

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЭПОКСИДНЫХ АДГЕЗИВОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Липатов Ю. С., Филипович А. Ю., Веселовский Р. А.

Исследован процесс формирования слоев адгезива, находящихся на удалении 0,01–20 мкм от поверхности высокой и низкой энергии. Обнаружены изменения кинетических параметров формирования слоя адгезива, его химического состава, термодинамических свойств, которые могут вызывать уменьшение прочности полимера в этой зоне. Свойства граничных слоев полимеров регулируются путем изменения температуры, химического состава адгезива и добавления в него ПАВ, которое, блокируя поверхность высокой энергии, практически полностью исключает ее отрицательное влияние на процесс формирования адгезива, что позволяет увеличить адгезионную прочность эпоксидных kleев холодного отверждения до уровня их когезионной прочности.

Влияние твердой поверхности на структуру полимеров и образование граничных слоев приобретает особую важность для адгезионных соединений, поскольку их разрушение происходит по слою полимера, находящемуся в непосредственной близости от подложки. Поэтому даже в том случае, когда характер разрушения определяется как адгезионный, на поверхности склеиваемого материала всегда можно обнаружить слой полимера [1].

Образование микрогетерогенности в граничных слоях полимеров определяется структурно и термодинамически обусловленными причинами, действие которых приводит к формированию переходных областей, отличающихся по структуре и свойствам от объемной массы полимера.

В литературе отмечено, что характер структурообразования адгезива в слое, примыкающем к подложке, оказывает существенное влияние на его адгезионную прочность [2]. Однако высказанное предположение экспериментально подтверждено в основном для полимеров, кристаллизующихся в контакте с твердыми поверхностями, и основано главным образом на качественном анализе их морфологических характеристик. Количественные описания особенностей структуры граничных слоев и их связи с адгезионной прочностью весьма немногочисленны. В ряде работ [3, 4] предприняты попытки систематического рассмотрения влияния подложек на структуру и свойства прилегающих слоев полимеров и вызванные этим изменения адгезионной прочности.

Ранее проведенные исследования показали, что на границе с твердой поверхностью образуется эпоксидный полимер, характеристики которого изменяются немонотонно по мере удаления от поверхности, а его структура отлична от структуры полимера в блоке. В эпоксидном покрытии на металлической поверхности существует градиент сегментальной подвижности полимерных цепей. Установлена сложная зависимость температуры стеклования эпоксидного полимера от концентрации наполнителя с высокой поверхностной энергией [5, 6].

Цель настоящей работы — изучение механизма влияния твердой поверхности на процесс формирования эпоксидных kleев и выяснение возможностей регулирования адгезионных свойств эпоксидных полимеров.

Исследовали эпоксидную смолу на основе бисфенола А с $M=400$ (ЭД-20), которую отверждали полиэтиленполиамином (ПЭПА), дициандиэтилентриамином (УП-0633), моноциандиэтилентриамином (УП-0633М). Для изучения свойств гранич-

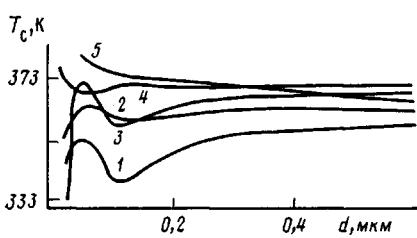


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_c эпоксидных полимеров от толщины пленки d , нанесенной на поверхность стали (1–3, 5) или гидрофобизированного стекла (4) для систем ЭД-20 – УП-0633М (1), ЭД-20 – УП-0633 (2), ЭД-20 – ПЭПА (3), ЭД-20 – ПЭПА (4), ЭД-20 – ОАБ (5)

Рис. 2. Зависимость удерживаемого объема v_R эпоксидных полимеров от толщины пленки d , нанесенной на поверхность стекла (1), гидрофобизированного стекла (2), стали (3) для систем ЭД-20 – ПЭПА, сорбат – толуол. Прогревание в течение 10 (2, 3) и 5 ч при 423 К (1', 3')

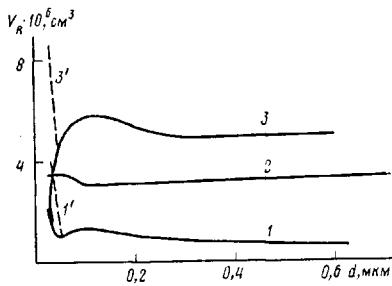


Рис. 2

ных слоев полимеров применяли метод обращенной газовой хроматографии и ИК-спектроскопии.

