

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко

КЛЕИ И СКЛЕИВАНИЕ

Пенза 2014

УДК 691.588:674(035.3)

ББК 35.75:38.635

В35

Рецензенты: проректор по непрерывному образованию Пензенского технологического университета, кандидат технических наук, профессор В.А. Худяков;
доктор химических наук, профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы» А.Н. Кошев (ПГУАС)

Вернигорова В.Н.

В35

Клеи и склеивание: моногр. / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко.
– Пенза: ПГУАС. 2014. – 120 с.
ISBN 978-5-9282-1214-8

Рассмотрены классификация клеев, их компонентный состав и физико-химические свойства, поверхностные явления, имеющие место в процессе склеивания древесины, типы клеев природного происхождения и синтетические клеи. Большое внимание уделено технологии склеивания: подготовке поверхности древесины перед склеиванием; процессу нанесения клея на поверхности древесинных изделий; режиму склеивания, запрессовке склеиваемых изделий. Значительное внимание уделено методам анализа клеев и клеевых композиций.

Монография подготовлена на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» и предназначена для студентов, обучающихся по направлению 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревообрабатывающих предприятий».

ISBN 978-5-9282-1214-8

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014

© Вернигорова В.Н., Саденко С.М., 2014

Введение

Склеивание – это неразъемное соединение двух тел при помощи третьего вещества – клея. Склеивание – широко используемый способ соединения различных материалов, имеющий особо важное значение для деревообрабатывающей промышленности в области производства клееных материалов. При производстве фанеры, древесно-склеенных пластиков, древесностружечных плит, гнутоклееных деталей склеивание является единственным видом соединений.

Склеивание имеет место и в строительной технологии. Например, удержание слоя краски на поверхности предмета, сцепление штукатурки с кирпичом, облицовка стен плитками, покрытие пола линолеумом. Во всех перечисленных случаях наблюдается явление прилипания, как результат проявления сил адгезии и когезии.

В первой главе излагаются общие свойства клеев и их классификация. Приводятся физико-химические свойства клеев и физико-химические поверхностные явления, протекающие в процессе склеивания: смачивание, растекание, адгезия. Рассматриваются клеи-припои и липкие ленты, природные органические клеи и синтетические клеи общего назначения на основе: феноло-формальдегидных, эпоксидных смол, полиамидных и метилолполиамидных смол, на основе совмещенных фуриловых, кремнийорганических смол.

Вторая глава посвящена технологии склеивания: подготовке поверхности древесины перед склеиванием, нанесению клея на склеиваемую поверхность, режиму склеивания и запрессовке, влиянию различных факторов на прочность клеевого шва.

1. КЛЕИ

1.1. Общие сведения о клеях

Основой клеев служат высокомолекулярные органические соединения. Клеи применяют для склеивания различных материалов. Склеивание – это метод получения неразъемного соединения деталей при помощи адгезионного взаимодействия клея с подложкой с последующим отверждением клеевой прослойки. Клеевой шов способен выдерживать и передавать нагрузку. Преимуществами склеивания являются: возможность соединения разнородных материалов; сохранение исходных свойств склеиваемых материалов; герметичность клеевого шва; равномерное распределение нагрузок по площади клеевого шва; экономичность технологии. К недостаткам склеивания относят: пониженную по сравнению с другими способами соединения прочность и теплостойкость. Особенно это характерно для металлических конструкций. Проблема обеспечения монолитности бетона в конструкциях, как при монолитном, так и при сборно-монолитном строительстве является одной из основных для общей прочности и устойчивости сооружения. Склеивание бетона полимерными клеями является одним из перспективных направлений соединения бетонных и железобетонных элементов. Склеивание бетона полимерными клеями позволяет значительно повысить прочность соединений, улучшить их динамические характеристики, защитить бетон от коррозии, производить работы по омоноличиванию в любое время года.

Многие жилые дома в России построены полностью или частично с применением дерева и деревянных конструкций. Использование клееной древесины позволяет более экономично расходовать древесину и получать изделия и конструкции высокой прочности. Немаловажное значение имеют клеи для приклеивания отделочных материалов и красочных веществ. Роль склеивания в деревообработке невозможно переоценить

1.2. Классификация клеев

Клеи – это вещества, обладающие свойством при нанесении на соединяемые поверхности при определенных условиях образовывать прочный слой, скрепляющий эти поверхности.

Клеи разделяют на неорганические и органические. В свою очередь, органические клеи подразделяют на природные и синтетические. Природные клеи животного происхождения получают переработкой костей, крови животных, молока. К ним относятся глютиновые, казеиновые, альбуминовые клеи. Растительные клеи включают натуральный каучук, крахмал и агар-агар из морских водорослей.

Синтетические полимерные клеи подразделяют на термопластичные и терморезистивные. Клеи на основе термопластичных полимеров характеризуются высокими адгезионными качествами, но низкой теплостойкостью (до 30 °С). Клеи на основе терморезистивных смол характеризуются высокой теплостойкостью клеевого шва и во многих случаях хорошими адгезионными свойствами и прочностью; они обеспечивают работоспособность клеевых швов до 200...300 °С; клеи на основе кремнийорганических полимеров – до 1200°С, то есть на уровне неорганических клеев. Однако сила когезии в клеях на основе терморезистивных смол больше силы адгезии, вследствие чего они не могут быть использованы для склеивания металлов между собой.

Отверждение терморезистивных полимеров возможно без нагрева, но прочность клеев холодного отверждения ниже прочности аналогичных клеев горячего отверждения.

Неорганические клеи представляют собой водные системы без органических растворителей. Больше всего применяют алюмофосфатные растворы, получаемые растворением гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ в 65%-м растворе ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . При отношении $P_2O_5:Al_2O_3=3...4$ получают вязкие пересыщенные растворы, которые и служат клеями.

Природные клеи для склеивания металлов не применяются из-за невысокой прочности клеевых швов, низкой водостойкости и подверженности большинства клеев грибковым болезням. Природные клеи используют для склеивания бумаги, древесины, текстильных изделий.

В настоящее время клеи, используемые в деревообработке, классифицируют по следующим признакам:

- происхождению;
- внешнему виду;
- водостойкости;
- условиям склеивания.

По происхождению клеи делятся на природные, синтетические и минеральные (в данной книге рассматриваются только природные и синтетические). В свою очередь клеи природного происхождения классифицируются на клеи животного и растительного происхождения. Клеи животного происхождения подразделяются на:

1) коллагеновые или глютиновые, для получения которых используется мездра шкур животных, сухожилия, хрящи, кости, чешуя рыб и пузыри;

2) казеиновые – на основе обезжиренного творога;

3) альбуминовые – на основе крови животных;

Клеи растительного происхождения подразделяются на:

4) белковые (соя, люпин, клещевина, цина);

5) крахмальные (картофель, пшеница, рис);

6) целлюлозные.

Синтетические клеи различают по методам получения: полимеризационные (поливинилацетатные, полиакриловые, полихлорвиниловые), полученные в результате химической реакции полимеризации, и поликонденсационные (фенолформальдегидные, карбамидоформальдегидные, эпоксидные и др.), полученные в результате реакции поликонденсации.

Синтетические клеи подразделяются на однокомпонентные, состоящие только из основного связующего – смолы, и многокомпонентные, состоящие из связующего – смолы и вспомогательных веществ: отвердителей, наполнителей, пластификаторов и др.

Клеи различают по агрегатному состоянию: жидкие, порошкообразные и пленочные.

По водостойкости клеи подразделяются на три группы: клеи повышенной водостойкости, к которым относятся резорциновые, фенолформальдегидные, эпоксидные, клеевые прослойки которых выдерживают воздействие кипящей воды в течение одного часа; клеи средней водостойкости (карбамидоформальдегидные, альбуминовые и др.), обеспечивающие получение клеевых соединений, сохраняющих свойства под воздействием воды, имеющей комнатную температуру, в тече-

ние суток; неводостойкие клеи, к которым относятся поливинилацетатные, крахмальные и др., клеевые соединения этих клеев разрушаются под воздействием влаги.

По условиям склеивания клеи делятся на холодного и горячего отверждения.

Синтетические клеи по реакционной способности делятся на термопластичные и термореактивные. Термопластичные клеи при нагревании размягчаются, а при охлаждении – вновь отверждаются. Термореактивные клеи при нагревании отверждаются, причем отверждение протекает необратимо. Отвержденные клеевые пленки не плавятся и не растворяются. Термореактивные смолы – это смолы конденсационного типа, а термопластичные смолы – это смолы полимеризационного типа.

Химический состав клеев

Большинство клеев многокомпонентны, представляют собой композиционные материалы. Основным компонентом в клеях – это связующее – термопластичная или термореактивная смола. Вторым важным компонентом – растворитель. Другими добавками являются отвердители, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, антисептики, гидрофобные добавки, вспенивающие вещества. Добавки в клеях имеют различное назначение.

Растворители – это вода или органические жидкости, которые обеспечивают определенную консистенцию и содержание в клее сухих веществ. К ним относятся вода, спирты, бензин, этилацетат и др.

Клееобразователи – вещества, способствующие переходу клеевых веществ в коллоидный раствор. Клееобразователями являются известь и щелочи для белковых клеев.

Отвердители – вещества, ускоряющие реакцию поликонденсации синтетических смол, то есть процесс их перехода в нерастворимое состояние. Отвердителями являются слабые кислоты, хлорид аммония NH_4Cl и др.

Наполнители применяются для повышения вязкости клея, уменьшения его расхода и снижения усадки клеевого шва. В качестве наполнителя используют древесную, пшеничную, ржаную муку, а из порошков – мел, гипс, сажу, портландцемент.

Пластификаторы – глицерин, диэтиленгликоль, дибутилфталат и др. – применяются в клеевых растворах синтетических смол для придания эластичности клеевому шву и снижения его хрупкости.

Стабилизаторы – ацетон, этиловый спирт и др. – вещества, которые вводят в клеевой раствор на базе синтетических смол в экстремальных ситуациях для продления его жизнеспособности и сохранения уже приготовленного клея. Они сохраняют заданную концентрацию клея.

Дубители – вещества, придающие клею водоупорность. К ним относятся уретропины, формалины, соли меди.

Антисептики – вещества – используемые для придания клеям биостойкости по отношению к грибам и плесени. В качестве антисептиков применяют фторид натрия NaF, фенол, крезол, формалин, пентахлорфенолят натрия

Антипирены – вещества, обеспечивающие склеенным материалам повышенную огнестойкость. К ним относят тетраборат натрия (бура), фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Гидрофобные добавки – парафин, церезин используются для повышения водостойкости древесностружечных плит.

Вспенивающие вещества (пылевидный альбумин) применяют для получения клеевой пены на основе карбомидоформальдегидной смолы с целью снижения расхода клея.

1.3. Физико-химические свойства клеев

Исследования зависимости между временем и работой, затрачиваемой на подъем груза из клеев, показали, что важнейшим фактором в этом процессе является липкость. Качественно липкость определяют, растирая каплю клея между большим и указательным пальцами и оценивая легкость разъединения пальцев и длину нити, образующейся при разрыве. Способность клея вытягиваться в нити называется дуктильностью. Чем дуктильнее клей, тем длиннее и прочнее нити. Дуктильность клея обусловлена распрямлением его длинноцепочечных молекул.

В 60-х гг. XX в. были проведены исследования в камерах с высоким разряжением. Когда из каждых 10 млрд молекул газа, находящихся в камере при нормальной температуре и атмосферном давлении, в ней

остается только одна единственная молекула. В таких условиях резко выявляются молекулярные свойства веществ и материалов. При контакте в высоком вакууме они слипаются, вследствие действия молекулярных сил, которыми связаны частицы любого вещества, любого изделия. Структурные элементы клея связаны между собой молекулярными силами. Попадая в сжатое замкнутое пространство между склеиваемыми деталями, под действием нагрева и растворителей молекулярные связи рвутся – смолы распадаются на составляющие их свободные молекулы. Этому способствуют также активные центры подложки. Между диссоциированной частью клеящего вещества и свободными молекулами устанавливается подвижное равновесие: свободные молекулы мигрируют на поверхность и обуславливают ее липкость. Таким образом, липкость – это свойство свободных молекул или их агрегатов.

Кроме липкости и дуктильности, клеи характеризуются концентрацией, вязкостью, жизнеспособностью, адгезией (после склеивания). Оптимальные свойства имеют клеевые швы малой толщины (0,05...0,25 мм).

Концентрация клея характеризуется относительной массой навески клея после высушивания при 100...120°C и выражается в процентах.

Вязкость клея является важнейшим технологическим параметром. Для обеспечения вязкости клеи наносят в виде раствора, дисперсии (эмульсии) расплава. Используют водные растворы и эмульсии, растворы на основе мономеров, жидкие олигомеры. После нанесения клея на поверхность склеивания требуется открытая выдержка для удаления растворителя. Полное удаление растворителя означает схватывание (затвердевание) клея, часть растворителя нужно оставить, чтобы обеспечить формирование клеевого шва.

Неполное удаление растворителя понижает прочность шва, является причиной появления пор. Этот недостаток ограничивает применение клеев-растворов, особенно с органическими растворителями, которые являются огнеопасными, часто токсичными и экологически вредными. Схватывание клея сопровождается усадкой и появлением напряжений в клеевом шве. Для уменьшения усадки в клеевой композиции используют наполнители, которые, кроме того, сближают значения коэффициентов теплового расширения клея и подложки (керамики, пластмассы, бетона, металла). Уменьшение усадки и близость коэф-

фициентов расширения клея и склеиваемого материала означает снижение остаточных напряжений в клеевом шве и повышение его надежности.

Схватывание термопластичного клея происходит при удалении растворителя в результате полимеризации мономеров или олигомеров, при охлаждении ниже температуры кристаллизации (стеклование), если клей нанесен в расплавленном состоянии. Схватывание термореактивного клея обеспечивается в результате взаимодействия полимера с отвердителем и образования сетчатой структуры.

Жизнеспособность клея – это время с момента смешивания компонентов клея до начала желатинизации, когда клей невозможно наносить. Время отверждения – это время необходимое для набора прочности нанесенного клеящего состава.

Адгезию клея оценивают по сопротивлению равномерному отрыву или срезу специальных образцов. Прочность на срез $\tau=10\ldots30$ МПа; прочность равномерного отрыва $\sigma_{от}=80\ldots90$ МПа; при неравномерном отрыве $\sigma_{от}$ резко понижается до $1\ldots5$ МПа. Прочность адгезии не меньше прочности когезии, то есть собственной прочности материала клея. Разрушение клеевых швов, как правило, носит смешанный адгезионный характер. На поверхности подложки, где был нанесен клей, после разрушения остаются островки и крупинки клея.

Для обеспечения требуемых свойств используют многокомпонентные клеевые композиции, в состав которых входят: связующее, носитель, катализаторы, отвердители, ускорители, ингибиторы и различные модифицирующие добавки.

Связующее – основа клея, которая определяет свойства клеевого соединения. Носителем клея выступает растворитель, пленка, бумага, различные ткани, поверхность бетона или камня. Растворитель сообщает клею необходимую вязкость для нанесения слоя однородной толщины.

Катализаторы и отвердители обеспечивают отверждение клея, при этом катализаторы остаются без изменения, а отвердители реагируют со связующим и обеспечивают образование сетчатой структуры. Количество катализатора должно быть выше некоторого критического значения. В термопластичном клее катализатор и отвердитель не требуются. Ингибиторы и замедлители используют для предотвращения нежелательного отверждения при хранении клея, увеличивая тем самым

сроки годности. Срок годности или срок хранения – это время, в течение которого клей сохраняет пригодность клея для применения. При превышении срока хранения изменяется способность клея отверждаться, увеличивается его вязкость и другие свойства, что отрицательно сказывается на прочности клеевого шва. Ускорители смешивают с клеем перед употреблением, нейтрализуя тем самым действие ингибиторов и замедлителей.

Разнообразные модифицирующие добавки – наполнители, пластификаторы, стабилизаторы и другие – вводят для улучшения технологических свойств, уменьшения остаточных напряжений и снижения хрупкости клеевого шва. Анаэробные клеи отверждаются по механизму полимеризации при отсутствии кислорода. Кислород является ингибитором полимеризации, поэтому схватывание клея происходит после сборки соединения в узком зазоре, где формируется клеевой шов. Анаэробные клеи поставляют в виде жидкого мономера с органическим оксидом, действующим как отвердитель при отсутствии кислорода. Главным при склеивании является адгезионное взаимодействие клея с подложкой. По новейшим теориям адгезия объясняется электрическими силами. Было сделано предположение, что для склеивания важное значение имеет диэлектрическая постоянная материалов. Однако оказалось, что решающим фактором при склеивании является не диэлектрическая проницаемость материалов, а их модуль упругости. При склеивании материалов, имеющих высокий модуль упругости, клеями с также высоким модулем упругости прочность склеивания ничтожна. Лучшие результаты получаются при склеивании материалов со средними модулями упругости. Клеями со средним модулем упругости хорошо склеиваются также материалы с высоким модулем упругости. Например, поливинилацетат – клей со средним модулем упругости неизменно дает хорошие результаты при склеивании любых материалов.

Упругие свойства полимеров связаны с молекулярной массой. С повышением степени полимеризации модуль их упругости повышается. По этой причине в качестве клеев наиболее пригодны полимеры со средними значениями молекулярных масс. Например, в случае полиизобутилена лучшими адгезионными свойствами обладают не те его фракции, которые образуют наиболее прочную пленку и имеют

самую большую молекулярную массу, а полутвердые, средние по молекулярной массе фракции.

В табл. 1.1 приведены данные о степени полимеризации некоторых полимеров, при которых они обладают достаточными адгезионными свойствами.

Т а б л и ц а 1.1

Полимер	Степень полимеризации
Поливинилацетат	60-200
Сополимер хлорвинила с винилацетатом	100-150
Полиэтиакрилат	80-150
Полиизобутилен	50-150
Полиамиды	50-150
Хлоркаучук	50-150
Нитроцеллюлоза	50-150

При указанных в табл. 1.1 степенях полимеризации материалы имеют не только высокие адгезионные свойства, но и удостоверительную когезионную прочность. Для повышения когезионной прочности в клей средней степени полимеризации вводят небольшие количества того или другого полимера с высокой степенью полимеризации. Растворы связующих основ клеев должны обладать низкой вязкостью при концентрации 40-50%. Низкой вязкостью, то есть хорошей растекаемостью, должны обладать и клеи в форме расплавов. Вязкость растворов и расплавов полимера зависит от его молекулярной массы. Чем она выше, тем больше вязкость. Вязкость растворов и расплавов натурального каучука, природных углеводов, многих синтетических полимеров настолько велика, что не позволяет получить требуемых концентраций клеевых растворов или требуемой текучести клеев-расплавов. Поэтому применяют различные методы разрыва крупных линейных молекул полимеров на цепи меньшей величины.

Например, крахмал в воде не растворяется, но при нагревании образует с ней клейстер. Модифицирование крахмала для получения его водных растворов требуемой вязкости при достаточной концентрации осуществляется методами гидролиза (ферментами, кислотами) и температурной обработкой. В результате температурной обработки образуются растворимые в воде декстрины. Высохшая пленка крахмаль-

ного клейстера, проглаженная горячим утюгом, прозрачна и еще содержит 10-12% воды, прочно связанной с крахмалом. Это полимерная вода. Она имеет меньшую упругость пара, больший удельный вес, большую вязкость. Полимерная вода содержится также в высохшей пленке животного клея. Многие клеи должны обладать липкостью. Например, клеи для крепления вулканизируемых резиновых смесей с металлическими поверхностями, для крепления стеклянных баллонов электрических ламп с металлическими цоколями, горячеплавленные клеи, клеи для липких лент должны обладать достаточной липкостью. В качестве агента, сообщаемого полимерам липкость, применяют канифоль и ее производные и алифатические нефтяные углеводороды. Их называют липкородами. При склеивании деревянных конструкций очень трудно создать надлежащий контакт между ними. Приходится применять клеевые прослойки толщиной 0,1...0,3 мм. Такие прослойки в результате напряжений, возникающих в них при усадке, разрушаются уже через несколько месяцев. Предотвращение растрескивания достигается применением наполнителей – крахмала, древесной муки. Клеи, модифицированные наполнителями, называются безусадочными. Для сообщения клеевым прослойкам токопроводности их модифицируют металлическими наполнителями или графитом. Первый токопроводящий полимерный материал представлял собой эбонит на основе натурального каучука, наполненный графитом. Сырая невулканизованная эбонитовая смесь с графитом тока не проводит. Токопроводность она приобретает только после вулканизации. Эбонитовые токопроводящие клеи применяются в морском приборостроении, так как эбонитовые покрытия надежная защита от морской коррозии. В настоящее время в производстве токопроводящих коррозионно-стойких материалов природные каучуки заменяют синтетическими полимерами. Однако как и жидкие клеи, они не проводят ток. Введение в такой клей токопроводящих (металлических) наполнителей решило эту проблему. Для обеспечения надлежащей токопроводности требуется высокая дисперсность токопроводящих наполнителей и химическая стойкость их. Таким химически стойким дисперсным наполнителем является порошок серебра, получаемый восстановлением азотнокислого серебра смесью муравьинокислого и двууглекислого натрия.

Однако серебро дорого. Поэтому применяют различные методы получения порошков из посеребренных зерен меди и никеля. Порошок

посеребренного никеля обладает ферромагнитными свойствами; в магнитном поле зерна его располагаются вдоль силовых линий. Наложение магнитного поля повышает электропроводность пленки клея или клея-припоя. В пленках клея или клея-припоя между соединяемыми поверхностями образуются непрерывные токопроводящие лучи в виде цепочек из частиц наполнителя. При затвердевании клеевой прослойки цепочечная структура фиксируется.

1.3.1. Поверхностные явления при склеивании

1.3.1.1. Межфазовая граница

При соприкосновении между собой двух фаз (например, жидкого клея с воздухом) образуется граница раздела, которая обладает особыми свойствами. Границу раздела можно представить математической поверхностью, отделяющей резко одну фазу от другой. Граница раздела между фазами называется разделяющей поверхностью. Промежуточный слой между фазами имеет определенную, хотя и очень малую толщину. Такой слой можно считать своеобразной фазой, поэтому он называется поверхностным слоем. Особые свойства границы раздела фаз заключаются в том, что энергетические характеристики молекул на поверхности и в объеме фаз, различны.

1.3.1.2. Молекулярное давление и поверхностное натяжение

По своим физико-химическим свойствам поверхность раздела резко отличается от внутренних частей обеих граничащих фаз. Различие это заключается в том, что на поверхности раздела фаз имеется избыток свободной энергии. Он концентрируется здесь потому, что молекулы поверхностного слоя испытывают молекулярное давление и для вытаскивания их из внутренних слоев на поверхность приходится затрачивать работу против сил молекулярного сцепления. На рис. 1.1 представлена граница раздела жидкости с собственным паром.

На молекулу «а», находящуюся внутри жидкости, со стороны всех окружающих ее молекул, действуют силы молекулярного сцепления.

Равнодействующая этих сил в положении 1 равна нулю. Силы молекулярного сцепления действуют на очень близком расстоянии, поэтому молекула «а» испытывает притяжение лишь со стороны своих ближайших соседей.

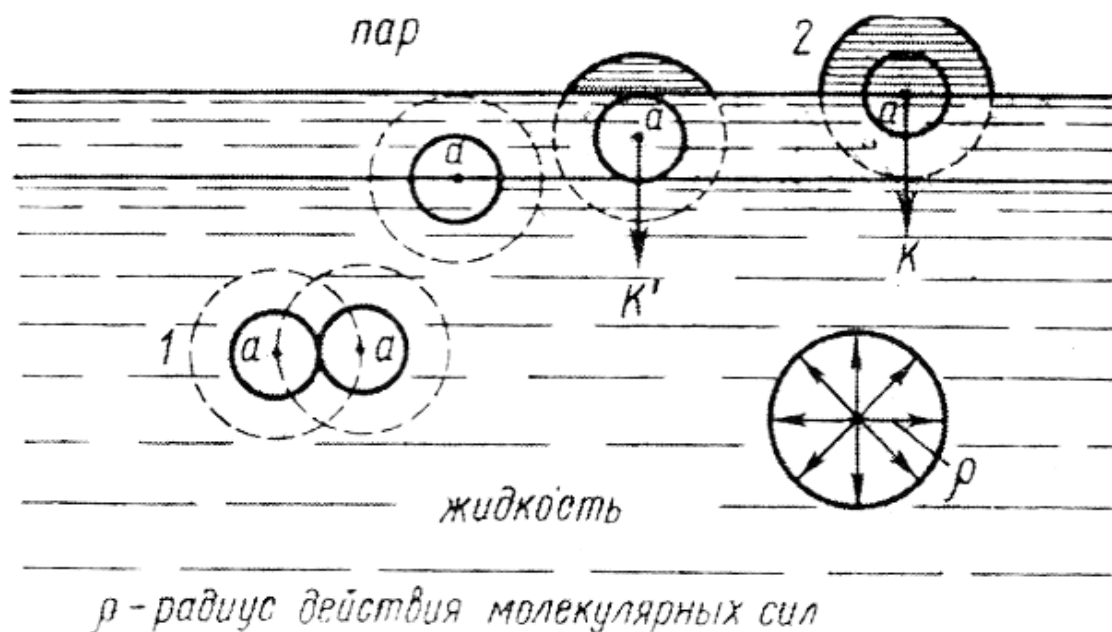


Рис. 1.1. Молекулярные силы в поверхностном слое

Если молекулу «а» вытащить на поверхность жидкости в положение 2, то для нее не все силы молекулярного сцепления будут компенсированы.

Это вызвано тем, что в газообразной фазе (пар над жидкостью) молекулы удалены друг от друга на большие расстояния и действующие между ними силы взаимного притяжения ничтожны, и молекула «а» практически испытывает притяжение только со стороны молекул жидкости, которое ничем не компенсируется со стороны газообразной фазы.

Вследствие неравенства сил притяжения со стороны газа и со стороны жидкости, возникает равнодействующая этих сил, которая направлена внутрь жидкой фазы (вектор K на рис. 1.1). Равнодействующая всех молекул, образующих 1 см^2 поверхности жидкости, называется молекулярным или внутренним давлением. Внутреннее давление у воды составляет 15000 атм., у бензола – 4000 атм. Следовательно, на поверхности любой жидкости существует огромное

давление. Вызываемое нескомпенсированностью молекулярных сил сцепления в поверхностном слое и стремящееся втянуть все молекулы с поверхности внутрь жидкой фазы.

Чтобы создать новую поверхность раздела, надо затратить работу против сил молекулярного сцепления.

Работа, затраченная на образование 1 см^2 поверхности раздела фаз, или эквивалентная ей свободная энергия, приходящаяся на 1 см^2 поверхности, называется поверхностным натяжением σ . σ измеряется в эрг/см². Величина поверхностного натяжения очень важная характеристика поверхности раздела фаз.

Поверхностное натяжение клея или смолы – это сила, действующая по касательной к поверхности жидкой смолы и стремящаяся сократить ее поверхность до минимальных размеров – сферы (капли). Оно определяется коэффициентом, равным силе, действующей на единицу длины линии, являющейся границей поверхности жидкого клея. Поверхностное натяжение жидкости характеризует интенсивность сил молекулярного сцепления внутри данной жидкой фазы, чем больше интенсивность, тем больше поверхностное натяжение и ее молекулярное давление. Молекулярное давление непосредственно измерить нельзя. Однако молекулярное давление можно вычислить из уравнения Ван-дер-Ваальса, определяется величиной:

$$K = \frac{a}{V^2} \text{ в этом уравнении.}$$

1.3.1.3. Смачивание и растекание

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом. При наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых газ. Это можно представить на рис. 1.2.

Поверхностное натяжение σ на границе раздела фаз определяется величиной косинуса краевого угла смачивания θ .

Поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – воздух будет наибольшим. В состоянии равновесия по закону Юнга между $\sigma_{3,2}$, $\sigma_{3,1}$ и $\sigma_{2,1}$, установится следующее соотношение:

$\sigma_{3,2} = \sigma_{3,1} + \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta$, откуда:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1}}{\sigma_{2,1}}.$$

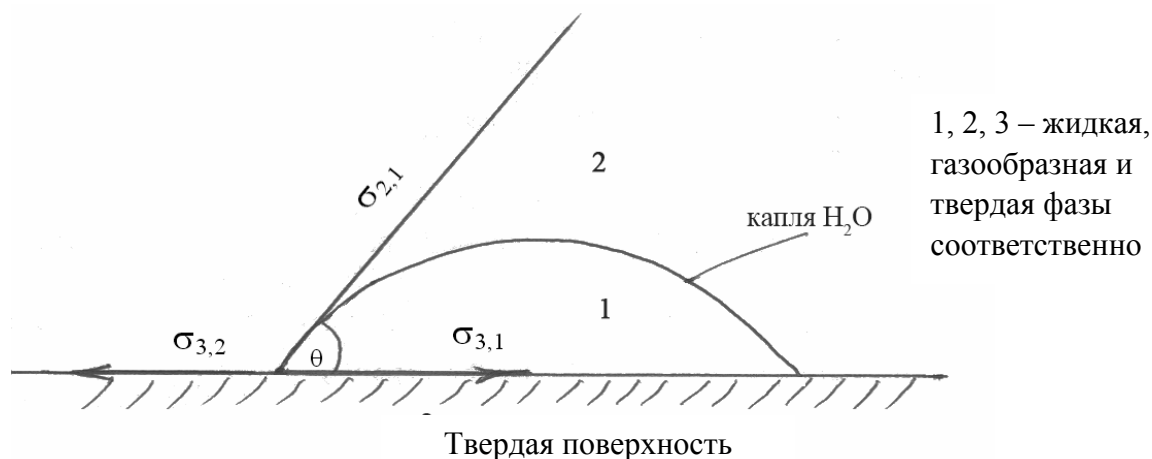


Рис. 1.2

Если угол $\theta < 90^\circ$ (острый), то капля растекается по поверхности, поверхность смачивается и является гидрофильной.

Если угол $\theta > 90^\circ$ (тупой), то капля воды принимает сферическую форму и не смачивает поверхность. При $\theta = 0$ – полное смачивание. Если $\sigma_{3,2} \geq \sigma_{1,3} + \sigma_{2,1}$, то происходит растекание жидкости. Растекание на твердой поверхности обуславливается диффузией, капиллярностью, летучестью и др. факторами. Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по жидкости с большим поверхностным натяжением есть эффект Марангони, который обуславливается градиентом поверхностного натяжения σ . Градиент возникает вследствие наличия на поверхности различного рода загрязнений.

На рис. 1.3 представлена зависимость краевого угла смачивания от влажности шпона.

