

УДК 541.64:539.266

Вплив масштабного фактора на в'язкопружну поведінку та адгезію епоксидної сітки у клейових з'єднаннях

М.Г. Ткаліч, Л.А. Горбач, Л.М. Сергєєва, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено вплив масштабного фактора на адгезійні та в'язкопружні властивості адгезиву на основі епоксидіанової смоли, отвердненої поліаміном. Використовуючи метод динамічного механічного аналізу вивчали в'язкопружну поведінку епоксидного адгезиву як у формі вільних плівок, так і в адгезійних з'єднаннях. Товщину вільних плівок і шару адгезиву у з'єднаннях варіювали в інтервалі 50–900 мкм. Показано, що зі зростанням шару адгезиву адгезійна міцність зменшується немономонно: для з'єднань з товщиною шару адгезиву менше 200 мкм стрімко, а коли товщина стає більшою за 200 мкм – більш повільно. При цьому має місце кореляція між товщиною шару адгезиву та його здатністю розсіювати механічну енергію. Показано, що товщина шару не тільки впливає на адгезію та в'язкопружну поведінку, а й разом з дією поверхні субстрату (дюралюмінію) зумовлює топологічні й морфологічні зміни в епоксидній сітці. Зокрема поява «плеча», пов'язаного з додатковим релаксаційним переходом, на висхідному крилі максимуму температурної залежності модуля втрат для зразка із шаром адгезиву 800 мкм свідчить про наявність флуктуації густини зшивання епоксидної сітки, як результат взаємодії субстрату й адгезиву.

Ключові слова: масштабний фактор, епоксиди, адгезія, в'язкопружні властивості, ДМА.

Вступ.

Добре відомо, що на структуру і властивості полімерних матеріалів впливають умови та кінетичні особливості формування вихідних компонентів, зокрема швидкість полімеризації, співвідношення компонентів, введення наповнювачів тощо. Одним з чинників, що зумовлюють формування, структуру і кінцеві властивості полімерних матеріалів, є масштабний фактор. Проте, вивченню впливу цього чинника на властивості полімерів присвячено небагато робіт. Так, вивчали вплив масштабного фактора на адгезійні властивості полімерів [1–4], густину [5–7], температуру склування [5], механічні властивості [8, 9] тощо. Зокрема, при вивченні впливу товщини клейового шару на міцність адгезійного з'єднання встановлено, що зі зменшенням товщини шару адгезиву його міцність зростає [2]. В роботі [5] було показано, що зі зменшенням товщини плівки зростає також питома густина полімерів. Незважаючи на наявність публікацій, дослідження впливу масштабного фактора на властивості сітчастих і лінійних полімерів знаходяться лише на початковій стадії. Так в роботі [1] була зроблена спроба до-слідити методом динамічного механічного аналізу (ДМА) вплив товщини шару на мікрофазову структуру адгезиву на основі триблочного блок-кополімеру стирол–ізопрен–стирол. Було встановлено, що зі збільшенням товщини шару адгезиву отримані температурні залежності в'язкопружних функцій за

характером наближаються до таких для вільної плівки. В роботі [10] досліджено вплив масштабного чинника в плівках товщиною від 10 до 40 мкм на деякі фізико-механічні властивості: залежності температур склування за різних температурних режимів; залежності параметра взаємодії полімер – розчинник; залежності тангенса кута механічних втрат затверділого епоксидного полі-меру від температури (за різних температурних режимів відпалу і різного вмісту наповнювача); залежності модуля пружності на різних підкладках.

Ефективною полімерною основою для отримання нових адгезивів є системи на основі епоксидних смол [9,11], що за звичайних умов мають хороший комплекс адгезійних і міцнісних властивостей, а також можуть експлуатуватися в широкому інтервалі температур. Тому, метою роботи було розширення наукових знань щодо впливу масштабного фактора на в'язкопружні властивості в діапазоні товщин 50–800 мкм та отримання адгезивів на основі епоксидів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Експериментальна частина.

Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження була епоксидна сітка на основі смоли ЕД–20 (24,76 % епоксидних груп). Як отверджувач використовували поліетиленполіамін (ПЕПА). Співвідношення компонентів у композиції ЕД-20:ПЕПА = 10:1 (% ваг.). Формування епоксидної

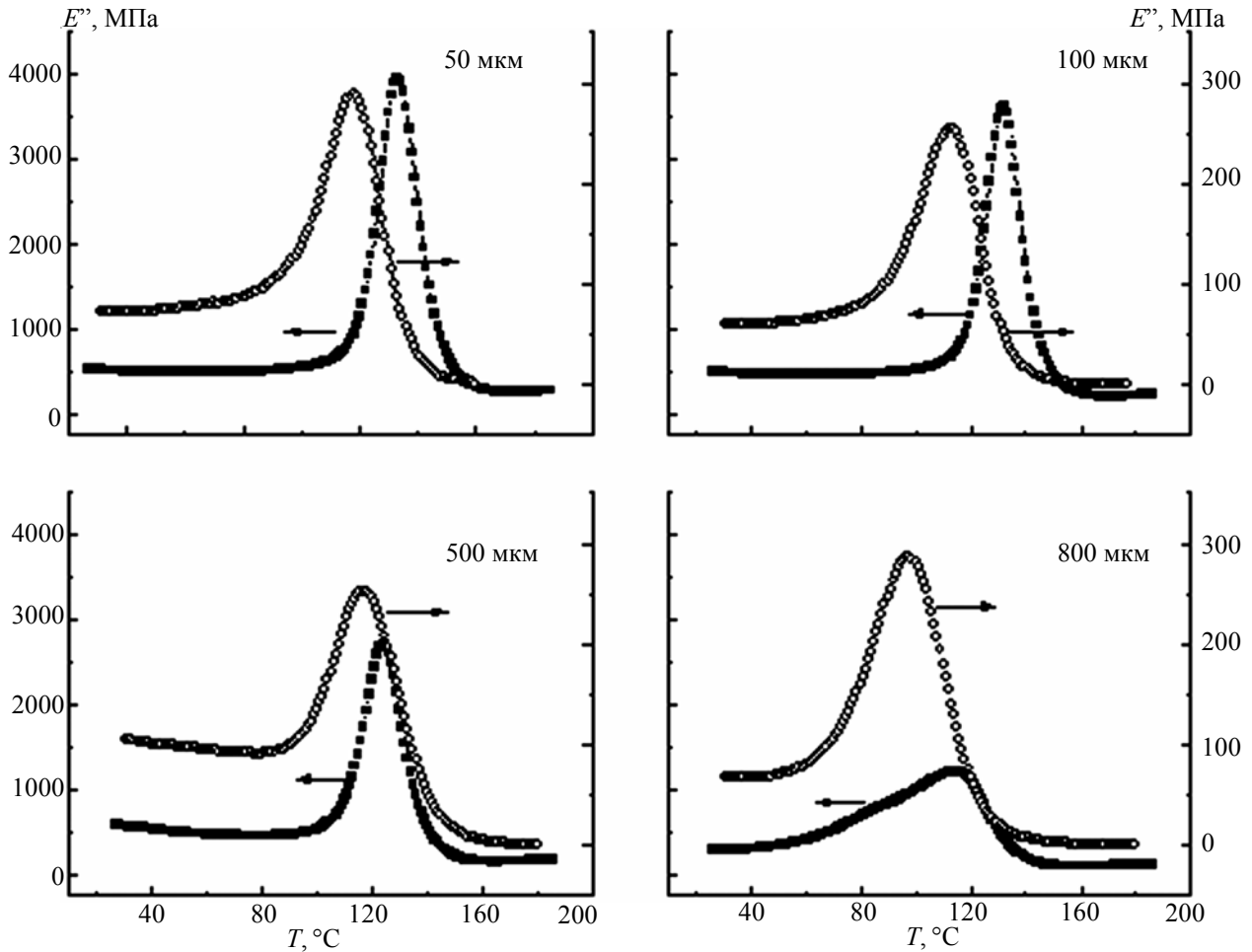


Рис. 1. Температурні залежності E'' зразків: \circ – вільних плівок і \blacksquare – адгезійних з'єднань

сітки проводили протягом доби за кімнатної температури та 5 год. за температури 100 °С. Зразки у вигляді вільних плівок готували у формі, що складалася з двох скляних пластин, попередньо оброблених антиадгезивом – розчином диметилдихлорсилану в толуолі, та тефлонових прокладок різної товщини. Адгезійні з'єднання з різною товщиною шару адгезиву готували, використовуючи як субстрати сталеві «грибки» та дюралюмінієві пластинки завтовшки приблизно 0,5 мм.

