



УДК 621.792.053

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-5-5

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КЛЕЕВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Т.Ю. Тюменева

А.С. Когтёнков

Н.Ф. Лукина

кандидат технических наук

Л.В. Чурсова

кандидат технических наук

Апрель 2014

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.

УДК 621.792.053

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-5-5

Т.Ю. Тюменева¹, А.С. Когтёнков¹, Н.Ф. Лукина¹, Л.В. Чурсова¹

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КЛЕЕВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Приведено описание исследований влияния наполнителей на свойства ранее разработанных клеев и новых разработок ВИАМ в области клеев резинотехнического назначения, предназначенных для авиационной техники. Изложены основные свойства клеев холодного отверждения и клеев, предназначенных для соединения резин с металлами в процессе вулканизации, содержащих различные наполнители. Показаны преимущества новых разработок по сравнению с существующими или применявшимися ранее.

Ключевые слова: *клеи, наполнители, клей холодного отверждения, соединение резин с металлами, процесс вулканизации, основные свойства клеевых соединений.*

T.Y. Tyumeneva¹, A.S. Kogtenkov¹, N.F. Lukina¹, L.V. Chursova¹

INFLUENCE OF FILLERS ON PROPERTIES OF ADHESIVES OF INDUSTRIAL RUBBER ASSIGNMENT

The description of researches of influence of fillers on properties of earlier developed adhesives and new development of VIAM Federal State Unitary Enterprise in the field of the adhesives of industrial rubber assignment intended for aviation engineering is provided. The main properties of adhesives of cold curing and the adhesives intended for compound of rubbers with metals in the course of curing, containing different fillers are stated. Advantages of new development in comparison with existing or applied earlier are shown.

Key words: *adhesives, fillers, adhesive of cold curing, compound of rubbers with metals, curing process, main properties of adhesive joints.*

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

Развитие и усовершенствование современной техники требуют создания новых полимерных материалов с улучшенными служебными характеристиками. Материалы, обладающие повышенными прочностными характеристиками и теплостойкостью, пониженной токсичностью и экологической опасностью, улучшенными технологическими параметрами, необходимы, в том числе для создания изделий авиационной техники. В ВИАМ создана широкая гамма клеев и материалов на их основе, отвечающих высоким требованиям авиационно-космической техники [1, 2].

Современные клеи являются многокомпонентными системами. Наполнитель является одним из основных компонентов клея, так как введение его в состав клеевой композиции оказывает существенное влияние на основные свойства клея и клеевых соединений, выполненных на его основе.

В состав клеев наполнители вводят с целью обеспечения необходимой вязкости, тиксотропных и антикоррозионных свойств, стойкости к атмосферному воздействию, с целью повышения когезионной прочности, электро- и теплопроводности, ударной прочности. Введение наполнителей влияет на внутренние напряжения в клеевых соединениях, как правило, снижая их, а также обеспечивает минимальную усадку отверждаемого клеевого шва [3, 4].

На комплекс свойств наполненных эластомеров влияют такие физические факторы, как форма (зернистая, пластинчатая или в виде измельченных волокон) и дисперсность частиц наполнителя, форма их поверхности (гладкая или пористая), условия и степень наполнения.

Дисперсность наполнителя характеризуется размером его частиц, их удельной поверхностью (суммарной поверхностью частиц, содержащихся в единице массы наполнителя) и удельным числом (числом частиц, приходящимся на единицу массы наполнителя).

По размерам частиц наполнители разделяются на изотропные, частицы которых имеют одинаковые размеры в трех направлениях, и анизотропные – размеры их частиц различны в трех направлениях. Чем больше показатель удельной поверхности наполнителя, тем выше его дисперсность. Наполнители с высокой степенью дисперсности отличаются большей активностью. Как правило, с повышением степени дисперсности наполнителя возрастает его удельная активность (активность 1 м² поверхности наполнителя). Удельная активность наполнителя зависит от типа химических реакционно-способных групп на поверхности частиц наполнителя.

