**Клеи и технология склеивания.**

**Из истории клеёв.**

В доисторические времена, когда человека ещё не было, битумы были врагом всего живого. Результаты их «работы» сохранились до наших дней. Это большое количество останков доисторических животных и птиц. В настоящее время она является только асфальтовым рудником, состоящим из ряда кратерообразных углублений, заполненных битумом. Из таких кратеров извлекались доисторические животные и хищные птицы. Почему битум засасывал их? Пагубной была липкость его. Битумы – природные клеи. Исследования ,учёных, зависимости между временем и работой, затрачиваемой на подъём груза из клеёв, показали, что важнейшим фактором в этом процессе является липкость. Липкость качественно определяют, растирая каплю клея между большим и указательным пальцами и оценивая лёгкость разъединения пальцев и длину нити, образующейся при разрыве. Способность клея вытягиваться в нити называют дуктильностью. Чем дуктильнее клей, тем длинее и прочнее нити. Дуктильность клея обусловлена распрямлением его длинноцепочечных молекул. Вместе с тем упругие свойства нитей обуславливают их тенденцию к сокращению. Точно так же, как нитевидные водоросли засасывают схваченное ими животное, засасывают свою жертву липкие дуктильные клеи. Если жертва и рвёт какое-то количество нитей, сразу образуются другие. Вот от битума и не было спасения. Какова же физическая подоплёка липкости?

Успехи в области вакуумной технике, проводили опыты в камерах с таким разрежением, когда из каждых 10 млрд. молекул газа, находящимся в камере при нормальной температуре и атмосферном давлении, в ней остаётся только одна – единственная молекула. Именно в таких условиях резко выявляются молекулярные свойства веществ и материалов. При контакте в высоком вакууме они слипаются. Теоретически разбитое изделие можно восстановить в первоначальное состояние, а практически – пока невозможно. Американцы считают, что теоретически восстановить первоначальное состояние можно лишь на поверхности Луны.

Свободные молекулы в условиях сверхглубокого вакуума, свободные молекулы на Луне – это понятно. А в смертельной ловушке откуда они? Многие учёные одно время считали, что смолы – это полимеры. Полимеры – то полимеры, но не настоящие: структурные элементы связаны между собой не химическими, а молекулярными силами. Их структурные элементы имеют относительно низкий молекулярный вес. Под действием нагрева и растворителей молекулярные связи рвутся – смолы распадаются на составляющие их свободные молекулы. Между диссоциированной частью смолы и свободными молекулами устанавливается подвижное равновесие: свободные молекулы мигрируют на поверхность и обусловливают её липкость. Смолами в клеях на липких лентах и в клеях – расплавах служат канифоль и её производные, а также синтетические углеводородные смолы. Растворителями – синтетические полимеры и каучуки. В смертельной ловушке были смолы и растворители для них (битумы).

**Связующие вещества и клеи**.

Вещества состоят из атомов и молекул, связанных между собой межатомными (первичными) и молекулярными (вторичными) силами. Первичные силы это такие силы, при посредстве которых образуются и существуют химические соединения. Мономерные молекулы в полимерах прочно связаны первичными силами. Полимерные же молекулы в веществах связаны между собой молекулярными силами. Прочность связи одной твёрдой поверхности с другой твёрдой поверхностью тоже обуславливается молекулярными силами. Её называют адгезией. Прочность связи молекул отдельного вещества между собой называют когезией. Прочность клеевого соединения определяется в зависимости от условий эксплуатации (на ударопрочность, на изгиб, на растяжение) и выражается в килограммах на квадратный сантиметр. Прочность клеевых соединений таких материалов, как ткани, полимерные плёнки, определяются на отслаивание.

