

Природа адгезионной связи между эпоксидным клеем и сталью

© В.И. Веттегрень,¹ Р.И. Мамалимов,¹ А.В. Савицкий,¹ И.П. Щербаков,¹ В.В. Сытов,² В.А. Сытов²

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

² Специальное конструкторско-технологическое бюро „Технолог“,
192076 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в редакцию 19 июня 2013 г.)

Проведены исследования разности потенциалов, возникающих в эпоксидной смоле между двумя пластинками из стали 3. Одна из них была 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 Fe^{2+} через эпоксидную смолу. Получены спектры люминесценции и инфракрасного поглощения эпоксидного клея на поверхности стали 3. Их анализ показал, что ионы Fe^{2+} , проникшие в свежеприготовленную смесь смолы с отвердителем, вступают во взаимодействие с группировками CN-смеси и образуют координационные соединения. В результате на границе между сталью и клеем образуется диффузный слой, насыщенный координационными соединениями.

Введение

Несмотря на то что эпоксидные клеи широко используются для склеивания металлов и сталей, в частности, природа адгезионной связи между металлами и клеями остается слабо изученной. Наиболее распространено представление, что окисел на поверхности стали образует химические или водородные связи с молекулами клея [1,2]. В этом случае толщина граничного слоя между клеем и окислом не должна значительно превышать ≈ 1 нм. Между тем исследование поверхностей разрушения адгезионных соединений сталей с эпоксидными клеями в оптический микроскоп показывает, что на них, как правило, остается пленка клея толщиной до $\approx 100 \mu m$. Это означает, что прочность адгезионной связи между металлом и клеем больше прочности клея. Об этом же говорят и результаты исследования температурных зависимостей прочности адгезионных связей различных эпоксидных клеев со сталью 3 [3]. Оказалось, что энергия активации их разрушения равна энергии активации разрыва химических связей в таких клеях. Это противоречит мнению, что измеряемая на опыте прочность соответствует прочности химических или водородных связей молекул клеев со сталями.

Известно, что перед склеиванием жидкую эпоксидную смолу смешивают с отвердителем. Затем эту смесь наносят на поверхность склеиваемых образцов. В течение времени, достигающего десятков часов, в результате реакции между смолой и отвердителем смесь становится твердой. 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. Молекулы эпоксидных клеев, как правило, содержат полярные группировки CN, обладающие неподеленными электронными парами, и могут служить донорами электронов, а ионы Fe^{2+} имеют свободные гибридные *d*-орбитали

и могут выступать в роли их акцепторов [4]. Под их влиянием ионы Fe^{2+} должны переходить в клей [4–7] и из-за теплового движения могут диффундировать на расстояния, достигающие $\approx 100 \mu m$ [4,5].

При обменном взаимодействии между группировками CN и ионами Fe^{2+} образуются координационные соединения [4–8]. В результате около поверхности металла должен образоваться „диффузный“ слой, насыщенный такими соединениями. Если его прочность выше прочности клея, то при разрушении трещина должна проходить над этим слоем, а энергия активации разрушения адгезионного соединения должна совпадать с энергией активации разрыва химических связей клея, как это и наблюдается в эксперименте.

Эти соображения стимулировали постановку настоящего исследования. Ниже изложены результаты исследования, целью которых является обнаружение и исследование диффузного слоя между сталью 3 и клеем KVS-31 (блоксополимер эпоксидной диановой смолы, отвержденной аминными отвердителями и низкомолекулярным бутадиеннитрильным каучуком с концевыми карбоксильными группами). Химическая формула KVS-31 изображена на рис. 1.

Исследования можно условно разбить на две группы:

1. Опустим в свежеприготовленный жидкий клей две стальных пластинки и создадим разность потенциалов между ними. Если ионы Fe^{2+} действительно проникают

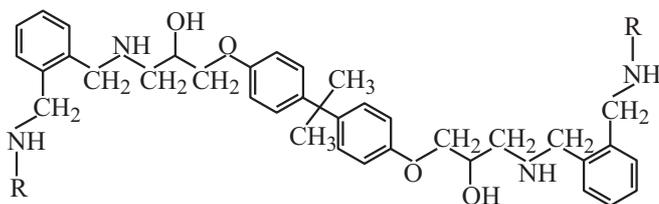


Рис. 1. Фрагмент молекулы клея KVS-31.

в клей, то под влиянием разности потенциалов они переносят заряд и разность потенциалов должна со временем уменьшаться.

2. Образование координационных соединений должно приводить к изменению спектров фотolumинесценции (PL) и инфракрасных (IR) спектров клея на поверхности металла.

Начнем с изложения результатов, полученных в первой серии исследований.

