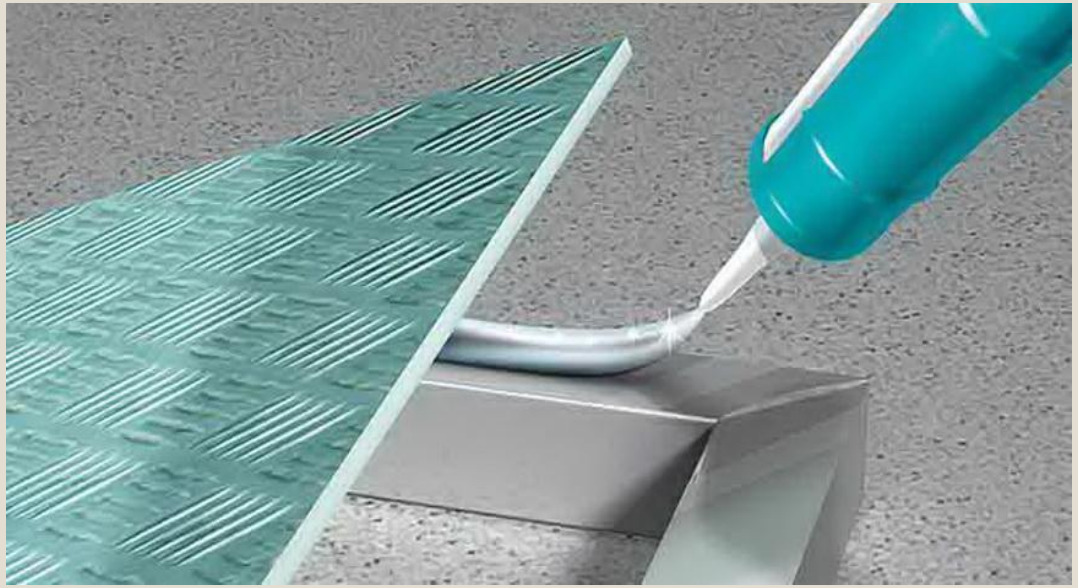
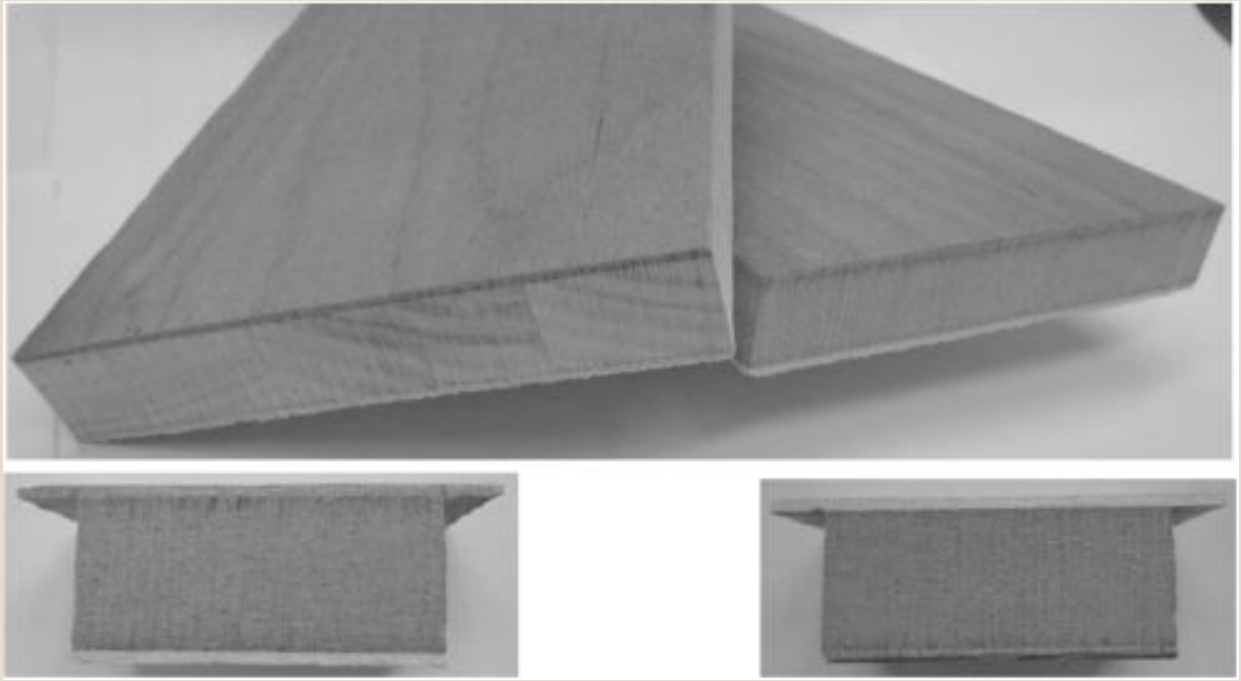
КЛЕЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Подготовил Яшкин Дмитрий
Группа 1А-73