Термин «связующее» относится к веществам, составляющим основу клеев и цементов, пластических масс, лакокрасочных материалов – продукции трёх крупнейших родственных отраслей химической промышленности. Он охватывает природные и синтетические полимеры. Клеи могут состоять из одного или нескольких связующих или содержат ещё и другие ингредиенты – растворители, пластификаторы, наполнители, пигменты, а также химически активные добавки. Связующие основы клеёв могут представлять собой жидкие или твёрдые вещества. Клеи производятся и применяются в форме растворов или эмульсий, а также в форме гранул. Клеи в форме гранул – это полимерные припои. Они применяются аналогично металлическим припоям, но не требуют применения флюсов. Их обычно называют клеями – расплавами или клеями – припоями. Клеи выпускаются так же в микроинкапсулированной форме. Особой формой клеев является липкие плёнки и ленты.

Первичные силы характеризуются способностью присоединяться только определённые количества других атомов. Таким образом, если атомы соединяются между собой с помощью первичных сил, то они ведут себя так, как если бы каждый из них имел одну, две, три и т.д. связи. Если все эти связи окажутся насыщенными, дальнейшее соединение станет невозможным. Молекулы любого вещества связаны между собой вторичными силами. С вторичными силами мы имеем дело и в процессах склеивания материалов. Однако, решающим фактором при склеивании является – модуль упругости материалов. При склеивание материалов, имеющих высокий модуль упругости, клеями также с высоким модулем упругости прочность склеивания ничтожна. Лучшие результаты получаются при склеивании материалов со средними модулями упругости клеями также со средними модулями упругости. Клеями со средним модулем упругости хорошо склеиваются также материалы с высоким модулем упругости. Поливинилацетат – клей со средним модулем упругости неизменно даёт хорошие результаты при склеивании любых материалов.

Упругие свойства полимеров связаны с молекулярным весом. С повышением степени поляризации модуль упругости их повышается. По этой причине в качестве клеев наиболее пригодны полимеры со средними значениями молекулярных весов. Лучшими адгезионными свойствами обладают, не те фракции полиизобутиленов, которые образуют наиболее прочную плёнку и имеют самый большой молекулярный вес, а полутвёрдые, средние по молекулярному весу, фракции. Лучшими клеящими свойствами обладают также сложные виниловые полимеры со средним молекулярным весом. По этой же причине ацетилцеллюлозу, нитроцеллюлозу, метилцеллюлозу и другие эфиры целлюлозы для клеёв производят из целлюлозы, молекулы которой предварительно до определённой степени деструкцированы.

**Технология склеивания.**

Склеиваемые поверхности должны быть по возможности чистыми. Очистку производят тампоном из ткани или ваты, смоченным ацетоном, бензином или трихлоэтиленом. Металлические поверхности до очистки подвергают пескоструйной обработке или обработке абразивной шкуркой. Такая обработка увеличивает площадь поверхности металла, что повышает прочность клеевых соединений. Применяют также электрохимические методы подготовки склеиваемых металлических поверхностей, в частности алюминия. Клей должен равномерно смачивать склеиваемую поверхность. Другими словами, полярные материалы склеивают полярными клеями, неполярные материалы – неполярными клеями. Клеевая прослойка должна быть возможно тонкой, но сплошной. Если склеиваемые поверхности нельзя подогнать одну под другую и между ними имеется значительный зазор, применяют клеи с наполнителями. О зависимости прочности клеевых соединений от модулей склеиваемых материалов и клеёв уже было сказано выше. Неполярные материалы можно склеивать полярными клеями, если эти материалы соответствующим образом обработать. Лучшим методом приклеивания резины (неполярный материал) к древесины является изменение полярности резины погружением её на 1 – 2 мин в серную кислоту. Для склеивания полярными клеями полистирол обрабатывают дымящей серной кислотой, а полиэтилен – галоидами. Одним из факторов, влияющих на прочность клеевых конструкций, является коэффициент теплового расширения склеиваемых материалов. Коэффициенты расширения клеевых прослоек, как и полимеров вообще, во много раз больше коэффициентов расширения металлов. Поэтому клеевые прослойки на выпуклых поверхностях держатся прочнее, чем на вогнутых. В цилиндрической трубе из полимерного материала хорошо держится металлическая втулка, даже без клея. Для вклеивания же в металлическую трубу стержня из полимерного материала требуется применение клея, образующего упругую клеевую прослойку.