Исследования проводили на хроматографе ЛХМ-72 с воздушным термостатом и ионизационно-пламенным детектором. Методика эксперимента детально описана в работе [7]. В качестве носителей, которые в данном случае играли роль моделей подложек, использовали гидрофобизированное и необработанное стекло. Стеклянный и металлический носители готовили по соответствующим методикам [8]. Гидрофобизированное стекло получали обработкой стеклянных шариков раствором диметилдихлорисилана в толуоле, в результате чего на стекле образуется пленка полисилоксана. Полимерную и олигомерную пленки наносили методом испарения растворителя. Перед исследованиями образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 5 сут, затем их отверждали путем последовательного выдерживания при 333, 353 и 373 К. В качестве сорбатов использовали толуол и *o*-ксилол. Предварительно было установлено, что толуол и *o*-ксилол не сорбируются на поверхности исследуемых носителей.

Изменения в структуре граничного слоя и в объеме эпоксидполимеров изучали методом МНПВО. В качестве элемента ПВО использовали призму KRS-5 ($N=18$, $\varphi=45^\circ$), рабочие грани которой моделировали поверхность субстрата. О прохождении реакции отверждения эпоксидной смолы судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 915 cm^{-1} , характерной для асимметричных валентных колебаний эпоксидного кольца. Толщина исследуемого методом МНПВО слоя полимера составляла 1–2 мкм.

Рассмотрим влияние типа подложки на температуру стеклования полимера. Температуру стеклования T_c -определяли по перегибу кривой зависимости логарифма удерживаемого объема v_g от обратной температуры [7]. Как видно из рис. 1, влияние подложек высокой (металл, стекло) и низкой (гидрофобизированное стекло) энергии на температуру стеклования полимера на границе с подложкой различно. В случае низкоэнергетической поверхности T_c практически не изменяется с изменением толщины слоя полимера. Незначительное увеличение T_c пленки толщиной 0,01 мкм связано в данном случае с ограничением подвижности полимерных цепей вблизи твердой поверхности [1].

Характер изменения T_c эпоксидполимеров, находящихся на поверхности высокой энергии, свидетельствует о сложной структуре граничного слоя. Для пленки толщиной 0,01 мкм на зависимости $\lg v_g - 1/T$ не наблюдается излома в исследуемой области температур, характеризующего T_c . Это дает основание предположить, что ближайшие к поверхности слои эпоксидных адгезивов даже при термообработке не переходят в полимерное состояние, хотя под влиянием энергетического поля поверхности они могут обладать достаточной механической прочностью. Действительно, как было показано в работе [9], поверхность высокой энергии может избирательно сорбировать эпоксидную смолу, вследствие чего слой адгезива обедняется отвердителем и стехиометрия композиции нарушается. Кроме того, недоотверждение граничного слоя адгезива может вызываться уменьшением подвижности полимерных цепей вследствие энергетического взаимодействия с

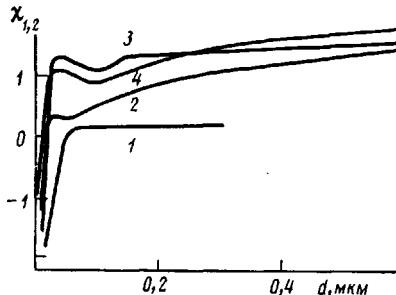


Рис. 3

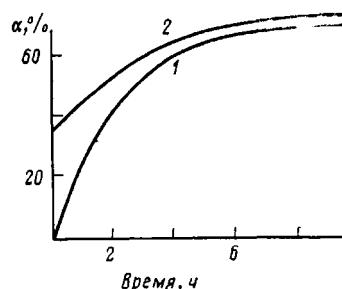


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость термодинамического параметра взаимодействия полимер – растворитель $\chi_{1,2}$ для эпоксидных полимеров от толщины пленки d , нанесенной на сталь: 1 – ЭД-20, 2 – ЭД-20 – ПЭПА, 3 – ЭД-20 – УП-0633М, 4 – ЭД-20 – УП-0633. Сорбат – толуол; 407 К

Рис. 4. Зависимость степени превращения эпоксидных групп α от времени отверждения при 373 К для ЭД-20 – ПЭПА при толщине 1–2 (1) или 10–20 мкм (2)

твердой поверхностью, ограничения конформационного набора, блокирования активных групп компонентов композиции твердой поверхностью [5].

