30 мин
—	—	Склеивание асбестоцемента и металлов в строительных и других конструкциях	
100	—	Склеивание стеклопластиков на основе полиэфирных смол, полистирола и полиметилметакрилата	Жизнеспособность при 25—30° С не менее 60 мин
205	136—258	Склеивание металлов, стеклопластиков и других неметаллических материалов	Жизнеспособность при 20° С не менее 60 мин. В клей вводится наполнитель—цемент

Марка клея	Состав клея					Максимальная рабочая температура, °С
	Эпоксидная смола	отвердитель		пластификатор или модифицирующая добавка		
		название	количество вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	название	количество вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	
К-147	ЭД-5, ЭД-6	ПЭПА	13	МГФ-9, каучук СКН-26-1	20 70	—
К-134	ЭД-5, ЭД-6	ПЭПА	25	МГФ-9, каучук СКН-26	75 200	—
КЛН-1	ЭД-6	ПЭПА	—	Полисульфид	—	60—80
ПЭД	ЭД-5	ПЭПА	15	Перхлор- виниловая смола	20	—
ПЭД-Б	ЭД-5	ПЭПА	15	Перхлорви- ниловая смола	15	—
ПФЭД	ЭД-5	ПЭПА	15	Поливинил- хлорид, диоктил- фталат	3	—
БОВ-1	ЭД-5	ПЭПА, кубовые остатки ГМДА	15—20 40—60	Мономер ФА, стирол	50—70 20	50—60

Предел прочности при 20° С, кгс/см²		Назначение	Примечание
при сдвиге	при равномерном отрыве		
150	—	Изготовление трехслойных панелей с алюминиевой обшивкой и сердцевинной из пенопласта; склеивание пеностекла с железобетоном и другими материалами	Жизнеспособность при 20° С не менее 2 ч
80	—	То же	То же
150	250	Склеивание стали, алюминиевых сплавов, конструкционных неметаллических материалов, а также для клеесварных соединений	Клей содержит активный растворитель
—	—	Склеивание поливинилхлорида с металлом, деревом, бетоном и другими неметаллическими материалами	Клей содержит растворители—метиленхлорид и циклогексанон
Прочность клеевых соединений находится на уровне прочности поливинилхлоридных пластиков		Склеивание винипласта, поливинилхлоридных пластикаторов друг с другом, а также с дуралюмином, нержавеющей сталью, бетоном, тканями и декоративными материалами	То же
—	—	Склеивание поливинилхлоридных пластикаторов между собой, с металлами и пенопластами	Клей содержит растворители—циклогексанон и толуол
30—80	80 (бетон + бетон)	Склеивание слоистых пластиков, древесины, металлов и других материалов	

Основные параметры режимов отверждения эпоксидных клеев алифатическими аминами приведены в табл. 24.

Таблица 24. Режимы отверждения эпоксидных клеев алифатическими аминами^{2,3,4,5}

Марка клея	Давление, кгс/см ²	Температура склеивания, °С	Продолжительность выдержки под давлением, ч	Число слоев	Расход клея на 1 слой, г/м ²	Жизнеспособность при 20° С
Л-4 Д-6 Д-9 Д-9а К-115 К-201 ЭПЦ-1 К-168	0,1—3,0	25±10	Не менее 24	1	200—250	45—90 мин
К-293 ЭПЦ-2	0,1—5,0	20	24	1	200—300	Не менее 2 ч
К-54/6	0,1—5,0	20	24	1—2	200—300	Не менее 20 мин Не менее 30 мин
К-153	0,1—3,0	20	24—72	1—2	200—300	Около 30 мин
К-147 К-134 КЛН-1 ПЭД ПЭД-Б ПФЭД	0,1—5,0	20	24	—	—	При 25—30° С не менее 1 ч
	0,5—5,0	18—20	8	—	200—250	1 ч
	0,1—3,0	80	6—8	1—2	200—300	2 ч
	0,1—3,0	20	48	1—2	200—300	2 ч
	0,5—2,0	18—25	24	1	200—250	1—2 ч
	2—3	20	24—36	1—2	150—200	1,5—2 ч
	2—3	20	24—48	1—2	150—200	1,5—2 ч
	2—3	20	24—48	1—2	150—200	1—2 ч

Клей Л-4 — типичный представитель группы клеев⁶, являющихся композициями на основе смол ЭД-5, ЭД-6 или Э-40, пластифицированных дибутилфталатом (клеи Д-6, Д-9, Д-9а), не относится к конструкционным клеящим материалам, так как при комнатной и в особенности при повышенных температурах его прочностные характеристики относительно невысоки (табл. 25).

Дополнительное нагревание клеевого соединения при 120° С в течение 4 ч значительно увеличивает его теплоустойчивость (табл. 25). Клеевые соединения на клее Л-4

Таблица 25. Прочность клеевых соединений на клее Л-4

Склеиваемый материал	Условия склеивания*		Температура испытания, °С	Предел прочности, кгс/см ²	
	температура, °С	продолжительность выдержки, ч		при сдвиге	при равномерном отрыве
Дуралюмин	20	72	—60	53	405
			20	60	147
			60	8	12
Сталь ЭИ-654	20	72	—60	15	223
			20	60	133
			60	10	20
Дуралюмин	120	4	—60	47	420
			20	138	398
			60	58	123

* Давление при склеивании контактное.

устойчивы к действию разбавленных кислот и щелочей, бензина и масла.

Ниже показано, как влияют температура, влажный воздух и термическое старение на прочность клеевых соединений на клее Д-9 (относящемся к той же группе клеев, что и Л-4)²:

	Предел прочности, кгс/см ²	
	при сдвиге	при равномерном отрыве
До испытания	160	250
После пребывания в атмосфере с относительной влажностью 98% при 20° С		
30 суток	115	160
90 суток	110	150
при 40° С		
30 суток	100	160
90 суток	90	132
После термического старения в течение 90 суток		
при —40° С	130	200
при 50° С	160	270
при 70° С	170	260
при 100° С	180	290
После 5 циклов изменения температуры от —60 до 100° С	150	250

Данные о химической и атмосферной стойкости клеевых соединений на этом же клее приведены в табл. 26.

Таблица 26. Химическая и атмосферная стойкость² клеевых соединений стали и дуралюмина на клее Д-9

Склеиваемые материалы	Вид испытания	Предел прочности, кгс/см ²					
		до испытания	после действия электролитов			после действия трансформаторного масла в течение 30 суток	после пребывания в атмосферных условиях в течение 12 месяцев
			при хромировании	при анодировании	при лужении		
Сталь	Предел прочности при сдвиге	190	170	—	разрушен	170	20*
	Предел прочности при равномерном отрыве	280	260	—	разрушен	290	25*
Дуралюмин	Предел прочности при сдвиге	160	—	155	—	150	120
	Предел прочности при равномерном отрыве	250	—	235	—	260	160

* Без защиты торцов клеевых соединений лакокрасочными покрытиями.

Клей ЭПЦ-1 представляет собой композицию на основе компаунда К-115. Компаунд К-115 получается путем модификации смолы ЭД-5 полиэфиром МГФ-9. Длительная термическая обработка клеевых соединений на клее ЭПЦ-1 при 150 °С (для сравнения приведены аналогичные данные для клеев К-153 и К-147) показала, что в течение 13 000 ч при этой температуре относительная прочность (сдвиг при сжатии) практически не изменяется. Первоначальный рост прочности объясняется⁷ дополнительным отверждением системы (рис. 24).

Водостойкость клеевых соединений алюминиевого сплава на клее ЭПЦ-1 зависит от способа оксидирования металла. По-видимому, в результате образования окисных пленок различной толщины и, вероятно, раз-

личной структуры изменяется их адсорбционная способность и, следовательно, водостойкость клеящих пленок^{7, 8}:

	Снижение прочности*, %		
	через 24 ч	через 60 ч	через 120 ч
Без обработки	40	60	70
Электрохимическое оксидирование	10	25	—
Хромовокислородное оксидирование . .	40	60	90
Хромовокислородное оксидирование с наполнением хромпиком	—	35	—

* Прочность при сдвиге (сжатие).

При ускоренном старении клеевых соединений алюминиевых сплавов на клее ЭПЦ-1 (и других клеях холодного отверждения) прочность при сдвиге практически не

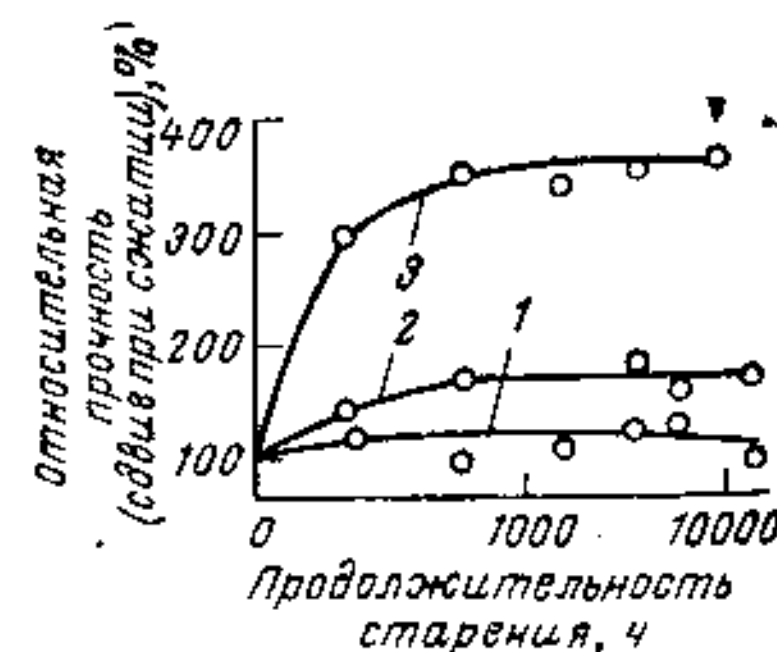


Рис. 24. Тепловое старение при 150 °С соединений на эпоксидных клеях холодного отверждения:
1 — ЭПЦ-1; 2 — К-153; 3 — К-147.

изменяется после 100 циклов, каждый из которых включает: пребывание в воде при 20 °С (18 ч), замораживание при —20 °С (6 ч), оттаивание при 20 °С (18 ч) и нагревание при 80 °С (6 ч)^{9, 10}. При действии атмосферных факторов в течение 90 месяцев прочностные характеристики (сдвиг при растяжении) клеевых соединений на клее ЭПЦ-1 снижаются только в начале испытаний, после чего сохраняются практически без изменения.

Клей К-153 представляет собой композицию на основе смолы ЭД-5 и различных отвердителей. Ниже показано, как влияет тип отвердителя и режим отверждения на прочность клеевых соединений на клее К-153 (в ка-

честве наполнителя в клей введено 100 вес ч. портланд-цемента марки 500):

	Сложные амины	40 АГ	40 АФ
Отверждение при 20 °С в течение 72 ч			
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
при 20 °С	140	160	135
при 60 °С	50	152	150
при 100 °С	15	14	14
Прочность при неравномерном от- рыве, кгс/см			
при 20 °С	12	10	—
при 60 °С	14	28	—
при 100 °С	5	5	—

Отверждение при 100 °С в течение 4 ч			
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
при 20 °С	205	200	140
при 60 °С	176	150	140
при 100 °С	40	13	80
Прочность при неравномерном от- рыве, кгс/см			
при 20 °С	25	32	15
при 60 °С	23	30	23
при 100 °С	10	8	15

Прочностные характеристики клеевых соединений стеклотекстолита с алюминиевыми сплавами, сталью и других материалов на клее К-153 приведены ниже:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²		
	—60 °С	20 °С	60 °С
Дуралюмин + стеклотекстолит . . .	69—83	105—128	67—84
Сталь 30ХГСА (с подслоем клея БФ-2) + стеклотекстолит	76—97	96—123	58—69

	Предел прочности при равномерном отрыве, кгс/см ²		
Дуралюмин	108	136	125
Магниевый сплав МА-8	82	107	106
Латунь	136	174	134
Сталь 30ХГСА	—	258	170
Дуралюмин + стеклотекстолит . . .	96—114	91—113	101—117
Сталь 30ХГСА (с подслоем клея БФ-2) + стеклотекстолит	95—117	100—109	98—115

Прочность клеевого соединения дуралюмина со стеклотекстолитом не снижается после старения в течение 500 ч при 100 °С:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²		
	—60 °С	20 °С	60 °С
Исходные данные	91—117	97—119	90—104
После старения в течение 500 ч при 100 °С	95—116	105—133	89—108

Клей К-153 обладает хорошими диэлектрическими свойствами:

Условия испытания	Удельное электрическое сопротивление		Электрическая прочность, ка/мм
	объемное, ом·см	поверхностное, ом	
Исходные данные	$3,6 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	24,9
При относительной влаж- ности 98% и 20 °С	$1,2 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	23,2
При 60 °С	$2,6 \cdot 10^{13}$	$3,9 \cdot 10^{13}$	17,6
При 100 °С	$7,2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^9$	13,6
При 150 °С	$3,8 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^7$	1,49

Клеевые соединения на клее К-153 устойчивы к действию атмосферных условий, топлив, минеральных масел и ацетона.

Клей КЛН-1 представляет собой композицию на основе смолы ЭД-6, отверждаемой ПЭПА^{11, 12, 13}. Клей готовится путем смешения компонентов; удовлетворительная прочность достигается через 7—10 суток. Теплоустойчивость клеевых соединений не превышает 60—80 °С (рис. 25). Отверждение при повышенных температурах позволяет достигнуть более высоких показателей прочности (рис. 26). Прочность клеевых соединений возрастает также в процессе нагревания при 100 °С в течение 24 ч. При нагревании прочность сначала увеличивается, а затем (через 1000 ч) при 150 °С снижается на 30—35 %:

Условия отверждения	Предел прочности при сдвиге после выдержки при 150 °С, кгс/см ²				
	0 ч	100 ч	300 ч	600 ч	1000 ч
При комнатной температуре	166	334	323	247	212
При нагревании при 100 °С	289	337	336	265	203

Длительная прочность клеевых соединений при 20 °С и напряжении сдвига 80 кгс/см² и при 80 °С при напряжении 8 кгс/см² — более 500 ч. Усталостная прочность

при 20 °С и напряжении 50 кгс/см² составляет 0,2·10⁶ циклов. После действия воды в течение 30 суток прочность клеевых соединений снижается на 16—30 %:

Условия отверждения	Предел прочности при сдвиге после выдержки в воде, кгс/см ²			
	0 суток	5 суток	15 суток	30 суток
При комнатной температуре . . .	166	173	141	118
При нагревании при 100 °С . . .	289	290	258	241

Клеевые соединения на клее КЛН-1 стойки к действию топлива, трансформаторного масла и этилового спирта.

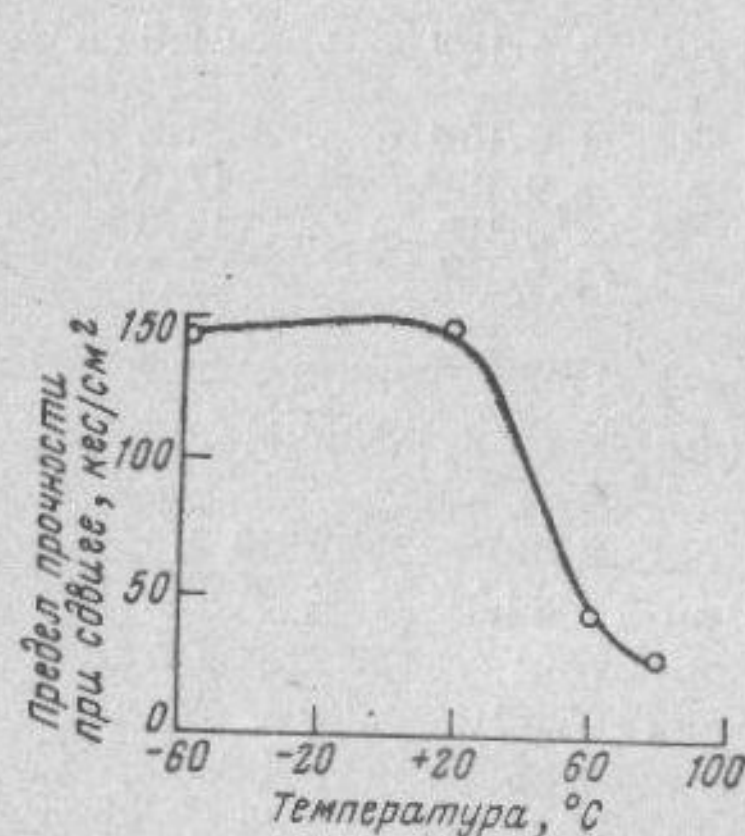


Рис. 25. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений на клее КЛН-1 от температуры.

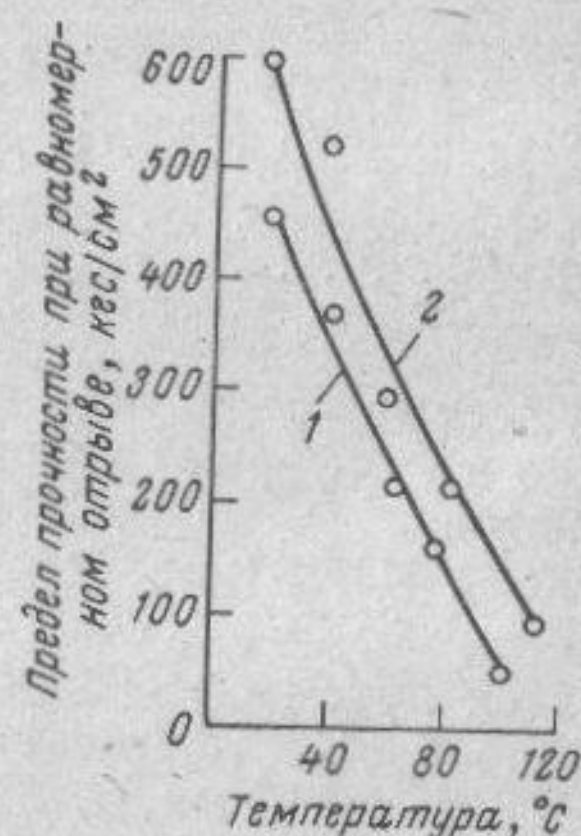


Рис. 26. Зависимость предела прочности при равномерном отрыве клеевых соединений на клее КЛН-1, отвержденных при 100 °С в течение 4 ч (1) и 20 ч (2), от температуры.

При склеивании этим клеем образуются наиболее прочные (по сравнению с другими клеями холодного отверждения) соединения анодированного дуралюмина. Предел прочности при сдвиге клеесварных соединений дуралюмина при 20 °С составляет 524 кгс/см², при 80 °С — 63 кгс/см².

Ниже приведены данные по усталостной прочности клеевых соединений дуралюмина и стали (при 20 °С) на эпоксидных клеях холодного отверждения⁵:

	Максимальное напряжение цикла, кгс/см ²		
	10 ⁵ циклов	10 ⁶ циклов	10 ⁷ циклов
Л-4	25	18	10
К-153*	105	90	70
КЛН-1	—	50	—

* Клеевое соединение стали 30ХГСА.

Клей не вызывает коррозии алюминиевых анодированных сплавов, оцинкованной стали. При склеивании дуралюмина плакированного и травленого в фосфорной кислоте торцы клеевых соединений должны быть защищены лакокрасочными покрытиями.

Клей ПЭД-Б на основе смолы ЭД-5 с добавкой перхлорвиниловой смолы хорошо склеивает винипласт и поливинилхлоридные пластикаты друг с другом, а также с дуралюмином, нержавеющей сталью, сталью-3, бетоном, штукатуркой, кирпичом, гипсолитом, льняной, хлопчатобумажной и перхлорвиниловой тканями, дерматином, капроном, фенопластом и т. д.¹⁴. Прочность склеивания клеем ПЭД-5 поливинилхлоридного пластика снижается с увеличением количества пластификатора в пластике.

Клей ПЭД-Б с успехом применяется для склеивания поливинилхлоридной пленки с листовым металлом. Такой двухслойный материал выгодно сочетает в себе свойства металла и пластмассы, имеет красивый декоративный вид. Его можно подвергать всем видам механической обработки: сверлить, резать, фрезеровать, изгибать, штамповать, подвергать глубокой вытяжке и т. п.

Клей ПЭД-Б хорошо приклеивает поливинилхлоридный пластикат к металлу, бетону, штукатурке, дереву и т. п. Предел прочности при равномерном отрыве клеевых соединений пластика с различными материалами составляет (в кгс/см²):

ПВХ+бетон	4,6
ПВХ+металл	5,5
ПВХ+ПВХ	7,8

Клей БОВ-1 готовится смешением лака и отвердителя^{15, 16}. Лак получают путем одновременного растворения в клеешалке смолы ЭД-5, мономера ФА и стирола при комнатной температуре или при 40—50 °С при тщательном перемешивании в течение 20—30 мин. Готовый лак может храниться 2—3 года. Клей готовят путем перемешивания лака и отвердителя при температуре не выше 30 °С. Исходные продукты не должны содержать воды, которая замедляет процесс отверждения клея. Воду удаляют путем выпаривания при 105—110 °С.

В зависимости от назначения клея в него добавляют различные наполнители: песок, цемент, графит, слюдяную, кварцевую и асбестовую муку, аэросил, сажу, алюминиевую пудру. Соотношение лака и наполнителя обычно не превышает 1:1 или 1:2. Соотношение лака и наполнителя 1:1 наиболее целесообразно, так как таким клеем можно покрывать большие поверхности с помощью щелевого пульверизатора. Вязкость клея по вискозиметру ВЗ-4 составляет 21—60 сек.

Клей БОВ-1 применяется для склеивания слоистых пластиков, древесины, бетона, ферритов, латуни, стали, алюминия, меди и других материалов, его рекомендуется применять для антикоррозионной защиты узлов из стали, латуни и алюминия, подвергаемых гальванической отделке. Склеивание материалов осуществляется при температуре не ниже 16 °С. Жизнеспособность клея 4—6 ч, отверждается он в течение 24 ч при давлении 0,1—0,5 кгс/см². Клей водостоек; является удовлетворительным диэлектриком. Ниже приведены данные по прочности клеевых соединений различных материалов на клее БОВ-1.

Склеиваемые материалы	Предел прочности при 20 °С, кгс/см ²	
	при равномерном отрыве	при сдвиге
Стеклопластик	48	28
Древесностружечная плита	16	30
Стеклопластик + древесностружечная плита	30	12
Бетон	80	—
Латунь	—	30—40
Медь	—	До 60
Алюминий	—	До 80
Сталь 10	—	76
Ферриты	—	30—40

Примечание. Древесностружечные плиты, бетон, ферриты разрушались по материалу.

Клей БОВ-3 получают на основе модифицированной эпоксидной смолы с применением отвердителя аминного типа¹⁶. Его можно использовать для склеивания при комнатной температуре фторопластов и полиэтилена без предварительной химической обработки их поверхности. Клей наносят тонким слоем на склеиваемые поверхности фторопласта или полиэтилена, предварительно обезжиренные ацетоном, бензолом, толуолом и др.

Ниже приведены показатели прочности клеевых соединений различных материалов на клее БОВ-3:

	Предел прочности при сдвиге при 20 °С, кгс/см ²		Предел прочности при сдвиге при 20 °С, кгс/см ²
Полиэтилен	До 17	Алюминий	30
Фторопласт	8	Текстолит	35
Латунь	20		

Клей устойчив к агрессивным средам и после отверждения не растворим в ацетоне, керосине, воде, спирте, дихлорэтане и в минеральных маслах. Давление при склеивании 0,1—0,5 кгс/см²; клей отверждается в течение 3—4 ч. Теплостойкость клея 170 °С.

Клеевые композиции из эпоксидной смолы УП-563 (на основе олигодиетилентглицольсесбаццината и смолы ЭД-5), отверждаемые ПЭПА и другими соединениями¹⁷, рекомендуются для склеивания металлов, керамики и других материалов. Ниже приведены данные по прочности соединений различных материалов при склеивании композициями на основе смолы УП-563:

	Предел прочности при равномерном отрыве при 20 °С, кгс/см ²		
	УП-592	УП-592/1	УП-592-4
Сталь 35	329	230	250—320
Сталь нержавеющая	220	280	300—350
Титан В-3	300	—	300
Титан В-3 + керамика	300	210	320
Дуралюмин	296	300	260
Дуралюмин + керамика	320	240	250

Клеи холодного отверждения на основе эпоксидных смол и окситерпеновых производных, отверждаемые ПЭПА или кубовыми остатками ГМДА, обладают хорошей водостойкостью и стойкостью к действию атмосферных условий. Прочность соединений алюминия¹⁸ на

этих клеях находится в пределах 64—103 кгс/см² при 20 °С и превышает 28 кгс/см² при 80 °С.

Клеевая композиция на основе олигодиенэпоксида ПДИ-3А (100 вес. ч.), смолы ЭД-5 (200 вес. ч.), отвержденная ПЭПА (20 вес. ч.) в течение 2—4 ч при 20 °С, имеет жизнеспособность, равную 30 мин; она может быть применена для склеивания ферритов, лавсана и других материалов. Прочность клеевых соединений¹⁹ не менее 20 кгс/см².

Отвердителями эпоксидных смол кроме алифатических аминов могут быть также диметиламинометилфенол и три-(диметиламинометил)-фенол (не более 10% от массы эпоксидной смолы).

Высокой эластичностью обладает клеевая композиция на основе полиэпоксидов, совмещенных с сополимером хлоропрена с 5—25% акрилонитрила, отвержденная диметиламинометилфенолом и другими аминами. Композиция применяется для склеивания металлов, резины, древесины и тканей³⁶. Используя в качестве отвердителя три-(диметиламинометил)-фенол в композиции, состоящей из полисульфида LP-3 и жидкой эпоксидной смолы¹, удается получить высокие показатели прочности при равномерном отрыве клеевых соединений при соотношении смолы и полисульфида 1:2 (продолжительность отверждения композиции 7 суток при 25 °С)¹:

Количество полисульфида LP-3, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы . . .	0	25	33	50	75	100	200
Предел прочности при равномерном отрыве при 20 °С, кгс/см ² . . .	246	387	457	506	213	162	10,5

Ниже приведен состав (в вес. ч.) некоторых зарубежных эпоксидных и эпоксидно-полисульфидных клеев холодного отверждения:

Компоненты клея	FPL-828	FPL-852a	FPL-852
Эпоксидная смола	100	100	100
Полисульфид	10*	20**	—
Резорцин	—	20	20
Диметиламиноэтиловый спирт	4	—	—
Триэтиламин	4	—	—
Раствор гексаметилентетрамина (45%-ный)	—	25	25
Наполнитель (измельченное стекло-волокно)	10	—	—

* Полисульфид марки LP-3.
** Полисульфид марки LP-2.

Свойства этих клеев, отвержденных при 93 °С в течение 1 ч, приведены ниже:

	FPL-828	FPL-852a	FPL-852
Жизнеспособность, ч	2,5	1,5	—
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
при 26 °С	203	114	130
при 121 °С	30,5	125	147

Эпоксидный клей, представляющий собой сочетание диглицидилового эфира резорцина с эпоксидной смолой на основе резорцина (диглицидиловый эфир резорцина служит реактивным растворителем) пригоден для склеивания металлов без нагревания⁵⁴. В качестве отвердителей этого клея предложены²⁸ различные ароматические амины (табл. 27).

Таблица 27. Зависимость свойств резорцино-эпоксидных клеевых композиций от типа отвердителя*

Отвердитель	Жизнеспособность, ч	Предел прочности при сдвиге после отверждения при 20 °С, кгс/см ²			
		в течение 24 ч		в течение 168 ч	
		20 °С	82 °С	20 °С	82 °С
m-Толуилендиамин	2,5	77	35	99	66
m-Фенилендиамин	1,3	50	92	140	71
m-Фенилендиамин	0,5	38	128	25	184
m,p'-Метилендианилин	1,6	18	84	32	134

* Приведенные в таблице данные получены при склеивании алюминиевого сплава.

Клеи, отверждаемые низкомолекулярными полиамидами

Эпоксидные клеи, отверждаемые низкомолекулярными полиамидами, характеризуются несколько повышенной эластичностью; в зависимости от свойств эпоксидной смолы композиции имеют различную теплостойкость. Состав и свойства клеев приведены в табл. 28 и 29.

Клей Д-10 хорошо выдерживает термическое старение в течение 90 суток при 70 и 100 °С и циклические

Таблица 28. Состав и свойства отечественных эпоксидных клеев, отверждаемых низкомолекулярными полиамидами

Марка клея	Состав клея					Максимальная рабочая температура, °С	Предел прочности при 20° С, кгс/см ²		Назначение
	эпоксидная смола	отвердитель		пластификатор или модифицирующая добавка			при сдвиге	при равномер- ном отрыве	
		название	количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы	название	количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы				
Д-10	ЭД-6	Низкомолеку- лярный поли- амид Л-19	60—100	ДБФ	10—15	70—100	240	340	Склеивание черных и цветных металлов, ферритов, керамики, стекла, кожи, дере- ва, пластмасс и дру- гих материалов
ВК-9	ЭД-5	Низкомолеку- лярный поли- амид ПО-300	—	Клей содержит ускоритель и наполнитель	—	125	150—230	200	Склеивание металлов, стеклопластиков, ке- рамики, дерева и других материалов
К-300-61	Декалит-6	Низкомелеку- лярный поли- амид	—	Клей содержит наполнитель	—	300	125—150	—	Склеивание стали, ти- тановых, алюмиение- вых и магниевых сплавов, асбесто- и стеклотекстолитов
К-400	Т-111	Низкомолеку- лярный поли- амид Л-20	40	Нитрид бора или Cr_2O_3	60	Длительно 200, кратковремен- но 400	200—320	—	Склеивание металлов и неметаллических ма- териалов

**Таблица 29. Режимы отверждения эпоксидных клеев
низкомолекулярными полиамидами**

Марка клея	Давление, кгс/см ²	Темпера- тура склеи- вания, °С	Продолжи- тельность выдержки под давле- нием, ч	Число слоев	Расход клея на 1 слой, г/м ²	Жизне- способ- ность при 20°С, ч
Д-10	0,3—3,0	25±10 70±5	Не менее 48 6	—	— 160	—
ВК-9	0,1—1,0	20	18—24	1—2	(250—300*)	2,5
К-300-61	0,5	20	30—40	1—2	250—300	2
К-400	0,8—1,0	20 80	48 4	—	—	4

* При склеивании неметаллических материалов.

испытания; устойчив к действию электролита при хромировании. Свойства клеевых соединений стали и дуралюмина на клее Д-10 приведены в табл. 30.

