

Природа адгезионной связи между эпоксидным клеем и титаном

© В.И. Веттегрень¹, А.Я. Башкарев², Р.И. Мамалимов¹, А.В. Савицкий¹, И.П. Щербаков¹,
В.А. Сытов³, В.В. Сытов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический институт,
195251 Санкт-Петербург, Россия

³ Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,
194076 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2014 г.)

Проведены исследования временной зависимости разности потенциалов, возникающих между двумя пластинками из титанового сплава VT6, разделенных смесью эпоксидной смолы с отвердителем. Одна из пластинок выдержана в эпоксидной смоле до установления равновесия, а вторая — покрыта свежеприготовленной смесью эпоксидной смолы с отвердителем. Обнаружено, что со временем разность потенциалов уменьшается из-за переноса заряда ионами Ti^{2+} через эпоксидную смолу. Получены спектры фотолуминесценции и инфракрасного поглощения эпоксидного клея на поверхности сплава VT6. Их анализ показал, что ионы Ti^{2+} , проникшие в свежеприготовленную смесь смолы с отвердителем, вступают во взаимодействие с группировками CN в молекулах клея и образуют координационные соединения. В результате на границе между сталью и клеем образуется диффузный слой, насыщенный координационными соединениями, что ведет к увеличению прочности клея.

Введение

Несмотря на то что эпоксидные клеи широко используются для склеивания металлов, природа адгезионной связи между ними слабо изучена. Наиболее распространено представление, что окисел на поверхности металла образует химические или водородные связи с молекулами клея [1–3]. В этом случае толщина граничного слоя между клеем и окислом не должна значительно превышать ≈ 1 nm. Между тем, исследование поверхностей разрушения адгезионных соединений металлов с эпоксидными клеями в оптическом микроскопе показывает, что на них, как правило, остается пленка клея толщиной до $\approx 100 \mu m$ и больше. В работах [4,5] были проведены исследования температурных зависимостей прочности адгезионных соединений стали 3 на основе различных эпоксидных смол и определена энергия активации их разрушения. Оказалось, что ее величина совпадает с энергией активации разрыва химических связей клеев и, следовательно, при разрушении разрываются химические связи внутри клея, а не между клеем и металлом. Эти результаты показывают, что прочность адгезионной связи между металлом и клеем больше прочности клея и противоречит мнению, что измеряемая на опыте прочность соответствует прочности химических или водородных связей между молекулами клеев и металлов.

Известно, что перед склеиванием жидкую эпоксидную смолу смешивают с отвердителем. Затем эту смесь наносят на поверхность склеиваемых металлов. В течение времени, достигающего 20–30 h, в результате реакции между смолой и отвердителем формируется прочная пленка клея. Одновременно растет прочность адгезионной связи между металлом и клеем. Мы обратили

внимание, что в течение 1–2 h смесь эпоксидной смолы с отвердителем находится в жидком состоянии. Положительно заряженные ионы металлов могут переходить в смесь и диффундировать на расстояния, достигающие $\approx 10^2 \mu m$ [6,7]. Группировки CN эпоксидных клеев обладают неподеленными электронными парами и могут служить донорами электронов, а ионы металлов имеют свободные гибридные d -орбитали и могут выступать в роли акцепторов. При обменном взаимодействии между ними образуются координационные соединения [8–10]. В результате около поверхности металла должен образоваться „диффузный“ слой, насыщенный такими соединениями.

В работе [11] методами флуоресценции (FL) и инфракрасной (IR) спектроскопии было исследовано строение пленок эпоксидного клея на поверхности стали 3. Обнаружено, что в пленке клея на поверхности стали действительно образуются координационные соединения между ионами Fe^{2+} и группировками CN. Образование таких соединений вызывает смещение полос, соответствующих колебаниям молекул клея, в сторону высоких частот. Известно, что смещение частоты колебаний вызвано деформацией химических связей [12,13]: при их растяжении частоты, как правило, уменьшаются, а при сжатии увеличиваются. Поэтому обнаружение смещения частот колебаний в сторону высоких частот было проинтерпретировано, как прямое указание на сжатие химических связей клея и увеличение их прочности в граничном слое между металлом и клеем.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. В ней изложены результаты исследования строения эпоксидного клея KDS-17M (блоксополимер эпоксидной диановой смолы, отвержденной аминным отвердителем

