

05.1;11

## Температурная зависимость прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев и полиамидов в высокоэластическом состоянии со сталями

© В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, А.Я. Башкарев,  
А.А. Лебедев, В.А. Сытов

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

Поступило в Редакцию 28 апреля 2004 г.

Исследованы температурные зависимости прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев и полиамидных покрытий в высокоэластическом состоянии со сталью 45 при фиксированной скорости нагружения. Найдено эмпирическое уравнение, связывающее прочность с температурой в области температур, превышающих температуру стеклования.

### Введение

Прочность  $\sigma$  является одной из важнейших характеристик адгезионных полимерных покрытий. 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.

В работе [7] были проведены исследования температурной зависимости прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев со сталью 45 в диапазоне температур от 20 до 450 К. Было установлено, что прочность адгезионной связи клеев подчиняется уравнению (1) только в области температур  $T < T_g$ , где  $T_g$  — температура стеклования.

В настоящей работе изучается природа отклонений от этого уравнения при  $T > T_g$ .

## 1. Методика эксперимента

Исследовали температурные зависимости прочности адгезионной связи со сталью 45 следующих клеев:

— КДС-19 (блок-сополимер эпоксидной диановой смолы, бутадиеннитрильного карбоксилированного каучука и мета-изомера три(карборансебацинат)глицида);

— К-300 (кремнийорганическая смола, отвержденная низкомолекулярным полимером);

— КВС-31 (блок-сополимер эпоксидной диановой смолы и низкомолекулярного бутадиеннитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами);

а также полиамидов:

— полиамид 6;

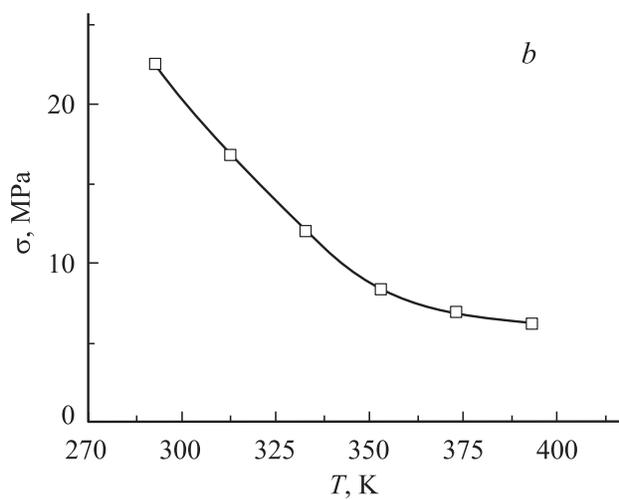
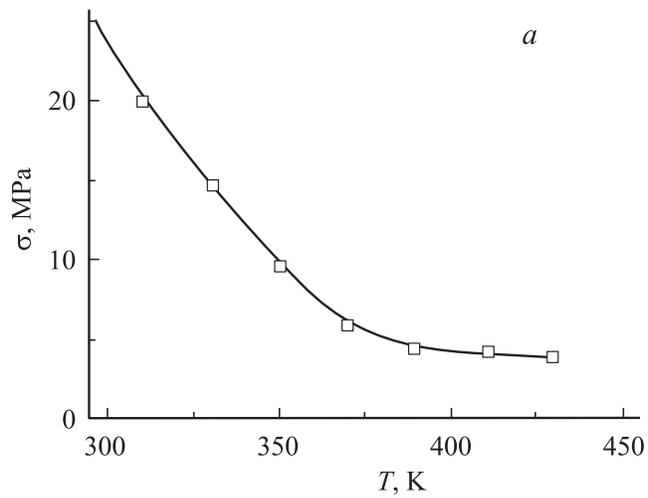
— полиамид 66;

— полиамид 66/6.

Исследуемые образцы представляли собой 2 металлических цилиндра диаметром 1 и длиной 2,5 см, склеенные торцами. На полированную торцевую поверхность цилиндров наносили клей или расплав полиамида, затем склеенный образец помещали в приспособление, обеспечивающее точность центровки образца и требуемое прижимное усилие, и выдерживали 24 h при комнатной температуре. Толщина слоя полимера после термостатирования составляла  $\approx 1$  мм.

Склеенные образцы разрывали с тремя значениями скоростей нагружения при помощи рычажного устройства, сконструированного в лаборатории. Время до разрушения  $t_f$  варьировало от  $\approx 10$  до  $\approx 10^3$  с. При фиксированной температуре разрывали не менее 5 образцов. Полученные результаты усредняли. Разброс прочности при заданной температуре не превышал 5% от среднего значения.

Температуру стеклования клеев и полиамидов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи



**Рис. 1.** Температурная зависимость прочности адгезионной связи клея К-300 (а) и полиамида 66/6 (б) со сталью 45 при времени до разрушения  $t_f \approx 10$  s.

**Таблица 1.** Значения температур стеклования клеев

Клей		КДС-19	К-300	КВС-31
$T_g$ , К	Методом ДСК	310	330	300
	Из зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$	370	360	270

**Таблица 2.** Значения температур стеклования полиамидов

Полиамид		РА6	РА66	РА66/6
$T_g$ , К	Методом ДСК	370	293	358
	Из зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$	350	320	330

калориметра DSC-2 „Perkin–Elmer“. Скорость сканирования температуры — 10 grad/min.