Прогревание образцов в течение 5 ч при 423 К приводит к появлению на кривых $lg v_g - 1/T$ излома, соответствующего температуре стеклования полимера в пленках толщиной 0,01 мкм, при этом влияние металлической поверхности на T_c оказывается в большей степени, чем стеклянной. Прогревание образцов при той же температуре в течение 10 ч приводит к повышению T_c . Дальнейшее прогревание образцов в течение 15 ч не вызывает рост T_c . Как видно из рис. 1, даже прогревание не приводит к повышению T_c образцов толщиной 0,01 мкм до уровня T_c полимера в блоке. Повышение T_c полимера в пленке толщиной 0,05 мкм по сравнению с T_c полимера в объеме можно объяснить тем, что этот слой содержит избыток отвердителя, который вступает в реакцию со смолой при продолжительной термообработке, приводящей к увеличению степени сшивки.

Исследовали изменения величины удерживаемого объема V_R от толщины пленки (рис. 2). Как видно, у полимера, находящегося на гидрофобизированной поверхности, незначительно изменяется V_R при изменении толщины пленки. В случае использования высокозэнергетических поверхностей при толщине пленки до 0,03 мкм наблюдается резкое увеличение V_R , что можно объяснить уменьшением плотности ее структуры. Термообработка пленки приводит к снижению V_R , т. е. к уплотнению структуры.

Обратимся к зависимости параметра термодинамического взаимодействия полимер – растворитель $\chi_{1,2}$ от толщины пленки (рис. 3). Как видно, значения параметра для эпоксидных пленок толщиной 0,01 мкм для смолы без отвердителя, как и для смолы, содержащей отвердитель, близки, что свидетельствует о незавершенности процесса гелеобразования для смолы, содержащей аминные отвердители.

Методом МНПВО установлено, что в граничном слое исследуемой пленки, отверждаемой при комнатной температуре, наблюдается увеличение концентрации эпоксидных групп в течение 1 сут на 20%, о чем свидетельствует рост оптической плотности полосы поглощения 915 см^{-1} от 0,45 до 0,55. В спектре на просвет интенсивность этой полосы уменьшается, указывая на степень превращения эпоксидных групп 62%. Учитывая, что глубина проникновения ИК-луча намного меньше толщины пленки, можно считать эту величину характеристикой превращения эпоксидных групп в объеме пленки.

Увеличение концентрации эпоксидных групп в тонком слое свидетельствует об избирательной сорбции эпоксидной смолы на высокозэнергетической поверхности, в результате чего нарушается эквимольность композиции и образуется граничный слой достаточной толщины.

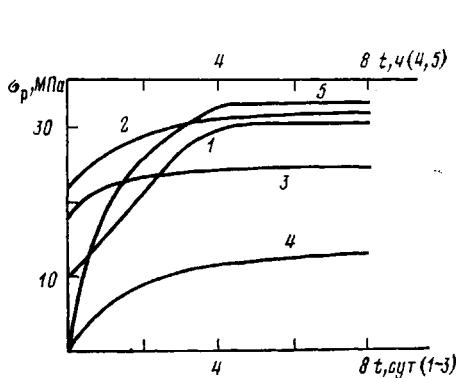


Рис. 5

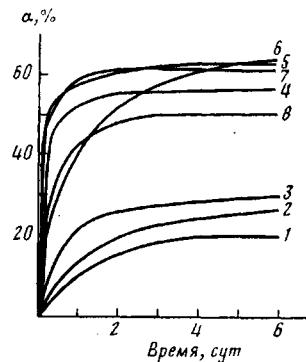


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности σ_p от времени отверждения t при 373 К (1–3), при 298 К (4, 5) для систем ЭД-20 – ПЭПА (1), ЭД-20 – УП-0633 (2), ЭД-20 – УП-0633М (3), ЭД-20 – ПЭПА (4), ЭД-20 – ПЭПА – ОАБ (5)