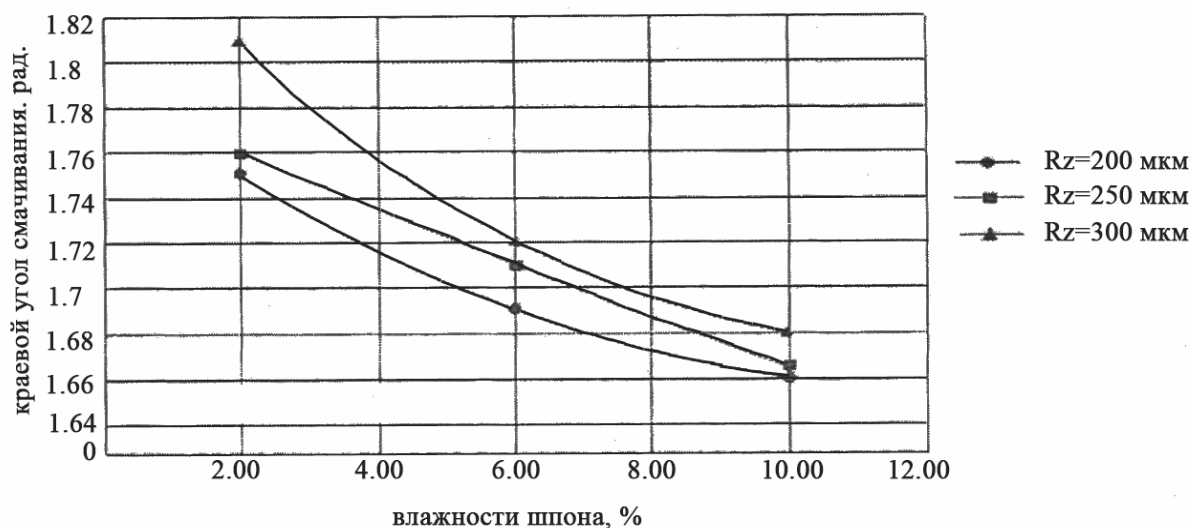


Рис. 1.3. Зависимость краевого угла смачивания от влажности шпона

1.3.1.4. Теория склеивания. Адгезия

Склеивание – это соединение двух тел при помощи третьего вещества – клея. Клеи – высокомолекулярные органические природные и синтетические смолы обладают свойством прилипания. Прилипание двух тел есть результат проявления сил адгезии и когезии.

Адгезия – это прилипание двух разнородных жидких или твердых тел, обусловленное молекулярной связью, проявляющейся при соприкосновении этих тел. Химическое притяжение атомов, ионов, молекул внутри тела называется когезией. Прочность клеевой прослойки определяется силами когезии, то есть химической связью. Сцепление между склеиваемыми материалами обусловлено силами адгезии.

Химическая и физическая природа явлений адгезии и когезии одина. Она обусловлена межмолекулярным взаимодействием, то есть отношением сил притяжения между молекулами, которое зависит от электрической природы веществ и определяется движением электронов и взаимодействием создаваемых ими электрических полей. Распределение электрических зарядов в веществе определяет его полярность.

Полярные молекулы ориентируются в массе вещества так, что противоположные по знаку заряда участки, притягиваются, создавая устойчивую систему, в которой действуют электростатические силы. Чем более полярны вещества, тем больше величина электростатических сил. Поэтому адгезия между полярными твердыми телами высокая. Смолы, содержащие полярные функциональные группы – OH; – COOH; NHCO, аминные – NH₂ являются хорошими клеями. Различают следующие виды межмолекулярного взаимодействия: электростатическое, индукционное, дисперсионное и водородная связь. При склеивании большое значение имеют и химические связи: ковалентные, ионные, донорно-акцепторные.

Электростатическое взаимодействие возникает между полярными молекулами. Как показал Дебай, электростатическое взаимодействие зависит от температуры; при повышении температуры увеличивается тепловое движение молекул. Ориентация молекул нарушается, и величина электростатического взаимодействия уменьшается. Под влиянием электрического поля полярных молекул происходит поляризация неполярных молекул, находящихся в контакте с полярными молекулами. Неполярные молекулы притягиваются друг к другу, но это притяжение поляризованных молекул более слабое. Силы, связывающие поляризованные молекулы, называются индукционными. Индукционные силы не зависят от температуры и быстро убывают с увеличением расстояния между частицами.

Однако, есть или нет в молекулах электрических зарядов, между ними действуют силы, которые называются дисперсионными. Они возникают в результате взаимной поляризации молекул, вызываемой непрерывным движением электронов рядом расположенных атомов. Дисперсионное взаимодействие проявляется при расстояниях между молекулами до 0,3-0,4 мкм. Дисперсионные силы не зависят от температуры, так как температура не оказывает заметного влияния на движение электронов.

Максимальное действие трех перечисленных межмолекулярных сил проявляется в микроуглублениях, имеющих на поверхности твердого тела, так как силовые поля, образуемые противоположными стенками этих углублений будут накладываться друг на друга и таким образом усиливаться.

Большое значение при склеивании имеет водородная связь. Эта связь близка к электростатическому взаимодействию и может возникать между непосредственно не связанными группами внутри одной и той же молекулы, между молекулами одного и того же соединения и между молекулами различных соединений, содержащих водород, кислород, азот, хлор. Действие водородной связи проявляется на расстоянии до 0,25-0,28 нм. Гидрофильность поверхности древесины обусловлена образованием водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами молекул целлюлозы. Эта связь представлена на рис. 1.4.

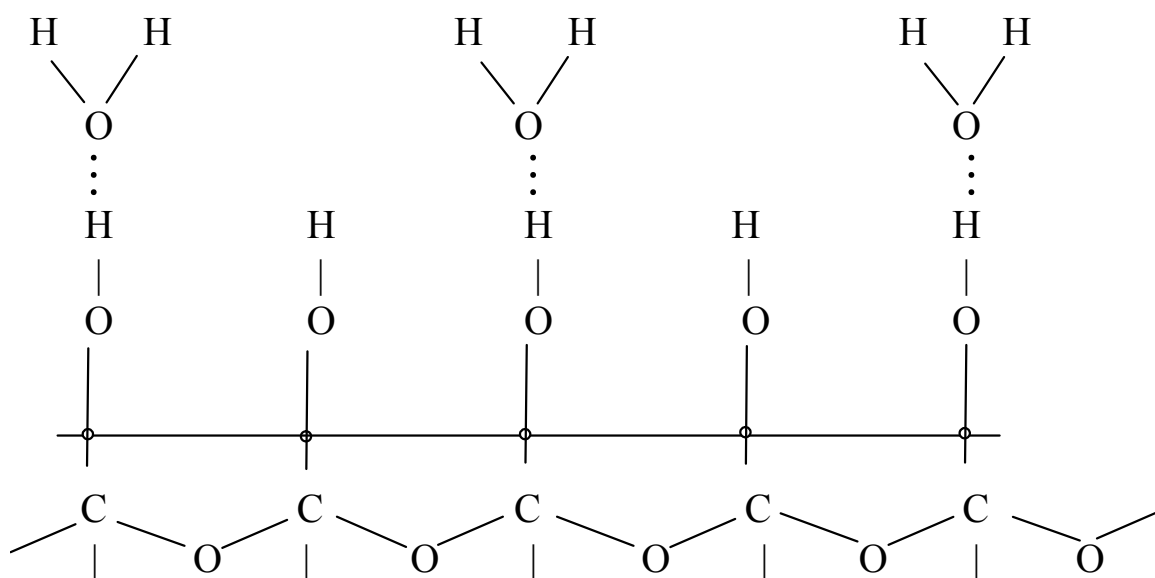


Рис. 1.4. Схема гидратации поверхности вещества.
Пунктиром обозначена водородная связь

При склеивании металлов синтетическими клеями образуется ионно-дипольная связь. Возникает эта связь между атомами металлов и полярными молекулами, содержащими группы CN в фенолоакрилонитрильных клеях или сложно-эфирные группировки в поливинилацетатном и полиметилметакрилатном клеях. Ионно-дипольная связь образуется как при взаимодействии клея с поверхностными оксидными пленками, так и на границе с чистыми неокисленными поверхностями металлов. Силы ионно-дипольного взаимодействия с увеличением расстояния между частицами убывают слабее, чем водородные связи и поэтому обеспечивают высокую адгезию.

При склеивании проявляется действие сил химической связи – ковалентной и донорно-акцепторной, которые действуют на значительно меньших расстояниях, чем дисперсионные, индукционные и электростатические. Энергия химических связей в десятки раз превосходит энергию межмолекулярных связей. Из проведенного обзора сил адгезии ясно, что эти силы действуют при максимальном сближении двух тел. При соприкосновении твердого тела с жидким веществом взаимодействие становится более полным, так как жидкость, растекаясь, заполняет неровности, благодаря чему лучше осуществляются различные межмолекулярные связи. Из изложенного следует, что необходимыми условиями склеивания являются: 1) жидкое состояние клея; 2) способность его к хорошему смачиванию, то есть растеканию, заполнению поверхностей.

Полнота склеивания зависит как от вязкости, так и от прилагаемого давления и состояния поверхности. Для улучшения смачивания поверхности вязкость многих клеев уменьшают при помощи растворителей или нагреванием.

При взаимодействии клея и твердого тела происходит одновременно переориентировка молекул клея и твердого тела. После чего начинают действовать силы, обеспечивающие все более и более прочные межмолекулярные связи. При склеивании давление способствует быстрому заполнению клеем всех неровностей и более полному контакту поверхности твердого тела с клеем. Переход клея в твердое состояние, то есть его когезионное упрочнение, является заключительной стадией склеивания.

Полнота смачивания поверхности и сила сцепления с ней клея зависят от формы и размеров микроуглублений на поверхности. Любая поверхность твердого тела представляет собой систему выступов и впадин. Формы углублений на поверхности твердого тела делятся на: конические, цилиндрические, призматические и сферические. Склеивание плотных и пористых тел различно. Углубления на поверхности плотных тел представляют собой капилляры, которые клей заполняет под влиянием капиллярного давления. Капиллярное давление – это скачок давления ΔP на границе двух фаз, разделенных искривленной поверхностью. Капиллярное давление зависит от поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Находящийся в капиллярах воздух сжимается и препятствует проникновению в капилляры клея и поэтому

клей не заполняет капилляры полностью. Смачиваемая поверхность при этом всегда меньше свободной поверхности, взятой с учетом всех ее неровностей. При склеивании непористых материалов сжимаемый в капиллярах воздух частично поглощается жидким клеем. В пористых телах воздух, содержащийся в капиллярах, отжимается под влиянием прилагаемого давления и диффундирует вглубь тела, поэтому сцепление клея с поверхностью пористых тел протекает в более благоприятных условиях.

С учетом смачивающей способности клея и прилагаемого давления, глубину h заполнения клеем неровностей поверхности непористых тел с углублениями конической формы выражают формулой:

$$h = H \left(1 - \frac{P_n}{P} \right) + \frac{2\sigma}{P} \cdot \sqrt{\frac{P_n}{P}},$$

где h – глубина заполнения капилляра клеем, м; H – средняя высота микронеровностей, см; P – прилагаемое давление, г/см²; P_n – начальное давление воздуха в углублениях, г/см²; σ – поверхностное натяжение жидкого клея, г/см².

Согласно приведенному уравнению глубина заполнения зависит в основном от давления.

Существует несколько теорий склеивания: механическая, адсорбционная, электронная, диффузионная, химическая.

Механическая теория адгезии была разработана Мак-Бэном в 30-х годах XX века. Согласно этой теории при склеивании образуется механическая связь между клеем и поверхностью склеиваемого материала наподобие шипового или заклепочного соединения. Однако более поздние исследования показали недостаточность представлений механической теории и ограничили применимость ее только для частных случаев склеивания, например, пористых материалов.

Адсорбционная теория адгезии была разработана Мак-Лареном, Дебройном и Ставерманом. В основе этой теории – образование клеевого соединения происходит в несколько стадий и преимущественное значение при этом имеют поверхностные явления. Многие представления этой теории основаны на анализе энергетических состояний при смачивании клеем поверхности твердого тела. Однако попытки оценить адгезию энергией смачивания и связать ее с физико-механическими свойствами соединения осложняется тем, что с момента

нанесения клея на твердую поверхность энергия смачивания непрерывно изменяется в результате испарения растворителя, затвердевания расплавленного клея или химической реакции, протекающей при отверждении. После отверждения конечная энергия системы равна энергии в момент смачивания и по величине энергии или работы смачивания нельзя судить о прочности адгезионной связи затвердевшему клею и поверхности.

Адгезия затвердевшего клея определяется по механическому отрывающему усилию или по работе, затрачиваемой на разделение твердых поверхностей. Если величина адгезии при смачивании измеряется в момент состояния равновесия системы, то механическое отделение пленки клея является неравновесным процессом. Сопротивление пленки отрыву зависит от скорости разъединения. Чем больше скорость разъединения, тем большая затрачивается работа. В случае, если пленка отрывается очень медленно так, что процесс проходит через ряд равновесных и обратимых состояний, тогда конечную энергию системы можно сравнивать с энергией (работой) смачивания.

Адсорбционная теория адгезии объясняет связь между микрогеометрией поверхности и прочностью склеивания. При нанесении клей взаимодействует с поверхностью только в отдельных точках, являющимися активными адсорбционными центрами, обеспечивающими адгезию клея к поверхности. Остальная часть поверхности не может контактировать с клеем из-за наличия на поверхности адсорбированных веществ, сопротивления воздуха в капиллярах и других причин, мешающих полному смачиванию. Чем более шероховатость поверхности, тем больше ее активных центров вступает в контакт с клеем и тем больше сила адгезии. Хотя не вся склеиваемая поверхность смачивается клеем, концентрация молекул около активных центров уравнивает неполноту смачивания, так что в целом на единицу площади клеевого шва число молекул, участвующих в прилипании велико. Плотность молекулярных цепей с удалением от активных адсорбционных центров уменьшается. На основе этого возникло представление о трехслойной структуре клеевой прослойки вблизи границы раздела ее со склеиваемым материалом. Согласно этому представлению в клее образуются три слоя:

1-й слой ориентированных молекул, удерживаемых у поверхности твердого тела силами химического или межмолекулярного взаимодействия;

2-й промежуточный слой с менее упорядоченным расположением молекул;

3-й основной слой с более или менее равномерным пространственным распределением межмолекулярных связей.

Такое представление о механизме образования трехслойной структуры условно. Большие размеры и сложное строение молекул смол, а также ограниченные зазоры между склеиваемыми поверхностями исключают возможность образования многослойной структуры. Расположение функциональных групп в молекулах может ориентировать их не поперек, а вдоль плоскости склеивания. Понятие о плоскости склеивания здесь условно. Адсорбционная теория не объясняет возможности склеивания слабополярных материалов, таких как каучук, полиизобутилен и др.

Исследования, проведенные Дерягиным в 1949-1950 гг., показали, что при отслаивании полимерных пленок от поверхности твердого тела затрачивается гораздо большая работа, чем это необходимо для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Эта работа тем больше, чем выше скорость отслаивания. Адсорбционная теория не объясняет это явление, так как величина межмолекулярных сил не должна зависеть от скорости разделения склеенных поверхностей. Было выдвинуто предположение, что между твердой поверхностью и пленкой клея в процессе отверждения образуется двойной электрический слой, представляющий собой микроконденсатор. Дерягин и Кротова предложили электронную теорию адгезии, объясняющую механизм образования и разрушения двойного электрического слоя (ДЭС) в клеевом соединении. Согласно теории Дерягина и Кротовой ДЭС образуется в результате ориентирования заряженных частиц клея и поверхности твердого тела с возникновением затем между ними разности потенциалов φ . При образовании ДЭС происходит взаимный переход электронов между функциональными группами молекул смолы и принятие ими электронов от поверхности твердого тела (подложки).

Образование ДЭС при склеивании подтверждается электронной эмиссией, наблюдаемой при отрыве пленок различных полимеров от поверхности стекла, металла и других материалов. Однако электронная

теория не объясняет адгезию между неполярными смолами и возможность склеивания металлов и диэлектрических материалов токопроводящими клеями, наполненными порошками металлов, графитом и сажей.

Воюцким была разработана диффузионная теория адгезии. Воюцкий считает, что адгезия есть результат взаимного проникновения или диффундирования линейных макромолекул или их участков с образованием прочного переходного слоя на границе между клеем и склеиваемой поверхностью. Теория применима только к склеиванию полимеров линейного строения. Чем больше гибкость макромолекул, тем больше их способность к взаимному проникновению, и чем ближе химическая природа склеиваемых полимеров, тем легче осуществляется взаимное проникновение.

В качестве примера такого проникновения макромолекул является самослипание или аутогезия. Самослипание наблюдается при нанесении на склеиваемые поверхности органического растворителя. Молекулы смолы диффундируют в раствор, а при соприкосновении поверхностей – взаиморастворяются. Связь, образующаяся в результате взаиморастворения, обладает значительной энергией, большей, чем энергия адсорбционных сил. Это обусловлено межмолекулярным взаимодействием, усиленным большим количеством контактов и отчасти механическим заклиниванием макромолекул или их участков, проникших в соседний полимер. Диффузионная теория Воюцкого объясняет зависимость работы адгезии от скорости отслаивания. Поскольку между прослойкой клея и склеиваемым материалом образуется переходный слой макромолекул, он подчиняется таким же закономерностям при разрушении, как и любой полимер, то есть с увеличением скорости нагружения сопротивление разрушению также увеличивается.

В последнее время развивается химическая теория адгезии, согласно которой при взаимодействии клея с поверхностью твердого тела образуются ковалентные или донорно-акцепторные связи. Как видно, единой теории склеивания нет, так как ни одна из теорий не может объяснить многообразие и специфичность явлений, возникающих на различных стадиях склеивания.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, поэтому при соответствующих условиях адгезия процесс самопроизвольный. Работа адгезии W_a , характеризующая

прочность адгезионной связи, определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади. Адгезия измеряется в Дж/м².

Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь контакта тел S равна:

$$W_s = W_{as}.$$

При адгезии выполняется закон сохранения энергии. Закон выражается уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3},$$

где $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – воздух; $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – воздух; $\sigma_{2,3}$ – поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – жидкость.

Работа адгезии связана с поверхностным натяжением жидкого клея:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta).$$

1.3.1.5. Молекулярная масса и полидисперсность полимерных смол-клеев для склеивания

Вязкость растворов и расплавов полимеров зависит от их молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем больше вязкость. Если молекулярная масса велика, то очень трудно получить клеевой раствор необходимой концентрации для склеивания. Упругие свойства полимеров также связаны с молекулярной массой. С повышением степени полимеризации модуль упругости их повышается. По этой причине в качестве клея наиболее пригодны полимеры со средними значениями молекулярных масс.

Главной особенностью строения полимеров является наличие цепных молекул, состоящих из последовательно связанных между собой звеньев, в которых связано большое число атомов. Для полимеров характерны два типа связей – ковалентные химические и межмолекулярные, различающиеся по энергии и длине. Длина связей между атомами составляет 0,1-0,15 нм. Между цепями действуют слабые

межмолекулярные силы на расстоянии порядка 0.3-0,4 нм. Число звеньев в цепи называется степенью полимеризации n . Произведение степени полимеризации n на молекулярную массу звена:

$$M_{\text{пол}} = n M_{\text{зв}},$$

$M_{\text{пол}}$ – молекулярная масса полимера.

Величина степени полимеризации изменяется в широких пределах: от n , равного нескольким единицам до n , равного 5000-10000 и больше. Не существует таких полимеров, у которых все молекулы имели бы одинаковые размеры или одинаковую степень полимеризации. Полимеры состоят как из больших молекул, так и из небольших с молекулярной массой порядка 1000 и молекул промежуточных размеров. Макромолекулы разных размеров образуются вследствие неодинаковости технологических условий процессов полимеризации или поликонденсации, поэтому образуется полимергомологический ряд, то есть ряд полимерных соединений одинакового химического строения, отличающихся только по молекулярной массе. Следовательно, любой полимер, используемый в качестве клея, в той или иной мере неоднороден по величине молекулярной массы, то есть полимолекулярен.

В химии полимеров различают среднечисловую молекулярную массу \bar{M}_n и средневесовую молекулярную массу \bar{M}_G . Среднечисловая молекулярная масса определяется по уравнению:

$$\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i / \sum n_i,$$

где n_i – число молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

Средневесовую молекулярную массу находят по уравнению:

$$\bar{M}_G = \sum G_i \cdot M_i / \sum G$$

где G_i – масса фракции с молекулярной массой M_i .

Поскольку макромолекулы имеют разный размер, то было введено понятие о полидисперсности полимеров, так как такие свойства как прочность, эластичность, способность к растворению и набуханию вязкость зависят от полидисперсности, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР). Полидисперсность полимеров характеризуют кривыми распределения для одного и того же

полимера или по числу частиц или по массе макромолекул. Отношение $\frac{\bar{M}_c}{\bar{M}_n}$ является мерой полимолекулярности.

На рис. 1.5 представлены дифференциальная и интегральная функции ММР.

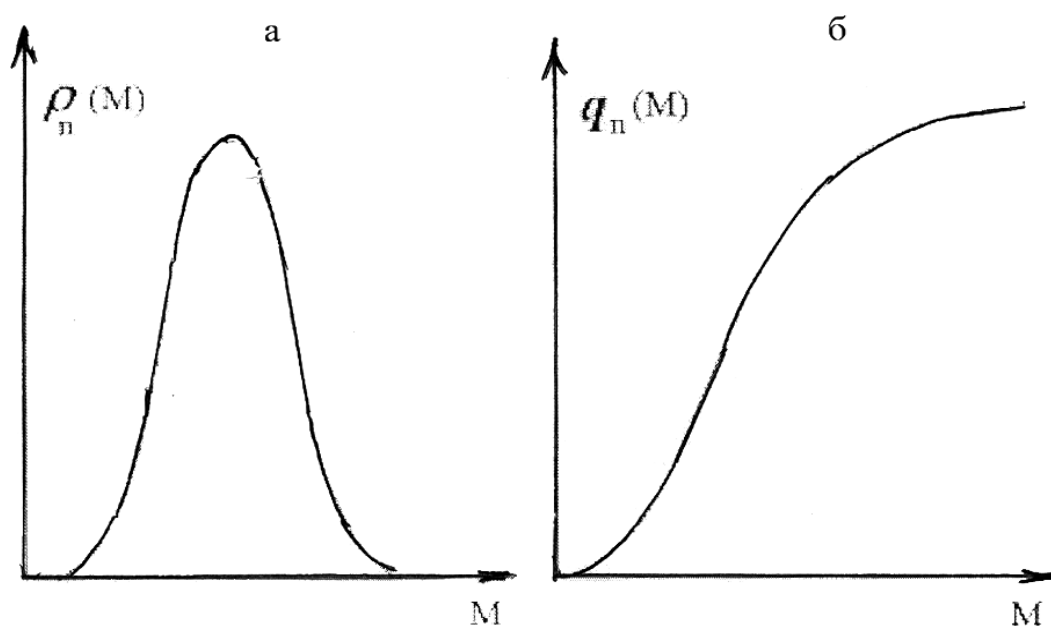


Рис. 1.5. Числовые: дифференциальная $\rho_n(M)$ (а) и интегральная $q_n(M)$ (б) функции ММР

Полимолекулярность или полидисперсность полимеров заложена уже в самом характере процессов синтеза в их статистичности. Любой образец может быть представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул приблизительно одинакового размера. Число таких фракций может быть бесконечно большим и никогда нельзя получить фракцию с абсолютно одинаковыми по размеру макромолекулами, поэтому помимо средней молекулярной массы необходимо ММР этих фракций. На рис. 1.6 представлены дифференциальные кривые ММР полимеров: 1 – узкое ММР, что означает, что в полимере преобладает фракция определенной молекулярной массы; 2 – широкое ММР – полимер состоит из большого числа фракций с различными значениями молекулярных масс.

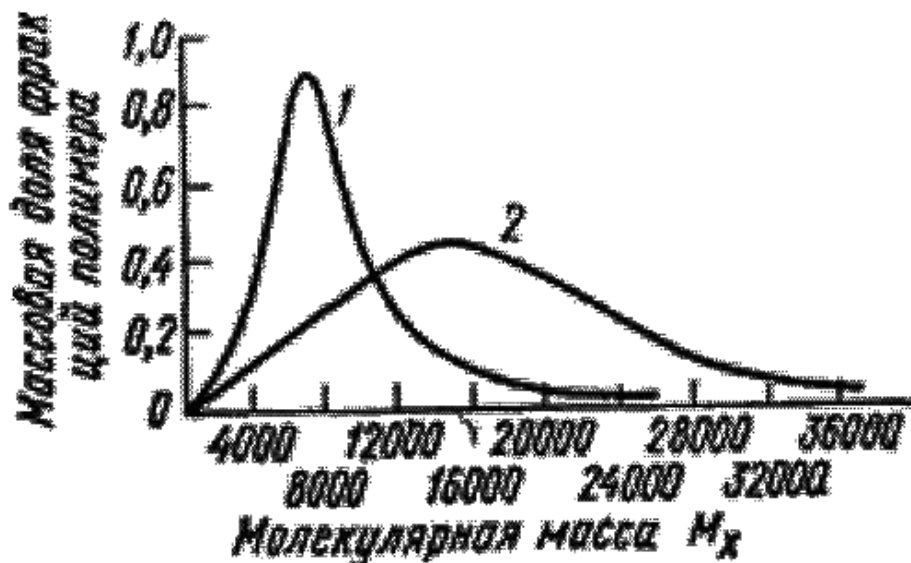


Рис. 1.6. Дифференциальные кривые ММР

Таким образом, ММР отражает неоднородность полимерного клея как по размерам цепей, так и по молекулярной массе его макромолекул. ММР рассчитывают по площадям пиков с учетом калибровочных коэффициентов, определенных по искусственным индивидуальным компонентам.

1.4. Химический состав клеев

1.4.1. Клеи животного происхождения

1.4.1.1. Костный клей (ГОСТ 2067)

Вырабатывается из обезжиренных и отполированных костей животных и применяется для склеивания деталей из древесных материалов, а также при фанеровании. Костный клей подразделяется на плиточный, дробленый, гранулированный, чешуйчатый, палетру – клеевой студень. Каждый из них бывает высшего, первого, второго и третьего сортов. Содержание влаги в твердом клее всех видов должно составлять не более 17%. Клеящая способность клея, выражаемая в кгс/см² не менее: высшего сорта – 95; первого – 85; второго – 70; третьего 55. Концентрация рабочего раствора при склеивании массивных

деревянных изделий должна составлять 45-55%, а при фанеровании – 52-55%. Концентрация в указанных пределах подбирается в зависимости от качества клея и требуемой вязкости рабочего раствора. Клей в плитках или лучше дробленый заливают положенным количеством холодной воды и размачивают в течение 6-12 часов. При замачивании необходимо следить за тем, чтобы весь клей был покрыт водой. Клей набухает и превращается в студень. После этого клей загружают в котел с паровой рубашкой и нагревают. При температуре 35-40°C клей начинает расплавляться, после чего температуру повышают до образования однородной жидкости, что наблюдается при температуре 60-80°C. При этом жидкий клей до кипения не доводят. Продолжительная варка снижает прочность склеивания. Количество клея необходимо приготавливать на 1-2 суток. Запас приготовленного растворенного клея следует хранить при температуре не выше 10°C. При хранении клей превращается в студень, поэтому перед применением от студня следует отрезать кусок и расплавить его без добавления воды. Для поддержания постоянной температуры и вязкости рабочего раствора клей употребляют в специальных клеенках с водным или электрическим подогревом. Жизнеспособность клея от 4 часов до 2 дней. Грибостойкость костного клея очень слабая. Клей безвреден. Средняя норма расхода товарно-сухого клея на 1 м² при фанеровании щитов составляет 0,2 кг; при фанеровании брусков и склеивании массива – 0,22 кг; при склеивании щитовых соединений – 0,35 кг.

1.4.1.2. Мездровый клей (ГОСТ 3252)

Клей получают путем разваривания с водой мездры, спилковой обреси, обреси пергамента кож, головок, лапок и обрезков сырых шкур и прочих видов дающих клей с последующим сгущением полученного раствора и высушиванием. Мездровый клей производят в плитках, дробленным и в чешуйках. Подразделяют мездровый клей на пять сортов: экстра, высший, первый, второй и третий. Содержание влаги в твердом виде клея всех сортов должно быть не более 17%. Клеящая способность в кгс/см² должна составлять не менее 100 для клея марки экстра; 75 – для высшего и первого сортов; 60 – для второго и третьего сортов. Концентрация рабочего раствора при склеивании массива 15-40%; при

фанеровании – 40-45%. Способы приготовления мездрового клея и костного клея аналогичны. Жизнеспособность мездрового клея до 2 дней. Грибостойкость клея – низкая. Клей безвреден.

1.4.1.3. Казеиновый клей (ГОСТ 3056)

Представляет собой смесь казеина, гашеной извести и минеральных солей – фторида натрия NaF , карбоната натрия (сода) Na_2CO_3 , медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. солей, керосина. Казеиновый клей применяется для склеивания деталей из древесины, для комбинированного склеивания различных материалов – древесины с картоном, тканью, а также для малярных работ со щелочеустойчивыми красками. В зависимости от качества компонентов исходного сырья и способа изготовления различают два сорта казеинового клея: экстра (В-107) и обыкновенный (ОБ).

При размешивании клея с водой в соотношении 1 вес. ч. клея и 2,1 вес. ч. воды в течение 1 часа при температуре 15-20°C должен получаться однородный состав, не содержащий комков. Клеящая способность клея, предел прочности клеевых соединений ясеня и дуба для клея экстра (В-107) должен быть не менее 100 кгс/см² в сухом виде и 70 кгс/см² после 24-часового вымачивания, а для клея ОБ – соответственно 70 и 50 кгс/см². Срок годности клея пять месяцев со дня его приготовления, после чего клей подвергают новому испытанию.

Рабочий раствор клея приготавливается путем смешивания порошка клея с водой в соотношении от 11,7 до 12,2. Количество воды берется в зависимости от необходимой вязкости клея. Подсыпать порошок следует постепенно при постоянном помешивании в течение 40-0 минут в банках или специальных мешалках. Раствор клея ОБ должен сохранять рабочую вязкость не менее 4 часов после начала размешивания с водой. Загустевший клей, потерявший способность стекать с кисти, к дальнейшему использованию непригоден. Разбавление клеевого раствора для снижения вязкости не допускается.

Расход клеевого раствора при одностороннем нанесении составляет 450-600 г/м² (или 150-200 г/м² сухого порошка), при двухстороннем нанесении – 700-1000 г/м² (или 230-340 г/м² сухого порошка). Казеиновый клей применяется при температуре в помещении от 8 до 30°C.

1.4.1.4. Альбуминовый клей

В основе клея лежит альбумин, получаемый в результате обработки крови животных. Делится на альбумин черный кристаллический с красным отливом чешуйка и пылевидный альбумин – красно-коричный порошок. Альбуминовый клей хорошо растворяется в воде. Как вещество альбумин это глобулярные белки, входящие в состав сыворотки крови, цитоплазмы клеток животных. Наиболее известны сывороточный и яичный альбумин. Полипептидная цепь синтезируется в гепатоцитах печени в виде проальбумина, из которого альбумин образуется путем отщепления N-концевого пептида. Сильно подвержен пространственной модификации, в результате которой возникает множество фракций, различающихся изоэлектрической точкой.

При добавлении к раствору альбумина гашеной извести, альбумин легко переходит сначала в коллоидное состояние, а затем под влиянием температуры 7-120°C превращается в твердую нерастворимую в виде пленку, прочно склеивающую древесину. Состав альбуминового клея, вес. ч.: альбумина – 100; гашеной извести (пушонки) – 10; воды – 900. Альбумин замачивают в воде в соотношении 18 в течение 2 часов. Известь гасят отдельно, смешивая 10-12 вес. ч. извести и 50 вес. ч. воды.

Замоченный альбумин смешивают с гашеной известью, добавляя остальное необходимое количество воды, хорошо размешивают смесь до получения однородной густой жидкости, легко переходящую в одноступенчатую массу.

Жизнеспособность клея – 6...9 часов. Отверждение клея происходит при температуре 11-120°C в течение 8-10 минут. Расход клея составляет 215 г/м². Прочность склеивания 70-120 кгс/см².

1.4.1.5. Рыбный клей

Ценный сорт клея животного происхождения. Все сорта клея добываются из плавательного пузыря различных, преимущественно крупных рыб. Различают много сортов рыбного клея, смотря по происхождению клей бывает русский, индийский, бразильский, североамериканский.

