
Содержание

К читателю	5
Глава 1. СКЛЕИВАНИЕ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ	7
Глава 2. НЕМНОГО ИСТОРИИ	9
Глава 3. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	12
Глава 4. НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДГЕЗИИ	21
Глава 5. ОБЛАСТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ	29
Глава 6. КОМПОНЕНТЫ КЛЕЕВ	33
Глава 7. ВИДЫ КЛЕЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ	37
7.1. Реактопласты	39
7.1.1. Клеевые материалы на основе реакционноспособных мономеров	39
7.1.2. Клеи на основе каучуков	54
7.1.3. Клеи на основе фенолоформальдегидных смол	58
7.1.4. Полиуретановые клеи	61
7.1.5. Клеи на основе эпоксидных смол	62
7.2. Термопласты	87
7.2.1. Клеи-расплавы	87
Глава 8. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ	89
8.1. Очистка и обезжиривание	89
8.2. Специальные способы подготовки	95
Глава 9. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СКЛЕИВАНИЯ	100
9.1. Величина, направление и характер нагрузки	102
9.2. Анализ напряженно-деформированного состояния клеевого соединения в виде одинарной нахлестки и расчет его параметров	107
9.3. Конструкция клеевого соединения	111
9.4. Условия эксплуатации клеевых соединений	115
9.5. Выбор клея	115
9.6. Приготовление и нанесение клея	120
9.7. Монтаж склеиваемых деталей. Образование клеевого соединения	121

9.8. Другие факторы, влияющие на прочность склеивания	123
9.9. Контроль качества склеивания	124
Глава 10. ОСОБЕННОСТИ СКЛЕИВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	125
10.1. Склеивание металлов	125
10.2. Особенности склеивания пластмасс	131
10.3. Склеивание резин с металлами	134
Глава 11. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕРМЕТИЗАЦИИ	137
Глава 12. ПРИМЕРЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКИХ ПРОКЛАДОК	143
Глава 13. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ	151
13.1. Устранение течей в системе охлаждения двигателя	152
13.2. Фиксация и герметизация резьбовых соединений	158
13.3. Восстановление посадок подшипников качения	161
13.4. Восстановление посадок, втулок, шкивов, шестерен	165
13.5. Замена подшипника скольжения якоря стартера в картере сцепления	166
13.6. Герметизация микротрещин в корпусных деталях	169
13.7. Ремонт нитей обогрева задних стекол	171
13.8. Приклеивание зеркала заднего вида	172
13.9. Приклеивание ручки поворотного стекла	175
13.10. Фиксация шпилек в отверстиях с поврежденной резьбой	176
13.11. Ремонт бескамерных шин	177
13.12. Герметизация системы выпуска отработанных газов	182
13.13. Герметизация бензобака	185
13.14. Вклеивание и герметизация стекол	186
13.15. Ремонт пластмассовых деталей	190
13.16. Использование клеев для ремонта салона автомобиля	196
13.17. Соединение трубопроводов	198
13.18. Герметизация трубопроводов	199
Глава 14. ТРЕБОВАНИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА	201
Заключение	205
Список литературы	206

К читателю

Сегодня трудно представить, что при ремонте и обслуживании современного автомобиля можно обойтись без клеев и герметиков. Приклеиваются тормозные накладки (клей в этом случае выдерживает не только высокие механические нагрузки, но и большие перепады температур). Вклеиваются стекла в кузов (клеевой шов «обязан» компенсировать коэффициенты расширения стекла и стали при нагреве и охлаждении, а при движении «справляться» с механическими нагрузками, которые кузов и стекло воспринимают по-разному). Да и стекло нужно не просто закрепить, но позаботиться и о герметичности шва. В общем, дел для клеевых материалов хватает. И если от нечаянного удара у вас на коленях вдруг окажется зеркало заднего вида, считайте, что вам повезло: правильно подобранный состав «позволил» разрушиться только клеевому шву. В противном случае можно было получить травму, могло оторваться зеркало с частью лобового стекла, стоимость и замена которого не сравнятся со стоимостью тюбика клея.

Мечта любого автолюбителя — иметь под рукой один, максимум два клеевых состава, способных обеспечить любой ремонт: восстановить поврежденную деталь, устранить течь. Увы... Как нельзя иметь лекарство от всех болезней, так нельзя в любых ситуациях довольствоваться эпоксидным и резиновым клеями, как это было в советские времена, когда слово «герметик» было

малознакомо, а обладатели клея БФ-4 или 88-НП были счастливы

Приведенный «круг обязанностей» клеевых материалов вполне достаточен, чтобы навсегда распрощаться с идеей «одного тюбика на все случаи жизни». Именно этим и объясняется разнообразие марок клеев на прилавках магазинов, назначение которых понятно далеко не всем. Поэтому при ремонте с применением клеев и герметиков очень важно правильно подобрать нужный состав и грамотно применить его, используя сильные стороны, и обойти недостатки клеевого соединения, а главное — не переоценить возможности состава.

