

УДК 678.686

Т.Ю. Тюменева¹, Н.Ф. Лукина¹**РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВ
АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-9-9

Приведено описание новых разработок ФГУП «ВИАМ» в области эластомерных клеев и технологий их применения в авиационной технике. Изложены основные свойства резиновых клеев холодного отверждения и клеев, предназначенных для соединения резин с металлами в процессе вулканизации. Показан способ повышения прочности клеевых соединений на основе резин.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: эластомерные клеи, клей холодного отверждения, клеевые соединения резин, процесс вулканизации, повышенная прочность клеевых соединений.

The description of new developments of Federal State Unitary Enterprise VIAM in the field of elastomeric adhesives and technologies of their application in aviation engineering is provided. The main properties of rubber adhesives of cold curing and the adhesives intended for coupling rubbers with metals during vulcanization are represented. The way of increase of durability of adhesive connections based on rubbers is shown.

The work is executed within implementation of the complex scientific direction 15.1. «Multi-function adhesive systems» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: elastomeric adhesives, adhesive of cold curing, compound of rubbers with metals, the curing process, the increased durability of glued joints.

¹Федеральное 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

Создание композиционных и функциональных материалов нового поколения является одним из наиболее быстро развивающихся научных направлений в мире. В современной промышленности широко используются материалы на основе эластомеров: эластомерные композиционные материалы, резинотекстильные материалы и клеи на основе эластомеров. В настоящее время широко исследуется возможность создания эластомерных материалов, в том числе клеевых, с улучшенным комплексом свойств [1, 2].

Клеи на основе натуральных или синтетических эластомеров (каучуков) среди полимерных клеев занимают особое место, так как их применение позволяет получить клеевые соединения, обладающие высокой эластичностью, и соединять не только однородные материалы, но и субстраты абсолютно различной природы: резину с металлом и стеклом, резины между собой и с тканью, резинотканевые материалы с металлом и с резиной, полимерно-пленочные материалы или искусственные кожи с металлами и т. п.

Клеи на основе эластомеров можно разделить по режиму отверждения: на клеи холодного отверждения (отверждение которых проходит при температуре 20°C) и клеи горячего отверждения (отверждающиеся по режиму вулканизации склеиваемой рези-

ны). Клеи холодного отверждения предназначены для склеивания вулканизованных резин между собой и с другими субстратами, отверждаются в тонком слое и обеспечивают прочность клеевых соединений при отслаивании на уровне 2–3 кН/м. Клеи горячей вулканизации предназначены для склеивания невулканизованных резин с различными материалами, как правило, обеспечивают высокую прочность клеевых соединений, определяемую прочностью склеиваемой резины (не менее 4,0 МПа), и более стабильные характеристики, чем клеи холодного отверждения [3–6].

В настоящее время в авиационной промышленности для склеивания вулканизованных резин с металлами и другими материалами используются клеи холодного отверждения марок 88НП, ВКР-24, ВКР-16, обеспечивающие прочность при отслаивании на уровне 2,6 кН/м в интервале рабочих температур от -50 и не выше +80°C [3–5]. Во ФГУП «ВИАМ» разработан клей холодного отверждения марки ВКР-61, который рекомендован для склеивания вулканизованных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков между собой и с резинотканевыми материалами взамен снятого с производства клея марки ВКР-17. Прочность клеевых соединений при расслаивании через 20 мин составляет в среднем 0,59 кН/м, через 24 ч: 2,6 кН/м. Клеевые соединения стойки к воздействию различных факторов и сред и работоспособны в интервале температур от -50 до +150°C (длительно) и до +200°C – кратковременно [4, 5].

Задача по созданию клея холодного отверждения с повышенной прочностью (не менее 4,0 кН/м), работоспособного в интервале температур от -60 до +100°C, представляет научный и практический интерес для авиационной и других отраслей техники, так как позволит увеличить надежность и работоспособность резинотехнических изделий в различных условиях эксплуатации, расширить ассортимент склеиваемых материалов.

Повышения адгезионной прочности клеевых резинотехнических соединений достигают несколькими способами: методами поверхностной модификации склеиваемых материалов (применением адгезионных подслоев, модификацией поверхности вулканизованных резин); введением в состав резины модификаторов (промогентов) адгезии; изменением технологических факторов (температуры, давления, продолжительности процесса) и модификацией клеевых составов [3–8].

Специалистами ФГУП «ВИАМ» для соединения резин на основе кремнийорганического каучука с титановым сплавом и с органическим стеклом разработан клей холодного отверждения марки ВКР-86, обеспечивающий прочность при отслаивании клеевых соединений на уровне 2,0 кН/м после 72 ч отверждения при температуре 23±5°C. Для повышения прочностных свойств клеевых соединений (>35%) разработана технология применения клея с подслоем, наносимым на поверхность склеиваемой резины. Применение клея с подслоем для соединения вулканизованной резины с титановым сплавом позволяет получить прочность при отслаивании клеевых соединений не менее 3,0 кН/м после 72 ч отверждения при температуре 23±5°C. В результате исследования физико-химических свойств клеевых соединений, выполненных на основе клея холодного отверждения и с применением подслоя, в исходном состоянии и после воздействия различных факторов (повышенной влажности, теплового старения, воздействия камеры тропического климата, циклического воздействия повышенной и пониженной температур и др.) установлено, что клеевые соединения работоспособны в интервале температур от -60 до +80°C во всеклиматических условиях, клей не вызывает коррозии на поверхности металла [9].