Методи дослідження

В'язкопружну поведінку отриманих зразків вивчали за допомогою методу ДМА, використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, США), за допомогою якого визначали динамічний модуль пружності (E'), модуль втрат (E'') і коефіцієнт механічних втрат ($\tan\delta$). Похибка вимірювання приладу не перевищує 1,5 %. Дослідження проводили за

частоти вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в інтервалі температур 25–190 °С. Швидкість нагрівання становила 3 гр./хв. Довжина досліджуваних зразків становила 50 мм, ширина 4 мм.

Визначення адгезійної міцності проводили за допомогою розривної машини Р-5 відповідно до ГОСТ 14760-69. Швидкість переміщення активного затискача становила 1 см/хв.

Межу міцності для зразків у вигляді сталевих грибків оцінювали при відриві, а зразків у вигляді дюралюмінієвих пластинок – на зсув.

Густину зразків вільних плівок визначали за допомогою методу гідростатичного зважування [12]. Вимірювання проводили у середовищі ізооктану. Точність вимірювання маси приладом на повітрі і у воді становить 0,0001 г, а в інших середовищах 0,001г.

Результати та їх обговорення.

Результати дослідження в'язкопружних властивостей

Таблиця. Площа під піком E'' вільних плівок та адгезійних з'єднань з полімерним шаром різної товщини на основі епоксидної сітки

| Параметр | Товщина адгезійного шару d , мкм | | | | Товщина плівки d , мкм | | | |
|-------------|------------------------------------|------|------|------|--------------------------|------|------|------|
| | 50 | 100 | 500 | 800 | 50 | 100 | 500 | 800 |
| $S_{E''-T}$ | 3627 | 3340 | 2442 | 1030 | 8606 | 7242 | 6534 | 8055 |