Игнорирование основных принципов склеивания может привести к тому, что клеевое соединение окажется непрочным и сможет разрушиться даже без приложения внешних сил. И наоборот, правильное проектирование клеевого соединения, подбор клея и соблюдение технологии его использования позволит применять клеи не только в самых ответственных узлах и деталях автомобиля, но и, например, в лопасти винта вертолета или крыле самолета.

Глава 1

СКЛЕИВАНИЕ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Природа располагает большим количеством клеящих веществ. Например, раковинные амёбы используют в качестве строительного материала вещества, содержащиеся в собственных телах. Амёба собирает песчинки, обломки раковин, а затем благодаря капиллярным силам заполняет крошечные промежутки между «строительными блоками» застывающей жидкостью, выделяемой клеткой.

Моллюски рода янтина создают пенистый «плот» на поверхности воды для размещения своих коконов. Полукруглой ямкой подошвы ноги они захватывают порцию воздуха, которую покрывают оболочкой из затвердевающей слизи, и «приклеивают» получившийся воздушный баллончик к плоту. Склеивая вместе по 6—10 пузырьков, моллюск строит воздушную спираль длиной до 12 см и шириной около 2 см. Этот же принцип строительства применяют бойцовские рыбки, богомолы и некоторые земноводные.

Морские звезды имеют в своем арсенале водостойкий клей, с помощью которого (наряду с присосками) закрепляются на скользких камнях. Вода не растворяет этот материал, собственные выделения помогают звезде отклеиваться и перемещаться на другое место. Пауки создают ловчие сети из паутинных нитей, смазывают их вязким секретом, собирающимся на воздухе в клейкие капельки, и таким образом ловят добычу.

Бумажные осы строят гнезда, добывая строительный материал на старых подсыревших от непогоды деревянных штакетниках: соскабливают челюстями волокна древесины, пропитывают слюной и переносят их к гнезду. Затем еще раз пережевывают материал, добавляя к нему клейкий слюнный секрет, цементирующий мельчайшие кусочки древесины. Любопытно, что современный способ изготовления бумаги в принципе не отличается от осинового.

Черные стрижи собирают растительный пух, перышки, кусочки бумаги и другой легкий материал, склеивают быстрозатвердевающей слюной и сооружают в дупле или скальной трещине чашевидное гнездо.

Специфические особенности растительного листа в качестве строительного материала используются при «сооружении» укрытий для потомства: яркая южноафриканская улитка прячет потомство в воронке, которую сворачивает из листа и склеивает слизью.

Наблюдения за живой природой всегда служили импульсом для развития человеческой мысли. Первоначально речь шла только об инстинкте сохранения жизни, позже, в век техники, возникло целое направление, названное бионикой, изучающее особенности строения и жизнедеятельности организмов с целью создания по их подобию новых приборов, механизмов, систем. Прочностные характеристики паутины давно и с успехом используются в технике. Рецептура слюны птиц, выющих гнездо, способное вынести тяжесть нескольких птенцов, послужила прообразом современных клеевых составов.

Глава 2

НЕМНОГО ИСТОРИИ

Уже в первобытном обществе люди умели пользоваться природными клеями и минеральными вяжущими веществами. Сначала они овладели гончарным искусством — обмазывали деревянные и плетеные сосуды, а затем стали возводить примитивные постройки с использованием глины, к которой в качестве армирующих материалов подмешивали солому, тростник и другие растительные волокна.

Еще в неолитический период, «новый каменный век» (VIII—III вв. до н.э.), который характеризуется переходом от присваивающего хозяйства (собирательства и охоты) к производящему (земледелию, скотоводству), люди обратили внимание на выделяющуюся при обработке шкуры, костей и сухожилий животных жидкость, которая застывала при низких температурах и обладала хорошими клеящими свойствами (животный клей).

Склеивание, лакирование, живопись были в высокой степени развиты в Древнем Египте, Греции, Китае, Хорезме и других государствах. Весьма важным и интересным археологическим открытием стала обнаруженная в Дер-Эль-Бари (1922) гробница 18-летнего фараона Тутанхамона (XIV в. до н.э.). В ней в большом количестве обнаружили клеящие вещества: костный клей, смолы, пчелиный воск, гипс, а также большой кусок животного клея.

В Древнем Риме, впитавшем культуру Греции, были известны технические приемы процессов склеивания и лакирования.