Таблица 30. Свойства клеевых соединений на клее Д-10

Склеиваемый материал	Вид испытания	Предел прочности, кгс/см ²						
		при —40° С	при 20° С	после выдержки при относительной влажности 98% и 40° С в течение 90 суток	после термического старения в течение 90 суток		после 5 циклов изменения температуры от —60 до 100° С	после действия электролита при хромировании
					при 70° С	при 100° С		
Сталь	Предел прочности при сдвиге	—	270	160	280	300	285	260
	Предел прочности при равномерном отрыве	600	300	95	320	315	265	290
Дуралюмин	Предел прочности при сдвиге	—	240	—	—	—	—	—
	Предел прочности при равномерном отрыве	520	340	—	—	—	—	—

Клей ВК-9 отверждается очень быстро по сравнению с другими эпоксидными клеями: после выдержки при 20 °С в течение 5—7 ч прочность клеевого соединения достигает 10—12 кгс/см², а после 18—24 ч — 150—160 кгс/см². Клей хорошо заполняет зазоры между склеиваемыми поверхностями. Зависимость прочности клеевых

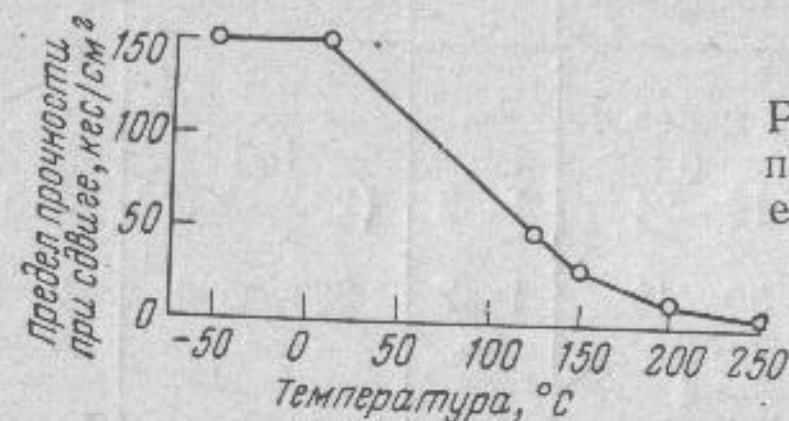


Рис. 27. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений на клее ВК-9 от температуры.

соединений дуралюмина от температуры показана на рис. 27. Характеристика клеевых соединений различных материалов на клее ВК-9 приведена ниже²⁰:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²				
	—60 °С	20 °С	125 °С	150 °С	250 °С
Сталь 30ХГСА	256	229	49	32	10
Титановый сплав ОТ-4	137	180	78	50	10
Стеклотекстолит ФН*	—	79	20	18	10
Керамика РТПК*	—	127	131	40	—

* Разрушение по материалу.

Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений на клее ВК-9 при равномерном и неравномерном отрыве:

	Температура испытания, °С			
	—60	20	60	125
Предел прочности при равномерном отрыве, кгс/см ²	340	204	—	43
Прочность при неравномерном отрыве, кгс/см	11	24	40	4

Клеевые соединения на клее ВК-9 могут работать при 125 °С более 500 ч и кратковременно при 250 °С. Так, в частности, клеевые соединения дуралюмина при 20 и 125 °С и напряжении сдвига 70 и 20 кгс/см² работают в течение 500 ч; при 20 °С и напряжении сдвига 30 кгс/см² выдерживают без разрушения 10·10⁶ циклов и такое же число циклов при 125 °С и напряжении сдвига 25 кгс/см². Прочность клеевых соединений не снижается после циклического действия температур от —60 до +125 °С в течение 30 суток. Выдержка в воде при 20 °С

в течение 30 суток приводит к снижению прочности клеевых соединений при 20 °С на 20%. Соединения устойчивы к действию масла и бензина.

Ниже приведены показатели электрических свойств клея ВК-9:

Удельное электрическое сопротивление	
поверхностное, ом	5,1·10 ¹³
объемное, ом·см	5,6·10 ¹³
Диэлектрическая проницаемость при 50 гц	4,37—7,1
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,05
Электрическая прочность, кв/мм	22

Клей К-300-61 представляет собой композицию на основе эпоксидной смолы Декалит-6 и низкомолекулярного полиамида. Для повышения его морозостойкости рекомендуется вводить пластификаторы (диоктил- или дибутилсебацаты) в количестве до 20 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы.

Клеевые соединения дуралюмина и титанового сплава на клее К-300-61 выдерживают термическое старение²¹ при 200—300 °С. Прочность клеевых соединений после пребывания в атмосфере с относительной влажностью 98% при 40 °С в течение 20 суток составляет 150 кгс/см². Клей не вызывает потемнения серебра.

Клей К-400 представляет собой композицию на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы Т-111, отвержденной низкомолекулярным полиамидом.

При склеивании металлов клеем К-400 прочность клеевых соединений при сдвиге при 400 °С сохраняется на уровне 20—25 кгс/см² (табл. 31). После старения в течение 1 ч при 400 °С прочность клеевых соединений при сдвиге составляет²¹ около 10 кгс/см².

Таблица 31. Прочность клеевых соединений на клеях К-300-61 и К-400

Марка клея	Склеиваемые вещества	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²				
		при —60 °С	при 20 °С	при 200 °С	при 300 °С	при 400 °С
К-300-61	Дуралюмин	258	125	20	14,5	—
	Титановый сплав	240	150	28	16	—
К-400	Алюминиевый сплав	220	200	35	30	25
	Сталь-20	280	320	32	26	20

Таблица 32. Свойства клеев

Марка клея	Отвердитель		Жизнеспособность при 20° С	Внешний вид	Режим склеивания*	
	марка	количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы			температура, °С	продолжительность, ч
Аральдит АУ-101	НУ-951	5—6	60 мин	Очень вязкая масса (без растворителя)	20	24
	НУ-930	6—7	45 мин		100	0,5
					20	24
Аральдит АЗ-102	НУ-954	6—7	90—120 мин	Жидкая масса (содержит растворитель)	100	0,5
	НУ-956	13—16	30—60 мин		20	24
		6	6—8 ч		40	24
Аральдит АУ-103	НУ-951	8—9	3 ч	Вязкая масса (без растворителя)	20	36
					100	1
	НУ-930	9—10	2,5 ч		200	5 мин
					20	24
					100	1
	НУ-956	16—18	2 ч		200	5 мин
Аральдит АУ-121**				Пастообразная масса	20	36
	НУ-951	4—4,5	90 мин		100	1
					200	5 мин
Аральдит АУ-123В	НУ-953В или -953N	100	1,5—2,5 ч	Пастообразная масса	20	24
					100	1
					180	10 мин
Аральдит АУ-106	НУ-953	80	—	—	20	7
					70	12
					100	45 мин
					100	10 мин
					150	5 мин
Аральдит АУ-112	НУ-946	16	—	—	0	14
					—5	24
					40	14
					100	5 мин
Аральдит АУ-114	НУ-947	40	—	—	15	24
					20	24
					40	14
					100	1
					120	5 мин
Аральдит АУ-124	НУ-948	100	—	—	20	24
					40	14
					100	1
					150	20 мин
Аральдит АУ-127	НУ-127	100	—	—	20	24—36
					100	20—30 мин

* Давление контактное.

** Применяется в смеси с 10—20% композиции Аральдит АУ-103.

Аральдит холодного отверждения

Максимальная рабочая температура, °C	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²					Назначение
	при 20 °C	при максимальной рабочей температуре	после старения		после действия воды в течение 30 суток	
			при 100 °C в течение 6 месяцев	при 150 °C в течение 6 месяцев		
70	140—150	10—20	—	—	70—80	Склеивание стали и других металлов, фарфора, пластмасс и вулканизированных резин
—	220—240	20—30	—	—	—	
70	160—170	20—30	—	—	50—60	
—	200—220	20—30	50—70	110—120	—	
—	—	—	—	—	—	Приклеивание бумаги, ткани, дерева и других пористых материалов к металлам, керамике и т. д.
—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	
70	70	10—20	—	—	80—100	Склеивание стали, железа, легких сплавов, фарфора, пластмасс, вулканизированных резин
—	190—200	30—40	—	—	—	
100	50	20—30	—	—	120—150	
—	180—190	20—40	—	—	—	
70	60—70	10—20	—	—	70—100	Склеивание металлов, вулканизированных резин и пластмасс
—	180—200	10—20	—	—	—	
100	70—80	(100 °C) 10—20	—	—	80—100	
—	120—140	20—30	—	—	100—110	
100	130	15	170	95	115	Склеивание металлов, керамики, пластмасс и вулканизированных резин
—	225	30	240	145	160	
—	260	42	190	160	230	
60	120	—	—	—	70—90	Склеивание металлов, керамики, каучука, пластмасс
—	340	—	—	—	(после действия воды в течение 3 суток при 20 °C)	
Около 100	55	—	—	—	50	Склеивание металлов и неметаллических материалов; высокая водостойкость соединений
—	67	—	—	—	(при 20 °C)	
—	129	—	—	—	56	Склеивание металлов и неметаллических материалов
—	165	—	—	—	(при 90 °C)	
50	47	—	—	—	—	Склеивание больших поверхностей металлов и неметаллических материалов
—	65	—	—	—	—	
—	92	—	—	—	—	
—	204	—	—	—	—	
—	260	—	—	—	—	
Около 70	164	—	—	—	—	Склеивание пористых материалов
—	191	—	—	—	—	
—	199	—	—	—	—	
60	175	—	—	—	—	Склеивание пористых материалов
—	110—140	—	—	—	—	

Клеевые соединения при комнатной температуре устойчивы к действию щелочей, минеральных масел, аммиака и относительно устойчивы к соляной кислоте и парам серной кислоты. Клей не устойчив к азотной кислоте и растворам серной кислоты.

Клеи Резивелд № 4 и Нармко 3135 (США) также относятся к эпоксидным клеям, отверждаемым с помощью низкомолекулярных полиамидов при нормальной температуре. Особенностью этих композиций является высокая прочность клеевых соединений при низких температурах. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений алюминевого сплава 2024ТЗ на этих клеях²⁷:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
	-196 °С	-73 °С	22 °С	82 °С
Резивелд № 4	133	167	226	196
Нармко 3135	123	130	155	—

К числу эпоксидных клеев, отверждаемых полиамидами, относится также композиция VА-115+Эпон. В качестве отвердителя применяется Версамид 115 (по-видимому, продукт взаимодействия этилендиамина с димером жирной кислоты растительного масла). Клей готовится путем смешения указанных компонентов (1:1) на месте потребления. Готовая смесь пригодна для применения в течение 2 ч. Склеивание производится в течение 20 мин при 150 °С и контактном давлении около 0,05 кгс/см² или в течение 12—24 ч при 20 °С. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений алюминевого сплава²⁸ (толщина 1 мм, длина нахлестки 10 мм) составляет 240—310 кгс/см².

Клеи холодного отверждения, представляющие собой сочетание эпоксидных смол с различными аминами и низкомолекулярными полиамидами, известны за рубежом под маркой Аральдит (фирма «Ciba», Швейцария). Клеи марок Эпикот и Эпон (США) близки по составу и свойствам к клеям Аральдит¹.

Клеи Аральдит АУ-101, АЗ-102, АУ-103, АВ-121, АВ-123В и другие широко применяются за рубежом для склеивания различных металлов и неметаллических материалов при нормальных и повышенных температурах. Характеристика этих клеев приведена в табл. 32.

Клей Эпикот VI, представляющий собой пастообраз-

ную массу из эпоксидной смолы и отвердителя (диэтиламинопропиламина или диэтилентриамиона), обеспечивает достаточно прочное соединение металлов при отверждении при комнатной температуре. Отверждение при повышенных температурах увеличивает прочность и теплостойкость клеевых соединений более чем в 2 раза. Водостойкость клеевых соединений металлов является удовлетворительной, а клеевых соединений древесины с металлом — невелика.

Клеевые соединения устойчивы к действию воды, этиленгликоля и раствора хлористого натрия. Жизнеспособность композиции, состоящей из 100 вес. ч. смолы и 8 вес. ч. диэтилентриамиона, составляет 30 мин; применение диэтиленаминопропиламина (6 вес. ч.) позволяет повысить жизнеспособность до 4 ч.

Склеивание рекомендуется производить при очень небольшом давлении при 20 или при 75—115 °С. Продолжительность выдержки при комнатной температуре 24 ч. Максимальная прочность достигается через 7 суток. При склеивании алюминевого сплава (при 93 °С в течение 45 мин) клеями Эпон VI и Эпон VII получают клеевые соединения, обладающие невысокой прочностью. Они стойки к действию воды, бензина и раствора хлористого натрия.

КЛЕИ, ОТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Клеи горячего отверждения отличаются более высокими прочностными характеристиками, повышенной теплостойкостью (рис. 28) и могут использоваться для изготовления клееных конструкций силового назначения из металлов и неметаллических материалов. Чаще всего для отверждения используют ангидриды дикарбоновых

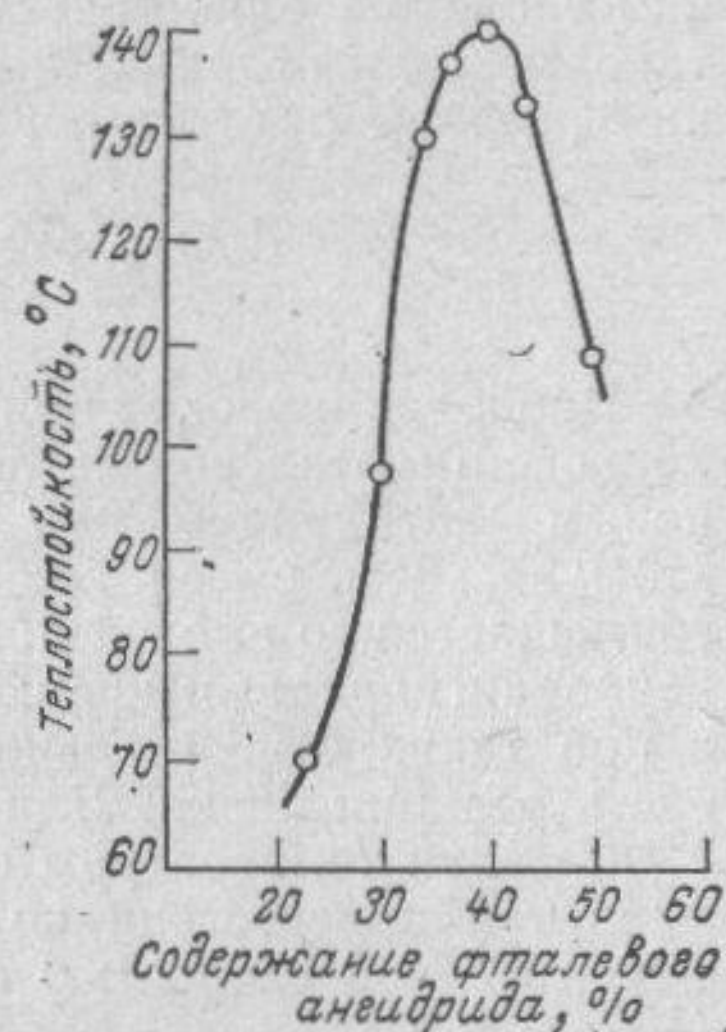


Рис. 28. Зависимость теплостойкости эпоксидной композиции от содержания фталевого ангидрида.

кислот. Хорошим отвердителем для клеевых композиций является дициандиамид⁵⁷, легко растворимый в смоле при температуре выше 160 °С. Смесь или сплав эпоксидной смолы с дициандиамидом может храниться при нормальной температуре длительное время. Отверждение подобных композиций производится при 200 °С в течение 0,5—1 ч или более продолжительное время при более низких температурах. В качестве отвердителей можно применять также карбамид, тиокарбамид, меламин, ацетамид, адипамид, *n*-толуолсульфамид и др.⁵⁸.

К клеям горячего отверждения относятся эпоксидные системы, отверждаемые феноло-формальдегидными смолами, а также эпоксидно-полиамидные композиции и продукты модификации эпоксидов различными элементоорганическими соединениями. Катализаторами отверждения могут быть щелочи⁵⁸, трехфтористый бор, фосфорная кислота⁵⁸, алюминиевые, цинковые, свинцовые и титановые соли органических кислот⁵⁹, алкоголяты алюминия⁶⁰, эфиры ортотитановой кислоты⁶¹ и др.

Клеи, отверждаемые ангидридами органических кислот

Наиболее широкое применение нашли ангидриды малеиновой и фталевой кислот. Смолу смешивают с малеиновым ангидридом при температуре около 60 °С, при этом вязкость смеси уменьшается. Фталевый ангидрид совмещается со смолой обычно при 120—130 °С. Отверждение ангидридами производят при 150—180 °С, однако, и при таких относительно высоких температурах скорость реакции низка. Для увеличения скорости реакции и снижения температуры отверждения вводят третичные амины, в присутствии которых отверждение проходит с достаточной скоростью при более низкой температуре (100—120 °С).

Количество необходимого для отверждения ангидрида рассчитывают по эпоксидному эквиваленту; на каждую эпоксигруппу должно приходиться не более 1 моль ангидрида (обычно берут около 0,85 моль).

При использовании ангидридов двухосновных кислот, полученных при взаимодействии гексахлорциклопентадиена с ангидридами органических ненасыщенных кислот (например, хлорэндикового ангидрида), образуются

композиции с более высокой, чем при использовании ангидридов дикарбоновых кислот, тепло- и огнестойкостью.

В качестве отвердителей могут быть использованы и дикарбоновые кислоты. Введение щавелевой кислоты приводит к образованию химически стойких продуктов с высокой теплостойкостью. Полимеры, отвержденные адипиновой кислотой и полимерами акриловой кислоты отличаются повышенной эластичностью.

Обычно для приготовления клеев на 100 вес. ч. смолы берется 30 вес. ч. малеинового ангидрида или 40 вес. ч. фталевого ангидрида. Для клеев, отверждаемых малеиновым ангидридом, выдержка соединяемых поверхностей под давлением 0,5—3,0 кгс/см² составляет 6—8 ч при 120 °С и затем 4—6 ч при 150 °С. В случае необходимости отверждения только при 120 °С продолжительность нагревания должна быть увеличена до 16—24 ч.

Ниже приведены состав и режимы отверждения клеев, отверждаемых ангидридами многоосновных органических кислот^{2, 62}:

	Д-2	ВК-32-ЭМ
Состав клеевой композиции, вес. ч.		
смола	ЭД-6, 100	ЭД-6 или Э-40, 100
малеиновый ангидрид	30—40	30
наполнитель	Пылевидный кварц, 200—250	Цемент
ускоритель	ДМА, 0,2—0,5	—
Режим отверждения		
давление, кгс/см ²	0,5—2,0	0,5—1,0
температура, °С	120	150
продолжительность выдержки, ч	10	3
Предел прочности при 20 °С, кгс/см ²		
при сдвиге	260—330	165—270
при равномерном отрыве	740—760	450

Клей Д-2 применяется для склеивания черных и цветных металлов, керамики, стекла и других материалов. Клей удовлетворительно выдерживает 5 циклов воздействия переменных температур от —60 до +100 °С. Клеевые соединения стойки к действию электролитов при хромировании и лужении стали, а также при анодировании дуралюмина.

Таблица 33. Прочность клеевых соединений на клеях Д-2 и ВК-32-ЭМ

Марка клея	Склеиваемый материал	Вид испытания	Предел прочности, кгс/см ²											
			при —60° С	при —40° С	при 20° С	при 85° С	при 100° С	после выдержки на воздухе с относительной влажностью 98%				после терми- ческого ста- рения в те- чение 90 суток		
								при 20° С		при 40° С		при —40° С	при 100° С	
								30 суток	90 суток	30 суток	90 суток			
Д-2	Дуралюмин*	Прочность при сдвиге	—	—	260	130	—	200	150	200	180	220	190	
	Сталь*		—	—	330	165	—	280	250	240	200	210	230	
	Дуралюмин*		Прочность при равномерном от- рыве	—	875	760	340	—	600	480	540	400	500	530
	Сталь*			—	1020	740	330	—	620	540	500	360	400	440
ВК-32-ЭМ	Дуралюмин	Прочность при сдвиге	115	—	165	275	30	Прочность клеевых соединений снижается после воздействия воды в течение 30 суток при 60° С на 15—18%				Клеевые соединения удовлетвори- тельно выдер- живают тер- мическое ста- рение при 80° С в тече- ние 600 ч		
	Сталь		250	—	270	(60° С) 195	60							
	Дуралюмин	Прочность при равномерном от- рыве	450	—	450	—	450							
	Сталь		—	—	—	—	—							

* Образцы для испытания имели толщину 4 мм ; величина нахлестки 8 мм.

Клей ВК-32-ЭМ готовится непосредственно на месте потребления из составляющих компонентов и представляет собой вязкую массу зеленовато-коричневого цвета со слабым специфическим запахом. Жизнеспособность клея 6—10 суток. Он применяется для склеивания металлов, пластмасс, теплостойких пенопластов; используется также в клееварных соединениях. Рабочие температуры эксплуатации клеевых соединений металлов $\pm 60^{\circ}\text{C}$; температуры эксплуатации соединений пенопластов с металлами соответствуют температурам эксплуатации самих пенопластов (до 140°C).

Предел прочности при равномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина с пенопластом марки ФК-20 на клее ВК-32-ЭМ при 20°C равен 6—10 кгс/см^2 , прочность при неравномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина при 20°C составляет 15—20 кгс/см . Предел выносливости при сдвиге (при $5 \cdot 10^6$ циклов) при 20°C равен 30 кгс/см^2 . Клеевые соединения дуралюмина обладают вполне удовлетворительной длительной прочностью: при напряжении сдвига 95 кгс/см^2 они не разрушаются при 60°C в течение 180 ч, выдерживают температуру 80°C в течение 500 ч, а также воздействие переменных ($\pm 60^{\circ}\text{C}$) температур в течение 30 циклов; стойки к бензину, керосину и маслу. Данные о прочности клеевых соединений на клеях Д-2 и ВК-32-ЭМ приведены в табл. 33.

Клеи, отверждаемые дициандиамидом

Клеевые композиции, отверждаемые дициандиамидом (ДЦД), представляют собой твердые продукты, выпускаемые в виде прутков или порошка с наполнителем (чаще всего алюминиевая пудра) или без него. К таким клеям относятся отечественные композиции Д-22, Д-23, Д-54, Эпоксид П и Пр, МАТИ К-2, а также Аральдит 1 (фирма «Ciba») и др. Состав и некоторые свойства композиций Д-22, Д-23 и Д-54 приведены в табл. 34.

Клеи Эпоксид Пр (пруток) и Эпоксид П (порошок) предназначены для склеивания металлов и неметаллических материалов (стекло, фарфор, керамика, пластические массы, древесина и др.). Жизнеспособность клеев не менее 6 месяцев.

Таблица 34. Состав клеевых композиций
Д-22, Д-23 и Д-54

Марка клея	Компоненты	Максимальная температура отверждения, °C	Примечание
Д-22	Смола ЭДЛ ДЦД Алюминиевая пудра	180—200	Алюминиевая пудра может быть заменена другими металлическими порош- ками
Д-23	Смола ЭДЛ ДЦД Пылевидный кварц	180—200	Алюминиевая пудра может быть заменена фарфоро- вой мукой
Д-54	Смола ЭД-6 ДЦД Метилцеллозольв	180—200	Вместо метилцеллозольва может быть применен этилцеллозольв

Склеивание этими клеями производится при давлении 0,5—3,0 кгс/см² при следующих температурных режимах:

Температура склеивания, °C	240	220	200	180	150	120
Продолжительность выдержи, мин	5	15	40	120	300	600

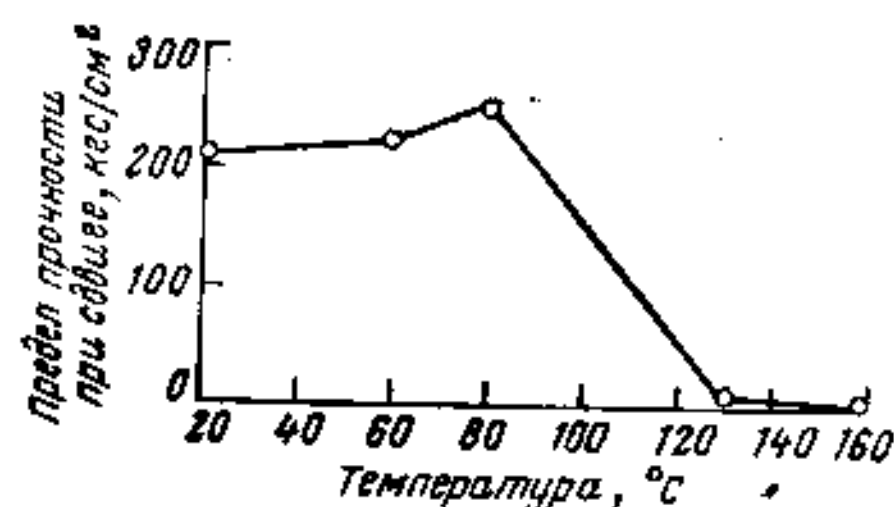


Рис. 29. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клее Эпоксид Пр от температуры.

Клеевые соединения металлов могут работать в интервале температур от —60 до +100 °C. Это иллюстрируется рис. 29 и приведенными ниже данными о проч-

ности клеевых соединений различных материалов на клее Эпоксид Пр:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
	—60 °C	20 °C	60 °C	100 °C
Дуралюмин анодирован- ный	97	123	136	139
Дуралюмин лакирован- ный зашкуренный . . .	161	211	223	245
Сталь 30ХГСА	312	342	355	316
Магнийевый сплав МА-8 оксидированный	86	88	111	200
Дуралюмин + стеклотек- столит	—	94*	—	44*

* Разрушение по стеклотекстолиту.

При склеивании металла его поверхность предвари-тельно нагревается до 100—120 °C и посыпается порош-ком или натирается прутком; при этом клей плавится и легко растекается по поверхности. При склеивании больших поверхностей клей может быть нанесен путем горячего напыления.

Ниже приведены показатели прочности при отрыве клеевых соединений металлов на клее Эпоксид Пр:

	Дуралюмин лакированный зашкуренный	Сталь 30ХГСА
Предел прочности при равно- мерном отрыве, кгс/см ²		
при —60 °C	500	500
при 20 °C	445	486
при 60 °C	443	451
при 100 °C	445	372
Прочность при неравномерном отрыве, кгс/см		
при 20 °C	10	19
при 100 °C	32	58

Клеевые соединения выдерживают длительное (500 ч) нагревание при 100 °C и устойчивы к переменным темпе-ратурам (от —60 до +100 °C), действию воды, топлива и масла. Предел выносливости при сдвиге клеевых соеди-нений дуралюмина (при 3·10⁶ циклах) при 20 °C равен 40 кгс/см². В табл. 35 приведены данные о длительной прочности соединений металлов на клее Эпоксид Пр.

Выдержка образцов дуралюмина, склеенных клеем Эпоксид Пр, в атмосферных и тропических условиях в течение 6 месяцев приводит к снижению прочности при

Таблица 35. Длительная прочность при сдвиге клеевых соединений металлов на клеи Эпоксид П и Пр

Склеиваемый металл	Температура испытания, °C	Напряжение сдвига, кгс/см ²	Продолжительность испытания, ч
Дуралюмин анодированный	60	100	344
	100	90	200
Дуралюмин плакированный зашкуренный	60	110	245
	100	90	400
Сталь 20	60	180	150
	100	80	400

сдвиге клеевых соединений на 40—50%. Стойкость клеевых соединений к атмосферным факторам может быть повышена путем защиты торцов специальными лакокрасочными покрытиями. Клеи стойки к действию микроорганизмов, не вызывают коррозии металлов и не токсичны.

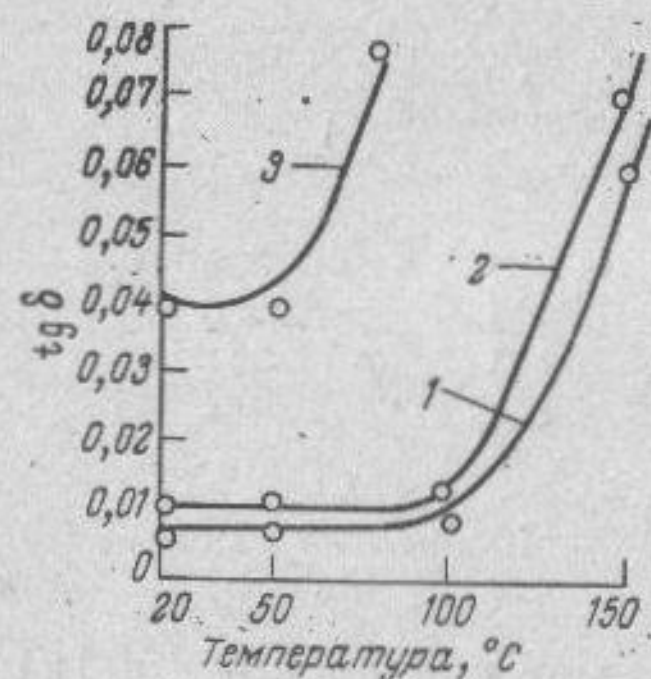


Рис. 30. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) эпоксидных клеев от температуры:

1 — ВК-32-ЭМ; 2 — Эпоксид П и Пр; 3 — Л-4.

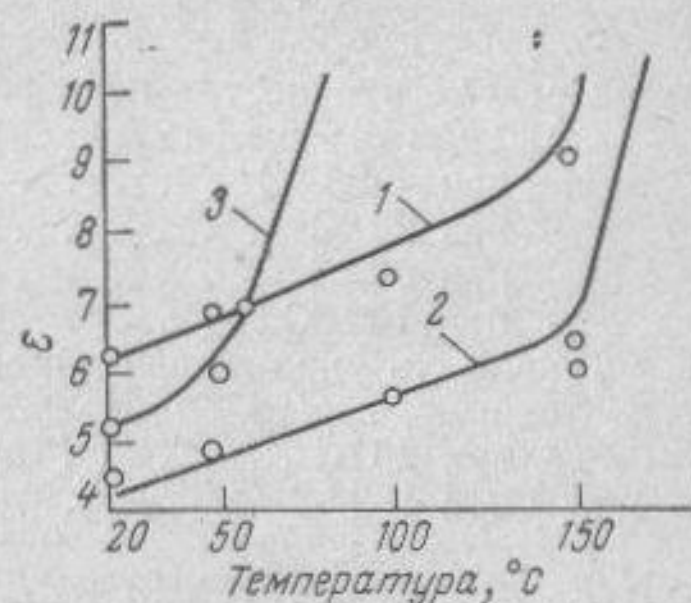


Рис. 31. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) эпоксидных клеев от температуры:

1 — ВК-32-ЭМ; 2 — Эпоксид П и Пр; 3 — Л-4.

Клеи Эпоксид П и Эпоксид Пр обладают хорошими диэлектрическими свойствами. На рис. 30—32 приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, ди-

электрической проницаемости и удельного объемного электрического сопротивления этих клеев от температуры. Для сравнения приведены данные о клеях ВК-32-ЭМ и Л-4. Клей Л-4, отверждающийся без нагревания, значительно уступает по диэлектрическим свойствам клеям Эпоксид П, Пр и ВК-32-ЭМ.