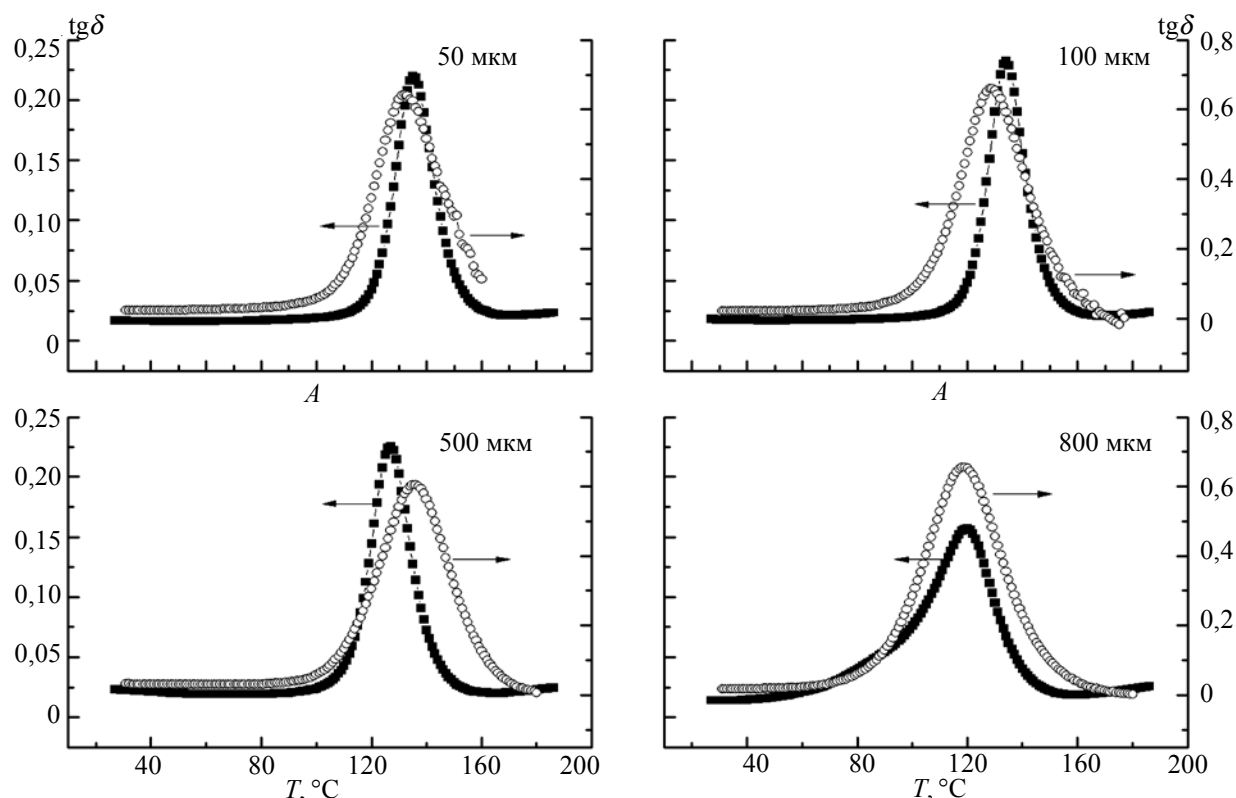


Рис. 2. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ зразків: вільних плівок (○) і адгезійних з'єднань (■)

зразків епоксидної сітки, зокрема, температурні залежності в'язкопружних функцій E'' і $\text{tg}\delta$ для зразків вільних плівок та адгезійних з'єднань дюралюмінію наведено на рис. 1, 2 відповідно. Як видно з рис. 1, для товщин 50, 100, 500 і 800 мкм відповідно максимум на залежності модуля втрат E'' для епоксидної сітки в адгезійних з'єднаннях порівняно з вільними плівками зсувається у бік вищих температур. Тобто, температура склування епоксиду в дюралюмінієвих адгезійних з'єднаннях зростає для зразків різної товщини

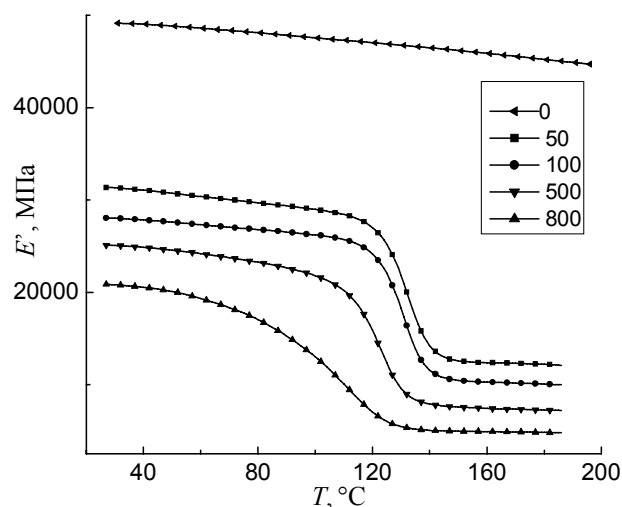


Рис. 3. Температурна залежність E' для адгезійних з'єднань між пластинами та чистого дюралюмінію

на 10–15 градусів порівняно з температурою склування вільних плівок. При цьому спостерігали зменшення інтенсивності релаксаційного переходу. Окремо слід розглянути зразок завтовшки 800 мкм. Як бачимо, температурна залежність E'' характеризується не тільки зсувом максимуму в бік вищих температур і зменшенням його інтенсивності, а й появою на висхідному крилі помітного плеча. Зауважимо, що зазначені зміни E'' епоксиду в адгезійних з'єднаннях (порівняно з вільними плівками) для зразків завтовшки 50–500 мкм супроводжуються зменшенням півширини максимуму, що вказує на звуження інтервалу температур, в якому відбувається α -релаксаційний перехід.