Клеи применялись для склеивания дерева, папируса при изготовлении письменного материала. В XVII веке появились первые заводы, вырабатывающие клей из костей, сухожилий, мездры, а также отходов рыбного промысла.

Еще в начале XIX века главное значение в практике склеивания имели составы животного и растительного происхождения. Собственно, и в настоящее время они все еще применяются для склеивания пористых материалов, например бумаги.

В период Первой мировой войны казеиновые клеи широко применяли для изготовления деревянных каркасов самолетов. Однако клеи такого типа имели ограниченную стойкость к действию влаги и обрастали плесневыми грибами. Недостатки клеев природного происхождения послужили важным стимулом для создания (начиная с 1930-х годов) новых клеев, основой которых послужили синтетические смолы и другие искусственные материалы.

Фенолоформальдегидные смолы стали первыми синтетическими смолами, сыгравшими важную роль в технике склеивания. Первоначально их использовали для изготовления деревянных конструкций и фанеры. Затем требования авиационной промышленности, связанные с необходимостью создания клеев для соединения металлов, привели к разработке модифицированных композиций на основе фенольных смол, содержащих синтетический каучук, снижающий угрозу расслоения клеевых соединений. В 1950-е годы в качестве основы клея стали использоваться эпоксидные смолы (олигомеры), что дало возможность исключить из состава клея растворитель. Затем начали применяться клеи на основе полиуретановых, акрилатных (в том числе цианакрилатных) и других смол, появились мономерные и водорастворимые клеи.

В настоящее время клеи широко используются в бумажной, обувной и деревообрабатывающей промышлен-

ленности, возросло их использование при создании промышленного оборудования, в строительстве, транспорте, контрольно-измерительных приборах, а также для военных и космических целей. В последние десятилетия прошедшего века было разработано много новых синтетических смол и других продуктов, послуживших основой для создания более простых в применении эластичных и долговечных клеев, соединяющих различные материалы. Более того, разработка новых клеев сопровождалась совершенствованием технологии склеивания.

Глава 3

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Итак, мы уже выяснили, что приоритет использования клеевых соединений принадлежит природе. Этот факт, видимо, и является причиной того, что до сих пор не существует единой теории склеивания (адгезии), а ее познание (подобно процессу познания самой природы) бесконечно. Исследования ведутся постоянно, причем во многих странах, поэтому научная литература данного направления изобилует терминами иноязычного происхождения: адгезия, когезия, адгезионное соединение, субстрат, компаунд.

Производители и торговые структуры, занимающиеся распространением клеев и герметиков, в погоне за покупателем придумали различные ухищрения: здесь и «смертельная резина», и «холодная сварка», и «жидкие гвозди».

Но наши автолюбители — народ образованный и в долгу не остаются, часто просят продать им электроды, чтобы «варить холодной сваркой», или спрашивают, «чем забить жидкий гвоздь, если он жидкий».

Чтобы расставить все по своим местам, нам не обойтись без знакомства с общепринятыми у специалистов терминами и определениями.

Адгезив (клей) — любой материал, способный сцепляться с другими материалами и (или) соединить между собой две поверхности разных тел. К адгезивам относятся все многообразие клеев, герметиков, шпатлевок, мастик, грунтовок и красок.

Адгезия (от лат. *adhaesio* — прилипание, сцепление) — поверхностное явление, суть которого заключается в возникновении физического или (и) химического взаимодействия между клеем и склеиваемыми поверхностями, что в итоге приводит к образованию адгезионного соединения.

Герметик (клеевой состав). Отличие клея от герметика заключается не столько в свойствах материалов, сколько в их назначении. Основная задача клея — обеспечить прочную фиксацию двух или более деталей, а функции герметиков ограничиваются только обеспечением заданного уровня герметизации; прочности соединения при этом не требуется, дабы избежать проблем при разборке таких соединений. В то же время существуют материалы, например для крепления стекол в проеме кузова, которые являются одновременно и клеями, и герметиками. Они так и называются — клеи-герметики, обладают прочностными характеристиками, свойственными высокопрочным клеям, и отличаются высокими деформационными свойствами, то есть эластичностью, которая свойственна всем герметикам. Как правило, толщина клеевого шва составляет 0,05—0,15 мм. Толщина слоя герметика может превышать 1 мм.

Клеевое соединение неразъемно, поэтому любая система «адгезив—субстрат» характеризуется не только величиной адгезионной прочности, но и характером разрушения составляющих. Изучение характера разрушения клеевого соединения имеет как теоретическое, так и практическое значение, так как позволяет выявить слабые места клеевого соединения и искать пути повышения его работоспособности. Виды разрушения клеевых соединений имеют общепринятую классификацию:

- **адгезионное** (рис. 1, а) — разрушение клеевого соединения характеризуется тем, что адгезив полностью отделяется от субстрата;
- **когезионное** (рис. 1, б) — разрушение происходит по адгезиву или одной из склеиваемых деталей;

- **смешанное** (рис. 1, в) — разрушение происходит частично по адгезиву, частично — по субстрату.