Разность потенциалов, ее изменение во времени

Для исследований были приготовлены пластинки из стали 3 с размерами $20 \times 40 \times 2$ mm. Их полировали до зеркального блеска, используя пасту GOI. Затем одну из стальных пластинок опускали в сосуд с эпоксидной смолой и выдерживали в течение 1 h. Как показали предварительные опыты, в течение этого времени между сталью 3 и эпоксидной смолой устанавливалось равновесное состояние. Затем в этот же сосуд на расстоянии $\approx 100\text{--}200$ μm от первой пластинки опускали вторую — со свежеприготовленной смесью смолы и отвердителя (ксилилендиамина). Она была закрыта мембраной, препятствующей обмену молекулами смеси и смолы, но пропускающей ионы Fe^{2+} . Пластинка была включена в так называемую „правильно разомкнутую цепь“, которую обычно применяют для определения разности потенциалов.

Оказалось, что после опускания второй пластинки между ней и первой пластинкой возникала разность потенциалов $\approx 100\text{--}160$ mV (рис. 2). С течением времени она уменьшалась до $20\text{--}30$ mV из-за протекания электрического тока, переносимого ионами Fe^{2+} . Этот процесс продолжался до тех пор, пока смесь смолы с отвердителем сохраняла свойства вязкой жидкости, в нашем случае — в течение ≈ 4 h. С этого време-

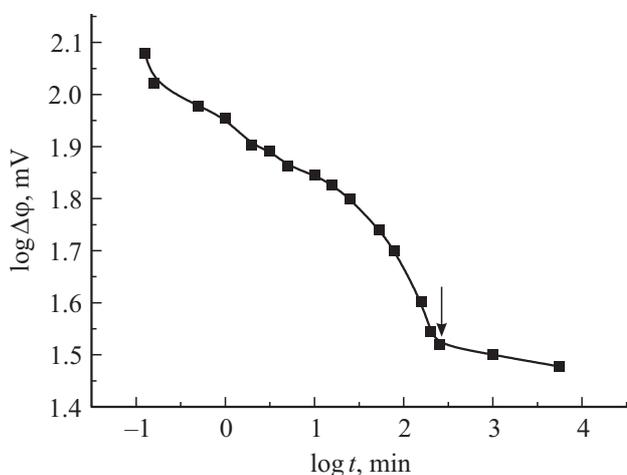


Рис. 2. Временная зависимость разности потенциалов между электродами (в двойных логарифмических координатах).

ни (отмечено на рис. 2 стрелкой) смесь становилась жесткой. Одновременно скорость перемещения ионов и изменения разности потенциалов резко уменьшались. Эти результаты являются прямым доказательством предположения о проникновении ионов Fe^{2+} в смолу и клей.

Выясним теперь, образуется ли в клее около поверхности стали „диффузный“ слой, насыщенный ионами Fe^{2+} ? Для ответа на этот вопрос были получены и проанализированы спектры PL и поглощения IR излучения слоя клея на поверхности стали 3.

Изменения в PL- и IR-спектрах клея при образовании адгезионной связи со сталью

Было приготовлено 2 серии пленок клея толщиной ≈ 100 μm , полученных смешиванием смолы с отвердителем и выдержкой на воздухе ≈ 24 h. Пленки первой серии сформированы на поверхности пластинки из политетрафторэтилена (PTFE), прочность адгезионной связи клея KVS-31 с которым пренебрежимо мала. Затем они были сняты с пластинки. Очевидно, что эти пленки не содержали ионов Fe^{2+} . Вторая серия — пленки, приготовленные на поверхности пластинки из стали 3. Предполагалось, что они должны содержать координационные соединения с ионами Fe^{2+} .

Спектры PL-образцов регистрировали под углом 45° к направлению луча импульсного лазера LGI-21 (энергия излучения — 3.67 eV). Длительность импульса $\approx 10^{-8}$ s, плотность энергии в импульсе $\approx 10^{-4}$ J/cm². Возникающее излучение кварцевым световодом направляли на щель зеркального монохроматора SPM-2 и регистрировали с помощью фотоумножителя PEM-136, сигнал от которого после усиления направлялся в аналогоцифровой преобразователь ASK-3106 и записывался в компьютере. Полученный спектр корректировали для учета спектральной чувствительности PEM-136.

Изучение лазера с указанной энергией попадает в область полосы поглощения ароматического кольца [9–13] и возбуждает $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в нем. Энергия, выделяемая при обратном переходе, наблюдается в области 2.45–3 eV [9–13]. Из рис. 2 видно, что в спектрах PL-пленок клея, не содержащих координационных соединений, в этой области наблюдаются 2 слабо разрешенных максимума при ≈ 2.7 и ≈ 2.95 eV. Наоборот, в спектре PL-пленок клея, приготовленных на поверхности стали 3, и содержащей такие соединения, наблюдается интенсивный максимум при ~ 2.28 eV и слабое „крыло“ в области 2.5–3.5 eV.