Клеями называют сложные вещества на основе полимеров, способные при затвердевании образовывать прочные плёнки, хорошо прилипающие к различным материалам. По сравнению с другими видами соединений (клепка, сварка, механическое крепление) клеевые соединения имеют ряд преимуществ. Клеи позволяют соединять однородные материалы (металл, керамика, пластмасса дерево) в различных сочетаниях.



Клеевые швы атмосферостойки, не подвержены коррозии, позволяют обеспечивать герметичность соединений. Масса конструкции при клеевой сборке почти не увеличивается, отсутствуют снижающие прочность и являющиеся концентраторами напряжений отверстия под болты, заклёпки, гвозди. Во многих случаях клеевое соединение металлических и неметаллических материалов является единственно возможным решением, обеспечивающим высокую прочность конструкции. Клеи могут выдерживать высокие и низкие температуры, сохраняя достаточную прочность соединения. Недостатки клеевых соединений – сравнительно невысокая теплостойкость при длительной эксплуатации и низкая прочность при несимметричном нагружении и неравномерном отрыве.



Классификация клеев

Жидкие клеи. Их разновидности

Жидкие клеи - самая широкая группа клеев, включающая универсальные клеи, клеи для пластика, клеи для дерева, клеи для бумаги. Существуют в двух вариантах: с растворителем и без растворителя (основа - вода).

Метод склеивания: «влажное склеивание», или склеивание с односторонним нанесением клея, когда он наносится только на одну из склеиваемых поверхностей, которая немедленно соединяется со второй. После соединения поверхности следует слегка прижать друг к другу и при необходимости откорректировать их положение.

Клеи, содержащие растворитель

Такие клеи используются для различных видов поверхностей и особенно удобны в следующих случаях: когда требуется быстро получить результат; когда необходимо избежать деформации бумаги; для склеивания непористых материалов.

В клеях содержатся смола или каучук, разбавленные растворителем, например спиртом, ацетоном или метилацетатом. В процессе склеивания растворитель начинает испаряться, в результате чего клей затвердевает, поэтому склеиваемые материалы должны давать растворителю возможность проникать сквозь поры (этими свойствами обладают дерево, картон, кожа и т.п.).

Для непроницаемых, герметичных материалов, таких как металл, фарфор или твердый пластик, поверхность должна быть как можно длиннее и уже, чтобы растворитель мог испаряться по краям. Многие пластики повреждаются или даже расплавляются под действием клея, содержащего растворитель.

Реакционные клеи

Реакционные клеи - это клеи, которые затвердевают в результате химической, физической или каталитической реакции. В зависимости от вида реакции клеи могут быть одно- или двухкомпонентные.

