

05

## Температурная зависимость прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев со сталями

© В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, В.А. Сытов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
С.-Петербургский государственный политехнический университет  
Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
С.-Петербург  
E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2003 г.

Исследованы температурные зависимости адгезионной прочности эпоксикаучуковых клеев к стали 45 при фиксированной скорости нагружения. Найдено, что только между характеристическими температурами  $T_i$  и  $T_b$  прочность в согласии с кинетической теорией разрушения уменьшается пропорционально температуре. Ниже  $T_i$  прочность не зависит от температуры, а при  $T > T_b$  наклон температурной зависимости прочности уменьшается при повышении температуры. Отклонения от предсказаний кинетической теории объясняются изменением механизма разрушения (участием туннельных переходов в разрушении при низких температурах) и непостоянством параметра  $\gamma$  (при высоких температурах). Определены значения энергии активации и активационного объема разрушения.

**Введение.** Прочность  $\sigma$  является одной из важнейших характеристик адгезионных соединений на основе клеев. Известно [1–6], что для металлов, кристаллов, полимеров и т.д. она связана с температурой  $T$  и временем до разрушения (долговечностью)  $\tau$  уравнением Журкова

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (1)$$

где  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  s,  $U_0$  — энергия активации разрыва межатомных связей,  $\gamma$  — параметр, связанный с активационным объемом их разрыва,  $k_B$  — константа Больцмана.

Литература, в которой бы анализировались справедливость этого уравнения для клеевых соединений, весьма скудна и противоречи-

ва [7–12]. Отмечается, что часто встречаются значительные отклонения от него в области нормальных и высоких температур, природа отклонений не выяснена. Долговечность клеевых соединений при отрицательных температурах не изучалась.

Из уравнения (1) следует, что адгезионная прочность при фиксированной долговечности должна уменьшаться пропорционально температуре. В настоящей работе проверяется это предсказание на примере адгезионной прочности эпоксикаучуковых клеев к стали 45.

**Методика эксперимента.** Исследовали температурные зависимости адгезионной прочности к стали 45 следующих клеев [13,14]:

- КДС-19 (блок-сополимер эпоксидной диановой смолы, бутадиенитрильного карбоксилированного каучука и метаизомера три(карборан-себацинат)глицида),
- КГ-1м (блок-сополимер эпоксидной диановой смолы, бутадиенитрильного карбоксилированного каучука и кремнийсодержащего олигомера),
- К-300 (кремнийорганическая смола, отвержденная низкомолекулярным полимером),
- КВС-31 (блок-сополимер эпоксидной диановой смолы и низкомолекулярного бутадиенитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами),
- „Криосил“ (эпоксикремнийорганический клей).

Исследуемые образцы представляли собой 2 металлических цилиндра диаметром 1 и длиной 2.5 см, склеенных торцами. Перед склеиванием торцевая поверхность полировалась пастой ГОИ до зеркального блеска. Затем на нее наносили клей и помещали в приспособление, обеспечивающее точность центровки образца и требуемое прижимное усилие. Для завершения процесса полимеризации клея образцы выдерживали в данном приспособлении 24 h при комнатной температуре, а затем при температуре 365 К в течение 5 h. Толщина клеевого слоя после термостатирования составляла  $\approx 1$  mm.

Склеенные образцы разрывали со скоростью нагружения  $\frac{d\sigma}{dt} = \dot{\sigma} \approx 5$  МПа/мин при помощи рычажного устройства, сконструированного в лаборатории. Время до разрушения составляло 5–15 min.

Характеристические температуры  $T_t$  и  $T_b$ 

Клей	$T_t$	$T_b$	$U_0$	$\gamma_t$
	К		kJ/mole	nm <sup>3</sup>
К-300	220	360	110	1.8
КВС-31	220	295	150	1.7
Криосил	265	>400	105	1.7
КДС-19	195	315	125	2.8
КГ-1м	155	400	115	

При фиксированной температуре разрывали не менее 5 образцов. Полученные результаты усредняли. Разброс прочности при заданной температуре не превышал 5% от среднего значения.

**Результаты измерений.** Температурные зависимости адгезионной прочности демонстрируются на примере клеевых соединений на основе КВС-31 и К-300 (рис. 1). Для клеевых соединений на основе других клеев были получены качественно такие же зависимости.