Известно, что при образовании координационных соединений между ионами Fe^{2+} и атомами азота [9–13] энергия $\pi^* \rightarrow \pi$ перехода в ароматических кольцах уменьшается до ≈ 1.9 eV. Поэтому появление максимума 2.28 eV может быть приписано $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу в ароматических кольцах молекул, участвующих в обра-

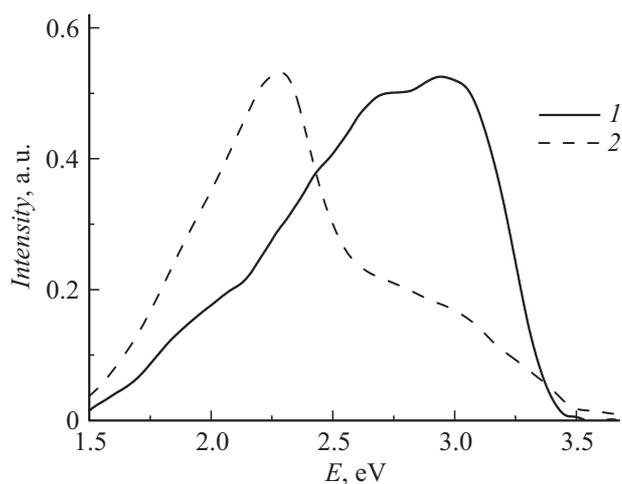


Рис. 3. PL-спектры пленки (1) и слоя клея на поверхности стали 3 (2).

зовании координационных соединений с ионами Fe^{2+} . Слабое „крыло“ в области 2.5–3.5 eV, по-видимому, соответствует таким же переходам в ароматических кольцах, не принимающих участия в образовании таких соединений.

Эти результаты подтверждают предположение об образовании координационных соединений в клее вблизи границы со сталью.

IR-спектры пропускания пленок клеев записывали на Фурье-спектрометре IR-21 „Prestige“. Для записи IR-спектров пропускания клея, приготовленного на поверхности стальной пластинки, ее помещали в приставку для записи спектров отражения SRM-8000, которую устанавливали в юветное отделение 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.

Для удобства сравнения оптическая плотность в спектрах обоих образцов делилась на оптическую плотность в максимуме полосы 1180 cm^{-1} . Согласно [14], оптическая плотность в максимуме полосы 1180 cm^{-1} не изменяется при взаимодействии эпоксидной смолы с отвердителем и может служить мерой толщины образца. Оказалось, что IR-спектры пленок клеев, содержащих и не содержащих координационные соединения, различны. Наиболее сильные изменения наблюдались в области $500\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4): поглощение в области $500\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ уменьшается, а в диапазоне $670\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ увеличивается приблизительно на такую же величину. Согласно [14,15], в области $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ расположены полосы, соответствующие деформационным колебаниям NH-связей. Таким образом, образование координационного соединения вызывает увеличение частоты таких колебаний на $\approx 150\text{ cm}^{-1}$.

Менее значительные изменения наблюдались в других областях спектра. Для примера, на рис. 5 показаны фрагменты IR-спектров пленок клея, как не содержащих координационных соединений, так и насыщенных