Русский рыбный клей ценится выше других сортов, так как добывается из плавательного пузыря осетровых рыб: белуги, осетра, шипа и севрюги. Вынутый из рыбы плавательный пузырь отмывается от крови и разрезается ножницами так, чтобы из овального пузыря получилась сердцевидная пластина, которая растягивается на лубке наружной поверхностью пузыря к лубку, а внутренней наружу. Внутренняя сторона пузыря является клеем, а наружная сторона пузыря – соединительная ткань, которая выбрасывается. Подсушенные на лубке клеины при тщательном приготовлении и чистоте имеют полупрозрачный перламутровый вид. Клей не имеет ни запаха, ни вкуса; растворяется в теплой воде почти без остатка. Используется для склеивания дорогих вещей и в гораздо большем количестве используется для осаждения взвешенных частиц в бродящих жидкостях при приготовлении пива, вина и ценных сортов конфет. Приготовленные клеины складываются стопками: белужьи – по 10-15 штук; осетровые и севрюжьи – по 25 штук. Пачки соединяются вместе, помещаются в холщовый мешок и поступают на рынок преимущественно за границу.

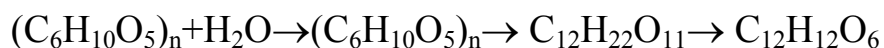
Более низкие сорта клея получают из голов рыбы, чешуи и костей. Чтобы приготовить рыбный клей, необходимо приобрести свежую рыбу, например леща. Плавательный пузырь состоит из чистого коллагена. Плавательный пузырь вынимают из рыбы, выдерживают в течение нескольких часов в 15-16%-м растворе соли, затем отмачивают в чистой воде и подсушивают на воздухе.

Затем с пузыря сдирают наружную оболочку, а внутреннюю используют для клея; ее окончательно высушивают и прессуют в пластину, из которой приготавливают клей. Для этого пластину замачивают на 24 часа в холодной воде. Набухший клей размягчают и разминают, затем варят на водяной бане, как костный или мездровый клей, процеживают через марлю или сито и вводят антисептик. Используется при реставрации картин.

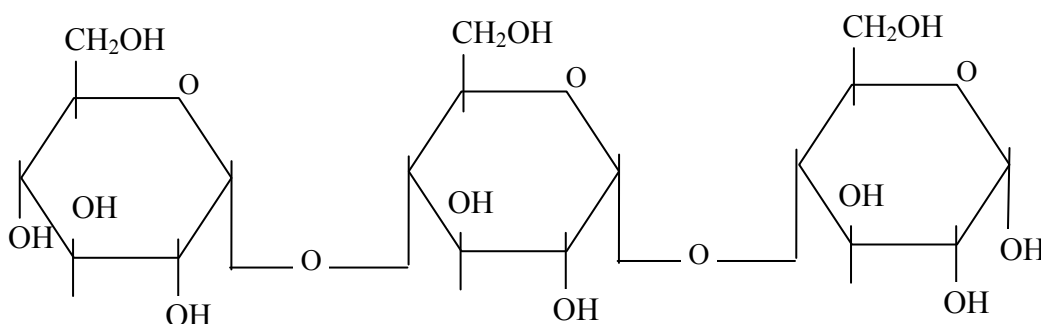
1.4.2. Природные клеи растительного происхождения

1.4.2.1. Декстриновый клей

Получают на основе декстрина. Декстрин – это смесь углеводов, которая получается при неполном гидролизе крахмала:



Структурная формула декстрина:



Химическая формула декстрина: $C_{18}H_{32}O_{16}$

Молярная масса $162,141 \times n$ г/моль. Состояние – твердое.

В состав декстрина входят декстрин, лактоза и глюкоза, эта смесь называется патокой. Патока имеет сладкий вкус и заменяет сахар. Для получения декстрина берут порошкообразный крахмал и перемешивают с небольшим количеством концентрированной дымящей соляной кислоты до увлажнения. Затем эта смесь крахмала и кислоты HCl выдерживается 6 часов в завернутом полиэтиленовом пакете, подсушивается и прожаривается в духовке при температуре 120-200°C в течение от 2,5 до 5 часов. Степень декстринизации устанавливается по цвету продукта слабо желтый декстрин в воде растворяется на 86%; желтый цвет клея вполне растворимый декстрин. Декстриновый клей применяют для склеивания бумаги и картона, широко применяется в переплетных работах. В закрытой емкости декстриновый клей сохраняет свои свойства в течение одного месяца. Применяют несколько способов приготовления декстринового клея.

1. 20 г декстрина растворяют в 50 см³ воды (желтый декстрин растворяют в холодной воде, а белый – в горячей). В полученный раствор добавляют 5 г сахара, 1 г алюмокалиевых квасцов и 0,1 г борной кислоты. Перемешать и клей готов.

2. 20 г декстрина тщательно перемешиваются с 10 см³ концентрированной уксусной кислоты и 50 см³ воды. Смесь перемешивают и не прекращая перемешивания добавляют 10 см³ этилового спирта. Тщательно перемешивают и клей готов к использованию.

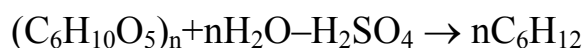
3. 60 г декстрина размешивают в небольшом количестве холодной воды, а затем продолжая перемешивание, добавляют 50 см³ кипящей воды, 10 см³ глицерина. Перемешивают смесь и получают декстриновый клей.

4. 10 г декстрина смешивают с водой до получения густой кашицы, которую потом нагревают на слабом огне и добавляют в нее при перемешивании 25 см³ жидкого стекла (силикатного клея).

1.4.2.2. Крахмальный клейстер

Клейстером называют клей, который можно приготовить из муки или крахмала.

Крахмал – $(C_6H_{10}O_5)_n$ – полисахариды амилозы и амилопектина, мономером которых является α -глюкоза. Крахмал, синтезируемый разными растениями в хлоропластах под действием света при фотосинтезе, различается по структуре зерен, степени полимеризации n , строению полимерных цепей и физико-химическим свойствам. Крахмал – аморфный, безвкусный порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде крахмал набухает (растворяется), образуя коллоидный раствор – клейстер. В воде при добавлении разбавленной серной кислоты H_2SO_4 и др. кислот как катализатора, постепенно гидролизуется с уменьшением молекулярной массы и с образованием растворимого крахмала – декстрина, вплоть до глюкозы. Молекулы крахмала неоднородны по размерам. Крахмал – это смесь линейных и разветвленных макромолекул. Реакция гидролиза:



Крахмальный клейстер применяют для склеивания различных бумажных поверхностей, картона, обоев. Если в наличии нет декстрина, то приготавливают крахмальный клейстер. Для этого смешивают 20 г крахмала и 20 см³ холодной воды. Полученную суспензию вливают тонкой струей в 200 см³ кипящей воды и кипятят еще 5-10 минут. Чтобы избежать образования плесени на склеенных предметах, к еще горячему клейстеру приливают раствор, содержащий 3-4 г буры или 5-6 г алюмокалиевых квасцов в 10-20 см³ воды. Если к крахмалу с самого начала добавить немного пшеничной муки, то клейкость его возрастает. Крахмальный клейстер можно использовать только в течение суток. На следующий день клейстер полностью теряет клейкость.

1.4.2.3. Гуммиарабик

Гуммиарабик – это камедь аравийская. Представляет собой твердую прозрачную массу, выделяемых различными видами акаций; вязкая жидкость, затвердевающая на воздухе.

Гуммиарабик растворяется в воде с образованием клейкого слабокислого раствора. Ранее гуммиарабик использовался в качестве клея во многих отраслях промышленности, но с развитием производства синтетических полимеров гуммиарабик утрачивает свое значение.

Чтобы приготовить гуммиарабик необходимо взять 10 г аравийской камеди и растворить в 20 см³ теплой воды. Через несколько часов клей готов для склеивания. Удовлетворительный гуммиарабик получается из смолы вишни, древесного сока сливы, абрикоса, белой акации. Кусочки такой смолы очищают от прилипшей коры, высушивают и растирают в фарфоровой ступке в порошок, который хранят в закрытой склянке. Клей готовят так же как и из аравийской камеди.

1.5. Синтетические клеи

1.5.1. Феноло-формальдегидные клеи

Эти клеи на основе терморезистивных феноло-формальдегидных полимеров. Отличаются высокой теплостойкостью клеевого шва и во многих случаях хорошими адгезионными свойствами. Однако силы когезии в этих клеях превосходят силы адгезии, вследствие чего они не могут иметь самостоятельного значения в качестве клея для склеивания металлов между собой и для склеивания металлов с другими материалами. Ассортимент клеев на основе феноло-формальдегидных смол обширен и разнообразно его применение. Эти клеи делятся на клеи горячего отверждения и клеи холодного отверждения. Первые применяются в фанерной и мебельной промышленности. Клеи холодного отверждения требуют кислых катализаторов и применяются для склеивания древесины.

Особое значение приобрели те клеи, в которых основной частью являются продукты совмещения высокополимерных термопластичных соединений линейного строения с высокополимерными терморезистивными продуктами, способными при термической обработке образовывать соединения трехмерного строения. Так, совмещением феноло-формальдегидных смол химическим путем с рядом поливинилацетатов были получены клеи, в которых положительные свойства терморезистивных смол дополняются положительными свойствами линейных полимеров. При этом имеет место образование привитых полимеров, в которых поливинилацетаты представляют собой основную полимерную цепь, а фенольные смолы химически привитые боковые цепи. К этому типу клеев относятся клеи марки БФ. Клеи БФ представляют собой продукт совмещения резольной фенольной смолы с поливинилбутиралем. Отдельные марки клеев БФ отличаются друг от друга соотношением между этими двумя основными компонентами клея. Увеличение резольной части в клее повышает термостойкость клеевого шва, резко снижает растворимость отвержденного клея, понижает эластичность клеевой пленки и вибрационную стойкость шва. Клеевой остаток клея БФ-2 состоит из 50% феноло-формальдегидной смолы и 50% поливинилбутирала, а клеевой остаток клея БФ-4 состоит из 15% фенольной смолы и 85% поливинилбутирала, что приводит к различию в эластичности клеевых пленок. При склеивании неметаллических

материалов, в том числе и пластмасс, прочность полученного клеевого шва значительно превышает прочность самого материала.

Для получения клеев феноло-формальдегидную смолу совмещают с различными каучуками. Меняя соотношение между фенольной смолой и каучуком, а также марку каучука, можно получать клеи с широким диапазоном свойств. В результате взаимодействия фенольной смолы с каучуком получают клеи с повышенной теплостойкостью и хорошо работающие при неравномерном отрыве. Известны клеи, полученные на основе продуктов совместной конденсации фурилового спирта с фенольными смолами, богатыми метилольными группами. В результате совмещения таких смол с различными поливинилацетатами и каучуками получают клеи, способные во многих случаях отверждаться при низких температурах. Созданные на этой основе клеи способны склеивать металлы, пластмассы, металлы с пластмассами, древесину и другие материалы.

Выбирая марку клея, необходимо помнить, что клеи с полярными группами следует использовать для склеивания полярных материалов, а неполярные клеи – для склеивания материалов, не обладающих полярностью. Клей должен смачивать поверхность склеиваемых материалов и хорошо растекаться по поверхности.

Однако клеи БФ имеют ограниченную термостойкость и не всегда отвечают требованиям промышленности.

Некоторые конструкции должны работать при 150, 300°C и даже при более высоких температурах. Для этих целей могут быть использованы клеи КФС-2, БФР, ПВКУ-Ю и другие, которые по химическому составу близки к клеям БФ, но по термостойкости значительно их превосходят, как и клеи БФ, эти клеи отверждаются при нагревании до 150-170°C под давлением 5-10 кг/см² с выдержкой при этих условиях от одного до двух часов с последующим охлаждением до 60-70°C. Расход клеев на 1 м² склеиваемой поверхности составляет 80-100 г в пересчете на сухое вещество. В качестве теплостойких клеев можно применять клеи марок ВК-32-200. ВК-32-250. ВС-10Т и ВС-350. Клей ВК-32-200 представляет собой фенольно-каучуковую композицию, а клеи ВС-10Т и ВС-350 получают на основе феноло-формальдегидной смолы, модифицированной органическими полимерными и кремнийорганическими соединениями. Клей ВК-32-200 предназначен для склеивания металлов

(сталь, алюминий, титан и др.) и таких неметаллических материалов как стеклотекстолит, пенопласты.

Компоненты клея смешиваются перед использованием. Жизнестойкость клея не менее 24 часов. Клей ВК-32-200 наносится двумя слоями. Первый слой выдерживается при температуре 15-20 в течение 30 минут, после нанесения второго слоя повторяется выдержка в тех же условиях, а затем 90 минут при температуре 65°C. Бутадиенакрилонитрильный каучук (СКН-40), входящий в состав клея, обеспечивает высокую эластичность клеевого шва. Клеевые соединения на клее ВК-32-200 устойчивы к переменным температурам в интервале -60...+200°C; они могут длительно работать при 200°C и кратковременно – при 300°C.

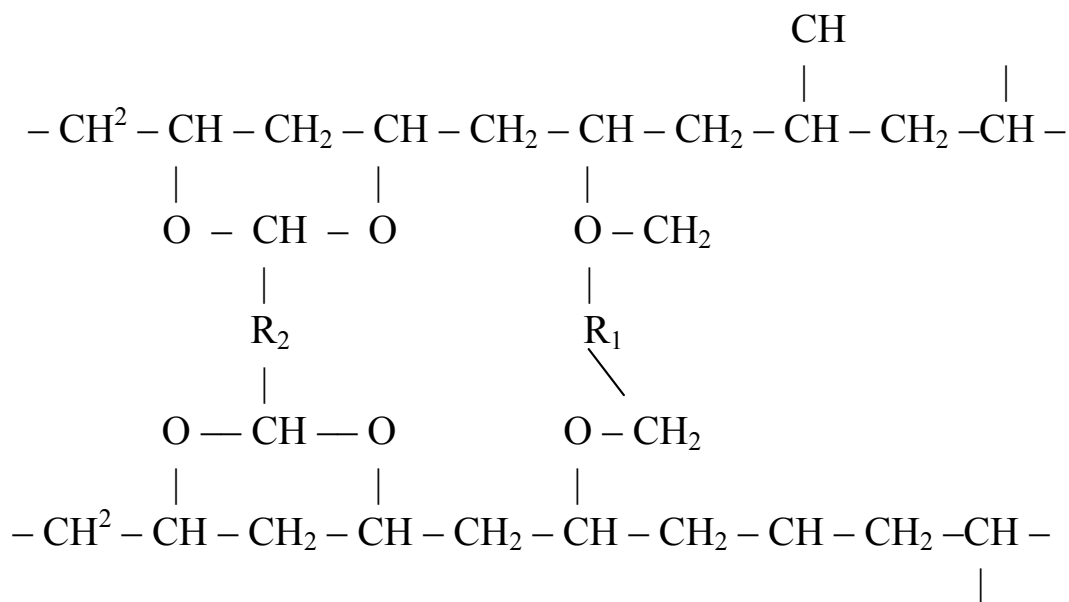
Клеевой шов грибостоек и не вызывает коррозии металлов, он также стоек к минеральным маслам, воде, ароматизированному бензину и другим видам топлива. Аналогичным по составу и характеристикам является клей ВК-32-250. В состав этого клея входит третий компонент – хинолин, который стабилизирует прочностные показатели клея при высоких температурах. Склеивание клеем ВК-32-200 осуществляется при температуре 180°C под давлением 6-20 кг/см² в течение 1-2 часов. Склеивание клеем ВК-32-200 требует нагрева до 200°C. Расход клея ВК-32-200 и ВК-32-250 на 1 м² составляет 150-300 г на каждый слой.

Клеи ВС-10Т и ВС-300 наносят на обе склеиваемые поверхности и выдерживают на воздухе до удаления основной массы растворителя. После нанесения второго слоя выдерживают на воздухе 1 час.

Склеивание производится при 180°C для клея ВС-10Т и при 200°C для клея ВС-300 в течение двух часов под давлением 0,6-2,0 кг/см². Расход клеев на 1 м² поверхности составляет 70-80 г в пересчете на сухое вещество. Клеи масло- и топливостойки, не вызывают коррозии металлов, не токсичны. Однако клеи марок ВС-10Т и ВС-350 относительно хрупки.

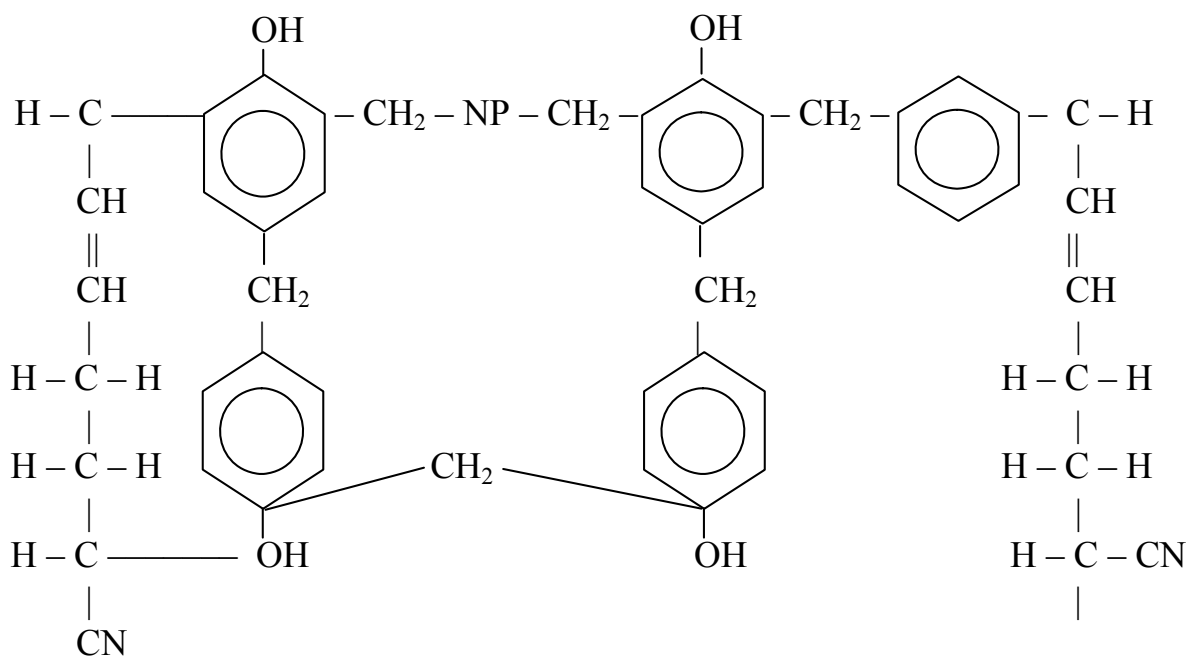
Таким образом, феноло-формальдегидные смолы, как «резольные», так и «новолачные» широко используются в сочетании с различными термопластичными полимерами и каучуками в клеевых композициях.

Фенолоформальдегидо-поливинилацетальные клеи могут быть представлены примерной структурной формулой

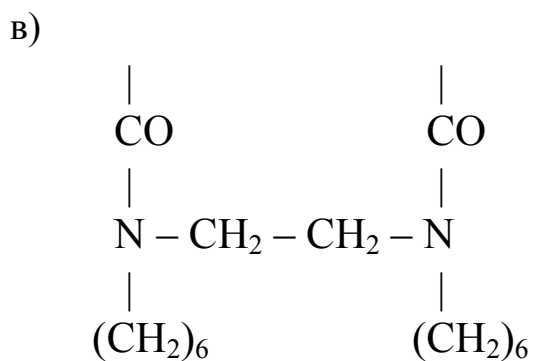
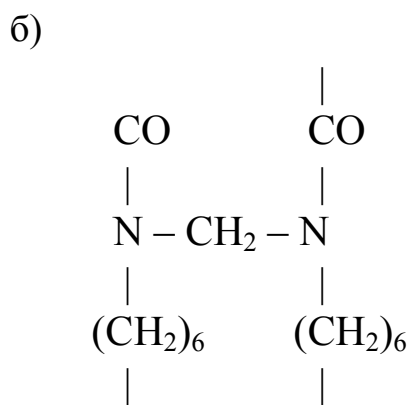
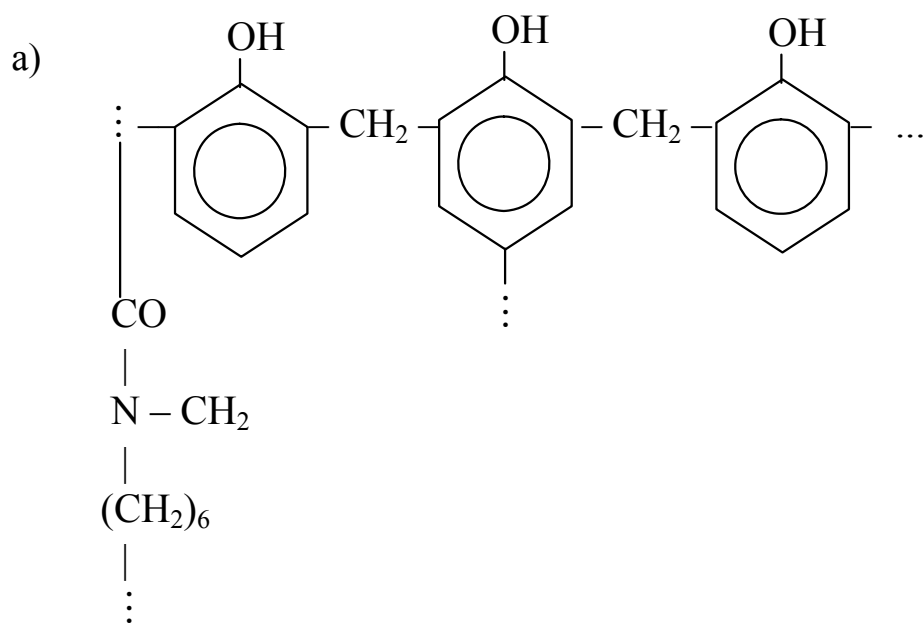


R_1 – остаток резита;
 R_2 – альдегидный остаток.

Схема взаимодействия феноло-формальдегидной смолы с каучуком:



Фенолоформальдегидо-метиллолполиамидные клеи и метиллолполиамидные могут представлены следующими формулами



Общие свойства фенольных клеев

Применяемые для склеивания древесины фенольные клеи представляют собой химические соединения, существующие в трех состояниях или стадиях: первая стадия А или резол представляют собой продукт со средней молекулярной массой, легко растворимый в органических растворителях, плавящийся при нагревании и постепенно переходящий во вторую стадию – В или резитол. Скорость перехода резола в резитол зависит от температуры. Вторая стадия В представляет собой продукт с несколько большей молекулярной массой, чем стадия А, не растворимый в органических растворителях, но хорошо в них набухающий и растворимый в водных щелочных растворах. При нагревании резитол плавится и становится липким. Он хорошо проводит тепло и электричество и под влиянием тепла или ультрафиолетовых лучей переходит в третью стадию – С или резит. Скорость перехода в резит также зависит от температуры. С повышением температуры она увеличивается, примерно в два раза на каждые 10° , и при 150°C составляет 2...2,5 мин.

В стадии – С – резита – смола является твердым продуктом с большой молекулярной массой, не растворимым и не набухающим при нагревании, химически инертным, не проводящим тепла и электричества. При использовании фенольных смол в качестве клеев главным является создание в клеевом шве таких условий, при которых смола должна перейти из стадии А в стадию С. Чем полнее этот переход, тем лучше качество склеивания. Основными факторами, влияющими на полноту и скорость перехода смол в стадию С, являются: температура, скорость нагрева, влажность клеевого шва и древесины, глубина конденсации смолы, то есть наличие продукта в стадиях А и В. Начальное, неотвержденное состояние фенольных клеев характеризуется наличием «бромируемых веществ», количество которых должно быть в смоле не менее 10%.

От этого показателя зависит как скорость отверждения, так и прочность склеивания древесины. В отвержденном состоянии фенольные клеи являются хорошим электроизоляционным материалом. Лучшими электроизоляционными свойствами обладают спирторастворимые смолы марок СБС-1, СКС-1, ВФ и ВК. Смолы водорастворимые, получаемые конденсацией в сильнощелочной среде, обладают неко-

торой электропроводностью и в качестве электроизоляционного клеевого шва не пригодны.

По способу приготовления фенольные клеи делятся на вакуумированные и невакуумированные. Вакуумированные смолы марок СБС-1, СКС-1 имеют концентрацию выше 50% и применяются в качестве пропитывающих клеев, или стружки, для склеивания слоистой листовой древесины, пресс-крошки при высоких давлениях (100-150 кг/см²) и температуре 150-155°С.

Вакуумированные – ВИАМ-Б и Б применяются для холодного склеивания древесины при температуре 20...25°С. Для склеивания при 20°С эти смолы необходимо смешать с отвердителем – керосиновым контактом Петрова, добавляемым в количестве 10...40 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы.

В зависимости от количества контакта Петрова смолы превращаются в клей с жизнеспособностью от 30 мин до 6 ч. При повышении температуры жизнеспособность этих клеев сокращается и уменьшается время склеивания, клеи из смол ВИАМБ и Б приготавливаются по следующим рецептам:

1. Клей ВИАМ Б-3: смола ВИАМБ – 100 вес. частей;
ацетон или спирт – 10 вес. частей;
контакт Петрова – 15-25 вес. частей.
2. Клей КБ-3: смола Б – 100 вес. частей;
контакт Петрова – 25-40 вес. частей.

Условия склеивания

Влажность древесины, %	8...12
Расход клея на 1 м ² намазываемой поверхности, г	200-250
Время открытой пропитки, мин	5-20
Время сборки пакета (не более), мин	80
Удельное давление, кг/см ²	5...10
Температура прессования, °С	20...25
Время прессования, ч	4-6
Выдержка после прессования в помещении, ч	24

Невакууммированные фенольные клеи марок С-1, С-35, СФВ и другие получают с концентрацией 35-45% и содержат в своем составе до 3.5% щелочи. Эти смолы применяются для склеивания древесины только горячим способом.

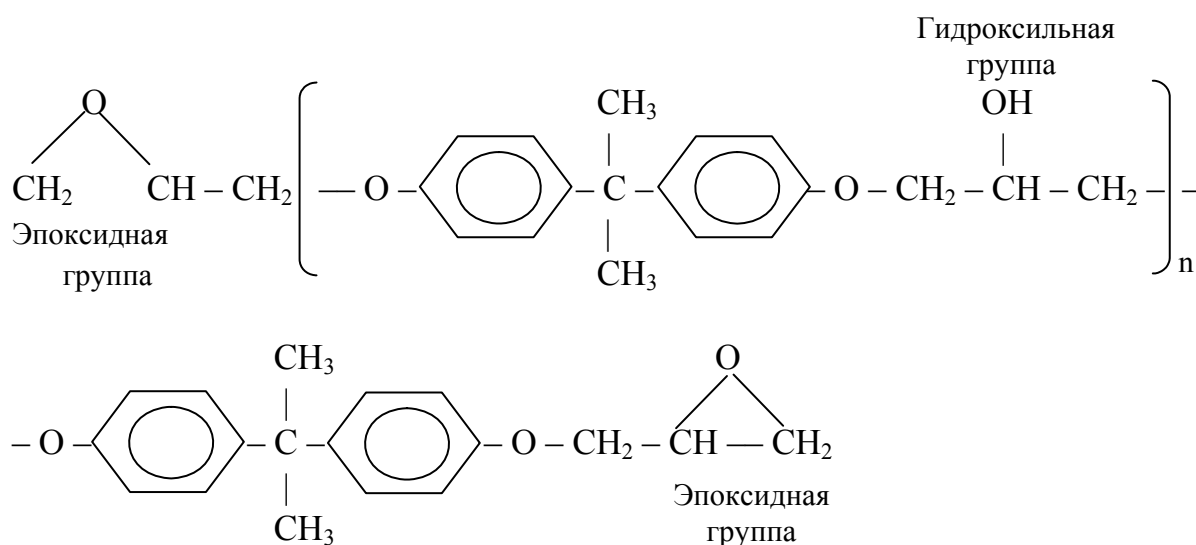
Условия склеивания

Влажность древесины, %	6...10
Расход клея на 1 м ² намазываемой поверхности, г	110-120
Сушка намазанного клеевого слоя до влажности. %	6-10
Время загрузки в горячий пресс (не более), мин	2
Удельное давление (не ниже), кг/см ²	10
Температура плит пресса, °С	135-150
Время горячего прессования, рассчитанное на 1 мм толщины склеиваемой древесины, мин	0,5-1,0
Выдержка склеенных деталей после прессования, мин	До охлаждения

1.5.2. Эпоксидные клеи

Эпоксидные клеи – это синтетические клеи на основе полиэпоксидов. В основе получения эпоксидов лежит реакция конденсации эпихлоргидрина с дифенолопропаном в щелочной среде.

Эпоксидные диановые полимеры имеют следующую структурную формулу



При $n=0-1$ (число звеньев цепи) эпоксины представляют собой вязкие жидкости; при $n=1-14$ они тверды и хрупки. Концевые группы $-CH_2-CH-CH_2-$ характерны для любой разновидности эпоксида. Молекулярная масса эпоксинов колеблется в пределах 400...4000.

Промышленность выпускает эпоксины следующих марок: ЭД-5, ЭД-6, ЭД-П – вязкие; ЭД-13, ЭД-15, ЭД-Л – твердые; ЭД-37 и ЭД-40 – подобные ЭД-6; Э-41 и Э-44 – полимеры средней молекулярной массы; Э-181 – смесь низкомолекулярных продуктов конденсации эпихлоргидрина, содержащего 17-19% связанного хлора.

Эпоксидные клеи отверждаются и приобретают определенную прочность только при воздействии отвердителей. В зависимости от природы применяемого отвердителя склеивание может производиться как при нагревании, так и при комнатной температуре. Для холодного отверждения применяются такие отвердители, как амины – полиэтиленполиамин (ПЭПА), гексаметилендиамин, метафенилдиамины. Широкое распространение в качестве отвердителя получил кубовый остаток гексаметилендиамина, получаемый при ректификации гексаметилендиамина-сырца.

Для горячего отверждения применяются малеиновый и фталевый ангидриды, дициандиамид, мочевино-формальдегидные смолы, меламин.

Клеи горячего отверждения обеспечивают большую прочность клеевого шва и используются для склеивания алюминия и его сплавов, стали, латуни, различных пластмасс, дерева, керамики как между собой, так и одного с другим. Наилучшие прочностные свойства получаются в случае применения малеинового ангидрида в качестве отвердителя. Фталевый ангидрид дает соединения с большой хрупкостью, неморозостойкие. Часто в клеи горячего отверждения добавляется наполнитель, например, портландцемент или пылевидный кварцевый песок. Амины дают клеевые соединения, обладающие меньшей прочностью. Для получения клеевого шва, термостойкого при 120°C требуется дополнительная термообработка при температуре 100-150°C.

Эпоксидные клеи стойки к действию щелочей и бензина. Клеевые составы – смолы ЭД-5 и ЭД-6 с ПЭПА или кубовым остатком гексаметилендиамина (6,5-10%) или с малеиновым ангидридом (30-40%) в качестве отвердителей дают жесткие клеевые швы. Более эластичные

клеевые швы получают при добавке к указанным клеевым составам таких пластификаторов как дибутилфталат, трифенилфосфат (около 20%), тиокол (около 10%) или полиэфир МГФ-9 (до 25%). Например, клей холодного отверждения имеет следующий состав на основе смолы: смолы ЭД-6 – 100 в.ч.; гексаметилендиамина – 0,6 вес.ч.; дибутилфталата – 15-20 вес.ч. Клей необходимо использовать сразу после приготовления. Эпоксидные клеи с малеиновым ангидридом, фталевым ангидридом, триэтаноламином, ПЭПА и т.д. приготавливаются непосредственно (за 30-40 мин) перед их использованием. Клеевые составы, содержащие в качестве отвердителя дициандиаמיד, не теряют свои клеящие свойства при хранении даже в течение нескольких лет.

