

УДК 541.64:620.179.4:539.43

АДГЕЗИЯ И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

*Л. М. Виноградова, Ю. В. Жердев, А. Я. Королев,
Р. В. Симоненкова, Р. В. Артамонова**

Явления адгезии на границе раздела полимер — твердое тело играют в современной технике чрезвычайно важную роль. Прочность адгезионной связи оказывает большое влияние как на механические, так и на многие другие свойства kleевых соединений, защитных покрытий и наполненных

полимерных материалов. Применяемые на практике системы адгезив — субстрат формируются в самых разнообразных условиях, что не может не сказаться на их адгезионной прочности. Несмотря на важность изучения зависимости адгезионной прочности от технологических режимов изготовления адгезионных соединений, этот вопрос до настоящего времени остается мало изученным. В ряде работ, посвященных исследо-

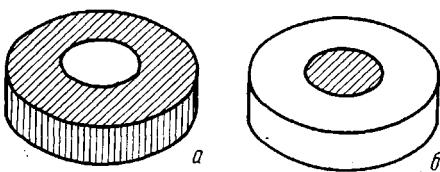


Рис. 1. Образцы для испытания адгезионной прочности в системе металл в полимере (а) и полимер в металле (б).

Заштрихованная часть — полимер

ванию адгезии связующих к наполнителю [1—4], влиянию термических режимов отверждения не уделялось должного внимания.

Цель данной работы — изучение адгезии эпоксидных смол к металлам в зависимости от температуры их отверждения, а также выяснение связи адгезии с внутренними напряжениями, возникающими в процессе формирования адгезионных соединений.

Существующие в настоящее время методы позволяют измерять не истинную адгезию, а адгезионную прочность. Последняя является функцией истинной адгезии, которая в свою очередь зависит от природы сил взаимодействия полимера и твердой поверхности. На адгезионную прочность большое влияние оказывают внутренние напряжения, возникающие в полимере в процессе его отверждения. Внутренние напряжения возникают вследствие усадки полимера при отверждении и различия температурных коэффициентов расширения адгезива и субстрата [1—3]. Для эпоксидных смол усадка сравнительно невелика и ею можно пренебречь. В зависимости от геометрии образца внутренние напряжения могут увеличивать или уменьшать адгезионную прочность.

С целью выявления роли внутренних напряжений в адгезионной прочности системы полимер — металл были изготовлены образцы двух видов «металл в полимере» (рис. 1, а) и «полимер в металле» (рис. 1, б). В первом случае внутренние напряжения в образцах создают давление на армирующий элемент, повышая значение истинной адгезии. Во втором же случае внутренние напряжения действуют в противоположном направлении (стремящиеся усилить), понижая значение адгезии. Оценку адгезионной прочности проводили путем испытания описанных образцов на сдвиг. В работе [3] показано, что образцы такой формы позволяют в некоторой степени моделировать работу стеклянного волокна в стеклопластиках, которое испытывается со стороны связующего тангенциальные и нормальные зажимающие усилия [1, 2]. Для устранения влияния на адгезионную прочность менисков отверженного полимера торцы образцов соплифовывались. Влияние торцов сравнительно невелико

* В экспериментальной работе принимала участие Г. П. Васильева.

[3], и сдвиговая прочность пропорциональна длине образцов, т. е. осевая составляющая внутренних напряжений не оказывает заметного влияния на результаты испытаний. Поэтому в дальнейшем осевая составляющая внутренних напряжений не рассматривалась. Одновременно испытывали прочность склеивания на сдвиг на стандартных плоских образцах, склеенных внахлестку, которые используются при работе с kleеевыми соединениями.

Работа проводилась на нержавеющей стали, из которой изготавливали стержни цилиндрической формы диаметром 3 и 6 мм и диски с диаметром отверстия 5 мм и наружным диаметром 25 мм. Высота стержней и дисков составляла 5 мм. Диаметр блока полимера в системе «металл в полимере» равнялся 25 мм. Чтобы устранить искажение величины адгезионной прочности за счет шероховатости, металлические стержни тщательно полировались водной дисперсией тонкодисперсного электрокорунда марки М-5 до образования гладкой поверхности. После такой обработки поверхность хорошо смачивалась водой, что свидетельствовало об отсутствии на ней органических загрязнений.

В качестве объекта исследования использовали эпоксидную смолу ЭД-5, модифицированную продуктом ДЭГ-1. Смолу отверждали полизтиленполиамином (ПЭПА). На 100 вес. ч. модифицированной смолы бралось 10 вес. ч. ПЭПА.