Клеи (клеевые составы) представляют собой вещества или смеси веществ органической, элементоорганической или неорганической природы, которые благодаря сочетанию определенных свойств могут с достаточной прочностью сцепляться с другими материалами и (или) соединять их.

Когезия — сцепление частиц, находящихся в одном агрегатном состоянии, в материале (теле), обусловленное действием сил межмолекулярного взаимодействия, образованием водородных и (или) химических связей между составляющими его молекулами (атомами, ионами) и приводящее к объединению этих частиц в единое целое.

Композиционные материалы (композиты) — материалы, образованные объемным сочетанием химически разнообразных компонентов с четкой границей раздела между ними. Характеризуются свойствами, которыми не обладает ни один из компонентов, взятый в отдельности.

Мономеры — низкомолекулярные соединения, которые способны к образованию взаимопроникающих сеток путем гомополимеризации или сополимеризации. Мономерные клеи особенно в последнее десятилетие широко стали применяться при стопорении резьбовых соединений.

Отвердители — это вещества, которые вводят в клей для его перехода из жидкого состояния в твердое за счет изменения химической структуры основы клея.

Полимерные клеи — клеи на основе полимера синтетического или природного происхождения. Основой полимерных клеев могут быть реактопласты или термопласты.

Подавляющее большинство клеев, используемых при ремонте и техническом обслуживании автомобиля,

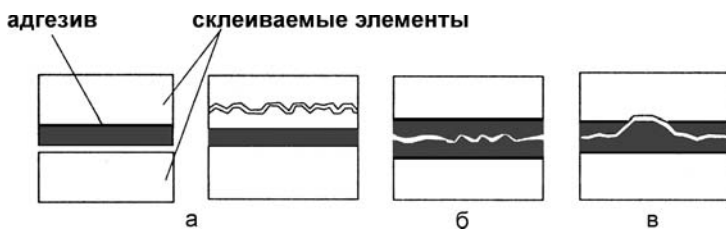


Рис. 1. Виды разрушения клеевых соединений: а — адгезионное; б — когезионное; в — смешанное

относится к классу полимерных материалов. Именно поэтому все многообразие клеев и герметиков, используемых при ремонте автотранспортных средств, часто заменяют словосочетанием «полимерные материалы», «полимерные клеи» или просто «полимеры», что не является ошибкой, однако в науке каждый из перечисленных терминов имеет свое четкое определение.

Полимеры — высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых структурных единиц (звеньев), соединенных химическими связями. Часто полимерами называют также высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из различных нерегулярно повторяющихся звеньев, например статистических, синтетических сополимеров. Полимеры служат материалами, на основе которых получают пластические массы и клеи различного назначения. Говоря о применении полимерных материалов при ремонте автомобилей, чаще всего подразумевают использование клеев и герметиков.

Реактопласты — пластические массы, переработка которых в изделия сопровождается необратимой химической реакцией, приводящей к образованию неплавкого и нерастворимого материала. Реактопласты содержат обычно большое количество наполнителя (сажи, стекловолокна, мела и др.). Наиболее распространены реак-

топласты на основе фенолоформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и карбамидных смол.

Релаксация — процесс установления в системе термодинамического равновесия после выведения исследуемой системы из данного состояния. Среди релаксационных процессов в полимерах большое значение имеют механические характеристики упругости и вязкости, проявляющиеся во временной зависимости.

Субстрат (от лат. *substratum* — подстилка, подкладка) — поверхность детали, участвующая в адгезионном взаимодействии с адгезивом в процессе формирования адгезионного (клеевого) соединения.

Температура стеклования (ТС) — температура, при которой полимер переходит из высокоэластичного или вязкотекучего состояния в стеклообразное. Так как этот переход происходит в диапазоне температур, достигающем нескольких десятков градусов, ТС характеризует его условно и зависит от скорости охлаждения и способа определения физического состояния. ТС — важная эксплуатационная характеристика полимера, так как она соответствует верхней температурной границе полимеров и нижней границе морозостойкости каучуков и резин. Введение пластификаторов снижает ТС.

Теплостойкие клеи — клеи, после завершения склеивания создающие клеевой шов, способный сохранять прочность при высоких температурах (выше 900°C). В эту группу входят полиароматические, кремнийорганические, неорганические клеи, некоторые виды фенолоформальдегидных клеев.