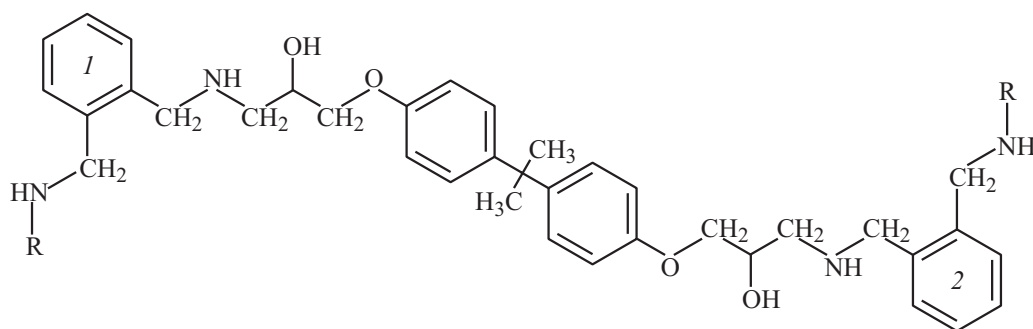


Рис. 1. Фрагмент молекулы клея KDS-17M.

и низкомолекулярным бутадиеннитрильным каучуком с концевыми карбоксильными группами) уже не со сталью, а с титановым сплавом VT6 (содержание Ti от 86 до 91% [14]). Химическая формула KDS-17M изображена на рис. 1. Предполагалось, что полярные группировки CN в молекулах отвердителя могут инициировать диффузию ионов Ti^{2+} из сплава VT6 в смесь смолы и отвердителя и образование в ней координационных соединений.

Исследования можно условно разбить на две группы:

1. Опустим в свежеприготовленную смесь смолы и отвердителя две стальные пластинки и создадим разность потенциалов между ними. Если ионы Ti^{2+} действительно диффундируют в смесь, то в результате переноса заряда этими ионами разность потенциалов должна со временем уменьшаться.

2. Образование координационных соединений должно приводить к изменению PL и IR спектров пленок клея на поверхности металла. Начнем с изложения результатов, полученных в первой серии исследований.

Разность потенциалов и ее изменение во времени

Для исследований были приготовлены две полированные пластинки из сплава VT6 размерами $20 \times 40 \times 2$ mm. Одну из пластинок опускали в сосуд с эпоксидной смолой и выдерживали в течение часа. Как показали предварительные опыты, в течение этого времени между сплавом VT6 и смолой устанавливалось равновесное состояние. Затем в этот же сосуд на расстоянии $\approx 100\text{--}200 \mu\text{m}$ от первой пластинки опускали вторую со свежеприготовленной смесью смолы и отвердителя (ксилилендиамин). Она была закрыта мембраной, препятствующей обмену молекулами смеси, но пропускающей ионы Ti^{2+} . Пластинка была включена в так называемую „правильно разомкнутую цепь“, которую обычно применяют для определения разности потенциалов.

Оказалось, что после опускания второй пластины между ней и первой пластиной возникла разность потенциалов $\approx 200\text{--}210$ mV (рис. 2). С течением времени она уменьшалась до ~ 5 mV из-за протекания

электрического тока, переносимого ионами Ti^{2+} . Этот процесс продолжался до тех пор пока смесь смолы с отвердителем сохраняла свойства вязкой жидкости, в нашем случае — в течение ≈ 17 h. По истечении этого времени скорости перемещения ионов и изменения разности потенциалов резко уменьшались.

Этот результат является прямым доказательством предположения о проникновении ионов Ti^{2+} в смолу и клей.

Выясним — образуется ли в клее около поверхности стали „диффузный“ слой, насыщенный ионами Ti^{2+} ? Для ответа на этот вопрос были получены и проанализированы спектры PL и IR пленки клея на поверхности Ti.

