

УДК 541.64:547(582+431)

**АДГЕЗИОННАЯ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ОТВЕРЖДЕННЫХ СМОЛ
НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА РЕЗОРЦИНА**

*Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Зеленев Ю. В.,
Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С.*

Обнаружено, что эпоксидные смолы на основе диглицидилового эфира резорцина и 4,4'-диаминодифенилсульфона, отверженные на металлической подложке, при некоторой температуре отслаиваются от нее. Предложено этой температурой характеризовать адгезионную термостойкость смол. Анализируются причины изменения адгезионной термостойкости в зависимости от условий отверждения. В матрице отверженной смолы обнаружены включения, которые связываются с недорастворившимся отвердителем. Найдена корреляция концентрации обнаруженных включений и адгезионной термостойкости.

В настоящее время из-за многочисленности факторов, влияющих на адгезию [1–3], нет установившегося мнения о механизме адгезионных явлений. В связи с этим вопрос отыскания феноменологических зависимостей между характеристиками адгезии является актуальным.

Нами было замечено, что при отверждении эпоксидных смол на металлической подложке* между образующимся трехмерным полимером и металлом возникает прочный адгезионный контакт. Такой контакт позволял использовать подложку в качестве электрода при исследовании диэлектрических свойств отверждаемых смол [4]. При нагревании отверженных смол оказалось, что существует температура, при которой контакт между электродом и отверженной смолой в результате ее отслаивания нарушается. Этот момент мы отчетливо регистрировали по резкому падению измеряемой емкости, а отмеченная температура могла служить мерой адгезионной термостойкости отверженной смолы по отношению к материалу подложки.

Ниже будут рассмотрены данные по адгезионной термостойкости серии образцов, различающихся соотношением реагентов и температурой отверждения. Отвердителем служил 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС). Отвержение проводили при температурах 110–190°. Завершенность реакции отверждения контролировали диэлектрическим методом [4].

На рис. 1 представлена типичная экспериментальная кривая, на первом участке которой имеет место повышение емкости: смещение этой области кривой с увеличением частоты поля к высоким температурам указывает на «размораживание» молекулярной подвижности, которая носит релаксационный характер. Далее следует резкое падение измеряемой емкости, которое не может быть связано с эффектами релаксации, так как температурное положение максимума не зависит от частоты электрического поля. Температуру максимума мы относили к моменту отслаивания смолы от подложки, в результате которой измеряемая емкость резко снижалась.

Качественный вид остальных кривых подобен; все различия наблюдаются при температуре максимума. Ниже приведены температуры отслаивания

* Подложкой служила пластинка из протравленной нержавеющей стали.

К статье Кочервинского В. В. и др., к стр. 1697

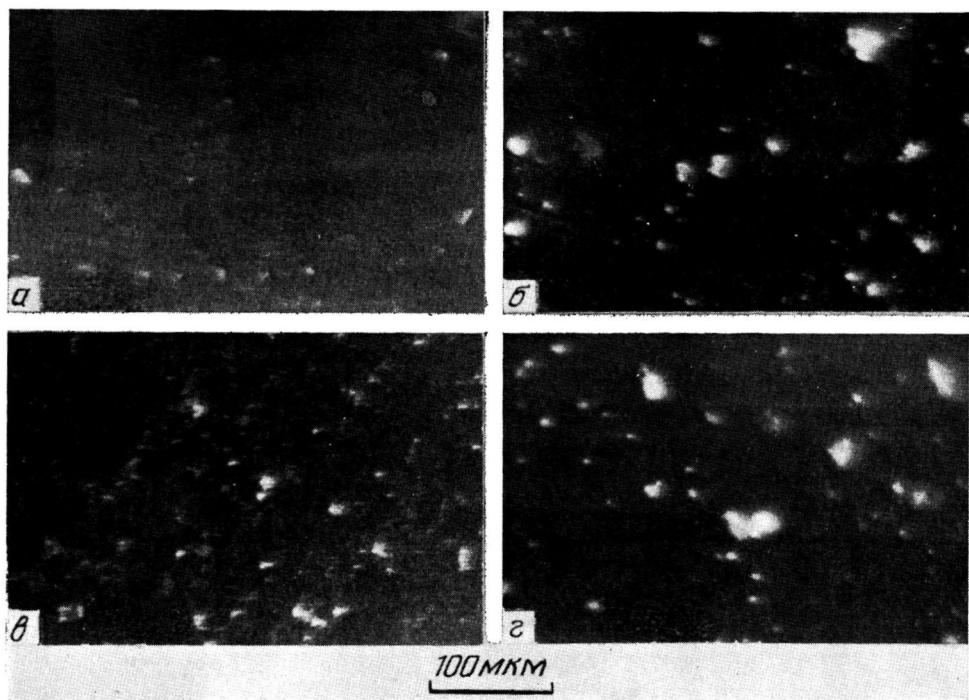


Рис. 2. Микрофотографии поверхности отверженной смолы в отраженном свете; содержание отвердителя 0,6 (а); 1,4 (б) и 1 от стехиометрии (γ, δ) при $T_{\text{отв}}=150$ (а, б, γ) и 130° (δ)

