

УДК 668.3:539.4

**Строганов В.Ф.** – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

**Строганов И.В.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: tarhankut68@mail.ru

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

## **Эпоксидные адгезивы для соединения полимерных и разнородных материалов**

### **Аннотация**

Обоснована актуальность применения клеевых технологий для соединения полимерных и разнородных материалов. Обозначены проблемы соединения трудносклеиваемых полимерных субстратов. Рассмотрены зарубежные и отечественные аналоги полимерных адгезивов, ведущее положение среди которых занимают эпоксидные клеи. Их анализ позволил установить основной комплекс требований к разрабатываемым эпоксидным клеям. Предложен вариант модификации эпоксидиановых олигомеров карбоксилатными каучуками типа СКН-КТР, в результате чего получены блоколигомеры с концевыми эпоксидными группами. Их применение в эпоксидных клеевых композициях обеспечило получение модифицированных клеев с необходимым комплексом характеристик для соединения трудносклеиваемых адгезивов.

**Ключевые слова:** клеевые технологии, эпоксидные адгезивы, трудносклеиваемые субстраты, адгезионные и прочностные характеристики клеевых соединений.

### **Введение**

Последняя четверть XX в. характеризовалась значительным увеличением масштабов и темпов роста применения клеевых технологий и клеевых соединений во всех странах, в том числе и в России (до этапа развала производственного и научного потенциала страны), что было обусловлено развитием ряда основных приоритетных отраслей техники и промышленности: космической, авиационной, судостроительной, станкостроительной, автомобильной и др. Кроме того, это объясняется рядом существенных преимуществ этих технологий перед традиционными способами соединения материалов (резьбовые, сварные, клепаные, вальцованные и пр.).

Во многих случаях при изготовлении изделий, конструкций и пр. наиболее целесообразно использовать высокопрочные конструкционные клеи [1-2]. Общеизвестно, что наиболее перспективны для создания конструкционных клеев эпоксидные олигомеры и полимеры на их основе, обладающие рядом уникальных свойств и имеющие практически безграничные возможности для модификации их свойств. На их основе разработан достаточно широкий спектр эпоксидных клеевых композиций с комплексом эксплуатационных свойств [3].

Проблемы адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов с позиций структурной организации сетчатых полимеров рассмотрены нами ранее [4] при модификации эпоксидиановых полимеров гидроксиуретановыми и эпоксиаллиловыми блоколигомерами при создании полимер-полимерных структур типа взаимно проникающих сеток (ВПС) или полу-ВПС. Однако не менее актуальной технической задачей является адгезионное соединение полимерных материалов с низкой поверхностной энергией, в том числе разнородных материалов: полимер-металл.

Известно, что по возможности применения клеевых технологий (соединения субстратов, с помощью различных адгезивов) термопластичные полимеры разделяют [5] на легко склеиваемые (полиакрилаты, поликарбонаты, ПВХ непластифицированный), условно легко склеиваемые (ПВХ пластифицированный, полиэтилентерефталат) и трудно склеиваемые (полиэтилен, полипропилен, полиамиды).

Целью данной статьи является разработка и исследование эпоксидных адгезивов для соединения трудносклеиваемых полимеров и разнородных материалов: полимер-металл.

### Экспериментальная часть

При разработке рецептуры клея использовали только технические продукты, выпускаемые в промышленном масштабе:

- в составе смоляной части использовали: эпоксидиановую смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), карбоксильный каучук СКН-10КТР (ТУ00-3124-80) или СКН-30КТР (ТУ 38-1034-80), активный разбавитель – крезилглицидный эфир УП-616 и целевую добавку – полиэтилсилоксан ЭТС-32 (ТУ 6-02-895-74);

- в составе отверждающей части использовали: отвердители диэтилентриаминометилфенол-УП-583Д (ГОСТ 6-05-241-331-82) и диэтилентриамин-ДЭТА (ГОСТ 6-02-914-86).