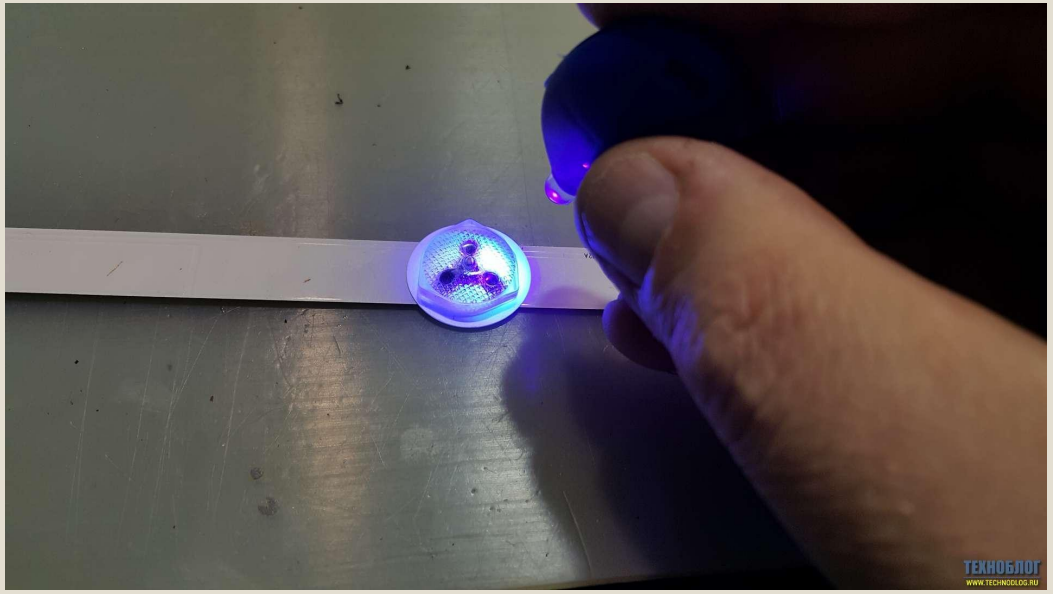
Однокомпонентные реакционные клеи:

Однокомпонентные реакционные клеи представляют собой неактивный отвердитель, который остается инертным в упаковке при нормальных условиях. Реакция начинается только тогда, когда отвердитель вступает в контакт со вторым реакционным компонентом, которым, в зависимости от вида клея, может выступать:

- влажность воздуха,
-УФ-излучение,
-кислород (аэробные клеи) или, наоборот, отсутствие воздуха, например клеи с содержанием металлических ионов (анаэробные клеи).

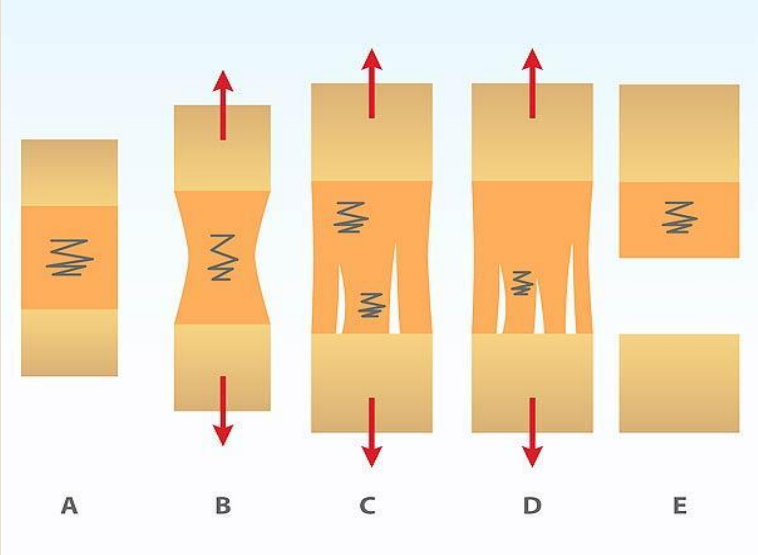
Двухкомпонентные реакционные клеи:

Представляют собой связующее вещество и отвердитель. Эти два компонента находятся в разных упаковках и в зависимости от вида клея могут быть жидкими, пастообразными или сыпучими. При смешивании компоненты вступают в реакцию, образуя клеевую смесь, которую необходимо использовать как можно быстрее, так как это единственные клеи с коротким рабочим периодом (они сразу начинают затвердевать).



