



УДК 667.621.262.2

**ОБЗОР ПО МАТЕРИАЛАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ ПО КЛЕЯМ И ГЕРМЕТИКАМ
(WAS-2012, ФРАНЦИЯ)**

И.А. Шарова

А.П. Петрова

доктор технических наук

Август 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№8, 2013 г.

УДК 667.621.262.2

И.А. Шарова, А.П. Петрова

ОБЗОР ПО МАТЕРИАЛАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО КЛЕЯМ И ГЕРМЕТИКАМ (WAC-2012, ФРАНЦИЯ)

Представлен обзор существующих в мире разработок в области клеящих материалов, тенденции создания новых, в том числе «зеленых», технологий их производства и утилизации.

Ключевые слова: *клеи, герметики, новые технологии, влияние на окружающую среду.*

I.A. Sharova, A.P. Petrova

REVIEW OF WORLD ADHESIVE AND SEALANT CONFERENCE (WAC-2012, FRANCE)

This paper provides an overview and information about developed in the world adhesives, and technologies of their processing and utilization including the green performance of adhesives.

Key words: *adhesives, sealants, new technology, influence of environment.*

Клеящие материалы играют очень важную роль в народном хозяйстве. Ведущие специалисты в этой области не без основания считают, что уровень развития промышленности в целом определяется уровнем, достигнутым при разработке клеев, и масштабами их применения. И это неудивительно, поскольку склеивание является одним из наиболее экономичных и эффективных способов сборки самых различных деталей.

Клеи используют практически во всех отраслях народного хозяйства, и области их применения весьма многообразны [1].

Полимерные материалы (ПКМ, клеи, связующие, герметики) широко применяются в авиационной промышленности, поэтому разработки в этой области являются одними из стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки [2–4]. Клеи предназначены для изготовления сотовых и слоистых силовых конструкций из металлов и полимерных композиционных материалов. Клеевые соединения обладают

высокой длительной прочностью, вибро- и трещиностойкостью, устойчивы к воздействию многочисленных эксплуатационных факторов. Разнообразие свойств клеев дает возможность при разработке нового изделия из всего ассортимента клеящих материалов выбрать те, которые полностью отвечают разнообразным техническим требованиям, предъявляемым к клеевым соединениям [5].

В связи с этим большой интерес у российских специалистов вызвали материалы Международной конференции по клеям и герметикам «WAC-2012» (World Adhesive and Sealant Conference – 2012), которая состоялась 18–21 сентября 2012 года во Франции в Париже – в одном из важнейших городов, который является одновременно центром искусства, образования, промышленности и инноваций [6].

Международная конференция по клеям и герметикам (WAC) проводится раз в четыре года в различных городах мира. Организатор WAC – Европейская ассоциация производителей клеев и герметиков (FEICA), которая курирует деятельность существующих в европейских странах (Италия, Германия, Швеция и т. д.) ассоциаций по клеям и герметикам и осуществляет их связь с промышленностью по вопросам внедрения клеев и герметиков в Европе. Ассоциация координирует взаимодействие организаций, специализирующихся в данной области, по всей Европе. Данная организация представляет интересы более 750 европейских производителей, имеющих 50000 рабочих мест и общий оборот, который составляет 13 миллиардов евро в год. Кроме того, она осуществляет контроль в области сырьевой базы для производства клеев и герметиков, изучает способы снижения негативного влияния производств на окружающую среду и меры по предотвращению этого воздействия.

Ассоциацией FEICA поставлены следующие задачи перед промышленностью клеев и герметиков, которая стремится к использованию ресурсов планеты более ответственно и эффективно, для чего необходимо:

- разработать решения для энергоэффективных процессов и продуктов;
- вносить вклад в защиту окружающей среды;
- способствовать более рациональному использованию сырьевых ресурсов;
- уделять внимание улучшению и охране здоровья людей и повышению безопасности производства, обработки и использования клеев и герметиков.

На конференции присутствовали представители из многих стран. «Устойчивое будущее» – основная тема конференции, в рамках которой работало четыре сессии по направлениям:

- К устойчивому будущему;

- Инновационные технологии;
- Сохранение сырьевых ресурсов;
- Новое рождается в сотрудничестве. Разработки. Инновации.