Изменения в PL-спектрах клея на поверхности сплава VT6

Были приготовлены две серии пленок клея, полученных смешиванием смолы с отвердителем и выдержки на воздухе ≈ 50 h. Пленки первой серии сформированы на поверхности пластинки из политетрафторэтилена (PTFE), прочность адгезионной связи клея KDS-17M с которым пренебрежимо мала. Затем они были сняты с пластинки. Очевидно, что эти пленки не содержали ионов Ti^{2+} . Вторая серия — пленки, приготовленные

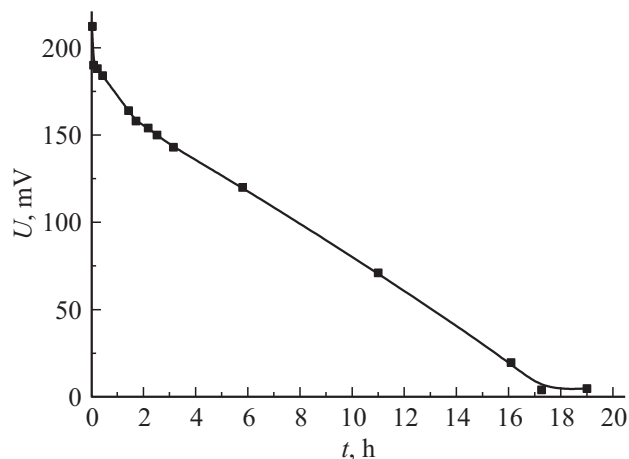


Рис. 2. Временная зависимость разности потенциалов между электродами.

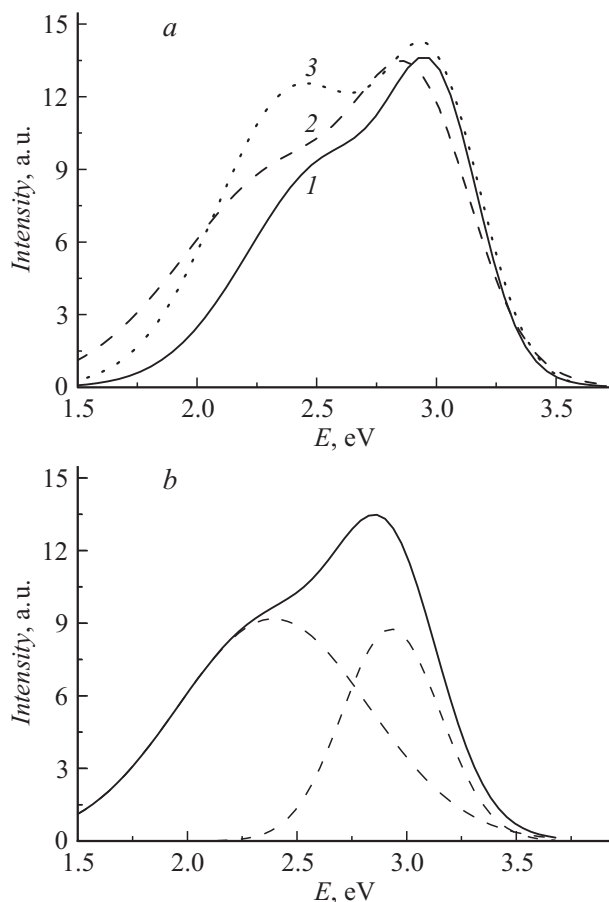


Рис. 3. *a* — PL-спектры пленки толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$ (1) и слоев клея толщиной ~ 10 (2) и $100 \mu\text{m}$ (3) на поверхности сплава VT6 (2); *b* — пример разложения PL-спектра слоя клея толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ (сплошная) на поверхности сплава VT6 на составляющие полосы (пунктир).

на поверхности пластинки сплава VT6. Предполагалось, что они должны содержать координационные соединения с ионами Ti^{2+} .

Спектры PL-образцов регистрировали под углом 45° к направлению луча импульсного лазера LGI-21, излучающего на длине волны 337 nm , что соответствует энергии 3.67 eV . Длительность импульса $\sim 10^{-8} \text{ s}$, мощность энергии в импульсе $\sim 10^4 \text{ W}$. Возникающую при этом PL кварцевым световодом направляли на щель зеркального монохроматора SPM-2 и регистрировали с помощью фотоумножителя PM-136, сигнал от которого после усиления направлялся в аналогово-цифровой преобразователь ASK-3106 и записывался в компьютере. Полученный спектр корректировали для учета спектральной чувствительности PM-136.