Образцы для испытаний готовили следующим образом. Эпоксидную смолу смешивали с ПЭПА, вакуумировали и заливали в форму. Формы для отверждения образцов изготавливали из алюминиевой фольги. С целью снижения адгезии полимера к стенкам формы до весьма низкого уровня поверхность фольги предварительно гидрофобизировали диметилдихлорсиланом [5]. При изготовлении образцов типа «металл в полимере» (рис. 1, а) в центр формы предварительно вставляли металлический стержень. В случае образцов типа «полимер в металле» (рис. 1, б) смолу заливали в отверстие металлического диска, помещенного в форму. Отверждение смолы проводили при различных температурах с последующим медленным охлаждением (в течение 5–6 час.) до комнатной температуры. После отверждения торцы образцов тщательношлифовали и полировали, чтобы удалить избыток отверженной смолы. Образцы испытывали на сдвиг при комнатной температуре. Для этого их устанавливали в специальное приспособление, которое позволяло выдавливать центральный стержень из наружного диска. Наружный диск зажимали между двумя плоскостями для предотвращения его изгиба при испытании. Скорость деформации образцов на испытательной машине составляла 2 мм/мин. После испытаний склеенных образцов поверхности разрыва были гладкими и блестящими. Характер разрушения контролировали под металлографическим микроскопом. Приведенные ниже данные по адгезионной прочности представляют средние величины из 10–15 параллельных опытов. Средняя квадратичная ошибка при измерениях адгезионной прочности составляла около 12%.

Для получения сравнимых данных по адгезионной прочности эпоксидной смолы к стали при различных температурах отверждения полимер отверждался полностью. Полноту отверждения эпоксидной смолы при выбранных температурных режимах проверяли по термомеханическим кривым, которые снимали методом периодического нагружения [6]. Обычно применяемый метод экстракции не дает возможности контролировать степень отверждения на последних стадиях, которые представляют в данном случае наибольший интерес. Из термомеханических кривых было установлено, что отверждение смолы при выбранных режимах прошло до конца, так как в начале области высокозластичности не наблюдается максимумов. Согласно полученным данным, температура стеклования полимера не зависит от температуры отверждения. Однако с ростом температуры отверждения модуль упругости в высокозластической области несколько снижается, что свидетельствует о некотором уменьшении частоты поперечных связей в пространственно-спиральном полимере.

Результаты измерений адгезионной прочности в системе «металл в полимере» в зависимости от температуры отверждения блока эпоксидной смолы приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). Из них видно, что с ростом температуры отверждения адгезионная прочность сильно возрастает. В данной серии опытов силы трения от сжимающих внутренних напряжений со стороны полимера на армирующий стержень действуют в одном направлении с истинной адгезией, повышая ее значение. Около 100° на кривых наблюдается точка излома, после которой скорость увеличения адгезионной прочности с температурой заметно возрастает. Эта точка соответствует температуре стеклования отверженного эпоксидного полимера. Максимальные значения адгезионной прочности при диаметре металлического стержня 3 мм (рис. 2, кривая 1) достигают 360 кГ/см^2 , что совпадает с данными, приведенными в работе [4] для адгезии эпоксидной смолы такого же состава к тонкой стальной проволоке. К сожалению,

режимы отверждения смол в этой статье не указываются. Кривая адгезионной прочности образцов, у которых диаметр армирующего металлического стержня составлял 6 мм, проходит несколько ниже, чем для стержня в 3 мм (рис. 2, кривая 2). Это можно объяснить различиями во внутренних напряжениях, которые с увеличением толщины слоя полимера, сжимающего армирующий элемент, возрастают. Проведенные опыты показали также, что при быстром охлаждении отверженных образцов «металл в полимере» адгезионная прочность получается на 10—15% выше, чем при медленном. Это можно объяснить только увеличением сжимающих напряжений со стороны полимера на металл из-за неравномерного охлаждения полимера.

Иная картина наблюдается в системе «полимер в металле» (рис. 2, кривая 3). В этой серии опытов с увеличением температуры отверждения полимера адгезионная прочность соединений вначале снижается, а затем, достигнув минимума, начинает резко возрастать. Ниспадающая ветвь кривой несомненно обусловлена тем, что внутренние напряжения в полимерном блоке, действующие в данном случае против сил адгезии, стремятся оторвать его от металла. С дальнейшим увеличением температуры отверждения (выше 120°) возрастание истинной адгезии делается настолько значительным, что оно перекрывает возникающие в системе отрывающие внутренние напряжения. При этом кривая адгезионной прочности начинает круто подниматься кверху. На данном участке зависимость адгезионной прочности от температуры отверждения имеет линейный характер.