При выборе наполнителей, частицы которых имеют оптимальные размеры, необходимо учитывать их склонность к агломерации, возрастающей с ростом удельной поверхности наполнителя, и седиментации (осаждению) частиц, которая ускоряется с уменьшением удельной поверхности. Образование агломератов частиц наполнителя приводит к повышению вязкости клея. Также на вязкость клеевой композиции влияет форма частиц наполнителя [3, 4].

Наполнителями являются вещества неорганической или органической природы (твердые, жидкие или газообразные). Основными неорганическими наполнителями, применяемыми в клеевых составах, являются оксиды и соли металлов, мел, асбест, каолин и др. Важнейший органический наполнитель, применяемый в резиновых клеях, – технический углерод – высокодисперсный углеродный материал с формой частиц, близкой к шарообразной, который образуется при термическом или термоокислительном разложении углеводородов.

В табл. 1 представлены наполнители и свойства, которые они могут придавать полимерным материалам.

Таблица 1

**Зависимость свойств полимерных материалов
от содержания в их составе различных наполнителей**

Наполнитель	Свойства*, придаваемые полимерным материалам				
	Легкость переработки	Химическая стойкость	Влагостойкость	Твердость	Теплостойкость
Технический углерод	+	-	-	-	+
Диоксид кремния	+	-	-	-	+
Диоксид титана	+	-	-	-	+
Каолин	+	+	+	+	+
Карбонат кальция	+	-	+	+	+

* +, - свойство присутствует или отсутствует.

В последнее время в России и за рубежом все больше внимания уделяется вопросам пожарной безопасности во время полета.

Интерьер современного пассажирского лайнера чрезвычайно насыщен разнообразными полимерными материалами декоративно-отделочного и конструкционного назначения. Поиск материалов интерьера, начатый в ВИАМ, велся в широком диапазоне: декоративные, обшивочные, обивочные, напольные, облицовочные и многие другие материалы, при этом весьма важной и сложной задачей являлась пожаробезопасность [4–9].

Среди наполнителей негорючесть клеевым соединениям придают гидроксид алюминия, гипс и триоксид сурьмы.

Для приклеивания декоративно-облицовочных материалов к агрегатам и аппаратам бытового оборудования пассажирских самолетов, вертолетов, а также к различным аппаратам и приборам, в ВИАМ разработан и широко применяется в промышленности клей марки ВК-11с, содержащий в качестве наполнителя-антипирена оксид сурьмы. В качестве облицовочных материалов рекомендуются: винилискожа различных марок (на основе стеклянной или хлопчатобумажной ткани), полихлорвиниловые пленочные материалы, эластичный пенопласт типа «поролон», различные декоративные хлопчатобумажные ткани, декоративно-бумажный слоистый пластик и т. п., которые могут приклеиваться к алюминиевым и магниевым сплавам, фанере, декоративным пластикам, стеклотекстолитам и органопластикам [4–7].

Клей ВК-11с обеспечивает прочность при отслаивании клеевых соединений на уровне 1,0 Н/мм. Жизнеспособность клея составляет 6–8 ч после совмещения компонентов. Клеевые соединения работоспособны в интервале температур от -60 до +80°С в различных климатических условиях, отвечают требованиям по горючести: продолжительность остаточного горения 3 с; по классификации относятся к классу «самозатухающих», что удовлетворяет требованиям АП-25 по пожаробезопасности.

Анализ современных разработок новых негорючих материалов, в том числе клеевых составов, показал, что обеспечение негорючести материалов и стойкости к тепловому излучению реализуется путем использования специальных добавок в составе клея, введением в состав антипиренов. Чаще всего композиции содержат наполнители, содержащие бром, триоксид сурьмы и т. д. [4–14].

