

Маслов Олег Сергеевич

студент

Кожемяченко Александр Васильевич

д-р техн. наук, профессор

Тартанов Александр Алексеевич

канд. техн. наук, доцент

Копеева Вера Ивановна

магистрант

Институт сферы обслуживания

и предпринимательства (филиал)

ФГБОУ ВО «Донской государственный

технический университет»

г. Шахты, Ростовская область

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВ

***Аннотация:** в статье рассмотрены преимущества и недостатки металлополимерных соединений на основе эпоксидных смол. Авторами представлены результаты разработки многокомпозиционного клея на основе эпоксидной смолы для восстановления герметичности корпусных деталей автотранспортных средств.*

***Ключевые слова:** металлополимерное соединение, эпоксидная смола, корпусная деталь, автотранспортное средство, прочность.*

Согласно классификации, предложенной Б.А. Белым и Л.С. Пинчуком [1], металлополимерные соединения делят на три основные группы: 1) металлополимерные материалы; 2) металлополимерные детали; 3) металлополимерные узлы.

Металлополимерные материалы относятся к классу композиционных и характеризуются наличием границы раздела полимерного и металлического компонентов [1; 2].

Металлополимерные детали – условное название изготовленных из полимеров и металлов или металлополимерных материалов элементарных частей машин, приборов, сооружений [1; 3].

Способ восстановления металлических узлов и деталей с помощью клеевых уплотнений все шире применяют в различных отраслях и относится к металлополимерным соединениям. Способ прост в технологии применения, не требует сложного и дорогого оборудования, материалов, высококвалифицированного персонала, может быть осуществлен на базе небольших ремонтных предприятий. Опыт применения полимерных клеев-герметиков в машиностроении, авиастроении и ремонтной практике показал, что при правильном выборе клеевой композиции, разработке рациональной конструкции клеевого уплотнения, отработанной технологии применения клея, восстановленные конструкции обладают очень высокой надежностью [4; 5].

При разработке пленочного клея-герметика в качестве основы клеевой композиции были испытаны эпоксидные диановые олигомеры следующих марок: жидкие олигомеры – ЭД-20 и ЭД-22; высоковязкие – ЭД-16 и Э-41; твердые – ЭД-8, Э-44, Э-49. В качестве отвердителя для пленочного клея рекомендуется использовать такие сшивающие агенты, которые не были активными при комнатной температуре, в то же время при повышенных температурах отверждение должно идти с достаточно высокой скоростью. Поскольку разрабатываемый пленочный клей может иметь контакт с пищевыми продуктами, отвердитель должен быть нетоксичен.

Указанным требованиям удовлетворяет дициандиамида (ДЦДА). Из всех используемых на практике отвердителей для эпоксидных олигомеров, ДЦДА является наименее токсичным веществом. ДЦДА относится к числу латентных отвердителей, смеси которых с эпоксидными олигомерами представляют собой готовые к употреблению композиции, способные длительно храниться при комнатной температуре и сравнительно быстро отверждаться при нагревании. Отверждение эпоксидных олигомеров ДЦДА происходит при температуре от 120 до

220°C, продолжительность отверждения при этом изменяется соответственно от 10 ч до 20 мин.

Выбор модификатора эпоксидной композиции. Эпоксидные композиции, отверждаемые ДЦДА, обладают высокой адгезионной и когезионной прочностью, хорошей стойкостью к воздействию различных сред, но образуют жесткий и хрупкий клеевой шов, что отрицательно отражается на прочности клеевых соединений в условиях значительного перепада температур. Для повышения эластичности клеевого шва в эпоксидную композицию вводят низкомолекулярные пластификаторы или высокомолекулярные модификаторы. Для модификации эпоксидной композиции для пленочного клея следует выбрать высокомолекулярные модификаторы, т. к. они придают композиции способность к пленкообразованию. Пленки, полученные в этом случае, обладают достаточной прочностью и эластичностью, удобны в применении. Для модификации клеевой композиции был выбран поливинилбутираль (ПВБ). Он обладает хорошей адгезией к ряду материалов, имеет активные функциональные группы, способные к взаимодействию с компонентами эпоксидной композиции, является безвредным веществом. Используется для производства препаратов медицинского назначения, например, в качестве основы клея для обработки мелких порезов и ран.