К статье Кочервинского В. В. и др., к стр. 1843

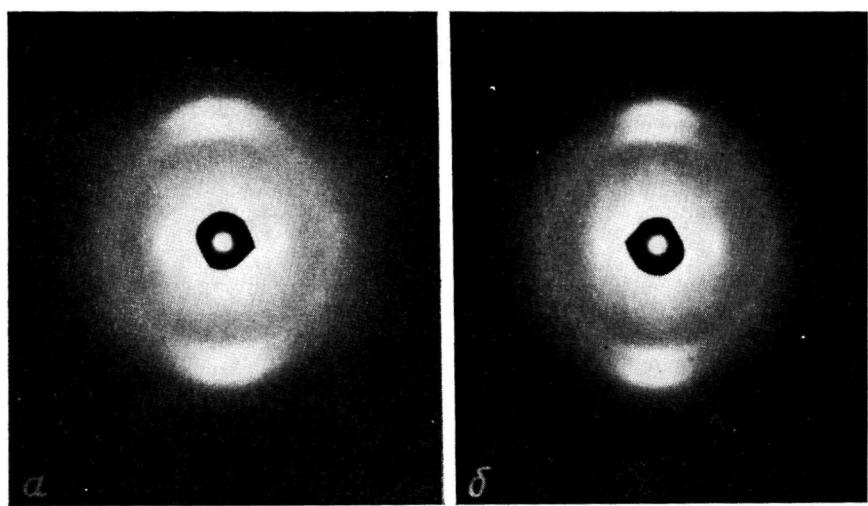


Рис. 2. Фоторентгенограммы исходной (а) и обработанной средой ССЦК 5 суток (δ) пленок

смол T_{kp} от подложки для разных температур отверждения и при стехиометрическом соотношении компонент.

$T_{kp}, ^\circ\text{C}$	187	193	204	206	226	228	243
$T_{\text{отв}}, ^\circ\text{C}$	130	140	150	160	170	180	190
n	14	7,3	4,4	4,1	3,8	2,7	1,8

(n — число включений на участке поверхности постоянной площади (см. ниже)).

Наблюдалась пропорциональная зависимость между температурой отверждения и температурой отслаивания образца от подложки, причем

отслаивание всегда носило адгезионный характер. Температура разрыва адгезионного контакта заключена в интервале 180—250°. Энергия теплового движения при таких температурах достаточно мала, чтобы в нашем случае стать определяющей для нарушения адгезионного контакта.

Внутренние напряжения, которые накапливаются в отверженной смоле при отверждении [5], могут способствовать нарушению адгезии с температурой. Концепция внутренних напряжений, однако, не объясняет некоторые детали отмечаемого явления. Хорошо известно, что упругие напряжения в системе зависят от условий формирования [6]. Чем быстрее протекает процесс формирования материала (процесс отверждения в нашем случае), тем больше остаточное внутреннее напряжение. В связи с этим смолы, отверженные при высоких температурах, должны характеризоваться более высокими упругими напряжениями и более низкими температурами отслаивания адгезива от подложки. Вышеприведенные данные указывают на обратное. Ранее [5] по ряду косвенных факторов было высказано соображение, что применяющийся отвердитель неполностью растворяется в исходном эпоксида. Для проверки подобного предположения мы рассмотрели с помощью оптического микроскопа структуру поверхности всех исследуемых образцов. Везде были обнаружены включения, достигающие порой значительных размеров *. При этом сравнивался в первую очередь вид поверхности отверженных смол, существенно различающихся исходной концентрацией ДАДФС. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхностей двух смол с исходным содержанием амина 0,6 и 1,4 от стехиометрического, причем для более низкой концентрации отвердителя число включений меньше. Для количественной характеристики мы рассчитывали полное число включений n на участке поверхности постоянной площади **. Учитывая возможность неоднородного распределения включений по поверхности, подсчет проводили в десяти различных точках и результат усредняли. Полученные таким образом данные для образцов с различными соотношениями реагирующих компонент с представлены ниже.