В связи с необходимостью замены импортного дорогостоящего клея марки LA5102 фирмы «Clifton Adhesive», применяемого для соединения полиуретановых материалов фирмы «Uretek» (США), в ВИАМ разработана рецептура клея холодного отверждения, представляющего собой двухкомпонентный раствор, для склеивания тканепленочных материалов спасательных надувных трапов самолетов гражданской авиации. В результате проведенных исследований определены влияние содержания наполнителей на прочностные свойства клеевых соединений и соответствие требованиям АП-25 по пожаробезопасности. Исследованы основные свойства клея и свойства клеевых соединений тканепленочных материалов. Разработан состав клея холодного отверждения с оптимальным соотношением полимерной основы и наполнителей (фосфорсодержащего наполнителя в комбинации с оксидом сурьмы). В результате проведенных исследований установлено, что разработанный клей холодного отверждения обеспечивает прочность при расслаивании не менее 1,3 кН/м (при $T_{исп}=23\pm 2^{\circ}\text{C}$ через 24 ч после склеива-

ния тканепленочных материалов для спасательных надувных трапов самолетов гражданской авиации) и превышает показатели импортного аналога – клея марки LA5102 фирмы «Clifton Adhesive» (обеспечивает прочность на уровне 0,87 кН/м). Клеевые соединения работоспособны в интервале температур от -60 до +80°C, стойки к циклическому воздействию температур, воздействию гидролиза (+60°C при φ=98% – не менее 50 сут), отвечают требованиям по горючести: продолжительность остаточного горения 3 с; по классификации относятся к классу «самозатухающих», что удовлетворяет требованиям АП-25 по пожаробезопасности. В табл. 2 приведены прочностные свойства разработанного клея в сравнении с клеями аналогичного назначения.

Таблица 2

Сравнительные показатели прочности клеевых соединений тканепленочного материала на основе клеев холодного отверждения при $T_{исп}=23\pm 2^\circ\text{C}$

Материал	Прочность при расслаивании, кН/м		Прочность при сдвиге через 24 ч после склеивания, МПа
	через 24 ч после склеивания	после выдержки в КТК 3 мес	
Разработанный клей холодного отверждения	1,3	1,4	3,1
Отечественный аналог 4НБ-ув	0,6	Не влагостоек	–
Клей марки LA5102 фирмы «Clifton Adhesive»	0,87	Влагостоек	2,8

В настоящее время нанодисперсные алмазосодержащие материалы применяются в ряде отраслей науки и техники. Они используются для повышения эксплуатационных характеристик износостойких гальванических металлических покрытий, как добавки к смазочным маслам в качестве модификаторов трения, в качестве основы полировочных паст для супертонкой полировки поверхностей, при производстве автодорожных покрышек для повышения их износостойкости [15, 16].

Изучается возможность применения наноалмазов в медицине и еще ряде областей, например, для использования наноразмерных алмазоуглеродных материалов в качестве наполнителей или добавок в составе клеев для повышения прочностных характеристик резинометаллических изделий. Анализ эффективности применения алмазоуглеродных наноматериалов в различных областях и их свойства позволяют ожидать, что предложенное направление может оказаться перспективным и при разработке новых составов клеевых материалов [4, 11, 13, 15–17].

В ВИАМ разработан клей, предназначенный для склеивания с металлами в процессе вулканизации резин на основе СКН, и подслоя, повышающий адгезию клея к резинам на основе неполярных каучуков (СКИ, СКИ+СКД и др.) [10, 11, 18–20]. В составе подслоя наряду с техническим углеродом в качестве наполнителя исследован алмазоуглеродный

наноразмерный наполнитель. Разработанная клеевая система горячего отверждения обеспечивает прочностные характеристики клеевых резинометаллических соединений на уровне характеристик системы «Chemosil» фирмы «Lord Germany GmbH» (Германия) и превышает свойства отечественного аналога – клея ВКР-85 (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительные свойства клеев горячего отверждения для резинометаллических соединений (подложка – сталь 30ХГСА)

