УДК 665.939.5

А.Ю. Исаев[1], Б.Ф. Павлюк[1], А.П. Петрова[1],
Н.Ф. Лукина[1], О.С. Балабанова[1]

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРАМИ НА РЕСУРСНУЮ ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-27-34

Приведены сравнительные данные по характеристикам клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями холодного отверждения ВК-9 (немодифицированный) и ВК-27 (модифицированный каучуком). Показано, что модификация эпоксидного клея холодного отверждения каучуком приводит к повышению прочностных, деформационных и ресурсных характеристик клеевых соединений, однако теплостойкость клеевых соединений снижается. Приведено сравнение свойств клеевых соединений, выполненных клеями ВК-9 и ВК-27, при воздействии нагрузок, температуры, влажности и других факторов.

Ключевые слова: *клеи, эпоксидный олигомер, каучук, клеевое соединение, клей ВК-9, клей ВК-27, ресурсная прочность, термостойкость, эластические характеристики.*

A.Yu. Isaev[1], B.Ph. Pavlyuk[1], A.P. Petrova[1],
N.Ph. Lukina[1], O.S. Balabanova[1]

EFFECT OF MODIFICATION OF COLD CURED EPOXY ADHESIVES WITH ELASTOMERS ON THE RESOURCE STRENGTH OF ADHESIVE JOINTS

Comparative data on characteristics of the adhesive joints executed by epoxy adhesive of cold curing VK-9 (not modified) and VK-27 (modified by rubber) are provided. It is shown that updating of epoxy adhesive of cold curing by rubber leads to increase of strength, deformation and resource characteristics of glued joints, however heat resistance of adhesive joints decreases. Comparison of properties of the adhesive joints executed by adhesives VK-9 and VK-27 is given, at influence of loadings, temperatures, humidity and other factors.

Keywords: *adhesives, epoxy oligomer, rubber, adhesive joint, VK-9 adhesive, VK-27 adhesive, resource durability, thermal stability, elastic characteristics.*

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Эпоксидные клеи, благодаря комплексу положительных характеристик, таких как высокая адгезия к различным материалам, высокие прочностные характеристики клеевых соединений, возможность отверждения при комнатной температуре, незначительная усадка в процессе отверждения, небольшая ползучесть под нагрузкой и других, находят широкое применение во всех отраслях промышленности и народного хозяйства. Однако немодифицированные эпоксидные клеи холодного отверждения в отвержденном виде являются хрупкими системами и имеют невысокие ударо- и трещиностойкость, что в значительной мере ограничивает их применение в тех случаях, когда на клеевое соединение воздействуют ударные и вибрационные нагрузки, а также перепады температур – от отрицательных до положительных.

Для повышения эластических характеристик эпоксидных клеев и улучшения работоспособности клеевых соединений на их основе при воздействии отдирающих нагрузок их модифицируют различными соединениями, называемыми пластификаторами или эластификаторами.

Наиболее широко применяемыми соединениями для повышения эластических характеристик клеев являются каучуки и полисульфоны.

Каучуки нашли широкое применение в составе фенолокаучуковых клеев, на основе которых были разработаны конструкционные пленочные клеи с высокими эластическими характеристикам. Благодаря созданию фенолокаучуковых клеев была решена важнейшая народно-хозяйственная задача – созданы отечественные силовые клееные авиационные конструкции с высоким ресурсом и надежностью [1–7].

Другим направлением повышения эластических характеристик эпоксидных клеев является модификация их термопластами, наиболее часто полисульфонами.

В настоящее время в России серийно выпускаются полисульфон клеевой ПСК-1 (ТУ 6-06-46–90) и полисульфон с повышенной теплостойкостью ПСФФ-30 (ТУ 2223-455-00349–2006). Полисульфоны обладают превосходной трещиностойкостью и механическими характеристиками, а при модификации ими эпоксидных клеев существенно повышают их трещиностойкость, эластические и прочностные характеристики. Кроме того, они обеспечивают получение пленочных клеев.