Для вільних плівок на основі епоксидної сітки зі збільшенням товщини зразків спостерігали поступове зменшення температури склування зі 117 до 98 °С. Ймовірно, це пов'язано з орієнтаційним ефектом підкладок на топологію епоксидної сітки під час її структурування, зокрема формування внаслідок «поганої» адгезії поверхневих шарів з більш щільною молекулярною упаковкою та їхньою більшою об'ємною часткою в тонких плівках порівняно з товстими. На це вказують як вищі значення густини зразків, так і зниження молекулярної маси відтинків між вузлами зшивання. Однак, таке припущення потребує додаткових, більш переконливих експериментальних досліджень.

Для оцінки здатності епоксиду розсіювати механічну енергію за допомогою отриманих залежностей було визначено площу ($S_{E''-T}$) під релаксаційним піком

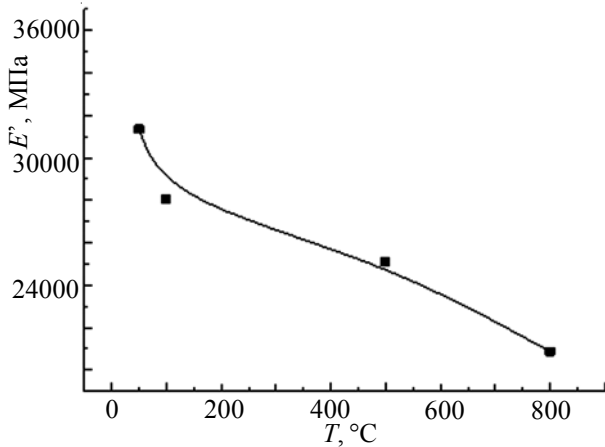


Рис. 4. Залежність E' від товщини полімерного шару для адгезійних з'єднань між пластинами

на залежності $E'' - T$. Показано, що для адгезійних з'єднань зі зростанням товщини адгезійного шару цей показник зменшується (таблиця). Проте, для вільних плівок такої чіткої залежності не спостерігали.

На рис. 3 наведено температурні залежності E' для дюралюмінієвих адгезійних з'єднань, з яких видно, що при зростанні товщини шару адгезиву за температури 25 °C значення E' адгезійних з'єднань, починаючи з плівки завтовшки 50 мкм, зменшується з 31500 до 21000 МПа (для вихідного дюралюмінію E' становить 49 000 МПа). Це зменшення не монотонне і має «перехід» в області товщини приблизно 200 мкм: для плівок завтовшки менше цього значення спад значень E' є більш стрімкий порівняно з таким для плівок більшої товщини (рис. 4).

Використовуючи експериментальні значення рівноважного модуля пружності (E'_∞), які брали за температури, вищої за температуру склування ($T_{ск}$) на 50 °C, і питомої густини зразків, за емпіричним рівнянням [13]

було обчислено значення відносної молекулярної маси відгінків між вузлами зшивання (M_c):

$$\lg\left(\frac{E'_\infty}{3}\right) \approx 6 + \frac{393 \cdot \rho}{M_c},$$

де: E'_∞ – динамічний модуль Юнга в Па; ρ – густина полімеру в г/см³.

На кривій, що являє собою залежність M_c і ρ полімеру до товщини (рис. 5), умовно можна виділити три області товщин: у першій, для зразків завтовшки 50–100 мкм, спостерігаємо зростання значень M_c ; у другій, де товщина змінюється від 100 до 300 мкм, значення M_c різко зменшуються; а третя з товщиною зразків від 300 до 800 мкм характеризується практично сталими значеннями M_c . Отже, M_c в інтервалі зазначених товщин змінюється не монотонно. При цьому спостерігаємо повну кореляцію залежностей M_c і густини зразків від їхньої товщини. Ці дані добре узгоджуються з раніше отриманими в роботі [9] і з результатами, наведеними на рис. 4, і добре корелюють з результатами вимірювання адгезійної міцності, наведених на рис. 6. Як і для залежності E' від товщини зразка, існує певне граничне значення товщин (приблизно 200 мкм) – нижче якого спостерігається найбільша адгезійна міцність, а вище якого, при збільшенні товщини, міцність адгезійних з'єднань зменшується більш повільно та є значно нижчою.