Клей	Прочность при отрыве, МПа, при температуре, °С			
	20	130	20 (после выдержки в топливе ТС-1 при 100°С, 5 сут)	20
	Резина марки 3826			Резина марки 1078
Разработанный в ВИАМ	6,8	2,2	3,9	6,4
Отечественный аналог ВКР-85	5,4	1,9	3,6	5,0
Клеевая система «Chemosil»	6,8	–	–	6,4

Разработанная клеевая система (клей+подслой) работоспособна в интервале температур от -50 до +130°С на воздухе и в агрессивных средах. Клеевая композиция не содержит в своем составе дефицитных импортных, дорогостоящих материалов и разработана полностью на отечественном сырье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. М.: Химия. 1983. 256 с.
4. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики: Справочник. СПб.: НПО «Профессионал». 2008. 589 с.
5. Lukina N.F., Dement'eva L.A., Petrova A.P., Tyumeneva T.Y. Properties of adhesives and adhesive materials used in aviation industry //Polymer Science. Series D. 2009. T. 2. №3. P. 147–154.

6. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Авдонина И.А., Жадова Н.С. Клеи для авиационных материалов //Российский химический журнал. 2010. Т. IV. №1. С. 46–52.
7. Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Шарова И.Ю. Клеи с пониженной горючестью для авиационной техники /В сб. докладов VI Международной конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». ВоГТУ. 2011. С. 127–128.
8. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Новые вибропоглощающие материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 51–54.
9. Петрова А.П. Основные этапы технологии склеивания //Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №2. С. 24–30.
10. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Тюменева Т.Ю. Свойства клеев и клеящих материалов для изделий авиационной техники [Properties of adhesives and adhesives for aircraft products] //Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №1. С. 14–24.
11. Petrova A.P., Lukina N.F., Dement'eva L.A., Tyumeneva T.Y., Avdonina I.A., Zhadova N.S. adhesives for aviation equipment //Russian Journal of General Chemistry. 2011. Т. 81. №5. P. 1014–1021.
12. Петрова А.П., Лукина Н.Ф. Клеи для многоцветной космической системы //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 04 (viam-works.ru).
13. Шарова И.А., Петрова А.П. Обзор по материалам Международной конференции по клеям и герметикам WAC-2012 //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 06 (viam-works.ru).
14. 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.
15. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. и др. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ //Физика горения и взрыва. 1990. Т. 3. №26. С. 123–125.
16. Sakovich G.V., Titov V.M., Brylyakov P.M. Synthesis of diamonds clusters by explosion /In: Proc. X Intern. Conf. «High Energy Rate Fabrication». Ljubliana. 1989. P. 179–188.
17. Tyumeneva T.Y., Lukina N.F. VKR-95 cold-setting adhesive with enhanced strength //Polymer Science. Series D. 2010. Т. 3. №2. С. 114–116.
18. Клеевая композиция: пат. 2471842 Рос. Федерация; опубл. 11.05.2011.