Рис. 6. Зависимость степени превращения эпоксидных групп α от времени отверждения для систем ЭД-20 – ПЭПА (1), ЭД-20 – УП-0633 (2), ЭД-20 – УП-0633 (3), ЭД-20 – УП-0633М (4), ЭД-20 – ПЭПА (5), ЭД-20 – УП-0633 (6), ЭД-20 – ПЭПА – ОАБ (7), ЭД-20 – ПЭПА – ОАБ (8). Толщина слоя 1–2 (1–3, 8) или 10–20 мкм (4–7)

Недоотверждение эпоксидных адгезивов на границе с подложкой, являющееся результатом влияния твердой поверхности на процесс их формирования, вызывает уменьшение адгезионной прочности kleевых соединений. Исследовали различные пути устранения недоотверженного слоя и повышения адгезионных характеристик эпоксидных kleев.

Известно, что термообработка эпоксидных полимеров приводит к повышению адгезионной прочности эпоксидных kleев [2]. Для изучения температурного воздействия на формирование эпоксидного полимера исследовали степень превращения эпоксидных групп в слое толщиной 1–2 мкм, граничащем с поверхностью элемента внутреннего отражения, и в объеме пленки толщиной 10–20 мкм (рис. 4). Одновременно проводили испытания адгезионной прочности при равномерном отрыве склеенных стальных образцов (рис. 5). Полученные результаты показывают, что увеличение адгезионной прочности при прогревании обусловлено увеличением степени конверсии эпоксидных групп в граничном слое.

Можно предположить, что повышение степени конверсии системы в граничном слое будет наблюдаться при увеличении полярности отвердителей, т. е. при увеличении их поверхностной активности на границе клей – металл. Были использованы отвердители, содержащие одну и две полярные циангруппы (моноциандиэтилентриамин, дициандиэтилентриамин). Как видно из рис. 6, увеличение полярности отвердителя приводит к увеличению степени конверсии эпоксидных групп в граничном слое, а также T_c тонких пленок (рис. 1). При этом большая адгезионная прочность достигается при использовании отвердителя с двумя полярными функциональными группами (рис. 5).

Известно, что значительного увеличения адгезионной прочности kleев можно добиться путем образования монослоя ПАВ на подложке [10]. С этой целью в эпоксидную композицию вводили октилтриметиламмонийбромид (ОАБ), который является катионактивным ПАВ [11]. Изучали влияние этого ПАВ на скорость отверждения эпоксидных адгезивов в исследуемом слое на поверхности элемента KRS-5 и в объеме (рис. 6). Как видно, при введении катионактивного ПАВ значительно увеличивается степень отверждения эпоксидной композиции в тонком слое. Адсорбция молекул ПАВ, по-видимому, устраниет в значительной степени избирательную сорбцию эпоксидной смолы и образование недоотверженного приграничного слоя. Характер зависимости превращения эпоксидных групп в объеме при введении ПАВ свидетельствует об отсутствии влияния ПАВ на отверждение в объеме. Устранение недоотверженного слоя

Зависимость адгезионной прочности σ_p , температуры стеклования T_c параметра термодинамической совместимости $\chi_{2,3}^*$ от концентрации ОАБ

Концентрация ОАБ, %	σ_p , МПа	T_c , К	Параметр $\chi_{2,3}^*$ системы	
			ЭД-20 — ОАБ	ЭД-20 — ПЭПА — ОАБ
0	11	370(382)	—	—
1	13	367(380)	-0,97	-0,82
5	24	365(376)	-0,04	-0,02
8	32	263(374)	-0,02	0,01
10	28	360(371)	-0,01	-0,08
20	19	355(366)	-0,07	0,03

Примечание. Первая величина — данные обращенной газовой хроматографии, в скобках — калориметрические данные.

клея при введении в него ПАВ вызывает увеличение адгезионной прочности (рис. 5). При этом наблюдается симбатность зависимостей степени конверсии эпоксидных групп в тонком слое и адгезионной прочности от времени отверждения.

При введении ПАВ T_c термообработанного полимера практически не зависит от толщины нанесенной пленки и близка к величинам T_c , полученным для эпоксидного полимера при использовании в качестве подложки гидрофобизированного стекла (рис. 1).