Излучение лазера с энергией 3.67 eV попадает в область полосы поглощения ароматического кольца [15] и возбуждает $\pi^* \rightarrow \pi^*$ переход в нем [15,16]. Излучение при обратном переходе наблюдается в области $1.5\text{--}3.7 \text{ eV}$ (рис. 3). Амплитуда колебаний электрического вектора излучения лазера затухает экспоненциально от поверхности в глубь образца [17]. Глубина h , на

которой она уменьшается в $e \sim 2.7$ раза (e — основание натуральных логарифмов), а интенсивность излучений — в $e^2 \sim 8$ раз, соответствует эффективной толщине поверхностного слоя, о строении которой несет информацию спектр PL. Для определения h измеряли интенсивности света лазера до (I_0) после (I) прохождения через пленку клея толщиной d . Затем величину эффективной толщины рассчитывали по формуле $h = d / \ln(I_0/I)$. Оказалось, что $h \sim 3.5 \mu\text{m}$.

Были измерены PL-спектры двух пленок толщиной $100 \mu\text{m}$ первой, не содержащих ионов Ti^+ , второй — толщиной 10 и $100 \mu\text{m}$, содержащей эти ионы. Оказалось, что они состоят из двух наложенных друг на друга полос (рис. 3). Так как полосы в спектрах PL имеют гауссову форму [15], было проведено разложение спектра на составляющие его полосы, и найдены значения энергии их максимумов E и разброса энергий ΔE (ширины полос на половине их интенсивности в максимуме) (табл. 1) каждой из полос. Полоса 2.57 eV была приписана $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу в ароматическом кольце, обозначенному на рис. 1 цифрой 1, а 3.01 eV — такому же переходу в ароматическом кольце, обозначенному цифрой 2.

Рассмотрим вначале результаты, полученные для пленки клея толщиной $10 \mu\text{m}$ на поверхности сплава VT6. Из табл. 1 видно, что в поверхностном слое этой пленки энергия $\pi^* \rightarrow \pi$ перехода в первом ароматическом кольце уменьшается на 0.18 eV , а разброс энергий увеличивается на 0.19 eV . Энергия такого же перехода во втором ароматическом кольце уменьшается на 0.1 eV , а ее разброс увеличивается на 0.11 eV .

Что же означают эти изменения? Выше уже отмечалось, что группировки CN, обладающие неподеленными электронными парами, могут вступать в координационную связь с ионами Ti^{2+} , которые имеют свободные гибридные d -орбитали. При этом энергия молекулярных орбиталей между атомами C и N, а значит и между атомами углерода первого ароматического кольца изменяется (рис. 1). Изменяется и энергия молекулярных орбиталей между остальными связями в молекуле KDS-17M. Однако степень изменения энергии постепенно уменьшается при увеличении расстояния от связи CN. Будем отсчитывать это расстояние по длине проекции химических связей на ось молекулы KDS-17M. Длина такой проекции до первого ароматического кольца

Таблица 1. Энергии E их ширина ΔE максимумов в спектре FL

Образец	$d, \mu\text{m}$	E, eV	$\Delta E, \text{eV}$
Пленка клея, не содержащая ионов Ti^{2+}	100	2.57	0.68
		3.03	0.37
Пленка клея на поверхности сплава VT6	10	2.39	0.87
		2.93	0.48
	100	2.51	0.68
		3.03	0.4

составляет ~ 0.25 nm, до второго в ~ 3 раза больше (~ 0.7 nm). По этой причине и уменьшение энергии $\pi^* \rightarrow \pi$ перехода во втором ароматическом кольце тоже меньше.