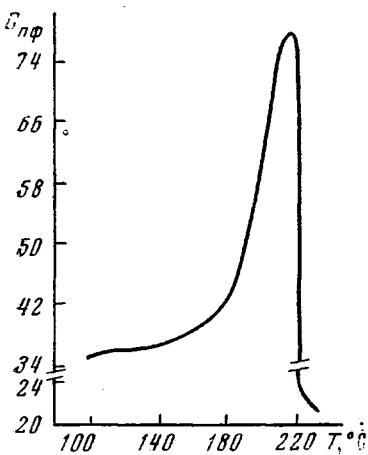


Рис. 1. Температурная зависимость емкости отверженной смолы ($f=10^5 \text{ Гц}$; $T_{\text{отв}}=150^\circ$, избыток ДАДФС 1,1 от стехиометрии)

шературами отслаивания адгезива от подложки. Вышеприведенные данные указывают на обратное. Ранее [5] по ряду косвенных факторов было высказано соображение, что применяющийся отвердитель неполностью растворяется в исходном эпоксида. Для проверки подобного предположения мы рассмотрели с помощью оптического микроскопа структуру поверхности всех исследуемых образцов. Везде были обнаружены включения, достигающие порой значительных размеров *. При этом сравнивался в первую очередь вид поверхности отверженных смол, существенно различающихся исходной концентрацией ДАДФС. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхностей двух смол с исходным содержанием амина 0,6 и 1,4 от стехиометрического, причем для более низкой концентрации отвердителя число включений меньше. Для количественной характеристики мы рассчитывали полное число включений n на участке поверхности постоянной площади **. Учитывая возможность неоднородного распределения включений по поверхности, подсчет проводили в десяти различных точках и результат усредняли. Полученные таким образом данные для образцов с различными соотношениями реагирующих компонент с представлены ниже.

c	0,6	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
n	4,5	8,4	15,6	18,3	23,3	30,7	30,1
$T_{kp}, ^\circ\text{C}$	230	250	204	217	225	198	202

* Включения наблюдались как в проходящем, так и в отраженном свете.

** Минимальный размер учитываемых включений определяется разрешающей способностью ($\sim 5 \text{ мкм}$) используемого микроскопа.

Эти данные однозначно указывают на увеличение числа включений n с ростом исходной концентрации амина c . Было также отмечено, что для большого числа образцов их отжиг при температуре, превышающей $T_{\text{отв}}$, приводит к уменьшению числа и среднего размера наблюдаемых включений. Все факты свидетельствуют о том, что отмечаемые включения представляют собой частички нерастворившегося амина. Поэтому данные по зависимости адгезионной термостойкости от температуры отверждения надо, очевидно, рассматривать в связи с наличием в матрице недорастворившегося отвердителя. Высокая температура отверждения приводит к уменьшению числа наблюдаемых включений (рис. 2, в, г). Из вышеприведенных данных видно, что при более высокой температуре концентрация включений в матрице ниже и наблюдается достаточно четкая корреляция между температурой отслаивания адгезива и числом включений: снижение числа включений в матрице приводит к повышению адгезионной термостойкости. Отсюда следует вывод, что недорастворившийся отвердитель играет важную роль в отмечаемых явлениях. Снижение температуры отслаивания с ростом числа включений может происходить по двум причинам. Рост числа частичек непрореагирующего отвердителя способен приводить к снижению фактической площади контакта матрицы с подложкой, если принять, что гидроксильные группы, образующиеся в результате реакции, образуют с металлом связи более прочные [7], чем молекулы ДАДФС. Кроме того, увеличение числа неоднородных включений будет повышать величину внутренних напряжений, которые накапливаются при отверждении смолы. (Рис. 2 см. вклейку к стр. 1848).

Менее определенные выводы о влиянии недорастворившегося отвердителя на адгезионную термостойкость следуют из варьирования соотношений компонент. Несмотря на увеличение числа включений с ростом концентрации исходного амина, температура отслаивания образца от подложки изменяется немонотонно. В первую очередь обращает на себя внимание то, что смолы, отверженные при недостатке амина, имеют повышенную адгезионную термостойкость. Особенно это относится к образцу с исходным содержанием отвердителя 0,8 от стехиометрического, температура отслаивания которого достигала температур, достаточных для протекания обратимых процессов деструкции. При переходе к стехиометрическому соотношению компонент адгезионная термостойкость резко падает.