В рассматриваемой нами системе «металл в полимере» адгезионная прочность σ_a может быть в общей форме выражена следующим образом:

$$\sigma_a = A + f_n \cdot P_N, \quad (1)$$

где A — истинная адгезия, зависящая от температуры; f_n — коэффициент трения покоя и P_N — нормальное давление, обусловленное внутренними напряжениями в полимере.

Чтобы оценить зависимость адгезии A от температуры отверждения полимера, пользуясь данными измеренной адгезионной прочности, необходимо знать нормальное давление P_N при различных температурах и коэффициент трения покоя. Нормальное давление эпоксидной смолы на металлический стержень в образце можно рассчитать по теореме Ляме [7, 8], считая армирующий элемент совершенно жестким, зная модуль упругости полимера E , коэффициенты линейного расширения армирующего элемента и полимера α_1 и α_2 и пренебрегая усадкой смолы при отверждении. Тогда

$$P_N = \frac{E(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T}{\mu + \frac{1+K^2}{1-K^2}} \quad (2)$$

$$\text{где } K = \frac{R_1}{R_2}$$

В этом уравнении μ — коэффициент Пуассона, ΔT — разность между температурой отверждения полимера $T_{\text{отв}}$ и температурой измерения адгезионной прочности $T_{\text{исп}}$ ($\Delta T = T_{\text{отв}} - T_{\text{исп}}$), R_1 и R_2 — радиусы армирующего элемента и всего образца соответственно.

Уравнение (2) справедливо в том случае, когда E и α не зависят от температуры. Если же, как в нашем случае, в исследуемом температурном интервале полимер претерпевает переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, т. е. когда E и α сильно изменяются, произведение $E(\alpha_2 - \alpha_1)$ нужно заменить на среднее значение в данном температурном интервале $[E(\alpha_2 - \alpha_1)]_{\text{ср}}$. В связи с тем, что при охлаждении образцов в области перехода из высокоэластического к стеклообразному состоянию время релаксации с понижением температуры резко возрастает, можно

считать, что деформации и усилия, полученные при более высоких температурах, при понижении температуры непрерывно замораживаются. В таком случае, используя модель Алфрея — Александрова [9], можно написать, что

$$[E(a_2 - a_1)]_{\text{аф}} = \frac{1}{T_{\text{отв}} - T_{\text{исп}}} \int_{T_{\text{исп}}}^{T_{\text{отв}}} \frac{(a_2 - a_1) dt}{\frac{1}{E} + \frac{1}{E_1} \left(1 - \exp \frac{\tau_t}{\theta_t} \right)} \quad (3)$$

где θ_t — время релаксации, E_1 — высокоэластический модуль.

Из выражения (3) следует, что, если полимер отверждался при $T_{\text{отв}} < T_c$, когда в температурной области от $T_{\text{отв}}$ до $T_{\text{исп}}$ E и a можно считать постоянными, а время релаксации θ_t велико, внутренние напряжения при

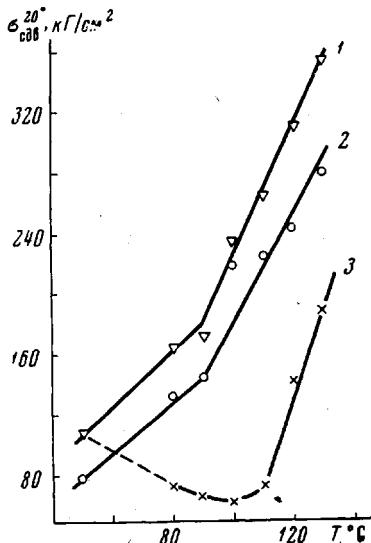


Рис. 2

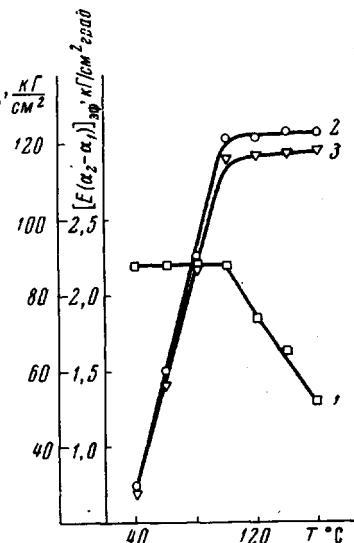


Рис. 3

Рис. 2. Влияние температуры отверждения эпоксидного полимера на адгезионную прочность соединения его со сталью в системе металл в полимере (1 и 2) и полимер в металле (3). Диаметр стержня 3 (1), 6 мм (2); диаметр отверстия в металлическом диске 5 мм (3)