Прочность клеевых соединений на основе эпоксидных смол

Марка клея	Предел прочности при сдвиге, МПа			
	293 К	213 К	77К	После 100 циклов воздействия перепада температур от 77 до 433 К
ВК-1	16,5	15,2	11,9	14,3
ВК-36	33	30,5	25,5	23,5
ВК-37	25,5	22,1	19,5	19,8
ВК-39	19,9	18,5	13,8	15,6



Эпоксидная смола

Олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей (полиаминов и др.) образовывать сшитые полимеры.

Получение:

Эпоксидную смолу получают поликонденсацией эпихлоргидрина с различными органическими соединениями: от фенола до пищевых масел, скажем соевого. Такой способ носит название «эпоксидирование».

Ценные сорта эпоксидных смол получают каталитическим окислением непредельных соединений. Например, таким образом получают циклоалифатические смолы, ценные тем, что они совершенно не содержат гидроксильных групп, и поэтому очень гидроустойчивы, трекинго- и дугостойки.

Для практического применения смолы нужен отвердитель. Отвердителем может быть полифункциональный амин или ангидрид, иногда кислоты. Также применяют катализаторы отверждения -- кислоты Льюиса20 и третичные амины21.

После смешения с отвердителем эпоксидная смола может быть отверждена -- переведена в твердое неплавкое и нерастворимое состояние. Если это полиэтиленполиамин (ПЭПА --- смесь соед., содержащих фрагменты [-C2H4NH-]n), то смола отвердеет за сутки при комнатной температуре. Ангидридные отвердители требуют 10 часов времени и нагрева до 180 °C в термокамере.

Цианоакрилаты

Основной компонент цианоакрилатных клеев удобных в быту для быстрого склеивания материалов. Цианоакрилаты -- это эфиры цианакриловой кислоты.

Распространённое в быту название «суперклей». «Суперклей» представляет собой жидкий мономер того или иного цианоакрилата (метил-, этил- и т. д.) с возможной добавкой до 10 % пластификаторов, активаторов, стабилизаторов, замедлителей, так же ультрадисперсного оксида кремния для загущения; клей не содержит растворителей.

Жидкий цианакрилат способен к анионной полимеризации под действием слабощелочных агентов, в том числе и обычной воды. К сплошному отверждению «суперклея» в тонких слоях (в пределах 0,05-0,1мм) приводит влага, адсорбированная на склеиваемых поверхностях или содержащаяся в приповерхностных слоях материала (чем объясняется отличное склеивание пальцев, наряду с воздействием животных аминов).

Вредное застывание массы клея при хранении в неплотно закрытой таре вызывается не испарением растворителя, а воздействием атмосферной влаги (как это свойственно, например, силиконовым герметикам); при производстве клей закупоривается в осушенной атмосфере. Также, по утверждению в описаниях производителей, существует механизм отверждения щелочным агентом, связанный с нейтрализацией кислотного стабилизатора.

Полиэфирные клеи

Основа полиэфирных клеев - олигомеры на базе ненасыщенных22 многоосновных кислот и многоатомных спиртов с молекулярной массой 500-3000. При приготовлении клеев также добавляют винилацетат ($C_4H_6O_2$), стирол ($C_?H_?$), метилметакрилат ($C_5H_8O_2$) и др.

Отверждают совмещенные с мономерами олигомеры при нагреве или и на холоду с инициаторами (к примеру, пероксиды: пероксид водорода - H_2O_2; пероксид натрия - Na_2O_2; бензоилпероксид - $(C_6H_5CO_2)_2$).