Используемые для изготовления клеевых составов эпоксиды различаются между собой не только молекулярной массой, но и концентрацией концевых эпоксидных групп, обуславливающих их клеящую способность. В табл. 1.2 представлены свойства эпоксидов

Т а б л и ц а 1 . 2

Свойства эпоксидов

Марка эпоксида	Молекулярная масса	Содержание эпоксидных групп, %	Температура плавления, °С
ЭД-5	360-470	20-22	Жидкость
ЭД-6	460-540	14-18	-«-
ЭД-13	1500	8-10	50-55
ЭД-15	2000	5-7	60-70
ЭД-Л	800-1100	8-11	40-60
ЭД-П	700-800	10-14	Жидкость
Э-37	-	12-18	-«-
Э-40	600-650	14-20	-«-
Э-41	1000	9-12	72-82
Э-44	1600	6-8	83-92

Клеевые составы на основе эпоксидных смол нашли широкое применение в строительном производстве для омоноличивания бетона.

Широкое применение эпоксидных клеев в строительстве объясняется следующими причинами: высокая адгезия клеев к бетону, железобетону и другим строительным материалам; отсутствие летучих

продуктов при отверждении клеев; минимальная усадка при отверждении; высокое сопротивление склеиваемого шва к таким механическим воздействиям, как растяжение, сжатие, изгиб при приложении как статических, так и динамических нагрузок; возможность регулирования процесса склеивания во времени; применение эпоксидных клеев в условиях отрицательных температур; высокая стойкость против различных химических воздействий; высокая подвижность жидкого эпоксидного полимера, позволяющая применять его для самых различных конструктивных решений.

Однако имеются и существенные недостатки в применении эпоксидных клеевых составов: повышенная деформация ползучести и низкий модуль деформации, низкая огнестойкость и высокая стоимость. Для повышения термостойкости полиэпоксида ЭД-6 его совмещают с фурфуролацетоновым мономером, получая эпоксидно-фурановый полимер. При совмещении полиэпоксидов с ненасыщенным полиэфиром и вводя в цепь полиэфира хлор или хлорсодержащий отвердитель получают самозатухающие эпоксидные полимеры. При введении в полиэпоксид фосфакрилата получают трудновоспламеняемые эпоксидные клеи. Такие модификации эпоксидных составов как эпоксидно-полисульфидные, фурановые, полиамидные, полиэфирные и др., обладают повышенными физико-механическими свойствами. С эпоксидами хорошо совмещаются дибутилфталат, различные полиэфиракрилаты, тиоколы, стирол, фурфуролацетоновый мономер и др. Опыт показывает, что долговечность бетона при применении для его омоноличивания эпоксидных клеев удовлетворительная.

Склеивание различных материалов различными полимерными, в том числе и эпоксидными клеями определяется двумя факторами: адгезией и когезией. Для прочного склеивания необходимо, чтобы силы адгезии были больше сил когезии. Ранее нами было показано, что существуют различные концепции, трактующие по-разному механизм адгезии. В своей электрорелаксационной теории Москвитин считает, что главную роль играет химическая природа адгезива и субстрата, обеспечивающая адгезионное и когезионное взаимодействие между контактирующими точками. Москвитин исследовал поведение многофазных материалов в динамических условиях работы, в частности изменение сопротивления материала расслаиванию в зависимости от скорости деформации (скорости протекания в теле релаксационных процессов) и установил,

что работа расслаивания (отрыва) W_0 – представляет собой переменную величину, изменяющуюся в зависимости от скорости расслаивания, причем, чем выше скорость расслаивания, тем больше работа расслаивания. В общем виде работа или сила отрыва:

$$W_0 = \frac{P}{S},$$

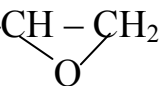
где P – энергия или сила, отрывающая пленку от подложки; S – площадь отрыва.

Удельная работа или сила отрыва для одинаковых образцов зависит от двух факторов – от скорости v_0 и угла отрыва. Чем больше угол отрыва α , тем выше W_0 при одинаковых скоростях отрыва; следовательно, $W_0 = f(v_0, \alpha)$.

Исследования, проведенные при динамическом режиме нагружения, показали, что работа отрыва W_0 складывается из трех элементов: $W_{\text{деф}}$ – работы, связанной с деформацией системы; $W_{\text{эл}}$ – работы, затрачиваемой на раздвижение обкладок молекулярного электрического конденсатора; W_a – работы адгезии или W_k – работы когезии. W_a и W_k по своему удельному весу в сравнении $W_{\text{деф}}$ и $W_{\text{эл}}$ малы.

В общем балансе W_0 при отрыве энергия разрыва химических связей незначительна. Всю работу W_0 обуславливают межмолекулярные связи, хотя они значительно слабее химических связей. Это объясняется тем, что при расслаивании многофазовых и гомогенных материалов при когезионном типе отрыва приходится деформировать межмолекулярные силы на громадном пространстве, а рвать химические связи на малых участках.

Высокая клеящая способность клеев на основе эпоксидной смолы объясняется наличием в макромолекулах смолы полярных функциональных групп – гидроксильной –ОН и эпоксидной –



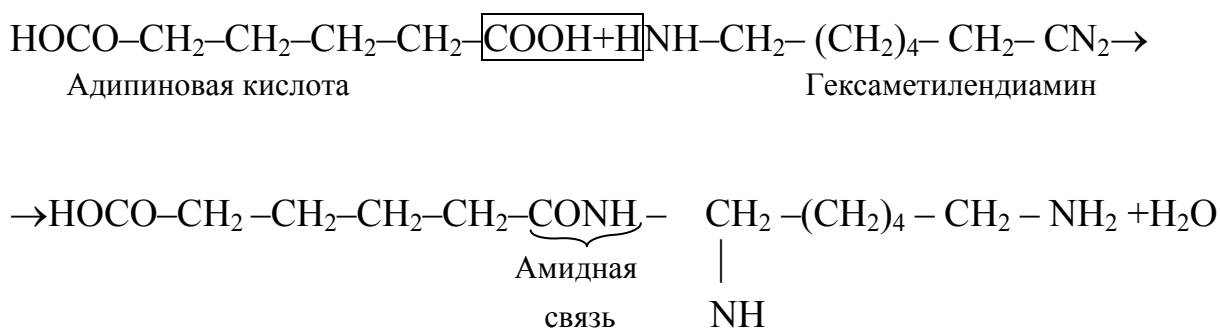
При склеивании бетона эти функциональные группы ориентируются в сторону гидрофильных бетонных поверхностей. Поверхность бетона или цементного камня в основном состоит из SiO_2 . Содержание SiO_2 в портландцементе составляет примерно 20%, заполнителем в бетоне является кварцевый песок. С тетраэдрами SiO_4^{4-} кремнийкислородной сетки поверхности бетона структурно связаны поверхностные гидроксильные группы.

Таким образом, особенности физико-химических процессов адгезионного взаимодействия бетонов и других вяжущих с полиэпоксидом ЭД-6 определяются минеральной природой вяжущего, степенью его гидратации и наличием химически не связанной воды, температурой и степенью отверждения приготовленных на их основе ПЦК.

1.5.3. Полиамидные и метиллополиамидные клеи

Метиллополиамидные клеи представляют собой продукты взаимодействия полиамидов с формальдегидом. Существуют также модификации этих клеев с фенолоформальдегидными смолами. Метиллополиамидные клеи богаты метилольными группами, которые обуславливают адгезионные качества клеев.

Полиамиды – это общее название высокомолекулярных линейных полимерных синтетических соединений, содержащих амидные связи в главной цепи. Полиамиды способны формироваться в волокна, а в виде расплава и раствора могут быть использованы в качестве клеев. Полиамиды – это высокоплавкие твердые вещества с высокой степенью кристалличности. Полиамид, полученный конденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, получил название *наилон-6.6*. Полиамидные смолы получают поликонденсацией аминокислот и диаминов с дикарбонными кислотами. В основе этого процесса лежит реакция образования амида в результате взаимодействия карбоксильной и аминной групп, сопровождающаяся отщеплением воды:



В настоящее время получено и изучено большое число синтетических полиамидных смол, однако наибольшее применение получили полиамиды из следующих продуктов:

- 1) гексаметилендиамин и адипиновая кислота;

- 2) ϵ -капролактамы;
- 3) гексаметилендиамин и себациновая кислота;
- 4) димеризованные кислоты растительных масел и полиалкиленполиамины;
- 5) ω -аминодидекановая кислота;
- 6) гексаметилендиамин, ϵ -капролактамы, адипиновая и себациновая кислоты (смешанный полиамид);
- 7) гексаметилендиамин и адипиновая кислота, модифицированные формальдегидом и метанолом.

Полиамидные полимеры применяются в качестве клеев, пленок, поверхностных покрытий и др. целей. Полиамидные клеи, применяемые в виде расплавов, состоят из смеси одной или нескольких полиамидных смол на основе растительного масла (версамиды) и соответствующих модифицирующих агентов, в состав которых входят другие полимеры и смолы, пластификаторы и воски. Композиции должны обладать не только большой адгезионной прочностью, но и эластичностью при низких температурах, для чего в них и вводятся пластификаторы.

Воски необходимо вводить в полиамидные композиции, чтобы предотвратить появление липкости или клейкости при хранении клеев при пониженной температуре, так как применяемые смолы плавятся при сравнительно низких температурах, для ускорения схватывания, повышения устойчивости к водяным парам и адгезии к некоторым поверхностям, в полиамидные клеевые расплавы вводят и другие компоненты.

Клеи, наносимые в виде растворов, состоят из полиамидной смолы, растворенной в спирте, водно-спиртовых и спиртоуглеводородных смесях. Для приготовления этих растворов может применяться как полиамидная смола на основе растительного масла (версамид), так и модифицированные полиамиды, которые обладают достаточно хорошей растворимостью для образования клеевых растворов надлежащего качества. Модифицированные полиамиды – это смешанные полиамиды или полиамиды, содержащие N-алкоксильные группы, введенные путем взаимодействия найлона с формальдегидом в присутствии спирта. Растворитель служит носителем и разбавителем смолы, которая может наноситься на поверхность при сравнительно низких температурах. Клей наносят кистью, пульверизацией, с помощью валков, шпателем и другими механическими способами. Часто термопластичные клеи

разбрызгивают под давлением, направляя струю жидкости к склеиваемым поверхностям.

Термореактивные клеи получают из сильно разбавленных аминоксодержащих полиамидных смол с концевыми аминогруппами, способными вступать в реакцию с фенольными и эпоксидными смолами. В результате их взаимодействия с фенольными и эпоксидными смолами получают термореактивные клеи, которые могут применяться без растворителей и в виде растворов. Соответствующую смесь полиамидных и эпоксидных смол тщательно перемешивают, наносят на склеиваемые поверхности, которые накладывают друг на друга и выдерживают под небольшим давлением до завершения отверждения при комнатной температуре или при нагреве.

При использовании клеев на основе фенолополиамидных смол склеивание следует производить при высокой температуре и под значительным давлением, так как в качестве побочного продукта образуется вода.

При смешивании полиамидных смол с эпоксидными получают термореактивные материалы, отличающиеся по свойствам от обеих исходных смол. В процессе реакции образуется нерастворимый и неплавкий продукт, который, однако, может быть размягчен до известной степени при высокой температуре и под действием активных растворителей. Полученный клей обладает хорошими смачивающими свойствами, характерными для полиимидов и эпоксидных смол, и очень большой адгезионной прочностью. В то же время происходит и внутренняя его пластификация, то есть смесь приобретает способность выдерживать значительно более сильный удар, чем эпоксидные смолы, отвержденные с помощью аминов. Несмотря на жесткость клея, он сохраняет известную внутреннюю эластичность или упругость вследствие чего прилагаемая нагрузка распределяется по всей покрытой им поверхности. Для повышения ударной вязкости, теплостойкости и паропроницаемости можно вводить наполнители, которые уменьшают также коэффициент термического расширения. В качестве наполнителей используют пластинчатый глинозем, алюминиевую пудру, найлоновый порошок. На адгезионную прочность термореактивных клеев оказывают влияние изменения соотношения смол и введения в клеи различных наполнителей. Наибольшая адгезионная прочность достигается при отверждении при высоких температурах, хотя прочное склеивание

получается и при низких температурах. Изменяя соотношение версамида и эпоксидной смолы, можно получать клеи с различными свойствами. При большом содержании версамида в смеси получается клей, обладающий высоким сопротивлением отслаиванию после нанесения на поверхность различных материалов, но жесткость его недостаточна для использования в качестве прочного конструкционного клея. При оптимальном соотношении версамида и эпоксидной смолы клей обладает максимальным сопротивлением сдвигу и может использоваться для конструкционных целей. Конструкционные клеи можно наносить на самые различные поверхности, в том числе на пластмассы, металлы, дерево, бумагу, керамику, кирпич. Они схватываются при температурах от 10 до 200°C.

Отвержденные клеи устойчивы при низких температурах, вплоть до -57°C, причем при этой температуре они также прочны, как и при комнатной, или еще прочнее.

Они противостоят сильному удару, изгибу, внезапным изменениям температуры и действию жидкого топлива, соленой воды, а также различных растворителей и химических реагентов. Однако также клеи не рекомендуется применять при высоких температурах. Так как уже при температуре 120°C они размягчаются, а в размягченном состоянии их конструкционная прочность снижается. Аминосодержащие полиамидные смолы можно сочетать с некоторыми фенольными смолами. При этом аминогруппа полиамида реагирует с метоксильными группами фенольных смол с образованием новых C-N-связей и выделением воды. Отверждение проводится при температуре около 150-205°C. Полиамидфенольные клеи отличаются от полиамидэпоксидных следующими свойствами: первые выдерживают длительное хранение, отверждаются при высокой температуре, выделяют воду в качестве побочного продукта реакции и образуют прочную связь между двумя материалами с применением высокого давления; вторые могут храниться в течение ограниченного времени, отверждаются при комнатной и повышенной температурах, не выделяют побочных продуктов или летучих веществ и образуют прочное сцепление без давления. Перед нанесением полиамидфенольной смолы склеиваемые поверхности следует тщательно очистить. Детали, на которые нанесен клей, сжимают под давлением ≈ 14 атм. или выше и нагревают при температуре 150-205°C. При 205°C отверждение протекает в течение 15 минут, а при 150°C – в течение

1 часа. По окончании отверждения склеенные детали охлаждают, не снимая давления. Образуемые соединения менее хрупки и лучше противостоят удару, чем отвержденные фенольные смолы. Полиамид-фенольные клеи не обладают такой же большой начальной прочностью, как полиамидэпоксидные, однако их прочность при высокой температуре снижается меньше, например при 120°C они сохраняют около двух третей прочности, которой они обладали при 24°C. При низких температурах они приобретают несколько большую хрупкость, чем полиамидэпоксидные клеи. В случае необходимости в полиамид-фенольные клеи можно вводить наполнители, которые улучшают некоторые свойства клея. Термореактивные фенольные смолы, используемые для этих композиций, применяются в виде растворов, главным образом в виде спиртовых растворов. Поскольку полиамиды тоже растворимы в спирте, эти две смолы можно смешивать в спиртовом растворе или в смеси других растворителей.

Фенольными смолами можно модифицировать и метиллополиамидные смолы; происходит взаимодействие между свободными функциональными группами фенольных смол с метилольными группами метиллополиамидных смол. К подобного рода клеям относятся клеи ПФЭ-2/10, АМП, МПФ-1, МПЛ-20, МПС-1 и др.

Метиллополиамидные клеи – это термореактивные клеи, так как они в известных условиях способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. В отличие от термопластичных клеев метиллополиамидные клеи способны работать при повышенных температурах. Эти клеи отверждаются при нагревании, но в присутствии катализаторов – щавелевой, малеиновой, оксиметилфосфиновой кислот и некоторых других соединений. Они способны отверждаться и на холоде. Метиллополиамидные клеи и их модификации с фенольными смолами применяются для склеивания металлов между собой, некоторых пластмасс, силикатного и органического стекла, кожи, тканей, керамики, бетона. Клеевые швы на основе метиллополиамидных клеев отличаются высокой эластичностью и устойчивы к кипячению в воде, к спиртам и спиртоводным смесям. В табл.1.3 приводятся прочностная характеристика для отдельных материалов, склеенных клеем ПФЭ-2/10.

Т а б л и ц а 1.3

Прочностная характеристика для отдельных материалов, склеенных клеем ПФЭ-2/10

Наименование склеиваемых материалов	Температура склеивания, °С	Предел прочности при сдвиге в кг/см ²
Кожа + кожа	20	5-6
Текстолит + текстолит	20	36
Текстолит + сталь	20	32
Оргстекло + оргстекло	20	62
То же	100	190
Силикатное стекло + силикатное стекло	150-200	170-220
Дерево + дерево	20	79
То же	75	120

Пленки клея ПФЭ-2/10 устойчивы ПФЭ-2/10 к действию углеводородов, разбавленных органических кислот и щелочей; пленки сохраняют эластичность при нагревании до 200°С и охлаждении до -25°С. Прочность клеевой пленки на разрыв 150-200 кг/см², удлинение при разрыве 300-450 %.

Клей марки АМП представляет собой раствор метилолполиамида в спирте или ацетоне. Модуль упругости клеевой пленки 65-100 кг/см². Удлинение при разрыве 900-1000%.

Клей марки АМП применяется в качестве активного пластификатора, повышающего адгезию и эластичность клеев на основе фенольных, фурфурольных и др. смол.

Клей МФФ-1 представляет собой спиртовой раствор и состоит из метилолполиамидной смолы ПФЭ-2/10 и бакелитового лака марки А. Клей может применяться и в жидком состоянии и в виде пленок.

Клей марки МПС-1 представляет собой смесь спиртового раствора метилолполиамидной смолы ПФЭ-2/10 и спиртового раствора полиэфирной смолы МПС-1 используется в качестве герметизирующих тропикостойких материалов, а также в качестве защитных покрытий против фреттингкоррозии. Клеи ПФЭ-2/10 может работать в конструкциях при

температурах не выше 75°C, а клей МПФ-1 – до температуры около 100°C.

1.5.4. Клеи на основе совмещенных фуриловых смол

Фуриловые смолы получают поликонденсацией фурфурилового спирта $C_5H_6O_2$, представляющего собой прозрачную бесцветную жидкость. Фурфуроловый спирт может конденсироваться не только между собой, но и с другими альдегидами, кетонами, спиртами и фенолами. Фуриловые смолы совмещаются с поливинилацетатами, образуя эластичные клеящие пленки. Фуриловые смолы выпускаются в виде терморезактивной смолы ФЛ-2 – вязкой малоподвижной жидкости, растворимой в органических растворителях. При добавлении ускорителей кислого характера – *n*-хлорбензолсульфокислоты, солянокислого анилина и др. – смола ФЛ-2 и материалы на ее основе отверждаются при комнатной температуре.

Клеи на основе фуриловых смол наряду с адгезией к металлам и пластмассам обладают антикоррозионными свойствами и в отличие от фенолоформальдегидных клеев устойчивы к неокисляющим кислотам и щелочам. Наибольший интерес в этой группе клеев представляют клеи на основе ФЛ-2, ФЛ-4С и Ф-10.

ФЛ-4С – клей-герметик, представляет собой спиртоацетоновый раствор фурило-феноло-поливинилацетальной смолы, модифицированной эпоксидной смолой ЭД-5 и пластифицированной диоктилсебацатом. Клей двухкомпонентный, отвердителем для него является кубовый остаток гексаметилендиамина. Особое значение клей-герметик ФЛ-4С приобрел в клееварных металлических (алюминиевых) конструкциях.

Применение клея ФЛ-4С упрочняет конструкцию. Хотя надежность работы конструкции полностью обеспечивается только электроточечной сваркой. Клеевой шов отверждается при 120-140°C; клей нетоксичен. Компоненты клея смешиваются 30 мин до использования. Клей наносится на предварительно подготовленные обезжиренные поверхности. Сварку по слою клея производят с момента нанесения его при температуре 20°C.

Клей Ф-10 представляет собой спиртоацетоновый раствор фурилово-фенольной смолы, модифицированной поливинилацетатом. Клей предназначен для склеивания металлов и пластмасс, а также для

антикоррозионной защиты химической и нефтехимической аппаратуры против органических и неокисляющих неорганических кислот, а также против оснований различных концентраций. Клей представляет собой жидкость с вязкостью 30-60 с. Для склейки берется клей, разбавленный ацетоном до вязкости 18-20 по В 3-4.

Процесс склеивания осуществляется следующим образом. На предварительно подготовленные и обезжиренные поверхности наносятся кистью по два слоя клея. Каждый слой выдерживается на воздухе в течение 40 минут, а затем при 50-60°C в течение 15-20 мин. Склеивание производится под давлением 5-10 кг/см² при температуре 140-150°C. Выдержка при этом режиме – 2 часа с последующим охлаждением.

1.5.5. Кремнийорганические клеи

Кремнийорганические клеи представляют собой продукты гидролиза и поликонденсации кремнийорганических соединений в сочетании с другими органическими полимерами. Клей ИП-9 представляет собой метилфенилполисилоксановую смолу, модифицированную полиэфиром в добавкой отвердителя. Этот клей рекомендуется для склеивания стекла, керамики, жаростойких пластмасс между собой и с металлами, он может быть применен также при изготовлении различных цементов, цоколевых мастик.

Склеенные клеем ИП-9 изделия могут эксплуатироваться в условиях тропического климата, клеевые швы устойчивы в простой и морской воде.

Клей ИПЭ-9 применяется для склеивания металлов и различных неметаллических материалов, он обеспечивает длительную работоспособность клеевых швов при 300°C и кратковременную при более высоких температурах. На склеиваемые поверхности после предварительной их подготовки, наносят слой клея; после 20-минутной сушки на воздухе производится предварительная полимеризация при 110°C в течение 40 минут. Склеивание производят при 200°C в течение 2 часов под давлением 5 кг/см². В клее ИПЭ-9 метилфенилполисилоксановая смола модифицирована эпоксидной смолой и применяется с наполнителем TiO₂. Для отверждения вводится отвердитель. Клеевой

шов способен работать длительное время при 300°C и кратковременно при более высоких температурах.

Клей ЭФК-9 представляет собой метилфенилполисилоксановую смолу, модифицированную эпоксифенольно-формальдегидной смолой. Этот клей применяется для склеивания металлов и неметаллических материалов. Термостоек при 300-400°C. Склеивание производится при температуре 180°C в течение 1 часа под давлением 3-4 кг/см².

В клее БФК-9 кремнийорганическая смола модифицирована фенольно-поливинилбутиральной смолой. Склеивание производят по следующей технологии: на подготовленные поверхности наносят тонкий слой клея; подсушивают его при 20°C в течение 1 часа, а затем 15 минут при 60°C; таким образом подсушивается и второй слой, после чего температуру повышают до 80-90°C и выдерживают в открытом состоянии еще 50 минут. Склеивание производят при 200°C в течение одного часа под давлением 4-5 кг/см².

Клей ЭФ-9 представляет собой хлорфенилполисилоксановую смолу, модифицированную эпоксидной смолой. Условия склейки и применение аналогичны предыдущим. Кремнийорганические клеи ВКТ-2 и ВКТ-3 принадлежат к группе клеев, в которых кремнийорганическая смола модифицирована сополимером бутилметакрилата и метакриловой кислотой в органических растворителях с добавкой триэтаноламина. Эти клеи применяются для приклеивания стекловолоконистых теплоизоляционных материалов к поверхности деталей из нержавеющей стали или титановых сплавов, работающих кратковременно при температуре 300-400°C. Эти клеи могут применяться и для склеивания других неметаллических материалов, в том числе и пластмасс. Процессу склеивания предшествует подготовка склеиваемых поверхностей. Процесс склеивания для клея ВКТ-2 при комнатной температуре заканчивается по истечении трех суток. Для клея ВКТ-3 нарастание прочности клеевого шва происходит быстрее и выдержка может быть сокращена.

1.5.6. Полиуретановые клеи

Это синтетический клей, получаемый синтезом из исходных веществ, в качестве которых используют ароматические или алифатические изоцианаты, содержащие в молекуле не менее двух

НСО-групп и гидроксилсодержащие олигомеры (например, олигоэфир на основе адипиновой кислоты и триметилпропана). Полиуретановые клеи содержат инициаторы отверждения: небольшие количества воды, спирта, водных растворов солей органических кислот и щелочных металлов и наполнители: TiO_2 , ZnO , портландцемент. Для улучшения совмещения компонентов клея и регулирования его вязкости в них вводят растворители, такие как ацетон; для повышения начальной липкости полиуретанового клея вводят синтетические смолы, например, перхлорвиниловые смолы; для улучшения смачивания поверхности склеиваемых материалов вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Компоненты клея склеивают при комнатной температуре ($20^{\circ}C$) непосредственно перед склеиванием клея. Жизнеспособность полиуретанового клея (в виде пастообразного состава) составляет от 30 минут до 3 часов. Клеевой слой на склеиваемые поверхности наносят кистью или шпателем. Продолжительность отверждения клеевого слоя от нескольких часов до 2 суток при комнатной температуре или 2-6 часов при температуре $60-120^{\circ}C$. Клеевые полиуретановые слои эксплуатируются при $-20^{\circ}C$ до $+60...120^{\circ}C$. Если используются полиуретановые клеи на основе многоядерных ароматических изоцианатов, то они могут работать и при температуре до $150^{\circ}C$. Полиуретановые клеи стойки к действию масел, топлив, плесневых грибов; имеют хорошую адгезию у древесине, пластмассам, силикатному и органическому стеклу, текстильным материалам и металлам.

Клеевые соединения, полученные горячим отверждением, обладают высокими механическими свойствами. При длительном воздействии воды свойства полиуретановых клеевых соединений ухудшаются. Полиуретановые клеи сравнительно дороги, а некоторые компоненты клеев, такие, как толуилендиизоцианаты токсичны. Применяют полиуретановые клеи в авиационной и космической технике и в мебельном производстве, для каширования древесно-стружечных плит (ДСП). Каширование – это процесс покрытия облицовочной поверхности с нанесенным на нее заранее полиуретановым клеем, рулонным материалом в виде цельного полотна. Сначала полотно прокатывается вальцами, благодаря чему клей оставляют затвердевать. Это происходит в емкости с грузом сверху, в холодном пакетном прессе или в обогреваемом контактном прессе. Процесс каширования происходит

при давлении 5-7 МПа, в температурном диапазоне 30-150°С. Различают следующие виды каширования:

- 1) горячее или термокаширование;
- 2) холодное каширование;
- 3) каширование с использованием плоских прессов;
- 4) каширование с использованием вальцовых прессов.

Кашированная древесно-стружечная плита имеет достоинства и недостатки: а) достоинства – дешевизна, простота изготовления, привлекательный внешний вид; б) недостатки – низкие эксплуатационные качества, короткий срок службы, низкая износостойкость, потеря первоначального внешнего вида через 1-2 года, проблематична в уходе. За кашированной ДСП проблематично ухаживать – ее нельзя протирать мокрой тряпкой и при этом прилагать большие усилия, подойдет лишь сухая уборка. Но выглядит первые годы ДСП не хуже, чем ламинированная плита. Поэтому ДСП с нанесенным на нее клеевым полиуретановым составом и бумажно-смоляной пленкой можно применять во временных мебельных конструкциях, где не важна долговечность изделия.

1.6. Клеи для склеивания только древесины

Во всем мире, в том числе и в России, было построено множество сооружений из дерева. Кроме жилых домов в мире и в России существуют многочисленные сооружения из дерева, а некоторые из них продолжают оставаться не только функциональными строениями, но и изумительными памятниками, в первую очередь, русского зодчества. Возьмем хотя бы Кижи, Каргополь, Кострому, Вологду, Карелию.

В настоящее время древесина по-прежнему имеет широкое применение. Ежегодно вырубается и используется несколько сотен миллионов кубометров древесины. Из этого количества древесины ее деловая часть составляет 40%, а остальное идет на дрова и отходы. В последние годы все шире применяют клееные конструкции, крупноразмерные элементы, изготавливаемые путем склеивания сравнительно небольших деревянных заготовок друг с другом и с другими материалами – арками, балками двутаврового сечения, блоками. Клееная древесина позволяет значительно повысить выход деловой древесины.

Клееные деревянные изделия отличаются большой прочностью, водостойкостью, биостойкостью и огнестойкостью, чем обычные конструкции из древесины, не подвержены усушке и короблению. Использование клееных конструкций является одним из наиболее экономически эффективных путей применения древесины в строительстве.

1.6.1. Классификация клееных деревянных материалов

В настоящее время изделия из клееной древесины нашли широкое применение не только в мебельной промышленности, но и в строительстве. Клееные деревянные материалы различаются по структуре, свойствам и применению. Основные клееные материалы:

I. Фанера. Представляет собой листовой материал, склеенный из трех и более слоев шпона. Наружные слои шпона называются рубашками, а внутренние – серединками. Для склеивания слоев шпона используются фенолоформальдегидные, карбамидные и белковые клеи (глиутиновые или коллагеновые). По водостойкости различают фанеру: 1) повышенной водостойкости (марка ФСФ, клеи фенолоформальдегидные); 2) средней водостойкости (марка ФК и ФБА, клеи карбамидные и альбумино-казеиновые); 3) ограниченной водостойкости (марка ФБ, клеи казеиновый и соевый).

По числу слоев шпона различают 3-, 5- и многослойную фанеру. По толщине: до 15 мм – листы; свыше 15 мм до 45 мм – плиты марки ПФА. По содержанию пороков древесины в шпоне фанеру делят на пять сортов, которые обозначают ... буквами, указывающими сорт лицевой и оборотной рубашек.

II. Шпон – тонкий слой древесины с красивым рисунком, полученный распиливанием бревен, лущением или строганием. Для производства шпона используют березу, ольху, бук, дуб, липу, ясень, лиственницу, кедр. Этим шпоном оклеивают мебель и др. предметы интерьера. При производстве шпона важно правильно выбрать сырье. Бревна должны быть без вросшей коры, трещин, обилия сучков, так как эти дефекты будут влиять на качество склеивания.

Шпон бывает лущеный, пиленный и строганный. Лущеный шпон делают из твердых и мягких пород дерева при помощи специального лущильного станка. Лущеный шпон – дешевый шпон, поэтому используется в фанеровании. Строганный шпон производят только из

твердых пород. Это качественный шпон, хорошо сохраняющий текстуру дерева. Пилёный шпон – самый ценный, его делают только из хвойных деревьев. Используется в производстве мебели.

На рис. 1.7 представлен шпон.