Выбор наполнителя. Наполнитель в клеевой композиции выполняет несколько функций: понижает усадку клея при отверждении, снижает внутренние напряжения, способствует сближению коэффициентов линейного термического расширения клея и субстрата, повышает теплопроводность и теплостойкость клеевого шва, уменьшает его ползучесть и, в некоторых случаях, повышает когезионную прочность отвержденного клея и адгезионную прочность клеевых соединений. Наполнители бывают порошкообразные и волокнистые. В качестве порошкообразного наполнителя были выбраны: алюминиевая пудра, железный порошок и кварц пылевидный. Волокнистыми наполнителями были выбраны полиамидная, хлопчатобумажная и стекловолоконная ткань. Выбранные порошкообразные наполнители хорошо совмещаются с эпоксидными олигомерами, придают клею тиксотропные свойства, широко распространены, имеют невысокую стоимость и являются

нетоксичными. Волокнистые наполнители улучшают технологические свойства пленочного клея.

Разработка рецептуры пленочного клея-герметика и определение режима его отверждения. Включение в состав клеевой композиции высокомолекулярного модификатора имеет целью повышение прочности клеевого соединения и эластичности клеевого слоя, придание композиции способности образовывать в неотвержденном состоянии достаточно прочные пленки.

Поисковые исследования на предварительном этапе работы показали, что наилучшие характеристики по технологическим параметрам и некоторым физико-механическим характеристикам имели пленочные клеи на основе олигомера ЭД-20, несколько пониженные – на основе ЭД-16 и Э-41. Эти, а также некоторые другие олигомеры были использованы для разработки рецептур клеевых композиций в процессе дальнейших исследований.

Композиции для проведения экспериментов по определению оптимального соотношения компонентов в пленочном клее готовилась путем перемешивания одного из выбранных эпоксидных олигомеров (или их смеси) с 10%-ным раствором поливинилбутираля в этаноле и ацетоне (1:1 по объему). После получения однородной смеси, порциями вводился тонкоизмельченный дициандиамид, а также наполнитель и другие компоненты (если они входили в рецептуру). Смесь тщательно перемешивалась и выдерживалась в течение 1 суток при комнатной температуре.

Для получения пленочного клея смесь ровным слоем выливали на строго горизонтальную поверхность поливочного стола с фторопластовым покрытием. Толщина слоя раствора должна быть 0,3–0,4 мм. Сушку пленочного клея проводили по следующему режиму: при комнатной температуре – 4 час, затем при 60°C – 30 мин, и при 100°C – 3 мин. Для получения нужной толщины пленочного клея операцию по нанесению слоя раствора клея и его сушке повторяли. После окончания сушки лист пленочного клея снимали с поверхности стола, обрезали края листа с натеками, помещали между двумя слоями полиэтиленовой пленки, затем скатывали в рулон. Далее рулон хранили в вертикальном положении при

комнатной температуре и использовали в течение 6 месяцев. При хранении пленочного клея в холодильнике (5°C), срок годности клея увеличивается до 1,5 года.

В качестве основы пленочного клея был использован олигомер ЭД-20, отвердителем служил ДЦДА, взятый в стехиометрическом количестве (18 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера). Отверждение проводили при 175°C в течение двух часов.

Испытания клеевых соединений металлов на прочность при сдвиге проводили на образцах стандартных размеров ($60 \times 15 \times 2$ мм) по ГОСТ 14759–89 [6]. Для удобства фиксации и закладки образцов использовалось специальное приспособление, которое обеспечивает необходимую длину нахлеста, предотвращает перекося образцов, задает требуемое давление склеивания. Испытания образцов проводились на разрывной машине Р-5, позволяющей проводить измерение нагрузки с точностью до 1%. Расстояние между зажимами составляло 50 ± 1 мм, нахлестка образца располагалась между зажимами симметрично. Скорость движения нагружающего зажима – 10 мм/мин. После отверждения клея, потеки на торцах и с боков нахлестки удалялись напильником. С целью сокращения объема экспериментальной работы был произведен расчет оптимального количества образцов для каждого типа испытания, чтобы обеспечить получение результатов с уровнем надежности 0,95. Для испытания склеенных образцов на прочность при пониженных и повышенных температурах использовалась разрывная машина МР-5000 Т-2 с модифицированной термокриокамерой.