Благодаря модификации эпоксидных олигомеров полисульфонами разработаны высокопрочные эпоксидные пленочные клеи горячего отверждения с прочностью при сдвиге >35 МПа.

Введение пластификаторов приводит к понижению температуры стеклования и текучести, хрупкости, морозостойкости и повышению эластичности, ударной вязкости и других свойств клеев [8, 9].

Наиболее эффективное влияние пластификаторы оказывают на жесткоцепные полимеры – температура стеклования в этом случае существенно понижается. При введении пластификаторов снижаются также внутренние напряжения в клеящей системе. Пластификация оказывает положительное влияние на процессы смачивания, однако когезионная прочность клеев при этом снижается.

Клеи холодного отверждения являются незаменимыми материалами для использования в работах по склеиванию и ремонту элементов крупногабаритных авиационных конструкций, подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию вибрационных нагрузок.

Одним из наиболее перспективных путей повышения стойкости клеевых соединений, выполненных с применением эпоксидных клеев холодного отверждения, к воздействию отдирающих нагрузок является улучшение их эластических характеристик за счет введения в их состав в качестве пластификаторов фталатов и низкомолекулярных каучуков. Из фталатов применяются бутил или октил фталаты.

Благодаря невысокой вязкости эти пластификаторы изменяют вязкость клеевых композиций, увеличивают гибкость молекул в отвержденном клее, надмолекулярную структуру и т. д. Увеличивая свободный объем макромолекул, такие пластификаторы снижают модуль упругости и температуру стеклования клеев и увеличивают текучесть.

Однако модификация фталатами в значительной степени снижает прочностные характеристики клеевых соединений и их термостойкость. Для модификации эпоксидных клеев холодного отверждения с целью улучшения их эластических характеристик наиболее эффективно использование низкомолекулярных дивинилнитрильных каучуков [5, 6].

Из каучуков в качестве модификаторов используют в основном низкомолекулярные бутадиен-акрилонитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами. Концевые карбоксильные группы каучука взаимодействуют с эпоксидными группами эпоксидного олигомера, при этом обеспечивается высокая деформационная способность образующегося полимера и существенно снижается водопоглощение. Однако теплостойкость клеевых соединений при этом также снижается.

В работах [6, 7] показано применение каучука СКД-КТРА для модификации эпоксидного олигомера ЭД-20, что позволило получить ударостойкие клеи, обладающие повышенной когезионной прочностью к различным металлам и неметаллическим материалам, хорошей водостойкостью. Увеличение работы разрушения материала в этом случае объясняют образованием микрогетерофазной структуры, в которой частицы каучука, выделенные в процессе отверждения в самостоятельную фазу, достаточно равномерно распределяются в матрице эпоксидного полимера. При этом основная функция каучуковой фазы заключается в диссипации энергии разрушения материала в вершине растущей трещины.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10–12].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использованы широко применяемый эпоксидно-полиамидный клей ВК-9 и модифицированный каучуком эпоксидный клей ВК-27 [13, 14].

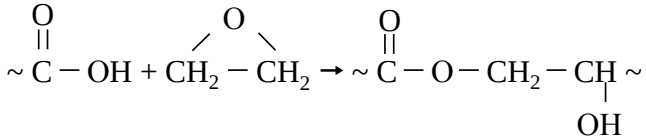
Испытания клеев проводили с использованием стандартных методов испытаний:

– прочность клеевых соединений при сдвиге – по ГОСТ 14759–91;
– прочность клеевых соединений при равномерном отрыве – по ГОСТ 14760–85;
– прочность при неравномерном отрыве – по ОСТ1 90016–71;
– длительная прочность при сдвиге – по ОСТ1 90092–79;
– выносливость (вибростойкость) при сдвиге – по ОСТ1 90112–73;
– клей ВК-9 – ПИ 1.2А.526–99, ТУ 1-595-14-842–2009;
– клей ВК-27 – ПИ 1.2А.145–99, ТУ 1-595-14-692–2008.