Для высокопрочного соединения вулканизованных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков между собой, с металлами и прорезиненными материалами во ФГУП «ВИАМ» разработан клей холодного отверждения марки ВКР-95, обеспечивающий прочность клеевых соединений при отслаивании не менее 4,0 кН/м после 24 ч

отверждения при температуре $23\pm 5^\circ\text{C}$ и работоспособный в интервале температур от -60 до $+100^\circ\text{C}$ во всеклиматических условиях [10–12].

В процессе разработки клея в качестве полимерной основы опробовали бутадиен-нитрильные каучуки, так как клеевые соединения, полученные с их использованием, стойки к воздействию агрессивных сред (бензо- и маслостойки, стойки к воздействию алифатических растворителей и воды). С целью повышения прочностных характеристик в составе клея исследовали различные модификаторы, наполнители и отвердители в сочетании с выбранными бутадиен-нитрильными каучуками. Исследованы основные свойства клея и клеевых соединений, выполненных на его основе.

В табл. 1 представлены результаты исследований прочности клеевых соединений вулканизированной резины П-56 с алюминиевым сплавом Д16, выполненные с использованием клея ВКР-95 и резиновых клеев аналогичного назначения (через 24 ч после склеивания при температуре $23\pm 5^\circ\text{C}$).

Таблица 1

**Сравнительные показатели свойств эластомерных клеев
холодного отверждения марок 88НП, ВКР-27 и ВКР-95**

Клей	Предел прочности при отрыве, МПа	Предел прочности при отслаивании через 24 ч после склеивания при температуре $23\pm 5^\circ\text{C}$, кН/м		
		при температуре испытания, $^\circ\text{C}$		
	20	80	100	
ВКР-95	2,2	4,1	1,2	1,2
88НП	1,3	2,0	1,3*	–
ВКР-27	1,3	2,6	1,0*	–

* При температуре испытания 70°C – максимальная рабочая температура клеев марок ВКР-27 и 88НП.

Видно, что клей ВКР-95 обладает повышенной прочностью клеевых соединений, интервал рабочих температур расширен до 100°C , что является преимуществом в сравнении с разработанными ранее клеями холодного отверждения.

Получить резинометаллические соединения с высокой механической (не менее 5,0 МПа), термической и химической стойкостью удастся только с применением более сложной технологии: при склеивании невулканизированных резин с металлами в процессе вулканизации клеями горячего отверждения. Применяемые в авиационной промышленности отечественные резиновые клеи горячего отверждения (Кр-5-18, Лейконат и ВКР-85) обеспечивают прочность клеевых соединений на уровне 4,0 МПа [3, 4, 7–13].

Среди ведущих стран мира наиболее интенсивные разработки в этой области ведутся в Германии. Фирма Вауег для склеивания резин различной химической природы с металлами в процессе вулканизации рекомендует клей Десмодур РЕ. По данным фирмы клей Десмодур РЕ представляет собой раствор трифенилметантриизоцианата в этилацетате. Клей работоспособен в интервале температур от -60 до $+130^\circ\text{C}$. По прочностным показателям клей Десмодур РЕ и клеи Лейконат и ВКР-85 находятся на одном уровне. Необходимо отметить, что изоцианатные клеи (Лейконат и Десмодур РЕ) в резинометаллических соединениях образуют жесткий клеевой шов и не устойчивы при хранении, так как изоцианаты разлагаются под действием влаги, при склеивании влажность воздуха не должна превышать 60–70%, а клеи должны использоваться в течение короткого промежутка времени – не более 4 ч [4, 9–13].

Для создания высокопрочных клеевых соединений резин различной химической природы с металлами в процессе вулканизации необходимы эластичные клеевые композиции, обеспечивающие плавное изменение модуля упругости при переходе от металла к резине.

Фирма LORD Germany GmbH (Германия) предлагает высокопрочные клеевые системы горячего отверждения (покровный клей+праймер) под маркой Хемосил (Хемосил 211, Хемосил 222, Хемосил 411 и др.), представляющие собой многокомпонентные высоконаполненные системы в смеси растворителей. Клеевая система Хемосил обеспечивает прочность при отрыве резинометаллических соединений на уровне 6,0 МПа (в зависимости от состава резиновых смесей рекомендована определенная система клея и праймера) и имеет высокую термо-, масло- и бензостойкость. Интервал рабочих температур от -60 до +130°C. В качестве полимерной основы клеев марок Хемосил используют полихлорбутадиены, бромсодержащие бутадиены и хлорированный натуральный каучук (аллопрен) с достаточно высоким содержанием галогена (~30% по массе) [14].