«Устойчивое развитие является целью для всех нас. Мы все хотим жить в лучшем мире, и к 2050 году девять миллиардов человек на нашей планете должны жить лучше. Наша промышленность должна способствовать достижению этой важной цели, разрабатывая новые клеи и герметики, обладающие улучшенными свойствами», – сказал президент FEICA Рамон Бакарди в своем приветственном письме.

На конференции было отмечено, что метод склеивания имеет широкие области применения: в конструкции летательных аппаратов, в медицине, обувной промышленности, кровельных конструкциях, упаковке, настенных и напольных покрытиях и т. д. Клеи, адгезивы и герметики используются практически во всех отраслях промышленности и всех сферах деятельности человека.

Были отмечены преимущества применения клеев:

- более равномерное, чем при механическом креплении, распределение напряжений;
- широкий спектр применения;
- уникальное объединение востребованных свойств: эстетика, универсальность, надежность, прочность, водонепроницаемость, скорость, улучшение условий труда (быстрота, эффективность технологических процессов и чистота).

Основные области, в которых используются клеи, включают производство упаковки, строительство и транспорт, что составляет более 2/3 рынка клеев.

Более половины всех промышленных компаний в течение последних нескольких лет изменили метод сборки конструкций, выбрав склеивание, что позволило повысить производительность техпроцесса на 40%, сократить издержки производства, обеспечить весовую эффективность конструкций за счет снижения на 25% их массы, сократить время монтажа – до 70%.

В авиационной промышленности использование клеев позволило сократить на 40% затраты на производство по сравнению с клепкой, в 2,5 раза снизилась масса конструкций. Благодаря совместному использованию склеивания и клепки, фирма Airbus (Великобритания) смогла сократить количество заклепок в 2 раза, тем самым снизив массу самолета и расход топлива. С 1974 по 2014 г. содержание в конструкциях самолетов A300, A310 и A350 композиционных материалов увеличилось с 6 до 53%.

В последнее время все больше производителей уделяют внимание влиянию, которое клеи могут оказать на здоровье, безопасность и окружающую среду, начиная с этапа разработки клея до конца срока службы клеевого соединения в составе клееной конструкции. Поэтому при разработке новых материалов и технологий следует учитывать принципы «зеленой химии», а именно: необходимо осуществлять жесткий отбор исходного сырья и его поставщиков; сохранять по возможности природные ресурсы, в том числе водные, обеспечивать сортировку и сокращение отходов, совершенствование методов их переработки; повышать усилия, направленные на снижение воздействия на окружающую среду различных участков производства; сотрудничать с государственными органами по вопросам защиты окружающей среды. В связи с этим многие доклады были посвящены данным проблемам.

Так, Герман Онуссит (фирма Henkel, Германия) в своем докладе рассказал об истории устойчивого развития в промышленности клеев. Около 5–6 тысяч лет назад, когда люди только научились склеивать различные материалы друг с другом, они производили предметы, необходимые для выживания. Все требующееся сырье было природного происхождения и в основном это были восстанавливаемые сырьевые источники,

т. е. сырье животного и растительного происхождения (древесная смола, пчелиный воск и т. д.). Первые производства клеев в XVII веке в Европе выпускали клеи на основе продуктов природного происхождения, таких как крахмалы и белки. Количество сырья и энергии, требующееся для склеивания в то время, было столь мало, что не оказывало негативного влияния на экосистему планеты.

Докладчик отметил, что в связи с индустриализацией человеческого общества и ускоренным ростом численности населения в XX веке мир столкнулся с серьезными последствиями негативного воздействия различных сфер деятельности человека на экосистему Земли.

Глобальной проблеме понижения воздействия человеческой цивилизации на экосистему Земли уделяется постоянное внимание. Клеевая промышленность также предпринимает конкретные меры, способствующие решению этой актуальной задачи.

В XX веке после Второй мировой войны были синтезированы полимеры с улучшенными свойствами, которые были использованы в составе адгезивов.

С 1970-го года в промышленности начался процесс замены органических растворителей. Позднее был прекращен выпуск ряда вредных веществ (фталаты и др.). В настоящее время необходимо минимизировать использование не возобновляемых

ресурсов, потребление энергии в производстве, загрязнение воздуха и воды, выделение твердых отходов.