Исследование кинетики отверждения композиций проводили на термоаналитическом приборе швейцарской фирмы «Меттлер Толедо» методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 °С/мин.

Результаты и обсуждение

Для обеспечения оптимальных свойств клеевых соединений необходимо химическое взаимодействие функциональных групп каучука с эпоксидным олигомером. Эти процессы не проходят при комнатной температуре, при которой отверждаются клеи холодного отверждения. Для того чтобы процессы химического взаимодействия каучука с эпоксидным олигомером прошли, их смесь прогревают при температурах 120–160 °С. В этом интервале температур проходит реакция этерификации между эпоксидными группами олигомера и карбоксильными группами каучука с образованием химической связи [12, 14, 15] по схеме:



На рис. 1 показано влияние низкомолекулярного бутадиен-нитрильного каучука на прочностные характеристики клеевых соединений алюминиевого сплава Д16-АТ после отверждения в течение 24 ч при комнатной температуре. Видно, что наиболее высокие прочностные характеристики имеет клеевая композиция, содержащая в своем составе 10 мас. ч. каучука на 100 мас. ч. эпоксидного олигомера. Дальнейшее увеличение содержания каучука приводит к снижению прочностных характеристик клеевых соединений.

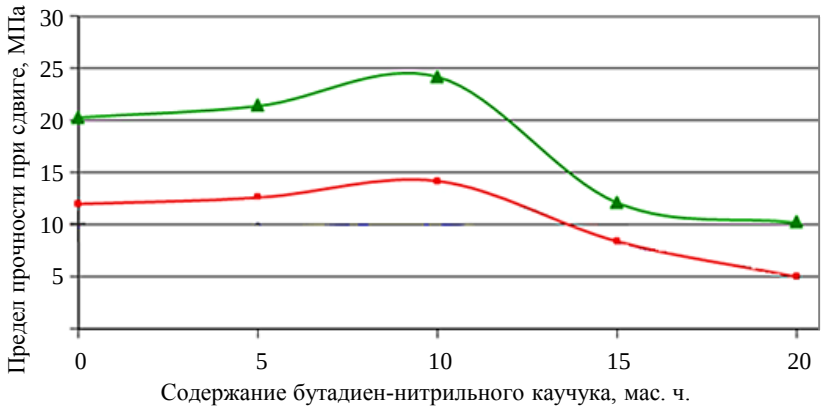


Рис. 1. Влияние содержания каучука в клеевых композициях на свойства клеевых соединений при температуре 20 (▲) и 80 °С (■)

На рис. 2 приведены результаты исследований по влиянию каучука на кинетику отверждения эпоксидных клеев холодного отверждения. Для этого исследовали кинетику отверждения немодифицированного эпоксидного клея ВК-9 в сравнении с кинетикой отверждения эпоксидного клея ВК-27, модифицированного каучуком. Модификация каучуком приводит к понижению температуры стеклования композиции с -23,7 до -30,45 °С. Установлено также, что модификация эпоксидных клеев каучуком позволяет несколько ускорить процесс отверждения. Однако влияние каучука на процесс отверждения эпоксидных клеев несущественное [16].