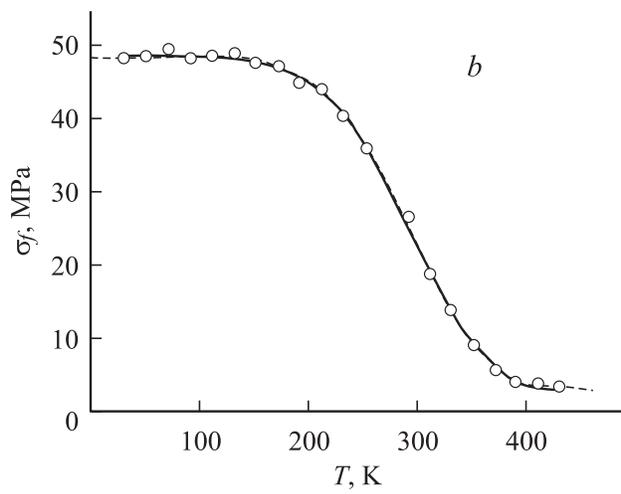
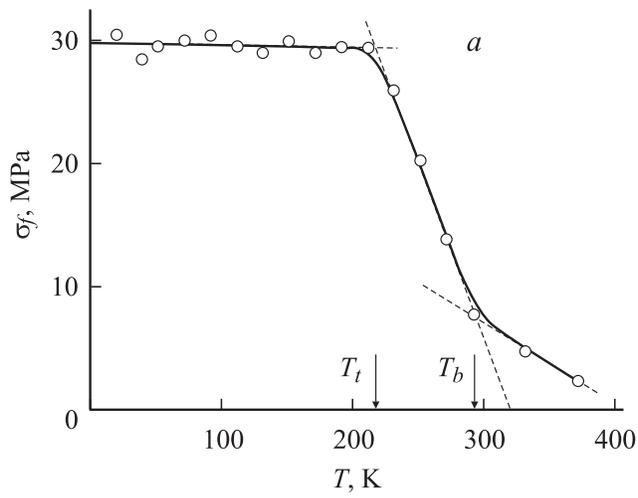
Их можно разбить на 3 участка:

- первый соответствует диапазону от 20 К до характеристической температуры  $T_t$ , в пределах этого диапазона прочность не зависит от температуры;
- в пределах второго участка, между двумя характеристическими температурами  $T_t$  и  $T_b$ , прочность уменьшается пропорционально температуре;
- на третьем участке, при  $T > T_b$ , наклон температурной зависимости прочности постепенно уменьшается при повышении температуры.

Значения температур  $T_t$  и  $T_b$  приведены в таблице.

**Обсуждение результатов.** Рассмотрим вначале область температур, в которой прочность клеевых соединений уменьшается пропорционально температуре. Она представляет наибольший интерес для инженерных приложений.

Для описания температурной зависимости прочности в условиях постоянной скорости нагружения используем уравнение (1) и критерий



Температурная зависимость адгезионной прочности клеев KB-31 (a) и K-300 (b) к стали 45.

суммирования повреждений Бейли [5,6]:

$$\int_0^{t_f} \frac{dt}{\tau[\sigma(t), T]} = 1, \quad (2)$$

где  $t_f$  — время до разрушения. Так как  $\exp\left(\frac{\gamma\sigma_f}{k_B T}\right) \gg 1$ , это выражение можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} + \left[ \frac{k_B}{\gamma} \ln\left(\frac{\gamma\dot{\sigma}\tau_0}{k_B T}\right) \right] T, \quad (3)$$

где  $\sigma_f$  — величина разрывного напряжения.

Значение  $\left(\frac{\gamma\dot{\sigma}\tau_0}{k_B T}\right) \ll 1$  и  $\ln\left(\frac{\gamma\dot{\sigma}\tau_0}{k_B T}\right) < 0$ . Это приводит к уменьшению прочности с температурой.

Величина  $\gamma$  для исследованных образцов составляет несколько  $\text{nm}^3$  (см. ниже). При вариации температуры от 20 до 400 К величина  $\ln\left(\frac{k_B T}{\gamma\dot{\sigma}\tau_0}\right)$  изменяется от  $\approx 29$  до  $\approx 35$ , т.е. в среднем составляет  $\approx 32 \pm 3$ . Поэтому для наших условий выражение (3) удобнее переписать как

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 32 \frac{k_B}{\gamma} T. \quad (4)$$

Из (4) следует, что зависимость прочности от температуры должна быть приблизительно линейной, как и наблюдается на опыте в диапазоне между  $T_i$  и  $T_b$ . Воспользуемся этим выражением, чтобы вычислить значения энергии активации и параметра  $\gamma$ .

Прямые линии отсекают от оси температур отрезок  $T_*$ , при котором прочность равна нулю. Из уравнения (4) имеем

$$U_0 \approx 32k_B T_*. \quad (5)$$

С другой стороны, измеряя тангенс угла наклона прямых линий  $\frac{\Delta\sigma_f}{\Delta T}$ , можно определить величину параметра  $\gamma$  как

$$\gamma \approx -32k_B \left(\frac{\Delta\sigma_f}{\Delta T}\right)^{-1}. \quad (6)$$

Значения  $U_0$  и  $\gamma$  приведены в таблице. Видно, что энергия активации разрушения адгезионных соединений составляет 105–125 kJ/mole, а

величина параметра  $\gamma = 1.7-2.8 \text{ nm}^3$  в зависимости от химического строения клея.