Рис. 3. Зависимость $[E(a_2 - a_1)]_{\text{аф}}$ (кривая 1) и нормального давления P_N (2 и 3) от температуры отверждения эпоксидного полимера. Диаметр стержня 3 (1, 2) и 6 мм (3)

температуре испытания будут пропорциональны ($T_{\text{отв}} - T_{\text{исп}}$). Если же $T_{\text{отв}} > T_c$, то такой пропорциональности не будет, и, начиная с $T_{\text{отв}} = T_c$, внутренние напряжения будут мало зависеть от температуры отверждения. Правильность сделанного предположения была подтверждена нами прямыми измерениями внутренних напряжений консольным методом.

В связи с тем, что значения произведения $E(a_2 - a_1)$ для исследованных нами композиций не известны, для их определения были проведены консольным методом [10] прямые измерения внутренних напряжений $\sigma_{\text{вн}}$ в эпоксидных покрытиях, сформированных по тем же самым режимам, которые применялись при определении адгезионной прочности. Зная $\sigma_{\text{вн}}$ и применяя закон Гука для плосконапряженного состояния, мы рассчитали величины $[E(a_2 - a_1)]_{\text{аф}}$ для выбранных температурных режимов отверждения. Скорость охлаждения образцов, предназначенных для определения внутренних напряжений и для изучения адгезионной прочности, была одинаковой. Удлинение полимера в образцах для измерения внутренних напряжений было ограничено стальной подложкой. Поэтому можно считать, что формирование внутренних напряжений и релаксация в обоих случаях

происходят в одинаковых условиях. Полученные значения $[E(a_2 - a_1)]_{\text{эфф}}$ подставляли затем в уравнение (2) и находили величины нормального давления со стороны полимера на армирующий элемент с учетом релаксационных явлений и изменений E и a с температурой. Измерение внутренних напряжений, как и адгезионной прочности, проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ$).

Графическая зависимость P_N от температуры отверждения эпоксидного полимера, определенная этим методом, изображена на рис. 3. Здесь же приводятся результаты измерений зависимости $[E(a_2 - a_1)]_{\text{эфф}}$ от $T_{\text{отв}}$. Согласно полученным данным, в условиях отверждения ниже 100° величины $[E(a_2 - a_1)]_{\text{эфф}}$ (кривая 1) не зависят от температуры отверждения, а выше указанной температуры начинают быстро падать. Это можно объяснить, как уже упоминалось выше, резким падением кажущегося модуля упругости полимера выше температуры стеклования (рис. 2) и увеличением роли релаксационных явлений. Нормальное давление P_N в системе «металл в полимере» в температурном диапазоне отверждения до 100° с увеличением $T_{\text{отв}}$ линейно возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 3). При дальнейшем повышении температуры рост P_N сильно замедляется.

Некоторое повышение температуры, при которой наблюдается излом на кривой 1 (рис. 3), по сравнению с температурой стеклования полимера объясняется, вероятно, тем, что падение модуля упругости выше точки стеклования вначале компенсируется увеличением a_2 .

Полученная зависимость внутренних напряжений в эпоксидном полимере от температуры его отверждения аналогична описанной в литературе и измеренной по изгибу пластиинки [11]. Однако при определении внутренних напряжений поляризационно-оптическим методом на образцах, моделирующих стеклопластик, такого резкого излома кривой в области температур отверждения около 100° не наблюдается [1, 2, 12–14]. Число полос при испытании оптическим методом меняется в первом приближении линейно в зависимости от $T_{\text{отв}}$ полимера. Это связано, вероятно, с тем, что число полос пропорционально не напряжениям, а деформации и степени ориентации

$T_{\text{отв}}$

тации [15]. Последние, в свою очередь, пропорциональны $\int_{T_{\text{исп}}}^{T_{\text{отв}}} (a_2 - a_1) dt$ и возрастают приблизительно линейно с ростом температуры, так как коэффициент термического расширения полимера при переходе через T_c не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается [2].

