

Свойства клеев на основе эпоксидного связующего, модифицированного циклофосфазенами

Properties of adhesives based on an epoxy binder modified with cyclophosphazenes

Н.В. ЖИРОНКИНА¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹, Д.В. ОНУЧИН¹,
Ю.А. ГОРБАТКИНА², В.Г. ИВАНОВА-МУМЖИЕВА²

N.V. ZHIRONKINA¹, I.YU. GORBUNOVA¹, D.V. ONUCHIN¹,
YU.A. GORBATKINA², V.G. IVANOVA-MUMZHIEVA²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Federal Research Center of Chemical Physics named after N.N. Semenov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ashatan.94@mail.ru

В работе представлены результаты исследования свойств клеев на основе эпоксидного связующего, модифицированного циклофосфазенами. Подобрано оптимальное количество модификатора, позволяющее увеличить адгезионную прочность разработанных клеев к металлическим подложкам.

Ключевые слова: клей, модификатор, фосфазены, адгезионная прочность, герметизация

The paper presents the results of a study of the properties of adhesives based on an epoxy binder modified with cyclophosphazenes. The optimal amount of modifier has been selected which allows to increase the adhesive strength of the developed adhesives to metal substrates.

Keywords: glue, modifier, phosphazenes, adhesive strength, sealing

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-18-21

В настоящее время склеивание заметно потеснило другие традиционные методы соединения деталей. Производство конструкционных адгезивов и их ассортимент в развитых странах непрерывно возрастают. Широкое применение в различных отраслях промышленности нашли клеи «холодного» отверждения на основе эпоксидных смол. Такие композиции обладают значительными преимуществами, поскольку при их использовании уменьшаются остаточные напряжения, кроме того, отверждение при нагревании не всегда удобно технологически.

В отношении доступности исходных продуктов эпоксидные смолы значительно превосходят все другие смолы. Они весьма универсальны и склеивают различные материалы, но их применение ограничивается рабочими температурами. Эпоксидные клеи, способные сохранять прочность склейки до 230–260°C, имеют в этом отношении преимущества перед многими распространёнными адгезивами: акрилатными, цианакрилатными, полиуретановыми. Они обладают хорошей адгезией к большому числу самых разнообразных материалов, благодаря наличию эфирных и гидроксильных групп, а также отличной химической стойкостью и стойкостью к растворителям; легко и быстро отверждаются практически без выделения летучих веществ. Однако сравнительно высокая хрупкость и горючесть ограничивают области применения клеев на основе эпоксидных олигомеров. С целью регулирования физико-механических свойств данных клеев применяют различные методы модификации: химические, физико-химические и физические.

Химическая модификация проводится путем изменения химического строения олигомера, варьирования типа отвердителя, введения в систему реакционноспособных добавок, вступающих в химическую реакцию с молекулярной сеткой. Изменение химической природы олигомеров и отвердителей позволяет увеличивать длину молекулярной цепи олигомера и отвердителя, варьировать строение межузловых участков отвержденной системы, модифицировать концевые группы макромолекул олигомера, меняя тем самым макроскопические свойства эпоксиполимера. Введение

реакционноспособных добавок, способных вступать в химическую реакцию с полимером, позволяет в широком диапазоне регулировать физико-механические свойства эпоксидов, термостойкость, стойкость к старению и др.

Развитие современной химии фосфорорганических соединений привело к формированию некоторых специфических областей, привлекающих к себе внимание представителей различных научных направлений. Одним из таких направлений являются фосфазены – линейные и циклические соединения.

Ввиду химической универсальности фосфазенов потенциальная сфера их применения чрезвычайно объемна. Она различна для циклофосфазенов и линейных полифосфазенов. Галогенфосфазены – важнейший подкласс фосфазенов – применяются в качестве основы или матрицы для синтеза самых различных олигомеров, полимеров, дендримеров и супрамолекулярных соединений, обладающих комплексом специфических свойств [1–3].

Органофосфазены и полимеры на их основе характеризуются разнообразием специфических свойств, таких как негорючесть и огнестойкость; гибкость и эластичность при сверхнизких температурах; высокая стойкость к видимому и ультрафиолетовому свету; устойчивость к воде, растворителям, углеводородным топливам, маслам; термостойкость при температурах до 200°C и возможность получения полимеров, выдерживающих длительное воздействие и более высоких температур; растворимость некоторых аминфосфазеновых полимеров в воде; биоинертность и др.

Циклофосфазены (ЦФ) со скелетом, составленным из атомов азота и фосфора, обладают необычными термическими свойствами, такими как огнестойкость, способность к самозатуханию [4], а также способствуют повышению механических и диэлектрических характеристик эпоксидных смол [5, 6]. Такой тип модификатора относится к структурным – не выделяясь в отдельную фазу, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки.