**Модифицирование клеёв.**

Растворы связующих основ клеёв должны обладать низкой вязкостью при достаточной концентрации (40 - 50%). Низкой вязкостью (хорошей растекаемостью) должны обладать и клеи в форме расплавов. Вязкость растворов и расплавов полимера зависит от его молекулярного веса. Чем он выше, тем больше вязкость.

Клеи для крепления вулканизируемых резиновых смесей с металлическими поверхностями, для крепления стеклянных баллонов электрических ламп с металлическими цоколями, горячерасплавленные клеи, клеи для липких лент должны обладать липкостью.

**Токопроводящие клеи**. Они представляют собой эбонит на основе натурального каучука, наполненный графитом. Сырая (невулканизированная) эбонитовая смесь с графитом тока не проводит. Токопроводность она приобретает только после вулканизации.

**Силиконовые клея.** Кремнейорганические мономеры, сочетающихся с синтетическими полимерными системами – термореактивными, термопластичными, а также с эластомерами, обеспечивают адгезию этих полимеров к таким неорганическим материалам, как стекло, металлические окислы, металлы, минеральные наполнители. Получаемая система органических полимеров с силиконами характеризует не только улучшенными адгезионными свойствами, но и повышенными механическами и электрическими свойствами, а также повышенной стойкостью к агрессивным средам.

**Эпоксидные клеи.** Эпоксидной называют группу из одного атома кислорода и двух атомов углерода. Клей готовят смешиванием расчётных количеств отвердителей с линейными полимерами непосредственно перед применением. Эпоксидные композиции с отвердителями – важнейшая группа конструкционных клеёв для склеивания металлов, стекла, фарфора, камня, бетона, древесины, жёстких полимеров (пластмасс). Эпоксидные клеи образуют соединения высокой прочности и требует тщательной подготовки склеиваемых поверхностей. Клеевые соединения, получаемые отверждением при комнатной температуре, могут эксплуатироваться при температуре не выше 100°С. Для эксплуатации при более высоких температурах требуется клеи горячего отверждения.

**Липкие ленты.**

Липкие клеи обычно вязкие. Липкость могут вызывать не только свободные молекулы, но и подвижные активные участки больших молекул. Многие природные и синтетические полимеры липки именно по этой причине. У липкой ленты в отличие от обычного клея липкость не должна быть очень большой. Прочность должна уменьшаться в таком порядке: связь липкого слоя с подложкой, прочность самого липкого слоя, прочность прилипания. Наиболее подходящими материалами для липкого слоя ленты оказались простые поливиниловые эфиры: от жидкого поливинилметилового эфира до твёрдого эластомера – поливинилизобутилового эфира. Чтобы получить липкую ленту с заданными свойствами, применяют смесь различных эфиров. Большой практический интерес представляют липкие ленты с подложкой из пенополиуретанов (поролона), их обычно называют мягкими лентами. Мягкие ленты применяются для герметизации окон, дверей, защита от проникновения пыли. Они обладают высокими упругим сжатием и поэтому высокими амортизирующими свойствами. Они стойки к воздействию кислот, жиров, растворителей, влаги. Липкий слой на мягкой подложке перекрыт разделительной подложкой. Для применения ленты разделительную подложку отслаивают. Применение – автомобилестроение, швейное производство, декоративная отделка, сфера электроники, строительство.

**Герметики**. Особой группой липких клеёв (замазок) являются герметики. К герметикам предъявляют как технологические требования – пластичность в исходном состоянии и липкость, так и технические: непроницаемость для газов и жидкостей, высокая и надёжная адгезия к материалам герметизируемых поверхностей, устойчивость к воздействию рабочих сред – вода, щёлочи, кислоты, минеральные масла. Применение герметика – неограниченно.