Таким образом, значительный рост адгезионной прочности (рис. 2) в условиях отверждения смолы при температурах выше 100° нельзя объяснить влиянием внутренних напряжений, хотя ниже этой температуры такое объяснение представляется возможным. Для проверки этого предположения нами были проведены опыты по исследованию адгезионной прочности в системе «металл в полимере» при различных температурах отверждения адгезива в диапазоне 80 – 180° , но постоянном давлении P_N . С этой целью на стальные стержни из разбавленного раствора вначале наносился тонкий слой (около $15 \mu\text{m}$) эпоксидной смолы того же состава, который отверждался при различных температурах. Затем эти стержни, как описано выше, заливались в формах эпоксидной смолой. Отверждение блока смолы проводили в данной серии опытов всегда при одной и той же температуре 80° . Вследствие этого нормальные давления и концентрация напряжений на торцах образца, которые определяются свойствами всего блока полимера, будут для всех образцов данной серии совершенно одинаковыми. В то же время адгезионное взаимодействие на границе металл — полимер должно зависеть от температуры отверждения нанесенной на металл пленки эпоксидного полимера.

Данные по адгезионной прочности подобных образцов приведены на рис. 4 (кривая 1). В этом случае в условиях отверждения при температурах

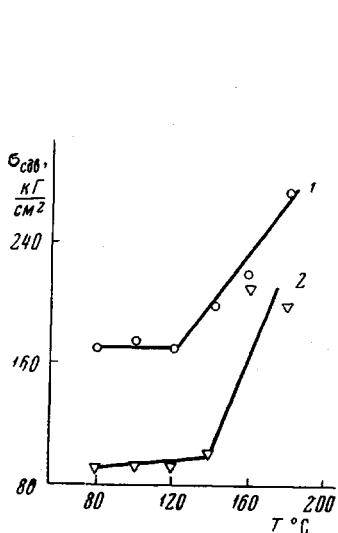


Рис. 4

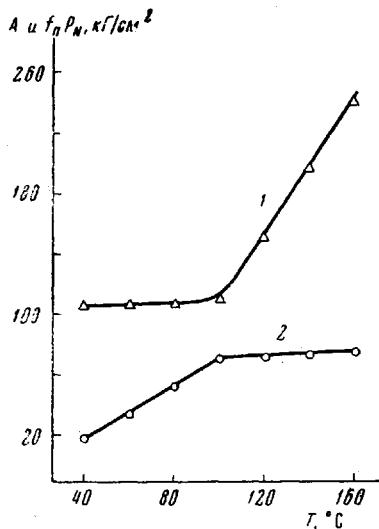


Рис. 5

Рис. 4. Влияние температуры отверждения тонкой пленки эпоксидного полимера, прилегающего к металлу, на адгезионную прочность к стали в системе металл в полимере, когда нормальное давление P_N постоянное (1), и зависимость адгезионной прочности от температуры отверждения для стандартных плоских образцов на сдвиг (2)

Рис. 5. Зависимость составляющих адгезионной прочности эпоксидной смолы к стали (адгезии A (1) и силы трения $f_n P_N$ (2)) от температуры отверждения полимера

ниже 120° адгезионная прочность образцов не зависит от температуры отверждения и равна прочности обычных образцов, отверженных при 80° (рис. 2, кривая 1). При отверждении же в условиях нагрева выше указанной температуры адгезионная прочность с температурой отверждения непрерывно возрастает. Нарастание адгезионной прочности с температурой в области температур отверждения 120 — 180° несомненно связано с увеличением истинной адгезии полимера к стали, так как захватывающие внутренние напряжения в данном случае сохранились на одном и том же уровне.

Такая же закономерность наблюдается и при испытании на сдвиг стандартных плоских образцов (рис. 4, кривая 2), когда внутренние напряжения действуют параллельно плоскости склейки, заметно ослабляя ее.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что в условиях отверждения эпоксидной смолы при температурах ниже 100 — 120° истинная адгезия сравнительно невелика и мало зависит от температуры отверждения. При отверждении же выше указанной температуры с ростом температуры отверждения адгезия сильно возрастает. Это свидетельствует об изменении механизма взаимодействия металл — полимер в указанной области и образования прочных адгезионных связей, в частности химических.