Прочность клеевых соединений определяли по показателям предела прочности при сдвиге –  $\tau_b$  (ТУ 14759-69) и предела прочности при отрыве –  $\sigma_{отр}$  (ТУ 14760-69). Данные показатели определяли как в процессе отверждения клея (от  $2^x$  часов до 7 суток), так и при различных температурах от  $(-40\text{ }^{\circ}\text{C})$  до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, измеряли сохранение прочности соединений после воздействия влажной камеры (влажность 98 %,  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение от 5 до 30 суток и после термоциклирования от  $(-40\text{ }^{\circ}\text{C})$  до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  при 10 термоциклах.

### Обсуждение результатов

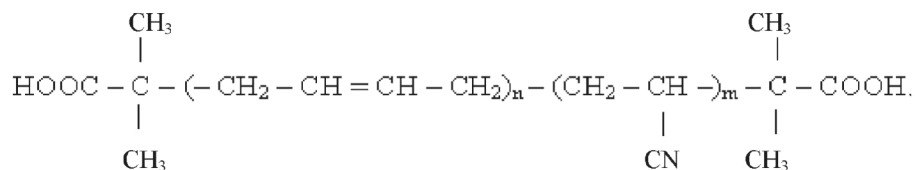
При реализации клеевых технологий наибольшее распространение получили клеи «холодного» отверждения, без подвода тепла. К широко применяемым эпоксидным клеям, отверждаемым на «холоду» в России относятся: К-153, ВК-9, УП 5-177, ЭПО, УП 4-233 и др. За рубежом аналогичные клеи выпускаются различными фирмами, из которых следует выделить: «Ciba Geigy» (марки Araldit, Ciba ECN и EPN) – Швейцария, «Shell Chemical Co» – Великобритания (марки Epon), «Union Carbide» – США (марки Bakelite ERL, ERR), «Dow Chemical Co» – Великобритания (марки DER, DEN, DSR).

Клеи «холодного» отверждения преимущественно являются эпоксидноаминными композициями. Наряду с рядом их несомненных технологических преимуществ, следует отметить и ряд недостатков, препятствующих их широкому применению в ряде областей. К этим недостаткам следует отнести длительный набор адгезионной прочности (до 7 суток при  $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и когезионную хрупкость не модифицированных эпоксидно-аминных полимеров, что обуславливает недостаточно высокий уровень адгезионных характеристик:  $\tau_b$  и  $\sigma_{po}$  для полярных субстратов (15-20 МПа) и тем более для менее полярных и неполярных поверхностей – условно называемые легко склеиваемые полимеры (УЛСП) и трудно склеиваемые полимеры (ТСП) [5]. Эти особенности необходимо учитывать при разработке адгезивов для соединения полимерных и разнородных материалов.

С учетом изложенных требований наибольший интерес среди отечественных клеев представляют УП 5-177-2, ЭПО и УП 5-230, УП5-233-1 и УП 5-233-У, а среди зарубежных – клей AV-138 (Швейцария, фирма «Ciba Geigy»), позволяющий проводить склеивание при  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 суток с образованием достаточно прочных соединений (Ст-Ст) – до 23 МПа. Также известен клей «Super Epoxy» (Швеция, фирма «Plastic Padding» LTD), прочность клеевых соединений (Ст-Ст) после  $2^x$  часов отверждения при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет не менее 8,5 МПа. Имеющаяся зарубежная информация по склеиванию УЛСП и ТСП между собой и с металлами, как правило, не содержит данных по составу клеев [6-9], также отечественная информация [10-12], в которой разрабатываемые композиции ориентированы на выполнение конкретных задач (изготовление направляющих станин для станков, создание и ремонт отдельных агрегатов техники и пр.). В этой связи, анализируя изложенный материал, для выполнения технических задач, поставленных в статье, необходимо выделить основной комплекс свойств для разрабатываемых эпоксидных адгезивов: обеспечение достаточного уровня исходной адгезионной прочности ( $\tau_b$  и  $\sigma_{po}$ ) полимерных, в том числе разнородных

субстратов, обеспечения достаточно высоких адгезионных показателей в зависимости от температуры и длительности отверждения (набор прочности), обеспечение сохранения уровня адгезионных характеристик после воздействия высокой влажности и перепадов температур (термоциклирования). Эти показатели, на наш взгляд, позволяют не только обеспечить необходимый уровень исходной прочности для склеиваемых конструкций из трудно склеиваемых полимерных субстратов и разнородных пар субстратов, но и сохранить прочность конструкций в достаточно широком интервале эксплуатационных требований.