В качестве основного отвердителя использовался полиамид Л-20 (ТУ 6-06-1123-98), который представляет собой низкомолекулярную

полиамидную смолу, получаемую из димеризованных жирных кислот и полиэтиленполиамида. Данный отвердитель придает эпоксидным смолам повышенную адгезию, эластичность, стойкость к циклическим перепадам температур, вибро-, ударостойкость.

Экспериментальная часть

Целью работы являлась разработка клеев с улучшенными физико-механическими свойствами на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя полиамида Л-20 (ТУ 6-06-1123-98) и модификатора (2-метокси-4-глицидилфенокси) циклофосфазена (смесь циклических гомологов).

В работе исследовали свойства клеевых соединений на основе разработанных композиций применительно к стальным пластинкам. Форма и размеры образцов клеевых соединений соответствовали методу испытаний.

Технологический процесс склеивания состоял из следующих стадий: 1 – подготовка поверхности, 2 – нанесение клея, 3 – отверждение клеевой композиции.

1. Субстрат – пластины из стали (марка стали – сталь 3) обрабатывали методом шлифования для придания определенного микрорельефа с известной шероховатостью $Ra = 0,2$ мкм. Склеиваемые поверхности обезжиривали ацетоном.

2. Клеевую композицию наносили на поверхности субстрата (пластин). После этого склеиваемые пластины соединяли друг с другом внахлестку (длина и ширина нахлестки – 15 и 20 мм соответственно). Образцы помещали в специальные кассеты с канцелярскими зажимами и отверждали при комнатной температуре. Склеенные образцы выдерживали до испытания не менее 12 ч.

3. Время отверждения соответствовало времени, при котором переставало изменяться значение модуля упругости образцов, определяемое методом динамического механического анализа.

Сдвиговую адгезионную прочность клеевых соединений оценивали по ГОСТ 14759–69 с применением универсальной испытательной машины Tinius Olsen 50ST (Великобритания). Скорость движения зажимов – 20 мм/мин, количество образцов – не менее шести, статистическая обработка результатов проводилась в соответствии с ГОСТ 14359–69.

Адгезионную прочность при равномерном отрыве клеевых соединений оценивали по ГОСТ 14760–69 на том же оборудовании, которое применялось для оценки сдвиговой прочности. Форма и размеры образцов указаны в ГОСТе, количество образцов – не менее пяти, статистическая обработка аналогична методу определения сдвиговой прочности.

Адгезионную прочность при вырыве металлической проволоки из образца модифицированной композиции оценивали по методике, разработанной Институтом химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН [7]. Адгезионный образец состоял из:

- подложки – чашечки, изготовленной на специальной пресс-форме из кружков алюминиевой фольги, толщиной 30 мкм и высотой до 5 мм;

- субстрата – высокопрочной стальной проволоки марки ОВС – кроме Fe проволока содержит $C \sim 0,71\%$, $Si \sim 0,27\%$, $Mn \sim 0,65\%$, $Cr \leq 0,25\%$, $Ni \leq 0,25\%$, $S \leq 0,035\%$, $P \leq 0,03\%$; диаметр проволоки $d = 150$ мкм; усилие, необходимое для ее разрушения при растяжении – 50 Н (при скорости нагружения 1 Н/с);

- адгезива – уже отверждённой, модифицированной или немодифицированной клеевой композиции.

Полученные образцы испытывали на усовершенствованной модели адгезиометра МАВ-2ТС (микроразрывная машина, разработанная в ИХФ РАН), с использованием которого определяли усилие F , необходимое для выдёргивания субстрата из слоя адгезива, т.е. определялась сдвиговая адгезионная прочность. Измерения проводили при постоянной скорости нагружения, равной 1 Н/с.

Формула для расчёта площади контакта: $S = \pi dl$, где d – диаметр стального волокна, равный 150 мкм. Адгезионную прочность τ для каждого испытанного образца рассчитывают по формуле: $\tau = F/S$. Методика изготовления адгезионных соединений подробно описана в работе [8].

Испытания на статический изгиб по ГОСТ 4648–2014 проводили на универсальной испытательной машине Tinius Olsen 50ST (Великобритания), обеспечивающей равномерную скорость относительного движения нагружающего наконечника (10 мм/мин).

Образцы в виде бруска размером 80×10×4 мм получали заливкой разработанной композиции в специальную форму. Затем образцы устанавливали на опоры широкой стороной. Нагружение образцов проводили в середине между опорами, плавно, без толчков [9].