Композиции, которые способны быстро отвердевать при комнатной температуре, можно получать на основе ненасыщенных полиэфиров, содержащих третичные атомы азота. Как второй компонент используется стирол или олигоэфиракрилат. Для создания термостойких клеев можно применять ненасыщенные карборансодержащие полиэфиры со стиролом.

Жидкое стекло

Это водный щелочной раствор силикатов натрия ($Na_2O(SiO_2)_n$) и (или) калия ($K_2O(SiO_2)_n$). Реже в качестве жидкого стекла используют силикаты лития, например, в электродном покрытии. Одно из торговых названий -- «силикатный клей».

Получение:

В настоящее время изготовляется путем обработки в автоклаве кремнезёмсодержащего сырья концентрированными растворами гидроксида натрия или сплавлением кварцевого песка с содой.

Известны также способы получения жидкого стекла, основанные на прямом растворении кремнистого сырья (опоки, трепелы, диатомиты и др.) в растворах щелочей при атмосферном давлении и относительно невысокой температуре (температура кипения раствора щелочи). Жидкое стекло растворимо в воде, вследствие гидролиза этот раствор имеет щелочную реакцию. В зависимости от концентрации водных растворов значение pH равно 10-13.

Плотность и вязкость растворов жидкого стекла зависят от концентрации раствора, температуры и соотношения кремнекислоты к щелочи. Натриевое жидкое стекло (силикатная глыба) разжижается при температуре 590…670 °C. Отвердевшая плёнка жидкого стекла растворима в воде. Регидролиз снижается при реакции с ионами металлов (образуются нерастворимые силикаты), или при нейтрализации кислотой (образуется нерастворимый гель кремнекислоты). При химической реакции жидкого стекла с амфотерной металлической крошкой, базовыми оксидами металлов, алюминатами, цинкатами и плюмбатами образуются труднорастворимые силикаты в смеси с кремниевым гелем. Отвердевшая плёнка под воздействием влаги и углекислого газа воздуха теряет свои свойства и образуется белый осадок щелочного карбоната.

Клейстер (Неньютоновская жидкость)

Клей, изготавливаемый из крахмала или муки.

Получение:

Крахмальный клейстер получают нагреванием водной суспензии картофельного (до 75 °C) или кукурузного (до 85 °C) крахмала.

Для изготовления мучного клейстера необходимо предварительно просеять муку через сито. Затем в кипящую воду необходимо постепенно, небольшими порциями подсыпать муку. Или размешать в холодной воде, а потом подогревать.

Полученный клейстер подогревать в течение 15--20 минут на слабом огне или поместить посуду с клейстером в ёмкость с кипящей водой (водяная баня). Мучной клейстер -- скоропортящийся продукт, пригоден не более чем на один день работы, так как он, особенно летом, в жаркую погоду, быстро закисает.

Клейстер применяется для приклеивания бумаги к картону, дереву и т. д., малярных, переплётных и др. работ. Также используется химиками как индикатор.

Казеиновый клей

Производится на основе казеина - натурального животного белка, вырабатываемого из обезжиренного молока. Представляет собой смесь казеина, гашеной извести13 и минеральных солей (фтористого натрия, соды14, медного купороса15 и др.) и керосина16. Относится к группе экологически безопасных клеев животного происхождения.

Получение:

В домашних условиях для приготовления казеинового клея нежирное молоко ставят в теплое место, чтобы оно свернулось. Затем фильтруют, лучше через бумагу, чем через ткань или дуршлаг. Полученную массу промывают под водой, завязывают в тонкий мешочек и кипятят для удаления остатков жира. Получившийся состав раскладывают на ровном месте и сушат при комнатной температуре. Результат называется сухим казеином и для придания ему клеящих свойств в него необходимо добавить воды и буры17.