Термопластичные клеи — клеи на основе термопластов, затвердевающие при склеивании и склонные к повторному размягчению при нагреве. Термопластичные клеи выпускают в виде растворов полимеров в органических растворителях; начальных продуктов полимеризации (олигомеров), представляющих собой вязкие жидкости; липких лент, пленочных клеев. В группу тер-

мопластичных клеев входят полиакриловые и полиамидные клеи, а также клеи на основе полиэтилена, поливинилхлорида, сополимера этилена с винилацетатом, полиизобутилена и различных эластомеров. Термопластичные клеи отличаются высокой эластичностью и низкой теплостойкостью. Затвердевание термопластичных клеев происходит в результате испарения растворителей или затвердевания после расплавления, при этом химическая структура состава не изменяется. Термопластичные клеи применяются для склеивания неметаллических материалов в изделиях несилового назначения. Некоторые клеи (карбинольный, модифицированный метилолполиамидный, полиакриловые и эластомерные) могут быть использованы для склеивания металлов между собой и с различными пластическими массами, резинами и другими материалами.

Термопласты — пластические массы, способные размягчаться при нагреве и затвердевать при охлаждении. В отличие от реактопластов термопласты могут подвергаться повторной переработке. Наиболее распространены термопласты на основе полиолефинов, поливинилхлорида, полистирола.

Термореактивные клеи — клеи на основе реактопластов, отверждение которых при образовании клеевого слоя происходит при нагреве (клей горячего отверждения) или без нагрева (клей холодного отверждения). При отверждении термореактивного клея в результате химической реакции с выделением теплоты образуются неплавкие и нерастворимые полимеры трехмерной структуры. Термореактивные клеи могут быть одно-, двух- или многоупаковочными. К термореактивным относятся эпоксидные, полиэфирные, полиуретановые, карбамидные, кремнийорганические, фенолоформальдегидные и другие клеи. Термореактивные клеи обладают, как правило, относительно высокой прочностью при повышенных температурах. Благодаря более полному отверждению клеи горячего отверждения обес-

печивают более высокую теплостойкость и прочность клеевых швов, чем клеи холодного отверждения. Термоактивные клеи применяются как конструкционные для высоконагруженных конструкций и для эксплуатации при воздействии жестких внешних условий (высоких и низких температур, радиации, влажности и химически агрессивной атмосферы).

Формообразующие клеевые материалы (холодная сварка) — материалы, которые после отверждения способны не только склеивать два или несколько элементов, но и принимать заданную форму и размеры. До настоящего времени таким материалам нет четкого и правильного определения ни в России, ни за рубежом. Например, в Германии фирма, занимающаяся разработкой таких материалов, называется Multi Metall, и подобная приставка существует в наименованиях всех их составов. В России за такими материалами укоренилось название «холодная сварка». Но эти материалы к сварке не имеют никакого отношения, они работают по законам склеивания.

Эластомерные клеи (резиновые клеи) — полимерные клеи на основе натурального или синтетического каучука, которые могут содержать вулканизаторы, наполнители (технический углерод, оксиды цинка, магния, титана), синтетические и природные смолы, пластификаторы, стабилизаторы, препятствующие старению, растворители. В зависимости от температуры склеивания различают эластомерные клеи горячей (100°C и выше) и холодной (комнатная температура) вулканизации. Последние называют также самовулканизирующимися составами.

Эластомеры — полимеры, обладающие при обычных температурах высокоэластичными свойствами, то есть способные к огромным (до многих сотен процентов) обратимым деформациям растяжения. Типичными представителями эластомеров являются каучуки и резина.

Эпоксидные клеи — реактивные клеи на основе эпоксидных смол или продуктов их модификации и от-

вердителей. Они могут содержать наполнители (порошки металлов и оксидов металлов, синтетические и стеклянные волокна и ткани из них), эластификаторы (каучуки, олигоэфиракрилаты, термопласты), пластификаторы (фталаты, себацинаты), растворители (спирты, кетоны, эфиры, ксилол), реакционноспособные компоненты (глицидиловые эфиры) и др. Эпоксидные клеи выпускают в виде готовых композиций (пленки, порошки) или отдельными компонентами (пасты, вязкие жидкости), которые смешивают непосредственно перед использованием. Они обладают высокой адгезией к полярным поверхностям, не выделяют летучих продуктов и дают незначительную усадку при отверждении. В зависимости от температуры отверждения эпоксидные клеи разделяют на эпоксидные клеи холодного, комнатного и горячего отверждения. Эпоксидные клеи — одна из самых универсальных групп клеев, применяемых во всех областях народного хозяйства: машиностроении, строительстве, космической и авиационной технике, транспорте, судостроении и т.д.