Ионы Ti^{2+} проникают в смесь клея и отвердителя под влиянием теплового движения. За время отверждения, приводящего к резкому уменьшению такого движения, образуется градиент концентрации координационных соединений от границы раздела: сплав VT6–клей. Тогда увеличение ΔE разброса энергий $\pi^* \rightarrow \pi$ переходов в первом и втором ароматических кольцах может быть объяснено существованием градиента концентраций на расстоянии $h \sim 3.5 \mu m$ (эффективная толщина поверхностного слоя, о которой несет информацию спектр PL, см. выше) от поверхности пленки клея толщиной $10 \mu m$.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов, полученных для пленки клея толщиной $\sim 100 \mu m$ на поверхности сплава VT6. Из данных табл. 1 видно, что в поверхностном слое этой пленки энергия перехода $\pi^* \rightarrow \pi$ в первом ароматическом кольце уменьшается на 0.08 eV. Это означает, что координационные соединения образуются на расстояниях $100 \mu m$ от границы раздела сплав VT6–клей. Этот вывод согласуется с вышеописанными результатами измерений временной зависимости разности потенциалов между двумя пластинками сплава VT6, разделенными слоем клея толщиной $\sim 100 \mu m$. Напомним, что, согласно этим измерениям, изменение разности потенциалов в пленке такой толщины обусловлено протеканием тока, переносимого ионами Ti^{2+} в неотвержденной смеси смолы и отвердителя.

Энергия перехода $\pi^* \rightarrow \pi$ во втором ароматическом кольце на поверхности пленки $100 \mu m$ имеет такое же значение, как и для свободной пленки клея. По-видимому, ее изменения в слое клея на поверхности VT6 находятся в пределах погрешности измерений (0.01 eV).

Изменение энергии молекулярных орбиталей должно приводить к изменению жесткости химических связей, т. е. к изменению частот их колебаний. Чтобы убедиться в этом были записаны и проанализированы IR-спектры пленок клея на поверхности VT6.

Изменения в IR-спектрах клея на поверхности сплава VT6

Пластинки сплава VT6 с отвержденной на их поверхности пленкой клея KDS-17M толщиной $\sim 20 \mu m$ помещали в приставку для записи спектров отражения SRM-8000, которую устанавливали в кюветное отделение Фурье-спектрометра IR-21 „Prestige“. Угол падения IR-излучения на поверхность образца составлял 10° . Разложенный по частотам IR-луч проходил через слой клея, отражался от поверхности пластинки, снова проходил через этот же слой и направлялся на приемник излучения.

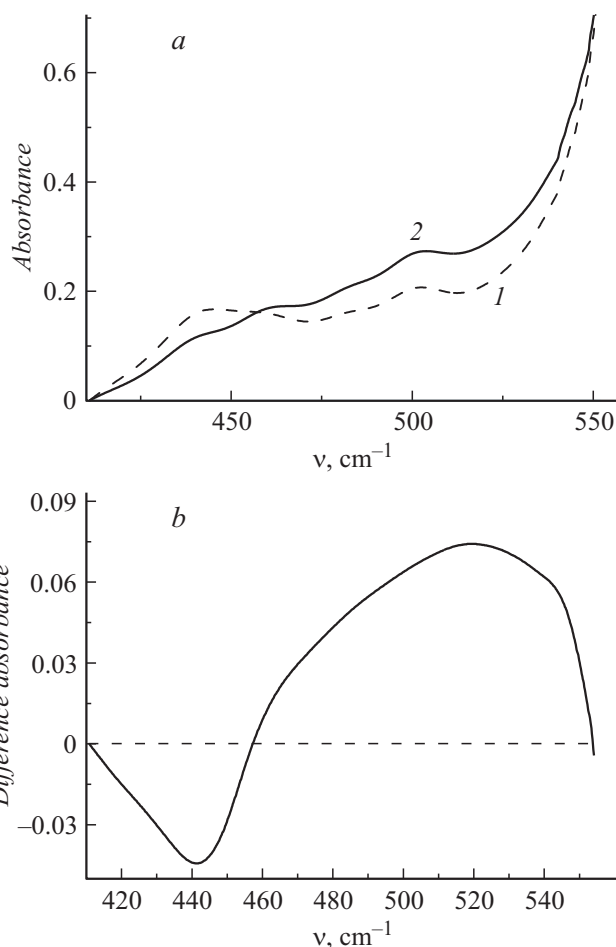


Рис. 4. Изменения в IR-спектре KVS-31 в области $410\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ при образовании координационных соединений. *a* — PL-спектры пленки (1) и слоя на поверхности VT6 (2); *b* — разность оптических плотностей в ИК-спектрах пленки и слоя на поверхности VT6.