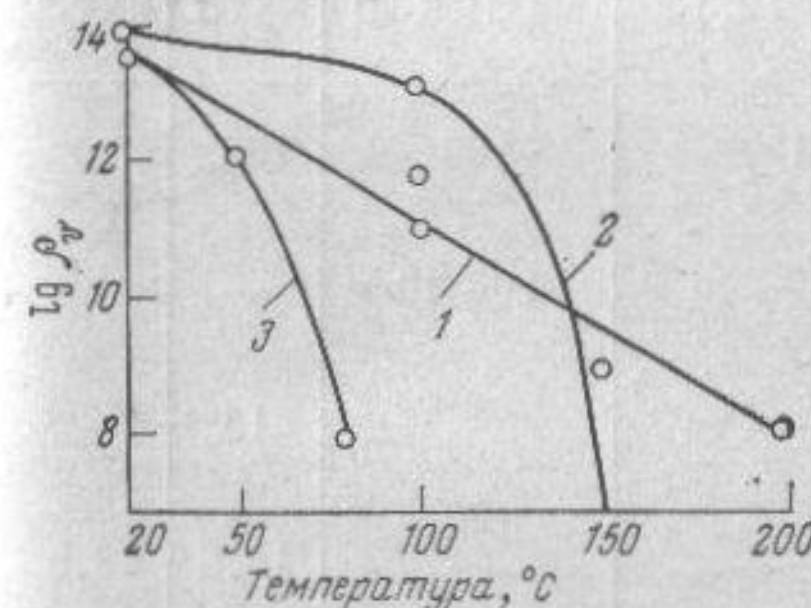


Рис. 32. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) эпоксидных клеев от температуры:

1 — ВК-32-ЭМ; 2 — эпоксид П и Пр; 3 — Л-4.

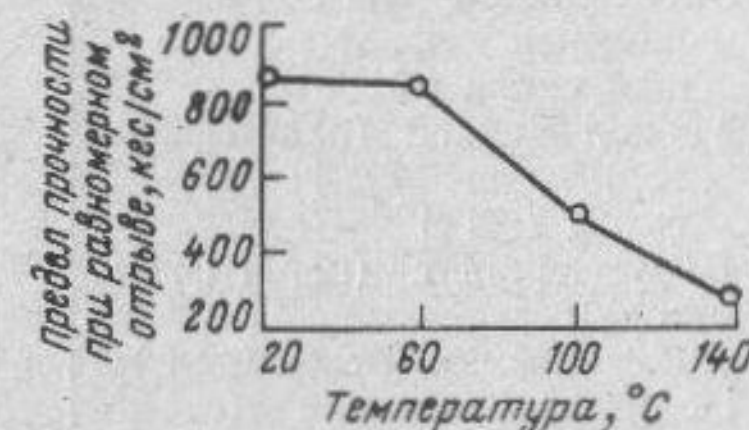


Рис. 33. Зависимость предела прочности при равномерном отрыве клеевых соединений стали на клеи МАТИ К-2 от температуры.

Клей МАТИ К-2 относится к отечественным эпоксидным клеям, содержащим дициандиамида и наполнитель. Клей пригоден для соединения стали и других металлов. Прочность клеевых соединений при равномерном отрыве при склеивании при 150—160 °C возрастает до 740 кгс/см² с увеличением продолжительности выдержки при этой температуре до 1 ч. Теплостойкость клеевых соединений стали на клеи МАТИ К-2 характеризуется данными рис. 33.

Данные о составе различных модификаций клея МАТИ К-2 приведены в табл. 36.

Во избежание проникновения влаги компоненты клея необходимо хранить в герметически закрытой таре, так как использование влажных компонентов может снизить на 40% прочность клеевых соединений.

При изготовлении клеев МАТИ К-2М и МАТИ К-2П эпоксидную смолу нагревают до 80 °C, добавляют жидкий тиокол или смолу ДЭГ-1, размешивают и нагревают до 100 °C. После этого в смесь при непрерывном переме-

Таблица 36. Состав эпоксидных клеев МАТИ К-2 и КХТ

Компоненты	Состав клея, вес. ч.			
	горячего отверждения		холодного отверждения	
	МАТИ К-2М	МАТИ К-2П	КХТ-1	КХТ-2
Эпоксидная смола ЭД-6	100	100	100	100
Фенольная фосфорсодержащая смола (ФНФ)	20	—	—	—
Тиokol жидкий (пластификатор) или алифатическая смола ДЭГ-1	30—40	20—40	—	40
Дибutilфталат (пластификатор)	—	—	15	—
Дициандиамид (отвердитель)	8	20	—	—
Полиэтиленполиамин (отвердитель)	—	—	10,5	13,5
Кварцевая мука КП-1, КП-2 (наполнитель)	140—160	140—160	125	150
Цинковая пыль (наполнитель)	50	50	—	50

шивании постепенно вводят дициандиамид. Температуру смеси доводят до 130 °С (не выше) и непрерывно перемешивают ее в течение 15—20 мин. Затем смесь охлаждают до 120 °С и также при непрерывном перемешивании вводят смолу ФНФ (для получения клея МАТИ К-2М). Наконец, последовательно вводят наполнители: цинковую пыль и кварцевую муку. Перемешивание необходимо продолжать до тех пор, пока температура смеси не снизится до 18—20 °С.

Клеи КХТ-1 и КХТ-2 готовят непосредственно перед применением вследствие их ограниченной жизнеспособности. Смолу нагревают до 80 °С и взвешивают в фарфоровой чашке, добавляют дибутилфталат или смолу ДЭГ-1 (для клея КХТ-2). Смесь охлаждают при непрерывном перемешивании до комнатной температуры. Затем последовательно вводят полиэтиленполиамин и кварцевую муку.

Клей Аральдит 1 представляет собой композицию, содержащую эпоксидную смолу на основе дифенилолпропана и дициандиамид в качестве отвердителя. Клей используется для склеивания металлов и многих неметал-

лических материалов. Выпускается в виде прутка или порошка с наполнителем (алюминиевый порошок) и без него. Технология применения клея практически аналогична описанной выше для клеев Эпоксид П и Пр.

При нанесении клея Аральдит 1 горячим напылением рекомендуются следующие условия работы:

Давление газа (пропан), кгс/см ²	0,6	Длина пламени, мм	5—10
Давление кислорода, кгс/см ²	1,5—2	Расстояние от пистолета до покрываемой поверхности, см	20—30
Давление воздуха, кгс/см ²	1—1,5		

При нанесении клея на металлическую поверхность указанным способом необходимо тщательно отрегулировать условия напыления таким образом, чтобы предотвратить перегревы, которые могут привести к преждевременному переходу полимера в неплавкое и нерастворимое состояние.

Склеивание клеем Аральдит 1 производится по режимам, приведенным ниже (давление 1 кгс/см²):

Температура, °С	130	140	150	160	170	180	190	200
Продолжительность выдержки, мин	10—72	5—48	3—24	2—7	80—300	55—180	45—120	30—60

Толщина клеевых швов не должна превышать 0,1 мм.

Клей Аральдит АУ-1 с алюминиевой пудрой в качестве наполнителя менее текуч, чем без наполнителя, и имеет несколько худшие физико-механические свойства.

Предел прочности при равномерном отрыве (на цилиндрических образцах) клеевых соединений Антикородаля В на клее Аральдит 1 при 20 °С достигает 900 кгс/см². Клеевые соединения сохраняют хорошую прочность до температуры 80 °С, при 100—120 °С наблюдается резкое ее снижение.

Клеевые соединения стойки к длительному действию высоких температур. Падение прочности при сдвиге на образцах алюминиевого сплава Авиональ М (размер 25×170 мм) при длине одинарной нахлестки 10 мм по-

сле старения при 100 и 150 °С в течение 1 года составляет соответственно 15 и 18%:

Продолжительность старения	10 суток	1 месяц	3 месяца	6 месяцев	1 год
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ² , после старения					
при 100 °С	344	334	325	327	305
при 150 °С	347	352	322	292	284

При хранении образцов алюминиевого сплава Анти-кородаль В, склеенных Аральдитом 1, в лабораторном помещении прочность при сдвиге клеевых соединений в течение первого года уменьшается примерно на 12—28%. При дальнейшем хранении прочность изменяется незначительно; соединения, выполненные с двойной нахлесткой, оказались менее чувствительными к этому виду испытаний, чем соединения с одинарной нахлесткой. Клеевые соединения стойки к действию воды, масла, бензина, метанола и ацетона⁶⁴ (табл. 37).

Таблица 37. Химическая стойкость клеевых соединений на клее Аральдит 1

Реагент	Температура испытаний, °С	Продолжительность испытания, месяцы	Снижение прочности при сдвиге, %
Вода	20	1	10
	90	1	37
	90	3	40
	90	6	41
Масло	20	1	0
Бензол	20	1	10
Метанол	20	1	0
Ацетон	20	1	3

Клей Аральдит AZ-15 является двухкомпонентной системой, состоящей из раствора эпоксидной смолы и раствора отвердителя, которые смешивают друг с другом перед применением в соотношении 100:30. Отвердитель, по-видимому, представляет собой раствор дициандиамидов в метил- или этилцеллозольве. Клей отверждается при нагревании.

Вязкость готового клея при 20 °С составляет 300—400 *спз*, плотность (при 20 °С) 1,1 г/см³, концентрация около 60%. Компоненты могут храниться в течение 6 месяцев при 40 °С и около года при 20 °С. Клей предназначен для склеивания металлов и неметаллических материалов. Клей наносят на соединяемые поверхности с помощью кисти, пульверизатора или путем полива. При использовании пульверизатора клей разбавляют ацетоном. Расход клея составляет 100—150 г/м². Продолжительность открытой выдержки зависит от температуры:

Температура, °С	5—10	20—25	50	100	150
Продолжительность выдержки	Не менее 7 ч	Не менее 3 ч	1 и 3 ч	10—30 мин	2—10 мин

Продолжительность выдержки под давлением также зависит от температуры:

Температура, °С	120	130	140	150	160	170	180	190	200	220
Продолжительность выдержки	2 ч	14 ч	5 ч	3 ч	2 ч	1,5 ч	1 ч	45 мин	30 мин	10 мин

Толщина клеевого слоя меньше, чем для клея Аральдит 1. Для получения утолщенной клеевой пленки можно использовать комбинацию жидкого клея Аральдит AZ-15 с порошком Аральдит 1. Клеевые соединения на клее Аральдит AZ-15 сохраняют прочность в интервале температур от —60 до 100 °С:

Температура испытания, °С	—60	20	100	120
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	314—345	312—335	203—252	71—96

Приведенные данные получены при склеивании образцов алюминиевого сплава Авиональ М размером 1,5×25×170 мм с длиной нахлестки 10 мм.

Клей Аральдит AV-8 — однокомпонентный пастообразный клей, выпускаемый фирмой «Сiba» и применяемый для склеивания металлов и неметаллических материалов. Срок хранения клея 6 месяцев. Клей наносится на соединяемые поверхности с помощью шпателя; расход 150—200 г/м². Отверждение производится в течение 4 ч при 150 °С или в течение 1 ч при 180 °С. Предел

прочности клеевого соединения при сдвиге 200—330 кгс/см², теплостойкость — до 130 °С.

Клей Ch S Эпоксид 1001, выпускаемый в Чехословакии, представляет собой твердую композицию⁶⁵ с температурой плавления 70—80 °С. По-видимому, он близок по составу к клею Аральдит 1. Назначение клея — соединение металлов и неметаллических материалов. Продолжительность выдержки при склеивании зависит от температуры:

Температура, °С . . .	110	140	170	190	220	280
Продолжительность выдержки	48 ч	7 ч	1,5 ч	50 мин	15—30 мин	3—5 мин

Предел прочности при сдвиге клеевых соединений стали на этом клее достигает при нормальной температуре 600 кгс/см²; при 100 и 120 °С предел прочности равен соответственно 300 и 150 кгс/см². Приведенные данные относятся к образцам толщиной 2 мм с длиной нахлестки 5 мм, отвержденным в течение 1 ч при 180 °С. Технология применения этого клея аналогична технологии применения клея Аральдит 1.

Клей Е-1068 (ФРГ) на основе твердой эпоксидной смолы и порошкообразного отвердителя (по-видимому, дициандиамида) обладает хорошей теплостойкостью. Ниже показано, как изменяется прочность клеевых соединений дуралюмина на клее Е-1068 в зависимости от температуры:

Температура испытания, °С	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	
	образцы с нахлесткой	
	10 мм	25 мм
20	240	160
50	225	160
100	235	165
125	170	150
150	140	80
175	45	30
200	25	25
250	15	15

Клей МЭ-1 представляет собою эпоксидную смолу, модифицированную поливинилбутиралем; отвердителем является дициандиамид (соотношение смол 1 : 1)⁶⁶. Клей выпускается в виде раствора и в виде пленки, армированной сеткой из полиамидного волокна. Срок хранения — 1 год.

В случае употребления клея в виде раствора его наносят на обе склеиваемые поверхности; расход 150—200 г/м². После нанесения первого слоя образец выдерживают на воздухе в течение 45 мин, затем последовательно по 30 мин при 60, 80 и 105 °С. После охлаждения до комнатной температуры наносят второй слой клея и сушат по режиму для первого слоя. Режим выдержки под давлением 2—3 кгс/см² при 153±2 °С — в течение 4 ч; при 163±2 °С — в течение 2,5 ч; при 173±2 °С — 1,5 ч.

При использовании клеевой пленки ее промывают бензином и укладывают на протертую ацетоном полиэтиленовую пленку, затем сушат в термошкафу при 30±2 °С в течение 1 ч. Склеивание производится так же, как и в случае применения жидкого клея.

Данные о прочности при сдвиге клеевых соединений на клее МЭ-1 в зависимости от соотношения эпоксидной смолы и поливинилбутирала приведена на рис. 34. При 80 °С предел прочности при сдвиге составляет 260 кгс/см², прочность при неравномерном отрыве при 20 °С равна 5—7, а при 80 °С 8—10 кгс/см. Клей применяется главным образом при изготовлении сотового заполнителя из алюминиевой фольги для трехслойных сотовых конструкций.

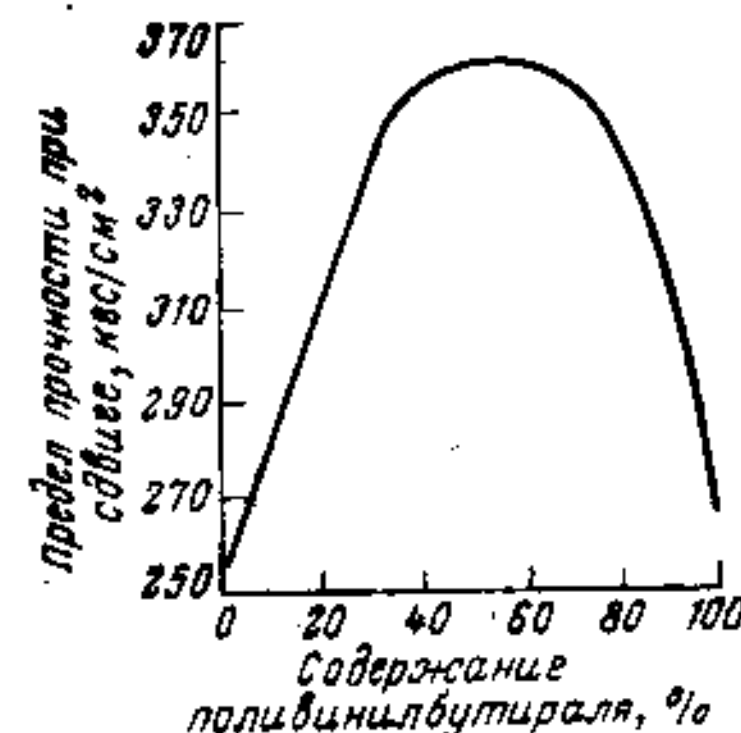


Рис. 34. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений на клее МЭ-1 от содержания поливинилбутирала в клеевой композиции.

ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНЫЕ КЛЕИ

Эпоксидно-фенольные клеи обладают повышенной теплостойкостью. При 150—200 °С происходит взаимодействие эпоксидной смолы с фенольными гидроксилами и гидроксилами метилольных групп, приводящее к отверждению системы.

При сплавлении эпоксидной смолы ЭД-6 с резольной смолой К-21 при 95—110 °С могут быть получены клеевые композиции, обеспечивающие высокий предел

прочности клеевых соединений стали при равномерном отрыве. Наибольшая прочность достигается при соотношении эпоксидной и резольной смол 60:40 (рис. 35). Предел прочности клеевых соединений стали при равномерном отрыве на этой композиции зависит от продолжительности отверждения. Наиболее высокие показатели получены при выдержке в течение 8 ч при 150—160 °С.

К эпоксидно-фенольным клеям относятся зарубежные клеи горячего отверждения Метлбонд 302, НТ-422, FPL, Эпон 422 и др. Теплостойкость эпоксидно-фенольных клеев Метлбонд 302 и НТ-422 составляет 250—300 °С.

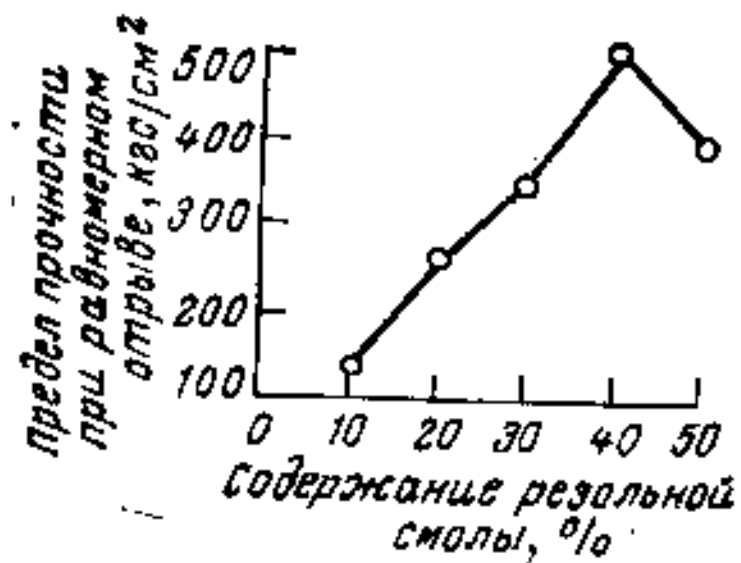


Рис. 35. Зависимость предела прочности при равномерном отрыве клеевых соединений на эпоксидно-фенольном клее от содержания резольной смолы.

Феноло-формальдегидных смол, эпоксидной смолы Эпон 1007, растворителя (этилацетат), 1-окси-2-нафтойной кислоты и *н*-пропилгаллата. Последние два вещества являются стабилизаторами.

Таблица 38. Влияние соотношения эпоксидной и феноло-формальдегидной смол на прочность клеевых соединений на клее FPL-878

Количество эпоксидной смолы, вес. ч. на 100 вес. ч. феноло-формальдегидной смолы	Предел прочности при сдвиге, кгс/см²		Количество эпоксидной смолы, вес. ч. на 100 вес. ч. феноло-формальдегидной смолы	Предел прочности при сдвиге, кгс/см²	
	при 26° С	при 315° С		при 26° С	при 315° С
0	135	48	25	147	43
5	116	71	30	157	47
10	119	52	40	133	14
20	146	54			

Клеи FPL-881 и FPL-878 обладают хорошими прочностными характеристиками и при высоких температурах, однако, при длительном воздействии повышенных температур происходит снижение прочности клеевых соединений. После старения при 232 °С в течение 200 ч предел прочности при сдвиге клеевого соединения на клее FPL-878 при 26 °С составляет 92 кгс/см².

Эпоксидно-фенольные клеи используют и в виде клеящих пленок. Клеящую пленку на клее FPL-710 получают при погружении стеклоткани толщиной 0,25 мм в жидкий клей⁶⁷. Пленка после высушивания (сначала на воздухе, а затем при 80 °С) пригодна для применения в течение года. Соединения металлов, полученные с помощью клеящей пленки, обладают по сравнению с клеевыми соединениями на жидком клее более высокой прочностью при 315 °С. Еще большее повышение прочности достигается при использовании в качестве подложки для нанесения клея стекломата, предварительно пропитанного фурфуролом. Применение клеящих пленок упрощает технологию склеивания и позволяет получить клеевой слой большей толщины.

Длительная термообработка клея FPL-710 приводит к снижению прочности клеевого соединения при сдвиге при 20 °С до 47 кгс/см².

Исследование различных стабилизаторов термического старения клея FPL-710 (200 ч при 290 °С) показало, что лучшими являются оксихинолин и триацетилацетонат алюминия:

	Предел прочности при сдвиге при 20 °С, кгс/см ²		Предел прочности при сдвиге при 20 °С, кгс/см ²
Без стабилизатора	47	Триацетилацетонат	
Щавелевая кислота	8	алюминия	67
Винная кислота	23	Галловая кислота .	57
Оксихинолин	67	о-Аминофенол . . .	22
Салициловая кисло-		Цитрат меди	31
та	62	Этилендиамин . . .	59

Наиболее подвержены старению клеевые соединения нержавеющей стали. Так, после старения образцов, склеенных клеем FPL-878, в течение 70 ч при 290 °С происходит полная потеря прочности. В то же время прочность соединений алюминиевого сплава⁶⁸ после выдерж-

ки при указанной температуре в течение 200 ч составляет 70 кгс/см².

Клей Эпон 422 I состоит из эпоксидной смолы с молекулярным весом 1000 (100 вес. ч.), феноло-формальдегидной смолы (49 вес. ч.), алюминиевой пудры (149 вес. ч.), дициандиамида (9 вес. ч.) и стабилизатора. Ниже приведена зависимость прочности клеевых соединений алюминиевого сплава 24ST-3 на клее Эпон 4221 от температуры испытания:

Температура испытания, °С . . .	—58	21	159	204	260
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	162	162	134	134	105

Клей НТ-424 представляет собой пленку полимера, нанесенную на специальную стеклоткань. В состав клея входит наполнитель — алюминиевая пудра, а также окислы мышьяка, повышающие термостабильность клеевых соединений. Клей сохраняет удовлетворительную прочность при 400 °С (рис. 36).

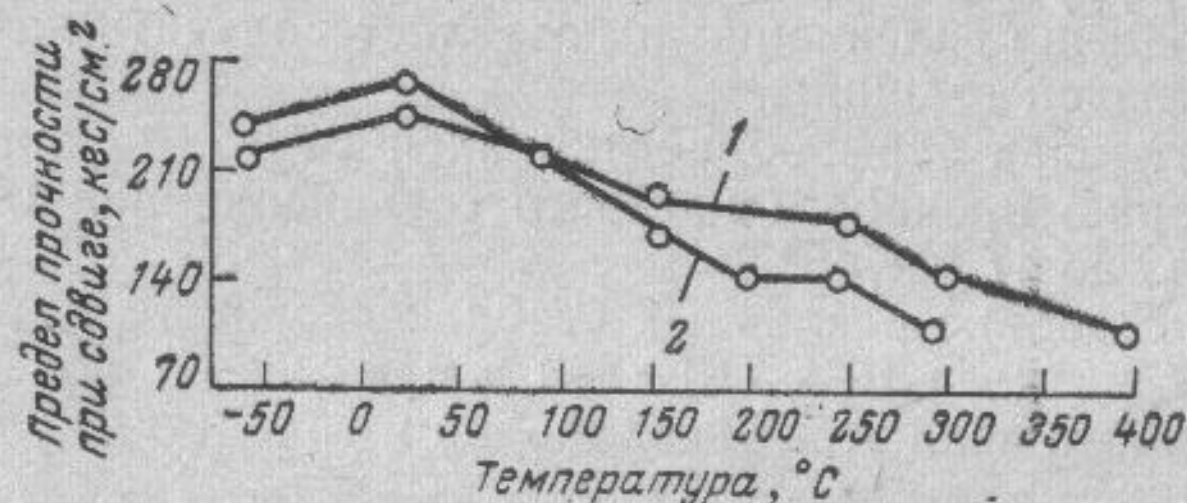


Рис. 36. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений стали (1) и дуралюмина (2) на клее НТ-424 от температуры.

Клей Эпон 1031. Для модификации эпоксидных клеевых смол предложены также фенольно-формальдегидные новолачные смолы с добавками гексаметилентетрамина⁶⁹. Повышенной теплостойкостью (до 260 °С) обладает клей Эпон 1031 на основе эпоксидной смолы, полученной путем взаимодействия новолачной смолы с эпихлоргидрином. Он отверждается в присутствии различных отвердителей в течение 30 мин при 170 °С. Прочность клеевых соединений зависит от природы и количества отвердителя. Лучшие результаты достигаются

Таблица 39. Прочность клеевых соединений на клее Эпон 1031

Отвердитель	Количество, %	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	
		при 25° С	при 260° С
2,6-Диаминопиридин	6	132	84
	13	117	30
Бензимидазолгуанидин	10	78	37
	20	100	8
<i>n,n',n''</i> -Триаминотрифенилметан	23,5	61	37
Диаминодифенилсульфон	30	161	77
Дициандиамид	6	154	35

при использовании 2,6-диаминопиридина и диаминодифенилсульфона (табл. 39).

После старения при 260 °С в течение 200 ч прочность клеевых соединений на клее Эпон 1031 с диаминодифенилсульфоном в качестве отвердителя падает на 10%. Введение 30% поливинилформала в клей Эпон 1031 (в качестве отвердителя используется дициандиамид) приводит к повышению прочности клеевых соединений при 260 °С. В качестве наполнителя рекомендуется алюминиевый порошок.

Клеи Метлбонд 311 и SC-1031 представляют собой композиции на основе феноло-формальдегидной и эпоксидной смол. Клей Метлбонд 311 содержит также алюминиевую пудру и пятиокись мышьяка (которая, по-ви-

Таблица 40. Прочность при сдвиге клеевых соединений стали на клеях SC-1033 и Метлбонд 311 при высоких температурах

Температура, °С	Продолжительность нагревания, мин	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²		Температура, °С	Продолжительность нагревания, мин	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	
		SC-1033	Метлбонд 311			SC-1033	Метлбонд 311
20	—	195	112	370	60	99	33
320	10	—	85	540	10	71	18
320	192 ч	—	53	540	60	33	17*
370	10	68	22				

* Нагревание производилось при 480 °С.

димому, препятствует окислительным процессам, протекающим при формировании и эксплуатации клеевых соединений при высоких температурах).

Данные о прочности клеевых соединений на клеях SC-1033 и Метлбонд 311 при высоких температурах приведены в табл. 40.

ЭПОКСИДНО-ПОЛИАМИДНЫЕ КЛЕИ

Эпоксидно-полиамидные клеи обладают высокими прочностными характеристиками, но недостаточно водостойки.

Клеевую композицию на основе эпоксидно-полиамидной смолы⁵⁸ получают путем смешения 60%-ного раствора полиамидной смолы в смеси изопропилового спирта и толуола (1:1) с 80%-ным раствором эпоксидной смолы в метилэтилкетоне. Соотношение компонентов 10:7,5. Жизнеспособность состава 24 ч. При склеивании дается открытая выдержка 30—60 мин; выдержка при небольшом (контактном) давлении 3 ч при 150 °С. Прочность клеевых соединений выше прочности соединений на немодифицированных эпоксидных клеях холодного отверждения.

Описаны клеевые композиции на основе эпоксидных смол, модифицированных найлоном, пригодные для склеивания при нагревании металлических сотовых конструкций⁷⁰.

Клей FM-1000 выпускается в США в виде пленки, а также в виде жидкого клея. Основное назначение этого клея — склеивание силовых металлических конструкций. Хранить пленку можно при температуре не выше 5 °С. Пленка может применяться самостоятельно или в сочетании с жидким клеем, который используется в качестве подслоя. Оптимальный режим склеивания — 1 ч при 171 ± 5 °С под давлением 0,35—3,5 кгс/см².

Прочность при сдвиге клеевых соединений на пленочном клее с подслоем жидкого клея и без него практически одинакова:

Температура испытания, °С	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	
	пленка без подслоя	пленка с подслоем
—55	520	515
20	497	505
82	303	294
121	182	175

Клеевые соединения устойчивы к действию топлив и антифризов, но имеют невысокую водостойкость.

ЭПОКСИДНО-ФУРАНОВЫЕ КЛЕИ

Клей ФЛ-4С представляет собой спирто-ацетоновый раствор эпоксидно-фурилово-феноло-ацетальной смолы, пластифицированной диоктилсебацатом. Клей предназначен для склеивания металлов и главным образом для получения клеесварных соединений дуралюмина. В качестве отвердителя используется гексаметилендиамин или кубовый остаток, получающийся при его производстве (10% от массы клеевой композиции). Отверждение клея производится при 155—160 °С в течение 2 ч.

При получении клеесварных соединений рекомендуется следующий режим:

Подъем температуры до 80 °С	1,5 ч	Выдержка при 120 °С	8 ч
Выдержка при 80 °С	1 ч	Подъем температуры до 140 °С	0,5 ч
Подъем температуры до 120 °С	0,5 ч	Выдержка при 140 °С	0,5 ч

Прочность при сдвиге клеевого соединения дуралюмина на клее ФЛ-4С при 20 °С составляет 90—100 кгс/см². Клей устойчив к действию кислых и щелочных агрессивных сред, обычно применяющихся при анодировании алюминиевых сплавов¹.

Заслуживает внимания теплостойкий клей на основе эпоксидно-фурановой смолы УП-528с, отверждающийся при 180—190 °С. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений различных материалов на этом клее:

Склеиваемые материалы	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	
	при 20 °С	при 100 °С
Сталь	180—185	120—130
Титан	85—100	75—120
Алюминий АМГ-6	125—150	110—145
Алюминий АМГ-6+стекло-пластик	115—140	130—155

ЭПОКСИДНО-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ

Совмещение эпоксидов с кремнийорганическими соединениями приводит к образованию высокотеплостойких клеящих систем, требующих нагревания при склеи-

вании. К ним относятся клеи ТФЭ-9, Т-111, ВК-1, ВК-1М и ВК-1МС.

Клей ТФЭ-9 представляет собой композицию на основе смолы ТФЭ-9, отвердителя и порошкообразного наполнителя²¹. Клей применяется для склеивания стали, дуралюмина и кремнийорганических пластмасс, работающих длительно при 200—250 °С и кратковременно при температурах до 200 °С. Ниже приведены данные о термическом старении клеевых соединений металлов на клее ТФЭ-9:

	Дуралюмин	Сталь-20	Латунь
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
до старения	90	146	55
после старения			
при 200 °С в течение 200 ч	60	45	15
при 250 °С в течение 500 ч	65	30	18
при 300 °С в течение 5 ч . .	75	40	—

Тангенс угла диэлектрических потерь отвержденного клея при 20 °С равен 0,004, удельное объемное электрическое сопротивление 10^{14} ом·см, диэлектрическая проницаемость составляет 4—5.

Ниже приведены данные о режимах склеивания клеями ТФЭ-9 и Т-111:

	ТФЭ-9	Т-111
Расход клея		
число слоев	1	—
расход на 1 слой, г/м ²	150	—
Открытая выдержка		
температура, °С	20	20
продолжительность, мин	20—30	30
Режим склеивания		
давление, кгс/см ²	0,4—2,0	До 1,0
температура, °С	200	300
продолжительность, ч	2	3
Жизнеспособность при 20 °С, ч	48	48

Данные о прочности клеевых соединений на клеях ТФЭ-9 и Т-111 приведены в табл. 41 и 42.

Клей Т-111 является композицией на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы, порошкообразного наполнителя и отвердителя. Клей применяется для склеивания стали, дуралюмина, титана, керамики, стеклотекстолита. Кроме того, его рекомендуется применять для склеивания феррита, феррита с нержавеющей сталью

Таблица 41. Прочность клеевых соединений на клеях ТФЭ-9 и Т-111

Марка клея	Склеиваемые материалы	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
		при 20° С	при 200° С	при 300° С	при 400° С
ТФЭ-9	Дуралюмин	90	120	85	—
	Сталь 20	146	135	40	—
	Латунь	55	65	50	—
Т-111	Алюминиевый сплав	200	60	30	20
	Сталь 3	150	90	30	22

Таблица 42. Термическое старение клеевых соединений на клее ТФЭ-9

Склеиваемые материалы	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
	До старения	200° С 2000 ч	250° С 500 ч	300° С 5 ч
Дуралюмин	90	60	65	75
Сталь-20	146	45	30	40
Латунь	55	15	18	—

и с титановыми сплавами. Рабочая температура клея до 300 °С. Данные о термостабильности клеевых соединений титанового сплава АМГ-6Т на клее Т-111 приведены в табл. 43.