Эпоксидные клеи горячего отверждения — эпоксидные клеи, температура отверждения которых выше $+100^{\circ}\text{C}$. Отвердителями в них служат ароматические амины, ангидриды многоосновных карбоновых кислот, дициандиаמיד, фенолоформальдегидные смолы. Срок хранения клеев — не менее 24 ч, а клеев с отвердителем дициандиамидом — 6—12 месяцев; при температуре $+120\dots+200^{\circ}\text{C}$ они отверждаются в течение 1—2 ч. Клеевые соединения на их основе имеют прочность при сдвиге до 35 МПа, работоспособны до $+200\dots+250^{\circ}\text{C}$.

Эпоксидные клеи холодного отверждения — эпоксидные клеи, для отверждения которых не требуется дополнительный подогрев. В их число входят клеи, отверждение которых лежит в пределах комнатной температуры $15\text{—}35^{\circ}\text{C}$ и более низких температурах. Отвердителями в эпоксидных клеях комнатного отверждения служат алифатические амины (полиэтиленполиамины, диэтилен-

триамин, триэтилентетрамин, гексаметилендиамин), низкомолекулярные полиамиды. При использовании комплекса трехфтористого бора эпоксидные клеи комнатного отверждения за 4—12 ч достигают твердости такой степени, при которой изделие можно подвергать дальнейшей механической обработке. Отверждение ускоряют введением фенолов, спиртов, третичных аминов. Однако максимальная прочность клеевых соединений достигается после нескольких суток выдержки. Для эпоксидных клеев, отверждающихся при отрицательных температурах, отвердителями служат комплексы фторида бора с гликолями, алифатическими аминами или эфирами, смеси аминов с трифенилфосфитом. Срок хранения этих составов при комнатной температуре — несколько минут. Для получения высокопрочного клеевого слоя в некоторых случаях требуется выдержка при комнатной или повышенной температуре.

В ближайшем будущем, по-видимому, не заставит себя ждать появление новых терминов и понятий, на сегодняшний же день обходиться имеющимся арсеналом все сложнее и сложнее. Как, например, следует назвать не поддающийся обработке напильником материал, полученный при обычном смешивании двух полимерных компонентов?!

Глава 4

НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДГЕЗИИ

В основе процесса склеивания лежит комплекс явлений, при этом наибольшее значение имеет адгезия. Природу и закономерности адгезии интенсивно исследуют разнообразными методами на различных объектах — от металлов и стекол до биологических клеток и полимеров. Однако до настоящего времени нет единой теории адгезии.

Исследователи многих стран пытались выяснить причины и характер образования связи между поверхностями, когда еще процессы склеивания не имели столь широкого применения, как в настоящее время.

Бехгольц и Нейман изучали прочность склеивания древесины разных пород и пришли к выводу, что на нее значительное влияние оказывает природа подложки: порода дерева, его капиллярная структура, направление среза.

Гернгросс впервые обратил внимание на зависимость прочности от химического состава клея. Он также высказал мнение о наличии химических связей между клеем и поверхностью склеиваемой древесины. Гернгросс отмечал, что обработка щелочью некоторых плохо склеивающихся пород дерева повышает адгезию к ним клея.

Харди и Дево, изучая смачивающее действие жидкостей, подтвердили химическую природу процесса прилипания оливкового масла к стеклу — реакция происхо-

дила только на поверхности раздела фаз, не проникая вглубь.

Талмуд, Гороховский, Бреслер и др. считали, что на процесс склеивания решающее влияние оказывает изменение поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Талмуд и Бреслер обнаружили в ряде случаев также наличие адсорбционных сил. Они считали, что явление адсорбции имело место при креплении каучука к латуни: в результате вулканизации происходила адсорбция молекул каучука, которые, будучи ориентированными, вызывали изменение свойств всего склеивающего слоя. На адсорбционные свойства оказывал влияние наполнитель, который мог способствовать развитию адсорбционных сил при адгезии.

Макбен обнаружил, что наименьшим склеивающим действием обладают жидкости, а наибольшим — аморфные смолообразные вещества. Было также установлено, что часто клеящая способность клея увеличивается с увеличением температуры плавления. На адгезию, по его мнению, оказывало влияние наличие в молекулах клея высокомолекулярных групп (гидроксильных и карбонильных), поскольку они обуславливали прочную связь клей—субстрат.

По мнению Макбена, адгезия зависела также от ориентации молекул в клеевом слое, которая распространилась вглубь на сотни молекулярных диаметров, причем наиболее сильная ориентация происходила на поверхности раздела фаз.

Макбен установил также, что прочность склеивания возрастала с уменьшением толщины клеевого слоя, так как увеличивалась степень ориентации.