Представлены решения данной проблемы путем более широкого применения клеев на основе натуральных и природных веществ, например, крахмала. Приведены примеры использования полиуретановых клеев в конструкциях роторов ветрогенераторов, производящих электроэнергию, вторичного использования конструкций за счет ремонта с помощью клеев, уменьшения расхода материалов благодаря применению технологий точного дозирования, решения проблем по утилизации как клеев, так и вспомогательных материалов (этикеток, упаковки, дозаторов и т. д.).

Представитель фирмы Novomer (США) в своем докладе предложил уникальный способ получения стабильных клеев с высокими характеристиками, используя запатентованную каталитическую систему для превращения выброса диоксида углерода в полиол, обладающий ценными свойствами. Это первая в мире технология, которая дает возможность получать возобновляемые полиолы, которые на 50% (по массе) состоят из CO_2 и имеют преимущества по сравнению с аналогами на основе нефти, а также могут конкурировать по стоимости с существующими полиолами на основе сложных и простых полиэфиров, и могут быть использованы в составе покрытий, полиуретановых вспененных материалов и эластомеров, поверхностно-активных веществ и термопластов. Полученные таким способом клеи обладают отличной адгезией к большинству поверхностей (алюминий, сталь, поликарбонат, полипропилен и т. д.), хорошими физико-механическими свойствами, превосходной стойкостью к маслам, кислотам, щелочам, окислителям, воде, этанолу, неполярным растворителям.

Фирма Green Chemistry Centre of Excellence (Великобритания) является новой инициативной организацией по идентификации и переработке биовосстанавливаемых материалов, включая биоотходы. Предлагает переработку пищевых отходов (биоочистение) с целью получения топлив, растворителей, пластиков, тонкой химии, волокон и масел.

Компания Eurofins Products Testing (Дания, Германия, Нидерланды, США, Китай и т. д.) проводит мониторинг вредных выбросов от различных заводов химической и других промышленности. По результатам проведенных исследований установлено, что пик выбросов летучих органических соединений (ЛОС) в атмосферу на производствах приходится на третий день, затем на 14–28 день содержание канцерогенных веществ в

воздухе падает в 10 раз. Особенно важно следить за выделением ЛОС в строительной области, например, в производстве текстильных, слоистых и деревянных напольных покрытий, паркетных покрытий, покрытий для стен, адгезивов для пола и т. д., так как от этого зависит здоровье и условия жизни людей.

Снижение ЛОС в клеях и герметиках является одним из приоритетных направлений в Европе и США. Продукты с низким содержанием ЛОС имеют конкурентоспособные преимущества и в большей степени используются в строительстве.

Такие фирмы, как Huntsman Polyurethanes (Бельгия), Bayer Material Science AG (Германия), Momentive Performance Materials (США), Becker GmbH&Co. KG (Германия) и др., полагают, что во многих случаях применение полиуретановых клеев и герметиков (в конструкции инженерных лесов, гибкой упаковке и конструкциях, применяемых для защиты от землетрясений) является ключевым решением для достижения устойчивого развития. Новые технологии позволяют получать и применять в промышленности полиуретановые клеи, не содержащие органических растворителей, не выделяющие оксида углерода при отверждении, что позволит снизить вредное воздействие на окружающую среду и повысить безопасность персонала.

Один из актуальных вопросов, рассматриваемых на конференции, – разработка полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств при помощи инновационных технологий их создания и применения.

Фирма Kaneka Belgium N.V. (Бельгия) представила акриловые системы с различной структурой (разветвленной, линейной) со свойствами, аналогичными свойствам полиуретановых клеев, и новые технологии их получения. Разработанные клеевые системы обладают высокой химической активностью и скоростью отверждения в сравнении с полиуретанами, но при этом достигается меньшая хрупкость отвержденного клея.

Фирмой разработаны и представлены новые технологии получения клеев: технология, в процессе которой осуществляется контроль процесса полимеризации и достигается получение двух видов полимерных систем с высокой твердостью или с низким модулем упругости; технология получения высокопрочных адгезивов с характеристиками на уровне полиуретановых адгезивов; технология получения полимерных систем быстрого отверждения с использованием силанов, что позволяет получить отвержденное соединение с низким модулем упругости и высокой ударной вязкостью.