## 2. Результаты измерений

Температурные зависимости прочности адгезионной связи демонстрируются на примере клеевого соединения на основе К-300 и полиамида 66/6 (рис. 1). Температурные зависимости прочности адгезионной связи других клеев и полиамидов имели такой же вид.

Их можно разбить на 2 участка, на первом из которых до температуры стеклования  $T_g$  прочность уменьшается пропорционально температуре, а на втором — при  $T > T_g$  наклон температурной зависимости прочности постепенно уменьшается при повышении температуры.

Значения температуры  $T_g$  приведены в табл. 1 и 2.

## 3. Обсуждение результатов

Температурная зависимость прочности при  $T < T_g$  была подробно исследована в работе [7]. Для описания температурной зависимости прочности в условиях постоянной скорости нагружения были

использованы уравнение (1) и критерий суммирования повреждений Бейли [5,6]:

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

где  $t_f$  — время до разрушения. После интегрирования было получено следующее приближенное выражение:

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \ln \frac{\tau_{ef}}{\tau_0}, \quad (3)$$

где  $\tau_{ef}$  — время до разрушения при постоянной нагрузке, связанное со временем до разрушения при фиксированной скорости нагружения приближенным соотношением  $\tau_{ef} \approx 0.1t_f$ .

Из (3) следует, что зависимость прочности от температуры при фиксированном времени до разрушения должна быть приблизительно линейной, как и наблюдается на опыте, если значение температуры не превышает  $T_g$  (рис. 1).

Известно, что выше  $T_g$  полимеры переходят в высокоэластическое состояние, в котором предразрывная деформация возрастает до нескольких сотен процентов и величина  $\gamma$  непрерывно уменьшается во время испытаний на прочность [8]. Это приводит к уменьшению наклона температурной зависимости прочности, наблюдаемому в эксперименте.

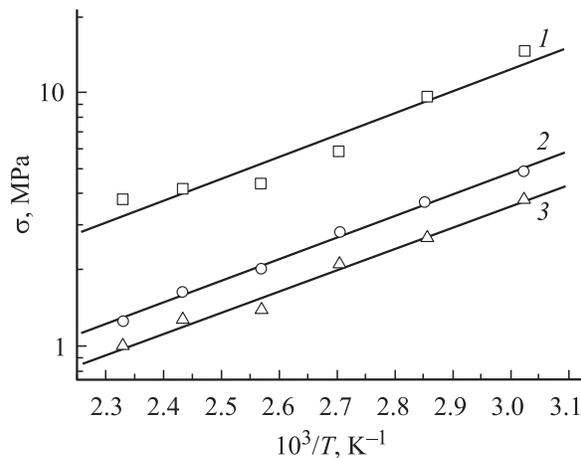
Эмпирическое уравнение, описывающее зависимость прочности от температуры в высокоэластическом состоянии имеет вид [9]:

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{\sigma(T_g)}{\sigma} \right)^m \exp \frac{U_0}{k_B T}, \quad (4)$$

где  $\sigma(T_g)$  — прочность при температуре стеклования  $T_g$ , а  $m$  — опытная постоянная.

В [5] была сделана попытка связать постоянную  $m$  с другими характеристиками полимера — модулем упругости, температурой стеклования, параметром  $\gamma$  при  $T < T_g$ . В данной работе предлагается связать этот параметр с энергией активации разрушения  $U_0$  и температурой стеклования следующим образом:

$$m = \frac{U_0}{3k_B T_g}. \quad (5)$$



**Рис. 2.** Зависимость  $\sigma = f(1/T)$  для клеевого соединения на основе клея К-300 при различном времени до разрушения,  $s$ : 1 — 10; 2 — 10<sup>2</sup>; 3 — 10<sup>3</sup>.

Подставив это выражение в (4), получим

$$\ln \sigma \approx \ln \sigma(T_g) - \frac{3k_B T_g}{U_0} \ln \frac{\tau_{ef}}{\tau_0} + 3 \frac{T_g}{T} = A + 3 \frac{T_g}{T}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что при фиксированном времени до разрушения логарифм прочности должен увеличиваться обратно пропорционально температуре, причем тангенс угла наклона прямой равен  $3T_g$  и не зависит от времени до разрушения.

На рис. 2 показаны температурные зависимости прочности в логарифмическом масштабе от обратной температуры при  $T \geq T_g$  для клеевого соединения на основе К-300. Видно, что экспериментальные точки, полученные при различном времени до разрушения, ложатся на прямые линии с одинаковым наклоном.

Для других клеевых соединений экспериментальные точки в координатах  $\lg \sigma = f(1/T)$  также укладывались на прямые линии. Измерив тангенс угла наклона прямых линий, нашли значение  $T_g$ . Из табл. 1 видно, что найденные таким способом значения температуры стеклования близки к измеренным при помощи метода ДСК.

Таким образом, температурная зависимость прочности адгезионной связи между эпоксикаучуковыми клеями и полиамидами в высокоэластическом состоянии со сталью 45 описывается эмпирическим уравнением (6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы „Интеграция 2002–2006“, код ИО198/695.

## 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] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Сытов В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 3. С. 31–38.
- [8] Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шнейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 246 с.
- [9] Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 280 с.