

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛЕНКАХ
ИЗ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Т. А. Волкова

Формирование адгезионных пленок из эпоксидных смол в присутствии отвердителей связано с образованием пространственных структур [1] и возникновением внутренних напряжений [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование закономерностей нарастания и релаксации внутренних напряжений в зависимости от температуры отверждения пленок и природы отвердителя.

Объектом исследования являлась эпоксидная смола ЭД-5 (эпоксиэквивалент/100 г = 0,45). Формование пленок толщиной 200 мкм осуществляли на граних полированных четырехгранных призм, изготовленных из стекла марки ТФ-1 [4]. Напряжения в подложке на границе с пленкой измеряли визуальным оптическим методом [5]. Пленкообразующие смеси готовили за несколько минут перед началом формирования пленок. Гексамтилендиамин и фенолформальдегидную смолу смешивали с эпоксидной смолой в виде растворов, первый в этиловом спирте, вторую — в ацетоне.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные о нарастании напряжений при формировании пленки из эпоксидной смолы путем отверждения над концентрированной серной кислотой при комнатной температуре (18—22°) в присутствии полиэтиленполиамина, введенного в количестве 6,0% по весу смолы. Из рисунка видно, что кинетическая кривая нарастания напряжений имеет такой же вид, как и при формировании желатиновых, нитроцеллюлозных [5] и полиэфирных [6] пленок. Отличие состоит лишь в том, что напряжения нарастают медленно и достигают небольшой величины (4 кГ/см^2).

Иная картина наблюдается в процессе формования пленок из этой же смеси при повышенной температуре (рис. 2). Видно, что длительное прогревание смеси не приводит к появлению напряжений. Это указывает на высокую скорость релаксационных процессов в затвердевающей системе. Заметные напряжения начинают проявляться при охлаждении пленки. Вначале они нарастают, а затем релаксируют до определенного значения, превышающего на порядок напряжения, возникающие при комнатной температуре (рис. 1).

Специально проведенными опытами было установлено, что эти напряжения являются обратимыми и зависят: от температуры, длительности прогрева и химической природы отвердителя (рис. 3, а и в).

Опыты проводили следующим образом. В заранее нагретый до необходимой температуры термостат помещали большое количество призм, на грани которых были нанесены пленкообразующие смеси. Каждую пленку вместе с призмой прогревали определенное время и затем охлаждали в течение одного часа до комнатной температуры, после чего измеряли напряжения.

Из приведенных на рис. 3, а, б, в данных видно, что после прогревания структурирующихся систем в течение 14 час. при 110° и соответственно 20—25 час. при 70° напряжения во всех трех случаях достигают предельных величин, не изменяющихся при дальнейшем прогревании. При комнатной температуре релаксация этих напряжений протекает в соответствии с уравнением Шведова [8] (рис. 4). Время релаксации зависит от природы отвердителя.

В условиях наших опытов наибольшее значение времени релаксации (81,2 часа) имело место при формировании пленки в присутствии полиэтиленполиамина, а наименьшее (49,7 часа) — в присутствии гексаметилендиамина. В пленках, отверженных в присутствии фенолформальдегидной смолы, время релаксации составляло 75,6 часа.

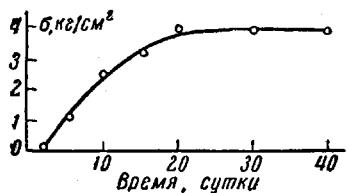


Рис. 1

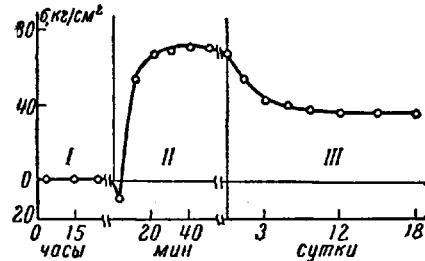


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика нарастания напряжений σ , возникающих в подложке на границе с пленкой, при ее формировании из смеси эпоксидной смолы ЭД-5 с 6% полиэтиленполиамина при 110°, нарастание этих напряжений при охлаждении от температуры формования пленок до комнатной и их релаксация при хранении системы пленка — подложка в комнатных условиях:
I — прогревание при 110°; II — охлаждение до -20° , III — хранение при 20° .