Прочность склеенных образцов при равномерном отрыве определяли в соответствии с ГОСТ 14760–89 [6].

Прочность клеевых соединений металлов при неравномерном отрыве определяли по методике, описанной в [7; 6].

Поскольку отсутствует стандартная методика проведения испытаний на сдвиг цилиндрических клеевых соединений металлов, была разработана конструкция образца и приспособление для его испытания (рис. 1). Стальной или алюминиевый образец для испытаний состоит из втулки и сердечника. Втулка имеет высоту $H = 10$ мм и диаметр 30 мм. Диаметр отверстия во втулке D равен 10 мм. Диаметр рабочей части сердечника d был различным, в зависимости от

заданной толщины клеевого слоя, который находился в пределах 0,05 – 0,2 мм. Длина рабочей части сердечника – 10 мм, общая длина 25 мм. Склеенный образец устанавливали в обойму, закрепленную в центре столика испытательной машины, затем на сердечник прилагали нагрузку. Скорость движения нагружающего пуансона 10 мм/мин.

Результаты опытов по определению зависимости прочности при растяжении отвержденных пленок эпоксидной композиции и адгезионной прочности клеевых соединений металлов от количества ПВБ представлены на рисунках 2 и 4.

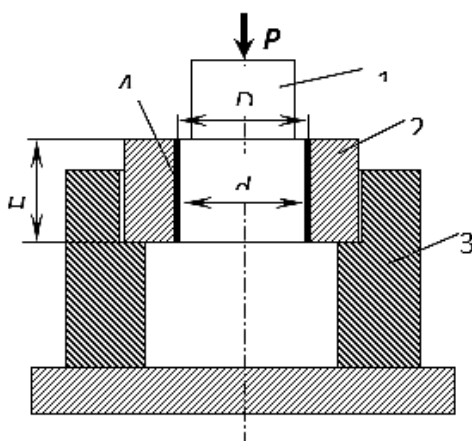


Рис. 1. Схема образца цилиндрического клеевого соединения
и приспособления для его испытания на сдвиг

при сжатии: 1 – сердечник образца; 2 – втулка; 3 – обойма; 4 – клеевой слой

Полученные экспериментальные данные подвергали регрессионному анализу с использованием ЭВМ. Поскольку зависимость носит экстремальный характер, для нахождения уравнений регрессии рационально использовать полиномиальную аппроксимирующую функцию:

$$Y = b + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + \dots + C_n x^n$$

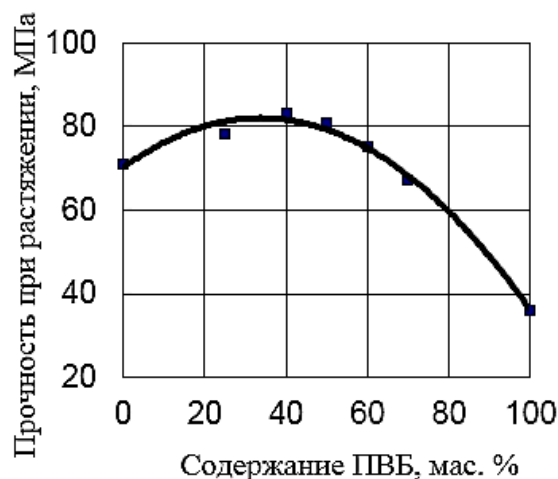


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении отвержденных пленок эпоксидной композиции на основе смолы ЭД-20 и ДЦДА от содержания поливинилбутираля

Уравнение регрессии зависимости:

$$Y = -0,2617x^2 + 4,0515x + 66,307.$$

Величина достоверности аппроксимации: $R^2 = 0,9885$.