Для обеспечения необходимого комплекса свойств с целью повышения прочностных характеристик нами проведена модификация эпоксидиановой смолы ЭД-20 карбоксилсодержащим бутодиенакрилонитрильным каучуком формулы:



Модификацию осуществляли путем взаимодействия эпоксидиановых олигомеров с карбоксилатными каучуками СКН – 10 КТР или СКН – 30 КТР. В результате реакции получали блоколигомеры с концевыми эпоксидными группами, применение которых улучшает эксплуатационные свойства клеевых соединений (адгезионную и когезионную прочность, эластичность, ударную вязкость, устойчивость к воздействию переменных нагрузок, морозостойкость). Установлено, что увеличение содержания каучука от 10 до 30 мас.ч. сопровождается увеличением когезионной и адгезионной прочности, а также других эксплуатационных характеристик.

Однако при этом значительно возрастает и вязкость композиции. Для снижения вязкости смоляного компонента использовали монофункциональные активные разбавители – кризилглицидный эфир УП – 616 или фенилглицидный эфир. Установлено, что их применение в количествах до 10 мас.ч. практически не снижает прочностные характеристики клеевых соединений. Кроме модификации карбоксилсодержащими каучуками, нами с целью увеличения адгезионной прочности при склеивании разнородных материалов, снижения внутренних напряжений и улучшения водостойкости клеевых соединений в состав клеевой композиции дополнительно введен полиэтиленсилоксан ЭТС – 32 в количестве 0,1÷0,5 мас.ч.

В качестве отверждающей системы нами использована смесь отвердителя УП-583Д вместе с диэтилентриамином (ДЭТА) или триэтилтетраамином (ТЭТА), которые, кроме отверждения, выполняют также и роль разбавителя композиции. Соотношение аминных отвердителей носит экстремальный характер с максимумом при соотношении 4:1 (УП 583Д:ДЭТА).

Установлено также оптимальное массовое соотношение смоляной части к отверждающей (4:1). Определение влияния точности дозирования 1<sup>го</sup> и 2<sup>го</sup> компонентов в интервале 3:1 и 5:1, что важно при выполнении ремонтных работ в «полевых условиях», показало лишь незначительное снижение (до 15 %) прочности клеевых соединений. Рекомендуемое соотношение легко может быть обеспечено применением мерных полиэтиленовых стаканов, которые могут быть использованы в качестве многоразовой тары.

В соответствии с заданным комплексом свойств были проведены сравнительные исследования разработанного клея – эпоксидадгезива для трудносклеиваемых субстратов (ЭАТС) и применяемых в настоящее время отечественных клеев ЭПО, УП5-177-2, УП5-230, УП5-233-1 и УП 4-233У [3]. Зависимость изменения эпоксидной прочности в процессе отверждения при 25 °С и (0-5°С) в течение от 2<sup>х</sup> часов до 7 суток оценивали по прочности при сдвиге ( $\tau_b$ ) и при равномерном отрыве ( $\sigma_{p.o.}$ ) для субстратов сталь 3 (табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость прочностных характеристик разработанного и род известных клеев  
от температуры и длительности отверждения**

