

Термостойкий эпоксидный клей Heat-resistant epoxy adhesive

В.С. КОЖЕВНИКОВ, С.П. ИВАНОВ

V.S. KOZHEVNIKOV, S.P. IVANOV

Акционерное общество «Институт пластических масс имени Г.С. Петрова», Москва, Россия

G.S. Petrov Institute of Plastics, Moscow, Russia

fizme@mail.ru

Данная работа посвящена разработке рецептуры термостойкого клея взамен импортного, применяемого на предприятиях машиностроения для крепления тензорезисторов [1]. Изучено влияние различных модификаторов на прочностные характеристики клея при разных температурах. Разработанный клей, не уступающий по прочностным характеристикам и термостойкости импортному аналогу, прошел стендовые и натурные испытания.

Произведен подбор эпоксидных смол и отвердителя для получения термостойкой клеевой композиции. Изучено влияние различных модификаторов на прочностные характеристики клеев при разных температурах.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, клеевые композиции, модификаторы, прочность при сдвиге

This work is devoted to the development of a formulation for heat-resistant glue instead of imported, used at machine-building enterprises for fixing strain gages. The influence of various modifiers on the strength characteristics of the adhesive at different temperatures has been studied. The developed adhesive, which is not inferior in strength characteristics and heat resistance to the imported analog, has passed bench and full-scale tests. The selection of epoxy resins and a hardener for obtaining a heat-resistant adhesive composition was made. The influence of various modifiers on the strength characteristics of adhesives at different temperatures has been studied.

Keywords: epoxy oligomers, adhesive compositions, modifiers, shear strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-21-23

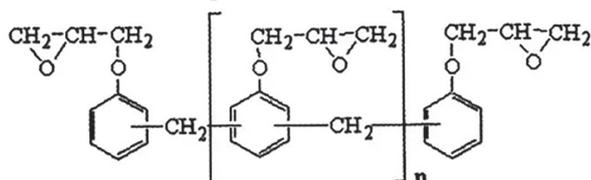
Целью настоящей работы было создание отечественного клея, аналогичного M-Bond 610 по вязкости и режимам отверждения и не уступающего ему по термостойкости.

Высокие температуры эксплуатации клея требуют применения эпоксидных олигомеров с функциональностью больше двух, которые при отверждении имеют температуру стеклования выше 250°C.

Как известно [2], температура стеклования характеризует теплостойкость системы и тесно связана со степенью отверждения (или плотностью поперечных сшивок) конечного продукта.

Широко известны эпоксидно-новолачные олигомеры. Благодаря наличию большого числа ароматических ядер в цепи, а также высокой функциональности этих олигомеров, увеличивается стабильность механических показателей сетчатых полимеров на их основе при повышенных температурах. Эти олигомеры широко используются в качестве связующих теплостойких клеев и армированных пластиков [3].

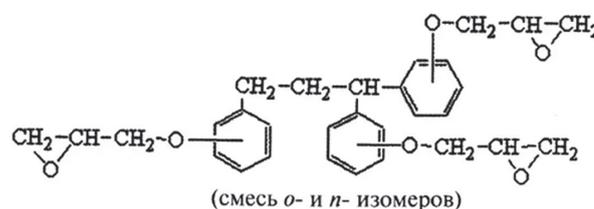
Молекула эпоксидированного фенолоформальдегидного новолака имеет следующее строение:



Структура полиэпоксидного олигомера соответствует структуре исходного новолачного олигомера, в котором водород фенольной гидроксильной группы замещен на глицидил. Степень замещения составляет, как правило, 60–90%. В зависимости от молекулярной массы и степени замещения, функциональность полиэпоксидных олигомеров по эпоксидным группам обычно составляет 2–9 групп на молекулу [4].

В настоящей работе использовали полиглицидиловый эфир новолачной фенолформальдегидной смолы с эпоксидным эквивалентом 200–206 г/экв (смола №1).

В работе также использовались эпокситрифенольные олигомеры:



с эпоксидным эквивалентом 192–196 (смола №2).

Для сравнения применяли импортную эпоксидную смолу на основе новолачного формальдегидного олигомера Epikote 154 с эпоксидным эквивалентом 176–181.

Свойства полимерных материалов на основе эпоксидных смол в значительной степени определяются выбором отвердителей и условий отверждения. Ангидриды ди- и поликарбоновых кислот являются одной из основных групп отвердителей. Поэтому для начальных экспериментов в качестве отвердителя были выбраны пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) и его сочетание с пиромеллитовой кислотой (ПМК).

Качество импортных и разрабатываемых клеевых композиций оценивали по показателю «Разрушающее напряжение при сдвиге» (ГОСТ 14759) при разных температурах. Объектами склеивания являлись пластины из нержавеющей стали марки G12X18H10T и стали марки Ст3сп. Прочностные показатели клея M-Bond 610 и экспериментальных клеевых композиций, полученные при испытании склеенных пластинок из нержавеющей стали, приведены в таблице 1. Режим отверждения для всех композиций одинаков. В результате испытаний установлено, что все экспериментальные составы, отвержденные пиромеллитовым ангидридом, имеют прочность при сдвиге при температуре 23°C несколько выше, чем для клея M-Bond 610, но существенно уступают ему в прочности при 200°C.