Зависимости когезионной и адгезионной прочности клеевых композиций от количества ПВБ математически описываются уравнениями регрессии второго порядка. Линии тренда на графике построены с использованием ЭВМ путем полиномиальной аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Близкие к единице значения величин достоверности аппроксимации R^2 свидетельствует о хорошем совпадении линий тренда с экспериментальными данными.

Экспериментальные данные показывают, что введение в состав композиции поливинилбутираля позволяет повысить когезионную прочность эпоксидного полимера на 15%, адгезионную прочность клеевого соединения стали на 24%, дюралюминия – на 21%, алюминиевого сплава АД1 (пищевого алюминия) – на 22%. Наибольшего значения прочность достигает при содержании ПВБ 40 мас. %.

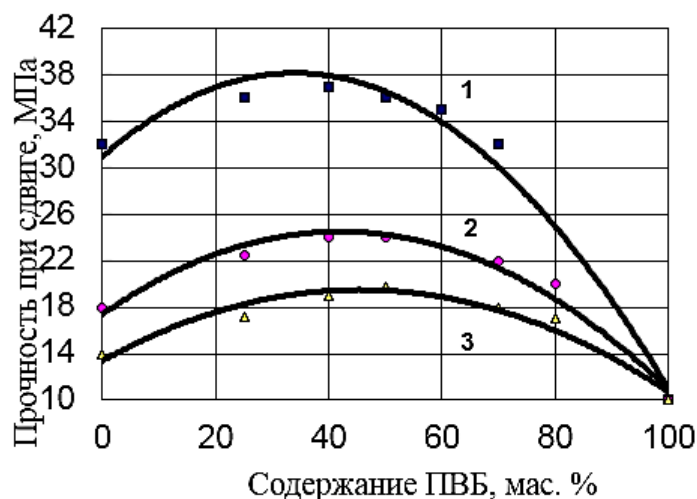


Рис. 3. Зависимость прочности при сдвиге клеевых соединений стали Ст 20 (кривая 1), дюралюминия Д19Т (кривая 2), алюминия АД1 (кривая 3) от содержания поливинилбутирала в эпоксидной композиции на основе смолы ЭД-20 и ДЦДА

Уравнения регрессии и R^2 зависимостей:

$$Y_1 = -0,1559x^2 + 2,4309x + 28,677; \quad (1)$$

$$R^2 = 0,9801;$$

$$Y_2 = -0,1009x^2 + 1,8977x + 15,592; \quad (2)$$

$$R^2 = 0,9697;$$

$$Y_3 = -0,0739x^2 + 1,4932x + 11,975; \quad (3)$$

$$R^2 = 0,95.$$

Повышение прочности при введении в композицию ПВБ может быть объяснено образованием в ходе отверждения клея двухфазной полимерной системы.

Список литературы

1. Белый В.А. Введение в материаловедение герметизирующих систем / В.А Белый, Л.С. Пинчук. – Минск: Наука и техника, 1980. – 304 с.
2. Пинчук Л.С. Герметизирующие полимерные материалы / Л.С. Пинчук, А.С. Неверов. – М.: Машиностроение, 1995. – 160 с.
3. Кожемяченко А.В. Техника и технология ремонта бытовых холодильных приборов / А.В. Кожемяченко, С.П. Петросов, И.В. Болгов. – М.: Академия, 2003. – 217 с.

4. Тулинов А.Б. Восстановление трубопроводов и оборудования в системах жизнеобеспечения композиционными материалами / А.Б. Тулинов, А.А. Корнеев // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2004. – №2. – С. 25–26.
5. Строганов В.Ф. Технология соединения трубопроводов / В.Ф. Строганов, Д.Е. Страхов, И.В. Строганов, К.П. Алексеев // Клеи. Герметики. Технологии. – М.: Наука и технологии. – 2005. – №4. – С. 18–20.
6. Айрапетян Л.Х. Справочник по клеям / Л.Х. Айрапетян, В.Д. Заика, Л.Д. Елецкая, Л.А. Яншина. – Л.: Химия, 1980. – 304 с.
7. Петрова А.П. Клеящие материалы: Справочник / А.П. Петрова – М.: Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
8. Пинчук Л.С. Герметология / Л.С. Пинчук. – Мн.: Навука і тэхніка, 1992. – 216 с.