19. Тюменева Т.Ю., Когтёнок А.С., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Успехи в области разработки клеев и технологий для изготовления резинотехнических изделий авиационного назначения //Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 7–10.
20. Тюменева Т.Ю., Лукина Н.Ф. Клеи для склеивания резин между собой и с другими материалами /В сб. материалов докладов семинара. ЦРДЗ. 2008. С. 11–12.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija polimernyh kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [The development strategy of polymer composite and functional materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
3. Kardashov D.A., Petrova A.P. Polimernye klei [Polymer adhesives]. M.: Himija. 1983. 256 s.
4. Petrova A.P., Donskoj A.A., Chalyh A.E., Shherbina A.A. Klejashhie materialy. Germetiki [Adhesives. Sealants]: Spravochnik. SPb.: NPO «Professional». 2008. 589 s.
5. Lukina N.F., Dement'eva L.A., Petrova A.P., Tyumeneva T.Y. Rproperties of adhesives and adhesive materials used in aviation industry //Polymer Science. Series D. 2009. T. 2. №3. P. 147–154.
6. Petrova A.P., Lukina N.F., Dement'eva L.A., Tjumeneva T.Ju., Avdonina I.A., Zhadova N.S. Klei dlja aviacionnyh materialov [Adhesives for aircraft materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. IV. №1. S. 46–52.
7. Dement'eva L.A., Tjumeneva T.Ju., Sharova I.Ju. Klei s ponizhennoj gorjuchest'ju dlja aviacionnoj tehniki [Adhesives with reduced flammability for aircraft] /V sb. dokladov VI Mezhdunarodnoj konf. «Polimernye materialy ponizhennoj gorjuchesti». VoGTU. 2011. S. 127–128.
8. Sytyj Ju.V., Sagomonova V.A., Kisljakova V.I., Bol'shakov V.A. Novye vibropogloshhajushhie materialy [New vibration-absorbing materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 51–54.
9. Petrova A.P. Osnovnye jetapy tehnologii skleivanija [Main stages of bonding technology] //Kleи. Germetiki. Tehnologii. 2014. №2. S. 24–30.

10. Lukina N.F., Dement'eva L.A., Petrova A.P., Tjumeneva T.Ju. Svojstva klev i klejashhih materialov dlja izdelij aviacionnoj tehniki //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2009. №1. S. 14–24.
11. Petrova A.P., Lukina N.F., Dement'eva L.A., Tyumeneva T.Y., Avdonina I.A., Zhadova N.S. adhesives for aviation equipment //Russian Journal of General Chemistry. 2011. T. 81. №5. P. 1014–1021.
12. Petrova A.P., Lukina N.F. Klei dlja mnogorazovoj kosmicheskoj sistemy [Adhesives for reusable space system] //Trudy VIAM. 2013. №4. St. 04 (viam-works.ru).
13. Sharova I.A., Petrova A.P. Obzor po materialam Mezhdunarodnoj konferencii po klejam i germetikam WAC-2012 [Browse by materials of the International conference on adhesives and sealants WAC-2012] //Trudy VIAM. 2013. №8. St. 06 (viam-works.ru).
14. Lukina N.F., Dement'eva L.A., Petrova A.P., Serezhenkov A.A. Konstrukcionnye i termostojkie klei [Structural and heat-resistant adhesives] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 328–335.
15. Volkov K.V., Danilenko V.V., Elin V.I. i dr. Sintez almaza iz ugleroda produktov detonacii VV [Synthesis of diamond from carbon detonation products VV] //Fizika goreniya i vzryva. 1990. T. 3. №26. S. 123–125.
16. Sakovich G.V., Titov V.M., Brylyakov P.M. Synthesis of diamonds clusters by explosion /In: Proc. X Intern. Conf. «High Energy Rate Fabrication». Ljubliana. 1989. P. 179–188.
17. Tyumeneva T.Y., Lukina N.F. VKR-95 cold-setting adhesive with enhanced strength //Polymer Science. Series D. 2010. T. 3. №2. S. 114–116.
18. Klevaja kompozicija [The adhesive composition]: pat. 2471842 Ros. Federacija; opubl. 11.05.2011.
19. Tjumeneva T.Ju., Kogtjonkov A.S., Lukina N.F., Chursova L.V. Uspehi v oblasti razrabotki klev i tehnologij dlja izgotovlenija rezinotehnicheskikh izdelij aviacionnogo naznachenija [Progress in the development of adhesives and technologies for the manufacture of rubber products aviation applications] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2013. №10. S. 7–10.
20. Tjumeneva T.Ju., Lukina N.F. Klei dlja skleivaniya rezin mezhdu soboj i s drugimi materialami [Adhesives for bonding rubber between themselves and with other materials] /V sb. materialov dokladov seminar. CRDZ. 2008. S. 11–12.