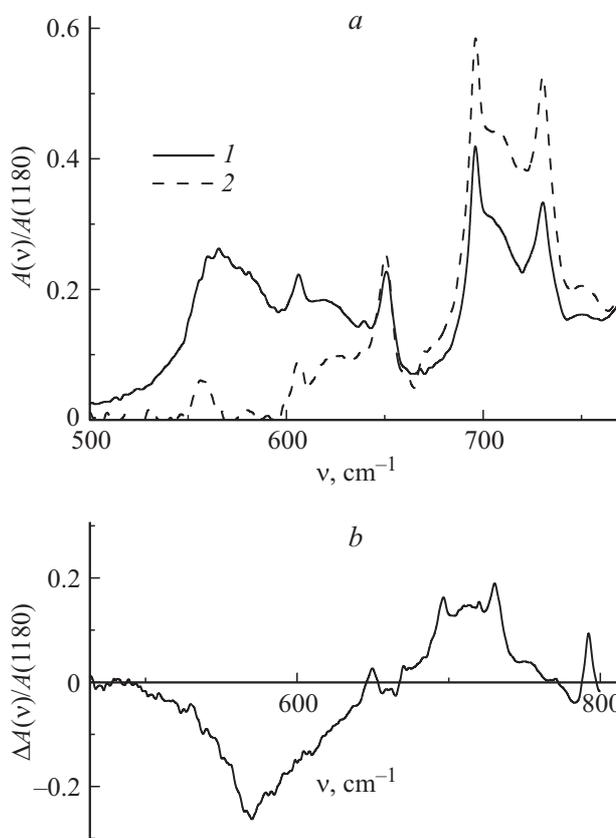


Рис. 4. Изменения в IR-спектре KVS-31 в области $530\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ при образовании координационных соединений: а — спектры пленки (1) и слоя на поверхности стали 3 (2); б — разность оптических плотностей в IR-спектрах пленки и слоя на поверхности стали 3. Значения оптических плотностей разделены на оптическую плотность в максимуме полосы 1180 cm^{-1} .

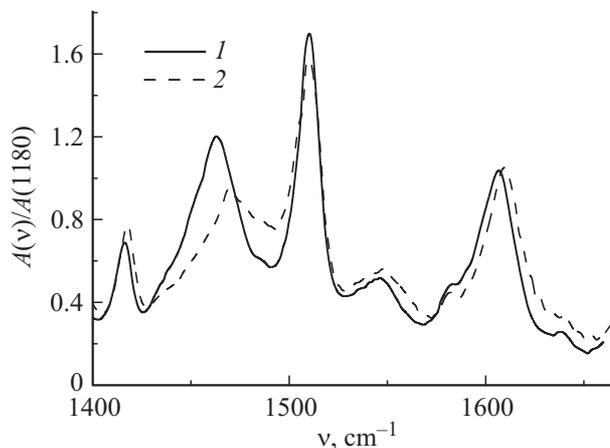


Рис. 5. Фрагменты IR-спектров пленки (1) и слоя клея на поверхности стали 3 (2).

ими. Видно, что частоты максимумов полос 1416.3 (колебания CH_2 группировок [14,15]), 1463.1 (колебания CH_3 группировок [14,15]) и 1600.6 cm^{-1} (колебания ароматического кольца [14,15]) в ИР-спектре пленки на поверхности стали увеличились. Такой же эффект увеличения частоты наблюдался и для других полос, приписанных колебаниям ароматического кольца (790.8 , 1083.5 cm^{-1}), группировок COC (1033.7 , 1160.4 cm^{-1}), и CH_2 и CH_3 (1463.1 , 1373 cm^{-1}) [14,15]. Частоты их максимумов увеличились в пределах от 1 до $\approx 6.6 \text{ cm}^{-1}$. Это показывает, что при образовании координационного соединения между ионом Fe^{2+} и группировкой CN изменяются частоты колебаний не только химических связей в молекулах клея, непосредственно примыкающих к этой группировке, но и связей, удаленных от нее.

Заключение

После нанесения свежеприготовленной смеси эпоксидной смолы с отвердителем на поверхность стали ионы Fe^{2+} проникают в нее и образуют координационные соединения с группировками CN . Это приводит к образованию диффузного слоя на границе между сталью и клеем.

Список литературы

- [1] Nakazawa V. // Nippon Steel Tech. Rep. 1994. N 63. P. 16–22.
- [2] Старостина И.А., Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах. Казань: КГТУ, 2010. 195 с.
- [3] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Сытов В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 31–37.
- [4] Crossland J.L., Tyler D.R. // Coordin. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. P. 1883–1894.
- [5] 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.
- [6] Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1959. 608 с.
- [7] Delahay P. Double layer and electrode kinetics. NY–London–Sidney: J. Wiley & Sons, 1965. 321 p.
- [8] Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
- [9] Tao Y., Xu Q., Lu J., Yang X. // Dyes Pigments. 2010. Vol. 84. P. 153–158.
- [10] 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.
- [11] Smitha S., Haseena V.S., Narayanan T.N., Mary A.P.R., Ajayan P.M., Puthumana J., Aziz A.A., Aburto R.R., Mani S.A., Joy P.A., Anantharaman M.R. // Mater. Express. 2012. Vol. 2. N 4. P. 265–274.
- [12] Li P., Fang L., Zhou H., Zhang W., Wang X., Li N., Zhong H., Tang B. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 10 520–10 523.
- [13] George G.A., Clarke P.C., Jhon N.S., Friend G.J. // Appl. Polymer Sci. 1991. Vol. 42. N 3. P. 643–657.
- [14] Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic M., Cakic S., Lacnjevac C., Rajic Z. // Sensors. 2010. Vol. 10. N 1. P. 684–696.
- [15] Chike K.E., Murick M.L., Lyon R.E., Angel S.M. // Appl. Spectrosc. 1993. Vol. 47. N 10. P. 1631–1635.