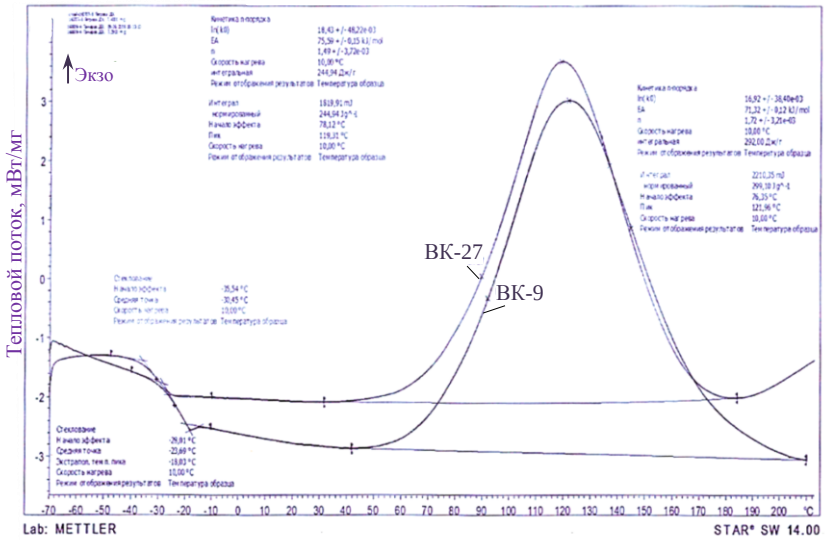


Рис. 2. Исследование методом ДСК отверждения клеев ВК-9 и ВК-27

Повышение эластических характеристик и ударостойкости при модификации каучуками объясняют формированием взаимопроникающих сеток, что способствует возрастанию межфазной адгезии. Свойства клеевых соединений, выполненных клеем ВК-27, в сравнении со свойствами немодифицированного каучуком эпоксидного клея ВК-9 приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что модификация каучуком позволяет существенно улучшить все характеристики клеевых соединений при температурах ~80 °С. Особенно эффективно влияет модификация каучуком на ресурсные характеристики – так, максимальное напряжение сдвига при испытании на выносливость при

10^7 циклов для клеевых соединений, изготовленных с применением клея ВК-27, более чем в 2 раза выше, чем для клея ВК-9 (6,5 и 3,0 МПа соответственно) (табл. 2).

Таблица 1

Сравнительные показатели свойств модифицированных и немодифицированных эпоксидных клеев холодного отверждения (склеиваемые образцы из сплава Д16-АТ Ан.Окс.хр)

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств для клея марки	
		ВК-27	ВК-9
Предел прочности при сдвиге, МПа:			
– в исходном состоянии	-60	22,0	15,0
	20	24,8	15,0
	80	10,7	7,0
	125	4,8	4,0
	250	1,5	0,9
– в воде в течение 90 сут	20	24,2	11,3
	80	10,1	–
– в камере тропиков в течение 90 сут	20	24,0	13,9
	80	10,7	–
Предел прочности при неравномерном отрыве, Н/см:			
– в исходном состоянии	-60	350	110
	20	450	240
	80	220	200
	125	50	40
	250	20	–
– в воде в течение 90 сут	20	450	–
	80	220	–
– в камере тропиков в течение 90 сут	20	500	–
	80	200	–
Предел прочности при равномерном отрыве, МПа (в исходном состоянии)	-60	45,0	34,0
	20	38,0	20,4
	80	9,5	8,0
	125	4,5	4,3
	250	2,0	–
Длительная прочность при сдвиге, МПа, на базе, ч:			
500	20	15,0	7,0
1000	20	14,5	–
Характеристики в условиях равномерного сдвига:			
предел прочности, МПа	20	27	105
модуль сдвига, МПа	20	270–540	180
относительное удлинение, %	20	50–125	3–6
Выносливость при σ_{max}=1,0 МПа и частоте *f*=7–8 Гц, цикл:			
клеевых соединений	20	$1{,}5\cdot10^6$	$0{,}2\cdot10^6$
клееклепаных соединений	20	$1{,}5\cdot10^6$	$0{,}2\cdot10^6$
Жизнеспособность, ч	20	4	2
Рекомендуемые условия эксплуатации		-60÷+80 °С длительно, 180÷250 °С в течение 30 мин	-60÷+125 °С, при 125 °С в течение 500 ч, при 250 °С кратковременно

Таблица 2

Влияние модификации каучуком на выносливость клеевых соединений (склеиваемые образцы из сплава Д16-АТ зашкуренные)

