

УДК 678.64:620.179.4

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ  
И КОЛИЧЕСТВА ТРИЭТАНОЛАМИНТИТАНАТА НА АДГЕЗИЮ  
ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ К СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКЕ**

***Ю. А. Горбаткина, Ю. В. Жердев, М. Ю. Кориндясова***

Адгезионные свойства эпоксидных смол, отверженных различными соединениями, исследованы в целом ряде работ [1—5]. Однако в этих работах недостаточно изучено влияние температуры отверждения и количества отвердителя на адгезионную прочность полимера. Между тем эти параметры могут влиять не только на характер явлений, протекающих на границе полимер — твердое тело, но и на механические свойства полимера. Поэтому изучение этих вопросов имеет большое значение для выбора технологии изготовления эпоксидных пластиков и kleевых соединений.

В данной работе исследовали адгезию и механические свойства отверженного эпоксидного полимера, состоящего из эпоксидной смолы ЭД-5 и диэтилентриаминовой эпоксидной смолы ДЭГ-1, в зависимости от температуры отверждения и количества отвердителя. Отвердителем служил триэтаноламиниттанат (ТЭАТ), количество которого меняли от 5 до 20% от веса связующего.

**Методика измерений**

Необходимым условием для сравнения адгезионных свойств полимеров, полученных при различной температуре, является полнота прохождения реакции отверждения. Степень отверждения контролировали экстракцией и термомеханическим методом. Количество образующегося нерастворимого полимера (гель-фракции) определяли экстракцией ацетоном в течение 10 час. в приборе Сокслета. Образцы считали полностью отверженными, если количество гель-фракции составляло не менее 98,5—99%. Однако на последних стадиях образования сетки экстракция не дает точных данных о степени отверждения [6], так как полимер может стать полностью нерастворимым задолго до конца реакции. Поэтому снимали также термомеханические кривые исследуемых полимеров. Для этого определяли деформацию одноосного сжатия в диапазоне температур 20—300° при скорости подъема температуры 1 град/мин. Образцы имели форму прямоугольного бруска 4,5 × 4,5 × 12 мм. Диаметр пuhanсона, давящего на образец, равнялся 6 мм. Температуру измеряли термопарой, помещенной в центре образца. Через каждые 10° измеряли деформацию образца за 5 сек. при напряжении  $\sigma = 1 \text{ кГ/см}^2$ . Деформации образцов при такой нагрузке при всех исследованных температурах были невелики (не более 1%).

Некоторые термомеханические кривые приведены на рис. 1. Образцы считали полностью отверженными, когда дополнительный длительный прогрев при температуре отверждения не приводил к изменению вида термомеханической кривой. Из термомеханических кривых были определены температура стеклования  $T_c$  и модуль высокозластичности  $E_1$  (таблица), который позволяет ориентировочно судить об относительной густоте образующейся трехмерной сетки [7].

На основании данных экстракции и термомеханики было выбрано время, обеспечивающее при каждой температуре наиболее полное отвержение полимера (таблица).

Для полученных таким образом полимеров измеряли адгезионную прочность к стальной проволоке и некоторые механические характеристики. Для образцов в форме двухсторонней лопатки на стандартной разрывной машине с постоянной скоростью

деформации ( $v = 30 \text{ мм/мин}$ ) при комнатной температуре были сняты диаграммы растяжения, из которых по стандартной методике [8, 9] были найдены предел прочности при растяжении, разрывное удлинение, а также модуль упругости для стеклообразного состояния. Адгезию исследуемых эпоксидных композиций характеризовали сдвиговой адгезионной прочностью  $\tau_{\text{адг}}$  к стальной проволоке марки ОВС диаметром 150  $\mu\text{м}$ . Методика изготовления образцов описана в работе [10]. Разрушение склейки проводили при комнатной температуре на разрывной машине типа Шоппер с маятниковой системой нагружения при постоянной скорости перемещения нижнего зажима, равной 200  $\text{мм/мин}$ . Характер разрушения контролировали визуально и под микроскопом при увеличении в 60 раз. Во всех случаях на проволоке не было обнаружено следов полимера.