Таблица 43. Термостабильность клеевых соединений сплава АМГ-6Т на клее Т-111

Температура и продолжительность старения	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²			
	при 20° С	при 200° С	при 300° С	при 400° С
Исходные данные	200	60	30	20
200° С, 100 ч	180	55	30	36
300° С, 50 ч	65	50	25	31

Действие воды на клеевые соединения в течение 15—30 суток вызывает незначительное снижение прочности при комнатной температуре, а при 200—300 °С наблюдается увеличение прочности (табл. 44).

Таблица 44. Водостойкость клеевых соединений на клее Т-111

Продолжительность выдержки в воде, сутки	Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²		
	при 20° С	при 200 °С	при 300 °С
Исходные данные	220	60	28
15	207	65	35
30	205	80	39

Клей обладает невысокой эластичностью. При нагрузке 135 кгс/см² при 20°С клеевые соединения работают более 500 ч, а при 200°С и нагрузке 30 кгс/см² — около 500.

Клей рекомендуется для склеивания феррита, феррита с нержавеющей сталью и с титановыми сплавами.

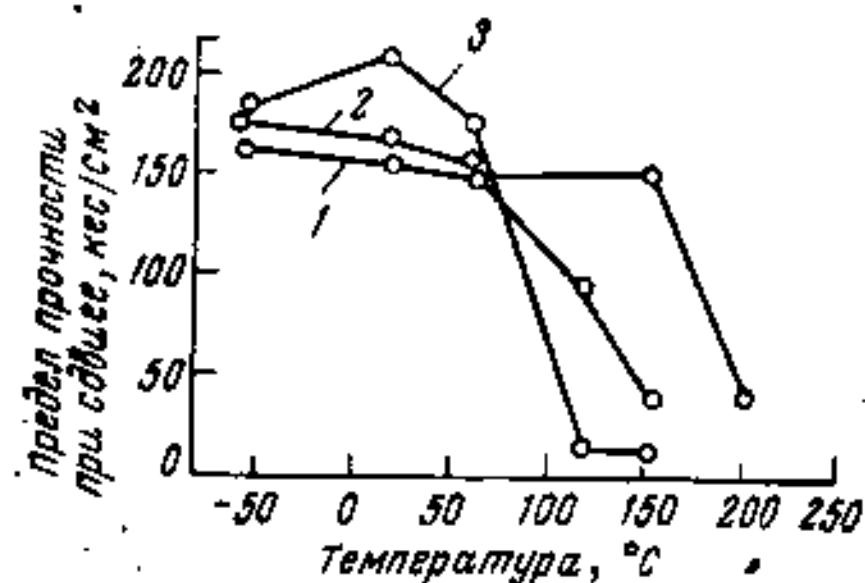


Рис. 37. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевых соединений металлов от температуры: 1 — ВК-1; 2 — ВК-1М; 3 — ВК-1МС.

Клей ВК-1 состоит из жидкой эпоксидной смолы, модифицированной элементоорганическим соединением (являющимся одновременно и отвердителем), и наполнителя⁷¹. Применяется в клеевых, клеесварных, клеезаклепочных и клеерезьбовых соединениях дуралюмина и титановых сплавов, работающих в интервале температур от —60 до 150°С. При применении клея ВК-1 в клеерезьбовых, клеевых и клеесварных соединениях происходит частичное вытекание клея из клеевого зазора. В связи с этим созданы модификации клея ВК-1—ВК-1М и ВК-1МС с улучшенными технологическими свойствами. Применение этих клеев позволяет выполнять клеерезь-

бовые, клеевые и клеесварные соединения любой сложности. Режимы склеивания клеями ВК-1, ВК-1М и ВК-1МС приведены ниже:

	ВК-1	ВК-1М	ВК-1МС
Расход клея			
число слоев	1	1	1
расход на 1 слой, г/м ²	200—250	250—350	150—200
Режим склеивания			
давление, кгс/см ²	0,3—3,0	0,5—1,0	0,5—1,0
температура, °С	120—160	100	120
продолжительность выдержки, ч	5—1	5	3
Жизнеспособность, ч	72	2	2

Данные о прочности клеевых соединений на клеях ВК-1, ВК-1М и ВК-1МС приведены на рис. 37, 38 и ниже:

	ВК-1	ВК-1М	ВК-1МС
Прочность при неравномерном отрыве, кгс/см			
при —60°С	20	12	17
при 20°С	20	16	32
при 60°С	16	11	30
при 150°С	15	14	4
Длительная прочность*			
напряжение при сдвиге, кгс/см ²	110	80	85
время до разрушения, ч	500	500	500
Максимальное напряжение цикла,** кгс/см ²			
при 10 ⁵ циклах	62	62	60
при 10 ⁶ циклах	53	52	52
при 10 ⁷ циклах	45	40	50

* При 20°С.

** Клеевые соединения дуралюмина.

После выдержки в воде в течение 30 суток при 20°С прочность клеевых соединений на клее ВК-1 снижается на 30%, а на клее ВК-1М остается без изменений.

Клеесварные соединения с применением этих клеев могут быть выполнены методом заливки в сварной шов и сваркой по слою клея, нанесенного на одну из свариваемых поверхностей. Соединения устойчивы к действию воды и условий тропического климата, микроорганизмов, масла, керосина, бензина, минерального топлива; клеи не вызывают коррозии металлов.

К эпоксидно-кремнийорганическим клеям относятся также термостойкие клеи СКДА и ВТ-200, не требующие при отверждении применения высоких температур²².

Клей СКДА отверждается при 50 °С в течение 10 ч (можно отверждать и при 100 °С в течение 4 ч); предел прочности клеевого соединения при сдвиге при 20 °С составляет 67 кгс/см², а при 400 °С — 20 кгс/см². Термостабильность клея при 300 °С достаточно высока: после выдержки при 300 °С в течение 2000 ч предел прочности при сдвиге клеевых соединений составляет 26 кгс/см² (испытание при 300 °С).

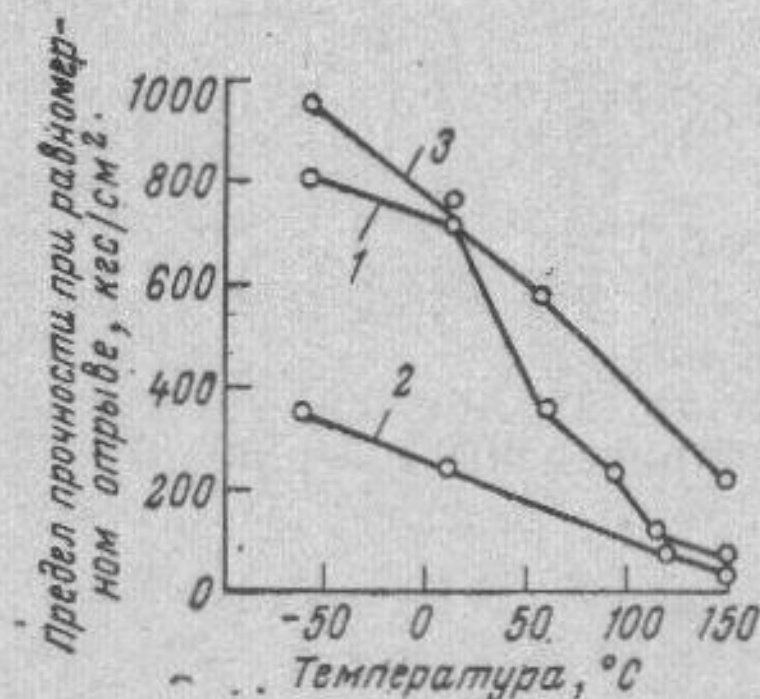


Рис. 38. Зависимость предела прочности при равномерном отрыве клеевых соединений металлов от температуры: 1 — ВК-1; 2 — ВК-1М; 3 — ВК-1МС.

Клей предназначен для склеивания алюминиевых сплавов, стали, титана, меди, латуни и текстолита.

Клей ВТ-200 отверждается при 18—25 °С. Им можно склеивать такие различные материалы, как кварц, стекло, нержавеющая сталь и др. Теплостойкость соединений около 200 °С.

ПРОЧИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ

Клей ВК-7 представляет собой композицию⁷³, в состав которой входит эпоксидная смола, содержащая триазиновые кольца. Теплостойкость клея достигает 250 °С. Клей является однокомпонентным и кроме смолы содержит отвердитель, наполнитель и растворитель. Клей может храниться в течение 2 месяцев. Он применяется в клеевых и клеесварных соединениях стали, алюминиевых и титановых сплавов.

Клей наносится в один слой, расход 150—160 г/м². При склеивании требуется открытая выдержка в течение 24 ч при 20 °С и 2 ч при 60 °С и давлении 0,5—

1 кгс/см². Выдержка под давлением может производиться по одному из следующих режимов:

205±5 °С	1 ч	155±5 °С	5 ч
185±5 °С	2 ч	125±5 °С	12 ч

Данные о прочности клеевых соединений при равномерном отрыве на клее ВК-7 приведены на рис. 39. Клеевые соединения дуралюмина при напряжении сдвига 50 кгс/см² выдерживают при 20 °С без разрушения 180 ч, при 250 °С и напряжении 35 кгс/см² — 36 ч. При 20, 230 и 250 °С и напряжении сдвига 60, 35 и 30 кгс/см² соответственно клеевые соединения на клее ВК-7 выдерживают без разрушения 10⁶ циклов.

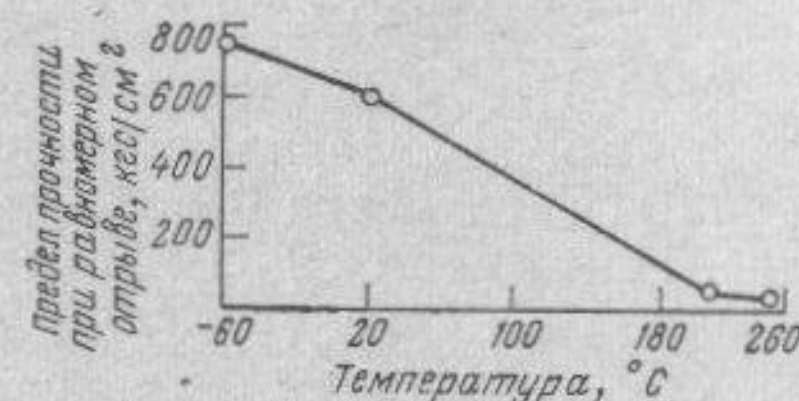


Рис. 39. Зависимость предела прочности при равномерном отрыве клеевых соединений на клее ВК-7 от температуры.

Клеевые соединения устойчивы к действию переменных температур (от —60 до 250 °С) в течение 30 циклов. Прочность клеевых соединений дуралюмина существенно не изменяется после действия воды в течение 30 суток.

Клей АФ-126. Карбоксилсодержащие каучуки, в частности каучук СКН-26-1, применяют для модификации эпоксидных смол с целью создания клеевых композиций повышенной прочности^{74, 75}. Модифицированный каучук эпоксидный клей АФ-126 отверждается при 110—120 °С и давлении 0,7—3,5 кгс/см². Применяется для склеивания металлов и металлических сотовых панелей, в частности в лопастях вертолетов⁷⁶. Рабочие температуры клея от —60 до +120 °С. Прочность при сдвиге клеевых соединений на клее АФ-126 характеризуется следующими данными:

Температура, °С	55	20	82	120
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	400	30,2	224	65

Клей ВК-16 представляет собой новый теплостойкий клей, отверждающийся без нагревания, пригодный для работы при температурах до 250 °С. Клей не содержит растворителя и наполнителя, обладает стойкостью к дей-

ствию воды, может эксплуатироваться в условиях тропического климата. Применяется для склеивания металлов и конструкционных неметаллических материалов^{23, 24}. Показатели прочности клеевых соединений алюминиевого сплава на клее ВК-16 приведены ниже:

	—60 °С	20 °С	200 °С	250 °С
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²	90	122	53	28
Прочность при неравномерном отрыве, кгс/см	7	16	16	8

Клей ПК-10 представляет собой эпоксидную смолу, совмещенную с перхлорвиниловой смолой¹. Клей может храниться в течение 6 месяцев в герметически закрытой таре. Применяется для приклеивания декоративно-облицовочных материалов (павинола и др.) к металлу и фанере.

Вязкость клея по ВЗ-1 составляет 18—22 сек; расход 150—250 г/м². Открытая выдержка — 1 ч после нанесения первого слоя и 3—5 мин после нанесения второго слоя. Давление при склеивании создается прикатыванием с помощью ролика. Выдержка до начала монтажных работ — 24 ч при комнатной температуре.

Клеевые соединения обладают достаточно высокими показателями прочности: разрушение, как правило, происходит по склеиваемому декоративно-облицовочному материалу:

	Прочность при отдиरे, кгс/м		
	—60 °С	20 °С	60 °С
Павинол + дуралюмин	40*	80—90	100—110
Павинол + магниевый сплав			
МА-8	40*	80—90	100—110
Павинол + фанера	12*	50—60	60—75

* Разрушение по павинолу.

Прочность клеевых соединений не снижается после выдержки в течение 500 ч при 60 °С и остается удовлетворительной после пребывания в течение 30 суток в атмосфере с относительной влажностью 98%.

Клей Резивелд 7007 на основе модифицированной эпоксидной смолы, применяется для склеивания необезжиренных стальных деталей. Предел прочности при сдвиге⁷⁷ клеевых соединений при 20 °С составляет 210 кгс/см².

Клей 961X-1 — эпоксидный прозрачный пленочный клей на нейлоновой подложке^{78, 88}, предназначен для склеивания металлических конструкций (в том числе со-товых) самолетов и ракет, в основном деталей фюзеляжа, крыльев и стабилизаторов самолетов. Клей не содержит растворителя и не требует применения грунта. Клеевые соединения отличаются хорошей прочностью при сдвиге и неравномерном отрыве. При склеивании клеем Эпон 961X-1 при 120 °С требуется отверждение в течение 1 ч, при 107 °С — 1,5 ч. Отверждение в автоклаве проводят под давлением от 1,75 до 2,8 кгс/см², в вакуумном мешке — от 0,7 до 1 кгс/см².

Срок хранения клея 2 месяца при —18 °С. Перед применением клей нагревают до комнатной температуры, затем осуществляется сборка, которая может продолжаться до 5 суток или более при температуре от 24 до 32 °С. Интервал рабочих температур клея Эпон 961X-1 от —55 до 120 °С; предел прочности при сдвиге клеевого шва при 120 °С составляет 154 кгс/см². Клей устойчив к действию большинства растворителей. Предел прочности при сдвиге клеевого шва после воздействия солевого тумана в течение 30 суток при 25 °С и воздуха с 95—100%-ной относительной влажностью при 50 °С составляет более 350 кгс/см² (температура испытания 20 °С).

На основе этого клея получают клеевую пленку толщиной 0,3—0,4 мм с защитным полиэтиленовым покрытием⁷⁸. Масса 1 м² пленки 400 г.

Клей ЕС-2186 — однокомпонентный эпоксидный клей, который отверждается при нагревании в течение 1 ч при 180 °С. Клей предназначен для склеивания алюминиевых деталей. Клеевые соединения эластичны и обладают стойкостью к ударным нагрузкам⁷⁹. Предел прочности при сдвиге при 20 °С составляет 350—420 кгс/см², при 80 °С — 335—405 кгс/см².

Клей Аэробонд 3030 — термостойкий пленочный эпоксидный клей⁸⁰, применяется для склеивания металла с металлом и со-товых конструкций. Клей сохраняет высокую прочность при 260—290 °С. Продолжительность отверждения клея при 180 °С 10 мин, при 150 °С — 30 мин, при 120 °С — 2 ч. Предел прочности при сдвиге соединений внахлестку, выполненных с применением пленочного клея, 190 кгс/см² при 54 °С и 56 кгс/см² при

**Таблица 45. Свойства пленочных клеев на основе модифицированных
эпоксидных смол**

Марка пленочного клея	Условия и срок хранения	Толщина, мм	Масса 1 м ² , г	Содержание летучих, %	Условия отверждения		Теплостойкость пленки, °C	Назначение	Примечания
					температура, °C	продолжительность, ч			
BSL-308	12 месяцев при комнатной температуре	0,225	280	Менее 1,0	160 175	2 0,5	120	Склеивание сотовых металлических конструкций без применения подслоя	Прочностные характеристики отвечают требованиям спецификации США MMA-A-132
BSL-312	При —20° C несколько месяцев; при комнатной температуре не более 1,5 месяца	0,25	290	Менее 1,0	100 120	2 0,5	160	Склеивание металлов и неметаллических сотовых конструкций	Прочностные свойства соответствуют Британской спецификации Д.Г.Д. 5577
318 Ридакс	6 месяцев при комнатной температуре	0,05	5—9	—	—	—	150	Склеивание специальных сотовых конструкций	—

430 °С. Масса 1 см² пленки колеблется от 0,4 до 0,5 г при толщине пленки от 0,2 до 0,3 мм.

Клей А-700 — термостойкий эпоксидный клей⁸¹. Предел прочности при сдвиге клеевого соединения внахлестку при 177 °С составляет 140 кгс/см² (в некоторых случаях прочность достигает 245 кгс/см²). Клей отверждается в течение 2 ч при 177 °С.

Клей Фильмекс — пленочный клей на основе термореактивной эпоксидной смолы. Клей предназначен для склеивания фторопластов (пленок, листов и прессованных изделий) между собой, с другими пластмассами и металлами. Клеевые соединения фторопластов на этом клее⁸² отличаются хорошими электрическими и механическими свойствами, влаго- и водостойкостью, стойкостью к действию растворителей; работают при 150—190 °С.

Применение различных клеящих пленок на основе эпоксидов очень перспективно, однако при этом встречаются большие трудности, связанные с выбором отверждающей системы, пригодной для изготовления пленки с удовлетворительным сроком хранения. Известные пленки на основе модифицированных эпоксидных смол, например пленки, выпускаемые фирмой «Ciba» (отделение в Даксфорде, Англия) с большим успехом используются для склеивания металлических конструкций, в особенности трехслойных сотовых панелей. Свойства некоторых пленок приведены в табл. 45.

Описана также клеящая пленка Полифильм 1001 толщиной 0,025 мм с рабочей температурой до 120 °С; она пригодна для склеивания многослойных печатных схем^{39, 130}. Продолжительность хранения пленки до 3 месяцев при 20 °С и влажности воздуха 50%.

Известны также эпоксидно-фенольные модифицированные найлоном клеящие пленки, состоящие из смеси спирторастворимого полиамида (5—65 вес. ч.), 25—75 вес. ч. эпоксидной смолы с молекулярным весом около 400 и 3—5 вес. ч. феноло-формальдегидной смолы. Отверждается пленка в течение 90 мин при 121 °С и давлении 2,8 кгс/см². Рабочие температуры не превышают 84 °С. Назначение — склеивание металлов и трехслойных сотовых конструкций^{131, 132}. Описаны и другие пленочные материалы на основе различных эпоксидных смол¹³³.

Клей Гра-Бонд 2108 — двухкомпонентный эпоксидный клей с хорошими механическими свойствами и высокой стойкостью к действию химических реагентов⁸³. Клей предназначен для склеивания металлов, керамики, стеклопластиков и других материалов. Клеевые соединения устойчивы при температурах до 250 °С. Они приобретают оптимальные свойства после отверждения в течение 90 мин при 150 °С и последующей выдержки при 205 °С в течение 2 ч.

Свойства новых модифицированных эпоксидных клеев (США)⁸⁴ приведены в табл. 46.

Таблица 46. Свойства теплостойких клеев на основе модифицированных эпоксидных смол (США)

Марка клея	Режим отверждения			Предел прочности при сдвиге, кгс/см ²				
	температура, °С	продолжительность, мин	давление, кгс/см ²	при 20° С	при 150° С	при 205° С	после действия	
							воды в течение 30 суток	минерального топлива в течение 7 суток
Метлбонд 302*	177	60	1,0—3,5	160	150	147	154	175
Метлбонд 329**	177	60	1,0—3,5	210	196	126	—	—
Метлбонд 326**	177	60	1,0—3,5	140	154	126	147	153
ЕС-1469	177	60	0,7	175	70 (175° С)	—	175	175
ЕС-2214	120	40	0,7	140	63 (175° С)	—	140	140

* Применяется с подложкой из стеклоткани.

** Применяется с подложкой из синтетической ткани.

Фирмой «McDonnell Aircraft Corp» разработан клей для склеивания обшивки с заполнителем в трехслойных панелях. Клей представляет собой пленку, состоящую из нейлоновой подложки, с одной стороны которой имеется пленка из термостойкой модифицированной эпоксидной смолы, предназначаемая для приклеивания к заполнителю, с другой — нитрилфенольная пленка для приклеивания к обшивке. На поверхность металла перед склеи-

ванием необходимо наносить грунт. Клеевые соединения, выполненные с помощью пленки⁸⁵, устойчивы к действию температур до 180 °С.

Фирмой «Ciba» выпускаются термостойкие клеи Хидакс, содержащие в своем составе в качестве одного из компонентов эпоксидные соединения.

Клей Хидакс 1197 выпускается в виде пленки с подложкой из стекловолокна. Его применяют для склеивания металлов, в частности сотовых конструкций. Пленка выпускается в рулонах шириной 30 см с полиэтиленовой прокладкой. Жизнеспособность клея — 3 месяца. Склеивание производится при 145—155 °С в течение 30 мин при давлении 0,7—7,0 кгс/см². Прочность при отрыве клеевых соединений обшивки с сотовым заполнителем при 20 °С составляет 33,8, а при 250 °С — 16,2 кгс/см².

Клеи Эпон 911-F и 911-S (фирма «Shell») представляют собой высоковязкие пасты с относительно низкой температурой отверждения. Прочность соединений на этих клеях составляет при 20 °С около 300 кгс/см². Применяются для склеивания стали и алюминиевых сплавов⁹³.

Клей Эпоксилит 5524 (фирма «Shell») применяется для склеивания теплозащитных слоистых материалов. Он отверждается при 177—204 °С и контактом давлением, обладает стойкостью к действию влаги и химических реагентов. Предел прочности при сдвиге соединений внахлестку, выполненных клеем Эпоксилит 5524, после выдержки в течение 5 мин при 315 °С составляет⁹⁵ 80 кгс/см², после выдержки в течение 1 мин при 370 °С — 42 кгс/см².

Клей Эпоксилит 8822 (США) — теплостойкий клей, предназначенный для соединения теплостойких слоистых пластиков с обшивкой ракет, а также для соединения металлов. Прочность клеевых соединений внахлестку при кратковременном воздействии температур 260—370 °С составляет 35 кгс/см², при комнатной температуре — 140 кгс/см². Клей отверждается в течение 16 ч при 49 °С. Жизнеспособность клея 45 мин, срок хранения 6 месяцев. Клей наносится шпателем при комнатной температуре⁹¹.

Клей Хемгрип НТ (фирма «Hemplast») применяется для склеивания тефлона. Прочность клеевых соединений не изменяется при длительном воздействии температур

до 260 °С и кратковременном до 430 °С. Клеевые соединения характеризуются такой же стойкостью к действию химических реагентов, как и тефлон. Температура отверждения клея Хемгрип НТ ниже 120 °С, предел прочности при сдвиге⁹⁶ клеевых соединений при комнатной температуре 126 кгс/см².

Клей Аэробонд 2143 (фирма «Adhesive Engineering»)⁹⁸ — теплостойкий пастообразный эпоксидный клей с металлическим наполнителем. Клеевые соединения выдерживают длительное воздействие температуры 177 °С и кратковременное 260 °С. Клей применяется в космонавтике и электронике.

Эта же фирма предлагает применять при изготовлении сотовых конструкций из алюминиевых сплавов клеящую пленку марки Аэробонд 3021, изготовляемую из найлоновой ткани, пропитанной модифицированной эпоксидной смолой (ширина 970 мм, толщина 0,28—0,35 мм). Применение этой пленки обеспечивает снижение веса конструкции при высокой прочности клеевых соединений⁹⁹. Предложен также пленочный эпоксидный клей Аэробонд 3041 для использования при низких температурах. Основное назначение клея — соединение металлов в авиационной и космической технике¹⁰⁰. Температура отверждения клея 80—120 °С.

На основе олигодиенэпоксиды ПДИ-3А разработана клеящая композиция горячего отверждения, содержащая сажу и аэросил. Продолжительность отверждения при 120 °С — 2—4 ч. Жизнеспособность клея (при 20 °С) составляет около 2 месяцев¹⁹.

Клей Эпазол ЕР-11 (ГДР) может быть использован как в промышленности и строительстве, так и для бытовых нужд. Двухкомпонентный клей на основе эпоксидной смолы характеризуется высокой склеивающей способностью и прост в употреблении. Его применяют для склеивания стали, железа, алюминия, цветных металлов, стекла, фарфора, фаянса, древесины, кожи, асбестоцемента, а также слоистых пластиков и пластмасс. Клей находит применение в производстве и ремонте мебели и предметов широкого потребления. При 20 °С жизнеспособность клея составляет 15 мин. Через 2—3 ч после склеивания клей отверждается настолько, что возможна дальнейшая переработка склеенного материала. Полное отверждение при комнатной температуре наступает че-

рез 24 ч. Прочность клеевых соединений можно повысить, если дальнейшее отверждение в течение 2 ч проводить при 80—100 °С. Клей устойчив к действию бензина, масел, спиртов, разбавленных кислот и щелочей, жиров и т. д.; выдерживает нагревание до 100 °С, при 200 °С он разлагается⁴⁸.

Клей Ре-12 — новый двухкомпонентный эпоксидный, обладающий хорошими адгезионными свойствами и стойкостью к действию растворителей. Клей отверждается при комнатной или несколько повышенной температуре, жизнеспособность клея 3 ч. Клей предназначен для склеивания полиэтилена, полипропилена, древесины и металлов⁴⁹. Прочность при сдвиге клеевого соединения внахлестку полиэтилена при комнатной температуре составляет 25 кгс/см².

За рубежом⁵⁰ для склеивания деталей высокоточного оборудования наведения управляемых снарядов (в том числе гидроскопов, акселерометров и др.) применяется замороженный эпоксидный клей с большой жизнеспособностью. Клей готовят смешением смолы и отвердителя, после чего его замораживают при температуре от —62 до —68 °С. Клей может храниться при —40 °С в течение 4 недель без изменения свойств. Перевозят клей в капсулах, упакованных в сухой лед, партиями до 500 штук. Клей предназначается для склеивания алюминия, титана, стали, пластмасс и керамики в различных сочетаниях. Прочность клеевых соединений при сдвиге составляет 210 кгс/см². Перед склеиванием детали обезжиривают и очищают. Освобожденный из капсулы непосредственно перед употреблением клей пригоден для склеивания в течение 3—5 мин; склеивание производится в помещении с температурой 21 °С. Толщина клеевого шва должна находиться в пределах 0,025—0,25 мм. Собранные детали помещают в печь с температурой 71±10 °С на 6 ч для отверждения клея.

Клей Эпон Адгезив 942, предназначенный для соединения почти всех черных и цветных металлов, состоит из двух компонентов — тиксотропной пасты и жидкой смолы, являющейся вулканизирующим агентом. Клей отверждается за 4 ч при 24 °С, максимальная прочность клеевых соединений достигается после полного отверждения в течение 3 суток. Клеевые соединения алюминия, отвержденные при комнатной температуре в течение 72 ч,

имеют предел прочности при сдвиге 188 кгс/см^2 при -55°C и 76 кгс/см^2 при 82°C . Жизнеспособность клея после смешения компонентов составляет 1 ч; срок хранения компонентов — 1 год. Клеевые соединения на этом клее отличаются устойчивостью в условиях 100%-ной относительной влажности, стойки к действию солевых растворов, топлив, растворителей, кислот³¹.

Представляют интерес эпоксидно-полиэфирные клеи, способные отверждаться без нагревания при использовании трехкомпонентных отвердителей двух типов²⁶:

- 1) органические перекиси + ароматические третичные амины и ангидриды органических дикарбоновых кислот;
- 2) органические гидроперекиси + органические соли металлов переменной валентности (например, нафтенат кобальта) + ангидриды органических дикарбоновых кислот.

Скорость отверждения таких композиций при оптимальном составе отвердителей составляет 8—20 мин.

Предложено⁷² применять в качестве отвердителя клеевых эпоксидных смол α, β -дипиперидин, являющийся нетоксичным веществом. Жизнеспособность композиции при 18°C более 100 ч. Ниже приведены данные о свойствах клеевой композиции содержащей 100 вес. ч. смолы ЭД-6, 15 вес. ч. дибутилфталата и различные количества α, β -дипиперидина, приведены ниже:

Количество α, β -дипиперидина, вес. ч. на			
100 вес. ч. смолы	18	20	26
Температура отверждения, $^\circ\text{C}$	120	120	120
Продолжительность отверждения, мин	25	20	27
Предел прочности при равномерном отрыве при 20°C , кгс/см^2	610	640	520

Ненасыщенные соединения, содержащие эпоксигруппы, например глицидилаллиловый эфир, глицидилаллилфталат, глицидилметакрилат и их сополимеры, также могут быть использованы в качестве компонентов клеев^{29, 30}.

На основе эпоксидно-новолачных блоксополимеров разработаны клеящие композиции, отверждающиеся при $160\text{—}200^\circ\text{C}$. Композиции могут использоваться как в виде прутков, порошков, так и в виде растворов, достаточно стабильных при комнатной температуре. Давление при склеивании до 1 кгс/см^2 . Введение в композиции дициандиамида (0,5 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы), а также

триэтанолamina позволяет значительно снизить температуру отверждения. При этом, однако, на $20\text{—}25\%$ снижается прочность клеевых соединений.

Лучшие результаты достигнуты при испытании клеевых композиций на блоксополимере 6Э 18Н-60. Предел прочности клеевых соединений при сдвиге при 20°C составляет 256 кгс/см^2 , при 100°C — 201 кгс/см^2 , при 200°C — 23 кгс/см^2 и 8 кгс/см^2 при 300°C . После старения в течение 1000 ч при 250°C предел прочности при сдвиге при 250°C , до старения составляющий 92 кгс/см^2 , сохраняется на уровне $13\text{—}25 \text{ кгс/см}^2$. Прочность при неравномерном отрыве равна $18\text{—}21 \text{ кгс/см}$. Композиции рекомендованы для склеивания стали, алюминия, меди, титана, ферритов, фарфора, стекла, керамики, пластмасс и других материалов¹⁰¹.

На основе $10\text{—}12\%$ -ных растворов продукта 6Э 18Н-60, содержащих термопласт, могут быть получены клеящие пленки толщиной от 0,02 до 0,01 мм, пригодные для склеивания металлов при давлении $3\text{—}5 \text{ кгс/см}^2$ и температуре 180°C . Прочность клеевых соединений (при сдвиге) на пленочном клее¹⁰² в зависимости от содержания в системе модифицирующего термопласта колеблется при 20°C от 275 до 320 кгс/см^2 , а при 90°C от 150 до 340 кгс/см^2 .