Работа была продолжена с отечественными смолами (смола №1 и №2), а в качестве отвердителя был опробован ароматический полиамин. Такие амины из-за низкой основности обладают низкой

Таблица 1. Прочностные показатели клеев, полученные при склеивании пластинок из нержавеющей стали.

№№ п/п	Связующее	Отвердитель	Режим отверждения		Прочность при сдвиге, МПа		Сохраняемость прочности, %
			Продолжительность, час	Температура, °С	23°С	200°С	
1	M-Bond 610		2,5	150	16,4	4,5	27,5
2	Epikote 154	ПМДА	2,5	150	21,8	1,4	6,2
3	Epikote 154	ПМДА	2,5	150	21,0	1,8	8,9
4	Смола №1	ПМДА	2,5	150	21,8	1,9	8,6
5	Смола №1	ПМДА+ПМК	2,5	150	17,8	1,0	5,4

Таблица 2. Прочностные показатели клеев, полученные при склеивании пластинок из стали марки СтЗсп.

№№ п/п	Связующее	Отвердитель	Режим отверждения		Прочность при сдвиге, МПа		Сохраняемость прочности, %
			Продолжительность, час	Максимальная температура, °С	23°С	200°С	
1	M-Bond 610		2,5	150	10,9	5,8	53,6
2	M-Bond 610		5	230	10,1	5,7	56,5
3	H-600		4	225	10,6	5,7	53,9
4	Смола №1	Ароматический диамин	5	225	8,8	6,3	71,4
5	Смола №1		4	170	8,5	6,9	81,3
6	Смола №2		5	230	8,0	5,7	71,4
7	Смола №2		5	225	8,0	6,4	79,4

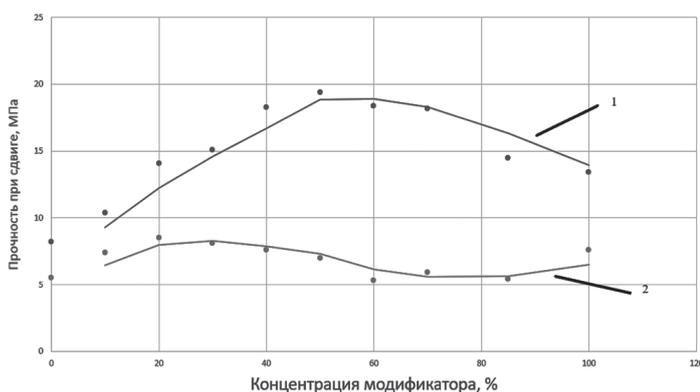
реакционной способностью и являются отвердителями «горячего» отверждения ($\geq 150^\circ\text{C}$). Обычно отверждение проводят в два этапа: при более низкой температуре для уменьшения экзотермического эффекта, а затем повышают температуру, чтобы достичь оптимальных свойств изделия [3]. В дальнейшем для получения образцов применяли пластины из стали марки СтЗсп.

Результаты, полученные при испытании клеевых систем с новым отвердителем (таблица 2), существенно отличались от предыдущих (таблица 1): прочность экспериментальных клеевых композиций при 23°C была заметно меньше, чем для импортных клеев. Но при 200°C она была несколько выше, чем для клеев M-Bond 610 и H-600. К тому же экспериментальные композиции отличались лучшей сохраняемостью прочностных характеристик при переходе от испытаний при 23°C к испытаниям при 200°C .

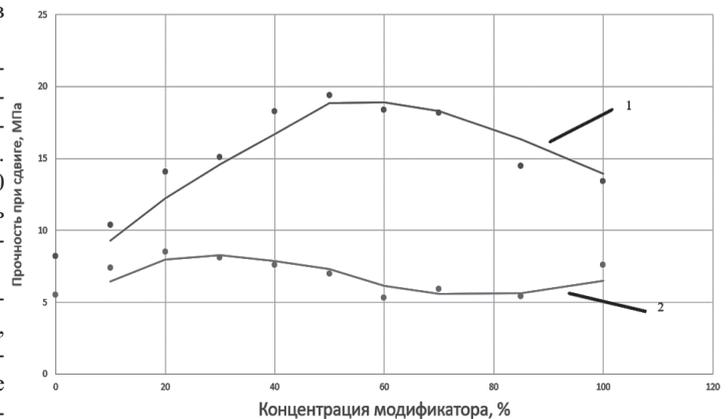
Следующим этапом работы был поиск модификаторов, позволяющих улучшить прочностные свойства отвержденных клеев, так как зачастую актуальной задачей является поиск модифицирующих компонентов, позволяющих получить изделия на основе эпоксидных смол с улучшенными эксплуатационными характеристиками [5].

Для повышения эксплуатационных характеристик клея в качестве модификаторов был опробован ряд соединений различной природы. В качестве наиболее перспективных были выбраны титан-кремнеорганический олигомер (массовая доля титана – 2,0%, массовая доля кремния – 19,5%) – модификатор №1 и полисульфон марки ПСС-ФФ-100 – модификатор №2.