Методами обращенной газовой хроматографии и микрокалориметрии изучали зависимость T_c эпоксидных композиций от количества ПАВ. Нами установлено понижение T_c адгезива с повышением содержания ПАВ, что свидетельствует о его пластифицирующем влиянии (таблица). Как видно из таблицы, зависимость адгезионной прочности σ_p от концентрации ПАВ имеет экстремальный характер. Наблюдаемое уменьшение σ_p при концентрациях ПАВ > 8% можно объяснить образованием мицеллярных слоев ПАВ на границе с подложкой. В связи с тем что эти слои имеют низкую когезионную прочность, их образование инициирует процесс разрушения адгезионного соединения [5]. Образование мицелл в системе при больших концентрациях ПАВ подтверждается исследованием методом обращенной газовой хроматографии термодинамической совместимости эпоксидного олигомера и полимера с ОАБ. После достижения концентрации, соответствующей началу мицеллообразования (8%), наблюдается увеличение термодинамической совместимости ПАВ — полимер (таблица). Действительно, как показано в работе [12], молекулы ПАВ агрегируются в мицеллы таким образом, что в сторону олигомерного или полимерного растворителя ориентируются фрагменты молекул ПАВ, имеющие к нему наибольшее сродство, что приводит к увеличению совместимости ПАВ с олигомером или полимером и, следовательно, к уменьшению значения $\chi_{2,3}^*$. Как видно, образование мицелл завершается при концентрации ПАВ в системе, равной 10%, а начинается при 8%, что соответствует максимальной адгезионной прочности (таблица). Характерно, что ОАБ совместим с эпоксидным олигомером во всей изученной области. Совместимость ПАВ с полимером хотя и симбатна, но ниже совместимости ПАВ с эпоксидным олигомером.

Таким образом, при формировании kleевых соединений на высокоэнергетической подложке образуется слой недоотверженного полимера, что предопределяет недостаточно высокие значения адгезионной прочности эпоксидных kleев. При склеивании поверхностей с низкой поверхностной энергией образование граничного слоя недоотверженного клея не наблюдается, однако достижению высокой адгезионной прочности в этом случае препятствует плохое смачивание kleев подложки. Принципиальная особенность взаимодействия полимер — поверхность высокой энергии в случае, когда формирование эпоксидного полимера происходит в ходе реакции на поверхности, заключается в том, что вследствие адсорбции реагентов поверхностью на ней образуется промежуточный недоотверж-

денный слой. Повышение адгезионных свойств эпоксидных клеев возможно только в результате устранения недоотверженного слоя с помощью изменения температуры, химического состава адгезива, введения поверхностно-активных веществ.

Полученные данные подтверждают определяющее влияние структуры граничного слоя эпоксидных полимеров на их адгезионные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
2. Басин В. Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981, с. 207.
3. Черезов А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1979. 19 с.
4. Райсин И. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974. 15 с.
5. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 255 с.
6. Султанов Р. М., Хозин В. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 856.
7. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 119.
8. Жуковицкий А. А. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1969, с. 492.
9. Липатов Ю. С., Филипович А. Ю., Веселовский Р. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 1, с. 118.
10. Шонхорн Н. Химия и технология полимеров. М.: Мир, 1964, № 3, с. 138.
11. Михайлова С. С., Саламанов Б. А. В кн.: Тр. VII Междунар. конгресса по поверхностно-активным веществам. М.: Внешторгиздат, 1978, т. 3, с. 752.
12. Высоцкая Г. В., Несторов А. Е., Веселовский Р. А. Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1980, вып. 7, с. 11.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18.III.1985

STUDY OF PROPERTIES OF INTERFACES OF EPOXIDE ADHESIVES AND POSSIBILITY OF THEIR REGULATION

Lipatov Yu. S., Filipovich A. Yu., Veselovskii R. A.

Summary

The formation of adhesive layers disposed on various distance (0.01-20 mcm) from the surface of high and low energy has been studied. The changes of kinetic parameters of formation of the adhesive layer, of its chemical composition and thermodynamic properties are observed being capable to result in decrease of the strength of a polymer in this zone. Properties of interfaces can be regulated by the change of temperature, chemical composition of an adhesive, by addition of surfactants. Surfactants block the surface of high energy and practically completely exclude its negative effect on the formation of an adhesive. As a result the adhesional strength of epoxide adhesives can be increased up to the level of their cohesional strength.