Испытания клеевых соединений металлов на клеях на основе новолачных эпоксидных смол с триэтилентетраамином в качестве отвердителя, с асбестовым наполнителем и без него при температурах от -55 до 150°C показали, что клей ВХ-401, состоящий из 50 вес. ч. эпоксидной новолачной смолы (DEN 438), 50 вес. ч. диглицидилового эфира дифенилолпропана (DER 332) и асбестового наполнителя, образует клеевые соединения, прочность которых при температурах от -55 до $+120^\circ\text{C}$ равна 140 кгс/см^2 (после отверждения при комнатной температуре клей дополнительно отверждается при 74°C). Предел прочности при сдвиге клея ВХ-402/ТЕТА с асбестовым наполнителем (после отверждения при комнатной температуре) составляет 105 кгс/см^2 при 150°C и около 35 кгс/см^2 при 180°C . При дополнительном отверждении в течение 4 ч при 74°C предел прочности при сдвиге клеевых соединений на клее ВХ-402/ТЕТА может быть повышен⁵² до 130 кгс/см^2 .

Фирмой «Narmco» разработаны три клея А, В и С для применения при температурах до -240°C . Клеи предназначены для склеивания деталей баков для криогенных топлив и окислителей, применяемых в конструкциях космических летательных аппаратов.

Клей А изготовлен на основе эпоксидных смол с полиамидным отвердителем; он отличается высокой прочностью при умеренно низких температурах и удовлетворительными показателями прочности и пластичности при низких температурах. Клей В состоит из тефлоновой клеящей пленки (субстрата) и эпоксидного форполимера с аминным отвердителем. Прочность клея при повышении температуры резко снижается. Склеивание этими клеями и их отверждение производят при комнатной температуре и контактном давлении. Показатели прочности клеевых соединений на этих клеях приведены ниже⁵³:

	Предел прочности при сдвиге, кгс/см^2		
	до испытания при 20°C	при -195°C	после 20 циклов* воздействия переменных температур от $+20$ до -195°C
А	238	196	236
В	168	280	154
С	126	350	131

* Клеевые соединения, отвержденные при комнатной температуре в течение 8 суток.

Интересно применение для создания клеевых композиций полиуретандиэпоксидов. Прочность при равномерном отрыве¹⁰³ клеевых соединений стали, выполненных с использованием таких композиций, составляет при 20°C $40-60 \text{ кгс/см}^2$.

Теплостойкий конструкционный клей, стабильный при температурах от -54 до 815°C создан на основе композиции, состоящей из эпоксидной и фенольной смол, кремнийорганического соединения, отвердителя и порошка никеля в качестве наполнителя¹⁰⁴.

Стойкую к действию повышенных температур клеевую композицию предложено получать смешением эпоксидной смолы, кремнийорганического соединения, термостойкого наполнителя (например, талька) и циан-

гуанидина. Отверждение композиции¹⁰⁶ производится при 200°C в течение 4 ч.

Клеевая композиция с пониженной хрупкостью может быть получена путем смешения 150 вес. ч. триглицидилизоцианурата, 50 вес. ч. резолы с температурой размягчения $85-100^{\circ}\text{C}$, 6 вес. ч. диметиланилина и порошка, полученного при измельчении сплава 110 вес. ч. резолы с 30 вес. ч. 1,7-ди-1,3-бис-(2,3-эпокси-3-пропокси-пропил) - фенил - 1,3,3,5,5,7 - гексаметилтетрасилоксана. Склеивание осуществляется при 130°C в течение 3 ч¹⁰⁷.

Получен пастообразный клей на основе эпоксидной смолы Хизол 4322. Он применяется для склеивания металлов, пластмасс, керамики, стекла и древесины. Предел прочности клеевых соединений при сдвиге при 150°C составляет 155 кгс/см^2 . Клей является превосходным материалом для склеивания деталей с пористой поверхностью. Благодаря эластичности клеевой пленки растрескивания клеевого соединения при термических ударах не происходит¹⁰⁸.

Описаны также клеящие композиции Эккобонд SF-40 для космической техники¹¹¹, эпоксидные клеи, модифицированные полиамидами¹¹²; клей для склеивания металлов с прочностью до 306 кгс/см^2 при 20°C на основе эпоксидно-полиамидной смолы, фенольного компонента и отвердителя¹¹³; эпоксидные клеи для склеивания алюминиевых сплавов на основе эпоксидно-фенольных композиций¹¹⁴; термостойкий эпоксидный клей¹¹⁵; пастообразный эпоксидный клей¹¹⁶; клеи для склеивания дерева, стекла, пластмасс, металлов и сотовых конструкций^{117, 110}; эпоксидный клей на основе смолы ЭД-5 для склеивания оптических изделий²⁵.

Эпоксидный клей горячего отверждения на основе эпоксидной смолы, полиамида и отвердителя (например, 2,4-дигидразино-6-метиламино-симм-триазин) рекомендуется для склеивания металлов и неметаллических материалов¹¹⁸.

Предложены конструкционные клеи на основе диглицидилового производного резорцина, продукта взаимодействия диизоцианата с полибутиленгликолем, тетрахлор-м-ксилилендиамин и добавок нафтената свинца¹¹⁹. Отверждение происходит 5 мин при 122°C .

Клеи Эпибонд с теплостойкостью до 176°C разработаны фирмой «Furane Plastics Ins.» (США)¹²⁰.

Эпоксидный клей с длительной жизнеспособностью, отверждающийся при 86 °С в течение 90 мин и обладающий жизнеспособностью 5—10 суток при 32 °С и 2—4 недели при 24 °С, состоит из 100 вес. ч. эпоксидной смолы и 1—20 вес. ч. отверждающего агента, в состав которого входит производное карбамида. В качестве ускорителя могут быть использованы: дициандиамида, гидразид стеариновой кислоты, амид янтарной кислоты, циан-ацетамид³².

Описана быстроотверждающая композиция, содержащая продукты взаимодействия акриловой кислоты с эпоксисоединениями и фотосенсибилизаторы (антрахинон, 2,4-динитротолуол, 5-нитросалицилальдегид³³).

Клеевая композиция на основе эпоксидной смолы (например, Эпикот 815), комплексного соединения BF₃, замедлителя отверждения (например, *м*-, *п*- или *о*-нитроанилина), пластификатора и наполнителя отверждается (в зависимости от количества замедлителя) в течение 10, 15 или 20 мин. Она может применяться в качестве конструкционного клея для соединения стали и других материалов³⁴.

Опытные клеевые композиции холодного отверждения, разработанные фирмой «Ciba» на основе новой эпоксидной смолы X-183/2414 и отвердителя X-157/2415, имеют высокую теплостойкость, устойчивы к действию агрессивных сред и старению в условиях тропического климата. Отверждение может происходить при ±5 °С и при высокой влажности воздуха. Клей рекомендован для склеивания бетона и бетона с металлом³⁵.

Теплостойкий конструкционный клей с рабочей температурой 260 °С, предназначенный для склеивания самолетных конструкций и слоистых пластиков, может быть изготовлен на основе эпоксидной новолачной смолы, содержащей *п,п'*-диаминодифенилсульфон в качестве отвердителя, 1,3-бис-[3-(2,3-эпоксипропоксипропил)]тетраметилдисилоксан и эпоксисилоксановое соединение, применяемое в качестве реакционного растворителя³⁶.

Клей отверждается при повышенной температуре. Прочность при сдвиге склеенных внахлестку титановых панелей составляет: при 24 °С — 165 кгс/см², после старения при 260 °С в течение 3 ч — 138 кгс/см², а после 100 ч старения при 260 °С — 127 кгс/см².

Клей, содержащий 78,2 вес. % эпоксидной смолы Унокс 201, 19,2 вес. % малеинового ангидрида и 2,6 вес. % триметилпропана⁹², отверждается при 200 °С. В качестве наполнителей для этого клея используют алюминиевый порошок, окись алюминия и трехокись сурьмы. Наибольшей теплостойкостью характеризуется композиция, содержащая трехокись сурьмы. Предел прочности при сдвиге клеевого соединения на этом клее равен 51 кгс/см² при 207 °С.

Разработан клей, состоящий из 10 вес. ч. поливинилацетата и 6—10 вес. ч. смеси эпоксидной и фенольной смол⁸⁶.

Известны и другие марки эпоксидных клеев: Хиликс К-393⁸⁷, АF-111⁸⁹, Бостик 2000⁹⁰ и др.⁹¹. К числу теплостойких эпоксидных клеев относятся также зарубежные клеи ЕС-1427 и Бондмастер М-611.

Описаны однокомпонентные эпоксидные клеи, отверждающиеся при пониженных температурах³⁷, в частности, эпоксидный клей Термосет 101, отверждаемый при —18 °С. Он предназначен для склеивания металлов, непластифицированных пластмасс, керамики и т. д.³⁸.

Фирмой «Shell» разработана⁴² огнестойкая композиция Эпон 1045-А-80. Известны эпоксидные клеи для склеивания алюминиевой фольги и соединения пленок из термопластов⁴³, которые могут эксплуатироваться при температурах —195 и —252 °С.

Пригоден для работы при температурах до —252 °С и клей на основе эпоксидно-полиамидной смолы¹⁰⁹.

Американской фирмой «Emerson and Cuming Co.» разработано два новых клея на основе эпоксидной смолы, содержащие металл. Один из этих клеев марки Е. С. Steel в отвержденном состоянии содержит более 80% металла в виде стальных опилок или порошка и пригоден для соединения металла с металлом, а также для заделки пор и швов в металлических конструкциях. Другой клей марки Е. С. Aluminium содержит алюминий и применяется и как клей, и как ремонтно-заделочная паста. В некоторых случаях эти клеи могут применяться взамен пайки и сварки. Полное отверждение клеев происходит в течение 20 ч при комнатной температуре⁴⁴.

Разработаны клеевые композиции холодного отверждения, содержащие эпоксидные смолы на основе

дифенилолпропана, полифункциональный амин и ускоритель отверждения (фенол и его производные), пригодные для склеивания полиолефинов. В состав композиции для склеивания полиэтилена входит эпоксидная смола Эпикот 828 (40 вес. ч.), смола Эпикот 871 (60 вес. ч.), фенол (4 вес. ч.) и N-аминоэтилпиперазин. В клей в качестве тиксотропной добавки может быть введен кремнезем⁴⁵.

Описаны эпоксидные клеевые композиции для изготовления слоистых материалов из тканей и пенополиуретанов и крепления резино-тканевых изделий¹⁰⁵. Известны жидкий клей для склеивания металлов на основе эпоксиды, неопрена и феноло-альдегидной смолы⁴⁷ и эпоксидная клеящая паста⁴¹ для склеивания резины с металлом³⁹.

Фирмой «Resin Formulators Co.» (США) разработан двухкомпонентный эпоксидный клей Резинобонд 907, отверждающийся при комнатной температуре. Рабочая температура клея от -184 до $+82^{\circ}\text{C}$.

Фирмой «Ciba» созданы эпоксидные клеи с улучшенными свойствами^{126, 127}.

В литературе приведены свойства¹²⁴ термопластичных эпоксидных клеев Нексус-1 и 9Е-20; свойства эпоксидных клеев, выпускаемых в ПНР и ЧССР^{128, 129}; описаны новые эпоксидные клеи, стойкие к действию кислот и щелочей⁴⁰; приведены результаты исследования прочностных свойств эпоксидных композиций^{121, 122, 125, 134--136} и их теплостойкости¹²³.

Электропроводящие клеи. Большой интерес представляет использование эпоксидов для получения электропроводящих клеев. Разработаны электропроводящие клеи, содержащие в качестве токопроводящего наполнителя сажу⁵⁵. Их удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) лежит в пределах $10^{-1}—10^{-7}$ ом·см. В качестве токопроводящих наполнителей используют также дисперсные металлы. Из полимеров, наполненных металлическими порошками, можно получать клеевые пленки с $\rho_v = 10^{-1}—10^{-4}$ ом·см.

Электропроводящие клеи с $\rho_v = 10^{-2}—10^{-4}$ ом·см в зависимости от способа получения могут обладать как изотропными, так и анизотропными электрическими свойствами. Электропроводящие клеи с изотропной проводимостью получают диспергированием электролити-

ческих или карбонильных никелевых порошков в эпоксидной смоле ЭД-5. Примерный состав клея с изотропной проводимостью следующий: ЭД-5—100 вес. ч., никелевый порошок—350—400 вес. ч., полиэтиленполиамины—10—15 вес. ч. Полимерные клеи с изотропной проводимостью отверждаются при $20\pm 5—70\pm 5^{\circ}\text{C}$. Удельное объемное электрическое сопротивление этих клеев $5\cdot 10^{-2}—7\cdot 10^{-2}$ ом·см.

Применение большого количества металлического наполнителя приводит к ухудшению механических характеристик клеевых соединений. В связи с этим разработан способ искусственного структурирования металлических частиц под действием магнитного поля и получен электропроводящий клей с $\rho_v = 5\cdot 10^{-2}—7\cdot 10^{-2}$ ом·см, но при концентрации наполнителя (никельского порошка) примерно в 10 раз меньшей, чем в композиции, состав которой приведен выше. Клеевое соединение, отвержденное в магнитном поле, характеризуется анизотропией электропроводности, поскольку оно хорошо проводит электрический ток в направлении магнитного поля и обладает высоким удельным объемным электрическим сопротивлением ($\rho_v = 10^9—10^{14}$ ом·см) в перпендикулярном направлении. Примерный состав клея с анизотропной проводимостью следующий: ЭД-5—100 вес. ч., никелевый порошок—40—50 вес. ч., полиэтиленполиамины—15 вес. ч. Полимерные клеи с анизотропной проводимостью отверждаются при $20\pm 5—65\pm 5^{\circ}\text{C}$ в магнитном поле и обладают $\rho_v = 2\cdot 10^{-2}—5\cdot 10^{-2}$ ом·см.

Используя в качестве наполнителя специально обработанный никелевый порошок, удалось создать электропроводящий клей со стабильными электрическими характеристиками в широком диапазоне температур (от -196 до 150°C); ρ_v этого клея в процессе теплового старения при температуре 150°C и после глубокого охлаждения в жидком азоте (-196°C) изменяется незначительно.

Разработана токопроводящая композиция на основе эпоксидной смолы, диэтилового спирта (для разбавления смолы) и мелкодисперсного серебра в качестве токопроводящего компонента⁵⁶. Эту смесь тщательно перетирают в агатовой ступке, затем добавляют отвердитель (полиэтиленполиамины) в количестве 8% от массы смолы. Отверждение производится сначала на возду-

хе в течение 2 ч, а затем в термостате при 100 °С. Серебро, используемое в композиции, получают двумя способами: восстановлением селенитовой солью из раствора азотнокислого серебра и восстановлением раствором закисного сернистого железа. Эти две разновидности дисперсного серебра сильно отличаются по внешнему виду: первая — тусклая, серого цвета, вторая — блестящая, с размером частиц 2,2 мкм⁵⁶.

Оптимальный состав композиции следующий: смола ЭД-5 — 20%, серебро, полученное восстановлением раствором закисного сернистого железа, — 60%, диэтиловый спирт — 20%, полиэтиленполиамины — 8% (от массы композиции). Предел прочности клеевых соединений на этом клее при равномерном отрыве составляет 130—300 кгс/см² при 20 °С. Термический коэффициент линейного расширения композиции равен $2,35 \times 10^{-3} \text{ град}^{-1}$; удельное объемное электрическое сопротивление — $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Клей может быть использован для склеивания различных деталей электротехнической и радиотехнической промышленности, а также для получения печатных радиосхем¹.

Известен двухкомпонентный эпоксидный электропроводящий клей марки Хиликс К-321, содержащий серебро в качестве наполнителя⁹⁷. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений алюминия внахлестку составляет 52,7—84,3 кгс/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., «Химия», 1968. 592 с.
- 1а. Кардашов Д. А., Вакула В. Л., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, № 1, 4 (1969).
- 1б. Meskelburg H. E., Luftfahrttechnik-Raumfahrttechnik, 9, № 7, 206, № 8, 273 (1963); Mc Cannan E. C., Gause R. S., Spacecraft and Rockets, 2, № 4, 558 (1965).
- 1в. Фрейдин А. С. В сб. «Клеи и клеевые соединения». М., изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967. См. с. 77.
- 1г. Хрулев В. М., Пласт. массы, № 11, 59 (1966).
- 1д. Фейгин Л. Л. В сб. «Клеи и клеевые соединения». М., изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967. См. с. 168.
2. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., «Судостроение», 1967. 398 с.
3. Гурман И. М., Кузнецова И. Б., Акутин М. С. Справочник по пластическим массам. М., «Химия», 1969. См. с. 53.
4. Кардашов Д. А. Справочник по пластическим массам, М., «Химия», 1969. См. с. 462.

5. Кардашов Д. А., Материалы в машиностроении. Т. 5. «Машиностроение», 1969. См. с. 267.
6. Чернин И. З., Горошкова И. А. В сб. «Клеи и технология склеивания». Под. ред. Кардашова Д. А. М., Оборонгиз, 1960. См. с. 145.
7. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений, М., «Химия», 1971. 256 с.; В у - б а - к и е м. Исследование прочностных и деформационных свойств эпоксидных клеев. Диссертация, Москва, 1969.
8. Фрейдин А. С., Орлова Л. Б., Пласт. массы, № 4, 38 (1966).
9. Фрейдин А. С., Орлова Л. Б., Овэс В. И., Кормилов С. С. В сб. «Технология изготовления клеевых панелей из пластмасс, алюминия, асбестоцемента и бетона». М., Госстройиздат. 1963. См. с. 146.
10. Фрейдин А. С., Орлова Л. Б., Пласт. массы, № 4, 47 (1964).
11. Кардашов Д. А., Новые клеи на основе синтетических полимеров для склеивания металлов и неметаллических материалов. Л., изд-во ЛДНТП, 1964. с. 42.
12. Апарцева Е. Л., Золотарева Н. Ц., Пласт. массы, № 12, 61 (1964).
13. Апарцева Е. Л., Кардашов Д. А., Золотарева Н. Ц., авт. свид. 168007 (1964); Бюлл. изобр. и товарн. знаков, № 3 (1965).
14. Струминский Г. В., авт. свид. 124048 (1959); Бюлл. изобр., № 22 (1959).
15. Борисов Ф. Б., Остер-Волков Н. Н., Пласт. массы, № 9, 42 (1961).
16. Борисов Ф. Б., Машиностроитель, № 12, 17 (1967).
17. Солоницина Б. А., Панченко Н. П., Каган Г. Т., Оробченко Е. В. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 51.
18. Фрейдин А. С., Орлова Л. Б., Пласт. массы, № 4, 71 (1966).
19. Эрлих И. М., Еремичева К. А., Раппопорт Л. Я., Петрова Г. Н., Бляхман Е. М., Савинский П. А. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 43.
20. Исаева Е. Ф. В сб. «Клеи и клеевые соединения». М., изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967. См. с. 38.
21. Гольдштейн Ж. И., Помощникова М. В. В сб. «Новое в области синтеза, отверждения и исследования эпоксидных смол». Л., изд-во ЛДНТП, 1967. См. с. 17.
22. Пахомов В. И., Гольдштейн Ж. И., Помощникова М. В., Марков Г. В. В сб. «Клеи и соединения на их основе». Ч. I, М., изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970. См. с. 107.
23. Кардашов Д. А. В сб. «Успехи химии и технологии полимеров». М., «Химия», 1970. См. с. 126.

24. Кардашов Д. А. Новые эпоксидные клеи. Л., изд-во ЛДНТП, 1971. 32 с.
25. Сергеев Л. В., Ишмуратова М. С. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. Вып. № 2, 1968. См. с. 55.
26. Медведсва П. А., Гавурина Р. К., Кевеш А. А., Бойтович В. К., Пласт. массы, № 3, 17 (1964).
27. Adhes. Age, 4, № 8, 30 (1961); Кардашов Д. А., Заманский И. М., Пласт. массы, № 2, 72 (1963).
28. Aluminium, 34, № 10 (1958).
29. Берлин А. А., в сб. «Успехи химии и технологии полимеров». М., Госхимиздат, 1955. См. с. 75.
30. Пат. США 2524432, 2589237.
31. Mod. Plast., 42, № 7, 226 (1965).
32. Пат. США 3386956 (1968).
33. Пат. США 3450613 (1969).
34. Англ. пат. 1088104 (1967).
35. Müller R., Haus Techn. Vortragsveröff., № 130, 43—57 (1967).
36. Пат. США 3310603 (1967).
37. American Machinist, 111, № 10, 185 (1967).
38. Materials in Design Eng., 65, № 1, 74 (1967).
39. Electronique, № 78, 140 (1968).
40. Materials Engineering, 68, № 3, 41 (1968).
41. Steel, 158, № 7, 151 (1966).
42. Electronic News, 11, № 523, 25 (1966).
43. Product Eng., 36, № 17, 57 (1965).
44. The Engineer, 213, № 5552, 1088 (1962).
45. Англ. пат. 1028863 (1966).
46. Пат. США 3227603 (1966).
47. Farbe u. Lack, 72, № 2, 159 (1966).
48. Metalverarbeitung, 23, № 2, 40 (1969).
49. Adhes. Age, 7, № 6, 6 (1964).
50. Adhes. Age, 5, № 3, 22 (1962).
51. Iron Age, 192, № 19, 98 (1963).
52. Adhes. Age, 6, № 9, 34 (1963).
53. SAE Journal, 71, № 5, 38 (1963).
54. Ind. Eng. Chem., 50, № 6, 908 (1958).
55. Гуль В. Е. и др. Электропроводящие полимерные материалы. М., «Химия», 1968. 248 с.; Гуль В. Е., Гиндин Л. Г., Галкин И. Ф., Коллоид. ж., 29, № 2, 193 (1967); Гуль В. Е., Голубева М. Г., там же, 29, № 1, 62 (1967); 30, № 1, 13 (1968); Гуль В. Е., Майзель Н. С., Каменский А. Н., Форман Н. М., Высокомол. соед., 4, № 5, 642 (1962); Гуль В. Е., Шенфильд Л. З., Мельникова Г. К., Пласт. массы, № 3, 63 (1966).
56. Смагунова Н. Л., Юдина А. К., Часы и часовые механизмы, № 4, 23 (1962).
57. Швейц. пат. 251647; пат. ФРГ 895833; пат. США 2458796.
58. Wegler R., Angew. Chem., 67, № 19—20 (1955).
59. Фр. пат. 1069845.
60. Пат. ФРГ 910335.
61. Бельг. пат. 534502.

62. Норина Л. И., Маркина О. А., Пласт. массы, № 1, 40 (1959).
63. Тростянская Е. Б., Венкова Е. С., Пласт. массы, № 8, 16 (1961).
64. Meuehans K., Kunststoffe, 46, 366 (1956).
65. Негман А., Lepenie kovov, Bratislava, 1958. См. с. 6.
66. Груин И., Круковский З., Буцкий Л., Пласт. массы, № 3, 71 (1966).
67. Эпштейн Г. Склеивание металлов. Пер. с англ. под ред. Туманова А. Т., М., Оборонгиз, 1956.
68. Black I., Blomquist R., Adhes. Age, 2, № 6 (1959).
69. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М., Госхимиздат, 1962. 963 с.
70. Machine Design, 33, № 4, 170 (1961).
71. Кардашов Д. А., Пласт. массы, № 3, 52 (1968).
72. Флоростян Ю. Н., Голубева А. И., Коцур В. С., Пласт. массы, № 1, 16 (1965).
73. Кардашов Д. А., Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания. Таллин, изд. Таллинского политехнического института, 1966. См. с. 5.
74. Гурман И. М., Фрейдин А. С., Акутин М. С., Пласт. массы № 6, 1967; Десв И. С., Жердев Ю. В., Бек В. И., Кардашов Д. А., Пласт. массы, № 9, 55 (1970).
75. Houwink R., Salomon I., Adhesion and Adhesives. v. 2, Amsterdam, London, New York, 1967. 624 p.
76. Materials in Design Eng., 65, № 1, 70 (1967).
77. Materials in Design Eng., 65, № 1, 69, 111 (1967).
78. Materials in Design Eng., 63, № 2, 19 (1966); Adhes. Age, 9, № 3 (1966).
79. Materials in Design Eng., 59, № 3, 111 (1964).
80. Adhes. Age, 9, № 12, 12 (1964).
81. Materials in Design Eng., 59, № 5, 6 (1964).
82. Adhes. Age, 6, № 8, 10 (1963).
83. Machine Design, 35, № 8, 210 (1963).
84. Materials in Design Eng., 65, № 4, 84 (1967).
85. Iron Age, 196, № 14, 102 (1965).
86. Пат. ГДР 37752 (1965).
87. Adhes. Age, 8, № 2, 9 (1965).
88. Adhes. Age, 9, № 3, 10 (1966).
89. Machine Design, 37, № 18 (1965); Steel, 157, № 2, 117 (1965).
90. Rubb. Plast. Age, 45, № 10, 1243 (1964).
91. Materials in Design Eng., 60, № 1, 143 (1964); Adhes. Age, 7, № 11, 22 (1964).
92. Gummi, Asbest, Kunststoffe, 17, № 10, 1170 (1964).
93. Mod. Plast., 20, № 9, 112 (1964).
94. Пат. США 3160675.
95. Machine Design, 36, № 25, 241 (1964).
96. Rubb. World, 151, № 4, 89 (1963).
97. Machine Design, 37, № 7, 236 (1965).
98. Iron Age, 196, № 5, 134 (1965).
99. Tool and Manufacturing Eng., 53, № 5, 123 (1964).
100. Plast. World, № 10, 101 (1967).

101. Тризно М. С., Бек В. И., Барсова В. В., Власова-Головатая В. И., Щукан Н. Я. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 33.
102. Николаев А. Ф., Тризно М. С., Мамин Х. А. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 46.
103. Петров Г. Н., Савинский П. А., Синайский А. Г., Гуляева Т. Н. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Ч. I. Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 48.
104. Пат. США 3407169 (1968).
105. Тевяровская Е. Н. и др., авт. свид. 2561142; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, № 34, 64 (1969).
106. Фр. пат. 1503381 (1967).
107. Пат. ГДР 66241 (1969).
108. Missiles and Rockets, 7, № 5, 44 (1960).
109. Journal of Environmental Sci., 10, № 3, 14 (1967).
110. Mater. Eng., 69, № 3, 33 (1969).
111. Mater. Eng., 68, № 7, 21 (1968).
112. Machine Design and Control, 7, 26 (1969).
113. Пат. США 3371008 (1968).
114. Machine Design, 39, № 2, 193 (1967).
115. Plast. Week, 37, № 37, 3 (1964).
116. Steel, 158, № 14, 103 (1966).
117. Materials in Design Eng., 64, № 2, 21 (1966).
118. Пат. США 3449280 (1969).
119. Пат. США 3510439 (1970).
120. Adhes. Age, 12, № 7, 10 (1969).
121. Мотовилин Г. М., Пласт. массы, № 7, 50 (1970).
122. Ind.-Anz., 91, № 86, 2063 (1969); 93, № 5, 90 (1971).
123. Eichorn F., Hahn D., Adhäsion, 13, № 11, 442 (1969).
124. Mod. Plast., 44, № 7, 247 (1967).
125. Plast. mod. et elastomeres, 20, № 9, 71 (1968).
126. Fairbairn I., Schulthess A., Adhäsion, 12, № 7, 300 (1968).
127. Oberfläche Surface, 11, № 9, 257 (1970).
128. Peterka I., Ill.-Mitt., 7, № 8, 297 (1968).
129. Peterka I., Technical Digest, 6, № 5, 42 (1964).
130. Electronique, № 78, 140 (1968).
131. Пат. США 3496248 (1970).
132. Англ. пат. 1099462 (1968).
133. Materials in Design Eng., 60, № 1, 143 (1964); Machine Design, 41, № 11, 175 (1969).
134. Ольховик О. Е., Гольдман А. Я. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 15.
135. Суслов П. Г., Бляхан Е. М. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 26.
136. Вирлич Э. Э. Исследование нагруженных клеевых соединений металлов в агрессивных водных средах. Диссертация. Москва, МИИХМ, 1967.

Основными характеристиками, определяющими выбор того или иного эпоксидного клея для конкретных конструкций, являются в первую очередь показатели прочности клеевых соединений при сдвиге, равномерном и неравномерном отрыве под действием кратковременных и длительных статических нагрузок и предел выносливости при сдвиге в исходном состоянии и после воздействия воды, влажного воздуха, условий тропического климата, теплового старения, растворителей, масел, топлив, микроорганизмов и других встречающихся в условиях эксплуатации клеевых изделий факторов¹.

Для окончательного решения вопроса о применении в изделии выбранного клея необходимо изготовление и испытание клеевых конструкций или их элементов в условиях, максимально приближающихся к эксплуатационным.

При выборе клеев необходимо также учитывать основные технологические факторы, характерные для того или иного клея. В некоторых случаях оказывается необходимым использовать клеи холодного отверждения, иногда не представляется возможным выдерживать склеиваемые материалы под большим давлением. При соединении плохо пригнанных поверхностей необходимо применять клеи с хорошей зазорозаполняемостью и т. д.

Типичные конструктивные формы клеевых соединений показаны на рис. 40.

По роду напряжений, возникающих в клеевых соединениях, различают соединения, работающие на сдвиг, отрыв и соединения, в которых действуют касательные и нормальные напряжения.