Как видно из сказанного выше, процесс склеивания до сих пор рассматривается не как физико-химический процесс на поверхности раздела фаз, а как процесс, связанный со структурой субстрата и клеевого слоя. Таким образом, эти рассуждения не дают полного представления о причинах адгезии.

До настоящего времени нет единой общепринятой теории адгезии. Рассматриваемые ниже теории имеют под собой реальную почву и содержат теоретическое обоснование.

Из **электрической теории адгезии** следует, что субстрат, разделенный прослойкой адгезива, представляет собой конденсатор, разъединению обкладок которого препятствуют электрические силы.

В темноте при отрыве пленки из каучука, нитроцеллюлозы и др. от стекла, металла и других поверхностей можно наблюдать разряды, сопровождаемые свечением и легким треском. Исследования показали, что после отрыва поверхность каучука заряжается отрицательно, а поверхности стекла и металла — положительно.

Единственным объяснением, согласующимся со всеми экспериментальными данными, является следующее. Поверхности на границе раздела фаз, образовавшиеся при отрыве пленки, наэлектризованы противоположными зарядами в силу разделения друг от друга обкладок молекулярного электрического двойного слоя.

Следует отметить, что при нанесении на твердую поверхность пленки полимера из раствора контакт получается, безусловно, лучше, следовательно, плотность двойного электрического слоя больше. Однако после отрыва на воздухе плотность электризации на разъединенных элементах невелика вследствие происходящего при разрыве разряда. Это явление подтверждается увеличением силы отдира с увеличением скорости отдира. Поэтому регистрируемый после разрушения заряд поверхностей составляет весьма малую долю первоначального заряда, успевающего рассеяться при разрыве. Дальнейшие исследования показали, что плотность электризации — постоянная величина для каждой системы и зависит от химического строения молекул адгезива и подкладки.

Двойной электрический слой образуется вследствие перехода через фазовую границу электронов функциональных групп полимера (при наличии доноров и ак-

цепторов) или в результате ориентированной адсорбции полярных групп одной фазы на поверхности другой.

Сторонники **диффузионной теории** предполагают, что в подавляющем большинстве случаев адгезия обеспечивается только благодаря диффузии адгезива в субстрат. Согласно диффузионной теории, разработанной С.С. Воюцким и другими учеными, адгезия полимеров, как и аутогезия, происходит вследствие диффузии линейных молекул или их участков в субстрат и образования прочной связи между адгезивом и субстратом. Аутогезия сходна по характеру с адгезией, но при аутогезии происходит самодиффузия молекул, то есть диффундируют одинаковые молекулы, тогда как при адгезии имеет место диффузия макромолекул различных типов.

Отправными точками диффузионной теории являются линейное строение высокополимеров и гибкость их молекул, позволяющая совершать им микроброуновское движение. В соответствии с диффузионной теорией адгезии способностью к диффузии могут обладать только адгезивы. Однако при нанесении клеящих материалов из растворов сами склеиваемые материалы могут набухать или растворяться под действием растворителя, вследствие чего молекулы субстрата приобретают значительную подвижность, а отсюда возможна диффузия молекул склеиваемого материала в клей. Оба эти процесса могут привести к исчезновению поверхности раздела фаз и образованию прочного соединения, в ряде случаев превышающего прочность одного из элементов — клея или субстрата. Таким образом, адгезия вследствие диффузии представляет собой объемный процесс.

В отличие от адсорбционной теории адгезии, которая рассматривается ниже, диффузионная теория, как и электрическая, может объяснить несоответствие работы расслаивания работе, требующейся для преодоления молекулярных сил между поверхностью адгезива и субстрата. Также диффузионная теория объясняет зависимость работы адгезии от скорости расслаивания, если исходить из тех же предпосылок, которыми объясняется

повышение прочности склеивания при увеличении скорости разрыва.

По аналогии с растворением одного вещества в другом процесс диффузии может рассматриваться как растворение одного полимера в другом.

Помимо теоретических рассуждений, в пользу диффузионной теории адгезии говорит влияние на адгезию полимеров следующих факторов:

- длительности контакта при склеивании;
- температуры склеивания или термической обработки клеевого соединения;
- молекулярного веса клея;
- формы молекул клея и полярности макромолекул.

Повышение длительности контакта клея и склеиваемого материала под давлением приводит к увеличению прочности. Так, при склеивании каучука с целлофаном работа отслаивания в первые двадцать суток возрастает в три раза. Ни адсорбционная, ни электрическая теории не могут дать удовлетворительного объяснения зависимости прочности от длительности контакта адгезива и субстрата.