Отклонения уравнения Журкова в области низких температур ранее наблюдались для большого числа полимеров [15–22]. В этих работах предполагается, что они обусловлены изменением механизма разрыва межатомных связей: если при высоких температурах межатомные связи разрываются под влиянием тепловых флуктуаций, то при низких — за счет туннельных переходов.

Чтобы учесть влияние таких переходов в кинетике разрушения, в уравнение (1) вместо температуры вводят квантовую функцию  $F(\vartheta_D/T)$  [15–22]. Тогда оно приобретает вид:

$$\sigma \approx \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k_B F(\vartheta_D/T)}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (7)$$

При низкой температуре  $T < T_i$  квантовая функция практически не зависит от температуры  $F(\vartheta_D/T) \approx \text{const}$ . Поэтому и уравнение (3) можно переписать как

$$\sigma_f \approx \frac{U_0}{\gamma} - 32 \frac{k_B \cdot \text{const}}{\gamma}. \quad (8)$$

Согласно этому уравнению, при низких температурах прочность не зависит от температуры, как и наблюдается для клеевых соединений в эксперименте. Вероятно, разрушение таких соединений при низких температурах происходит под действием туннельных переходов.

Рассмотрим теперь область температур выше  $T_b$ . Ранее было показано [22], что значение  $T_b \approx T_g$ , т.е. температуре стеклования полимеров. Известно, что выше  $T_g$  резко возрастает предразрывная деформация и величина  $\gamma$  непрерывно уменьшается во время испытаний на прочность [23]. Это и приводит к уменьшению наклона температурной зависимости прочности, наблюдаемому в эксперименте [23].

Таким образом, адгезионная прочность эпоксилаучуковых клеев к стали уменьшается пропорционально температуре в согласии с уравнением Журкова, только в области температур, между  $T_i < T < T_b$ . В области низких температур  $T < T_i$  она не зависит от температуры, а в области высоких — наклон температурной зависимости прочности уменьшается с ростом температуры. Отклонения от уравнения Журкова могут быть связаны с изменением механизма разрушения (при низких

температурах) и непостоянством параметра  $\gamma$  (при высоких температурах).

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы „Интеграция 2002“, гранты № Б 0012 и И 0189.

## Список литературы

- [1] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1957. В. 11. С. 78–85.
- [2] Zhurkov S.N. // J. Fract. Mech. 1965. V. 1. P. 311–316.
- [3] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // УФН. 1972. Т. 106. В. 2. С. 193–228.
- [4] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1968. В. 3. С. 46–52.
- [5] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [6] Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
- [7] Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М.: Химия, 1971. 256 с.
- [8] Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
- [9] Фрейдин А.С., Ву Ба Кием // Вестник машиностроения. 1968. Т. 48. С. 49–58.
- [10] Фрейдин А.С., Новокрепцов П.П., Зигерн-Корн В.Н. // Пласт. массы. 1966. В. 11. С. 57–64.
- [11] Санжаровский А.Т., Дыльков М.С., Зубов П.И. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1964. В. 6. С. 17.
- [12] Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 319 с.
- [13] Петрова А.П. Клеящие материалы. Справочник. М.: КиР, 2002. 196 с.
- [14] Мотовилин Г.В. Словарь-справочник по склеиванию. СПб: ВАТТ МО РФ, 1996. 218 с.
- [15] Слуцкер А.И., Айдаров Х. // Высокомол. соед. (А). 1984. Т. 26. В. 9. С. 1823–1829.
- [16] Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. В. 6. С. 1362–1366.
- [17] Бронников С.В., Веттегрень В.И., Коржавин Л.Н. // Мех. полим. мат. 1983. В. 5. С. 920–923.
- [18] Галь А.Е., Веттегрень В.И., Перепелкин К.Е. // Высокомол. соед. (Б). 1985. Т. 27. В. 8. С. 615–618.
- [19] Бронников С.В., Веттегрень В.И., Коржавин Л.Н. // Высокомол. соед. (А). 1984. Т. 26. В. 12. С. 2483–2488.

- [20] *Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y.* // Polymer Eng. and Sci. 1992. V. 32. N 17. P. 1204–1208.
- [21] *Веттегрень В.И., Бронников С.В., Ибрагимов И.И.* // Высокомогл. соед. 1994. Т. 36. В. 8. С. 1294–1297.
- [22] *Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y.* // Adv. Polymer Sci. 1998. V. 125. P. 103–148.
- [23] *Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В.* Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 246 с.