Клей ВК-9			Клей ВК-27		
Температура испытания, °С	Максимальное напряжение при сдвиге, МПа	Число циклов до разрушения	Температура испытания, °С	Максимальное напряжение при сдвиге, МПа	Число циклов до разрушения
22	4,5	$3\cdot10^5$	22	12,5	$1\cdot10^4$
	4,0	$1\cdot10^6$		10,0	$1\cdot10^5$
	3,0	$1\cdot10^7$		7,5	$1\cdot10^6$
				6,5	$1\cdot10^7$
125	3,5	$1\cdot10^6$	80	4,6	$1\cdot10^4$
	3,0	$3\cdot10^6$		3,5	$1\cdot10^5$
	2,5	$1\cdot10^7$		2,4	$1\cdot10^6$
				1,5	$1\cdot10^7$

Испытание клеевых соединений при сдвиге на длительную прочность показали, что клеевые соединения, выполненные клеем ВК-27, на базе испытаний 500 ч выдерживают нагрузку 15 МПа, в то время как клеевые соединения, выполненные клеем ВК-9, – только 7 МПа (табл. 3). Для клея ВК-27 следует также отметить более высокую водо- и тропикостойкость клеевых соединений, более высокие эластические характеристики клеевого слоя, о чем свидетельствует более высокий показатель прочности клеевых соединений при неравномерном отрыве и отслаивании.

Таблица 3

Влияние модификации каучуком на длительную прочность клеевых соединений (склеиваемые образцы из сплава Д16-АТ зашкуренные)

Клей ВК-9			Клей ВК-27		
Температура испытания, °С	Напряжение при сдвиге, МПа	Число циклов до разрушения	Температура испытания, °С	Напряжение при сдвиге, МПа	Число циклов до разрушения
20	14,5	3	20	18,0	35
	11,0	144		16,5	$1\cdot10^2$
	7,0	>500		15,0	$5\cdot10^2$
				14,5	10^3
125	1,7	0,01	80	3,5	10
180	1,4	$5\cdot10^2$		2,5	$1\cdot10^2$
200	1,3	$5\cdot10^2$		2,0	$5\cdot10^2$
				1,5	$1\cdot10^3$

В то же время следует отметить, что модификация эпоксидных клеев низкомолекулярными каучуками влечет за собой снижение теплостойкости клеевых соединений: если клеевые соединения, выполненные клеем ВК-9, рекомендованы для длительной работы при температурах до 125 °С, то клеевые соединения на эпоксидном клее ВК-27, модифицированном каучуком, – для длительной работы только при 80 °С.

Модификация эпоксидных клеев холодного отверждения каучуками позволяет существенно повысить работоспособность клеевых соединений при одновременном воздействии натурных климатических факторов и постоянно действующей нагрузки на сдвиг [8].

В табл. 4 приведены данные по прочности клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями ВК-9 (немодифицированный каучуком) и ВК-27 (модифицированный каучуком), полученные после экспозиции в свободном положении в течение 36 мес в климатических условиях морских субтропиков.

Таблица 4

Изменение прочностных характеристик клеевых соединений после экспозиции в свободном положении в условиях морских субтропиков на атмосферной площадке в течение 36 мес

Клей	Химическая природа клея	Склеиваемый материал и подготовка поверхности	Прочность клеевых соединений, МПа		Снижение прочности, %
			контрольные	открытый стенд	
ВК-9	Эпоксидно-полиамидный	Д16-АТ, опескоструенный	22,5	15,0	33
ВК-27	Эпоксидно-полиамидный, модифицированный каучуком	Д16-АТ Ан.Окс.хр	25,5	22,9	10

Из представленных в табл. 4 данных видно, что модификация клея ВК-27 каучуком позволяет существенно повысить стойкость клеевых соединений при воздействии климатических факторов морских субтропиков (снижение прочности клеевых соединений составило 10% для клея ВК-27 вместо 33% для клея ВК-9).

Одновременное воздействие на клеевые соединения климатических условий и механической нагрузки приводит к получению синергического эффекта – получаемое снижение физико-механических характеристик не просто суммируется, но и значительно увеличивается [17–19].

Стойкость клеевых соединений к одновременному воздействию нагрузки и климатических факторов существенным образом зависит от эластических характеристик клея. Это подтверждено сравнительными испытаниями клеевых соединений, выполненных эпоксидными пастообразными клеями холодного отверждения ВК-9 и ВК-27, отличающимися тем, что последний модифицирован каучуком и является более эластичным.