Слід зауважити, що зменшення адгезійної міцності зі зростанням товщини корелює із зменшенням $S_{E''-T}$ – здатністю шару адгезиву розсіювати механічну енергію.

Отже, на підставі наведених результатів можна зробити висновки, що масштабний фактор має істотний вплив на адгезійні та в'язкопружні характеристики епоксидів як в адгезійних з'єднаннях, так і у вільних плівках. При цьому умови формування епоксидної

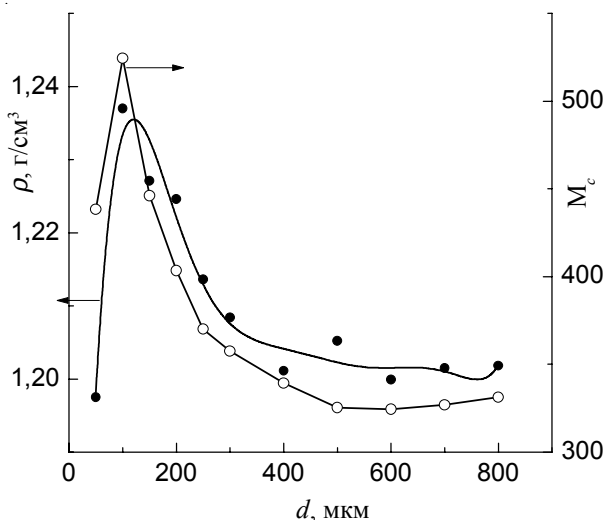


Рис. 5. Залежність відносної молекулярної маси (1) і густини полімеру (2) від товщини

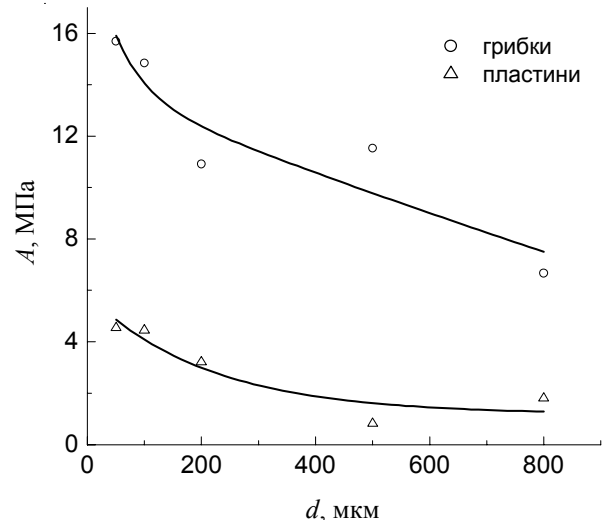


Рис. 6. Залежність адгезійної міцності від товщини: грибки (1), пластини (2)

сітки (між скляними пластинами, обробленими антиадгезивом, або між дюралюмінієвими пластинами) значною мірою визначають не тільки її в'язкопружні характеристики, а і її морфологію. Зокрема, звуження температурного інтервалу переходу із склоподібного у високоеластичний стан, як результат орієнтаційного впливу активного субстрату, вказує на підвищення рівня однорідності системи за розміром кінетичного сегмента, відповідного за даний перехід. Поява плеча

на висхідному крилі максимуму на температурній залежності модуля втрат в адгезійних з'єднаннях, шаром адгезиву завтовшки 800 мкм, імовірно, зумовлено флуктуацією густини зшивання епоксидної сітки, як результат взаємодії субстрату і адгезиву (рис.1), зумовлюючи при цьому повільнішу (в більшому температурному інтервалі) зміну модуля пружності адгезійного з'єднання в області релаксаційного α -переходу епоксидної сітки (рис. 3).