В промышленных масштабах казеиновый клей получают из отходов молочной промышленности в маслодельных предприятиях. В продукты переработки обезжиренного молока добавляют сычужный фермент18 либо различные кислоты, получая сычужный либо кислотный казеин. Интересно, что в этом производстве можно использовать как натуральные, так и неорганические кислоты, чаще всего применяют молочную кислоту.

Древние способы получения клея.

Клеи применялись еще в далекой древности. Пожалуй, это самый древнейший строительный материал из всех известных нам материалов. Его возраст - 80 тысяч лет. Безусловно, неандертальцы, жившие в пещерах, не догадывались обо всех возможностях клея, но в производстве орудий труда они его использовали, о чем свидетельствуют археологические раскопки. В учебниках истории мы долго смотрели на картинки с изображением наших предков, держащих в руках каменные топоры и палки с заостренными на концах камнями. На всех этих изображениях камень с деревом был скреплен неким подобием современных бечевок. Вполне вероятно, что так и было, но только до определенного времени. На каком-то этапе своего развития древние жители Земли узнали, что дерево и камень можно между собой склеивать, и сразу же этим воспользовались. Клеящим веществом послужила смола древних берез, получаемая в результате обжига дерева.

В течение 80 тысяч лет клей был и остается незаменимым помощником человека. В разные века для производства клея использовались такие "дары природы", как рога и копыта, шкуры, молоко, яичный желток, соки и смолы деревьев, известь и даже рыба.

Фенолформальдегидные клеи

Ацетон вводят как растворитель смолы. В качестве растворителя можно применять этиловый спирт.
Приготовляют клей так: в луженый или эмалированный бачок с двойными стенками выливают смолу и между стенками бачка пропускают холодную воду; потом в бачок при непрерывном размешивании выливают ацетон или этиловый спирт, после этого выливают керосиновый контакт и смесь вновь размешивают 5—10 мин. до получения однородной клеевой массы. На рабочие места клей выдают в клеянках с двойными стенками, между которыми наливают холодную воду. Если вода недостаточно холодна, в нее кладут кусочки льда. При таких условиях приготовления и использования клей обладает жизнеспособностью в 2—3 часа.
При недостаточном охлаждении он вследствие происходящей в нем химической реакции с выделением тепла нагревается, быстро переходит в твердое нерастворимое состояние и для работы становится непригодным.
Не следует допускать самонагревания клея выше 20° С.

Каучуковые клеи – это растворы из каучука, а также синтетической смолы в растворителе. В качестве сырья производители применяют регенерированную резину. Дают прочное эластичное соединение, невосприимчивое к воздействию масел, воды, вибрации, ударных нагрузок. Необходимо нанести средство, немного подождать, пока оно подсохнет, и соединить детали с минимальным давлением. Контактные клеи даже не нуждаются в прессовке. Отверждаться могут как при обычной температуре, так и при нагревании.

Каучуковые клеи разделяют на две группы:

- Первая группа – это клеи, содержащие не только каучук, но и вулканизирующие агенты. При вулканизации при температуре 150С образуется устойчивое нерастворимое клеевое соединение. Для предотвращения преждевременной вулканизации используют два компонента, в первый вводя ускоритель, а во второй вулканизирующие вещества. Замешивание компонентов производят сразу перед склеиванием.
- Ко второй группе относятся растворы циклизованного и натурального каучуков, которые после испарения растворителя образуют эластичные, но не очень прочные соединения. На производство поставляют уже готовые составы в жидком виде. Но некоторые виды клея все же требуется разводить до необходимой концентрации растворителем.

Вопросы по содержанию презентации:

1. Что такое клей?
2. Каково главное преимущество клея перед другими видами соединений?
3. При каких способах эксплуатации клей перестаёт выполнять свои задачи?
4. Как ведут себя клеи при тепловом воздействии?

Источники:

- Учебник Материаловедение Вологжанин С. А.
- Интернет

*все фотографии использованные в презентации не являются нативной рекламой