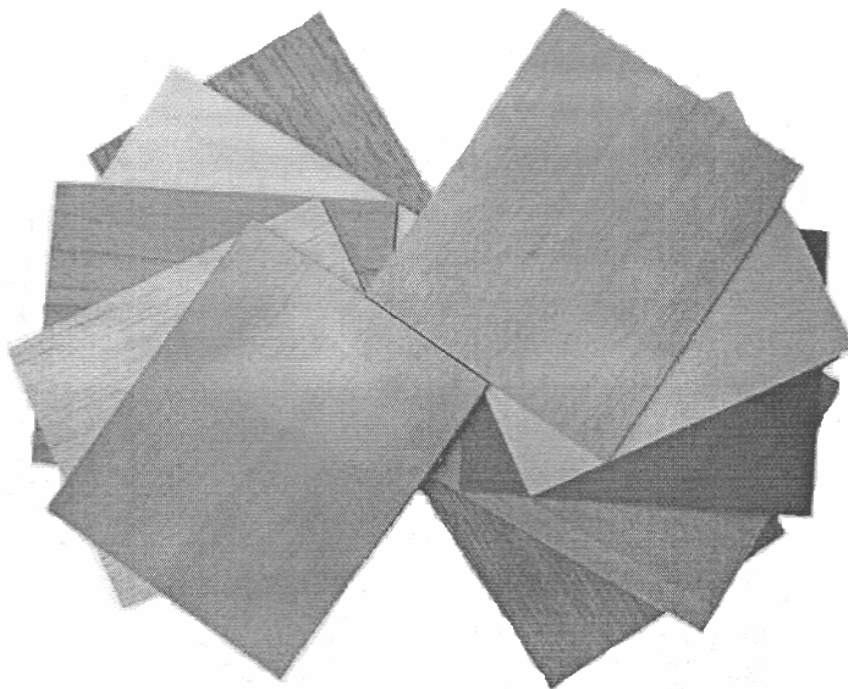


Рис. 1.7. Шпон

III. Древесно-слоистые пластины классифицируются в зависимости от расположения волокон шпона в смежных слоях:

А) ДСП-А – во всех листах шпона волокна древесины параллельны или через каждые четыре с параллельными волокнами укладывают один слой с направлением под углом 20-25°.

Б) ДСП-Б – через каждые 8-12 слоев с параллельным направлением волокон укладывают один слой с перпендикулярным направлением волокон.

В) ДСП-В – все слои шпона имеют взаимноперпендикулярное направление волокон.

Г) ДСП-Г – в смежных слоях волокна древесины шпона расположены под углом 45°.

ДСП делятся на следующие виды:

1, Билинг-пластик, полученный из шпона, выщелоченного в растворе гидроксида натрия NaOH и пропитанного водорастворимой фенолоформальдегидной смолой.

2. Арктилит – армированный пластик, изготовленный из березового шпона, слои которого чередуются со слоем из ткани и металлической сетки. Листы арктилита изготавливают толщиной 7,5-15 мм и склеивают спиртовым раствором фенолоформальдегидной смолы под давлением при высокой температуре.

3. Термогибкий древесный слоистый пластик – изготавливают из выщелоченного или натурального лущеного шпона, пропитанного резольноноволачной смолой. При высокой температуре этому пластику можно придать любую форму, которая сохраняется после охлаждения.

IV. Древесноволокнистые плиты (ДВП) и древесно-стружечные плиты (ДСП)

По способу производства делятся на: мокрое, сухое, мокрыесухое и полусухое производство.

По содержанию формальдегида плиты делятся на классы эмиссии формальдегида: E1, E2 и E3. По гидрофобности делятся на плиты с обычной и повышенной водостойкостью.

По виду клееной древесины сами процессы склеивания делятся на три группы:

1. Склеивание цельной древесины (бруски, доски, рейки).
2. Склеивание листовой древесины (шпон лущеный или строганный).
3. Склеивание измельченной древесины (стружки, опилки).

Различные состояния склеиваемой древесины требует применения разных клеев. Так, цельная древесина склеивается вязкими клеями с высокой концентрацией при низких удельных давлениях и холодным способом. Листовая древесина склеивается как низко, так и высоковязкими клеями горячим способом при удельных давлениях от 5 до 150 кг/см² со значительно меньшим расходом клея, чем цельная древесина. Измельченная древесина склеивается горячим способом клеями низковязкими, способными равномерно покрывать большие поверхности измельченной древесины, при сравнительно малом расходе клея. Для склеивания всех названных видов древесины в настоящее время применяются три группы клеев:

1. Клеи белковые животного происхождения:

- а) коллагеновые – костный и мездровый;
- б) казеиновые – «Экстра». ОБ и кислотный казеин;
- в) альбуминовые – кровяной альбумин и дефибринированная кровь.

2. Клеи на основе фенол- и крезолформальдегидных смол под общим названием «фенольные», к которым относятся клеи ВИАМ-Б, Б, С-1, С-35, СБС-1, СКС-1, ВК. С-50.

3. Клеи на основе мочевиноформальдегидных смол: МФ-17, МФС-1, М-4, М-60, М-70, М-3 и др., а также смолы марок ММПК и ММПО, применяемые в виде пленочных клеев.

По способу применения эти клеи делятся на три вида:

1-й холодного; 2-й горячего и 3-й теплого склеивания.

Клеи холодного склеивания применяются для склеивания при комнатной температуре – $20\pm 5^{\circ}\text{C}$. Клеи горячего склеивания применяются для склеивания при повышенной температуре, равной $90-150^{\circ}\text{C}$. Клеи теплого склеивания применяются для склеивания при температуре $60-90^{\circ}\text{C}$. В качестве клеев холодного склеивания применяют: а) белковые – казеиновые и коллагеновые; б) фенолоформальдегидные – ВИАМ_б и Б; в) мочевино-формальдегидные – МФ-17, М-4, М-70.

Для горячего склеивания применяются клеи, в том числе и применяемые для холодного склеивания.

По водостойкости клеи делятся на три группы:

- 1) неводостойкие или неводоупорные;
- 2) водостойкие и водоупорные;
- 3) высокой водостойкости (высокой водоупорности).

Неводостойкими клеями являются коллагеновые (столярные), разбухающие и плавящиеся в присутствии воды. Водостойкими являются мочевиноформальдегидные и белковые – казеиновые. Эти клеи выдерживают длительное воздействие воды при температуре $+40^{\circ}\text{C}$ без заметного снижения прочности склеивания. но разрушаются под воздействием более высокой $+60^{\circ}\text{C}$ и низкой -40°C температур во влажном воздухе. Высоководостойкими являются все фенолоформальдегидные смолы, получаемые на основе фенола, крезолов, ксиленов и резорцина. К группе водостойких клеев относятся смолы на основе меламина, а также карбамидные смолы в смеси с меламиновыми в соотношении 1:1. Соответствующие виды и марки клеев для склеивания деревянных изделий должны выбираться в зависимости от

последующих условий эксплуатации. Например, изделия, эксплуатируемые в атмосферных условиях, на открытом воздухе, должны склеиваться клеями повышенной водостойкости. В настоящее время наиболее широкое применение для склеивания древесины получили синтетические клеи – фенольные, карбамидные (мочевинные) и меламиновые.

Клеи, применяемые для склеивания древесины по агрегатному состоянию бывают жидкие и твердые в виде пленок.

Все жидкие клеи должны обладать следующими качественными показателями:

1. Определенной концентрацией, обеспечивающей требуемый расход сухого клея на 1 м² намазываемой или склеиваемой продукции.

2. Вязкостью в пределах, обеспечивающих требуемую растекаемость и впитываемость в древесину.

3. Скорость отверждения в пределах, позволяющих выбрать необходимые режимные условия склеивания.

4. Минимальным содержанием летучих веществ, не являющихся клеящими и оказывающих отрицательное влияние на процессы склеивания.

5. Адгезионной способностью, определяемой по клеящей способности в сухом состоянии и после определенного времени воздействия воды на клеевой слой.

6. Сроком хранения при нормальных температурно-влажностных условиях – 3-6 месяцев, обеспечивающим транспортабельность, производственный запас клея и содержанием бромлируемых веществ, характеризующих качество этих смол, как клеев.

1.6.2. Клеи на основе мочевины и меламина

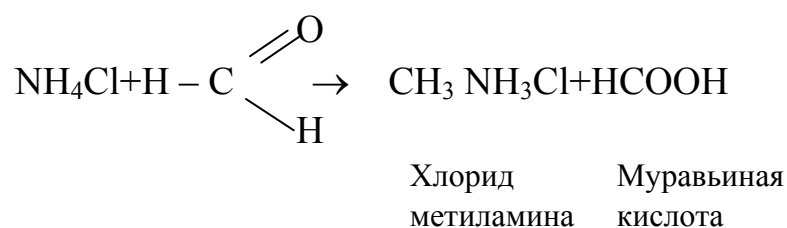
Для склеивания древесины применяют ряд мочевино- и меламиноформальдегидных смол. По способу применения эти клеи делятся на клеи горячего отверждения и клеи холодного отверждения. Чтобы из карбамидных смол приготовить клей горячего или холодного отверждения в смолу добавляется специальный отвердитель, а иногда и наполнитель. Отвердитель способствует переходу смолы в твердое состояние. Отверждающими свойствами обладают химические вещества с кислыми свойствами или под влиянием химических реакций

выделяющие кислоты. В зависимости от температуры склеивания. отвердители карбамидных смол делятся на три группы:

1. Горячие отвердители, применяемые для приготовления клеев горячего отверждения.
2. Холодные отвердители – для клеев холодного отверждения.
3. Теплые отвердители – для клеев, отверждаемых при температуре 60-90°C.

Горячими отвердителями являются соли аммония и сильных кислот: хлорид аммония NH_4Cl (нашатырь); сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и др.

Действие этих отвердителей основано на их способности вступать в химическую реакцию со свободным формальдегидом смолы с выделением свободной кислоты, которая в момент выделения и производит отверждение:



Выделяющаяся по этой реакции муравьиная кислота в момент ее образования, оказывает очень сильное воздействие на смолу, вызывая изменение рН, то есть концентрации водородных ионов или кислотности смолы. Реакция образования «свободной» кислоты ускоряется при повышении температуры и с нарастанием количества свободной кислоты изменяется и величина рН. рН-водородный показатель показывает какой реакцией обладает взятое вещество. Если рН лежит в пределах от 0 до 7. то среда кислая, если в пределах 7-14 – среда щелочная. рН=7 – вещество нейтральное. Все карбамидные смолы в нейтральной и щелочной средах не клеят, и начинают клеить только при рН ниже 7. При введении в карбамидные смолы горячих аммонийных отвердителей происходит снижение рН смолы и тем быстрее, чем выше температура. К числу холодных отвердителей относятся минеральные и органические кислоты. Отверждающее действие кислот зависит от их показателя рН, то есть концентрации ионов водорода.

Наиболее употребительными холодными отвердителями являются кислоты: муравьиная, щавелевая, молочная, уксусная и лимонная, а также сульфонафтенновые кислоты, известные под названием «коро-

синовый контакт Петрова». Чтобы происходило отверждение при нормальной температуре, для карбамидных клеев требуется довести рН до 3,5-4 единиц.

Холодные отвердители при повышении температуры почти не изменяют значения водородного показателя рН, который при холодном склеивании зависит только от количества и степени диссоциации введенного в смолу отвердителя (кислоты).

Отсюда следует, что отверждение карбамидных смол при горячем и холодном отверждении идет различными путями и с различной скоростью и глубиной. Отверждение – это переход карбамидной смолы из химически активного состояния в химически неактивное, сопровождающийся глубоким изменением всех ее свойств, вызванным ростом молекулярной массы за счет реагирования активных групп в молекулах смолы и образованием при этом пространственной структуры. Этот переход протекает с различной скоростью, определяемой временем, затрачиваемым на отверждение в определенных условиях. Помимо времени отверждения для каждой марки смолы характерным является и предельная температура отверждения, при которой происходит наиболее быстрое отверждение.

В зависимости от температуры, карбамидные смолы отверждаются до различной степени или глубины отверждения. Глубина отверждения – это количественный переход смолы в неактивное высокомолекулярное соединение. Глубина отверждения определяется в процентах смолы, перешедшей в отвержденное состояние. Температура горячего отверждения карбамидных смол колеблется от 55 до 90°С. Глубина горячего отверждения определяется на кипящей водяной бане. Температура горячего отверждения зависит от концентрации смолы, глубины ее конденсации и молекулярных соотношений мочевины (карбамида) и формальдегида. Для различных карбамидных смол скорость отверждения имеет пределы от 25 до 120 с, но она может быть увеличена за счет повышения температуры отверждающей среды. Отсюда следует, что для ускорения процесса горячего склеивания и фанерования можно применять высокотемпературный обогрев плит клеильного пресса, которым достигается наибольшая скорость теплопередачи от плит к склеиваемым деталям. Этим условиям отвечает электроподогрев и подогрев токами высокой частоты. Отвердители для карбамидных смол применяются в виде водных растворов, добавляемых

из расчета 0.5-1,0% сухого отвердителя к весу жидкой смолы. После смешения с отвердителем клей горячего склеивания должен выстояться 10-30 минут. Для ускорения процессов склеивания холодным способом, отвердитель рекомендуется наносить отдельно на одну из склеиваемых поверхностей, а смолу на другую. Затем обе поверхности складываются и загружаются в пресс.

Физико-химический процесс склеивания карбамидными смолами заключается в удалении влаги и переводе смолы в отвержденное состояние. Чем больше будет глубина отверждения смолы, тем более высокими показателями по прочности склеивания будет обладать клеевой слой. Процесс склеивания заключается в плавлении клеевого слоя при нагревании склеиваемых деталей, некотором проникновении расплавленного клея в древесину. В появлении сил адгезии, а при последующем переходе клея в твердое неплавкое состояние в повышении сил когезии до величин, равных силам адгезии. Химически этот процесс сопровождается перегруппировкой молекулярных сил, укрупнением молекул и выделением некоторого количества воды, полученной за счет химической реакции конденсации. В первое время после отверждения, особенно при температуре ниже 100°C, эта вода остается в отвержденном клеевом шве и слегка пластифицирует его. При длительном нагревании выше температуры 60°C, если вода не удаляется, она начинает разрушать клеевой слой. Поэтому при горячем склеивании необходимо применять древесину с относительной влажностью не выше 10%. Влажность до 10% обеспечивает возможность получения оптимальной глубины отверждения, более высокая влажность ведет к разрушению или химической деструкции клеевого слоя. Зная скорость и температуру отверждения карбамидного клея, можно заранее подобрать и условия склеивания в горячих прессах, чтобы предотвратить возможные виды брака. Так, если скорость отверждения 45 с, а время загрузки в горячие плиты пресса 4-6 мин, то большая часть склеиваемых деталей, заложенных первыми в плиты пресса, даст расклей или слабую склейку, так как произойдет преждевременное отверждение смолы до подачи давления и образования контакта по всей склеиваемой поверхности. Если смола имеет короткое время отверждения, а пресс загружается медленно, то увеличить время отверждения смолы можно уменьшением количества добавляемого в смолу отвердителя или введением специальных задерживающих

веществ и тогда время отверждения увеличивается от 15-25 с до 10-15 мин и более. В качестве тормозящих отверждение веществ можно использовать: аммиак, уротропин, мочевины или меламин или смесь этих веществ. Тормозящие отверждение вещества вызывают некоторое снижение вязкости смол и сильно изменяют рН в сторону щелочной реакции, чем и задерживают скорость отверждения клея. Правильно подбирая условия отверждения карбамидных смол, то есть, изменяя рН, температуру плит пресса, количество отвердителя и задерживающих веществ можно обеспечить высокое качество склеивания и его равномерность по поверхности склеиваемой детали.

После окончания процесса горячего отверждения карбамидные клеи являются стойкими к длительному воздействию холодной воды и переменным температурам до -40°C и $+60^{\circ}\text{C}$. Более высокая температура вызывает постепенный распад клеевого шва. При температуре 80°C прочность клеевого слоя снижается на 25-30% в течение 6 часов. Следовательно, карбамидные клеи можно применять для склеивания и фанерования таких деталей, которые не будут в процессе эксплуатации нагреваться до температуры 80°C и выше, или же подвергаться воздействию паров воды, при двухстороннем фанеровании, производимом в два приема, прочность фанерования будет различная, так как при вторичном нагреве зафанерованной детали будет происходить частичный распад ранее отвержденного клеевого слоя. Глубина этого распада зависит от продолжительности вторичного воздействия тепла. При холодном склеивании и фанеровании карбамидными клеями процесс отверждения протекает медленно, и завершается через несколько месяцев. При холодном склеивании в течение трех-пяти дней происходит затвердевание клея и нарастание сил адгезии, обеспечивающих прочность склеивания, достаточную для выполнения операций по механической обработке склеенных деталей. В течение последующих 10-30 дней происходит углубление процесса отверждения с нарастанием сил когезии и нарастанием сопротивления клеевого слоя воздействию холодной воды. Высокие показатели по водоупорности клеевого слоя, отвержденного холодным способом, появляются через 30-45 дней. В течение этого же времени нарастает и стойкость к воздействию переменных температур, особенно минусовых, способных вызывать замораживание клеевого слоя, приводящее к понижению прочности склеивания.

Как и фенольные смолы, карбамидные по способу приготовления делятся на:

1) невакуумированные, с концентрацией 45-50%, предназначенные для склеивания древесно-стружечных плит или пропитки склеиваемых деталей, а также приготовления вспененных клеев и клеев с большим количеством наполнителей;

2) вакуумированные, с концентрацией 55-75%, предназначенные для склеивания и фанерования горячим и холодным способами.

Эти смолы получают из невакуумированных, путем отгонки из них воды под вакуумом, до получения смолы требуемой концентрации.

Все невакуумированные смолы имеют низкую вязкость и при хранении расслаиваются на два слоя – нижний пастообразный и верхний жидкий, обладающие равноценными клеящими свойствами. При удалении воды и повышении концентрации до 54% смолы приобретают однородную консистенцию, не расслаиваются при хранении и имеют более высокую вязкость, чем смолы 45-50-процентной концентрации. С увеличением концентрации смол ускоряется время отверждения и уменьшается впитываемость в древесину.

Вакуумированные смолы с концентрацией 55-60% применяются для склеивания и фанерования горячим способом. Смолы 60-75-процентной концентрации применяются для скоростного горячего склеивания с использованием токов высокой частоты или электрообогрева и для холодного склеивания с применением кислых отвердителей щавелевой или молочной кислот, а также хлорида аммония.

При склеивании деревянных деталей синтетическими клеями часто встречаются следующие виды брака:

- а) прохождение или «пробитие» клея;
- б) пузыри или «чижы»;
- в) слабая склейка или слабые углы;
- г) неравномерная прочность склеивания.

Причинами появления этих видов брака является незнание основных физико-химических свойств самих смол, таких как скорость и температура отверждения, вязкости и впитываемости смолы, водородного показателя рН и влияние влаги на отверждаемость. На виды брака оказывают влияние и свойства древесины: влажность и капиллярность. Удельное давление склеивания также играет большую роль в обеспечении качества склеивания.

Чем выше влажность древесины, тем легче идет фильтрация смолы через поры древесины. При влажности древесины до 10% фильтрация идет с наименьшей скоростью, а тем самым приостанавливается прохождение смолы. С увеличением влажности древесины более 10% скорость фильтрации и глубина проникновения смолы увеличивается. Так как древесина никогда не имеет равномерной влажности по всей детали, то для предохранения от прохождения клея целесообразно иметь влажность древесины в среднем около 8%. Что дает колебание влажности по толщине детали от 6 до 10%; если же средняя влажность будет 10%, то колебания возможны до 12-14%, а такая влажность уже вызывает сильное проникновение смолы через древесину. Помимо усиления проникновения клея, повышенная влажность древесины вызывает понижение прочности склеивания и деструкцию клеевого слоя.

Наличие в древесине капиллярных ходов и пор способствует проникновению клея в глубину, особенно при повышенной влажности древесины, когда капилляры бывают заполнены водой и легко всасывают в себя жидкие смолы. В сухой древесине смолы медленнее проникают в капилляры и прохождение клея задерживается. Для устранения прохода клея через капилляры и поры необходимо их закрыть, что может быть достигнуто путем применения грунтовок из отвержденной карбамидной смолы или введением в клей наполнителей в виде мелкой древесной муки, муки злаковых и других мелкоизмельченных твердых материалов, набухающих в клее и тем самым закупоривающих поры и перерезанные сосуды и капилляры.

Впитываемость или фильтрация смолы через капилляры сильно увеличивается с увеличением давления, применяемого при склеивании. Удельное давление до 5 кг/см^2 почти не оказывает влияния на прохождение смоляного клея, давление от 5 до 10 кг/см^2 незначительно повышает впитываемость или вернее, продавливаемость смолы через капилляры в древесине. а давление свыше 10 кг/см^2 вызывает уже заметное прохождение и тем большее, чем больше удельное давление во время склеивания. С повышением влажности древесины она становится более пластичной и податливой к упрессовке, в силу чего, чем выше влажность, тем меньшее удельное давление уже вызывает упрессовку древесины и вдавливание клея.

Синтетические смолы имеют температуру плавления и отверждения порядка 55-90°C. Водные растворы смол, нанесенные на древесину, при горячем процессе склеивания становятся более жидкими за счет плавления смолы и снижения ее вязкости. Расплавляясь она некоторое время находится в низковязком состоянии, а затем, через определенный промежуток времени, определяемый скоростью отверждения, переходят в твердое состояние. Если смола при плавлении остается жидкой длительное время, то под влиянием давления прессы она проникает через капилляры древесины на поверхность. Для избежания этого необходимо создать условия быстрого отверждения смолы и медленного ее плавления. Это может быть достигнуто выдержкой смолы с отвердителем до намазки ее в течение времени, необходимого для приобретения клеем достаточно высокой вязкости, быстрым прогревом склеиваемого пакета, а также увеличением количества отвердителя. Все эти меры допустимы в тех случаях, когда склеиваемые пакеты быстро загружаются в пресс, чем предотвращается возможность преждевременного отверждения смолы.

Немаловажное значение для качества склеивания имеет расход карбамидного клея. Для горячего способа склеивания расход клея должен быть в пределах 80-150 г/м²; для холодного – 200-250 г/м². Увеличение расхода клея вызывает появление пробития или прохождения клея через древесину. При холодном склеивании толстый клеевой слой получается хрупким, растрескивающимся от ударов и толчков. Что приводит к снижению прочности склеивания.

1.6.3. Рецепты отвердителей карбамидных смол

1. Горячие отвердители

- а) водный 25%-й раствор хлорида аммония;
- б) водный 25%-й раствор сульфата аммония;
- в) водный 25%-й раствор фосфата аммония;
- г) раствор, содержащий: хлорида аммония – 11%; карбамида – 34%; 25%-го раствора аммиака – 10%; воды – 45%;
- д) раствор, содержащий: хлорида аммония – 12,5%; карбамида – 33%; 25%-го раствора аммиака – 4,5%; воды – 50%;
- е) 40%-й раствор в воде смеси из хлорида аммония – 25 г; карбамида – 55 г; уротропина – 20 г.

2. Холодные отвердители

ж) 25%-й раствор хлорида аммония;

з) водный 40%-й раствор смеси хлорида аммония – 40% и карбамида – 60%;

и) водный 40%-й раствор одноосновного фосфата аммония;

к) органические кислоты – щавелевая, молочная и др.

В табл. 1.4 приведено время отверждения некоторых марок карбамидных смол с хлоридом аммония.

Т а б л и ц а 1.4

Время отверждения карбамидных смол

Температура, °С	Время отверждения карбамидных смол с 1% отвердителя «хлорид аммония»				
	МФС-1	МФ-17	М-4	Умакол С	Бартрев
1	2	3	4	5	6
20	24 ч	8 ч	6 ч	10 мин	1 ч 10 мин
30	5 ч	5 ч	3 ч	6 мин 22 с	30 мин
40	1 ч 30 мин	1 ч 30 мин	1 ч	2 мин 36 с	11 мин
50	30 мин	45 мин	25 мин	1 мин 45 с	4 мин 50 с
60	13 мин	25 мин	15 мин 15 с	1 мин 08 с	1 мин 45 с
70	5 мин 25 с	10 мин 30 с	6 мин	58 с	1 мин 42 с
80	2 мин 55 с	5 мин	3 мин	45 с	1 мин 26 с
90	1 мин 52 с	2 мин 30 с	1 мин 30 с	39 с	1 мин
100	60-65 с	1 мин 20 с	45-60 с	31 с	45 с

В табл. 1.5 представлены режимы склеивания карбамидными смолами.

Т а б л и ц а 1.5

Режимы склеивания карбамидными смолами

Элементы режима	Теплый	Горячий
1	2	3
Влажность древесины, %	до 6-10	6-10
Расход клея жидкого, г/м ²	110-150	110-150
Расход клея сухого, г/м ²	60-80	60-80
Время загрузки в пресс, мин	до 3	1,5-2,0
Температура плит пресса, °С	60-90	110-130
Удельное давление, кг/см ²	5-10	8-12
Время прессования	5 мин + по 1 мин на каждый мм толщины склеиваемой детали	4 мин + по ,5 мин на каждый мм толщины склеиваемой детали

1.6.4. Специальные клеи

1.6.4.1. Оптические клеи

Это клеи для склеивания силикатного стекла и других прозрачных неорганических материалов. Эти клеи должны обладать заданными коэффициентами рефракции. Коэффициент рефракции материала зависит главным образом от поляризуемости его электронов, от легкости, с которой электронное облако может деформироваться колеблющимся электрическим вектором световой волны. Чем больше поляризуемость, тем легче могут смещаться электроны и тем больше коэффициент рефракции. Коэффициент рефракции растет с увеличением молекулярной массы полимера. При этом кривые зависимости $n=f(\mu)$ (n – коэффициент преломления), соответствующие различным классам полимеров и химических соединений располагаются почти параллельно. Значения коэффициентов преломления изменяются на единицу изменения плотности в химических соединениях различных классов по-разному, например, в спиртах больше, в альдегидах и кетонах – меньше. Молекулярная рефракция – аддитивное свойство; она равна сумме атомных рефракций. Строение вещества заметно влияет на коэффициент рефракции, поэтому указанная аддитивность не имеет абсолютного значения. Клей с требуемым коэффициентом рефракции можно получить комбинированием нескольких полимеров. Ориентировочные коэффициенты рефракции просто определить практически. Ниже приводятся коэффициенты рефракции некоторых полимеров, пригодных для склеивания стекла.

Ацетобутират целлюлозы – 1,46-1,50

Ацетилцеллюлоза – 1,54

Поливинилацетат – 1,47-1,49

Полиметилметакрилат – 1,48-1,48

Поливиниловый спирт – 1,40-1,53

Полистирол – 1,59-1,60

1.6.4.2. Клеи для склеивания полиэтилена

По объему производства полиэтилен занимает первое место. Пленки, объемная тара и другие изделия из полиэтилена производятся миллионами тонн. Применяют три метода производства полиэтилена: под низким, средним и высоким давлением. Существует и полиэтилен со средней молекулярной массой 2-5 миллионов. Для склеивания все типы полиэтиленов являются трудными материалами. Для получения прочного клеевого соединения требуется, чтобы энергия склеиваемой поверхности была выше энергии поверхности клеевой прослойки в твердом состоянии. Поверхностная энергия полиэтилена низкая ($31 \cdot 10^{-7}$ Дж). Клеев, энергия поверхности твердых пленок которых меньше $31 \cdot 10^{-7}$ Дж, нет. Поэтому при склеивании необходимо повышать энергию поверхности полиэтилена. Для повышения энергии поверхности полиэтилена и придания ему тем самым адгезионных свойств применяют регулируемое окисление его поверхности химическими агентами, или ионными, электронными и газопламенными методами. Окисление должно ограничиваться слоем минимальной толщины. Окисление органического вещества – это потеря электронов его углеродными атомами. окисление не должно приводить к полной деструкции поверхности полиэтилена.

Для придания полиэтилену адгезионных свойств его модифицируют наполнителями – древесной мукой, тонкодисперсионным кремнеземом – аэросилом, оксидом алюминия.

Повышения адгезионных свойств полиэтилена можно добиться модифицированием его такими полимерами как полиамид и поливинилбутироль. Их вводят в полиэтилен 8-10%. Хорошо склеивают полиэтилен спирто-бензольные растворы поливинилбутироля. Адгезией к полиэтилену обладают и другие поливинилацетали.

Хорошо склеивают полиэтилен изоцианатные, нитрилфенольные и бутадиенакрилонитрильные клеи. Хорошим методом обеспечения адгезии полиэтилена и полипропилена к другим поверхностям является введение в них силановых промоторов адгезии. Для придания адгезионных свойств поверхности полиэтилена предлагается грунтовка его поверхности титанатами, такими как триэтаноламинтитанат и титанацетилацетонат.

1.6.4.3. Поливинилацетатные клеи (ПВА)

Мономерный винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ получают при взаимодействии ацетилена с уксусной кислотой в присутствии катализатора. Полимеризация его в поливинилацетат $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$ активизируется светом, нагревом, перекисными катализаторами.

В зависимости от степени полимеризации получают твердые или вязкие полимеры. Их называют ПВА. Поливинилацетатные клеи производятся в форме растворов в органических растворителях, в форме расплавов, но наиболее широко – в форме водных дисперсий.

Поливинилацетат со средней молекулярной массой около 75000 растворяется в кетонах, низших спиртах, сложных эфирах. ПВА с молекулярной массой около 100000 растворяется в толуоле. ПВА бесцветен, прозрачен, светостоек, не имеет запаха, не токсичен. Поэтому ПВА применяется в качестве основы универсального клея для бытовых нужд. Этим клеем склеивают не только пористые материалы – бумагу, ткани, кожу, древесину, но и непористые – целлофан, стекло.

Поливинилацетатные водные дисперсии применяются для повышения адгезии между новым и старым бетоном. Это осуществляется двумя путями: нанесением прослойки ПВА на поверхность старого бетона до нанесения нового или введением некоторого количества ПВА в новую цементную смесь. Поливинилацетатные дисперсии получают эмульсионной полимеризацией мономера в водной среде при нагревании в присутствии катализаторов. Дисперсная фаза представляет собой твердые набухшие частицы поливинилацетата. Преимуществом водных дисперсий перед растворами является не только отсутствие токсичности и пожарной опасности, связанных с органическими растворителями, но и низкая вязкость их при высоких концентрациях. Характерной особенностью растворов поливинилацетата является зависимость вязкости этих растворов от молекулярной массы полимера. При одной и той же концентрации вязкость с увеличением молекулярной массы растет. Вязкость же водных дисперсий очень мало меняется в зависимости от массы частиц полимера.

Концентрация поливинилацетата в водных дисперсиях, применяемых в качестве клеев, составляет примерно 50%. После нанесения клеевой прослойки вода удаляется испарением или поглощается склеиваемой поверхностью. В результате коалесценции набухших частиц полимера образуется сплошная пленка. Для улучшения

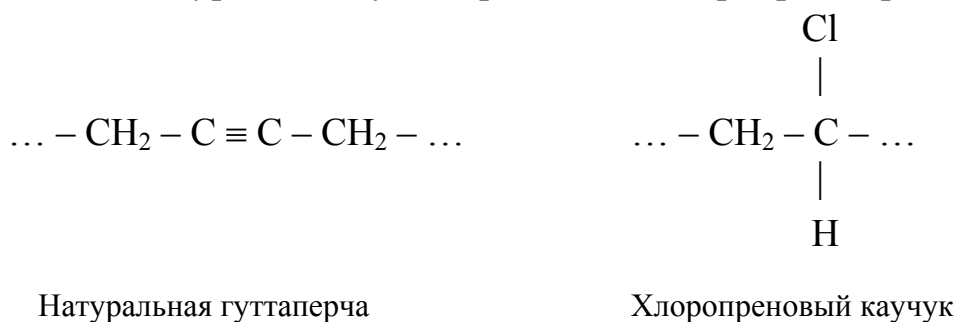
пленкообразования вводят небольшие количества пластификатора – бутилфталата и бутилкарбинолацетата. Однако применение пластификаторов приводит к текучести прослойки под нагрузкой, особенно при повышенных температурах. Водостойкость поливинилацетатных клеев удовлетворительная, но водопоглощение высокое. В качестве клея применяют сополимеры поливинилацетата с другими виниловыми производными, например, с хлорвинилом. Простое смешивание отдельных полимеров не приводит к получению продукта со свойствами средними по сравнению со свойствами исходных полимеров. Сополимеризация позволяет улучшать эти свойства. Смеси полимеров растворяются хуже и в меньшем количестве растворителей, чем поливинилацетат. Сопolíмеры поливинилацетата растворимы в большом количестве растворителей. Сопolíмеры винилацетата с хлорвинилом обладают хорошей адгезией к древесине, бумаге, тканям. При воздушной сушке адгезия этого сополимера низка. Для обеспечения хорошей адгезии требуется склеивание под нагревом и давлением.