В направлении модифицирования полимеров силанами работает также фирма Wacker Chemie AG (Германия), которая предлагает новые высокопрочные адгезивы для строительства (сэндвич-панели), автомобилестроения, железнодорожного транспорта. Фирмой разработана технология получения полимеров с торговыми марками GENIOSIL STP-E и GENIOSIL XB, синтез которых осуществляется без использования оловоорганических веществ. Разработанные продукты используются с различными наполнителями, влияющими на твердость и прочность. Клеи на их основе применяются для склеивания алюминия, бука, керамики, бетона, при этом самая высокая прочность (более 12 Н/мм²) наблюдается при склеивании образцов из бука. Клеевые соединения обладают теплостойкостью до 150°C (в зависимости от склеиваемых материалов).

Возрастает интерес к созданию эластичных адгезивов на основе силанмодифицированного полимера, благодаря их улучшенным свойствам, стабильности. Они не содержат изоцианаты, пластификаторы, имеют низкое содержание ЛОС. Специалисты фирмы Momentive Performance Materials (США) разработали отверждаемые влагой эластичные адгезивы, которые обладают хорошей адгезией (высокая прочность при отслаивании/сдвиге), на основе полиуретановых преполимеров, модифицированных силанами.

Разработанные марки эластичных адгезивов (с разными наполнителями и пластификаторами и без них) имеют различную эластичность и прочностные характеристики. Так, прочность при сдвиге клеевых соединений на основе разработанных адгезивов при 20°C на алюминиевых образцах достигает 8,4 МПа. Кроме того, разработанные клеи обладают низким воздействием на окружающую среду по сравнению с традиционными эластичными клеями.

Фирма EVONIC Industries AG (Германия) разработала модифицированные силаном полимеры, применяемые в сочетании с полиуретанами. Они технологичны в применении, обладают стабильными свойствами при хранении, адгезией к склеиваемым поверхностям без использования праймеров, не выделяют газообразных веществ в процессе отверждения. Полимеры с более длинной цепью обладают превосходным удлинением, быстрым набором прочности благодаря уретановым звеньям, при этом имеется возможность управления скоростью реакции. Разработанную технологию получения полимеров можно отнести к «зеленым» технологиям, так как она протекает без использования оловоорганических соединений.

Специалистами данной фирмы разработаны новые соединения с маркой TEGOPAC по технологии, исключающей применение изоцианатов, олова, пластификаторов или растворителей. Адгезивы обладают следующими характеристиками:

Твердость по Шору	68
Прочность	5 Н/мм ²
Удлинение	100%
Модуль упругости	3,5 МПа.

Стабильные свойства при воздействии холодной и горячей воды.

В настоящее время возрастают требования к упаковочным материалам, в том числе к используемым в производстве упаковки покрытиям, субстратам и клеям-расплавам. Фирма The Dow Chemical Company (США) разработала инновационные клеи-расплавы на основе полиолефинов, применяемые для субстратов с низкой поверхностной энергией (тефлон, ПЭ, ПП и т. д.), низкой пористостью или шероховатостью (бумага, покрытая парафином или полиэтиленом, для упаковки жирных или жидких пищевых продуктов, бумага для приготовления пищи, выпечки и т. д.), – для склеивания переработанной бумаги.

Фирмой Honeywell International (Бельгия) были представлены полиолефиновые полимеры для клеев-расплавов с низкой молекулярной массой, что позволяет обеспечить ряд преимуществ: адгезию к субстратам с низкой поверхностной энергией, адгезию при низких температурах, теплостойкость, пониженную температуру применения.

Клеи-расплавы, предназначенные для изготовления упаковки, должны обладать хорошими технологическими свойствами в процессе их применения на расплавной упаковочной линии и быть универсальными, что требуется при изготовлении различных типов упаковок. Недостаточная технологичность клея, как считают представители фирмы Arizona Chemical (США), может привести к простоям оборудования и удорожанию процесса, что в свою очередь приведет к значительным издержкам в производстве.

Помимо этого клей-расплав должен обладать термической и окислительной стабильностью в условиях применения. Термическая нестабильность расплава может привести к деструкции клея, находящегося на расплавной линии, и, как следствие, простоям упаковщика.

Значительный интерес проявляется к клеям-расплавам с более низкой вязкостью в процессе применения. Специалистами фирмы DEXCO Polymers LP (США) разработаны

клеи-расплавы со следующими улучшенными свойствами: легко наносятся на субстрат, обладают увеличенной жизнеспособностью, обеспечивают безопасность при производстве, способны к образованию тонких слоев.