С точки зрения диффузионной теории адгезии, это происходит, поскольку макромолекулы полимера ввиду их больших размеров проникают в субстрат (целлофан) очень медленно.

Как видно из изложенного выше, диффузионная теория базируется на проникновении молекул адгезива в межмолекулярное пространство субстрата и предусматривает «переплетение» молекул адгезива и субстрата, что гарантирует прочное соединение.

Диффузионная теория, однако, не дает теоретического представления о механизме образования связи адгезив—субстрат в случае склеивания металлов полимерными клеями, следовательно, она объясняет лишь некоторые явления склеивания высокополимерных материалов термопластичными клеями.

Согласно **адсорбционной, или молекулярной, теории**, взаимодействие происходит на межмолекулярном уровне.

не благодаря силам молекулярной природы — от дисперсионных до обеспечивающих образование ковалентных связей.

Дебройн утверждал, что силы, возникающие на границе раздела, зависят от взаимодействия вторичных (межмолекулярных) сил, и что именно вторичные силы обеспечивают адгезию, так как один и тот же клей обычно склеивает самые разнородные материалы, причем ввиду большой инертности пары адгезив—субстрат химическое взаимодействие между ними маловероятно.

Наиболее важным и нерешенным окончательно до сих пор вопросом адсорбционной теории адгезии является вопрос о возможности создания достаточно прочной связи, например клей—металл, только за счет взаимодействия межмолекулярных сил.

Недостатком данной теории является отсутствие теоретической оценки характера и условий образования связи субстрат—полимер, поэтому во всех работах, которые посвящены молекулярным силам, обуславливающим адгезию, рассмотрение связи адгезии—субстрат заменяется рассмотрением адсорбции низкомолекулярных продуктов, то есть совершенно иного процесса. В связи с этим возникают большие расхождения между экспериментальными и теоретическими данными.

В заключение следует отметить, что адсорбционная теория адгезии не может дать теоретическое обоснование многих особенностей связи адгезив—субстрат, хотя очевидно, что действие адсорбционных сил на поверхности раздела фаз может существовать.

Химическая теория адгезии дает представление о химическом происхождении связи полимер—субстрат. Наиболее характерным примером является привулканизация каучука к латуни. При изучении механизма крепления каучука к латунированной поверхности было выяснено, что удовлетворительное крепление возникает при наличии серы в резиновой смеси. Связь образуется вследствие взаимодействия серы с медью, что приводит к получению на поверхности латуни сульфида одноа-

лентной меди. Этот сульфид реагирует либо с молекулой каучука по месту двойной связи, либо со свободной серой.

Объяснение образования адгезионной связи химическим взаимодействием между клеем и склеиваемым материалом не может быть достаточным, так как мы почти всегда имеем пары, которые не могут реагировать друг с другом. Поэтому образование адгезионной связи вследствие химического взаимодействия — это частный случай адгезии.

Сторонники **механической теории адгезии** утверждают, что клеевое соединение образуется исключительно за счет механического зацепления полимера в неровностях соединяемых материалов.

Роль механической адгезии, безусловно, велика и, видимо, часто является определяющей при склеивании пористых материалов (древесины, пенопластов, бетона и т.д.) независимо от того, что могут существовать химические или иные связи адгезив—субстрат.

Несмотря на значительные успехи в исследованиях адгезионного взаимодействия, достигнутые за последнее время, нельзя утверждать, что механизм такого взаимодействия достаточно ясен. По мере накопления экспериментальных данных и развития теоретических представлений становится ясным, что любой односторонний подход к явлению адгезии не может объяснить его достаточно полно. Можно считать, что положение даже усложнилось. Это связано с тем, что разработанные ранее теории адгезии претерпели значительную трансформацию. В настоящее время можно говорить о сближении ряда теорий по некоторым основным положениям. Это касается оценки адгезионного взаимодействия (или прочности адгезионного соединения) и выявления роли факторов, влияющих на данный показатель. Теперь общепризнано, что при определении прочности адгезионного соединения необходимо учитывать затраты энергии на деформацию субстрата или пленки адгезива, когезионные свойства последнего,

роль остаточных напряжений, распределение напряжений в соединении и их однородность.

Таким образом, для решения практических задач необходимо выделить вклад физических или химических факторов в прочность и долговечность клеевых соединений. Это достаточно сложно и еще далеко не всегда возможно. Однако для практических целей часто достаточно качественно представлять себе, как тот или иной фактор влияет на условия образования адгезионной связи и ее поведение в процессе эксплуатации конкретного изделия.

Так как приоритет использования клеевых соединений принадлежит природе, видимо, это основная причина того, что до настоящего времени нет единой теории адгезии (склеивания), а ее познание, — возможно, процесс бесконечный.