1.6.4.4. Поливинилальдегидные клеи

Их часто называют поливинилацетальями. Но это не точное название. Получаются поливинилальдегидные клеи при взаимодействии поливинилацетата с альдегидами – формальдегидом, ацетальдегидом, масляным альдегидом и соответственно называются поливинилформалем (формваром), поливинилацеталем (альваром) и поливинилбутиралем (бутваром). Для склеивания поливинилацетали применяют в форме твердых пленок, порошков или растворов. Клеи с высокой молекулярной массой представляют собой жесткие рогоподобные вещества. Эластичность им сообщается пластификаторами. Бутвар применяют в производстве бесколочного стекла. Достоинством этого клея является абсолютная светостойкость. Стекло – трудно склеиваемый материал. Высокие адгезионные свойства бутвара к стеклу обусловлены наличием в нем и гидроксильных и ацетатных групп: в условиях производства полный гидролиз поливинилацетата не достигается.

1.6.4.5. Гуттаперчевые клеи

Хлоропреновый каучук низкотемпературной полимеризации (найрит НГ) является аналогом натуральной гуттаперчи и по химическому строению и по техническим и технологическим свойствам. Структурные элементы натуральной гуттаперчи и полихлоропрена приведены ниже:



Гуттаперча представляет собой стереорегулярный цис-полимер изопрена. Прочность склеивания полихлоропреновым клеем больше, чем клеями из натуральной гуттаперчи. Клей 88 представляет собой раствор самовулканизирующейся смеси на основе хлоропренового каучука с добавками бутилфенолформальдегидной смолы в смеси этилацетата с бензином. Используется для склеивания обуви (резиновой подошвы к верху обуви).

1.6.5.6. Карбинол и карбинольные клеи

Карбинол – это диметилвинилэтинилкарбинол:



Это бесцветная жидкость с температурой кипения 51-52°C при 10 мм рт. ст. В качестве основы клея применяют начальные продукты полимеризации карбинола. Карбинольный клей был получен Назаровым. Начальные продукты полимеризации карбинола получают нагреванием мономера в вакууме при 60-65°C. Срок хранения их примерно 6 месяцев. Перед применением карбинола в качестве клея в начальные продукты его полимеризации вводят в качестве катализатора перекись бензоила в количестве 3% вес. Соединения карбинольным клеем масло-, бензо- и грибостойки, относительно водостойки, но ограниченно термостойки. Карбинольный клей с перекисью бензоила в

качестве катализатора отверждения применяют для склеивания металлов, стекла и фарфора.

Карбинольный клей применяют также в виде пасты – цемента:

Карбинольный клей стабилизированный – 100

Перекись бензоила – 3

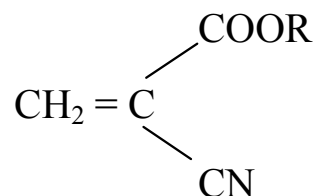
Портландцемент – 50

Ацетон – 15 вес. ч.

Портландцемент вводят для повышения вязкости и уменьшения усадки. Вместо цемента можно применять гипс, оксид цинка, асбест и другие наполнители.

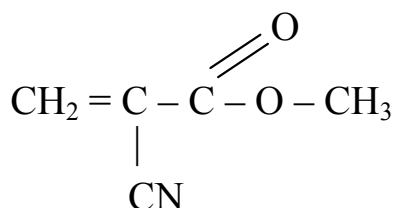
1.6.4.7. Цианакрилатные клеи

Связующими во всех клеях являются полимеры. Цианакрилатные клеи являются исключением: основой их является мономерный цианакрилат. Цианакрилаты – это мономерные сложные эфиры цианакриловой кислоты.

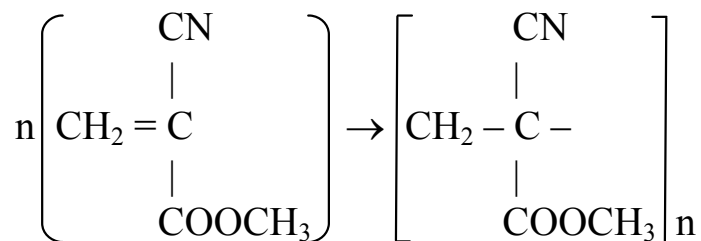


R – алкильная группа.

Основой первого цианакрилатного клея служил мономерный метил-2-цианакрилат:



Он легко образует полимеры по схеме:



Затем исследовались этиловый, пропиловый, бутиловый, циклогексильный и другие эфиры. Цианакрилатные клеи вначале применялись сами по себе, а затем стали модифицироваться загустителями, пластификаторами и другими добавками. Пленки индивидуальных цианакрилатов лишены гибкости, но ею обладают пленки смесей различных цианакрилатов.

Важнейшей особенностью цианакрилатных клеев является высокая скорость полимеризации, то есть образования клеевого соединения. Достаточная эксплуатационная прочность достигается в первые минуты, а то и секунды, хотя конечная прочность достигается через несколько часов. Чем тоньше клеевая прослойка, при условии, что не образуются дефектные места, тем она быстрее полимеризуется, и прочность склеивания выше. Для склеивания цианакрилатными клеями не требуется ни применения растворителей, ни нагревания, что обуславливает незначительную усадку клеевой прослойки. Адгезия цианакрилатных клеев-мономеров к поверхностям различных материалов обусловлена высокой полярностью молекул мономера. Образование твердой прослойки – результат полимеризации жидкого мономера. Механизм процесса полимеризации анионный. Катализаторами являются такие слабые основания как вода и спирты. Разрыв двойной связи в цианакрилатах обусловлен активацией их группами CN и COOR.

Полимеризация цианакрилата протекает без сколько-нибудь заметного изменения объема. Это обстоятельство обуславливает высокую прочность сцепления. Фактором прочности склеивания цианакрилатными клеями является также отсутствие в них растворителей. Важнейшим условием обеспечения высокой прочности склеивания цианакрилатными клеями является нанесение их на склеиваемую поверхность возможно тонкими слоями (12-15 мг на 1 см²). Чем тоньше клеевая прослойка, тем выше скорость затвердевания и тем выше прочность соединения. Клеи наносят только на одну склеиваемую поверхность. Затем накладывают на эту поверхность притиранием вторую склеиваемую поверхность. Незначительного давления рукой достаточно для распределения клея на обеих поверхностях. Зазоры между склеиваемыми поверхностями цианакрилатные клеи не способны заполнять, поэтому склеиваемые поверхности должны быть хорошо подогнанными. Цианакрилатные клеи склеивают многие различные по природе материалы – резину, пластмассы, металлы, плотные сорта древесины.

Используются в тех случаях, когда расход их составляет только миллиграммы. Используется клей при сборке электронных приборов, крепления прокладочных материалов, для ремонта зубных протезов, антикварных изделия, музыкальных инструментов. В мозговой и костной хирургии.

Стабильность мономерного цианакрилата при хранении зависит от чистоты его и материала упаковки. Максимальная стабильность (до 5 лет) обеспечивается непроницаемой для воздуха и паров воды упаковкой из олова. В полиэтиленовой упаковке цианакрилаты хранятся не более 6 месяцев. Клей должен храниться в холодном сухом помещении. Он пригоден для склеивания, если вязкость его не возрастает. Если клеем пользоваться несколько раз в день, то он должен храниться в холодильнике. Для предотвращения полимеризации клея при хранении применяются стабилизаторы фенольного типа: гидрохинон, третичный бутилкатехин. Однако используются и кислые стабилизаторы – оксид серы (IV), оксид азота NO₂, фтороводород HF, органические кислоты их ангидриды, хлорид олова (II), хлорид железа (III), кислоты Льюиса. Недостатком кислот Льюиса является инактивация ими цианакрилатов: клеи теряют склеивающую способность, в особенности поверхностей с кислотными свойствами. Эффективным способом реактивации цианакрилатов является смачивание поверхности растворами аминов, например, винилпиридина, полиэтиленimina и др. Активация аминами эффективна для склеивания древесины, алюминия, стекла, стали. Цианакрилатные клеи обладают едким, неприятным запахом, вызывают слезотечение, раздражают слизистую оболочку носа и глаз. Дышать парами цианакрилатов даже в течение небольших отрезков времени нельзя.

При использовании цианакрилатных клеев должна быть хорошая общая вентиляция и тредуется местный отсос. Цианакрилаты для кожи рук относительно нетоксичны, но они очень прочно пристают к ней, и интенсивные попытки удалить их повреждают кожу. Клей следует наносить на склеиваемые поверхности из небольших полиэтиленовых флаконов или металлических туб. Избыток клея снижает прочность сцепления. Продолжительность схватывания клеевой прослойки находится в пределах от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от склеиваемого материала и количества клея.

1.6.4.8. Каучуковые клеи

Это растворы каучука или смесей каучука и синтетических смол в органических растворителях. Для получения каучуковых клеев используют регенерированную резину, бутадиенстирольный, бутадиен-акрилонитрильный и полихлоропреновый каучуки. Вязкие коллоидные растворы каучуков обладают свойством хорошо смачивать склеиваемые поверхности, хорошо распределяться по ним тонким слоем и быстро переходить в гелеобразное состояние и прочно удерживать склеенные детали без длительной запрессовки. Практически все каучуковые клеи образуют эластичные клеевые соединения, отличающиеся ползучестью при статических нагрузках, то есть способные постепенно деформироваться в направлении приложенного длительно действующего усилия. Однако эти клеевые эластичные пленки хорошо сопротивляются ударным нагрузкам, вибрации, действию воды и масел.

Каучуковые клеи делят на две группы: вулканизирующиеся и невулканизирующиеся. К первой группе относятся клеи, в состав которых кроме каучука входят вулканизирующие агенты. Вулканизация протекает при температуре 150-155°C или при нормальной температуре. После вулканизации эти клеи образуют прочные, нерастворимые клеевые прослойки. Для предупреждения преждевременной вулканизации клея готовят два компонента – в один вводят ускоритель, а в другой – вулканизирующее вещество. Компоненты смешивают непосредственно перед склеиванием.

Ко второй группе относятся клеи, представляющие собой растворы натурального или циклизованного каучуков, образующие при испарении растворителя сравнительно непрочные, но эластичные пленки клея. В качестве растворителей используются алифатические и ароматические растворители: бензин, ацетон, дихлорэтан, бензил, которые горючи и токсичны.

Промышленные предприятия получают каучуковые клеи в готовом виде, однако некоторые клеи необходимо разбавлять до рабочей концентрации от 8 до 60%. Для этого клей доводят до нужной концентрации постепенным добавлением с непрерывным перемешиванием растворителя. Если клей находится в сухом виде, то его сначала измельчают, затем замачивают в двойном или в тройном по весу количестве растворителя. После набухания в течение 12-24 часов добавляют растворитель до требуемой концентрации.

Универсального каучукового клея не существует. В зависимости от назначения и технологии склеивания каучуковые клеи делят на три группы: 1-я для склеивания резины с резиной; 2-я для склеивания резины с металлами; 3-я для склеивания металлов и неметаллических материалов.

Для склеивания резины с резиной и резино-тканевыми материалами применяют клеи, представляющие собой растворы резиновой смеси на основе акрилонитрильного каучука в сочетании с феноло-формальдегидными смолами и другими каучуками, например, натуральным и полихлоропреновым. Концентрация этих клеев составляет от 7 до 20%; вязкость по вискозиметру ВЗ-1 15-50 с. В качестве растворителей используют бензол или смесь бензола с ацетоном или бензином.

Для склеивания резин с металлами применяют клей №61, К-50, ВДУ-3, «Термопрен» и др. Для приклеивания холодным способом резиновых деталей к неокрашенному или окрашенному нитролаком металлу используют клей №61, то есть раствор резиновой смеси №61 в бензине. Клей марки К-50 состоит из жидкого тиокола и эпоксидной смолы; перед употреблением к нему добавляют полиэтиленполиамин. Клей К-50 используется в качестве подслоя при склеивании металлов с тиоколовыми герметиками. Клей ВДУ-3 применяют для крепления акрилонитрильных и хлоропреновых резин к металлам. Он состоит из смеси акрилонитрильных резин и феноло-формальдегидной смолы, растворенных в бензолацетоновой смеси или в смеси бензола, толуола, ацетона и этилацетата.

Клей «Термопрен» состоит из смеси натурального каучука – 100 вес.частей и п-фенолсульфоокислоты – 7,5 вес.частей, подвернутых термообработке. Клей приготавливают, растворяя в соотношении 2:1 до 9-11%-й концентрации. Клей применяют для приклеивания металлических пластин к резинам. Перед склеиванием поверхности металла и резины обрабатывают наждачной бумагой и обезжиривают. Для предотвращения образования оксидной пленки на металле, сразу после зачистки металла наносят клей. Для склеивания металлов с неметаллическими материалами, такими как резина, пластмассы, кожа, древесина, бетон, стекло и ткани применяются клеи марок 88-Н, 88-НП, НТ, СН-57, ГЭН-150/В, КС-1, Л-НТ. Однако наибольшее применение нашли клеи марок 88-Н и ГЭН-150/В. Наиритовый клей 88-Н

представляет собой раствор резиновой смеси и бутилэтиацетата и бензина «галоша», взятых в соотношении 2:1.

Это жидкость серого цвета с желтоватым оттенком, содержащая 30% сухого остатка. Клей 88-Н должен иметь вязкость 250-500 спз, расход 200 г/м² для резины; 400 г/м² – для рулонных отделочных материалов; 800 400 г/м² – для бетона. Клей 88-Н быстро схватывается (отверждается), уже через 4 часа после склеивания при температуре 20°С клеевое соединение имеет высокую прочность. Клей 88-Н применяют для склеивания при нормальной температуре резин с металлами, деревом, стеклом, бетоном, а также для приклеивания пенополистирола, слоистых пластиков и рулонных отделочных материалов к металлам. Прочность на отрыв соединения резины со сталью составляет 13-15 кг/см². Клеевая прослойка отличается высокой водостойкостью и вибростойкостью. Клеевое соединение на основе клея 88-Н не теряет прочность при температуре от -40 до +60°С. Срок хранения клея при 20°С 3 месяца.

Клей марки 88-НП отличается более высокой стабильностью. Применяется для крепления резин к металлам холодным способом. Клей, изготовленный из наирита НП, сохраняет рабочие свойства в течение 9 месяцев.

Клей ГЭН-150/В состоит из смеси бутадииеннитрильного каучука СКН-40 и смолы ВДУ. Изготавливают его в виде вальцованных темно-коричневых листов (шкурки) толщиной 204 мм. Перед использованием шкурки нарезают мелкими кусочками и заливают смесью растворителя, содержащей 50 вес. частей ацетона, 35 вес. частей бутилацетата и 13 вес. частей толуола. Клей набухает. После набухания клей разбавляют смесью растворителей до 20%-й концентрации. Жизнеспособность клея в сухом виде и в растворе не ограничена. Этим клеем склеивают металлы, резины с металлом, древесину, кожу, ткани. Предел прочности клеевого соединения при отрыве достигает 80-100 кг/см². Клеевые прослойки стойки к бензину, маслам, воде и могут работать в температурном интервале от -70 до +150°С, а кратковременно и при температуре +200°С. Клей на поверхность наносится тонким слоем (2 слоя), расход при этом 100 г/м²; подсушивают каждый слой в течение 45-60 минут, соединяют склеиваемые поверхности под давлением 3-5 кг/см² и отверждают соединение при температуре 143°С в течение 45 минут. Клей ГЭН-150/В применяют при ремонте двигателей внут-

ренного сгорания, для посадки подшипников и восстановления натягов. Особенно широкое применение клей ГЭН-150/В нашел в строительстве для крепления различных облицовочных материалов и термоакустической изоляции.

Быстрохватывающийся клей марки НИТХИ-62, созданный на основе наирита НТ с добавкой индено-кумароновой смолы, крепит резиновые, тканевые другие материалы к основанию из деревянных плит и бетона. Каучуковыми клеями заменяют цементные растворы при креплении керамических плиток. Эластичность резиновых клеев компенсирует изменение размеров плиток, происходящее вследствие температурных колебаний и поглощения влаги, поэтому растрескивания и отслаивания плиток от основания не происходит.

В последнее время среди каучуковых клеев получили распространение контактные клеи, изготавливаемые из хлоропренового каучука, синтетической смолы и растворителя. Контактные клеи отличаются высокой тепло- и влагостойкостью, сохраняют эластичность и адгезию в очень неблагоприятных атмосферных условиях. Эластичность клеевых пленок допускает большую разность термической деформации склеенных материалов, что очень важно при склеивании металлов с пластмассами, коэффициенты линейного расширения которых различны. В зависимости от вязкости клея и скорости высыхания растворителя контактные клеи наносят на склеиваемые поверхности кистью, накаткой, выдавливанием, распылением, поливом и др. способами. Распыление обеспечивает быстрое нанесение клея и испарение растворителей, однородность и экономичность покрытия, наименьшее поглощение клея пористыми поверхностями и лучшее качество склейки: одним литром контактного клея покрывают при распылении 7-8 м² поверхности металла или 4-5 м² поверхности древесины. Клеящая способность контактного клея сохраняется в течение 12 часов с момента нанесения на поверхность. Соединения на контактных клеях и модифицированных феноло-формальдегидных смол, сохраняют прочность в течение многих лет в условиях сырости, колебаний температуры и других воздействий окружающей среды. Для контактных клеев характерна следующая особенность: клеи, находясь в эластичном состоянии, не могут смачивать вторую прикладываемую поверхность. Это противоречит основным положениям теории адгезии, утверждающим, что прочное склеивание достигается лишь при более полном

смачивании. Это объясняется следующим образом: макромолекулы высокоэластичного полимерного компонента контактных клеев обладают большой подвижностью, которая приближает их по свойствам к свойствам жидкости, так что соприкосновение под давлением представляют собой соединение с жидкой фазой. Контактные клеи применяют для крепления линолеума, рулонных отделочных материалов, слоистых пластиков к деревянному или металлическому основанию, а также применяются при облицовке пластиками бетонных поверхностей, стен плавательных бассейнов и резервуаров для хранения масел, топлива. Большая скорость схватывания клея повышает производительность труда в 5-8 раз.

1.6.4.9. Клеи на основе каучуковых латексов

Латекс – это переработанный сок каучукового дерева гевеи с добавлением ряда химических веществ для придания ему необходимых свойств. Латекс – это млечный сок, вытекающий из разрезов в коре точно также как вытекает молочко из стеблей растений. Под воздействием химических веществ латекс сворачивается и становится мягким и эластичным. Имеет разные цвета: может быть прозрачным, молочно-белым, желтовато-коричневым, желтым или оранжевым. Натуральный латекс содержит 34-37% каучука; 52-60% воды, а также небольшое количество белков, смол, сахара и минеральных веществ. Латекс представляет собой водную дисперсию каучука, содержание которого составляет 40%. Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц. Водная дисперсия каучука в действительности является коллоидной системой, дисперсная фаза которой состоит из глобул сферической формы. Размеры глобул неодинаковы и имеют диаметр от 0,05 до 3 мкм. В одном грамме 40%-го латекса содержится около 5-10 частиц каучука со средним размером около 0,26 мкм. Вся масса частиц находится в броуновском движении. Глобула латекса напоминает мицеллу. В центре мицеллы находится ядро из каучука. Наружный адсорбционный защитный слой содержит природные белки (протеины), липиды и мыла жирных кислот. Глобулы натурального латекса заряжены отрицательно; потенциал заряда в зависимости от концентрации латекса и pH среды колеблется от 40 до 100 мВ.

Плотность латекса зависит от его концентрации. Плотность каучуковой фазы равна 914 кг/м^3 ; плотность дисперсионной среды – серума – 1020 кг/м^3 .

Вытекший из дерева латекс имеет слабощелочную среду с $\text{pH}=7,2$ и в течение непродолжительного времени остается стабильным. Затем начинается понижение pH до $6,9-6,6$ после чего происходит коагуляция – выделение каучуковой фазы – серума. Коагуляция латекса вызывается кислотами под действием ферментов, постоянно присутствующих в латексе. Для предотвращения самокоагуляции к латексу после вытекания из дерева тут же добавляют $0,5\%$ аммиака. Только при $\text{pH}=10$ латекс устойчив в течение длительного времени.

Коллоидно-химические характеристики латекса – размер глобул, вязкости, концентрация или количество сухого остатка, агрегативная устойчивость существенно влияют на технологическое поведение латекса при его переработке. Чем больше глобулы, тем меньше вязкость высококонцентрированных латексов. Для снижения вязкости проводят агломерацию глобул путем замораживания латекса. Для концентрирования латекса с невысоким содержанием сухого остатка используют методы центрифугирования, отстаивания или упаривания.

Устойчивость латекса обуславливает адсорбционный защитный слой на поверхности глобул, который препятствует самопроизвольной коагуляции латекса.

В состав этого слоя входят анионные, катионные или неионогенные поверхностно-активные вещества – эмульгаторы. Свойства изделий и материалов, полученных с применением латекса зависят прежде всего от химического состава и строения полимера. В табл. 1.6 приведены свойства некоторых латексов.

Клеи на основе каучуковых латексов используются для склеивания резин с металлами, особенно когда клей необходимо наносить на большие поверхности. Кроме латекса в состав такого клея вводят альбумин, серу, оксид цинка ZnO , водный раствор извести Ca(OH)_2 , меркаптобензотиазол и 40% -й раствор формальдегида (формалин) (для повышения водостойкости для клеевых прослоек). перед склеиванием поверхность металла предварительно очищают и на чистую поверхность наносят 1-2 слоя клей общей толщиной 2-3 мм. после чего каждый слой просушивают при температуре $65-70^\circ\text{C}$ в течение $0,5-1$ часа. Затем металлическую деталь выдерживают 30-60 минут при температуре $100-$

120°C. После этого деталь охлаждают. Затем резиновую смесь накладывают на деталь и поступает на вулканизацию. Иногда латексы используются в составе клеев для склеивания цветных металлов. Например, для склеивания меди применяется бутадиенакрилонитрильный латекс (80 вес. частей) в смеси с фенолоформальдегидной смолой (100 вес. частей). К клею добавляют 15 вес. частей муравьиной кислоты HCOOH и разбавляют смесь метилэтилкетинном (800 вес. частей). Соотношение акрилонитрила и бутадиена в латексе составляет 25675. По сравнению с каучуковыми клеями латексные клеи более удобны в технологическом отношении. Они менее огнеопасны и сравнительно дешевы.

Т а б л и ц а 1 . 6

Свойства некоторых латексов

Тип латекса	Тип полимера	Сухой остаток, %	Вязкость, мин/с/м ² или СПЗ	Средний диаметр глобул
1	2	3	4	5
Нарутальный центрифугированный	прлиизопрен	61-62	500-600	600 (6000)
Синтетический хлоропреновый (неопрен 750)	полихлоропрен	50	13	200 (2000)
Синтетический бутадиеновый	сополимер бутадиена	24	2-5	100-130 (1000-1300)
Карбоксилатный СНД-1	метакриловая кислота	-	-	-
Искусственный изопреновый	цис-полиизопрен	58-60	400-500	550 (5500)

1.6.4.10. Латексцементные клеи

Представляют собой смеси латексов, цемента, наполнителя, стабилизатора и воды. На 1 вес. часть латекса берут 1-2 вес. части цемента. Приготовленный состав наносят на поверхность при помощи мастерка, шпателя. Толщина клеевого шва в зависимости от вида поверхности составляет от 1 до 5 мм. Влажность склеиваемых материалов не имеет существенного значения, но лучше клей наносить на сухие, очищенные от пыли поверхности. Склеивание происходит при нормальной температуре, причем за сутки прочность соединения достигает 30%, а за 4-7 суток – 100%. При понижении температуры нарастание прочности замедляется, а при повышении температуры – ускоряется. Если температура воздуха превышает 40°C, вода из клея быстро испаряется, что приводит к снижению прочности склеивания. Эксплуатация склеенных материалов при повышенной температуре снижает прочность склеивания вследствие старения каучука, но в меньшей степени, чем в чисто каучуковом клее. Ценным свойством латексцементных клеев является невоспламеняемость и нетоксичность. Латексцементные клеи используются для надежного сцепления разных материалов – керамики, стекла, бетона, для приклеивания облицовочных плиток, стеклоблоков, ремонта бетонных поверхностей, нанесения защитных гидроизоляционных и декоративных покрытий, уплотнения швов.

1.6.4.11. Клеи-расплавы

Клеи-расплавы – это твердая плавкая композиция на основе термопластичного полимера, обладающего хорошими клеящими свойствами. При комнатной температуре клеи-расплавы представляют собой твердое вещество. При нагревании компоненты клея-расплава переходят из твердого состояния в жидкое. Масса клея-расплава в жидком состоянии обладает хорошей адгезией. При остывании тонкая пленка клея в результате реакции полимеризации и конденсации переходит в твердое состояние. При этом получается прочный клеевой шов. Температура склеивания может находиться в пределах 100-120°C.

Клеи-расплавы производятся на основе самых разнообразных полимеров или их смесей. В мебельной промышленности чаще других используют клеи-расплавы на основе этиленвинилацетата, аморфного

полиальфаолефина, полиамида и реактивного полиуретана, то есть на основе терморезактивных смол.

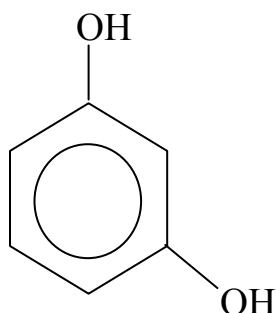
В состав клеев-расплавов вводят аддитивы – инден-кумароновые смолы, канифоль, парафин, полиэтиленовые воски, пигменты и наполнители: оксид алюминия Al_2O_3 , тальк, мел, древесная мука, сажа, которые модифицируют свойства клеев-расплавов. Как и для других клеев, главными свойствами клеев-расплавов являются адгезия и когезия. Адгезия – это прочность склеивания, а когезия – это прочность самого клея (внутренняя адгезия). Величина когезии клея-расплава определяется рецептурой клея. Другие свойства клея-расплава: плотность, вязкость в расплавленном состоянии, теплоемкость, энергия расплавления, температура расплавления, температура схватывания, смачиваемость, теплостойкость клеевого шва, цвет, прозрачность, теплостойкость при переработке. В деревообрабатывающей и мебельной промышленности используются клеи-расплавы марок: ЛХМ-1 (ТУ 13-0281078-200-92); КР-УК (ТУ 13-0273250-3393); КРУС-1,2 (ТУ 13-936-86); «ПОРАСК-М»; КР-ОН; КР-1101 и др. Для клеев-расплавов растворители не требуются. Разогрев и нанесение клеев-расплавов на склеиваемые детали производится при помощи ручных пистолетов или на специальных станках, или в клеевых головках, встраиваемых в автоматические линии.

1.6.4.12. Клеи на основе резорцинофеноло-формальдегидных смол

Хорошие технологические свойства и стабильность клеев на основе резорциноформальдегидных смол позволяют использовать их для склеивания древесины.

Резорцинофеноло-формальдегидные смолы получают поликонденсацией формалина (водный 40%-й раствор формальдегида, содержащий 4-12% метилового спирта в качестве стабилизатора) или параформом. В последнем случае резорцин сплавляют с параформом в открытом реакторе при температуре 60-70°C или на вальцах при температуре 70-75°C. Параформ – белый порошок, представляет собой продукт полимеризации формальдегида $НСНО$, содержащий его не менее 95%.

Резорцин (м-диоксибензол) является двухатомным фенолом и имеет формулу



По сравнению с фенолом резорцин обладает повышенной реакционной способностью, поэтому взаимодействует с формальдегидом без катализатора и без подвода тепла. Резорциновые клеи обеспечивают более долговечные соединения древесины для эксплуатации в жестких температурно-влажностных условиях по сравнению с фенолоформальдегидными клеями. Для склеивания древесины холодным способом выпускают три марки резорциноформальдегидного клея: ФР-12; ФР-100 и ФРФ-50. Резорциноформальдегидная смола марки ФР-12 представляет собой продукт конденсации кристаллического резорцина с формальдегидом в щелочной среде в присутствии этилового спирта и этиленгликоля. Алкилрезорциновая смола ФР-100 конденсируется на основе суммарных алкилрезорцинов и формальдегида в среде этиленгликоля и водного раствора щелочи и этанола.

Смола ФРФ-50 представляет собой продукт конденсации фенолоспиртов с резорцином в водной среде с этиленгликолем в качестве пластификатора. В качестве отвердителя резорциновых и алкилрезорциновых смол применяют параформальдегид в количестве 13,5 массовых частей. Древесная мука вводится в клей до 13 массовых частей для увеличения вязкости.

Основные свойства резорциновых клеев холодного отверждения приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Основные свойства резорциновых клеев холодного отверждения

Показатель	Характеристика резорциновых клеев		
	ФР-12	ФР-100	ФРФ-50
1	2	3	4
Водородный показатель (рН среды)	7,5-8.8	7,9-8,5	Не менее 7,5
Условная вязкость, с, по вискозиметру ВЗ-1 через 24 ч и после изготовления	15-30	8-30	8-30
Содержание сухих веществ, %, не менее	60	55	65
Жизнеспособность клея, ч	2-4	Не менее 1 ч	3-5
Предел прочности при скалывании вдоль волокон. МПа:			
1. дуб	13,0	13,0	13,0
2. сосна, ель	6.5	6.5	6.5

Алкилрезорциновые смолы, синтезируемые с применением комплексообразователей называютДФК (дифенол с комплексообразователем). Выпускают несколько видов таких смол: ДФК-1/АМ; ДФК-4; ДФК-8 и ДФК-9, ДФК-1/АМ и ДФК-9 синтезируют в присутствии ацетона, причем смолу ДФК-1/АМ получают из дистиллированных, а смолу ДФК-9 – из суммарных алкилрезорцинов. Смолу ДФК-4 синтезируют в присутствии капролактама из смеси алкилрезорцинов, дистиллированных в узком температурном интервале. При приготовлении клеев ДФК из соответствующих смол ДФК-9 и ДФК-1/АМ добавляют 20 мас. частей 36%-го раствора формалина на каждые 100 мас. частей смолы. Из алкилрезорциновых клеев наибольшее распространение получил клей ДФК-1/АМ. Он может отверждаться как при комнатной температуре, так и в подогретом состоянии (с уротропином) обладает хорошей адгезией к древесине и повышенной водостойкостью. При склеивании этим клеем древесины в качестве наполнителя используют

древесную муку в количестве 10-20 мас. частей на 100 мас. частей смолы.

Режим склеивания:

расход клея, г/м² – 180-250;

продолжительность открытой выдержки, мин – 5-10;

продолжительность склеивания клеем ДФК-1/АМ, ч – 20-25;

удельное давление прессования, МПа – 0.05-0,5.

1.6.4.13. Акрилатные клеи

Это термопластичные смолы на основе акрилатов – полиметилметакрилатов или их производных (амидов или эфиров). Применяют в виде эмульсий растворов в органических растворителях и в виде смесей мономера и полимера. Изготавливают одно- или двухкомпонентные клеи, в состав которых входят катализаторы – жидкие и порошкообразные. Некоторые жидкие однокомпонентные клеи полимеризуются под действием ультрафиолетовых лучей. Срок хранения клеев – 1 год.

Жизнеспособность клея при 20°С: от 30 мин до 1 ч в зависимости от механизма отверждения.