I — прогревание при 110°; II — охлаждение до -20° , III — хранение при 20° .

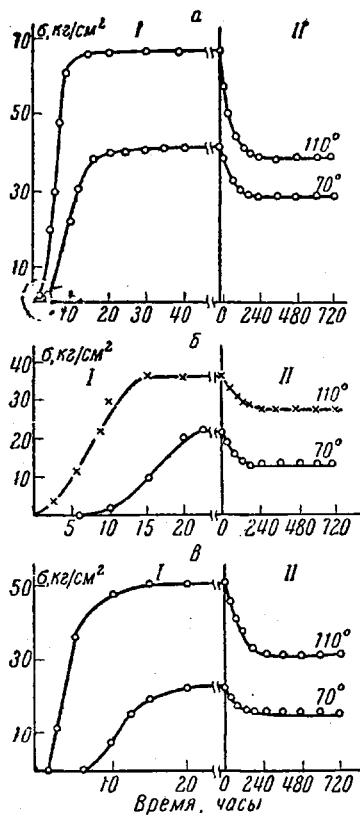


Рис. 3

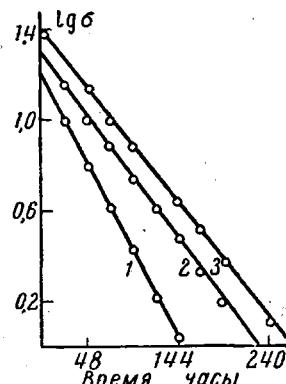


Рис. 4

Рис. 3. Влияние продолжительности прогревания пленок при различных температурах на напряжения σ , возникающие в подложках на границе с пленками после охлаждения до комнатной температуры (область I) и релаксации этих напряжений при хранении систем в комнатных условиях (область II).

a — пленки из эпоксидной смолы ЭД-5 с 6% полиэтиленполиамина; б — пленки из той же смолы и эквивалентного количества гексаметилендиамина; в — пленки из той же смолы с фенолформальдегидной смолой в весовом соотношении 1 : 1

Рис. 4. Изменение напряжений σ в подложке на границе с пленкой, сформованных при 110° из смесей эпоксидной смолы ЭД-5: 1 — с гексаметилендиамином в эквивалентном соотношении, 2 — с фенолформальдегидной смолой в соотношении 1 : 1 и 3 — с 6% полиэтиленполиамина

Из вышеприведенных данных о нарастании и релаксации внутренних напряжений при хранении в комнатных условиях пленок, сформованных при повышенных температурах, можно прийти к заключению, что эти напряжения являются термическими, обусловленные различными величинами термических коэффициентов расширения (сжатия) пленок и подложек [7].

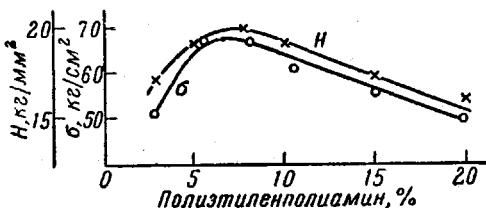


Рис. 5. Влияние процентного содержания полиэтиленполиамина в смеси с эпоксидной смолой ЭД-5 на микротвердость H и напряжение σ , возникающие в подложке на границе с пленкой, сформованной путем отверждения при 110° и последующего охлаждения до комнатной температуры

Рис. 6. Влияние весового соотношения между эпоксидной смолой ЭД-5 и фенолформальдегидной в их смеси на напряжения σ , возникающие в подложке на границе с пленкой, при ее формовании путем отверждения при 110° и последующего охлаждения до комнатной температуры

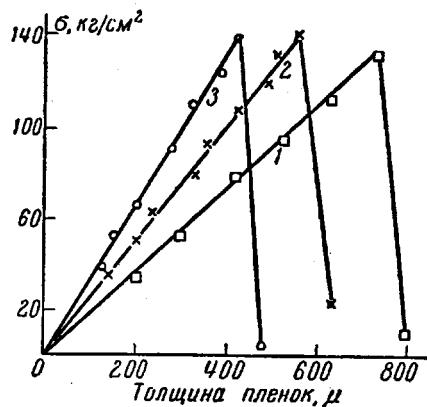
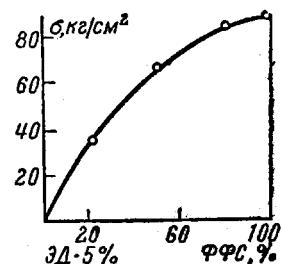