Рассматривая наиболее часто встречающееся соединение — внахлестку — следует указать, что предел прочности клеевого соединения при сдвиге снижается с увеличением длины нахлестки. Ниже показано влияние

длины нахлестки на предел прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава (толщиной 2 мм) на эпоксидно-полиамидной клеевой композиции²:

Длина нахлестки, мм	Предел прочности при сдвиге при 93 °С, кгс/см ²
25,4	209,5
31,7	187,0
38,0	164,5
44,3	156,0
50,8	178,5
57,1	159,0
63,5	Разрушение металла

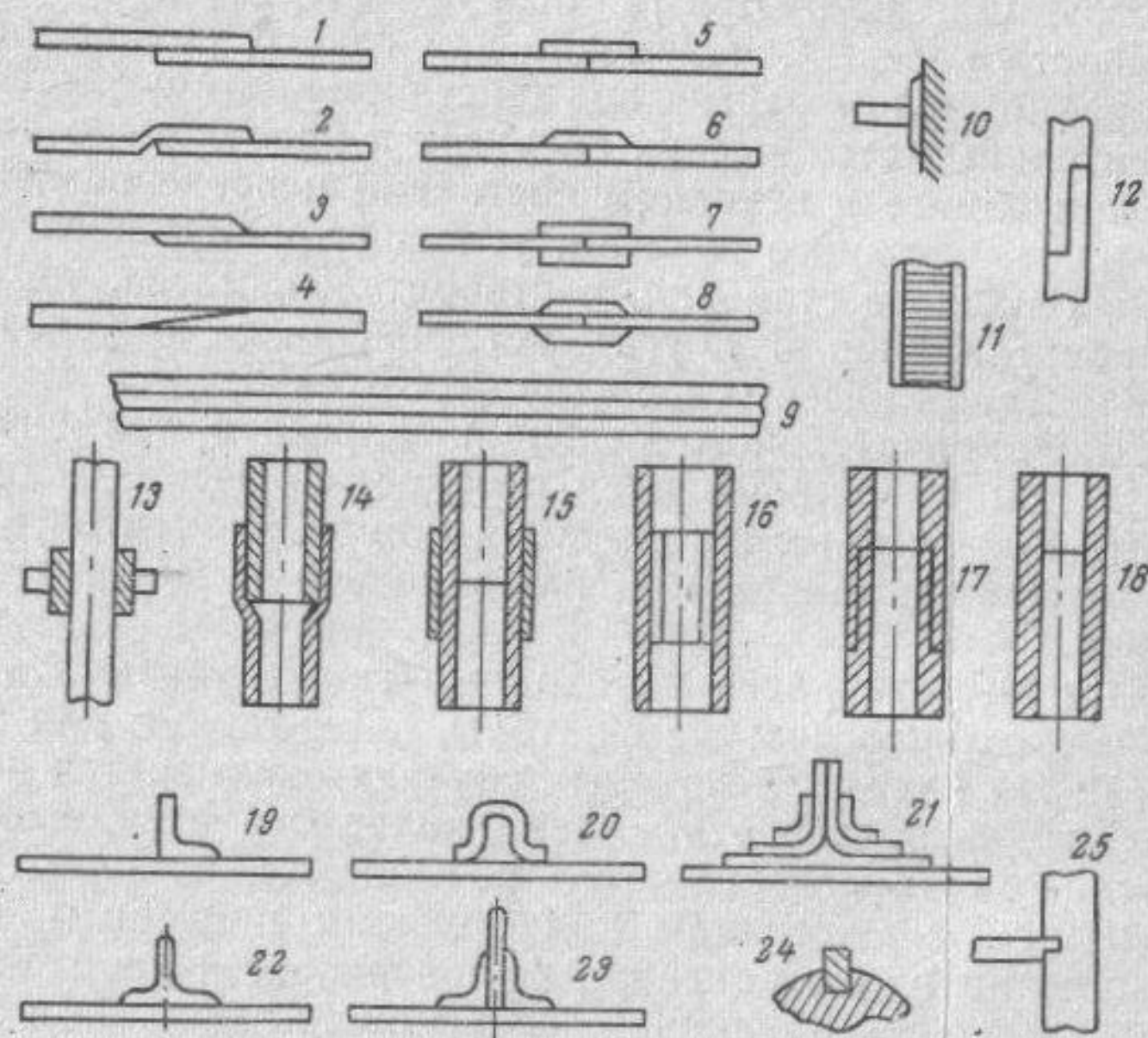


Рис. 40. Виды конструктивных сопряжений элементов при клеевом соединении:

1 — простая нахлестка; 2 — нахлестка с подсечкой; 3 — нахлестка со скошенными кромками; 4 — усовое соединение; 5 — накладка; 6 — накладка со скошенными кромками; 7 — двухсторонняя накладка; 8 — двухсторонняя накладка с фасками; 9 — плоскостная склейка; 10 — стыковое соединение; 11 — соединение сот с обшивкой; 12 — соединение внахлест; 13 — соединение вала со ступицей; 14 — соединение труб с развальцовкой; 15 — соединение труб посредством внешнего кольца или разрезных накладок; 16 — соединение труб посредством вставки; 17 — телескопическое соединение; 18 — соединение труб «на ус»; 19 — уголок с обшивкой; 20 — тавр с обшивкой; 21 — П-образный профиль с обшивкой; 22 — соединение двух стенок с помощью пары уголков; 23 — соединение обшивки клееного профиля с полкой переменной толщины; 24 — шпунтовое соединение; 25 — крепление шпонки на валу.

Все возрастает применение эпоксидных клеев для изготовления трехслойных конструкций, представляющих собой две обшивки и сердцевину — пенопласты, сотовый материал из металла, бумаги или пластика (например, стеклотекстолита). Это дает возможность создать прочную и легкую конструкцию, пригодную для использования при изготовлении кузовов автомобилей, железнодорожных вагонов, в авиационной промышленности и в других областях народного хозяйства³. Сотовые заполнители обеспечивают необходимую жесткость металлических панелей при изгибающих нагрузках и

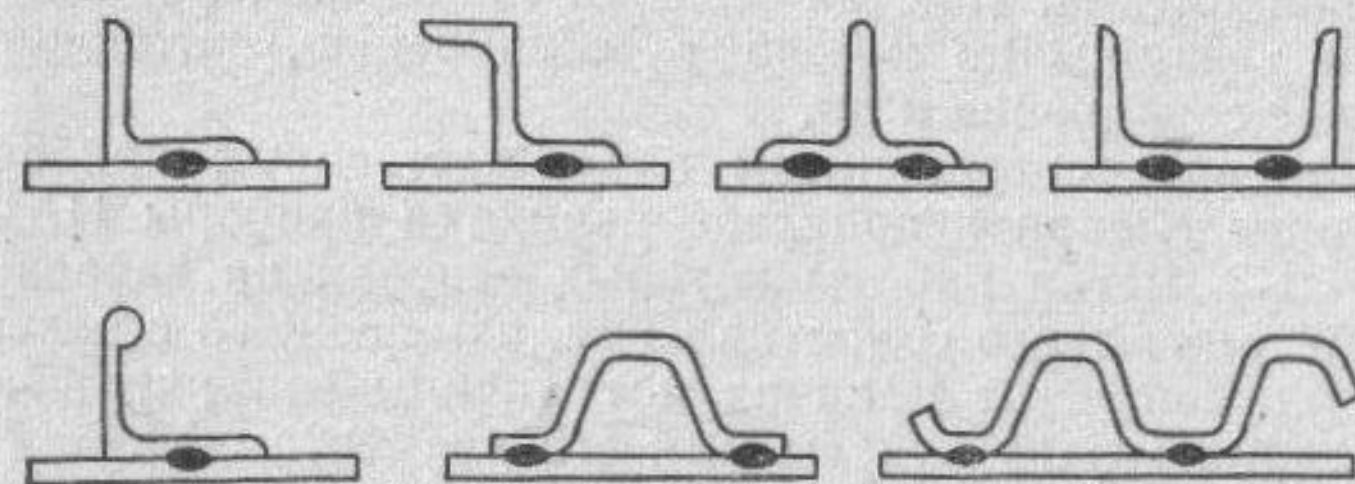


Рис. 41. Рекомендуемые соединения для сварных и клеесварных каркасных конструкций.

устойчивость при сжатии. Применение сот дает экономию в весе. Срок службы этих конструкций при усталостных нагрузках значительно больше, чем у обычных конструкций. Сочетание легкого заполнителя с металлической обшивкой позволяет использовать обшивочные материалы малых толщин. Лучшими клеями для сотовых конструкций наряду с фенольно-каучуковыми пленками являются пленочные клеи на основе модифицированных эпоксидных смол.

При изготовлении силовых узлов из алюминиевых сплавов в машиностроении находят применение клеесварные соединения, в которых силовой основой являются сварные точки, разгруженные в значительной степени клеевым швом⁴. Для клеесварных соединений могут быть применены эпоксидные клеи ВК-1, ВК-1М, ВК-1МС, а также ФЛ-4С, ВК-32-ЭМ и др. Рекомендуемые типы клеесварных соединений показаны на рис. 41.

Комбинированное соединение, выполненное с помощью заклепок и клея, отличается от клеевого более

высокой ударной прочностью и надежностью при длительной эксплуатации. Для клеезаклепочных соединений обычно используются клеи, обладающие достаточной эластичностью. Рекомендуются⁴, в частности, следующие эпоксидные клеи: ВК-1, ВК-1МС, ВК-7, КЛН-1, ЭПЦ-1 и К-153.

При несоблюдении технологических режимов склеивания или в случае использования некачественных клеев или склеиваемых материалов могут иметь место дефекты склеивания, из которых наиболее часто встречаются: слабое сцепление, местные непроклеи, пористая клеевая пленка, толстая клеевая прослойка, расслаивание и трещины по клеевому соединению, «голодное» клеевое соединение и др.

Наиболее совершенным из отечественных приборов для определения непроклеев являются приборы ИАД-2 и ИАД-3, метод работы которых основан на зависимости механического сопротивления, измеренного с поверхности изделия, от наличия и величины зон нарушения сцепления между отдельными его элементами^{5,1}.

Важным достижением в деле создания неразрушающих средств оценки прочности клеевых соединений является прибор «Бондтестер», разработанный голландской авиационной фирмой «Fosker»^{6,7}. Этот прибор позволяет определять прочность соединений при отрыве и срезе. Данные о достоверности оценки прочности клеевых соединений этим прибором противоречивы⁸.

Исключительно большое значение имеет подготовка поверхности склеиваемых материалов. Для различных марок нержавеющей стали рекомендуется протирание растворителем (метилэтилкетон), обработка в пескоструйном аппарате, а также химическое травление.

Фирма «Ciba» применительно к эпоксидным клеям Аральдит рекомендует следующие методы химической обработки склеиваемых металлов.

1. Алюминий и алюминиевые сплавы. Обработка шкуркой или опескоструивание. Травление в ванне следующего состава:

Серная кислота (плотность 1,82 г/см ³)	7,55 л
Хромовая кислота	2,5 кг
Бихромат натрия (Na ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O)	3,75 кг
Вода	Около 40 л

Температура ванны 60—65°C, продолжительность обработки около 30 мин с последующей промывкой деталей вначале холодной, а затем горячей (50—65°C) водой и сушкой на воздухе или при 65°C.

2. Железо и сталь. Механическая обработка или травление в ванне:

о-Фосфорная кислота (88%-ная)	10 л
Метиловый спирт (технический)	5 л

Выдержка в течение 10 мин при 60°C с последующей промывкой холодной водой.

3. Нержавеющая сталь. Механическая обработка или травление в ваннах следующего состава:

а) Метасиликат натрия	1,0 кг
Тетранатрийфосфат	0,5 кг
Едкий натр	0,5 кг
Вода	0,15 кг
б) Щавелевая кислота	14,0 кг
Серная кислота	12,2 кг
Вода	70,0 л

Обработка продолжается в течение 10 мин при 85—90°C.

Для обработки поверхности титана можно применять растворы серной, азотной или фтористоводородной кислот.

Подготовка к склеиванию меди и латуни производится обработкой в пескоструйном аппарате с последующим обезжириванием. Рекомендованы также кислотные ванны, например из 9 вес. ч. концентрированной серной кислоты, 12 вес. ч. кристаллического сульфата железа и 100 вес. ч. воды. Детали погружают на 10 мин в раствор указанного состава, нагретый до 65—71°C, промывают водой и высушивают.

В большинстве случаев для склеивания металлов применяют жидкие клеи. Жидкий клей наносят на склеиваемые поверхности с помощью кисти или пульверизатора¹.

Некоторые конструкционные клеи выпускаются в виде пленки (без подложки). Применяют такие клеящие пленки с подслоем из жидкого клея той же марки или без подслоя. Пленочные клеи имеют технологические преимущества по сравнению с жидкими клеящими составами. Они рекомендуются при склеивании ровных

или слегка изогнутых поверхностей¹. Подготовка неметаллических материалов перед склеиванием обычно сводится к созданию шероховатой поверхности и очистке от загрязнений. Придание шероховатости осуществляется опескоструиванием, обработкой шкурками, напильником, абразивным кругом и другими способами. Очистка поверхности производится в большинстве случаев с помощью различных растворителей.

Фирма «Ciba» рекомендует при склеивании эпоксидными клеями типа Аральдит различных неметаллических материалов использовать следующие методы подготовки поверхности: при склеивании асбеста — обезжиривание; асбестоцемент может быть подвергнут обработке 15%-ной соляной кислотой; гипс обрабатывают шкуркой; стекло и кварц подвергают легкой обработке песком или корундовым порошком для создания матовой поверхности; органическое стекло обрабатывают тонкой шкуркой; кожу — шлифовальной бумагой; древесина не требует специальной подготовки (влажность древесины должна находиться в пределах 8—10%).

При склеивании некоторых материалов (полиэтилен, политетрафторэтилен, полисилоксановые резины и др.) применяется специальная обработка, изменяющая полярность поверхностных слоев материалов. Перед склеиванием клеями Аральдит полиолефинов и полиформальдегида их предварительно обрабатывают в ванне следующего состава (в кг):

Серная кислота (плотность 1,82 г/см ³)	3,00
Вода	0,15
Бихромат калия	0,25

Продолжительность и температура обработки:

Полиэтилен	10—15 мин при 25 °С
Полипропилен	1—2 мин при 70 °С
Полиформальдегид	10—20 сек при 25 °С
Полипропиленоксид	5—15 сек при 70 °С

Поверхность фторсодержащих органических полимеров перед склеиванием надо обрабатывать раствором металлического натрия в смеси нафталина и тетрагидрофурана. Метод требует соблюдения специальных мер по технике безопасности.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В МАШИНОСТРОЕНИИ

В последнее время очень возросло применение клеев в различных отраслях машиностроения, в частности, в станкостроении⁹.

В станкостроении к клеевым неразъемным соединениям большинства узлов и деталей предъявляются жесткие требования по стойкости к ударным нагрузкам и действию различных сред (смазочно-охлаждающие жидкости, минеральные масла при температурах до 100 °С, воздух с относительной влажностью 95±5% и др.), а также по стабильности свойств в процессе эксплуатации.

В станкостроении эпоксидные клеи находят применение при склеивании пластмассовых накладных направляющих с чугунными основаниями станин, резины с металлом (например, резиновые уплотнения электрошкафов); при изготовлении абразивного инструмента; при склеивании режущих инструментов из твердых сплавов и керамических материалов с металлическими оправками; при изготовлении станочной технологической оснастки; при заделке дефектов металлического литья и в других неразъемных соединениях, к которым не предъявляются требования высокой механической прочности.

Разработка способа холодного приклеивания текстолитовых накладных направляющих клеями на основе эпоксидных смол дала возможность перейти на тонкослойные накладки из текстолита ПТ толщиной 3—5 мм вместо 10 мм и более (крепление винтами и штифтами). Переход на тонкослойные накладки позволяет снизить расход пластмассы в 2—4 раза, уменьшить трудоемкость изготовления пластмассовых направляющих, снизить деформации слоя пластмассы, вызываемые изменением температуры и поглощаемостью влаги и масел, а также собственные и контактные деформации.

Разработан способ склеивания капроновых накладных направляющих с чугунными корпусными деталями, в котором предусмотрено двухступенчатое склеивание с подложкой. При использовании этого способа прочность клеевого шва повышается в 1,7 раза по сравнению с прочностью, полученной при склеивании капрона с чугуном эпоксидными композициями.

Применение склеивания при сборке технологической оснастки позволяет обеспечить необходимую прочность, упростить конструкцию, уменьшить ее вес и снизить в 1,5—2 раза трудоемкость обработки и сборки.

Для приклеивания режущих пластинок на заготовки для токарных резцов, для наклеивания металлических пластинок на изготовленные детали станков, для вклеивания втулок из листовой бронзы в подшипники станков и других машин, для наклеивания матриц, для склеивания между собой отливок из цветных металлов опробован с положительным результатом клей РЭС-1, представляющий собой композицию эпоксидной смолы (100 вес. ч.), малеинового ангидрида (50 вес. ч.), дибутилфталата (5 вес. ч.) и фарфоровой муки (100 вес. ч.)¹⁰.

Для склеивания деталей и узлов станочных приспособлений рекомендуется применять клеи на основе эпоксидной смолы ЭД-6 и различных отвердителей. Клеи холодного отверждения технологически более удобны, но характеризуются малой жизнеспособностью и образуют клеевые соединения с пониженной прочностью. Они используются в конструкциях с большими площадями склеивания и в приспособлениях, не испытывающих больших силовых нагрузок (в контрольных, сверлильных, во вспомогательной оснастке)¹¹.

Склеивание силовых элементов, деталей и узлов фрезерных плоскошлифовальных и сверлильных приспособлений выполняется эпоксидными клеями горячего отверждения. Применять клей для сборки вращающихся приспособлений (токарных, круглошлифовальных) не рекомендуется, так как в настоящее время нет эффективных средств неразрушающего контроля качества клеевых соединений.

Клеями КХТ-1 и КХТ-2 склеивают листовые обшивочные материалы с элементами жесткости различных профилей и сечений, круглые прутковые и трубчатые элементы, панели с сердцевинной из сотового или гофрированного наполнителя или пенопласта^{12, 13}.

Для приклеивания различных табличек, фирменных знаков, выполненных фотохимическим или каким-либо другим способом, пригодны эпоксидные композиции¹⁴, в частности, ВК-9, К-400.

Модифицированные эпоксидные клеи применяют при сборке машин и приборов, в частности, при сборке за-

поминающего устройства вычислительной машины «Рута 110» и других агрегатов¹⁵. В станкостроении эпоксидные клеи находят применение для приклеивания токоведущих колец в электромагнитных муфтах, для изоляции обмоток трансформаторов. Используют эпоксидные клеевые составы также при изготовлении различных датчиков для станков с программным управлением.

Сравнительные исследования прочности клеевых соединений чугуна на основе различных эпоксидных композиций выявили преимущества клея, содержащего алифатическую эпоксидную смолу ДЭГ-1 и низкомолекулярный полиамид.

Для склеивания деталей и узлов станочных приспособлений рекомендуется применять клеи на основе эпоксидной смолы ЭД-6 с добавкой различных отвердителей и пластифицирующих веществ.

Склеивание силовых элементов, деталей и узлов фрезерных, плоскошлифовальных и сверлильных приспособлений выполняют эпоксидными клеями горячего отверждения.

В машиностроении перспективно применение комбинированных соединений, в частности, клеесварных. При нагружении комбинированного соединения клеевая прослойка воспринимает значительную часть напряжений, разгружая сварную точку и способствуя повышению ее долговечности. Такое перераспределение напряжений уменьшает их концентрацию у границ сварной точки и приводит к повышению прочности соединения. Сварные точки улучшают работу клеевого шва в условиях неравномерного отрыва и при циклических нагрузках.

Для выполнения клеесварных соединений могут быть применены клеи с невысокой вязкостью, выделяющие при нагревании в зоне сварки минимальное количество летучих, не загрязняющих неметаллическими включениями литое ядро сварных точек, не чувствительные к изменениям давления склеивания и способные образовывать прочное соединение при давлениях, не превышающих 1 кгс/см^2 . Если производится сварка по жидкому клею, последний должен иметь длительную жизнеспособность.

Для изготовления клеесварных конструкций могут применяться эпоксидные клеи ВК-1, ВК-1М, ВК-1МС, ФЛ-4С, ВК-7, ВК-32-ЭМ, Л-4 и др. Средние значения

прочности клеесварных соединений (разрушающая нагрузка в кгс) на основе некоторых из этих клеев приведены ниже:

	ФЛ-4С	ВК-32-ЭМ	Л-4
Диаметр отверстия, мм			
6	315	340	136
7	415	440	236

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Склеивание металлов и неметаллических материалов получило очень широкое применение в производстве самолетов, вертолетов и других летательных аппаратов. Клеи применяются главным образом для соединения обшивки с ребрами жесткости, стрингерами и другими элементами каркаса крыла, фюзеляжа, хвостового оперения и в производстве других силовых конструкций.

В конструкции самолета Хаслер Б-58 применяется более 360 кг клеев, а в самолете F-111—около 400 кг¹⁶; в транспортном самолете Боинг 727 используется до 2250 кг клеев¹⁷.

В конструкции самолета СХ-6 используется эпоксидно-фенольный клей НТ-424 для соединения обшивки крыла (на основе борсодержащих волокон) с фюзеляжем¹⁸. Эпоксидный пластик, армированный борсодержащими волокнами, используется в конструкции щитка с применением эпоксидного клея при производстве самолета¹⁹ Скайхок А-4.

Разработана технология соединения деталей конструкции фюзеляжа самолета Боинг 727 новым эпоксидным пленочным клеем Эпон 927 в сочетании с заклепками. При этом снижается уровень напряжений в области соединения, повышается усталостная прочность и улучшаются аэродинамические характеристики.

Клей состоит из двух компонентов — эпоксидной смолы и отвердителя и отверждается при комнатной температуре. После смешивания компонентов клей наносят на подложку из тонкой редкой стеклянной ткани; толщина пленки 0,13 мм. Клеевую заготовку обертывают полиэтиленовой пленкой, замораживают и транспортируют в сухом льду при температуре —23°C. Клей сохраняется в течение 46 суток. Применяется пленочный

клей вместе с жидким эпоксидным клеем того же состава, которым предварительно обрабатывают очищенные поверхности склеиваемых деталей. При испытании на усталостную прочность склеенные этим клеем секции фюзеляжа выдерживали свыше 1 500 000 циклов при напряжении до 110 кгс/см². Эти характеристики²⁰ сохраняются в температурном интервале от —18 до 71°C.

Французский реактивный самолет Вотур изготовлен с применением эпоксидного клея Аральдит-1 для склеивания рулей поворота, полов, перегородок, щитков шасси, обтекателей, корневой части крыльев и их законцовок¹.

Эпоксидные клеи используются для соединения стоек и поплавков для самолетов²¹ и других изделий авиационной промышленности²².

В США проведены испытания бериллиевых конструкций, соединенных эпоксидными клеями и заклепками с целью установления их пригодности для применения в летательных аппаратах²³, в том числе аппаратов, летающих со скоростью $M=5-15$. Как склеенные, так и соединенные заклепками бериллиевые образцы подвергались следующим испытаниям: образцы, соединенные внахлестку, испытывались на прочность при сдвиге при комнатной температуре, 370 и 538°C, а на усталость при сдвиге — при комнатной температуре; двутавровые образцы испытывались на устойчивость при сжатии вдоль оси, на сдвиг при изгибе и на изгиб при комнатной температуре и при 370°C. Испытывались листовые бериллий и коробчатые прессованные профили, склеенные эпоксидными клеями FM-1000 и Метлбонд 328.

Для испытаний на сдвиг образцы из листового материала толщиной 1,06 мм, шириной 25,4 мм и длиной 152,4 мм соединялись внахлестку заклепками из монель-металла или указанными клеями. Отверстия под заклепки просверливались электроискровым методом с последующим легким травлением кислотой для устранения поверхностных дефектов. Перед склеиванием образцы подвергали следующей обработке: 1) протирка метилэтилкетом; 2) погружение в 5%-ный раствор серной кислоты; 3) промывание водой; 4) нейтрализация в течение 5 мин при температуре от 49 до 60°C в 10%-ном едком натре; 5) промывание водой. Склеивание производилось клеем Метлбонд 328 или FM-1000 при 177°C и

давлении 7 кгс/см^2 в течение 1 ч. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений оказался равным $266\text{—}378 \text{ кгс/см}^2$ при 24°C .

В табл. 47 приведены показатели механических свойств клеевых и клепаных соединений двутавровых бериллиевых образцов.

Таблица 47. Прочность клеевых соединений двутавровых бериллиевых образцов

Тип образца	Вид испытания и температура	Предел прочности, кгс/мм^2	Вид разрушения
Склеенный клеем FM-1000	Испытания на устойчивость при сжатии вдоль оси при 24°C	38,6	Металл разрушился
Соединенный заклепками	Испытания на устойчивость при сжатии при 370°C	21,7	Металл покоробился и растрескался
Склеенный клеем FM-1000	Испытания на сдвиг при изгибе при 24°C	25,0	Металл разрушился
Соединенный заклепками	Испытания на изгиб при 370°C	31,6	Металл деформировался, разрушился вокруг заклепочных отверстий

Прочность склеенных бериллиевых конструкций была выше, чем у конструкций, соединенных заклепками, так как в клеевых конструкциях отсутствует концентрация напряжений, вызванная наличием крепежных деталей.

Многими фирмами в Англии и США освоен серийный выпуск полностью клееных металлических лопастей вертолетов¹. Лопасть вертолета может служить примером силовой металлической конструкции, в которой использование клеевых соединений позволяет обеспечить длительную и надежную работу. Лопастей, изготовленные на клею, взамен заклепочных, болтовых, сварных и других соединений, имеют очень высокий ресурс работы благодаря устранению концентрации напряжений в элементах лопасти.

Исключительно большое значение приобретают в самолетостроении и в производстве других летательных аппаратов различные сотовые конструкции. Примером

может служить скоростной тяжелый бомбардировщик Хаслер Б-58 фирмы «Convair» (США). Часть его поверхности представляет собой сотовые панели из алюминиевого сплава, склеенные с сотами из термостойкой пластмассы. Клееную сотовую конструкцию имеет металлическое крыло истребителя Тридан II. Части металлического крыла (менее нагруженные) представляют собой трехслойную конструкцию с клееным сотовым заполнителем. Центральная часть крыла самолета Бреге 1001 Тан — также трехслойная конструкция с сотовым заполнителем, изготовленная из листов алюминиево-магниевого сплава.

В конструкции самолета F-4 Фантом II (фирмы «McDonnell Aircraft Corp.», США) широко используются сотовые конструкции с неперфорированным заполнителем. Для склеивания обшивки и сотового заполнителя применяется нейлоновая ткань с эпоксидным клеем с одной стороны и феноло-каучуковым с другой. Для герметизации с внутренней и внешней стороны используются эпоксидные пасты²⁴.

Сотовые отсеки закрылков, рулей, стабилизаторов, элеронов, триммеров, составляющие хвостовую часть указанных конструкций, собирают и склеивают вместе с лонжероном, узлами подвески и другими деталями. Типовой сотовый отсек состоит из двух обшивок и расположенного между ними сотового заполнителя, выполненного в форме клина. Боковые стороны отсека заделывают нервюрами, а вершину конуса — законцовочным стрингером. Технологический процесс изготовления отсеков сотовой конструкции включает следующие операции²⁴:

- предварительная сборка и подгонка деталей;
- разборка соединений;
- очистка, обезжиривание, нанесение клея и прикатка пленки;
- установка и фиксация в приспособлении нижней обшивки, лонжеронов, нервюр, сотового заполнителя, законцовочного стрингера и вкладышей;
- установка самонарезных винтов крепления уголников к лонжерону;
- установка и фиксация верхней обшивки на собранный каркас;
- герметизация приспособления и создание необходимого вакуума;

склеивание отсека в печи под давлением в соответствии с установленным режимом;

выгрузка приспособления из печи, охлаждение и прессовка;

сверление и зенкование отверстий в местах соединения обшивки с лонжероном, нервюрами и законцовочным стрингером; клепка.

Предварительную и окончательную сборку отсеков проводят в специальных приспособлениях, состоящих из ложементов, каркаса, прижима, резинового жгута и покрывала. Угол между ложементом и поверхностью приспособления соответствует углу при вершине отсека. Приспособление снабжено элементами, фиксирующими взаимное положение обшивок, нервюр, лонжерона и сотового заполнителя. Вакуум в полости приспособления создается с помощью вакуум-насоса. Давление на склеиваемый узел передается через ткань, загерметизированную по контуру приспособления резиновым жгутом. Базой для сборки отсека принята обшивка, укладываемая на ложемент.

В обшивке многоцелевого истребителя F-111 А/В применяется около 300 сотовых панелей с алюминиевым заполнителем. В отличие от бомбардировщика Хаслер Б-58А, где около 80% сотовых панелей имеют заполнитель из стеклянного волокна, в истребителе F-111 А/В сотовые конструкции с заполнителем из стеклянного волокна составляют только 2—5% и применяются главным образом в конструкции хвостового оперения и антенного обтекателя. В качестве заполнителя используют алюминий 5056.

В хвостовых отсеках самолета, где размещаются силовые установки, применяется сотовый заполнитель из алюминия 2024. Сотовые панели с заполнителем из алюминия 5056 склеивают термостойкими клеями, выдерживающими нагревание до 176 °С, а с заполнителем из алюминия 2024 — эпоксидными клеями, выдерживающими нагревание до 260 °С.

Применяют четыре типа стандартной фольги для сотового заполнителя ячейки диаметром 3,2 мм. Плотность заполнителя составляет 0,049 г/см² при толщине 0,018 мм, 0,072 г/см³ — при 0,026 мм, 0,097 г/см³ — при 0,038 мм и 0,368 г/см³ — при 0,51 мм. Последний тип фольги применяется только в тех случаях, когда

необходима повышенная прочность, например вокруг отверстий для болтов. Применяется также фольга с размером ячейки 15,87 мм; в этом случае плотность заполнителя составляет 0,041 г/см³ при толщине фольги 0,018 мм, 0,06 г/см³ — при 0,025 мм, 0,084 г/см³ — при 0,025 мм и 0,11 г/см³ — при 0,051 мм.

Обшивка крыльев самолета РВ-57Ф изготавливается из алюминиевых клееных трехслойных панелей с сотовым заполнителем. Технология изготовления компонентов обшивки и оборудование те же, которые применяла фирма при производстве самолета Б-58. Законцовки крыльев изготовлены из сотовых панелей, склеенных эпоксидными клеями с обшивкой из стеклоткани, пропитанной смолой. Для соединений металла с металлом (по кромкам панелей при их стыковке) применен феноло-каучуковый клей Метлбонд 4021 (другое обозначение Пластилок 620); для склеивания обшивки с сотами — феноло-эпоксидный клей Шелл-422-1 (другое обозначение Аэробонд 422), легко образующий напылы у стенок сот и обеспечивающий повышенную прочность при отслаивании обшивок заполнителя. Максимальный размер сотовых панелей самолета Б-58 равен 1,5×5,5 м. Общий расход клея более 400 кг.

Почти все наружные поверхности отсеков фюзеляжа самолета F-111, включая и хвостовой, состоят из панелей сотовой конструкции из сплава 2024-T81. Плоскости наружной обшивки, укрепленные перфорированным заполнителем, для снижения веса протравливаются; первоначальная толщина листа сохраняется только в местах крепления. Для склеивания панелей применяют непористые эпоксидно-новолачные клеи. Углы панелей герметизируют нейлоновой пленкой, помещаемой между двумя слоями клея. Верхнюю и нижнюю обшивку крыла изготавливают монолитными из больших плит алюминиевого сплава 2024-T351. Плиты фрезеруют до получения клиновых заготовок, которые затем профилируются на обтяжном прессе. Для каждой обшивки требуется отдельный пуансон, поскольку механически обработанные заготовки имеют разные значения толщины и конусности. Максимальная толщина верхней обшивки 20 мм, нижней — 35 мм.

Профилированные заготовки подвергают травлению до конечной толщины в растворе едкого натра и суль-

фида натрия при 90 °С. Контроль концентрации раствора и температуры, перемешивание и фильтрация осуществляются автоматически. Процесс начинается с очистки поверхности и равномерного нанесения маскировочного покрытия. После удаления маскировочного покрытия с выбранной площади деталь подвергают травлению. Эта операция повторяется 14 раз, причем каждый раз протравливается дополнительная площадь, а ранее подвергнутые травлению площади травятся повторно. Толщина различных частей обшивки, подвергшихся травлению, измеряется ультразвуковым толщиномером²⁵.

В производстве самолета-мишени Файэби (США) применяется три типа сотовых конструкций²⁶:

неметаллические сотовые конструкции с обшивками и фланцами из эпоксидного стеклопластика и сотовым феноло-полиамидным наполнителем;

сотовые конструкции, обшивка, наполнитель и фланцы, изготовленные из алюминиевых сплавов;

сотовые конструкции с алюминиевыми наполнителем и фланцами и обшивками из коррозионностойкой стали.

Для склеивания обшивок с наполнителем применяются клеящие эпоксидные пленки, для склеивания наполнителя — вспенивающиеся клеящие ленты.