Однако хлор- и бромсодержащие полимеры в настоящее время производятся за пределами России и отечественные аналоги подобных клеевых систем, разработанные полностью на недефицитном отечественном сырье, отсутствуют.

Задача по созданию клея горячего отверждения, обеспечивающего повышенный уровень прочности (не менее 6,0 МПа) резинотехнических деталей и работоспособного в интервале температур от -60 до +100°C, представляет научный и практический интерес для авиационной промышленности, так как позволит увеличить надежность и ресурс резинотехнических изделий в 1,2–1,5 раза и расширить ассортимент склеиваемых материалов.

Разработка универсального высокопрочного эластичного клея для соединения резин различной химической природы с металлами в процессе вулканизации актуальна не только для авиационной промышленности. В резиновой промышленности для соединения резин с металлами в процессе вулканизации рекомендованы: система клеев 51-К-19-2 (праймер) и 51-К-24-30 (покровный клей) и клеевая система, состоящая из клея марки Элад К-24-30 и грунта (праймера) Элад К-19-3. Данная клеевая система является отечественным аналогом системы клеев Хемосил. В качестве полимерной основы используют импортные хлорсодержащие олигомеры [15].

Во ФГУП «ВИАМ» разработан клей марки ВКР-90, предназначенный для склеивания с металлами в процессе вулканизации резин на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука (СКН), и клеевой подслоя, повышающий адгезию клея к резинам, на основе неполярных каучуков: синтетического изопренового (СКИ), СКИ+СКД (синтетического бутадиенового) и др. Проведены исследования по усовершенствованию состава клея и разработана модификация – клей ВКР-90М [16–18]. Полимерную основу клея составляет бутадиен-нитрильный каучук, модифицированный хлорированным полиизопреном и фенольным олигомером. Прочностные характеристики клеевых резинометаллических соединений, выполненные с применением разработанной клеевой системы и клеев-аналогов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные свойства* клеев горячего отверждения, рекомендованных для изготовления резинометаллических соединений на примере клеевых соединений резины марки 3826 со сталью 30ХГСА

Свойства	Значения свойств для клея марки			
	ВКР-90	ВКР-90М	ВКР-85	Хемосил
Предел прочности при отрыве, МПа				
– в исходном состоянии	6,8	6,85	5,4	6,8
– после воздействия циклов (-60±+100°C)	5,7	6,0	5,0	6,0
– после выдержки в камере тропического климата в течение 3 мес	2,5	3,6	2,5	3,5

* Определены по ГОСТ 209 при температуре 20°C.

Результаты проведенных исследований показали, что клеевые соединения, выполненные с применением разработанного клея горячего отверждения, работоспособны в интервале температур от -60 до $+100^{\circ}\text{C}$ на воздухе и в агрессивных средах и обладают повышенной влагостойкостью и тропикостойкостью в сравнении с аналогами. Клеевая система не содержит в своем составе дефицитных дорогостоящих галогенсодержащих полимеров и олигомеров, выпускаемых за рубежом.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
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 / под ред. А.П. Петровой. СПб.: Проффессионал, 2008. 589 с.
5. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Авдоница И.А., Жадова Н.С. Клеи для авиационных материалов // *РЖХ*. 2010. Т. LIV. №1. С. 46–52.
6. 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.
7. Пестов С.С. Как повысить прочность и термостойкость клеевого крепления прорезиненных тканей // Тез. докл. II Всеросс. науч.-технич. конф. «Каучук и резина–2010». М., 2010. 426 с.
8. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
9. Тюменева Т.Ю., Когтёнков А.С., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Влияние наполнителей на свойства клеев резинотехнического назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №4. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-5-5.
10. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Тюменева Т.Ю. Свойства клеев и клеящих материалов для изделий авиационной техники // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2009. №1. С. 14–24.
11. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Новые вибропоглощающие материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 51–54.
12. Тюменева Т.Ю., Когтёнков А.С., Лукина Н.Ф., Гращенков Д.В. Высокопрочный клей резинотехнического назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. №5. С. 10–14.
13. Тюменева Т.Ю., Когтёнков А.С., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Успехи в области разработки клеев и технологий для изготовления резинотехнических изделий авиационной техники // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. №10. С. 7–10.
14. Байерсдорф Д. Крепление резины к металлу с помощью связующих систем «Хемосил®» // *Каучук и резина*. 1996. №6. С. 3–7.
15. Логачева Е.П., Боков С.В., Польсман Г.С. Клеи для крепления резин между собой и с другими субстратами // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2007. №9. С. 26–30.
16. Тюменева Т.Ю., Лукина Н.Ф., Петрова А.П. Повышение адгезии эластомерных клеев к резинам при использовании адгезионного подслоя // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №11. С. 7–10.
17. Клеевая композиция: пат. 2471842 Рос. Федерация; опубл. 11.05.11.
18. Тюменева Т.Ю., Лукина Н.Ф., Журавлева П.Л., Гуляев А.И. Влияние наномодификаторов на свойства эластомерных клеевых систем // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №3. С. 11–16.