Клеи в виде эмульсии и растворов отверждаются за счет испарения и абсорбции растворителя. Полимерные смеси отверждаются в результате реакции полимеризации при воздействии тепла, ультрафиолетового излучения, с помощью химических катализаторов или сочетания двух различных факторов. Акрилатные клеи, содержащие в своем составе растворитель, отверждаются в течение 20 суток при температуре 20°С или 6 часов при температуре 80°С.

Время отверждения смеси полимеров зависит от способа полимеризации: 14 суток при температуре 20°С или 4 часа при температуре 80°С и при иницировании химическими добавками; 5 часов при воздействии ультрафиолетовыми лучами; 2 часа при температуре 55°С с последующей выдержкой в течение 8 часов при температуре 80°С. Давление при склеивании колеблется от контактного до 17 кг/см². Работоспособность акрилатных клеев и стойкость их при воздействии

различных факторов, прежде всего климатических условий и влаги, изменяются от низкой, характерной для клеев с растворителем, до исключительно высокой, характерной для смесей полимеров. Клеи стойки к воздействию щелочей, кислот, соляного тумана, нефтяных топлив, но не стойки к действию окислителей, спиртов, сильных растворителей. Ароматических и хлорированных углеводов; обладают высокой стойкостью к ультрафиолетовому излучению. Область рабочих температур клеев на основе амидов и эфиров акриловой кислоты (акрилатов) лежит в интервале от -60 до +52°C.

Акрилатные клеи применяются для приклеивания акриловых пластиков к дереву, стеклу, металлам, резине, коже и др. материалам. Один из акрилатных клеев – n-бутилметакрилат используется в качестве оптического цемента, имеющего хорошую стойкость к тепловому удару.

2. ТЕХНОГИЯ СКЛЕИВАНИЯ

2.1. Общие сведения о технологии склеивания

Склеивание – это неразъемное соединение двух деталей с помощью клея. Качество склеивания зависит от качества применяемого клея и режима склеивания.

Соединение заготовок и деталей посредством клея – основной вид соединений в производстве столярно-мебельных изделий. Клеевые соединения имеют ряд преимуществ перед механическим креплением. С помощью клеевого соединения легко создать из обычного или маломерного материала монолитные конструкции любых форм и размеров. Клееные конструкции менее подвержены деформации, чем конструкции, изготовленные из цельной древесины. Клеевые соединения не утяжеляют конструкцию и обладают высокой прочностью. Во многих случаях склеивание является единственным способом соединения деревянных деталей, например, облицовывание шпоном.

Технологический процесс склеивания состоит из следующих операций:

- 1) подготовка к склеиванию деталей или шпона;
- 2) подготовка клеевого раствора;
- 3) нанесение клеевого раствора на древесину;
- 4) выдержка для впитывания клея;
- 5) запрессовывания склеенных деталей и выдержки их в сжатом состоянии до схватывания клея
- 6) выдержки склеенных деталей после распрессовывания.

Сущность склеивания состоит в том, что нанесенный на поверхность древесины клей проникает в межклеточные и внутриклеточные пространства, застывает или затвердевает там и таким образом сшивает склеиваемые поверхности большим числом тончайших нитей.

Соединять элементы деревянных конструкций можно при помощи болтов, гвоздей, шурупов, однако основным видом соединений деталей в столярно-мебельном производстве является склеивание, которое дает возможность изготавливать детали любых размеров и форм. Деревянные детали разных форм представлены на рис. 2.1.

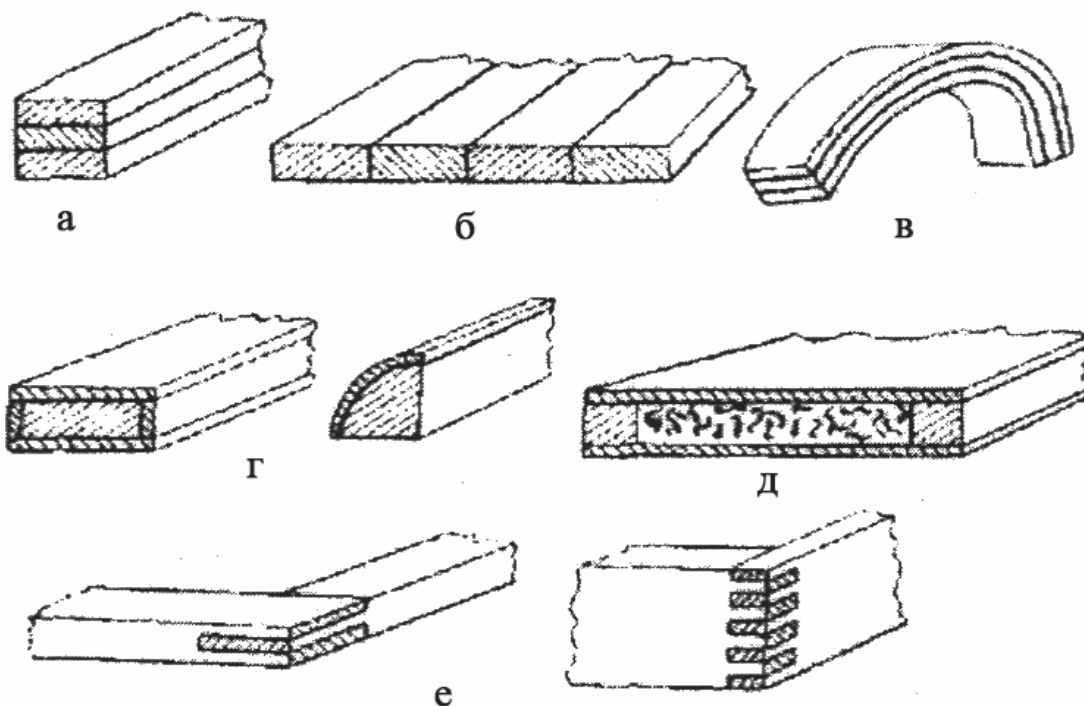


Рис. 2.1. Деревянные детали разной формы

Область применения клееных материалов очень широка, а условия эксплуатации различны, вследствие чего необходимо учитывать ряд специфических требований, предъявляемых к клеям технологического и эксплуатационного характера.

2.2. Технологические требования

1. Клей должен обладать определенной вязкостью. Для склеивания шпона вязкость должна быть такой, чтобы клей хорошо смачивал поверхность древесины и хорошо распределялся по ней, создавал тонкий непрерывный слой. Использование низковязкого клея создает опасность поглощения клея древесиной вследствие чего образуется несплошная клеевая прослойка. Клей высокой вязкости плохо смачивает древесину, его трудно нанести на поверхность тонким слоем, поэтому есть опасность получения клеевого соединения пониженной прочности.

2. Клей не должен быть токсичным, не выделять вредных для организма человека веществ.

3. Клей должен быть прост в отношении его приготовления и при нанесении его на поверхность.

4. Клей должен иметь стабильные свойства, в первую очередь не должна быстро изменяться его вязкость. Свойства клея не должны изменяться при хранении.

5. Клей должен обладать достаточной жизнеспособностью, то есть временем от момента его приготовления до момента, когда его нельзя применять вследствие недопустимого повышения вязкости или даже желатинизации, должно быть достаточно большим. При холодном склеивании жизнеспособность клея должна определяться продолжительностью сборки склеивания пакетов. Для условий производства удобно, чтобы жизнеспособность клея была несколько больше длительности рабочей смены.

6. Клей при отверждении не должен выделять большого количества летучих веществ, так как их избыточное количество приводит к образованию непроклея (пузырей) после распрессовки, а также обуславливает применение повышенных давлений при прессовании склеиваемых пакетов, что в итоге приводит к увеличению упрессовки материала.

7. Клей должен отвержаться при возможно низких температурах, так как высокая температура может отрицательно влиять на качество древесины, снижать влажность готового продукта, то есть создавать опасность коробления листов фанеры при нахождении их во влажной среде.

2.3. Эксплуатационные требования

1. Клей должен создавать прочные клеевые соединения, для чего он должен иметь высокую адгезию к склеиваемому материалу и высокие когезионные свойства. Адгезия или прилипание характеризует связь между двумя приведенными в контакт материалами различной природы. Адгезия характеризуется величиной силы, которую необходимо приложить, чтобы оторвать пленку клея от древесины.

«Когезия» характеризует связь частиц внутри данного тела, то есть прочность отвержденного клея.

2. Клей после отверждения должен быть водостойким, то есть должен сохранять свойства при длительном воздействии на него воды. При воздействии воды на клеевую прослойку вода может

экстрагировать водорастворимые ингредиенты клея – пластификаторы, стабилизаторы, наполнители вследствие чего структура и свойства клея вследствие набухания изменяются. Водостойкость зависит от природы клея, его структуры, состава, степени отверждения, толщины клеевой пленки. Водостойкость клеевых пленок можно повысить термической обработкой клея или введением аппретированных наполнителей. Водостойкость клея необходима при изготовлении изделий, работающих в условиях перепада температур.

Клей должен быть не только водостойким, но и атмосферостойким, то есть должен сохранять свои свойства при длительном воздействии на него влажного воздуха, различных паров, которые вызывают набухание гидрофильных материалов в результате адсорбции, которая сопровождается гидролитическим разрывом молекулярных связей.

3. Клей должен быть биостойким. Если клееный материал работает в условиях внешней среды и при повышенной температуре и если в его состав входят белки и углеводы, то они могут стать питательной средой для грибков и плесени, что приводит к разрушению клея. Поэтому в клей следует вводить биоциды. В качестве биоцидов используют боросодержащие вещества, Например, антисептик ББ-32 на основе борной кислоты и буры.

4. Клей должен быть термостойким, то есть сохранять свойства клееных соединений в процессе эксплуатации под воздействием высоких температур.

5. Клей должен быть эластичным. Это необходимо, особенно при изготовлении фанеры, наружные слои которой выполняются из материала по свойствам отличающегося от древесины, с другим коэффициентом линейного расширения.

6. Клей после отверждения должен быть бензо- и маслостойким, т.е. при соприкосновении с углеводородами он не должен набухать в них, так как это понижает его прочность.

7. Клей должен быть нейтральным к древесине. Клей не должен разрушать волокна древесины и изменять ее цвет. При сильной щелочности клея и содержании в древесине таннидов цвет древесины может изменяться.

8. Клей должен обеспечивать получение долговечного клеевого соединения. На долговечность клеевого соединения оказывают влияние кислород воздуха, влажность среды и различного рода излучения.

9. Клей не должен быть твердым, так как при механической обработке клеенных материалов он будет оказывать абразивное действие на режущий инструмент и ускоряет его износ.

2.4. Экономические требования

1. Сырье для получения клея должно быть доступным.
2. Стоимость сырья должна быть минимальной.
3. Клей должен быстро отверждаться и способствовать повышению производительности оборудования.
4. Оборудование для склеивания должно быть простым и дешевым.
5. Капитальные затраты на организацию производства клея должны быть минимальными и должны обеспечивать быструю окупаемость.
6. Клеи должны иметь хорошие диэлектрические свойства.
7. Строгание склеиваемых деталей следует проводить перед склеиванием. Если после строгания разрыв во времени перед склеиванием большой, то склеиваемые детали могут покоробиться.
8. Склеиваемые поверхности должны хорошо сопрягаться между собой и не иметь дефектов – трещин, вмятин, отщепов, задиров, масляных пятен.
9. Влажность склеиваемых поверхностей не должна превышать 18%, так как сырая древесина плохо склеивается. При температуре выше 40°C на поверхности склеивания появляются сухие пятна; клей долго высыхает и легко выдавливается под действием пресса.
10. Температура в помещении должна быть не ниже 18°C и не выше 30°C. При применении казеинового клея температура в помещении может быть 12°C.
11. В момент склеивания деталей температура должна быть: для костного клея – 65°C; для мездрового клея – 70°C для казеинового клея – не ниже 12°C.
12. Клей наносят на поверхности склеиваемых деталей при помощи щетинной или лубяной кисти с длиной рабочего ворса 1,5-2,5 см. Слой клея должен иметь толщину примерно 0,08-0,20 мм, так как при более толстых слоях прочность склеивания снижается.

13. Загустевший раствор казеинового клея нельзя использовать вторично, так как свежий раствор и вода не растворяют старый загустевший казеиновый клей.

14. Через 2-5 минут после нанесения на детали костного или мездрового клея и через 4-6 минут после обмазывания их казеиновым клеем детали соединяют. Через такое же время детали запрессовывают.

2.5. Подготовка поверхности перед склеиванием

Древесина как обыкновенная, так и улучшенная склеивается по длине, ширине и толщине. Качество склеивания зависит от многих факторов, в том числе от качества подготовки поверхности древесного изделия. Хорошую поверхность для склейки получают при строгании на рейсмусе или фуганке, ножевые валы которых делают 5000-6000 об/мин при подаче в 8-10 м/мин. При этом должна быть реализована правильная установка и острота лезвий строгальных ножей (высота гребня не должна превышать 0,02 мм при длине волны 2-4 мм). При узком материале шириной до 400 мм удовлетворительные результаты дает ручная строжка. Широкие щитки подвергают машинной строжке. Окончательную строжку под склеивание производят во избежание коробления незадолго до склейки. Долговечность клеевого соединения зависит не только от когезионной прочности клея, но и от силы и качества его сцепления с поверхностью изделия из древесины, то есть от адгезии на границе клей – субстрат, в пределах слоя толщиной в одну молекулу. Прочность соединения клея с подложкой может быть сведена к нулю, если на поверхности есть загрязнения, которые сами по себе имеют плохое сцепление с поверхностью древесины. Поэтому необходима очистка поверхности перед склеиванием. Загрязняющими веществами на поверхности древесины являются смолы и окисленная поверхность, а также влага, пыль, грязь. Технология очистки поверхности требует полного удаления остатков масел, смазок, пыли и грязи. Для этого необходимо использовать растворители, испаряющиеся бесследно. Клей плохо соединяет шлифованную и лущеную поверхность, а также пыльную, запачканную жиром. Большое количество смолы на поверхности изделий из хвойных деревьев мешает равномерному распределению клея по поверхности субстрата. Поэтому

поверхность древесины следует обработать обессмоливающими веществами, которые растворяют смолу только с поверхности, не проникая глубоко в структуру. В качестве таких препаратов используют бензин, а также 25%-й раствор ацетона или этиловый спирт, который дает более чистую поверхность. Растворитель наносят на очищаемую поверхность кистью, а затем промывают теплой водой и сушат. Эти вещества огнеопасны и токсичны, поэтому их можно использовать не всегда. Для обессмоливания большой поверхности следует использовать более дешевые окисляющие растворы щелочей, кальцинированной соды, каустической соды и поташа.

При наклеивании фанеры поверхность должна быть процинублена рубанком – цинубелем – зубчатым рубанком, предназначенным для образования шероховатостей на поверхности деревянных деталей. Цинубление делает поверхность фанеры шероховатой и это способствует лучшему удержанию и равномерному распределению по поверхности клеевого раствора. Цинубление дает хорошее качество клеевого шва при склеивании глютиновыми и казеиновыми клеями. Древесностружечные плиты (ДСП) и фанеру перед склеиванием шлифуют крупнозернистой наждачной бумагой. Поверхность столярных плит должна быть без волнистости, которая является следствием коробления при хранении. При подготовке деталей и плоскостей для склеивания применяют обезжиривание и обессмоливание. При необходимости заделывают торцевые поверхности. Если поверхность имеет вырывы, сколы, вмятины и другие дефекты, то ее шпатлюют. В конце подготовки с поверхности убирают пыль с помощью пылесоса или щетки. После предварительной подготовки пропитка поверхности клеевым раствором будет качественнее и прочность склеивания выше.

Склеивание проводят сразу после подготовки, так как с течением времени ее качество уменьшается, она покрывается пылью, подвергается короблению. Соблюдение правил подготовки поверхностей к склеиванию, а также режимов склеивания обеспечат получение клеевых соединений высокого качества.

2.6. Склеивание заготовок и деталей

При соединении заготовок и деталей из древесины наиболее часто встречаются следующие виды склеивания: по толщине и ширине, нестандартных плит, приклеивание раскладок, склеивание с одновременным гнутьем, склеивание шиповых соединений, облицовыванием шпоном, приклеивание декоративных и конструкционных деталей с применением механического крепления, склеивание разнородных материалов – облицовывание пленками, пластиками, приклеивание пластмасс, тканей, металлов.

На рис. 2.2 представлены виды склейки.

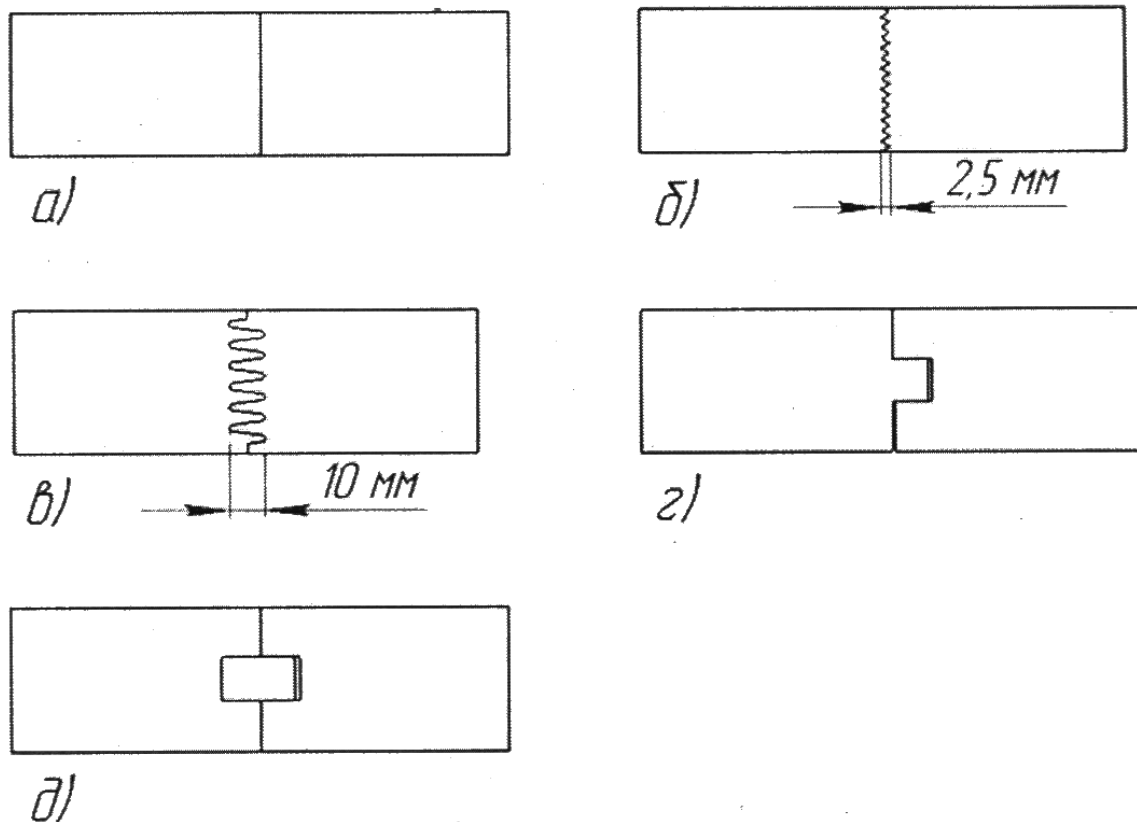


Рис. 2.2. Виды склейки:

- а – склейка а гладкую фугу; б – склейка микрошип;
- в – склейка на зубчатый шип 10 мм; г – шпунт – гребень;
- д – вставной шип («шпонка»)

При склеивании необходимо знать правила подбора делянок и досок по годичным слоям; неправильно подобранные по годичным слоям доски могут неравномерно разбухать, подвергаться усушке и короблению. Для получения прочного склеивания необходимо выполнить следующие требования:

- 1) выпилить сердцевину досок;
- 2) два бруска или доски расположить так, чтобы их заболонная часть оказалась внутри;
- 3) годичные слои у рядом лежащих досок должны быть направлены в разные стороны или находиться под углом одни к другим, а соединяемые кромки по возможности быть с одной части ствола «одноименными», то есть обе заболонными или ядровыми;
- 4) щиты изготавливать из делянок шириной не более 100 мм;
- 5) влажность древесины для мебели должна быть 8-10%;
- 6) перед склеиванием щитов кромки делянок необходимо хорошо отфуговать и не допускать на них пыли, грязи и жирных пятен;
- 7) после выравнивания склеенные по ширине заготовки подбирают и укладывают на сжимные бруски таким образом, чтобы кромки плотно прилегали одна к другой. Подобранные заготовки помечают, нанося карандашом две сходящиеся линии (галочка).

В бытовых условиях заготовки склеивают в винтовых пневматических и клиновых приспособлениях (цвингах). При склеивании и ремонте столярных изделий по ширине и толщине заготовок широко применяются различные простейшие сжимы. Эти приспособления показаны на рис. 2.3.

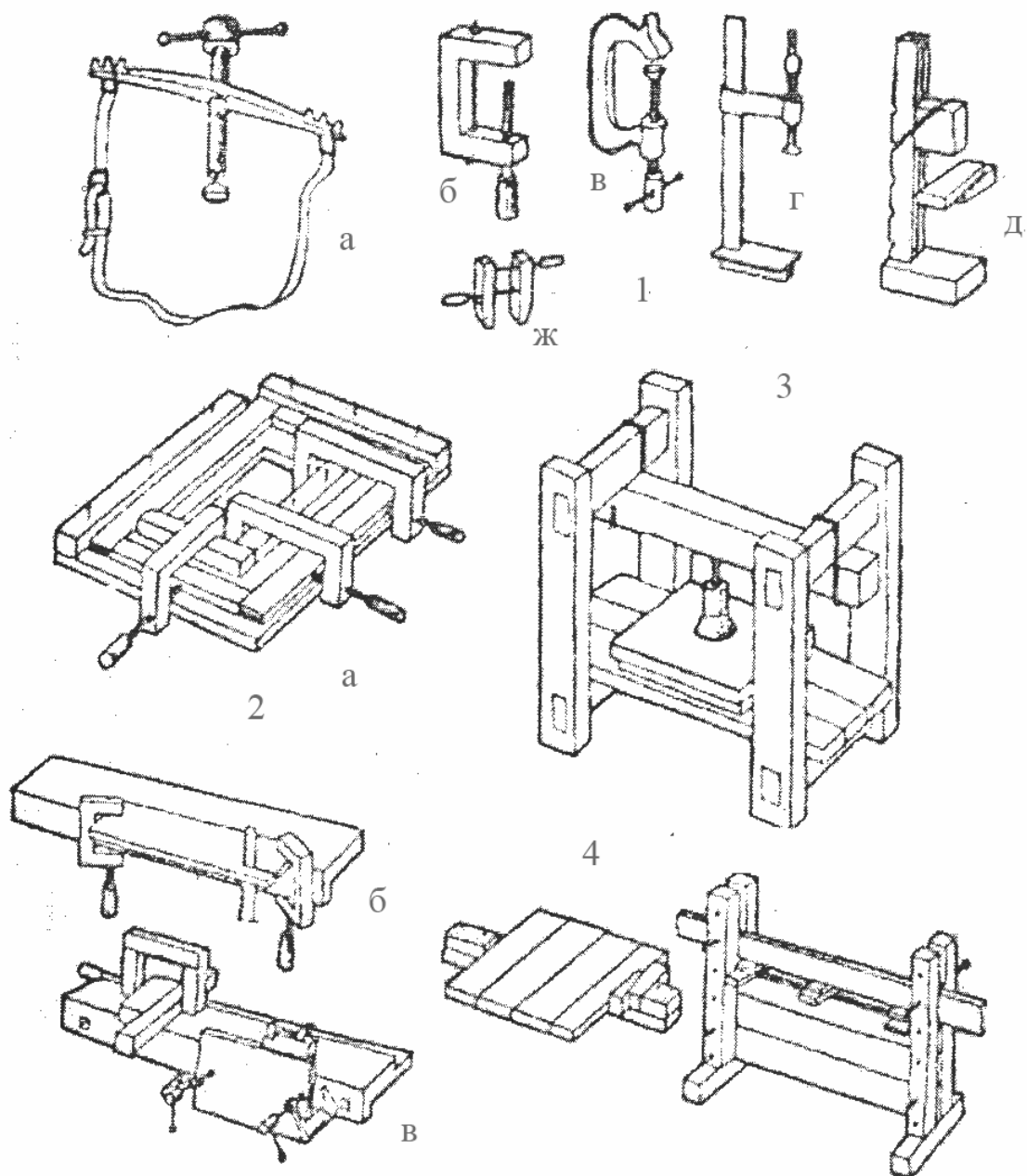


Рис. 2.3. Приспособления для склеивания:
 1 – струбцины; 2 – с ремнем для клиновых и полукруглых обжатию;
 3 – разборная вайма для склеивания щитков;
 4 – цвинги клиновые для склеивания кромок

2.7. Приготовление синтетического карбамидного клея

Карбамидные синтетические смолы применяют в качестве клеев. Для ускорения процесса отверждения в них вводят отвердитель. Карбамидные клеи горячего отверждения поступают в готовом виде или их приготавливают по рецепту лабораторий предприятий, для чего в них вводят наполнители – древесную муку, тальк, каолин и отвердители – хлорид аммония NH_4Cl и раствор щавелевой кислоты 10%-й концентрации. Для получения карбамидной смолы необходимой вязкости смешивают смолы одной марки, но разной вязкости, добавляют не более 4 частей воды на 100 частей смолы или ввести наполнитель. В учебных мастерских при приготовлении карбамидного клея количество отвердителя, необходимого для приготовления клея, подбирают опытным путем. Например, чтобы определить количество 10%-й щавелевой кислоты для приготовления рабочего раствора клея холодного отверждения берут 5 стеклянных стаканчиков одинаковой емкости и помещают по 100 г смолы в каждый с наполнителем. В каждый из стаканчиков при непрерывном перемешивании при непрерывном перемешивании добавляют отвердитель в следующем количестве: в стаканчик №1 – 5 вес. частей к весу смолы или 5 г; в стаканчик №2 – 10 вес. частей или 10 г; в стаканчик №3 – 15 вес. частей или 15 г; в стаканчик №4 – 20 вес. частей или 20 г; в стаканчик №5 – 25 вес. частей или 25 г. Смесь перемешивают во всех стаканчиках через каждые 15 минут. Перемешивают деревянной палочкой, причем для каждого стаканчика должна быть отдельная палочка. Отмечают время, когда смесь в стаканчиках потеряет текучесть, то есть свернется. По полученным данным подбирают требуемое количество отвердителя для приготовления клея. С учетом выбранных режимов склеивания карбамидные смолы дают хрупкий клеевой шов, поэтому для повышения эластичности клеевого шва карбамидные клеи модифицируют поливинилацетатными дисперсиями путем введения в клей 15-25 вес. частей дисперсии к весу клея. Приготавливать карбамидный клей следует только в эмалированной или металлической, луженой, фарфоровой, стеклянной посуде, не загрязненной другими клеями. Хранить клей следует при температуре 18-20°C. В табл. 2.1 представлены рецепты приготовления карбамидных клеев.

Таблица 2.1

Рецепты клеев из карбамидных смол

Показатели	Марки клеев горячего отверждения				Марки клеев холодного отверждения		
	СФК-70	М-60	УКС	М-19-62	М-60	УКС	М-19-62
1	2	3	4	5	6	7	8
Смола, частей по массе	100	100	100	100	100	100	100
Отвердитель, частей по массе:							
хлорид аммония NH ₄ Cl	1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	-	-
10%-я щавелевая кислота	-	-	-	-	-	4-10	4-7
Наполнитель, частей по массе	6-10	до 3	до 3	до 3	до 3	до 3	до 3
Вязкость рабочего раствора клея при 18-20°С по вискозиметру ВЗ-4, с	120-300	90-240	90-300	90-300	60-180	100-150	60-120
Жизнеспособность клея при 18-20°С, ч	5-8	8-24	6-10	8-24	3-4	до 2	до 2

2.8. Режимы склеивания

Режим склеивания – это совокупность правил, которые указывают, как и при каких условиях осуществляется склеивание.

Режимы склеивания обуславливают следующие основные факторы:

- а) количество клея, наносимого на единицу склеиваемой поверхности;
- б) температура жидкого клеевого раствора;
- в) давление при склеивании и продолжительность склеивания;
- г) продолжительность выдержки деревянных деталей после склеивания;
- д) влажность древесины и воздуха в помещении.

Первый фактор, то есть количество клея, наносимого на единицу склеиваемой поверхности зависит от концентрации и вязкости клея, толщины клеевого слоя, температуры древесины и окружающей среды, а также качества подготовки склеиваемых поверхностей. Концентрация и вязкость клея оказывают влияние на способность клея наноситься на поверхность древесины и смачивать ее, а также определяют расход клея и прочность склеивания. Если при склеивании клей имеет высокую концентрацию и большую вязкость, то требуется применять высокое давление и повышенную температуру, но при этом увеличивается расход клея. Однако во избежание просачивания жидкого клея сквозь шпон при облицовывании лицевой стороны шпона применяют более концентрированные растворы клея, чем при склеивании деревянных изделий из массива. Для получения клеевого слоя оптимальной толщины количество клея должно быть достаточным. При очень тонком слое клеевого шва прочность склеивания оказывается недостаточной. Однако и при толстом слое клея прочность склеивания снижается. так как применяемые в деревообработке клеи обладают значительной объемной усадкой, вызывающей возникновение внутренних напряжений в клеевом шве после высыхания клея. Толстые клеевые швы образуются только при использовании клеев, имеющих высокую концентрацию и вязкость. Оптимальная толщина клеевого шва находится в пределах 0,08-0,15 мм.

На получение оптимального клеевого шва оказывают влияние следующие факторы:

- а) качество подготовки поверхности перед склеиванием;
- б) время пропитки, то есть общей выдержки древесины с нанесенным на нее клеем.

Различают периоды открытой и закрытой выдержки древесины с нанесенным клеем. Открытая выдержка – это время между нанесением клея на поверхность и наложением на нее приклеиваемой заготовки. Время после наложения приклеиваемой заготовки на поверхность заготовки с нанесенным клеем до момента запрессовки называется закрытой выдержкой. Целью выдержки является: удаление влаги из клея; впитывание и смачивание клеем древесины, в результате чего древесина увлажняется, а вязкость и концентрация клея повышаются до требуемых значений.

Правильно выбранное время открытой и закрытой выдержки оказывает влияние на качество склеивания. Во время свободной выдержки происходит равномерное распределение влаги, внесенной с клеем, уравниваются напряжения в древесине, возникающие в результате ее увлажнения клеем, нагревания в процессе склеивания и последующего охлаждения до комнатной температуры. При холодном и горячем склеивании карбамидными клеями изделия выдерживают в течение не менее суток, а при склеивании карбамидным быстроотверждающимся клеем марки СФК-70 – не менее 2 часов.

При склеивании глютиновыми клеями изделия выдерживают 1-3 суток, казеиновым клеем – 1-2 суток.

Для защиты заготовок, облицованных шпоном, от коробления и для лучшей циркуляции воздуха их выдерживают под грузом в стопах с прокладками из древесины. Давление при склеивании зависит от качества подготовки склеиваемой поверхности и от площади этой поверхности, а также от вязкости и концентрации клея, при склеивании под давлением клей лучше проникает в древесину и увеличивает склеивание. Для склеивания прессованием применяют давление от 0,2 до 1,5 МПа. Продолжительность склеивания зависит от температуры и вида клея. Основным способом ускорения процесса склеивания синтетическими клеями является горячее отверждение. Если склеивают глютиновыми клеями, то клеевые слои нагревают для того, чтобы уменьшить вязкость клея и предотвратить преждевременное застывание, при этом происходит быстрое удаление влаги из клея и ускоряется отверждение клея. Время свободной выдержки зависит от вида клея, температуры и влажности воздуха в помещении. Прочность склеивания при скалывании по клеевому шву массивной древесины деталей мебели должна быть не менее 2 МПа. Влажность склеиваемой древесины должна быть не более 8-12%. Влажность шпона и облицовочной фанеры – не более 5%.