Окончательная обработка обшивок из коррозионностойкой стали 19-9DL перед склеиванием состоит в следующем: панель протирают метилэтилкетом и в течение 15 мин при 77 °С обезжиривают парами трихлорэтилена. Затем наносят на панель два слоя смазки общей толщиной около 0,2 мм для защиты от коррозии (смазка наносится на расстоянии 2,54 см от кромки). Со склеиваемой поверхности удаляют с помощью химического фрезерования в промышленном травителе при 70 °С слой материала толщиной 0,1524 мм, промывают деионизированной водой, сушат в печи при температуре около 66 °С и удаляют защитную смазку. После этого панель укладывают в приспособление для склеивания, наносят клей и отверждают его при соответствующем давлении и температуре (1 ч при 177 °С и давлении 1,05 кгс/см²).

Для обеспечения качественного склеивания самолетных конструкций необходим жесткий контроль основных операций технологического процесса. Каждая партия пленочного клея испытывается на прочность при отдире в готовых панелях. Пенообразующие клеи испыты-

вают на прочность на отдир при изгибе сотовых панелей и определяют плотность пены. Клеевые пленки подвергаются повторным испытаниям не раньше, чем за неделю до их использования. Пенообразующие клеящие ленты подвергают повторным испытаниям ежемесячно.

На очищенных металлических обшивках не должно быть поверхностей, через которые могла бы проникать влага. Детали проверяют на чистоту и наличие клеевого грунта. Время с момента очистки деталей до их склеивания ограничено. Этот период зависит от типа металла и от условий хранения. Так, незагрунтованные обшивки из коррозионностойкой стали могут храниться максимально в течение 48 ч. Максимальный срок хранения деталей из алюминия и его сплавов в незагрунтованном состоянии — 24 ч, в загрунтованном — 30 суток. Все очищенные детали на время хранения упаковывают в невошеную крафт-бумагу.

Правильное склеивание требует и правильной подгонки склеиваемых поверхностей. Перед началом отверждения проверяют положение термопар, которое строго определено для каждой детали. Проверяются время, температура, давление и скорости охлаждения при отверждении; все эти показатели автоматически записываются для будущих рекомендаций.

Качество склеивания готовой детали проверяется с помощью разрушающих методов контроля образцов и подтверждается неразрушающим контролем детали.

Склеивание панелей крыла происходит в чистом цехе с кондиционированием воздуха, контролем влажности и воздухоочисткой. Приспособление для склеивания представляет собой алюминиевую плиту с приваренным к ней гофрированным усилителем. В приспособлении предусмотрено место для панелей, предназначенных для разрушающего контроля, которые склеиваются и отверждаются по технологии изготовления крыла и одновременно с ним.

Крыло изготавливается по следующей технологии. Устанавливают и закрепляют нижнюю наружную обшивку; с липкой пленки удаляют защитную подложку, клей наносят на обшивку и закрепляют лентой. Устанавливают корневую и концевую часть крыла, фланцы передней части крыла и заднюю кромку, наполнитель и закрепляющие блоки, располагаемые по периферии. За-

тем склеивают вставки и заполняют ячейки заполнителя, наносят второй слой клея и устанавливают верхнюю обшивку. К панели прикрепляют термодатчики, тщательно проверяют образцы, помещают все в высокотемпературный вакуумный мешок и его герметизируют. Собранный образец в приспособлении для склеивания помещают в автоклав, подключают термодатчики и создают вакуум 600 ± 100 мм рт. ст. В течение нескольких первых минут при работе только вакуумного насоса на деталь и мешок действует атмосферное давление. При достижении в автоклаве температуры 65°C создается давление 3,5 ат. Температура постепенно — в течение 30—60 мин — повышается до 177°C , что обеспечивает равномерный прогрев приспособления и детали. При 177°C деталь выдерживают в течение 1 ч. После отверждения давление сбрасывается и под мешком создается полный вакуум. Охлаждение примерно до 37°C проводится в течение 3—5 ч под вакуумом, что предотвращает коробление детали. После охлаждения деталь удаляется из автоклава. После этого проводят разрушающий контроль образца и неразрушающий контроль детали. Образцы, изготовленные вместе с деталью, испытываются на раскалывание, а крыльевые панели проверяются с помощью акустических приборов. Акустический метод проверки позволяет обнаруживать очень малые непрочности.

В случае положительных результатов проверки крыльевых панелей производится их окончательная механическая сборка. К панели крепятся передние кромки, после чего панели крепят к центральной коробке (также представляющей собой склеенную конструкцию) и, наконец, устанавливают законцовки крыла, изготовленные из эпоксидного стеклопластика.

Размах крыла самолета — около 2,7 м, общая длина примерно 8,6 м. Самолет Файэби II может выполнять ряд до- и сверхзвуковых полетов при скоростях 0,9—1,5 м и высотах от 15 до 18 288 м над уровнем моря.

В пассажирском самолете Боинг-747 (США) применено более 5000 м² сотовых панелей из стеклопластиков и легких сплавов, склеенных преимущественно эпоксидными клеями. Трехслойные панели для авиационных конструкций типа перегородок, полов, стенок и т. д. также изготавливаются с применением эпоксидных клеев²⁷.

На рис. 42 показаны различные виды сотовых конструкций, изготовленных с применением клея BSL-308 на основе модифицированной эпоксидной смолы.

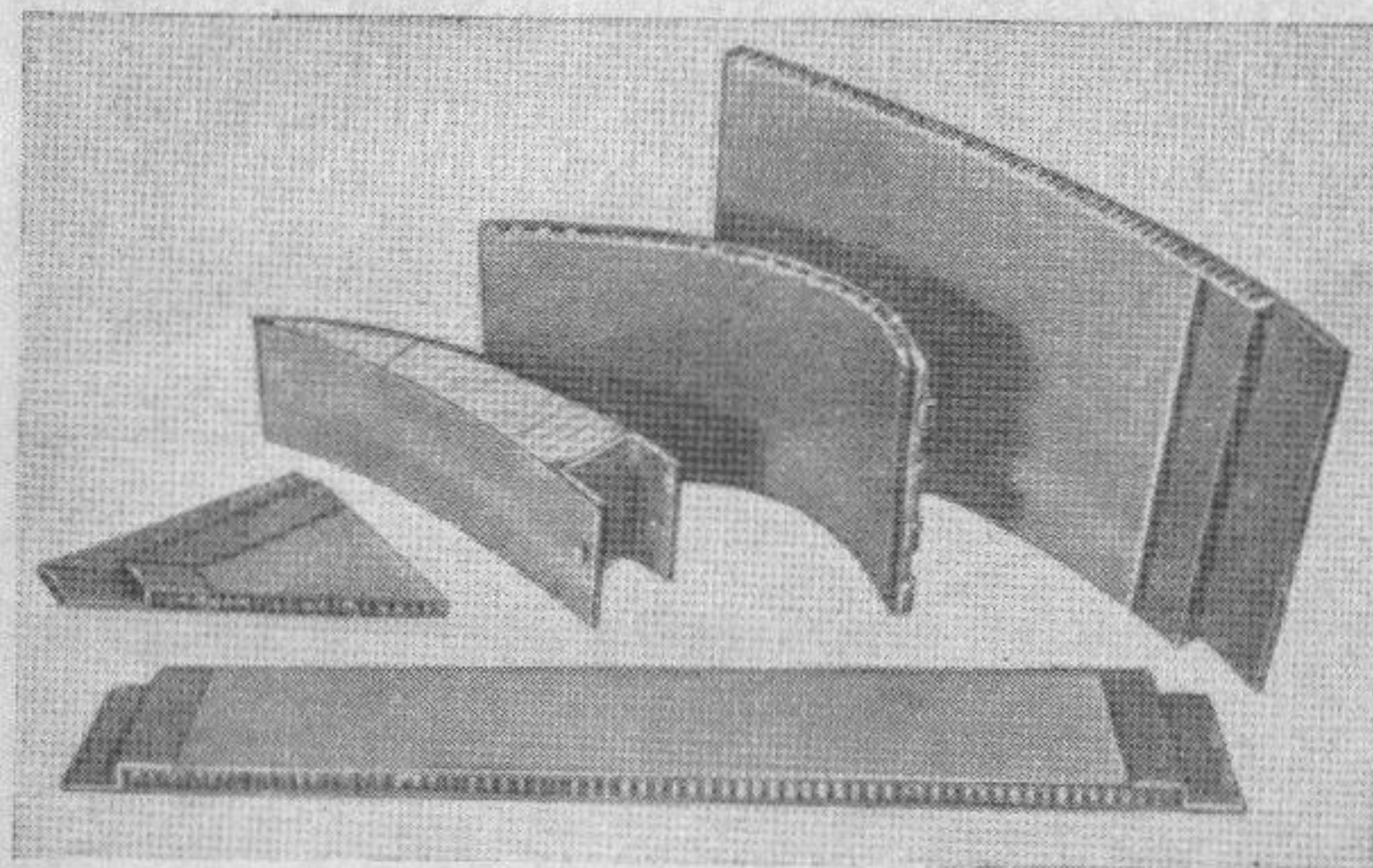


Рис. 42. Образцы различных типов сотовых конструкций.

Ремонт сотовых конструкций (рис. 43) состоит в заполнении поврежденного участка предварительно изготовленной сотовой вставкой из алюминия, либо (в случае повреждения ограниченных участков) — легким заполнителем из эпоксидной смолы. Отремонтированный участок защищают слоями стеклоткани, пропитанной смолой. Испытания материалов совместно с отремонтированными панелями показали, что ремонт не снижает прочности конструкции.

Клеящие эпоксидные композиции очень широко применяются в авиационной технике и при склеивании стеклотекстолитовых конструкций, для приклеивания к металлу и дереву теплоизоляционных и декоративно-отделочных материалов, пластических масс и т. д. В незначительных масштабах в некоторых отраслях авиационной техники применяется склеивание древесных материалов, главным образом в производстве деревянных воздушных винтов и в планеростроении.

В литературе описаны методы изготовления в самолетостроении крупногабаритных изделий²⁸, свойства эпоксидных, эпоксидно-фенольных и других клеев, применяемых в конструкциях высокоскоростных самолетов^{29, 30, 31}, использование пленочных клеев, армированных проволокой с высоким электрическим сопротивлением (например, пленочный клей ECF-III фирмы «Minnesota Mining and Manufact.», США^{32, 33}), применение

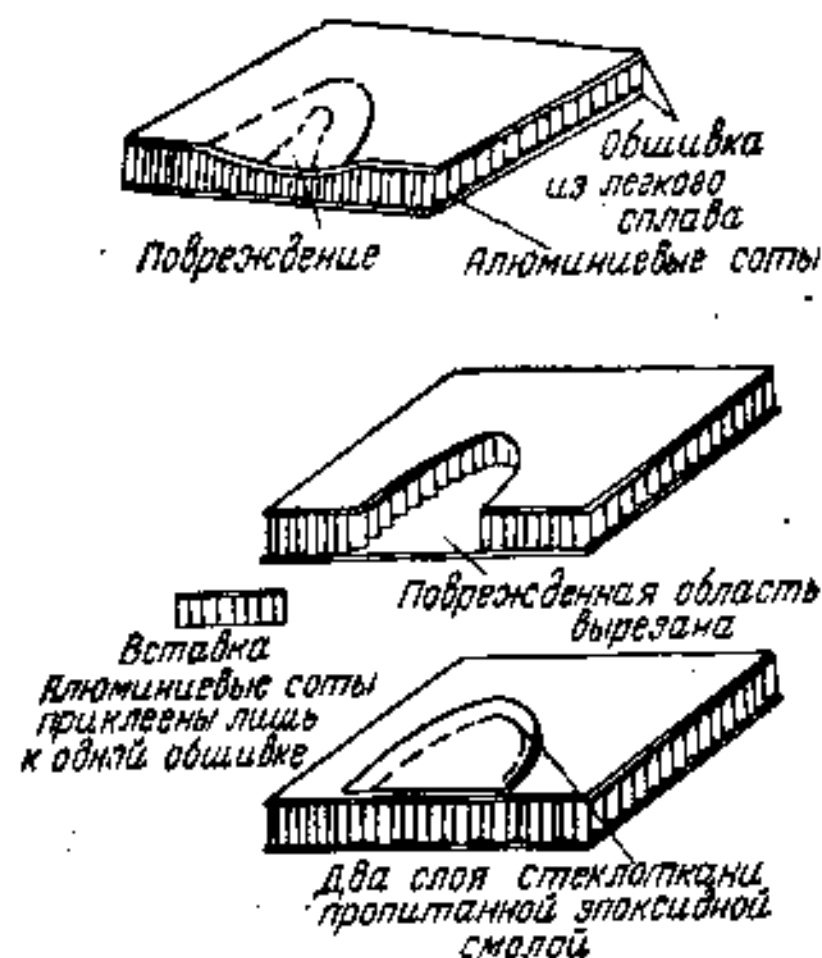


Рис. 43. Схема ремонта слоистой сотовой конструкции.

ультразвука для контроля качества клеевых соединений различных материалов, используемых в самолетостроении³⁴ и т. д.^{35, 36}

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Высокая усталостная прочность клеевых соединений, обтекаемость поверхностей клеевых конструкций, стойкость к действию криогенных и повышенных температур, радиации и глубокого вакуума, возможность соединения разнородных материалов, снижение веса конструкций и ряд других особенностей определяют следующие принципиальные возможности использования эпоксидных кле-

евых систем в строительстве ракет-носителей, искусственных спутников и больших космических кораблей³⁷:

- строительство кабин и контейнеров;
- изготовление элементов жесткости в силовых и вспомогательных соединениях;
- крепление приборного оборудования;
- монтаж корпусов спутников и космических кораблей;
- крепление теплозащитных и некоторых других неметаллических материалов.

Не исключается также возможность применения клеев для работ в космическом пространстве при монтаже элементов космических станций, межпланетных космических кораблей³⁷, спутников. Так, на метеорологическом спутнике «Тирос» на наружную поверхность оболочки паклено около 9300 фотоэлектрических элементов, на спутнике связи «Курьер IV» — около 20 000.

Для склеивания материалов в конструкциях космических устройств применяются главным образом эпоксидные клеи. Особое значение при склеивании конструкций, предназначенных для работы при криогенных температурах (до -256°C), имеют эпоксидно-полиамидные и эпоксидно-фенольные клеи³⁸. Для повышения стойкости к действию криогенных температур целесообразно применять жесткие клеи³⁹.

В космической технике часто применяются эпоксидно-наилоновые пленки, отверждающиеся при $149-177^{\circ}\text{C}$. Они прочны при комнатной температуре (предел прочности при растяжении 186 кгс/см^2), но в атмосфере жидкого водорода имеют низкую прочность ($7,14 \text{ кгс/см}^2$).

Для улучшения механических свойств клеев за рубежом применяются волокнистые наполнители. Обычно для упрочнения клеев используется ткань различной структуры — нетканая, тканая или вязаная. Армирование эпоксидных клеев стеклотканями уменьшает коэффициент линейного расширения клеевых композиций, приближая его к коэффициентам линейного расширения склеиваемых поверхностей. Прочность клеевых соединений при этом увеличивается примерно на 33%. Если же наряду с упрочнением клея стеклотканями применить еще и обработку силанами, то прочность возрастает более чем в 2 раза.

Для космического корабля «Аполлон» разработан теплозащитный материал с низкой плотностью

(0,53 г/см³) марки Авкоат. Авкоат материал сотовой конструкции, изготавливается из стеклопластика и эпоксидно-фенольной смолы, в которую добавляют тонкостенные стеклянные микросферы. Сотовая конструкция, состоящая из 370 000 сот, заполняется смолой с помощью специального пистолета; на операцию по заполнению сот затрачивается почти 8000 чел.-ч. Теплозащитный материал крепится к обшивке из коррозионностойкой стали. При прохождении космическим кораблем плотных слоев атмосферы теплозащитный материал подвергается воздействию температур порядка 3000 °С; температура внутренней стенки кабины экипажа⁴¹ достигает при этом 52 °С. В конструкции командного отсека этого корабля⁴⁰ используются эпоксидные клеи НТ-424 и Эпон 934.

Разработан двухкомпонентный эпоксидный клей Эпокси-20 для склеивания солнечных фотоэлементов космических летательных аппаратов⁴². Клей можно применять в электронно-оптических системах, где требуется хорошее светопропускание и стойкость к радиационному облучению.

Рекомендовано изготовление перегородок для хранения жидкого кислорода и водорода из сварных алюминиевых колпаков, разделенных стекловолокнистым сотовым наполнителем, склеенным с колпаками эпоксидно-фенольным клеем на подложке из стеклоткани. Клей используется для изготовления панелей солнечных элементов механической капсулы «Сервейор» для посадки на Луну. Панель изготовлена из титановых листов толщиной 0,046 мм с сотовым наполнителем, склеенных эпоксидным клеем^{43, 48}.

При подборе клеев для крепления гибких мембран к металлическим деталям в космической технике также были опробованы композиции на основе эпоксидных смол⁴⁴.

При изготовлении управляемых снарядов и ракет широко используются конструкционные клеи на основе эпоксидных смол Эпон в жидком, пастообразном, порошкообразном состояниях и в виде клеящих пленок. Основное назначение этих клеев — склеивание емкостей, работающих под давлением, изготовление корпусов ракет намоткой металлических лент (из стали, титана или бериллия), а также деталей трехслойной конструкции. Так, например, внутренняя изоляция из асботекстолита

на основе эпоксидных смол в двигателе приклеивается жидким эпоксидным клеем. Предохранительная алюминиевая диафрагма в системе соплового узла снаряда «Авангард» также устанавливается с помощью клея. Примером использования теплоустойчивого пленочного клея из эпоксидно-фенольной смолы служит материал сотовой конструкции, который применяется для придания жесткости оплавленной юбке из пластика в конструкции выхлопного конуса сопла ракеты «Титан». Этим пленочным клеем склеен сотовый наполнитель с внутренней обшивкой из асботекстолита на основе фенольной смолы и с внешней обшивкой из упроченного фенольного пластика. Металлические крепежные детали приклеены также этим клеем⁴⁵.

Опубликованы данные о методах склеивания металлов в условиях космического пространства⁴⁶ и при ремонте кораблей на орбите с использованием быстро отверждающихся клеев⁴⁷.

Описана технология изготовления перегородок, разделяющих жидкие водород и кислород в конструкции ракеты-носителя «Сатурн»^{49, 52} из алюминиевых сплавов с сотовым наполнителем из стеклопластика с помощью эпоксидного клея Эпон-934.

Интересен опыт одной американской фирмы⁵⁰, изготавливающей клееные держатели восьми спутников связи, запускаемых в космическое пространство одной ракетой-носителем. При склеивании каркаса высотой 3,9 м применяется эпоксидно-найлоновая клеевая пленка Эпон Адгезив 95 толщиной 0,25 мм. Склеивание производится при 175—180 °С в течение 90 мин.

Чтобы осуществить посадку на Луну, сконструировано посадочное шасси с опорами сотовой конструкции⁵¹.

Клеи широко применяются при производстве выносных панелей ловушки микрометеоритов для спутников ММС⁵¹.

Фирма «Lockheed» применила метод клееварного соединения при сборке узлов космических аппаратов. Фирма изготовила шесть защитных кожухов для ракеты-носителя «Центавр» и космических летательных аппаратов. Кожух состоит из двух оболочек — гладкой внутренней и наружной гофрированной, соединяемых клееварным методом. Ранее это осуществлялось заклепками.

Испытания показали⁵³, что долговечность клеесварных соединений в 13 раз превышает долговечность точечной сварки и в 7 раз — заклепочных соединений. Автоматическая клепальная машина может установить 16 заклепок в минуту, в то время как автоматическая машина для точечной сварки, сваривающая клеенные листы, может выполнить 60 точек. В оболочке, собранной с помощью клеесварного соединения, можно делать вырезы в любом месте. Для клеесварного соединения внешняя поверхность материала оболочки анодируется за исключением участков, где будет наноситься клей. Полоски алюминия, покрытые эпоксидным клеем, накладывают в местах соприкосновения волн гофра с листом оболочки и затем выдерживают в течение 1 ч при температуре около 120 °С.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Клеевые конструкции на основе древесных материалов, пластических масс, металла, асбестоцемента и др. получили большое распространение в жилищном и промышленном строительстве в нашей стране и за рубежом. В настоящее время в связи с расширением производства и применения синтетических строительных материалов значение клеев в этой отрасли промышленности сильно возросло⁵⁴.

Кроме деревянных конструкций производятся клеенные трехслойные стеновые панели и плиты, представляющие собой тонкие листовые обшивки (алюминий, асбестоцемент, пластик), между которыми вклеен легкий слой из пенопласта, сотопласта или пеностекла; светопрозрачные панели из стеклопластика и др.

Выбор клеев зависит от назначения конструкции и типа склеиваемых материалов. Например, для трехслойных плит, испытывающих сравнительно большие нагрузки, надо использовать более прочные клеи, чем для стеновых навесных панелей. При склеивании металла с металлом в большинстве случаев даже самые высокопрочные клеи будут образовывать клеевые соединения менее прочные, чем металл. Для трехслойных панелей с обшивкой из листового металла и серединой из сотопласта требуются клеи меньшей прочности, а если средний слой

представляет собой пенопласт, то требования к прочности клея снижаются в еще большей степени.

Клеенные конструкции из древесных материалов в связи с возможностью механизации их изготовления, транспортабельностью и простотой процессов сборки и разборки, а также благодаря небольшому числу выпускаемых типо-размеров элементов имеют ряд преимуществ по сравнению с другими видами деревянных конструкций.

Разработаны методы расчета основных типов клеенных деревянных несущих конструкций — балок, арок, ферм и их элементов⁵⁴.

Кроме клеенных конструкций (главным образом балок) для жилых зданий налажено серийное изготовление деталей покрытий промышленных и общественных зданий. Для перекрытий промышленных зданий применяются клеенные фанерные ограждающие конструкции. Весьма рациональной является фанерная опалубка, в особенности для криволинейных поверхностей (своды, трубопроводы, резервуары, купола и пр.).

Синтетические клеи используются для склеивания древесноволокнистых плит с различными материалами⁵⁵. Для склеивания трехслойных панелей и других строительных конструкций с использованием алюминия, асбестоцемента, полиэфирного стеклопластика, пенопластов, древесноволокнистых плит паряду с полиэфирными и феноло-формальдегидными клеями широко применяются эпоксидные и эпоксидно-фенольные. К числу эпоксидных клеев, с помощью которых изготовляют строительные конструкции из асбестоцемента и металлов, относятся клеи К-153, а также композиции ЭПЦ-1, ЭПЦ-2, К-147, К-134 и др.⁵⁶ Для склеивания асбестоцемента предложены эпоксидно-фенольные клеи ФЭ-5, ФЭ-10 и др.⁵⁷

При изготовлении трехслойных строительных конструкций на основе пластмасс для ускорения процесса склеивания может быть применен контактный нагрев⁵⁸.

Разработанные технологические процессы с успехом использованы в строительстве различных сооружений. Клеенные алюминиевые панели применены при строительстве обогатительной фабрики в г. Мирном и наземной части здания Виллюйской ГЭС. При перекрытии плавательного бассейна в санатории «Пушкино» использо-

ваны клеенные конструкции из светопрозрачных стеклопластиков. Эркерные подоконники здания гостиницы «Россия» в Москве выполнены с использованием панелей из асбестоцемента (облицовка) и пеностекла (средний слой) на модифицированном эпоксидном клее.

Клеи используются в строительной технике также для приклеивания звуко-и теплоизоляционных материалов и соединения керамических материалов^{59, 60}.

С целью повышения эффективности использования сборных железобетонных конструкций путем создания равнопрочного и водонепроницаемого стыка между отдельными железобетонными элементами предложены клеевые композиции на основе эпоксидных смол, пригодные для «омоноличивания» бетона и стыкования арматуры и железобетона.

Для «омоноличивания» бетона разработана технология применения эпоксидных клеев в виде склеивающих и перераспределяющих прокладок. Эпоксидные клеи могут быть также использованы для улучшения сцепления стальной арматуры с бетоном и повышения несущей способности и долговечности железобетонных конструкций⁶¹. Разработаны токопроводящие клеевые композиции, позволяющие производить «омоноличивание» бетона при низких температурах⁶¹. Омоноличивание и склеивание бетона в различных сооружениях может быть выполнено с помощью эпоксидных клеев холодного отверждения⁶⁹⁻⁷².

Эпоксидные клеевые композиции применены для стыкования Т-образных сборных рам каркаса мотеля в г. Мэконе (США)¹.

Для строительства мостов кроме клееных деревянных конструкций используются железобетонные сооружения с применением клеев. Синтетические клеи, в частности эпоксидные, нашли применение в строительстве мостов в Москве, Ростове-на-Дону, Днепропетровске и других городах⁶². Во Франции через Сену построен мост из железобетонных блоков, склеенных эпоксидными клеями, с пролетом 125 м. Через канал в штате Виргиния (США) сооружен пловучий бетонно-понтонный мост, состоящий из 25 отдельных понтонов; сборные конструкции соединялись эпоксидными клеями. Строительство больших городских и автодорожных мостов из сборного железобетона в СССР также производится с

применением клеевых составов на основе эпоксидных смол.

Клеевые стыки устраняют такие недостатки сухих стыков, как водопроницаемость и неравномерность передачи нормальных напряжений по торцам соединяемых болтов. Вместе с тем клеевые стыки позволяют ускорить монтаж конструкций. Клеевое соединение восстанавливает монолитность и обеспечивает равнопрочность⁶³.

На основе большого опыта применения клееных стыков в мостах разработана технология производства работ по склеиванию железобетонных мостовых конструкций, собираемых навесным способом.

Клеевые соединения железобетонных элементов значительно превышают по прочности соединения, выполненные с помощью цементных растворов и бетонов, не только при воздействии статических нагрузок, но и при многократных нагрузках. Предел выносливости соединений из бетона при испытании на сдвиг составляет 55 кгс/см^2 (при $2 \cdot 10^6$ циклах).

Клеи применяются также для соединения металлов в металлических мостовых конструкциях. К клеям и клеевым соединениям для стальных мостовых конструкций предъявляются следующие требования:

прочность при статических и динамических нагрузках;

стойкость к воздействию переменных температур в интервале от -35 до $+80^\circ\text{C}$;

малая чувствительность прочности соединения к колебаниям толщины клеевого шва;

способность отверждаться без нагревания и при минимальном давлении;

простота подготовки поверхности для склеивания.

В ГДР построен цельноклееный металлический мост (пролет 55,8 м). Для склеивания конструкций применен отверждающийся при нормальной температуре эпоксидный клей⁶⁴. Мост является экспериментальным и поэтому в его конструкции предусмотрено дополнительное соединение с помощью поставленных с большими зазорами болтов, которые могут принять на себя всю нагрузку в случае аварий; при нормальной работе моста нагрузки воспринимаются только клеевыми соединениями. Расчетная максимальная нагрузка напряжения сдвига в клеевых соединениях не превышает 60 кгс/см^2 . Эле-

менты конструкции клееного моста аналогичны обычным строительным конструкциям; схема соединения представлена на рис. 44. Для наблюдения за состоянием клеевых соединений на поверхности моста нанесено прозрачное покрытие, которое должно образовывать трещины при разрушении клеевых соединений.

В Чехословакии (Институт сварки в Братиславе) построен цельноклееный экспериментальный металлический мост. Мост выполнен из алюминиевого сплава и склеен отверждающимся без нагревания эпоксидным

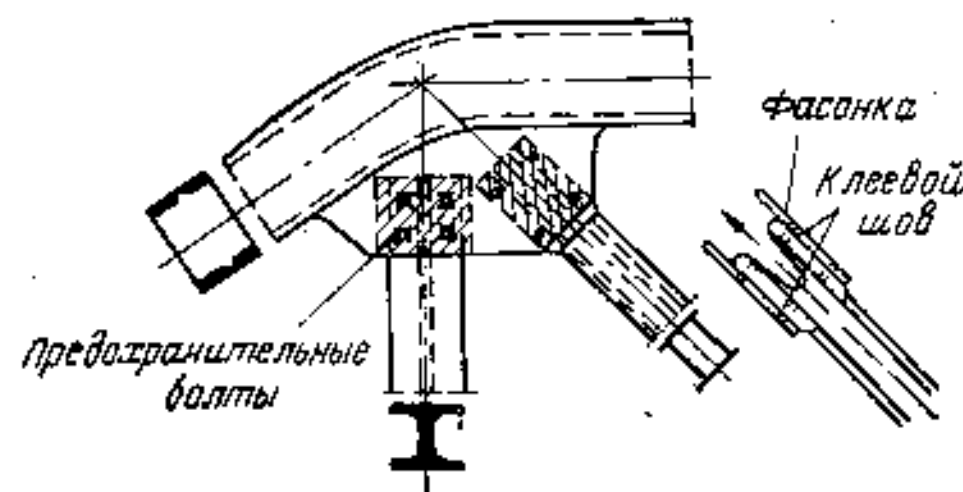


Рис. 44. Схема клееного соединения элементов мостовой конструкции.

клеем Эпокси 1200. Продолжительность закрытой выдержки при склеивании при 20°C составляет 48 ч. Для балок использовался металл толщиной 2 мм, толщина накладок — 4 мм, уголков — 0,5 мм. Параметры моста: длина 10 м, ширина 2,65 м, общая масса 1005 кг; масса 1 м² равна 40 кг. Мост выдерживает нагрузку в 13,3 тс.

Речной пролет Шелепихинского моста через реку Москву длиной 260,5 м собран внавес с клеевыми стыками. Непосредственно перед монтажом торцы стыков обрабатывали эпоксидным клеем. Клей заполнил все мелкие дефекты стыкуемых поверхностей, образовавшихся вследствие неравномерной усадки бетона.

С помощью отверждающегося при комнатной температуре эпоксидного клея в ФРГ построен цельноклееный мост с пролетом 55,8 м через канал Липпе⁶⁸.

Эпоксидные клеи (например, композиция ЭПЦ-1) успешно применяются в конструкциях, где неравномерные отрывающие усилия относительно невелики, например в асбестоцементных каркасных панелях⁶⁵. Такие

панели в течение 8—10 лет эксплуатируются в опытных жилых зданиях.

Интересно применение эпоксидных клеев вместе с болтами в соединениях тросовых вантовых конструкций. Их использование увеличило сдвигающее усилие в тросе с 3 до 9,5 тс. Эти же эпоксидные клеи с успехом применяются для соединения тяжелых бетонов и железобетона. Эпоксидные клеевые композиции опробованы с положительным результатом в системах водоснабжения и других санитарно-технических объектах⁶⁶.

За рубежом стеновые панели из прозрачного полиэфирного стеклопластика с ребрами из алюминиевых сплавов склеиваются эпоксидными клеями⁶⁷. Сотовые заполнители из неметаллических материалов, например из бумаги, применяют в сочетании с обшивками из стеклопластиков, дуралюмина, фанеры и т. д. Сотовые заполнители из бумаги изготовляют путем пропитки специальных сортов бумаги; в качестве связующих применяют композиции на основе эпоксидных смол.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ

Склеивание различных материалов получило распространение как в локомотивном хозяйстве — ремонт букс, тяговых электродвигателей, двигателей внутреннего сгорания, так и в строительстве пассажирских и грузовых вагонов для склеивания обшивки и внутреннего оборудования, соединения деталей системы водоснабжения, приклеивания рулонной и листовой кровли, а также в устройствах пути и инженерных сооружениях^{73, 74}. Применяются клеи и в устройствах связи, сигнализации и энергоснабжения.