Література

1. Уорд Т., Бринкли А., Шеридан М., Кёниг П. В кн.: Адгезивы и адгезионные соединения.–Мир, 1988. - С. 49–58.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров.– М.: Химия, 1974.–392 с.
3. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров.– М.: Химия, 1984. – 224 с.
4. Под ред. Л.–Х.Ли. Адгезивы и адгезионные соединения: Пер. с англ.– М.: Мир, 1988.– 226 с.
5. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров.– Л.: Химия, 1987.– 192с.
6. Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. – 1983.– **268**, № 5. – С. 1139–1141.
7. Богданова В.Г., Иржак В.И., Понамарева Т.И., Розенберг Б.А.// Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1984.– **26**, № 7.– С. 1400–1404.
8. Александров В.Н., Богданова Л.М., Найдовская В.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1985.– **27**, №12.– С. 914–919.
9. Бровко О.О., Гришук І.О., Сергеева Л.М. // Полімер. журн.– 2006. – **28**, №3. – С. 126–132.
10. Veselovsky Roman A., Kestelman Vladimir N. Adhesion of polymers.-The McGraw-Hill Companies, Inc., 2001. - 397 p.
11. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232с.
12. Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 417 с.
13. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

Надійшла до редакції 25 квітня 2013 р.

Влияние масштабного фактора на адгезию и вязкоупругое поведение эпоксидной сетки в клеевых соединениях

М.Г. Ткалич, Л.А. Горбач, Л.М. Сергеева, А.А. Бровко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, 02160, Киев, Украина

Исследовано влияние масштабного фактора на адгезионные и вязкоупругие свойства адгезива на основе эпоксидиановой смолы, отвержденной полиамином. Используя метод динамического механического анализа, изучали вязкоупругое поведение эпоксидного адгезива как в форме свободных пленок, так и в адгезионных соединениях. Толщину свободных пленок и слоя адгезива в соединениях варьировали в интервале 50–900 мкм. Показано, что с увеличением толщины слоя адгезива адгезионная прочность уменьшается и это уменьшение имеет немонотонный характер: для соединений с толщиной слоя адгезива меньше 200 мкм значения адгезионной прочности стремительно уменьшаются, если же толщина становится более 200 мкм – более плавно. При этом имеет место корреляция между толщиной слоя адгезива и его способностью рассеивать механическую энергию. Показано также, что толщина слоя не только влияет на адгезию и вязкоупругое поведение, но и вместе с действием поверхности субстрата (дюралюминия) обуславливает топологические и морфологические изменения в эпоксидной сетке. В частности, появление «плеча», связанное с дополнительным релаксационным переходом, на восходящем крыле максимума температурной зависимости модуля потерь для образца со слоем адгезива 800 мкм свидетельствует о наличии флуктуации густоты сшивания эпоксидной сетки, как результат взаимодействия субстрата и адгезива.

Ключевые слова: масштабный фактор, эпоксиды, адгезия, вязкоупругость, ДМА.

Impact Scale Factor on Adhesion and Viscoelastic Behaviour of Epoxy Networks in Adhesive Connections

M.G. Tkalych, L.A. Gorbach, L.M. Sergeeva, O.O. Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine,
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Investigation of a scale factor effect on adhesion and viscoelastic properties of adhesive based on epoxy resin curried with polyamine was carried out. By using dynamic mechanical analysis method the viscoelastic behavior of both free epoxy films and adhesive joints in whole was studied. The thickness of adhesive layer and free films as a scale factor was varied in interval of 50-900 mkm. The increase of epoxy adhesive layer thickness was shown to result in the nonmonotonic decrease in an adhesive strength value. The dramatic drop of adhesion strength was observed for adhesive layers having thickness less 200 mkm and more slowly degradation occurred in case of thicker ones. Along with this the correlation between adhesive layer thickness and polymer ability to dissipate mechanic energy took place. It was also shown that layer thickness influenced not only adhesion and viscoelastic behaviors of adhesive but coupled with the effect of substrate (duralumin) surface caused the changes in topology and morphology of epoxy networks. Particularly the appearance of shoulder associated with additional relaxation transition on the rising wing of the maximum at loss module temperature dependence for sample of adhesion joint with adhesive layer of 800 mkm indicated the fluctuation of cross-linking density of epoxy network.

Key words: scale factor, epoxy, adhesion, viscoelastic, DMA