**Природные клеи.**

**Столярный клей** – или более правильное название – животные клеи.

Клеи – припои. Начнём с того, что это вовсе не клеи, а припои. Правда, припои неметаллические, полимерные. Их наносят в виде горячего расплава. Схватываются они не в результате высыхания, а при охлаждении расплава. Кто имеет дело со столярным клеем скажет, что его растворяют в воде. Да, воду мы применяем, но она остаётся в клеевой прослойке, и после отвердевания мы получаем коллоидную систему, твёрдую при комнатной температуре, - студень, или гель. И используемся расплавом этого геля. Только в гелях вода держится ещё прочнее. Вода в студне находится не в мономерной, а в полимерной форме, тогда становятся понятными её пластифицирующие свойства. Любое пересушивание прослойки животного клея приводит к хрупкости и разрушению. Расплавы животного клея затвердивают при охлаждении всего на несколько градусов и столь же легко при незначительном нагревании вновь становятся жидкими. Это позволило ещё задолго до появления синтетических клеёв создать автоматы, склеивающие в минуту более ста изделий – коробок, пакетов с пищевыми продуктами и химическими товарами. До последнего времени не было известно ни одного другого клея (ни природного, ни синтетического), образующего с водой, подобно животным клеям, твёрдые гели, расплавы которых лекко затвердевают при охлаждении и вновь плавятся при нагревании. Синтетический полимер с такими свойствами – полиакрилглицинамид – был получен только в 1967 г. Желатин – термопластичный природный полимер. Подобно воску он плавится и затвердевает. Для пайки требуется нагревать припой до температуры растекания, при которой частицы максимально подвижны, а она значительно выше температуры плавления. Нагрев животных клеёв до температуры растекания недопустим; она нередко совпадает с температурой их разложения. Поэтому в желатин вводят пластифицирующие добавки. Животные клеи могут разрушаться бактериями; чтобы этого не произошло, добавляют консервирующие агенты. Это уменьшает опасность. Поэтому на заводах при работе с животными клеями их держат подогретыми до 50 - 55°С, чтобы бактерии не развивались. С другой стороны , нельзя нагревать клей выше 60°С – он будет разлагаться. С 1814 г. Столярный клей начали делать из костей животных. Сейчас костного клея вырабатывают намного больше, чем мездрового, его изготавливали из отходов кожевенного производства. Рыбный клей изготавливают из кожи нежирных рыб, главном образом трески. Рыбий клей превращается в студень при низкой температуре, поэтому его выпускают в жидком виде, примерно пятидесятипроцентной концентрации. Из мездры готовят только клеи, а из костей лишь примерно шестая часть переходит в клей. Клеи используются где требуется высокая разрывная прочность клеевого соединения, упругость и жёсткость, столярные клеи не модифицируют – они и так неплохи, ноне всегда бывает достаточно одной прочности. Добавка глицерина или гликолей придаёт клеевым прослойкам гибкость, необходимая в переплётно – брошюровочном производстве. Сахар и декстрин предотвращают коробление при высыхании, необходим для склеивания бумажных коробок. Природная способность животных клеёв пениться полезна в производстве спичек: пористые головки зажигаются и горят нормально, а плотные – трещат и искрят. Для быстроходных автоматов, склеивающих пакеты, нужны непенящиеся составы, ив клей вводят поверхностно – активные вещества.

Столярный клей – значит надёжный. Само название «столярный» значит надёжный: мебель, кареты, оконные рамы должны служить не один десяток лет, и лучшего клея, чем животный, для столярных изделий не было.

Столярный клей и впрямь надёжен: по прочности на разрыв при склеивании он уступает только металлам. Клей быстро схватывается, не оставляет пятен, он не впитывается внутрь древесины, и прочность их возникает благодаря молекулярным силам. В зависимости от влажности воздуха клей то отдаёт, то поглощает влагу, и это несколько изменяет его прочность. Тем не менее она остаётся достаточно высокой.