За рубежом предпринимаются попытки восстанавливать изношенные места букс путем нанесения на них эпоксидной композиции, содержащей специальные наполнители (графит, порошки металлов), придающие высокую прочность, износостойкость и антифрикционные свойства отвержденному составу. Разработан состав, нанесение которого на изношенные места букс в 2—3 раза повышает межремонтный пробег локомотива.

При осуществлении этого способа сложность представляет подготовка поверхности буксы к нанесению со-

става. Буксу необходимо тщательно очистить и обработать трихлорэтиленом. После отверждения состава необходимо растачивать трущиеся поверхности до нужного зазора.

Представляется целесообразным другой путь применения синтетических материалов для ремонта букс — приклеивание наличников. В настоящее время наличники приваривают к корпусу буксы, но сварные швы не выдерживают значительных усилий трения, возникающих при эксплуатации. Для приклеивания наличников можно использовать эпоксидные, феноло-формальдегидные, феноло-каучуковые и другие клеи.

Благодаря смазке трущихся поверхностей наличников температура в клеевом шве не должна превышать допустимых пределов. Однако при взаимодействии буксы с рамой локомотива возможно возникновение усилий, которые плоский клеевой шов не сможет воспринять из-за сравнительно небольшой ширины наличников. Поэтому необходимо развить поверхность склеивания устройством пазов, врезов и т. п., причем расположение врезов должно предусматривать передачу в упор на их стенки возникающих усилий, что значительно разгрузит клеевой шов от силовых воздействий.

Клеящие составы на основе эпоксидных смол могут быть использованы при ремонте тяговых электродвигателей и электроаппаратуры современных электровозов. Изоляция на основе эпоксидных составов выдерживает значительные динамические нагрузки, вибрацию, влияние пыли, масел и грязи, появляющихся во время работы тягового электродвигателя. Применение эпоксидных составов позволяет значительно повысить срок службы изоляции электродвигателей.

Композиции на основе эпоксидных смол отличаются тем, что не растрескиваются в результате вибрации или температурных воздействий, наблюдаемых при нормальных условиях эксплуатации; они обеспечивают достаточную механическую прочность секций обмотки, клиньев и изоляции, делают поверхность якоря непроницаемой для химических растворов и этим значительно облегчают чистку при ремонте.

Эпоксидные композиции можно наносить на якоря двигателей следующим образом. Вначале производится предварительный нагрев якоря до 50°C на специальной

установке, в которой облучаемый обогревательными лампами якорь медленно вращается при помощи электродвигателя через редуктор. Во избежание местных перегревов скорость вращения якоря должна быть около 2 об/мин. После того как якорь нагреется до заданной температуры, нагревательные лампы отключают и под якорь подводят ванну, наполненную жидким эпоксидным клеем. Ванна поднимается так, чтобы якорь погрузился в клей примерно на 5 см. После четырех оборотов якоря ванна опускается специальным домкратом и откатывается на роликах. Двигатель, вращающий якорь, останавливают, включают вновь нагревательные лампы, а затем включают электродвигатель и в течение 3—4 ч обогревают якорь при $65\text{—}70^{\circ}\text{C}$. Перед обработкой якоря коллектор обматывают изоляционной лентой для того, чтобы на него не попал эпоксидный клей. Состав, налитый в ванну, можно использовать в течение месяца. Этот метод изоляции при ремонте двигателей применяется в некоторых депо железнодорожных компаний США.

Поврежденные блоки цилиндров дизеля восстанавливают путем заклейки дефектных мест эпоксидной композицией, благодаря чему срок службы блоков увеличивается в несколько раз. Композицию готовят следующим образом: 100 г эпоксидной смолы ЭД-6 нагревают до 80°C и смешивают с 15 г дибутилфталата. Затем смешивают смолу с алюминиевой и слюдяной пылью (по 25 г каждой). Вместо слюдяной пыли можно использовать цемент, но тогда количество его должно быть увеличено до 35 г. За 20 мин до нанесения композиции в нее вводят 9 г полиэтиленполиамин. Композицию наносят на заранее обработанную поверхность разрушенной части блока; раковины предварительно зачищают фрезами.

Для перегородок, полов, дверей пассажирских вагонов взамен деревянных или фанерных щитов начинают применять клееные трехслойные панели со средним слоем из сотовых пласт, представляющих ячейки из бумаги или ткани, пропитанных синтетической смолой. Для склеивания используют эпоксидно-каучуковые, полиуретановые и феноло-формальдегидные клеи. Облицовочные слои делают из декоративных слоистых пластиков.

Применение клеевых соединений при монтаже сани-

тарно-технических устройств получает все более широкое распространение в отечественной и зарубежной практике. Для склеивания металлических труб используют эпоксидные клеи. Ими также уплотняют резьбовые соединения для сохранения герметичности при вибрации. Для повышения прочности и герметичности соединений труб в эпоксидные клеи рекомендуется вводить алюминиевый порошок и стекловолокно, нарезанное из бесщелочной стеклоткани марки АСТТ. Такие клеи стойки к действию повышенной температуры, ударов, химических реагентов, например фреона-12, хлористых натрия и кальция.

Разработаны новые способы покрытия и методы крепления кровли из поливинилхлорида с помощью эпоксидно-перхлорвинилового клея⁷³.

Рекомендованы эпоксидные клеевые составы и разработана технология склеивания клееболтовых изолирующих стыков к бесстыковому пути и клееных накладок к обычному и бесстыковому пути⁷⁵.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Клеевые соединения, применяемые при изготовлении прецизионных приборов, должны обладать высокой прочностью, стабильностью размеров и хорошей герметичностью. Предел прочности при сдвиге соединений стали, керамики, алюминиевых и титановых сплавов должен быть около 200 кгс/см^2 . Жесткие требования по герметичности не допускают применения пористых клеевых пленок.

Американская фирма, изготавливающая прецизионные приборы, применяет для склеивания замороженный эпоксидный клей Эпон VI, который удовлетворяет указанным требованиям. Клей готовится смешением двух компонентов; он развешивается в пластмассовые или металлические капсулы в необходимых количествах (от 1 до 5 г) и немедленно замораживается при температуре от -68 до -63°C . В дальнейшем клей хранится при -40°C , причем свойства его не изменяются по крайней мере в течение четырех недель⁷⁶.

Прочностные характеристики клея, прошедшего замораживание, выше, чем у клея, приготовленного перед употреблением. Жизнеспособность размороженного клея

также выше на $30-50\%$. Такое применение замороженного клея обеспечивает высокую стабильность свойств и однородность качества всех соединений. Кроме того, снижается стоимость клеевых соединений, так как отсутствуют неиспользованные остатки клея. Отверждение клея производится при $70 \pm 10^\circ\text{C}$.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В СУДОСТРОЕНИИ

Клеевые соединения деталей из металлов, стеклопластиков, пенопластов, слоистых пластиков и их различных сочетаний широко применяются в современном судостроении. Для соединения некоторых деталей из разнородных материалов не только лучшим, но иногда и единственно целесообразным способом является применение эпоксидных клеев.

В конструкциях судов с металлическим корпусом применяют клеевые, клеесварные и клеємеханические соединения для крепления к корпусным конструкциям скоб, угольников фланцев, стаканов и др. Клеємеханические соединения применяют для крепления металлических надстроек и рубок к основному металлическому корпусу. Клеевые соединения используют для обклейки деревянного корпуса судна стеклопластиком.

Для судов с корпусом из стеклопластика используют клеевые и клеємеханические соединения для присоединения деталей насыщения к судовым корпусным конструкциям.

Практически для всех судов целесообразно применение клеевых и клеесварных соединений для бесфланцевых конструкций судовой вентиляции и продольных швов вентиляционных труб. Клеевые и клеємеханические соединения с успехом используются при изготовлении судовой мебели из пластиков и трехслойных конструкций легких переборок и рубок.

Клеевые соединения на основе эпоксидных композиций целесообразны для крепления к корпусу и оборудованию сальников, отличительных планок, указателей и др.

Преимущества клеевых соединений позволяют высказать предположение, что в будущем они заменят в судостроении сварные и механические соединения⁷⁷.

Известны многочисленные примеры использования эпоксидных клеев в самых различных областях техники: в металлообрабатывающей промышленности⁷⁸, в производстве адгезивов для шинного корда⁷⁹, для склеивания роторных и статорных пластин малогабаритных электрических машин и т. д. Эпоксидные клеи широко используют при ремонте автомобилей, тракторов, судов и т. д.⁸⁰.

Интересны работы по применению эпоксидных клеев для соединения живых тканей. Первые реальные попытки применить клей для этих целей привели к созданию препарата остеопласт на основе эпоксидной смолы⁸¹. После экспериментальных исследований метод был перенесен в клинику, где склеивание применялось при различных переломах. В настоящее время остеопласт находит применение для лечения переломов нижней челюсти.

Остеопласт применяется также для склеивания длинных трубчатых костей при свежих и неправильно сросшихся переломах, при ложных суставах и костнопластических операциях. Проведены исследования по использованию остеопласта при фиксации позвоночника и при костносуставном туберкулезе.

Предложен пломбировочный материал для клинической стоматологии на основе эпоксидных смол⁸².

Склеивание толстостенных кварцевых трубок с массивными металлическими деталями предложено осуществлять с помощью эпоксидно-кремнийорганических композиций⁸³. Разработан метод склеивания разнородных поверхностей в полупроводниках⁸⁴.

Для склеивания токопроводящих элементов между собой и с электроизоляционной оболочкой из стеклопластика с рабочей температурой от -60 до 80°C предложен⁸⁵ токопроводящий эпоксидный клей КТП-1.

Для контроля болтовых соединений и склеивания различных материалов в несилевых конструкциях предложено⁸⁶ использовать эпоксидный клей Л-4. Для склеивания медных и алюминиевых трубок кондиционеров предложены различные эпоксидные клеящие системы⁸⁷⁻⁸⁹. Заделка дефектов в деталях, отлитых из цвет-

ных и черных металлов, может быть также выполнена с применением эпоксидных составов⁸⁰.

Исследован процесс восстановления нефтепромыслового оборудования⁹⁰ с помощью клеевых композиций на основе эпоксидной смолы Т-111.

Интересен выпуск «универсальных» клеящих материалов, способных склеивать материалы разной природы. В качестве «универсальных» удобны для применения эпоксидные клеи, способные склеивать большинство материалов, кроме полиэтилена, органического стекла, фторопластов, лавсана, причем без применения нагревания. В частности, такие клеи марки Аральдит выпускает фирма «Ciba», причем не только для технических, но и для бытовых целей. Поскольку эпоксидные клеи нужно готовить из составных частей перед употреблением, уделяется внимание упаковке, удобной для применения в быту. Для этих целей, в частности, рецептура эпоксидного клея искусственно разбивается на две части, равные по массе или по объему — такие простые соотношения легче дозировать любому потребителю. Если же компоненты клея следует смешивать в различных количествах, к клею прилагаются специальные приспособления (чашечки, совки и т. п.), смкости которых соответствуют этим соотношениям. Выпускают также пастообразные компоненты эпоксидных клеев в виде палочек, напоминающих пластилин, завернутых в пленку, отделяющую смолу от отвердителя; для приготовления такого клея отрезают от палочки кусок и раскатывают его, причем отвердитель и смола автоматически попадают в смесь в нужном соотношении.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ЭПОКСИДНЫМИ КЛЕЯМИ

Токсичность эпоксидных клеев обусловлена не только токсичностью самих смол, но и некоторых отвердителей, в частности аминов и ангидридов органических двухосновных кислот. При нагревании эпоксидных смол до 60°C и выше выделяются летучие вещества, в состав которых входят эпихлоргидрин и толуол. Летучие вещества действуют на нервную систему и печень. Эпоксидные смолы могут вызвать заболевание кожи (дерматит, экзема) не только при непосредственном контакте

со смолой и отвердителем, но также при действии низких концентраций паров указанных продуктов. Токсичность эпоксидных смол определяется содержанием эпихлоргидрина, предельно допустимая концентрация которого составляет 1 мг/м^3 .

Гексаметилендиамин относится к высокотоксичным продуктам; при концентрации паров $0,1—0,01 \text{ мг/л}$ он вызывает изменение в составе крови и снижение кровяного давления; при попадании в глаза вызывает серьезные заболевания. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений 1 мг/м^3 .

Попадание полиэтиленполиамина в организм в больших дозах приводит к нарушению дыхания, угнетению центральной нервной системы; при длительном действии на кожу он способен вызвать поражения типа язвенного дерматита. Попадание полиэтиленполиамина в глаза вызывает продолжительный конъюнктивит.

Значительно менее токсичны кубовые остатки от производства гексаметилендиамина и сложные амины.

Пары фталевого и в особенности малеинового ангидрида вызывают раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз, удушье, хрипы в легких⁹¹.

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕЕВ

Важнейшими испытаниями физических и физико-химических свойств клеевых композиций являются определения внешнего вида, относительной плотности, вязкости, липкости, концентрации, жизнеспособности, скорости отверждения, содержания летучих, зольности, усадки и остаточных напряжений.

Методы испытания большинства указанных свойств клеев широко известны^{92—95}.

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 клеевого соединения с применением методов отслаивания (отдира, неравномерного отрыва) или равномерного отрыва.

При исследовании прочности склеивания двух «массивных» тел⁹⁶, по-видимому, наиболее целесообразно

применять метод равномерного отрыва. Весьма распространенным для определения адгезионных свойств является также метод определения прочности при сдвиге⁹⁷.

Определение адгезионных свойств может быть осуществлено на динамометрах обычного типа или же с применением специальных приборов — адгезиометров¹.

В настоящее время в СССР регламентируются методы испытания для определения следующих механических свойств клеевых соединений металлов¹:

- предела прочности при сдвиге⁹⁸;
- предела прочности при равномерном отрыве⁹⁹;
- прочности при неравномерном отрыве;
- прочности при неравномерном отрыве при изгибе;
- предела длительной прочности при сдвиге;
- предела длительной прочности при отрыве;
- предела усталости при сдвиге;
- предела усталости при отрыве;
- усталости при неравномерном отрыве;
- ударной вязкости при изгибе;
- ударной вязкости при сдвиге.

Стандартными методами испытаний предусмотрено определение механических свойств при различных температурах: от -196 до 1000°C (в зависимости от природы клея, склеиваемых материалов и их назначения).

Методы испытаний неметаллических материалов очень разнообразны и их стандартизация связана со значительными трудностями. В промышленности приняты методы испытания прочности при сдвиге, равномерном отрыве, испытания на отслаивание и др.¹

Для испытания клеевых соединений, используемых при изготовлении трехслойных сотовых конструкций, применяются специальные виды испытаний, характерные для конструктивных элементов этого типа, изготовленных на основе металлической фольги, ткани, бумаги и т. д.¹

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д. А., Синтетические клеи. М., «Химия», 1968. 592 с.
2. Riel F. I., Soc. Plast. Eng. Techn. Paper, 7, 27 (1961).
3. Берсудский В. Е., Крысин В. Н., Лесных С. И. Производство сотовых конструкций. М., «Машиностроение», 1966. 282 с.

4. Шавырин В. Н., Андреев Н. Х., Ицкович А. А. Клеемеханические соединения в технике. М., «Машиностроение», 1968. 231 с.; Кантер Г. Г., Шавырин В. Н., Андреев Н. Х., Фельдман Л. С. Клееварные соединения в машиностроении. Киев, изд-во «Техника», 1960. 200 с.
5. Ланге Ю. В. В сб. «Клей и технология склеивания». Под ред. Кардашова Д. А. М., Оборонгиз, 1960. См. с. 268.
6. Aircraft Prod., 22, № 2, 75 (1960).
7. Schlickelman R. I., Adges. Age, 7, № 5, 30 (1964); 7, № 6, 33 (1964).
8. Miller N. B., Borniff H., Adhes. Age, 6, № 6, 32 (1963).
9. Майорова Э. А., Машиностроитель, № 12, 27 (1967).
10. Рейфер А. Б., Приборостроение, № 5, 26 (1959).
11. Шаталова А. Н., Машиностроитель, № 12, 29 (1967).
12. Кардашов Д. А. В сб. «Химизация машиностроения». М., изд. НИИМАШ, 1965, 39 с.
13. Кардашов Д. А., Строительные и дорожные машины, № 3, 36 (1967).
14. Дунаевский П. С., Елькина Н. А., Машиностроитель, № 12, 28 (1967).
15. Стасюнас А. П., Исследование факторов, влияющих на качество клеевых соединений и технологию склеивания при сборке приборов и машин. Диссертация, Каунас, 1968.
16. Iron Age, 206, № 17, 27 (1970).
17. Carrett B. R., West. Mach. and Steel World, 58, № 11, 29 (1967).
18. Clark I. A., Clayton K. I., AIAA. Paper, № 1038, 8 (1968).
19. Paper Am. Soc. Mech. Eng., 31, 8 (1968).
20. Adhes. Age, 6, № 3, 111 (1963).
21. Adhes. Age, 8, № 10, 33 (1965).
22. Materials in Design Eng., 62, № 2, 97 (1965); Sheet Metal Ind., 42, № 461, 673 (1965).
23. Adhes. Age, 9, № 5, 24 (1966); Materials in Design Eng., 63, № 1, 93 (1966).
24. Beger R. N., Appl. Polymer Sympos., № 3, 131 (1966).
25. McHenry H. I., Key R. E., Metal Progress, 93, № 3, 66 (1968).
26. Adhes. Age, 11, № 8, 19 (1968).
27. Англ. пат. 1195454 (1968).
28. Tool and Manufact., 60, № 2, 44 (1968).
29. Materials in Design Eng., 63, № 4, 144 (1966).
30. Mech. elektr., 51, № 218, 29 (1968).
31. Adhes. Age, 11, № 11, 14 (1968).
32. Materials in Design Eng., 59, № 2, 152 (1964).
33. Батизат В. П., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, № 1, 55 (1969).
34. Adhes. Age, 12, № 3, 26 (1969).
35. De Lollis N. I., Adhesives for Metals, Publ. by Ind. Press. New York, 1970. 480 p.
36. Adhesion (Fundamental and Practice). Publ. by Gordon and Breach Science. Publ. Inc. New York, 1970. 378 p.

37. Meskeburg H. E., Luftfahrttechnik-Raumfahrttechnik, 9, № 7, 206; № 8, 273 (1963); Flugwelt, 19, № 6, 416 (1967); Adhes. Age, 10, № 11, 28 (1967).
38. Maas M. A., Design News, 20, № 1, 60 (1965); Prod. Eng., 36, № 17, 58 (1965).
39. Machine Design, 38, № 7, 189 (1966).
40. Iron Age, 197, № 20, 78 (1966).
41. Electronic News, 11, № 531, 30 (1966).
42. Plast. Week, 27, № 36, 2 (1967).
43. Adhes. Age, 9, № 4, 32 (1966).
44. Soc. Plast. Ind. Sec., 17C, 1 (1965).
45. Aerospace Eng., 21, № 5, 70 (1962).
46. Journal Vacuum Sci. and Techn., 3, № 2, 54 (1966).
47. Aviation Week, 83, № 1, 1, 58 (1965).
48. Adhes. Age, 9, № 4, 32 (1966).
49. Robertson A. C., Brown E. L., Adhes. Age, 11, № 12, 26 (1968).
50. Space Age News, 11, № 7, 40 (1968).
51. Кейгл Ч. Клеевые соединения. Пер. с англ. под ред. Кардашова Д. А., М., «Мир», 1971. 294 с.
52. Adhes. Age, 11, № 12, 26 (1968).
53. Interavia, № 7318, 24 (1968).
54. Фрейдин А. С., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, № 1, 75 (1969); Изготовление строительных конструкций на основе пластмасс. Под ред. Ковальчука Л. М. и Фрейдина А. С., М., Госстройиздат, 1966. 324 с. Указания по склеиванию строительных конструкций с применением пластмасс, алюминия и асбестоцемента. М., Госстройиздат, 1965. 119 с.
55. Губенко А. Б., Фрейдин А. С., Шолохова А. Б., Ганский К. А., Пласт. массы, № 3, 63 (1964).
56. Чистяков А. М. и др., Пласт. массы № 5, 53 (1967).
57. Фрейдин А. С., Орлова Л. Б. и др. В сб. «Технология изготовления клеевых панелей из пластмасс, алюминия, асбестоцемента и бетона». М., Госстройиздат, 1963. 146 с.
58. Чистяков А. М., Разработка и исследование вопросов ускоренного склеивания с контактным нагревом трехслойных строительных конструкций на основе пластмасс. Диссертация, Москва, ЦНИИСК им. Кучеренко, 1965.
59. Adhäsion, 11, № 9, 396 (1967).
60. Adhäsion, 10, № 7/8, 291 (1966).
61. Игонин Л. А. Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания. Таллин, изд. Таллинского политехнического института, 1966. См. с. 145; Фрейдин А. С., Шолохова А. Б., Бетон и железобетон, № 5, 226 (1963).
62. Александрян Э. П. Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания, Таллин, изд. Таллинского политехнического института, 1966. См. с. 191.
63. Захаров Л. В. Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания, Таллин, изд. Таллинского политехнического института, 1966. См. с. 173.
64. Лизарев А. Д., Строит. пром., № 1, 40 (1958).
65. Шолохова А. Б. Исследование синтетических клеев для склеивания асбестоцемента и бетона между собой и с другими

- материалами. Диссертация. Москва, ЦНИИСК им. Кучеренко, 1966.
66. Чистяков Н. Н., «Водоснабжение и сантехника», № 10, 34 (1966).
 67. Чапский К. А., Альперин В. П., в кн. «Прочность и деформативность конструкций с применением пластмасс», М., Стройиздат, 1966. 215 с.
 68. Рубенчик С. А., Транспортное строительство, № 7, 53 (1964).
 69. Александрян Э. П. Межотраслевые вопросы строительства. Сб. 5, М., изд. Центрального института научной информации по строительству и архитектуре Госстроя СССР, 1970. См. с. 14.
 70. Александрян Э. П., Саркисов К. А. В сб. «Доклады на научно-технической сессии Государственного комитета по гражданскому строительству и архитектуре при Госстрое СССР». Тбилиси, изд. Государственного комитета по гражданскому строительству и архитектуре при Госстрое СССР, 1971. См. с. 91.
 71. Хрулев В. М. Синтетические клеи и мастики (применение в строительстве). Под ред. Кардашова Д. А., М., «Высшая школа», 1970. 368 с.
 72. Хрулев В. М. В сб. «Склеивание бетона в сооружениях». Изд. Новосибирского областного управления НТО стройиндустрии, 1971. 140 с.
 73. Хрулев В. М. Синтетические клеи в железнодорожной технике. М., «Транспорт», 1965. 151 с.
 74. Рубенчик С. А. Клеи для металлов и их применение в конструкциях железнодорожного транспорта. М., Трансжелдориздат, 1963. См. с. 143.
 75. Рубенчик С. А. Исследование влияния технологии склеивания эпоксидными клеями на прочность клеевых соединений стали. Диссертация, Москва, 1968; Рубенчик С. А. В сб. «Исследование свойств конструкционных полимерных материалов, применяемых в железнодорожном транспорте», М., «Транспорт», 1966.
 76. Adhes. Age, 5, № 5, 24 (1962).
 77. Брант А. А., Технология судостроения, № 8, 3 (1968).
 78. Iron Age, Metalwork Internat., 7, № 11, 27 (1968).
 79. Шмурак И. Л., Узина Р. В., Ионов Т. В., Кричевская Е. Д., Сафонова М. М. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе». Ч. 2. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 62.
 80. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение, Л., «Судостроение», 1967. 399 с.
 81. Головин Г. В. Проблема склеивания костей. М., «Медицина», 1964. 174 с.
 82. Штейнгард Ж. Э., Бляхман Е. М. В сб. «Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе». Ч. 2. Л., изд-во ЛДНТП, 1969. См. с. 74.
 83. Обуховская О. Ф. В сб. «Клеи и соединения на их основе». Вып. 2. М., изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970. См. с. 81.
 84. Николаев В. М., Труфанова К. А., Гладиллина Т. П., Малаева В. П. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Ч. 2. Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 30.
 85. Апарцева Е. А., Демченко Т. Д., Оробченко Е. В., Петрова А. П., Оробченко Н. С. В сб. «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов». Ч. 2. Л., изд-во ЛДНТП, 1971. См. с. 36.
 86. Кардашов Д. А., Эпоксидные смолы. М., изд. ВИНТИ, 1959. 39 с.
 87. Махмудов М. Д., Мустафаев А. Д., Холодильная техника, № 6, 7 (1967).
 88. Мустафаев А. Д., Махмудов М. Д., Холодильная техника, № 3, 31 (1968).
 89. Махмудов М. Д., Мустафаев А. Д., Холодильная техника, № 10, 8 (1969).
 90. Протасов В. Н., Исследование процесса восстановления нефтепромыслового оборудования с помощью синтетических клеев, Диссертация. Москва, Институт нефтехимической и газовой промышленности им. П. М. Губкина, 1967.
 91. Кардашов Д. А., Кудишина В. А., Шумская Н. И., Эпоксидные смолы и техника безопасности при работе с ними. М., «Машиностроение», 1964. 136 с.
 92. Марголина Ю. Л., Воюцкий С. С., Зав. лаб., 14, № 3, 321 (1948).
 93. Sewis I. D., Rubb. Chem. Technol., 38, 689 (1965).
 94. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И., Ломакин А. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 21 (1962).
 95. Шрейнер С. А., Зубов П. И., ДАН, 124, № 5, 1102 (1959).
 96. Воюцкий С. С., Вакула В. Л., Успехи химии, 28, № 6, 701 (1959).
 97. Воюцкий С. С., Марголина Ю. Л., Медведева А. М., ДАН, 111, 1267 (1956); Коллоид. ж., 18, 4 (1956).
 98. ГОСТ 14759—69.
 99. ГОСТ 14760—69.

УКАЗАТЕЛЬ МАРОК КЛЕЕВ

Аральдит 1 105, 110—113, 159
 Аральдит AU-1 111
 Аральдит AV-8 113, 114
 Аральдит AV-114 98, 99
 Аральдит AV-121 98—100
 Аральдит AV-123B 98—100
 Аральдит AV-124 98, 99
 Аральдит AW-106 98, 99
 Аральдит AW-112 98, 99
 Аральдит AW-127 98, 99
 Аральдит AY-101 98—100
 Аральдит AY-103 98—100
 Аральдит AZ-15 112, 113
 Аральдит AZ-102 98—100
 Лэробонд 422 163
 Лэробонд 2143 134
 Лэробонд 3021 134
 Лэробонд 3030 129, 131

БОВ-1 80, 81, 90
 БОВ-3 91
 Бондмастер M-611 141
 Бостик 2000 141

ВК-1 124—126, 151, 152, 157
 ВК-1М 122, 124—126, 151, 157
 ВК-1МС 122, 124—126, 151, 152, 157
 ВК-7 126, 127, 152, 157
 ВК-9 94—97, 156
 ВК-16 127
 ВК-32-ЭМ 104, 105, 108, 109, 151, 157
 ВТ-200 126

Гра-Бонд 2108 132

Д-2 103, 104
 Д-6 82
 Д-9 78, 79, 82—84
 Д-9а 78, 79, 82
 Д-10 93—95
 Д-22 105, 106
 Д-23 105, 106
 Д-54 105, 106
 К-54/6 57, 61, 78, 79, 82
 К-115 57, 61, 64, 78, 79, 82
 К-126 58
 К-134 59, 61, 80—82, 173
 К-139 59, 61
 К-140 59
 К-147 59, 61, 80—82, 85, 173
 К-153 56, 58, 61, 78, 79, 82, 85—87, 89, 152, 173
 К-160 57
 К-168 57, 78, 79, 82
 К-176 57
 К-201 57, 61, 78, 79, 82
 К-293 57, 78, 79, 82
 К-300-61 94, 95, 97
 К-400 94, 95, 97, 156
 КЛН-1 80—82, 87—89, 152
 КТП-1 182
 КХТ-1 110, 156
 КХТ-2 110, 156

Л-4 77—79, 82, 83, 108, 109, 157, 182

МАТИ К-2 105, 109
 МАТИ К-2М 109, 110
 МАТИ К-2П 109, 110
 Метлбонд 302 116, 139
 Метлбонд 311 119, 120

Метлбонд 326 132
 Метлбонд 328 159
 Метлбонд 329 132
 Метлбонд 4021 163
 МЭ-1 114, 115

Нармко 3135 100
 Нексус-1 142

ПК-10 128
 Пластилок 620 163
 Полифильм 1001 131
 ПФЭД 80—82
 ПЭД 80—82
 ПЭД-Б 80—82, 89

Резивелд № 4 100
 Резивелд 7007 128
 Резинобонд 907 142

СКДА 126

Т-10 60, 64
 Т-111 122—124
 Термосет 101, 141
 ТФЭ-9 60, 122, 123

УП-592 91

Фильмекс 131
 ФЛ-4С 121, 151, 157
 ФЭ-5 173
 ФЭ-10 173

Хемгрип НТ 133, 134
 Хидакс 1197 133
 Хиликс К-321 144
 Хиликс К-393 141

Шелл-422-1 163

ЭЖ-5 57, 61, 64
 Эккобонд SF-40 139
 Эпазол EP-11 134, 135
 Эннбонд 139
 Эпоксид П 105, 108, 109
 Эпоксид Пр 105—109
 Эпоксидлайт 5524 133
 Эпоксидлайт 8822 133
 Эпон VI 100, 101, 180
 Эпон VII 101
 Эпон 422 116
 Эпон 911-F 133
 Эпон 911-S 133

Эпон 927 158
 Эпон 934 170, 171
 Эпон 1031 118, 119
 Эпон 1045-A-80 141
 Эпон 4221 118
 Эпон Адгезив 95 171
 Эпон Адгезив 942, 135, 136
 ЭПЦ-1 78, 79, 82, 84, 85, 152, 173, 176
 ЭПЦ-2 78, 79, 82, 173

A-700 131
 AF-111 141
 AF-126 127

BSL-308 130
 BSL-312 130
 BX-401 137
 BX-402/TETA 137

Ch S Эпоксид 1001 114

E-1068 114
 EC-1427 141
 EC-1469 132
 EC-2186 129
 EC-2214 132
 E. C. Aluminium 141
 E. C. Steel 141
 ECF-111 168

FM-1000 120, 121, 159, 160
 FPL-710 116, 117
 FPL-828 92, 93
 FPL-852 92, 93
 FPL-852a 92, 93
 FPL-878 116, 117
 FPL-881 116, 117

HT-422 116
 HT-424 118, 158, 170

Pe-12 135

SC-1033 119, 120

VA-115+Эпон 100

9F-20 142
 318 Ридакс 130
 961X-1 129

Давид Алексеевич Кардашов
ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ

Редактор *Г. М. Медникова*
Технический редактор *А. С. Кочетова*
Художник *В. М. Казинцев*
Корректоры *Т. Р. Киприянова и Т. Е. Ильтерякова*

Т02593. Сдано в наб. 21/XII 1972 г. Подп. в печ. 26/II 1973 г.
Формат бумаги 84 × 108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 10,8.
Уч.-изд. л. 9,95. Тираж 12500 экз. Зак. 1253.
Изд. № 122. Цена 51 коп.

Издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 23

Московская типография № 11 «Союзполиграфпрома» при
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская, д. 1.