Хорошо известно, что трехмерные сетки, получаемые при недостатке отвердителя, характеризуются дефектностью в виде незавершенности пространственной структуры [8]. Такие дефекты, ослабляя жесткость образующегося каркаса, приводят к снижению внутренних напряжений матрицы. Это обстоятельство может явиться причиной повышенной адгезионной термостойкости смол, отвержденных при недостатке амина. Следует, однако, заметить, что наряду с внутренними напряжениями в этом случае надо учитывать еще и концентрацию гидроксильных групп, которым отводится особая роль в явлении адгезии [7]. Действительно, температура отслаивания образца с содержанием исходного амина 0,8 превышает таковую для образца с содержанием 0,6 от стехиометрического. Переход к стехиометрическому соотношению компонент за счет уменьшения числа указанных дефектов приводит к повышению остаточных внутренних напряжений и снижению адгезионной термостойкости, что и наблюдается в действительности. Дальнейшее увеличение содержания исходного ДАДФС до 1,2 от стехиометрического приводит, как видно, к повышению $T_{\text{кр}}$. Здесь, по-видимому, эффект повышения температуры отслаивания за счет увеличения концентрации гидроксильных групп превалирует над повышением остаточных внутренних напряжений. Увеличение степени отверждения при концентрациях амина, превышающих стехиометрическое отношение, очевидно, возможно вследствие неполного растворения отвердителя, что приводит к снижению действующей концентрации амина. Еще больший избыток ДАДФС, как видно, снижает температуру отслаивания, что может

быть связано с обсуждавшейся ролью включений. Большой избыток отвердителя, как показано ранее [4], ухудшает и релаксационные характеристики из-за пластифицирующего действия непрореагированного амина.

Таким образом, существенным моментом для данной работы было обнаружение включений недорастворившегося амина, которые имеют определенное влияние на адгезионную термостойкость рассмотренных смол. Возникновение наблюдаемых включений можно связать, по-видимому, с конечной скоростью растворения ДАДФС в диглицидиловом эфире резорцина (ДГЭР), а точнее в ее соотношении со скоростью реакции полимеризации на начальных стадиях. Особенностью трехмерной полимеризации является ее высокая скорость даже на самых малых глубинах [8]. Поэтому

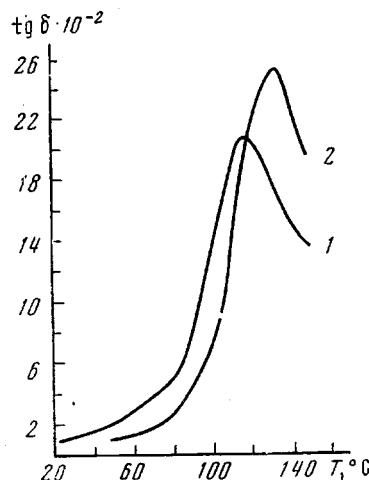


Рис. 3. Влияние отжига на температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($f=10^5$ Гц); содержание отвердителя 0,6 от стехиометрического: 1 — отвержденный при 150°; 2 — то же, после отжига при 200° в течение 3 час.

для таких процессов следует ожидать более высокой вероятности образования недорастворившегося отвердителя. Молекулы амина, перешедшие в жидкую фазу при растворении, очевидно, начинают участвовать в реакции спшивания. Учитывая высокую функциональность примененного отвердителя, следует ожидать существенного снижения концентрации свободного эпоксида, который будет связываться в трехмерную сетку. Так как ДГЭР является растворителем для амина, то процесс растворения ДАДФС при этом будет замедляться; а при достаточно высоких степенях превращения — полностью прекращаться. Следовательно, возможна иммобилизация частиц недорастворившегося ДАДФС внутри формирующейся сетки. Если такую гетерогенную систему выдерживать при температуре более высокой, чем температура отверждения, то может происходить диффузионное рассасывание частиц отвердителя. Такие процессы наиболее вероятны при температурах, превышающих T_c , когда становится значительным свободный объем. При этом сегментальная подвижность в трехмерном полимере при наличии свободных молекул ДГЭР будет способствовать протеканию процессов доотверждения [9]. Подтверждением такому положению служат данные рис. 3, из которого видно, что выдержка отверженной смолы при 200° приводит к смещению максимума $\text{tg } \delta$ для сегментального процесса [4] к более высоким температурам. Такой факт наряду с уменьшением при этом числа и размера включений связан, по-видимому, с доотверждением, так как оно увеличивает жесткость трехмерного каркаса и, следовательно, приводит к увеличению времени релаксации сегментальной подвижности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, В. И. Мышко, Высокомолек. соед., А16, 1148, 1974.
 2. С. С. Волюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960, стр. 224.
 3. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
 4. В. В. Кочервинский, В. Г. Шевченко, А. Т. Понаморенко, В. Г. Соколов, М. А. Ахматъев, К. М. Соболевский, Ю. В. Зеленев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А18, 1596, 1976.
 5. В сб. Адгезия полимеров, под ред. П. В. Козлова, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 144.
 6. В. С. Голикова, П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 4, 38.
 7. J. Glaser, J. Polymer Sci., 13, 355, 1954.
 8. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 372.
 9. В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рощупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А17, 2425, 1975.
-