Наименование показателей (технологические, прочностные и эксплуатационные)	Марка эпоксидного клея					
	ЭАТС	ЭПО	УП5-177-2	УП5-230	УП5-233-1	УП5-233-У
	Величина показателей					
1. Жизнеспособность при $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$	0,5	6,0-6,5	1,0-1,5	0,25-0,5	0,8-1,0	1,0-1,5
2. Режим отверждения при $25 ^\circ\text{C}/\text{час}$	1-1,5	8-12	48,0	72,0	172,0	48,0
3. Предел прочности при сдвиге ( $\tau_v$ ) при $25 ^\circ\text{C}$ , Ст3 – Ст3, МПа - после отверждения в течение:						
2 часов	12,0-17,0	0	0	0	0	0
4 часов	20,0-22,0	0	0	4,0-6,0	0	0
6 часов	22,0-26,0	0	8,0-12,0	6,0-8,0	6,0-8,0	8,0-12,0
12 часов	22,0-27,0	2,5-3,0	12,0-14,0	10,0-12,0	8,0-10,0	12,0-14,0
24 часов	27,0-32,0	5,0-7,0	25,0-28,0	20,0-22,0	16,0-18,0	25,0-26,0
7 суток	30,0-32,0	17,0-18,0	36,0-38,0	25,0-27,0	20,0-22,0	30,0-32,0
- после отверждения при $0 \div 5 ^\circ\text{C}$ в течение 12 часов	8,0-11,0	0	0	0	0	0
24 часов	17,0-22,0	-	4,0-6,0	2,0-4,0	0	4,0-6,0
4. Предел прочности при отрыве ( $\sigma_{p.o.}$ ) при $25 ^\circ\text{C}$ , Ст3-Ст3, МПа - после отверждения в течение:						
2 часов	14,0-18,0	-	0	0	0	0
4 часов	18,0-20,0	-	0	-	0	0
6 часов	22,0-26,0	-	10,0-12,0	8,0-10,0	6,0-8,0	10,0-14,0
12 часов	32,0-37,0	-	14,0-16,0	12,0-14,0	10,0-12,0	16,0-18,0
24 часов	35,0-38,0	8,0-9,0	28,0-30,0	24,0-26,0	12,0-14,0	30,0-38,0
7 суток	38,0-40,0	18,0-20,0	36,0-38,0	48,0-52,0	48,0-50,0	42,0-45,0

Полученные результаты (табл. 1) показывают, что разработанный клей в течение 2-4 часов отверждения при  $25 ^\circ\text{C}$  обеспечивает набор прочности на 50-70 % (12-22 МПа), т.е. достаточной для эксплуатации конструкций под нагрузкой. Кроме того, в отличие от многих известных клеев возможно его использование как при пониженных температурах ( $0 \div 5 ^\circ\text{C}$ ): за первые 6-12 часов прочность клеевых соединений достигает  $> 10,0$  МПа, так и при повышенных до  $80-100 ^\circ\text{C}$  температурах (табл. 2).

Оценку адгезионной прочности клеев к субстратам ЛС, УЛСП и ТСП проводили по показателям прочности  $\tau_v$  и  $\sigma_{p.o.}$  (табл. 3).

Таблица 2

**Эксплуатационные характеристики эпоксидных клеев**

Наименование показателей	Марка эпоксидных клеев		
	ЭАТС	ЭПО	УП5-177-2
	Величина показателей		
1. Предел прочности клеевых соединений при сдвиге (Ст3-Ст3), МПа, при: ( $-40 ^\circ\text{C}$ ) $25 ^\circ\text{C}$ $80 ^\circ\text{C}$ $100 ^\circ\text{C}$	20,0-26,0 30,0-32,0 12,0-13,0 5,0-6,0	12,0-14,0 17,0-18,0 6,0-8,0 -	22,0-24,0 36,0-38,0 10,0-12,0 5,0-6,0
2. Предел прочности клеевых соединений при равномерном отрыве (Ст3-Ст3), МПа, при: ( $-40 ^\circ\text{C}$ ) $25 ^\circ\text{C}$ $80 ^\circ\text{C}$ $100 ^\circ\text{C}$	30,0-34,0 36,0-38,0 13,0-14,0 5,0-6,0	14,0-16,0 20,0-22,0 8,0-10,0 -	32,0-34,0 40,0-42,0 12,0-14,0 5,0-6,0
3. Сохранение прочности клеевых соединений - после воздействия влажкамеры (влажность 98 %, $T=40 ^\circ\text{C}$ ), в течение: 5 суток 10 суток 30 суток - после термоциклирования от ( $-40 ^\circ\text{C}$ ) до $+100 ^\circ\text{C}$	9,6 9,0 8,0 9,0	2,5-3,5 2,0-2,5 - -	8,5 7,0 6,5 8,0