**Клей морских желудей.** Оторвать морские жёлуди от днища коробля практически невозможно. На него не действуют , ни сильные кислоты, ни щёлочи, ни активные растворители. Молекула клея состоит из пяти шестичленных колец глюкозы с внутренними эпоксидными группами. А отверждается клей под действием воды. Одним из первых реальных применений такого клея – пломбирование зубов.

**Гуттаперчевые клеи.** Прочность крепления резиновой подошвы к верху обуви полихлоропреновым клеем больше, чем у клеёв из натурального гуттаперчи. Вместе с тем синтетическая, хлоропреновая гуттаперча много дешевле, чем натуральная, получавшаяся раньше в нашей стране из растений бересклета и эвкоммия. Клей 88 представляет собой раствор самовулканизирующейся смеси на основе хлоропренового каучука с добавками бутилфенолформальдегидной смолы в смеси этилацетата с бензином.

**Клеи для зубных протезов**. Сломался зубной протез. В несколько минут его можно склеить цианакрилатным клеем. Склеивают также мономерным метилметакрилатом, растворами полиметилметакрилата, но для этого нужны уже часы. Производят зубопротезные клеи и другого назначения: для фиксирования протезов в требуемом положении в полости рта. Их можно рассматривать как своего рода липкие клеи: липкость они приобретают при смачивании водой или слюной. Клеи для фиксирования протеза во рту образуют с водой мягкие упругие прослойки, предотвращающие раздражение, повреждение дёсен и болезненные ощущения вследствие этого. Они облегчают работу протезистов, избавляя их от повторных поправок или переделок. Пациентов они избавляют от лишних мук. Для производства зубного протеза сначала делают оттиск с мягкой ткани дёсен. С помощью этого оттиска делают форму из гипса или другого быстро схватывающегося и затвердевающего материала. В полученной форме прессуют или отливают протез из синтетического полимера. Опорная поверхность протеза должна точно воспроизводить микрорельеф поверхности участков мягкой ткани, на которые он надевается. В этом случае протез присасывается к мягкой ткани и прочно держится. Присасываются как плитка Иоганса – это тщательно отполированные стальные пластинки, они удерживаются за счёт тончайшего слоя атмосферной влаги. Основное назначение клеевой прослойки – это заполнение неминуемых зазоров между протезом и дёснами и обеспечение, таким образом, присасывания протеза, они должны выдерживать высокие механические нагрузки при пережёвывание пищи. Механические и физические свойства не должны меняться, должна сохраняться в стоматологической полости, не меняя своих свойств в течении 24 ч. Она удаляется и заменяется на новую раз в сутки.

**Специальные клеи.**

**Оптические клеи**. Это клеи для склеивания силикатного стекла и других неорганических прозрачных материалов в производстве оптических приборов и устройств. Важнейшим требованием к ним является заданные коэффициенты рефракции.

**Карбинольные клеи.** Это бесцветная жидкость с температурой кипения 51 - 52°С при 10 мм рт. ст. карбинольный клей с перекисью бензола в качестве катализатора отверждения применяют для склеивания металлов, стекла и фарфора. Портландцемент вводя для повышения вязкости и уменьшения усадки. Вместо цемента можно применять гипс, окись цинка, асбест и другие наполнители.