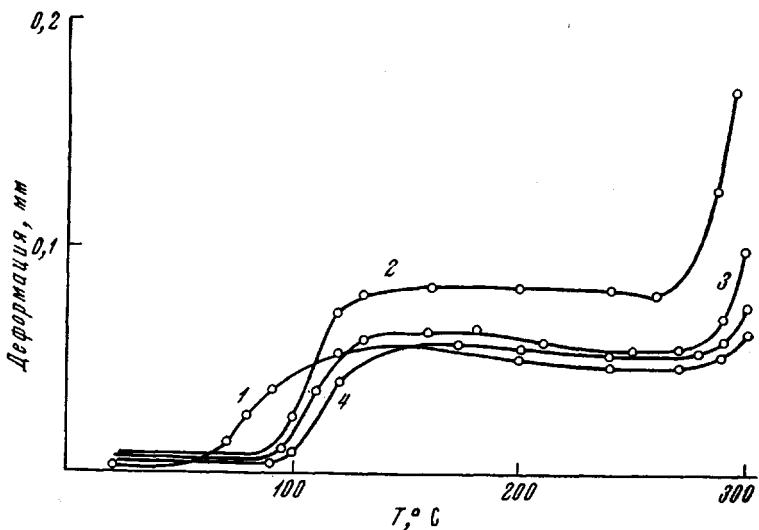


Рис. 1. Термомеханические кривые эпоксидных полимеров, отверженных при 140° с различным количеством триэтаноламинититаната:  
1 — 5, 2 — 20, 3 — 15, 4 — 20%

Применяемое приспособление обеспечивало одновременное изготовление 85 образцов. Площадь склейки  $S$  в такой партии обычно варьировалась от 0,4 до 1  $\text{мм}^2$ .

Предварительные исследования показали, что для образцов, отверженных по любому из режимов (таблица), адгезионная прочность с увеличением площади склейки закономерно уменьшалась (рис. 2). Такую же зависимость  $\tau_{\text{адг}}$  от площади склейки наблюдали в работе [11] при исследовании адгезии карбамидных смол к стеклянному волокну и в работе [12] при разрыве массивных образцов стекла, склеенных бутафольной пленкой. Так как в наших опытах при увеличении площади склейки от

#### Влияние количества отвердителя и температуры отверждения на адгезию, температуру скелования, модуль высокозластичности и модуль упругости эпоксидного полимера

Связующее	ТЭАТ, %	Температура отверждения, °C	Время отверждения, часы	Адгезионная прочность		$T_c$ , °C	$E_1$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$E$ , $\text{kG}/\text{мм}^2$
				количество образцов	$\tau_{\text{адг}}$ , $\text{kG}/\text{см}^2$			
ЭД-5	5	140	22	41	702	65	2,5	286
	10		12	37	522	85	2,4	285
	15		7	31	477	85	1,9	350
	20		4	38	530	95	0,99	290
ДЭГ-1	10	80	30	37	454	85	2,2	285
	100		20	53	508	85	1,9	285
	140		12	47	487	85	1,9	285
	160		7	34	592	85	1,7	285
	180		5	50	571	95	1,7	285
	200		3	24	750	--	--	285

0,4 до 1  $\text{мм}^2$  адгезионная прочность образцов уменьшается в 1,5 раза (рис. 2), то в дальнейшем для сравнения брали образцы с  $S = 0,5\text{--}0,6 \text{ мм}^2$ . Этот интервал был выбран потому, что в нем, как правило, попадало максимальное число образцов (таблица). Точность измерений  $\tau_{\text{адг}}$  — 5—7%.

### Результаты измерений

Измерения показали, что и температура отверждения, и количество отвердителя заметно влияют на адгезию. Зависимость  $\tau_{\text{адг}}$  от количества отвердителя (рис. 3) описывается кривой с минимумом. Наибольшей адгезионной прочностью обладает полимер, отверженный 5% ТЭАТ. Такой

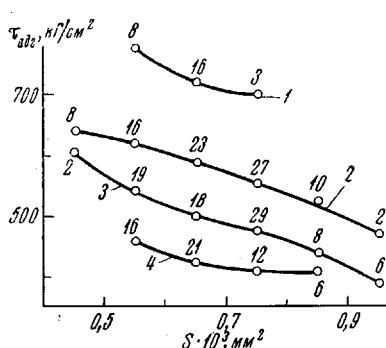


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности от площади склейки для образцов с 10% ТЭАТ и температурой отверждения:

1 — 200, 2 — 180, 3 — 140, 4 — 80°.  
Цифры показывают число испытанных образцов

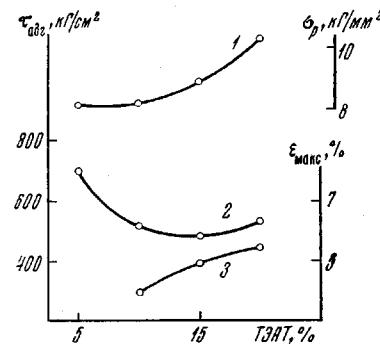


Рис. 3. Зависимость предела прочности при растяжении σ (1),  $\tau_{\text{адг}}$  (2) и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon$  (3) эпоксидного полимера от содержания ТЭАТ. Температура отверждения 140°

же характер изменения адгезии при изменении содержания отвердителя наблюдался в работе [13] для эпоксидной смолы, отверженной диэтилентриамином. Полученная зависимость  $\tau_{\text{адг}}$  от количества ТЭАТ может объясняться несколькими причинами. Если заметную роль в адгезии играют химические связи между отверженным полимером и поверхностью металла, как предполагают многие авторы [14], то снижение адгезии с увеличением содержания ТЭАТ, вероятно, связано с уменьшением количества эпоксидных групп, реагирующих с металлом, вследствие конкуренции со стороны молекул отвердителя, который вступает в реакцию со смолой. В пользу этого говорит уменьшение величины модуля высокоеэластичности  $E$ , при увеличении количества ТЭАТ (таблица), что в свою очередь говорит об уменьшении густоты трехмерной сетки, вероятно, ввиду того, что избыток отвердителя блокирует эпоксидные группы смолы. Уменьшение частоты спшивки в свою очередь также может способствовать снижению адгезионной прочности. Однако изменение количества ТЭАТ может влиять не только на густоту сетки, но и на характер межмолекулярного взаимодействия. Об этом свидетельствует изменение температуры стеклования в образующейся системе. При 5% отвердителя температура стеклования (таблица) равна всего 65°. С увеличением количества ТЭАТ температура стеклования повышается до 85° при 10 и 15% ТЭАТ, а при 20% ТЭАТ равна 95°. Изменение межмолекулярного взаимодействия в полимере подтверждается данными о сорбции воды, которые были получены по методу Михайлова и Тарасовой [15]. Оказалось, что при увеличении ТЭАТ от 5 до 20% коэффициент диффузии воды уменьшается более чем в два раза (от  $D = 13,5 \cdot 10^{-10}$  до  $D = 6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ ), а коэффициент растворимости возрастает при этом в три раза (от  $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $\sigma = 7 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3 \text{ мм рт. ст.}$ ).

Введение различного количества отвердителя изменяет не только адгезию, но и механические характеристики полимера. Как видно из рис. 3, предел прочности при растяжении и относительное удлинение образцов с повышением содержания ТЭАТ увеличиваются. Модуль упругости для стеклообразного состояния (таблица) имеет наибольшее значение при 15% отвердителя. Из рис. 3 и таблицы видно, что при отверждении эпоксидного компаунда различным количеством ТЭАТ корреляции между механическими свойствами и адгезией не наблюдается.

Влияние температуры отверждения на адгезионную прочность эпоксидного полимера исследовалось на композиции, содержащей 10% ТЭАТ. Оказалось, что с ростом температуры отверждения адгезионная прочность

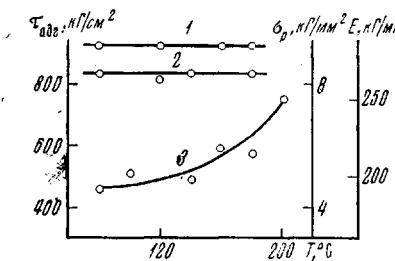


Рис. 4

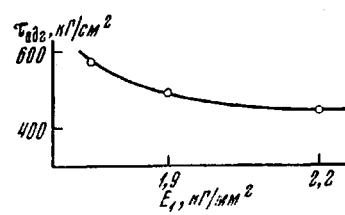


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость модуля упругости для стеклообразного состояния  $E$  (1),  $\sigma$  (2) и  $\tau_{\text{адг}}$  (3) от температуры отверждения

Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности от  $E_1$

полимера значительно увеличивается (рис. 4). Для образцов, отверженных при 200°, адгезионная прочность более чем в 1,5 раза выше, чем у образцов, отверженных при 80° (таблица). В то же время густота пространственной сетки полимера, о которой можно судить по величине модуля высокомодульности (таблица), с ростом температуры отверждения заметно уменьшается. Это совпадает с данными работы [16]. Таким образом, с увеличением модуля высокомодульности  $\tau_{\text{адг}}$  несколько уменьшается (рис. 5). В данном случае структура образующегося полимера мало влияет на адгезионную прочность. Предполагая, как и раньше, что адгезия определяется образующимися химическими связями, следует принять, что число их возрастает с увеличением температуры отверждения. Это позволяет предположить, что энергия активации реакции полимер — металл больше, чем процесса отверждения полимера. Кроме того, при повышении температуры происходит понижение вязкости реакционной среды до начала желатинизации, что способствует лучшему контакту полимера с металлом, а следовательно, и лучшей адгезии.