Значительную роль в адгезионной прочности, как показано в данной работе, играют также силы трения и внутренние напряжения, которые могут сильно увеличивать или уменьшать адгезионную прочность. Зная величину P_N в зависимости от температуры отверждения, можно оценить значения истинной адгезии A и коэффициента трения покоя f_n , используя выражение (1). Для определения f_n и A были взяты экспериментально определенные значения адгезионной прочности при температурах отверждения ниже точки стеклования ($A = \text{const}$) для двух различных температур (рис. 2). Для этих же температур брали значения нормального давления P_N (рис. 3) и решали систему двух уравнений типа (1), откуда находили величины f_n и A . Коэффициент трения покоя f_n оказался равным 0,6. Зная f_n , можно рассчитать величину адгезии A в зависимости от температуры отверждения полимера для температурного диапазона 100 — 180° .

Зависимость A и силы трения f и P_N от температуры отверждения смолы приведена на рис. 5. Зная величины A , P_N и f_n , можно рассчитывать адгезионную прочность в зависимости от термических режимов отверждения полимера. Наблюдавшиеся нами закономерности в системе металл — полимер могут быть, по всей вероятности, перенесены и на стеклопластики. Адгезионная прочность и истинная адгезия в последних также должны зависеть от термического режима отверждения связующего.

Выводы

1. Исследована адгезионная прочность в системе эпоксидный полимер — нержавеющая сталь в зависимости от температуры отверждения ($T_{\text{отв}}$) смолы и направления действия внутренних напряжений. Когда внутренние напряжения приводят к появлению нормального давления на поверхности раздела (зажимающие усилия), адгезионная прочность образцов с ростом $T_{\text{отв}}$ непрерывно увеличивается. При внутренних напряжениях противоположного знака вначале наблюдается снижение адгезионной прочности, а затем резкое ее повышение. Дано объяснение наблюдаемым явлениям.

2. Внутренние напряжения с ростом $T_{\text{отв}}$ до $100—120^\circ$ возрастают, а выше указанной температуры остаются практически постоянными. Проведены измерения адгезионной прочности образцов при различных $T_{\text{отв}}$ полимера, но постоянном значении внутренних напряжений в системе. Полученные данные позволили установить, что истинная адгезия с ростом $T_{\text{отв}}$ выше $100—120^\circ$ сильно возрастает, что свидетельствует об изменении механизма взаимодействия металла с полимером и образовании более прочных, возможно даже химических, адгезионных связей. Ниже указанной температуры адгезия сравнительно невелика и не зависит от $T_{\text{отв}}$.

3. Выделена составляющая адгезионной прочности, связанная с силами трения, и найден коэффициент трения покоя для пары сталь — эпоксидный полимер.

Поступила в редакцию
31 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Х. Т. Кортен, *Фаразрушение армированных пластиков*, изд-во «Химия», 1967.
- Г. Д. Андреевская, *Высокопрочные ориентированные стеклопластики*, изд-во «Наука», 1966.
- F. I. Gagge, *ASTM Bulletin*, 1959, № 235, 63.
- Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткин, А. М. Ильинский, Р. З. Ханцис, Сб. *Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*, изд-во «Наука», 1967, стр. 95.
- А. Я. Королев, П. В. Давыдов, Л. М. Виноградова, Р. В. Симоненкова, Сб. *Адгезия полимеров*, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 3 и 137.
- В. А. Карагин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. хими*, 23, 530, 1949.
- А. И. Сегал, *Прикладная теория упругости*, Судпромгиз, 1961.
- Н. И. Безухов, *Теория упругости и пластичности*, Гостехиздат, 1953.
- Т. Алфрей, *Механические свойства высокополимеров*, Изд-во иностр. лит., 1952.
- А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, *Высокомолек. соед.*, 2, 1709, 1960.
- H. Dappenberg, *SPE Journal*, 21, 669, 1965.
- Н. Л. Абубов, Г. А. Молодцов, Сб. *Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*, изд-во «Наука», 1967, стр. 182.
- A. Matting, H. Haferkampf, *Glastechn. Ber.*, 37, 15, 1964.
- W. Haslett, F. I. Gagge, *Mod. Plast.*, 40, 135, 1962.
- Л. Трелоар, *Физика упругости каучука*, Изд-во иностр. лит., 1953.

ADHESION AND INTERNAL STRESSES IN POLYMERS

L. M. Vinogradova, Yu. V. Zherdev, A. Ya. Korolev,
R. V. Simonenkova, R. V. Artamonova

Summary

Adhesion strength in system epoxide resin-stainless steel has been studied in dependence on setting temperature and direction of internal stresses. The role of authentic adhesion and internal stresses in the adhesion strength has been estimated