Для удобства сравнения оптическая плотность в спектрах обоих образцов делилась на оптическую плотность в максимуме полосы 1180 cm^{-1} . Согласно [21], оптическая плотность в максимуме этой полосы не изменяется при взаимодействии эпоксидной смолы с отвердителем и может служить мерой толщины образца.

Наиболее сильные изменения в спектре наблюдались в области $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4): в области $400\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ величина оптической плотности уменьшается, а в области $460\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ — увеличивается. Согласно [22,23], в области $400\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ расположены полосы, соответствующие деформационным колебаниям N–H-связей. Поэтому уменьшение поглощения в этой области показывает, что концентрация N–H-связей, не участвующих в образовании координационного соединения, уменьшается. С другой стороны, частота колебания N–H-связей, образующих координационные соединения с Ti^{2+} , лежит в диапазоне $530\text{--}565\text{ cm}^{-1}$ [22]. Это показывает, что увеличение поглощения в области $460\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ вызвано образо-

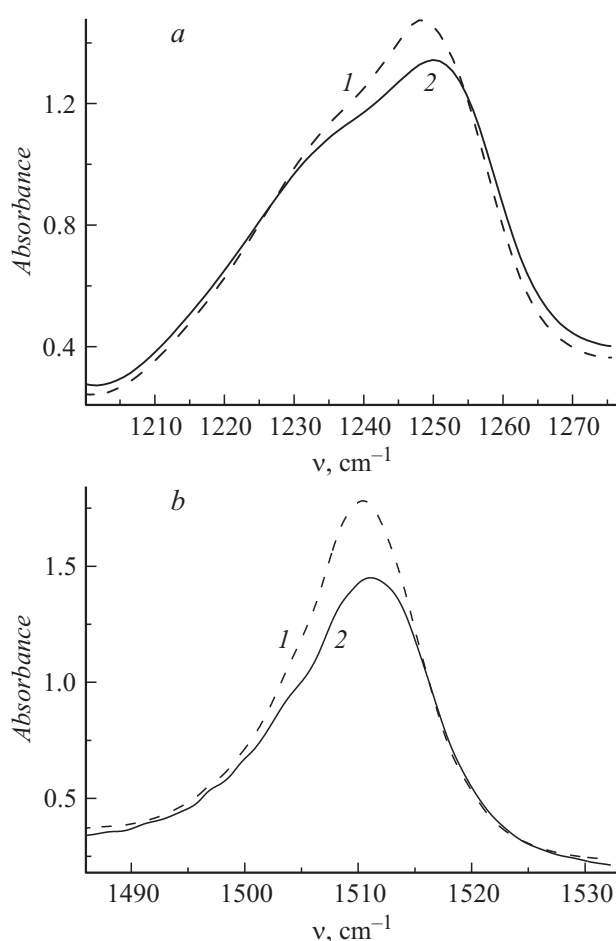


Рис. 5. Фрагменты IR-спектров пленки (1) и слоя клея на поверхности VT6 (2) в диапазонах частот 1200–1275 (а) и 1385–1530 cm^{-1} (b).

ванием координационного соединения между атомом азота и ионом Ti^{2+} . Таким образом, при образовании координационного соединения частота деформационных колебаний N–H-связей увеличивается на $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4).

Выше уже говорилось о том, что при образовании координационных соединений изменяется энергия молекулярных орбиталей во всей молекуле KDS-17M, что должно приводить к изменению всех частот колебаний этой молекулы. Оказалось, что, действительно, в IR-спектрах пленок клея KDS-17M на поверхности сплава VT6 частоты большинства полос смещены в сторону высоких частот от ~ 0.6 до $\sim 1.6 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, табл. 2).

Как уже отмечалось выше, ранее было установлено, что смещение частот колебаний в сторону высоких частот вызвано сжатием химических связей [12,13]. Обнаружение такого смещения прямо указывает на сжатие химических связей клея и увеличение их прочности.