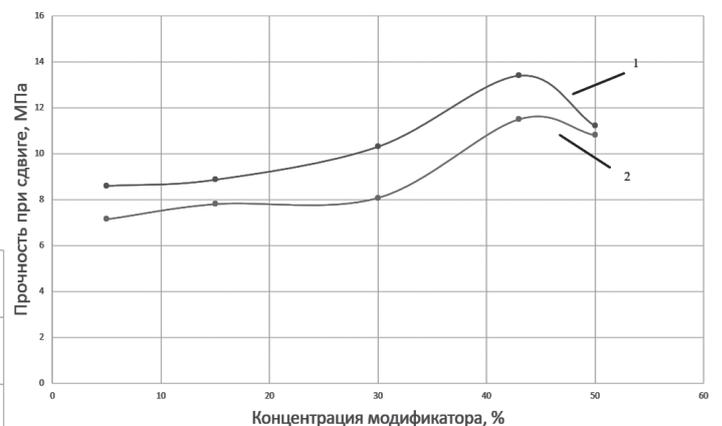
На рис. 1 показана зависимость влияния модификатора №1 на прочностные свойства клеевых композиций на основе смолы №1. Установлено, что применение модификатора №1 позволяет существенно увеличить прочность при 23°C и заметно увеличить ее при 200°C . Применение модификатора №1 на уровне 20–40% позволяет существенно увеличить прочностные характеристики (14–18 МПа при 23°C и 7,5–8,5 МПа при 200°C).

Рис. 1. Влияние количества модификатора №1 на прочность при 23°C (кривая 1) и при 200°C (кривая 2) для смолы №1.

Применение модификатора №1 со смолой №2 показывает аналогичную картину (рис. 2). Но в этом случае рост прочности несколько ниже (11,3–13,8 МПа при 23°C и 6,7–7,8 МПа при 200°C). В связи с этим вся дальнейшая работа проводилась со смолой №1.

Рис. 2. Влияние количества модификатора №1 на прочность при 23°C (кривая 1) и при 200°C (кривая 2) для смолы №2.

При использовании модификатора №2 (рис. 3) наблюдается не только возрастание прочности при обеих температурах испытания (23°C и 200°C), но и достигается высокая сохраняемость прочности – до 96%.

Рис. 3. Влияние количества модификатора №2 на прочность при 23°C (кривая 1) и при 200°C (кривая 2) для смолы №1.

Наиболее перспективные варианты экспериментальных клеевых композиций параллельно с импортными клеями были испытаны при температуре 250°C (таблица 3). Полученные результаты показывают, что все приведенные композиции, кроме двух, содержащих модификатор №2, имеют прочность при сдвиге при 250°C на уровне импортных клеев и могут эксплуатироваться при этой температуре.

Таблица 3. Прочность при сдвиге клеев с разными модификаторами при температуре 250°C.

Название композиции	Модификаторы, %			Режим отверждения		Прочность при сдвиге при 250°C, МПа
	№1	№2	Другие	Продолжительность, час	Максимальная температура, °C	
М-Bond 610				4	225	4,9
Н-600				4	225	5,0
Композиция 1	20	–	+	4	225	4,6
Композиция 2	20	43	–	4	225	1,9
Композиция 3	–	43с	–	4	225	1,8
Композиция 4	–	–	+	4	225	5,2
Композиция 5	20	–	+	4	225	4,6
Композиция 6	40	–	+	4	225	5,1

Низкие показатели при температуре 250°C для композиций с модификатором №2 объясняются тем, что этот модификатор имеет температуру стеклования 247°C. Таким образом, клеевые композиции с этим модификатором могут применяться до температуры 230–240°C.

По результатам экспериментальных исследований была разработана рецептура термостойкого клея «Клей эпоксидный термостойкий марки ЭСФ-610-2» ТУ 2052.10-568-00209349-2019, который представляет собой двухкомпонентную систему горячего отверждения, режим отверждения: 170°C – 1 час, 250°C – 1 час. Жизнеспособность готового клея составляет 1 год, так что клей может выпускаться и в однокомпонентном варианте.

Клей ЭСФ-610-2 предназначен для установки тензорезисторов общего назначения и высокоточных тензорезисторов, работающих в диапазоне температур от минус 80°C до плюс 250°C.

Проведенные стендовые и натурные испытания образцов клея ЭСФ-610-2 показали, что он соответствует всем необходимым требованиям по теплостойкости и физико-механическим характеристикам и выдерживает реальные условия испытаний. По этим показателям новый клей превосходит импортный аналог – клей М-Bond 610 производства США.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 30 апреля 2020 года «Об установлении запрета на допуск промышленных товаров, происходящих из иностранных государств, для целей осуществления закупок для государственных и муниципальных нужд, а также промышленных товаров, происходящих из иностранных государств, работ (услуг), выполняемых (оказываемых) иностранными лицами для целей осуществления закупок для нужд обороны страны и безопасности государства».
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Еникалопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979, 248 с.
3. Чернин Е.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982, 230 с.
4. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа. 2006, 199 с.
5. Бабьлев В.А. Клеи. Герметики. Технологии. 2005, №5.