Данные по изменению прочности клеевых соединений на клеях ВК-9 и ВК-27 при одновременном воздействии климата субтропиков и нагрузки представлены в табл. 5.

Таблица 5

Изменение прочности клеевых соединений при экспозиции в климатических условиях субтропиков после одновременного воздействия нагрузки и климатических условий

Нагрузка, % от $\tau_в$	Клей ВК-9 ($\tau_в$=22,5 МПа)			Клей ВК-27 ($\tau_в$=25,5 МПа)	
	Остаточная прочность при сдвиге, МПа, после испытаний в течение, мес				
	3	6	9	6	12
5	15,1	12,0 (1)	12,8 (1)	–	–
10	16,0	0 (5)	3,3 (4)	–	–
20	15,2 (1)	3,6 (4)	3,2 (4)	21,0	24,7
30	7,2 (3)	3,2 (4)	2,9 (1)	18,5	24,3
Примечание. В скобках приведены случаи разрушения образцов до срока съема.					

Клеевые соединения, выполненные с применением клея ВК-27, выдерживают воздействие климатических условий и нагрузки, равной 30% от исходной прочности, с сохранением высоких прочностных характеристик, в то время как отдельные клеевые соединения, изготовленные с применением клея ВК-9, разрушились под нагрузкой, составляющей 5% от исходной прочности.

Заключения

Приведенные в статье результаты экспериментальных данных показывают, что модификация эпоксидных клеящих систем холодного отверждения низкомолекулярными каучуками позволяет существенно повысить их ресурсные характеристики, но при этом снижается теплостойкость клеевых соединений.

Модификация эпоксидных клеев холодного отверждения низкомолекулярными акрилонитрильными каучуками не оказывает существенного влияния на кинетику отверждения клеев.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
3. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Когтенков А.С. Новые разработки в области клеящих материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
4. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
5. Гладких С.Н., Вялов А.И., Шестаков А.С., Шорохова Д.В. Конструкционные клеи холодного отверждения с повышенной деформативной устойчивостью // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №3. С. 10–14.
6. Пыриков А.В., Лойко Д.П., Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных смол полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. №1. С. 28–33.
7. Пыриков А.В., Лойко Д.П. Изменение свойств эпоксидных полимеров под влиянием жидких полисульфидных и карбоксилатных бутадиеновых каучуков // Ремонт, восстановление, модернизация. 2008. №8. С. 30–32.
8. Склеивание в машиностроении: справочник: в 2 т. / под общ. ред. Г.В. Малышевой. М.: Наука и технология, 2005. Т. 1. С. 435–445.
9. Кулик Т.А., Кочергин Ю.С., Зайцев Ю.С. и др. Влияние жидких каучуков на физико-механические свойства эпоксидных полимеров // Пластические массы. 1985. №4. С. 25–26.
10. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
13. Авиационные материалы: справочник: в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клеи, герметики, резины, гидрожидкости. Ч. 1: Клеи, клеевые препреги. 276 с.
14. Каблов Е.Н., Минаков В.Т., Аниховская Л.И. Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2002. №1. С. 61–65.
15. Шарова И.А. Эпоксидные клеи холодного отверждения для склеивания и ремонта деталей авиационной техники: дис. … канд. техн. наук. М.: ФГУП «ВИАМ», 2014. 127 с.
16. Шарова И.А., Лукина Н.Ф., Алексашин В.М., Антюфеева Н.В. Влияние состава быстроотверждающихся эпоксидных клеевых композиций на их кинетические и прочностные свойства // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. №2. С. 2–7.
17. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р. Внутренние напряжения в отвержденных полиэфирных связующих для ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 02. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 16.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046 -2019-0-5-12-21.
18. Куршубадзе И.В., Петрова А.П. Работоспособность клеевых соединений в условиях морских субтропиков // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №12. С. 14–17.
19. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. Б8. №1. С. 3–15.