**Цианакрилатные клеи.** Связующими основами всех клеёв является, как правило, полимеры. Цианакрилатные клеи являются исключением: основой их являются мономерный цианакрилат. В начале они применялись сами по себе, потом они стали модифицироваться загустителями, пластификаторами и другими добавками. Основная особенность клея является высокая скорость полимеризации (образование 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 в ней не образуются дефектные места, «плешины», тем она быстрее полимеризуется, и прочность склеивания выше. Для склеивания этими клеями не требуется ни применения растворителей, ни нагревания, что обуславливает весьма незначительную усадку клеевой прослойки. Они склеивают – резину, пластмассы, металлы, плотные сорта древесины. Он пригоден для склеивания, если вязкость его не возрастает. Если клеем пользоваться несколько раз в день, он должен храниться в холодильнике. Клеи теряют склеивающую способность, в особенности поверхностей с кислотными свойствами. Клеи обладают едким, неприятным запахом, вызывают слезоточивость, раздражают слизистую оболочку носа и глаз, дышать парами категорически запрещается. При попадании на кожу человека (для кожи они не токсичны), но при попытки удалить с кожи они повреждают поверхность кожи. Схватываемость – несколько секунд.

**Клеи для склеивания полиэтилена**. Дело в том, что для получения прочного клеевого соединения требуется, чтобы энергия склеиваемой поверхности была выше энергии поверхности клеевой прослойки в твёрдом состоянии. Поверхностная энергия полиэтилена низкая. Возникла проблема повышения энергии 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, иначе произойдёт разрушение поверхности плёнки. Во многих случаях для придания полиэтилену адгезионных свойств его модифицируют наполнителями – древесной мукой, аэросилом (тонкодисперсным кремнеземом), окисью алюминия, их вводят в полиэтилен в количестве 8 - 10%. Хорошо склеивают полиэтилен спирто – бензольные растворы поливинилбутираля. Удовлетворительно склеивают – изоцианатные, нитрилфенольные и бутадиенакрилонитрильные клеи. Для придания адгезионных свойств поверхности грунтуют титанами, например, триэтаноламинтитанатом, титанацетилацетонатом.

**Поливинилацетатные клеи.** Мономерный виниацетат получают при взаимодействии ацетилена с уксусной кислотой в присутствии катализатора. Полимеризация его активируется светом, нагревом, перекисными катализаторами. В зависимости от степени полимеризации получают твёрдые или вязкие полимеры. В промышленности их сокращённо называют ПВА. ПВА клеи производятся в форме растворов в органических растворителях, в форме расплавов, но наиболее широко – в форме водных дисперсий. ПВА бесцветен, прозрачен, светостоек, не имеет запаха, не токсичен. Им склеивают бумагу, ткани, кожу, древесину, целлофан, стекло. Интересной областью применения ПВА водных дисперсий является повышение адгезии между новым и старым бетоном. Существуют два способа: нанесение прослойки ПВА на поверхность старого бетона или введение некоторого количества ПВА в новую цементную смесь. После нанесения клеевой прослойки вода удаляется испарением или поглощается склеиваемой поверхностью. Для обеспечения надлежащей адгезии требуется склеивание под нагревом и давлением.

**Поливинилальдегидные клеи.** Получаются поливинилальдегидные полимеры при взаимодействии поливинилацетата с альдегидами – формальдегидом, ацетальдегидом, масляным альдегидом и называютсяполивинилформалем (формваром), поливинилацеталем (альваром) и поливинилбутиралем (бутваром). Практически реакция происходит между спиртом и альдегидом, так как под действием кислот (катализатора) поливинилацетат омыляется с образованием поливинилового спирта. Катализатор омыления поливинилацетата является также катализатором присоединения альдегида к поливиниловому спирту. Последний и сам по себе является клеем. Бутвар применяют в производстве безосколочного стекла.

**Мочевиноформальдегидные клеи**. Наиболее распространены для склеивания древесины. Изготавливают из мочевины, синтезируемого из аммиака и углекислого газа, и формальдегида – из метилового спирта. Он хорошо взаимодействует с крахмалом. В отличие от столярного (животного) клея этот клей впитывается в древесину. Это обуславливает относительно низкую водостойкость их.

**Клеи для низких температур (криогенные клеи).** В качестве клеёв при таких температурах применяют эпоксиполиамиды, эпоксифенолы, нитрилфенолы и полиуретаны.