2.9. Устройства для нанесения клея

На рис. 2.4 представлены клеенаносящие устройства. При ручном нанесении клей на одну поверхность склеиваемых брусков используют устройства с погруженными в клей валиками (2.4,а) или поднима-

ющейся перфорированной плитой (2.4,б). Для механизированного нанесения клея одновременно на две поверхности применяют двухвальцовые устройства (2.4,в,г). При механизированном нанесении клея на одну поверхность сплошным слоем используют устройства с донной щелью (2.4,д), а для распределения клея на поверхности в форме жгутов – устройство с шаровыми дозаторами (2.4,ж). При необходимости нанесения клея на сложные профили применяют устройства с соплами, расположенными по контрпрофилю (2.4,е,з). Нанесение клея путем распыления является универсальным.

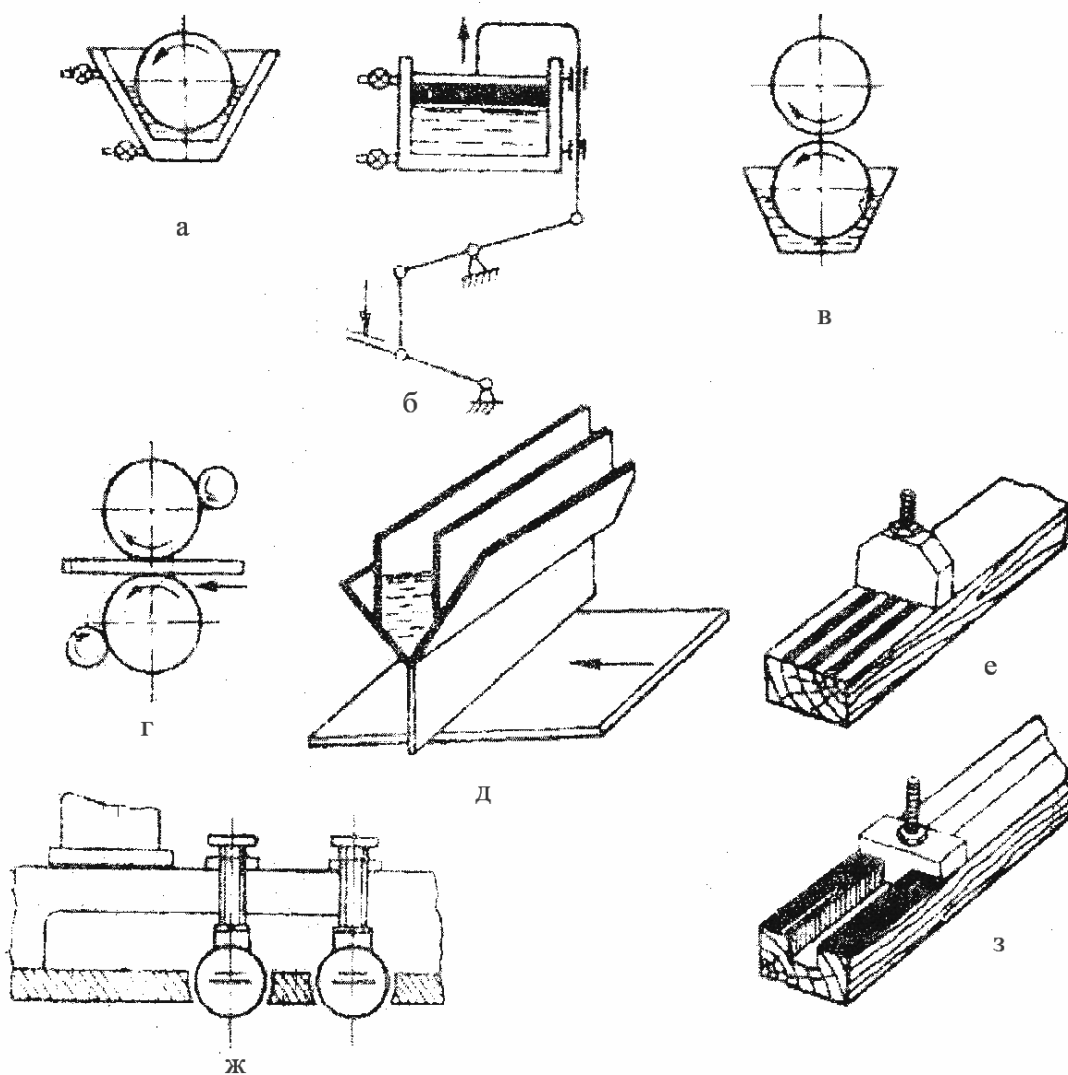


Рис. 2.4. Схемы устройств для нанесения клея

Технологический процесс склеивания при изготовлении клееных строительных конструкций состоит из двух различных операций: склеивания по длине и склеивания по толщине и ширине.

Склеивание по ширине применяется редко из-за невозможности использования досок стандартной ширины, соответствующей ширине клееной конструкции. В современном производстве клееных конструкций используют зубчатые клеевые соединения по ГОСТ 19414-79 впритык, на ус и зубчатый шип. Соединять впритык можно только в сжатой зоне клееной конструкции. Соединение на ус обладает высокой прочностью, но требует значительного расхода материалов и трудно поддается механизации.

На рис. 2.5 представлена схема формирования зубчатых шипов позиционно-проходным методом поочередно на двух соединяемых торцах заготовок и поточная линия склеивания заготовок по длине при проходном способе соединения шипов и непрерывном их склеивании. Позиционно-проходной метод склеивания целесообразно использовать при длинных заготовках, когда время, необходимое для формирования шипов, компенсируется временем подачи длинных заготовок в зону фрезерования шипов.

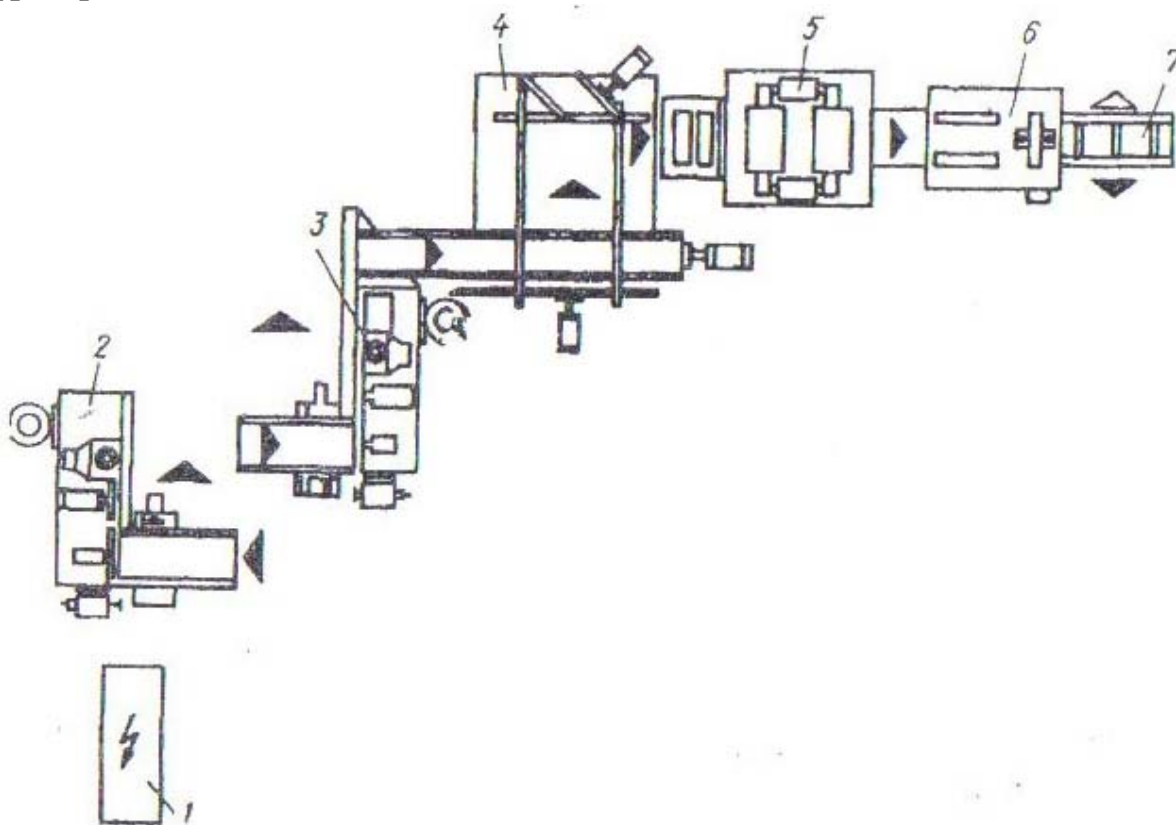


Рис. 2.5. Схема линии склеивания заготовок по длине на зубчатый шип:
 1 – пульт; 2, 3 – формирование зубчатых шипов; 4 – соединение шипов;
 5 – запрессовка; 6 – торцевание по длине;
 7 – приемный роликовый стол

В процессе склеивания необходимо равномерное сжатие склеиваемых поверхностей под определенным давлением. Для этого используют различные прессующие устройства, действующие по принципу винта, клина, пневматических и гидравлических цилиндров и приводимые в действие ручным или механизированным способом. Роль давления заключается в том, чтобы сблизить склеиваемые поверхности и получить равномерный шов минимальной толщины. Для склеивания различных изделий из древесины применяют давления разной величины:

А) для склеивания шпона при получении фанеры применяется давление 3,5-4,5 МПа;

Б) для склеивания шпона при получении древесных слоистых пластиков применяется давление 15-16 МПа;

В) для склеивания шпона при получении фанеры общего назначения – давление 1,8-2,2 МПа;

Г) для склеивания досок по толщине применяются давление 0,7-1,0 МПа;

Д) для склеивания речных щитов – давление 0,5-0,7 МПа;

Е) для склеивания малых образцов реек давление 0,3-0,5 МПа;

Ж) для склеивания изделий из пресс-масс давление 30-40 МПа.

2.10. Запрессовка склеенных поверхностей

При облицовывании изделий и наклеивании набора на поверхность применяют струбцины, клиновые или винтовые прессы, притиры. В домашних условиях используют ручные механические прессы, изготовленные из металлических пластин или плотных пород древесины – дуба или бука. Пресс с хомутовыми струбцинами изготавливают с таким расчетом, чтобы им одновременно можно было зажать несколько деталей.

Размеры основания прессы зависят от размеров набора деталей, подлежащего склеиванию им деталей. В одном случае удобным будет пресс с клиновым зажимом, в другом – на стяжных болтах. На рис. 2.6 представлены разновидности прессов.

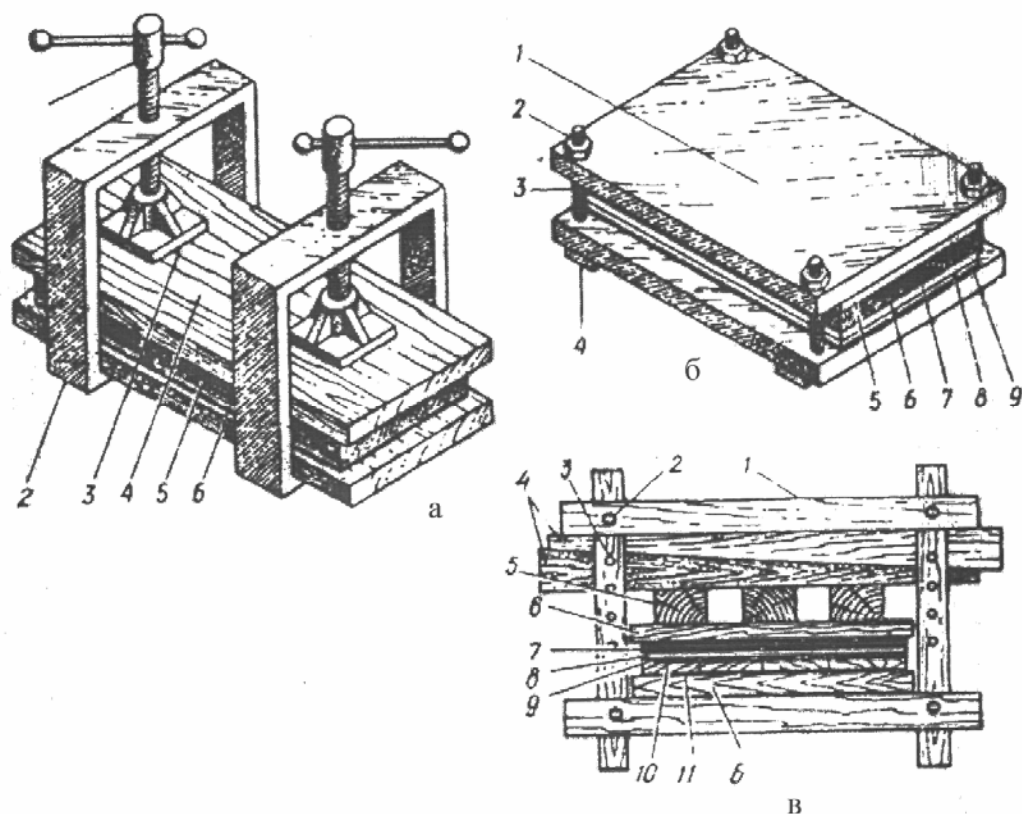


Рис. 2.6. Разновидности прессов:

- а – с хомутовыми струбцинами (1 – винт; 2 – рамка струбцины; 3 – пятка винта; 4 – деревянная плита; 5 – мозаичный набор; 6 – мягкая пористая резина);
 б – на стяжных болтах (1 – металлическая или деревянная плита; 2 – гайка; 3 – болт; 4 – головка болта; 5 – облицовочная «рубашка» тыльной стороны набора; 6 – основа набора; 7 – мозаичный набор; 8 – слой газеты; 9 – слой резины);
 в – с деревянными клиньями (1 – каркас из брусьев; 2 – крепежный болт; 3 – отверстия, регулирующие установку верхней планки каркаса; 4 – клинья; 5 – брусья; 6 – деревянные плиты; 7 – слой резины; 8 – сой газеты; 9 – мозаичный набор; 10 – основа; 11 – облицовочный шпон)

Кроме запрессовки при помощи прессов и металлических струбцин применяют притирание поверхности притиром, то есть специальным молотком, состоящим из металлического основания и деревянной рукоятки. На рис. 2.7 представлен притирочный молоток и направления движения его в процессе притирания.

На подготовленную основу наносят столярный клей, после него мозаичный набор кладут лицевой стороной к основе, а гуммированной лентой вверх. От центра сначала руками, а затем молотком (притиром)

набор приглаживают к основе. Скопления клея (бугорки) выравнивают подогретым молотком, прогоняя линии клей к краям набора. Притирание заканчивают, когда все вставки набора плотно приклеятся к основе. Притирание – трудоемкий процесс, поэтому требует высокого мастерства столяра.

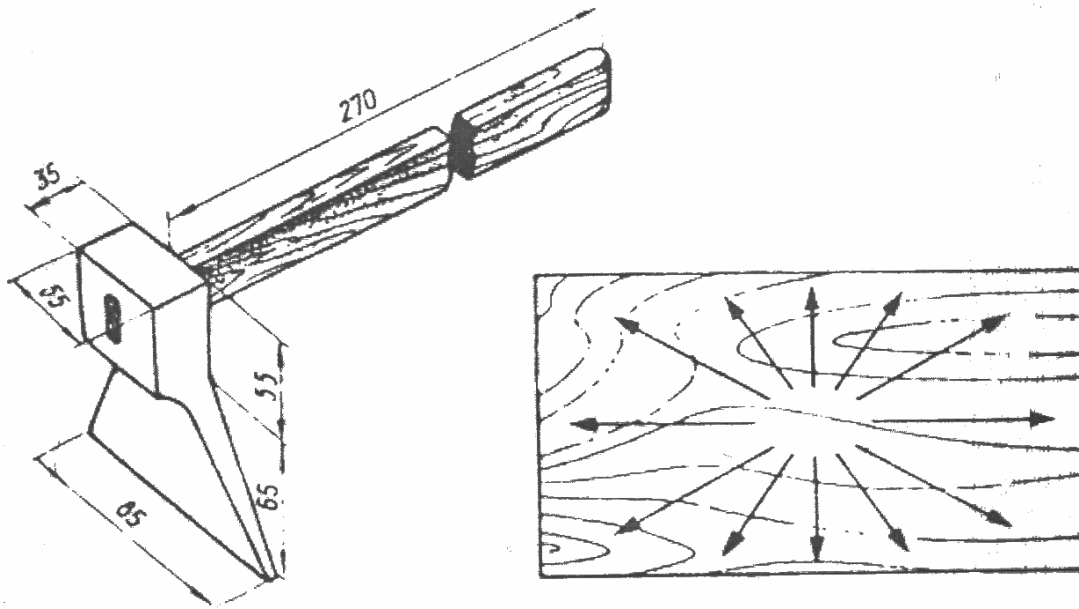


Рис. 2.7. Притирочный молоток

Для склеивания при облицовывании профильных деталей применяют сыпучие цулаги. Это представлено на рис. 2.8.

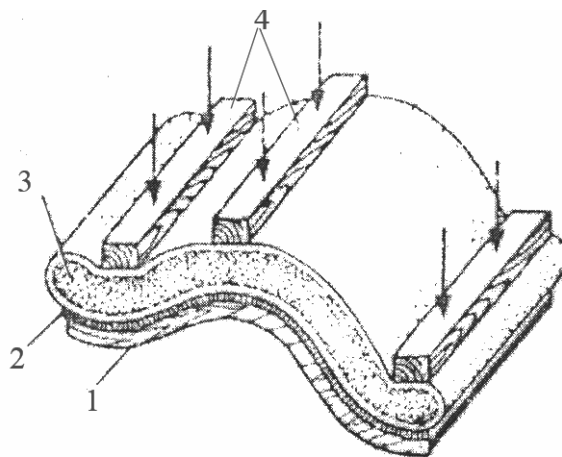


Рис. 2.8. Склеивание при помощи сыпучих цулаг:
1 – изделие, подлежащее облицовыванию; 2 – облицовочный шпон;
3 – цулага; 4 – рейки

Цулаги – мешки, наполовину наполненные нагретым мелким песком. К облицовываемой поверхности мешок прижимают струбцинами

через продольные рейки, проложенные вдоль профильной поверхности по вершинам и впадинам.

При облицовывании предметов мебели приходится соединять длинными и ровные листы шпона. Для прочного склеивания их можно применить обычный электроутюг и прогладить им клеевую ленту, положенную нас стык двух листов. Движение утюга должно быть направлено от середины к концам листа. Приглаживание следует выполнять с легким постепенно усиливающимся нажимом. Чтобы обеспечить плотное соединение при склеивании на гладкую фугу следует применить кулачковый зажим, при помощи которого можно склеивать небольшие по длине и ширине детали. Усилие зажима регулируется благодаря различным радиусам закругления кулачка. На рис. 2.9 представлен кулачковый зажим.

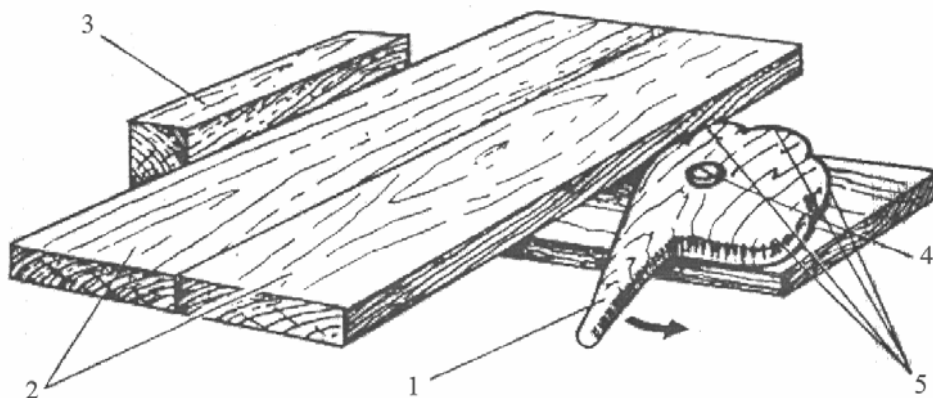


Рис. 2.9. Кулачковый зажим

В нужном положении рукоятка фиксируется винтом. Для оклеивания торцов деталей строганным шпоном используются приспособления, в которых облицовочный материал прижимается к основе при помощи клиньев. Такое приспособление представлено на рис. 2.10.

Выдерживать склеенные детали под прессом в состоянии сжатия при применении костного или мездрового клея 3-5 часов; при применении казеинового клея – 2-10 часов в зависимости от формы деталей и породы древесины.

Продолжительность выдержки после снятия пресса (давления) может колебаться в пределах от 6 до 48 часов в зависимости от конкретных условий, способов обработки материала и сорта клея.

Для работы со шпоном требуются различные ножи для его раскроя. На рис. 2.11 представлены ножи для раскроя шпона.

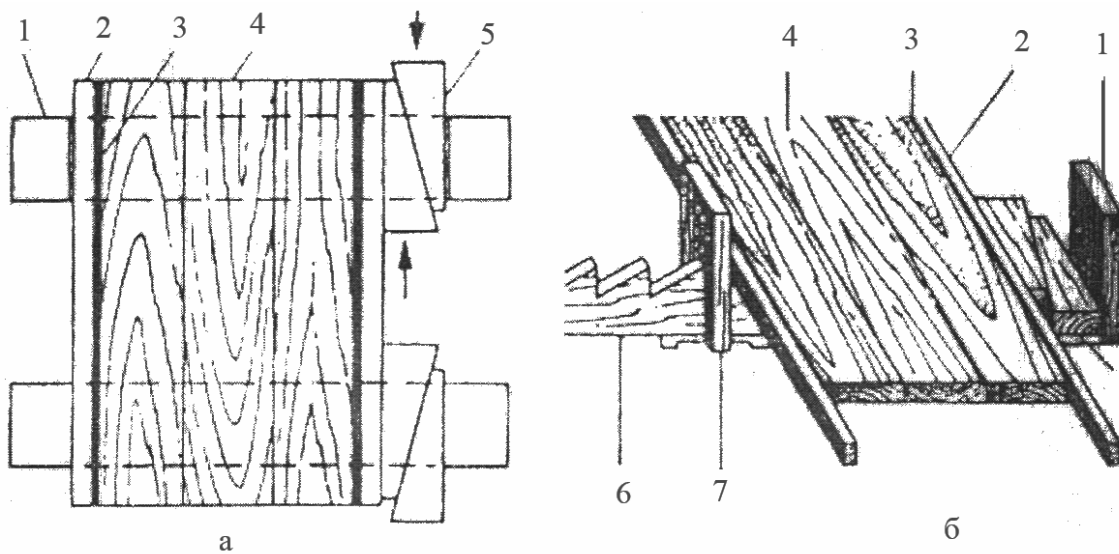


Рис. 2.10. Приспособление для оклеивания торцов:

а – при помощи клиньев; б – при помощи зубчатой переставной колодки и клиньев: 1 – упор; 2 – деревянные или металлические прокладки; 3 – облицовочный материал; 4 – изделие; 5 – клинья; 6 – зубчатая колодка; 7 – переставной упор

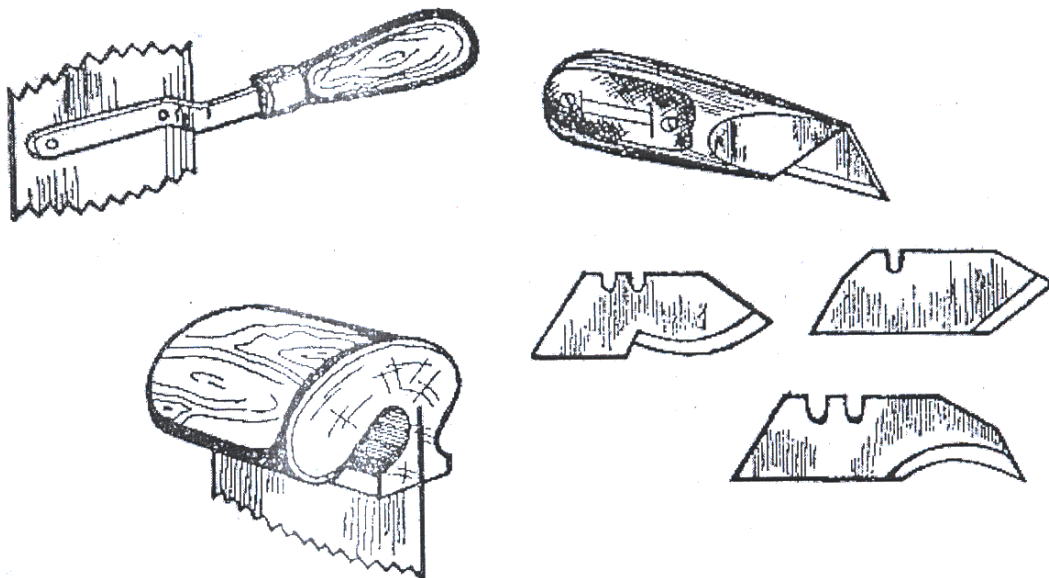


Рис. 2.11. Ножи для раскроя шпона

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адгезия и адгезивы: наука и технология [Текст] / Э. Кинлог; пер. с англ. яз. – М.: Мир, 1991. – 484 с.
2. Айрапетян, Л.Х. Справочник по клеям [Текст] / Л.Х. Айрапетян, В.Д. Залка, Л.Д. Елецкая, Л.А. Яншина. – Л.: Химия, 1980. – 304 с.
3. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров [Текст] / А.А. Аскадский, Ю.М. Тавеев. – М.: Химия, 1981. – 430 с.
4. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 150 с.
5. Волинский, В.Н. Технология клееных материалов [Текст] / В.Н. Волинский. – Архангельск: Изд-во ун-та, 2003. – 280 с.
6. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст] / В.Е. Гуль. – М.: Химия, 1971. 185 с.
7. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 183 с.
8. Дерягин, Б.В. Адгезия [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 318 с.
9. Кардашов, Д.А. Полимерные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 143 с.
10. Кардашов, Д.А. Конструкционные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
11. Кардашов, Д.А. Эпоксидные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
12. Киселев, В.С. Перхлорвиниловые клеи [Текст] / В.С. Киселев // Лесная промышленность. – 1950. – № 5. – С.11.
13. Ковальчук, Л.М. Производство клееных деревянных конструкций [Текст] / Л.М. Ковальчук. – М., 1979. – 216 с.
14. Козловский, А.Л. Клеи и склеивание [Текст] / А.Л. Козловский. – М.: Знание. – № 6. – 64 с.
15. Кондратьев, В.П. Водостойкие клеи в деревообработке [Текст] / В.П. Кондратьев, Ю.Г. Доронин. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 212 с.
16. Кондратьев, В.П. Синтетические клеи для древесных материалов [Текст] / В.П. Кондратьев, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.

17. Коршак, В.В. Химия высокомолекулярных соединений [Текст] / В.В. Коршак. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 545 с.
18. Микульский, В.Г. Склеивание бетона [Текст] / В.Г. Микульский, В.В. Козлов. – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.
19. Мурзин, В.С. Клеи и процессы склеивания древесины [Текст] / В.С. Мурзин. – Воронеж: Изд-во ЛТИ, 1993. – 88 с.
20. Петров, А.П. Клеящие материалы [Текст]: справочник / А.П. Петров. – М.: Химия, 2002. – 196 с.
21. Платонов А.А. Технология склеивания древесины модифицированными карбамидоформальдегидными клеями (на примере Якутии) [Текст] / А.А. Платонов. – Якутск: Изд-во ЯГУ, 2000. – 23 с.
22. Соломон, Д.Г. Химия органических пленкообразователей [Текст] / Д.Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 186 с.
23. Тризно, М.С. Клеи и склеивание [Текст] / М.С. Тризно, Е.В. Москалев. – Л.: Химия, 1980. – 120 с.
24. Шепелева, А.И. Физико-химические основы склеивания [Текст]: учеб. пособие / А.И. Шепелева, Н.Д. Волкова. – Харьков, 1988. – 49 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. КЛЕИ.....	4
1.1. Общие сведения о клеях	4
1.2. Классификация клеев	5
1.3. Физико-химические свойства клеев	8
1.3.1. Поверхностные явления при склеивании.....	14
1.3.1.1. Межфазовая граница	14
1.3.1.2. Молекулярное давление и поверхностное натяжение	14
1.3.1.3. Смачивание и растекание	16
1.3.1.4. Теория склеивания. Адгезия	18
1.3.1.5. Молекулярная масса и полидисперсность полимерных смол-клеев для склеивания	26
1.4. Химический состав клеев	29
1.4.1. Клеи животного происхождения	29
1.4.1.1. Костный клей (ГОСТ 2067)	29
1.4.1.2. Мездровый клей (ГОСТ 3252)	30
1.4.1.3. Казеиновый клей (ГОСТ 3056)	31
1.4.1.4. Альбуминовый клей	32
1.4.1.5. Рыбный клей	32
1.4.2. Природные клеи растительного происхождения	34
1.4.2.1. Декстриновый клей	34
1.4.2.2. Крахмальный клейстер	35
1.4.2.3. Гуммиарабик	36
1.5. Синтетические клеи	37
1.5.1. Феноло-формальдегидные клеи	37
1.5.2. Эпоксидные клеи	44
1.5.3. Полиамидные и метилполлиамидные клеи	49
1.5.4. Клеи на основе совмещенных фуриловых смол	55
1.5.5. Кремнийорганические клеи	56
1.5.6. Полиуретановые клеи	57
1.6. Клеи для склеивания только древесины	59
1.6.1. Классификация клееных деревянных материалов	60
1.6.2. Клеи на основе мочевины и меламин	64
1.6.3. Рецепты отвердителей карбамидных смол	71
1.6.4. Специальные клеи	73
1.6.4.1. Оптические клеи	73
1.6.4.2. Клеи для склеивания полиэтилена	74
1.6.4.3. Поливинилацетатные клеи (ПВА)	75
1.6.4.4. Поливинилальдегидные клеи	76

1.6.4.5. Гуттаперчевые клеи	77
1.6.5.6. Карбинол и карбинольные клеи.....	77
1.6.4.7. Цианакрилатные клеи	78
1.6.4.8. Каучуковые клеи	81
1.6.4.9. Клеи на основе каучуковых латексов.....	85
1.6.4.10. Латексцементные клеи.....	88
1.6.4.11. Клеи-расплавы	88
1.6.4.12. Клеи на основе резорцинофеноло-формальдегидных смол	89
1.6.4.13. Акрилатные клеи	92
2. ТЕХНОГИЯ СКЛЕИВАНИЯ	94
2.1. Общие сведения о технологии склеивания	94
2.2. Технологические требования.....	95
2.3. Эксплуатационные требования.....	96
2.4. Экономические требования.....	98
2.5. Подготовка поверхности перед склеиванием	99
2.6. Склеивание заготовок и деталей.....	101
2.7. Приготовление синтетического карбамидного клея	104
2.8. Режимы склеивания	105
2.9. Устройства для нанесения клея	107
2.10. Запрессовка склеенных поверхностей	110
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	115

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Саденко Сергей Михайлович

КЛЕИ И СКЛЕИВАНИЕ

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 01.12.2014. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 7,0. Уч.-изд.л. 7,5. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 445.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.