Большое внимание на конференции было уделено полиакрилатным и полиолефиновым клеящим системам, чувствительным к давлению. Так, представитель фирмы POLY-CHEM AG (Германия) доложил о разработанных водорастворимых чувствительных к давлению клеях на акриловой основе для продуктов вторичной переработки, используемых в бумажной (водорастворимые наклейки, ленты) и медицинской (биомедицинские электроды) промышленности.

Фирма Kuraray Europe GmbH (Германия) представила гибкие блочные полиакриловые и полиолефиновые чувствительные к давлению клеи, не содержащие растворителей, которые в отличие от поперечношитых и эмульсионных составов обладают высокой когезией, не имеют запаха, не подвержены процессу старения.

Фирмой Momentive Speciality Chemicals (США) предложены акриловые эмульсии, в процессе полимеризации которых в смесь мономера вводится твердое вещество (агент липкости) для повышения адгезии к склеиваемым поверхностям с низкой поверхностной энергией, повышения водостойкости, снижения выделения ЛОС, однако при этом снижается прочность при сдвиге, термостабильность и стабильность эмульсии в процессе полимеризации.

Фирмами Synthomer Group (Германия), Beijing Tonsan Adhesive Co (Китай) и др. представлены свойства различных клеящих систем, чувствительных к давлению, в том числе представлены новые технологии их применения – «технологии будущего», например, в конструкциях умных тонких дисплеев, обладающих высокими деформационными характеристиками (разработчик – фирма Seoul National University, Корея).

Россию на конференции представлял ФГУП «ВИАМ» с информацией о разработках в области клеев и клеящих материалов, нашедших применение в конструкции практически всех изделий авиационной техники, среди которых следует отметить высокопрочные пленочные клеи, клеевые препреги для ПКМ клеевых и слоистых – алюмополимерных материалов (СИАЛов) [7, 8]. Отличительной особенностью клеевых препрегов является возможность изготовления за одну технологическую операцию высоконагруженных конструкций из стекло- и углепластика (в том числе с сотовым наполнителем) одинарной и сложной кривизны. Применение КМК позволяет: снизить цикл изготовления конструкций в 2–3 раза;

трудоемкость изготовления сотовых конструкций – на 40–50% по сравнению с обычными клееными панелями за счет сокращения технологических операций в 3 раза, количество оснастки – в 1,5–2 раза; массу конструкции (особенно с сотовым наполнителем) – на 30–50%; количество выбросов вредных веществ в атмосферу – в 10–15 раз за счет использования безрастворной технологии изготовления клеевых препрегов и изделий из них [9].

Также были представлены свойства клеев холодного (быстроотверждающийся, зазорозаполняющий) и горячего отверждения для склеивания металлов и различных неметаллических материалов, а также для ремонта деталей и агрегатов из ПКМ, в том числе в полевых условиях [10–12].

Таким образом, на конференции были затронуты самые актуальные вопросы в области разработки составов клеящих материалов и технологий их изготовления (использование составов, не содержащих растворителей, использование природных компонентов, биоразлагаемых компонентов, сокращение использования энергии и т. д.) и применения, в том числе с использованием «зеленых» технологий, которые представляют особый интерес во всем мире.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики: Справочник. СПб.: НПО «Профессионал». 2008. 589 с.
2. Каблов Е.Н. Стратегическое направление развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
3. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
4. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
5. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 328–335.
6. Материалы международной конференции по клеям и герметикам WAC-2012, Франция. 2012.
7. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Авдоница И.А., Жадова Н.С. Клеи для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. IV. №1. С. 46–52.
8. Жадова Н.С., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Самоклеящиеся материалы для временного оперативного ремонта внешней поверхности изделий авиационной техники //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №6. С. 2–4.
9. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №6. С. 19–24.
10. Шарова И.А., Жадова Н.С., Лукина Н.Ф. Клеящие материалы и технологии для временного оперативного ремонта сотовых агрегатов из полимерных композиционных материалов //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 36–39.
11. Авдоница И.А., Лукина Н.Ф. Быстроотверждающийся эпоксидный клей ВК-93 холодного отверждения //Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №3. С. 14–17.
12. Шарова И.А., Лукина Н.Ф. Зазорозаполняющий эпоксидный клей холодного отверждения //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №3. С. 10–12.