Таблица 3

## Адгезионная прочность клеевых соединений при склеивании различных субстратов\*

Склеиваемые субстраты	Предел прочности клеевых соединений при сдвиге, МПа			Предел прочности клеевых соединений при равномерном отрыве, МПа		
	ЭАТС	ЭПО	УП5-177-2	ЭАТС	ЭПО	УП5-177-2
1. Сталь	27,0-32,0	5,0-7,0	25,0-27,0	35,0-38,0	8,0-9,0	28,0-30,0
2. Алюминиевый сплав Д-16АТ	18,0-22,0	4,0-5,0	15,0-18,0	31,0-37,0	6,0-7,5	25,0-27,0
3. Нержавеющая сталь	16,0-18,0	4,0-4,5	12,0-14,0	30,0-32,0	5,5-6,5	23,5-24,0
4. Латунь	12,0-14,0	3,5-4,0	10,0-11,5	18,0-20,0	4,0-4,5	15,5-16,0
5. Медь	7,0-8,0	2,0-3,0	5,5-6,0	15,0-16,0	3,5-4,0	14,5-15,5
6. Керамика	12,0-14,0	5,0-6,0	8,5-9,0	15,0-20,0	7,5-8,0	12,0-14,5
7. Стеклопластик	22,0-24,0	4,0-5,0	10,0-11,5	28,0-30,	6,5-7,5	22,5-24,5
8. Текстолит	15,0-18,0	3,5-4,5	8,5-9,5	22,0-25,0	5,0-5,5	18,5-19,5
9. Полиэтилен	0,9-1,5	0,6-0,8	0,5-1,2	1,2-2,5	0,9-1,2	1,5-2,0
10. Полиэтилен (с активированной поверхностью)	8,0-9,0	2,5-4,0	6,5-8,0	12,0-14,0	8,0-8,0	10,0-12,0

\* Режим отверждения – 25<sup>0</sup>С/24 часа**Заключение**

Таким образом, анализ литературных данных по свойствам отечественных и зарубежных аналогов адгезивов для соединения полимерных и разнородных материалов подтвердил актуальность проблемы и обозначил пути модификации эпоксидных полимерных композиций. Сравнительные испытания с ранее известными и применяемыми клеями показали, что разработанный нами клей по технологичности (жизнеспособность), скорости набора прочности при отверждении (табл. 1) при 20-25 °С и 0-5 °С, по эксплуатационным характеристикам (табл. 2): прочности при повышенных (80-100 °С) и пониженных (до -40°С) температурах, воздействию влажности и термоциклированию, а также адгезионной прочности при склеивании различных субстратов (табл. 3) – имеет существенные преимущества по всему комплексу испытаний. Эти преимущества позволяют рекомендовать данный клей в качестве надежного конструкционного клея, в том числе при соединении разнородных материалов в строительных и др. конструкциях.

**Список литературы**

1. Кардашов Д.А. Конструкционные клеи. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
2. Петрова А.П. Клеящие материалы. Справочник. – М.: ЗАО «Редакция (РиК)», 2002. – 196 с.
3. Зайцев Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.
4. Строганов В.Ф. Проблемы адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов // Известия КГАСУ, 2012, № 1 (19). – С. 118-127.
5. Энциклопедия полимеров (под ред. Кабанова В.А.). – М.: Изд-во «Сов. Энциклопедия», 1977, Т. 3. – С. 410-413.
6. Kimura, Kaoru. Эпоксидные клеи для склеивания металлов с термопластами. Adhes. Soc. Jap, 1987, 23, № 11. – С. 443-448.
7. Заявка Яп. № 51-109037 (СО9 J 3/14, 24(5) В 511). Сэйтэцу Кагаку коге К.К. Склеивание полиэтилена с металлами. 19.03.75 г.
8. Заявка Яп. №64-60681 (СО9 J 5/02, В 29С 65/52. Топпан инсацу К.К. Способ соединения ПЭ пленок. 28.08.87 г.
9. Cada O., Smela N. Склеивание пластмасс друг с другом и с металлами / Adhasion, 1981, 25, № 3. – С. 162-164.
10. А.С. № 1237692 (СО9 J 5/02). Способ склеивания полиолефинов с металлом. ЭНИМС, опубл. 14.08.84 г.

11. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Манец И.Г. и др. Эпоксидные клеи для ремонта горношахтного оборудования. // Пластмассы, 1987, № 5. – С. 47-49.
12. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Строганов В.Ф. и др. Клей для дейдвудных уплотнений // Технология судостроения, 1985, № 5. – С. 39-40.

**Stroganov V.F.** – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

**Stroganov I.V.** – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: tarhankut68@mail.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### Epoxy adhesives for connection of polymeric and diverse materials

#### Resume

It is known that in many cases the manufacture of constructions, for example of dissimilar materials, the most appropriate to apply the adhesive technology based on the use of high-strength structural adhesives. Such adhesives include epoxy adhesives deserved to have some unique properties and are almost limitless opportunities for modification of performance (adhesion, cohesion, uprugodeformatsionnyh, etc.).

In the article the results of the analysis of the existing domestic and foreign curable adhesives without heat. Based on the analysis defines a set of properties necessary to develop adhesives for reliable connection of polymeric and dissimilar materials. To ensure the set of properties held modification resin ED-20 carboxylate rubbers SKN-CTR and target supplements UP-616, ETS-32, and others carried out a comprehensive study developed an epoxy adhesive in comparison with the known epoxy glues similar purpose, and shows its advantages in the curing rate (50-70 % for 2-4 hours at 20°C versus 0,5-7 days for other brands adhesives) to maintain performance at temperatures of 80-100°C, and after exposure and vlagokamery thermocycling. These indicators allow the glue application developed for materials with different energy surface (steel, aluminum alloy, copper, fiberglass, polyethylene, etc.).

**Keywords:** adhesive technology, epoxy adhesives, bonding difficult substrates, adhesion and strength characteristics of the adhesive joints.

#### References

1. Kardashov D.A. Structural adhesives. – M.: Chemistry, 1980. – 288 p.
2. Petrov A.P. Adhesives. Handbook. – M.: CJSC «Editorial (RECs)», 2002. – 196 p.
3. Zaitsev Y.S., Pacter M.K., Coachman R.V. Epoxy oligomers and adhesive compositions. – Kiev: Naukova Dumka, 1990. – 200 p.
4. Stroganov V.F. Problems of adhesion when bonding high energy substrates // News KGASU, 2012, № 1 (19). – P. 118-127.
5. Encyclopedia of Polymers (ed. Kabanov V.A.). – M.: Publishing house «Sov. Encyclopedia», 1977, V. 3. – P. 410-413.
6. Kimura, Kaoru. Epoxy adhesives for bonding metals with thermoplastics. Adhes. Soc. Jap, 1987, 23, № 11. – P. 443-448.
7. Application Yap. № 51-109037 (SO9 J 3/14, 24 (5) 511). Seytetsu Kagaku Kogyo KK Polyethylene bonding with metals, 19/03/75.
8. Application Yap. № 64-60681 (SO9 J 5/02, B 29C 65/52. Toppan insatsu KK method of jointing of PE films, 28/08/87.
9. Cada A., Smela N. Bonding plastics with one another and with metals / Adhasion, 1981, 25, № 3. – P. 162-164.
10. AS № 1237692 (SO9 J 5/02). Method metal bonding polyolefins. ENIMS, publ. 14.08.84.
11. Kochergin Y.S., Kulik T.A., Manets I.G. etc. Epoxy adhesives for repair of mining equipment. // Plastics, 1987, № 5. – P. 47-49.
12. Kochergin Y.S., Kulik T.A., Stroganov V.F. etc. Glue for stern tube seals / Shipbuilding Technology, 1985, № 5. – P. 39-40.