Рис. 7. Влияние толщины сформовавшихся пленок из смесей эпоксидной смолы ЭД-5:
1 — с гексаметилендиамином в эквивалентном соотношении; 2 — с фенолформальдегидной смолой в весовом соотношении 1 : 1;
3 — с 6% полиэтиленполиамина путем отверждения при 110° на напряжения σ , возникающие в подложке с пленками при охлаждении до комнатной температуры

Было исследовано влияние концентрации полиэтиленполиамина на величину внутренних напряжений, возникающих после охлаждения в течение одного часа системы пленка — подложка, предварительно прогретой при 110° в течение 15 час. (рис. 5). Из рисунка видно, что напряжения изменяются немонотонно. Максимальное значение напряжений наблюдается в интервале 6—8% концентрации отвердителя. Это свидетельствует о том, что образованию максимального числа поперечных связей препятствует не только недостаток, но и избыток полиэтиленполиамина.

В пользу этого предположения говорят также данные об изменении твердости отверженных в тех же условиях пленок. Из рис. 5 видно, что кривые напряжения (σ) и твердость (H) изменяются одинаково.

При формировании пленки в присутствии фенолформальдегидной смолы кривая напряжения — концентрация изменяется монотонно (рис. 6).

На рис. 7 приведены данные об изменении внутренних напряжений в зависимости от толщины сформованных из эпоксидной смолы пленок.

Видно, что напряжения, как и в пленках желатины, эфиров целлюлозы и полиэфиров [5, 6], с увеличением толщины изменяются линейно, и после достижения критических величин ($120-140 \text{ кГ/см}^2$) пленки самопроизвольно отслаиваются с вырыванием слоев стекла (когезионный отрыв). Это свидетельствует о том, что прочность поверхностных слоев стекла ниже прочности адгезии.

Выходы

1. Установлено, что при формировании адгезионных пленок из эпоксидной смолы при повышенных температурах возникают термические напряжения.

2. Релаксация этих напряжений протекает в соответствии с уравнением Шведова. Периоды релаксации зависят от природы отвердителя.

3. При формировании пленки в присутствии полиэтиленполиамина с увеличением его концентрации внутренние напряжения и твердость изменяются одинаково и не монотонно.

4. С увеличением толщины пленок напряжения нарастают по линейному закону. Самопроизвольный когезионный отрыв пленок наблюдается при напряжениях $120-140 \text{ кГ/см}^2$.

Институт физической химии АН СССР
Ленинградский филиал ГИПИ-4

Поступила в редакцию
11 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Марвел, Введение в органическую химию полимеров (Перевод с англ.)
Изд. ин. лит., 1961 г.
2. N. A. de Bruyne, J. Appl. Chem., 6, 303, 1956.
3. R. M. Me Crintosh, M. J. Hiza, Mod. Plast., 1958, 172.
4. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 124, 1102, 1959.
5. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 12, 497, 1960.
6. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Коллоидн. ж., 13, 417, 1961.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, М. И. Калякина, Химич. пром-сть, 1957, 5, 265.
8. Ф. Шедов, J. de Thysique, 8, 341, 1889.

INTERNAL STRESSES IN EPOXY RESINS

S. A. Shreiner, P. I. Zubov, T. A. Volkova

Summary

The increase and relaxation of stresses in epoxy resin ED-5 films in relation to their hardening temperature has been investigated by a visual optical method. Thermal stresses have been shown to arise at elevated temperatures. The relaxation of these stresses proceeds according to Shvedov's equation. The relaxation periods depend upon the nature of the hardening agent. With films formed in the presence of polyethylenepolyamine equal and non-monotonous changes in the internal stresses take place with increase in polyethylenepolyamine concentration. The stresses increase linearly with increase in film thickness. Spontaneous cohesiveal stripping off of the films is observed at stresses of $120-140 \text{ kg/cm}^2$.