Из рис. 4 также видно, что механические свойства полимера, отверженного при разных температурах, предел прочности при растяжении и модуль упругости для стеклообразного состояния от температуры отверждения не зависят. Какой-либо корреляции между зависимостью адгезионной и когезионной прочности в застеклованном состоянии от температуры отверждения для эпоксидных полимеров установить не удалось.

## Выводы

В результате исследования влияния количества отвердителя и температуры отверждения на адгезию эпоксидной смолы к стальной проволоке установлено: адгезионная прочность значительно возрастает при повышении температуры отверждения; зависимость величины адгезии от количества отвердителя проходит через минимум; механические свойства отверженных полимеров не зависят от температуры отверждения и из-

меняются при изменении содержания отвердителя, явной корреляции между механическими свойствами застеклованного полимера и его адгезионной прочностью не наблюдается.

Поступила в редакцию  
1 X 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. А ндреевская, Ю. А. Горбаткина, А. М. Ильинский, Р. З. Хаппикс, Сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, изд-во «Наука», 1967, стр. 95.
2. А. Д. Бернацкий, Ю. А. Горбаткина, С. С. Епифанова, Г. А. Молодцов, А. М. Куперман, Б. А. Киселев, Сб. Применение стеклопластиков в народном хозяйстве, Изд-во МДНТИ им. Дзержинского, 1966, стр. 55.
3. Н. Alter, W. Soller, Industr. and Engng Chem., 50, 922, 1958; Химия и технология полимеров, 1959, № 6, 133.
4. N. A. de В гиупе, J. Appl. Chem., 6, 353, 1956.
5. Г. Д. А ндреевская, Г. В. Ширяева, Сб. Применение стеклопластиков в машиностроении, Изд-во МДНТИ им. Дзержинского, 1963, стр. 9.
6. Р. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1958.
7. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. Методы определения упругости на растяжение, ГОСТ 9550-60.
9. Методы испытания на растяжение ГОСТ 11262-65.
10. Р. З. Волошинова, А. М. Ильинский, А. И. Чернышева, Ю. А. Горбаткина, Г. Д. А ндреевская, Адгезия и прочность адгезионных соединений (материалы конференции), Изд-во МДНТИ им. Дзержинского, 1968, стр. 88.
11. А. И. Криконосов, М. С. Акутин, С. Н. Никонова, Е. А. Лашкова, Л. И. Голубенкова, Механика полимеров, 1968, 1119.
12. Г. М. Бартенев, В. Т. Маринина, Высокомолек. соед., 3, 783, 1961.
13. А. М. Malloy, W. Soller, A. L. Roberts, Paint, Oil Chem. Rev., 116, 14, 1957.
14. Г. Д. А ндреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, изд-во «Наука», 1966.
15. М. М. Михайлов, М. П. Тарасова, Ж. теорет. физики, 21, 1954, 1957.
16. В. Г. Хозин, Н. С. Прохорова, В. А. Воскресенский, Пласт. массы, 1968, № 10, 24.

---

#### THE INFLUENCE OF THE CURING TEMPERATURE AND THE QUANTITY OF TRIETHANOLAMINE TITANATE ON THE ADHESION OF EPOXY RESINS TO STEEL WIRE

*Yu. A. Gorbatkina, Yu. V. Zherdev, M. Yu. Korindiyasova*

#### Summary

The adhesion of epoxy resins to steel wire and the dependence of the mechanical properties of the plasticized polymer on the curing temperature and the quantity of curing agent were studied. It was shown that the adhesion strength increases greatly if the curing temperature is raised. The dependence curve of the adhesive strength on the quantity of curing agent has a minimum value. The limit stress value, the relative elongation at the rupture point, the modulus of elasticity in the glassy state of cured polymers change with the change of curing agent content in the epoxy resin. A clear correlation between the mechanical properties of the plasticized polymer and its adhesive strength was not observed.

---