Одновременно с изменением частот колебаний должен изменяться и дипольный момент перехода при колебаниях молекулы. Это должно вызывать изменение интенсивности полос в IR-спектрах. Чтобы убедиться,

Таблица 2. Смещение $\Delta\nu$ максимумов и изменение оптической плотности ΔD полос в IR-спектрах KDS-17M при образовании координационных соединений с Ti^{2+}

Частота полосы в пленке клея, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	ΔD , %	Отнесение [18-20]
1037.6	0.6	6	C–O–C, валентное
1248.4	1.6	10	–C–C–O–C–, валентное
1510.4	0.7	–23	Валентное, C–C, ароматическое кольцо
1607.2	0.6	–3	Валентное, ароматическое кольцо
2922.9	0.7	–8	–CH ₂ , асимметричное валентное колебание

что интенсивность полос действительно изменяется достаточно рассмотреть рис. 5 и табл. 2, из которых видно, что оптическая плотность полос, приписанных колебаниям C–C- и C–O-связей, увеличивается, а приписанных колебаниям ароматического кольца и CH₂-группировок уменьшается.

Заключение

После нанесения свежеприготовленной смеси эпоксидной смолы с отвердителем на поверхность титанового сплава ионы Ti^{2+} проникают в смолу и образуют координационные соединения с группировками CN. Это приводит к смещению полос в PL- и IR-спектрах эпоксидного клея, образовавшегося после отверждения смолы.

Список литературы

- [1] Старостина И.А. Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах Казань: КГТУ, 2010. 195 с.
- [2] Semoto T., Tsuji Y., Yoshizawa K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012. Vol. 85. N 6. P. 672–678.
- [3] He Peigang, Ke Chen, Bin Yu, Chee Yoon Yue, Jinglei Yang // Comp. Sci. Techn. 2013. Vol. 82. P. 15–22.
- [4] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Сытов В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 31–38.
- [5] Сытов В.А., Сытов В.В., Веттегрень В.И. // Изв. СПбГТИ, 2013. № 21 (47). С. 102–105.
- [6] Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н., Васильева В.П., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н., Гостикин В.П. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. М.: Высш. шк., 2001. 319 с.
- [7] Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1959. 608 с.
- [8] Crossland J.L., Tyler D.R. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. P. 1883–1894.
- [9] Hamerton I., Howlin B.J., Jepsen P. // Coord. Chem. Rev. 2002. Vol. 224. P. 67–85.

- [10] *Crabtree R.H.* The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. Yale New Haven: Wiley & Sons, 2005. 546 p.
- [11] *Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Сытов В.В., Сытов В.А.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 133–136.
- [12] *Madelung O.* Festkorpertheorie. Berlin: Springer, 1972. 416 p.
- [13] *Веттегрень В.И., Новак И.И.* // ФТТ. 1973. Т. 15. Вып. 5. С. 1417–1422.
- [14] Марочник стали и сплавов. www.splav.kharkov.com.
- [15] *Turro N.J.* Modern Molecular Photochemistry. Columbia University: University Sci. Press, 1991. 628 p.
- [16] *Buruiana E.C., Chibac A.L., Melinte V., Buruiana T.* // Chem. Sci. 2013. Vol. 125. N 1. P. 193–202.
- [17] *Born M., Wolf E.* Principles of optics. Oxford: Pergamon Press, 1970. 835 p.
- [18] *Sales R.C.M., Brunelli D.D.* // Mat. Res. 2005. Vol. 8. N 3. P. 299–304.
- [19] *Rawashdeh-Omary M.A., Rashdan M.D., Dharanipathi S., Elbjeirami O., Rameshb P., Rasika Dias H.V.* // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 1160–1162.
- [20] *Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic M., Cakic S., Lacnjevac C., Rajic Z.* // Sensors. 2010. Vol. 10. N 1. P. 684–696.
- [21] *Chike K.E., Murick M.L., Lyon R.E., Angel S.M.* // Appl. Spectrosc. 1993. Vol. 47. N 10. P. 1631–1635.
- [22] *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group frequencies. Tables and Charts. Chichester: J. Wiley, 2004. 349 p.
- [23] *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. NY: John Wiley and Sons, 1957. 350 p.