Определение когезионной прочности клеев проводили по вариации стандарта ASTM C633. Отвержденные образцы (лопатки размером 100×40×2 мм, по 5 штук на каждую композицию), состоящие из ЭД-20 и Л-20 (в соотношении 40 масс.ч. отвердителя на 100 масс.ч. ЭД-20) с различными концентрациями ЦФ, испытывали на той же разрывной машине, на которой проводили испытание на изгиб. Скорость перемещения зажима – 10 мм/мин. В расчетах использовали показания прибора и площадь сечения, в котором произошел разрыв образца [10].

Величину остаточных напряжений определяли методом «консольной балки» [11]. Исследуемую композицию наносили на стеклянную подложку, которую закрепляли в специальном зажиме параллельно железной пластине. Далее измеряли начальное расстояние между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Измерения проводили через каждые полчаса до полного отверждения клеевой композиции при температуре 60°C. По величине отклонения пластины определяли внутренние напряжения, возникающие в исследуемой системе.

Величину остаточных напряжений рассчитывали по формуле [12]:

$$\delta_{ост} = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(\delta_1 + \delta_2)\delta_2 \times (1 - \mu^2)}, \quad (1)$$

где E – модуль упругости стекла ($73 \cdot 10^3$ МПа), δ_1 – толщина стеклянной подложки, δ_2 – толщина пленки связующего, μ – коэффициент Пуассона (для стекла – 0,2), l – длина свободного конца подложки, h – отклонение свободного конца подложки.

Обсуждение результатов

Сравнение адгезионной прочности при растяжении, сдвиге и равномерном отрыве для клеевых соединений композиций с различным содержанием модификатора представлено на рис. 1.

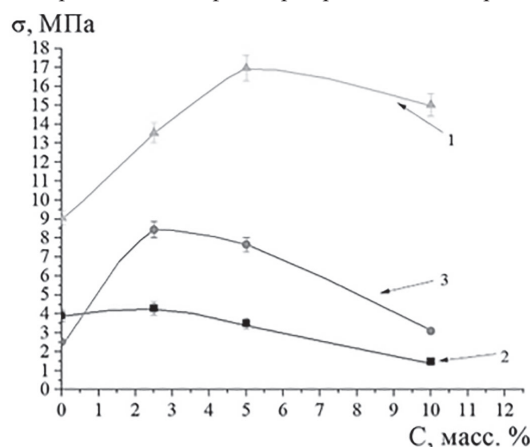


Рис. 1. Зависимости прочности клеевых соединений при растяжении (1), сдвиге (2), отрыве (3) от содержания циклофосфазена в композиции.

Как видно из рис. 1, при введении ЦФ зависимость прочности при растяжении клеевого соединения от количества введенного модификатора носит экстремальный характер с максимумом при его концентрации 5 масс.%. Однако максимум на кривых, соответствующих разным видам испытаний, смещен по оси концентрации. Очевидно, это смещение обусловлено крайними напряжениями.

Введение циклофосфазена приводит к увеличению адгезионной прочности при сдвиге исследуемой композиции (кривая 2). Оптимальное содержание ЦФ составляет 2,5 масс.%, при этом адгезионная прочность возросла на 10% – с 3,89 (ЭД-20 без модификатора) до 4,29 МПа.

По зависимости адгезионной прочности при равномерном отрыве соединения с исследуемой композицией (кривая 3) видно, что более высокие результаты при использовании циклофосфазена наблюдаются при его содержании 2,5 масс.%. Дальнейшее увеличение содержания ЦФ приводит к монотонному снижению прочности соединения. Адгезионная прочность при отрыве возросла в 3,4 раза – с 2,52 (ЭД-20 без модификатора) до 8,44 МПа.

Тремя ключевыми факторами, влияющими на прочность клеевых соединений, являются: прочность пограничного слоя адгезив-субстрат, когезионная прочность клеевого материала и остаточные напряжения.

По литературным данным, определяющим фактором при равномерном отрыве является когезионная прочность материала [13].

Адгезионная прочность при сдвиге клеевых соединений обусловлена как прочностью, так и эластичностью клеевого слоя. Хрупкие композиции, как правило, не дают высоких значений прочности при сдвиге, хотя прочность при равномерном отрыве у них может быть достаточно велика [14]. Вероятно, введение больших количеств модификатора приводит к существенному снижению эластичности клеевого шва, и за счет этого падает адгезионная прочность при сдвиге. Очевидно, большая разница между максимальной прочностью и прочностью при максимальной концентрации ЦФ в данном случае обусловлена не столько возникновением внутренних напряжений, сколько снижением эластичности системы.

Образцы для испытания адгезионной прочности характеризуются сложным напряженным состоянием при разрушении. Для оценки их поведения в условиях эксплуатации также были получены значения прочности при изгибе разрабатываемых клеевых соединений композиций.

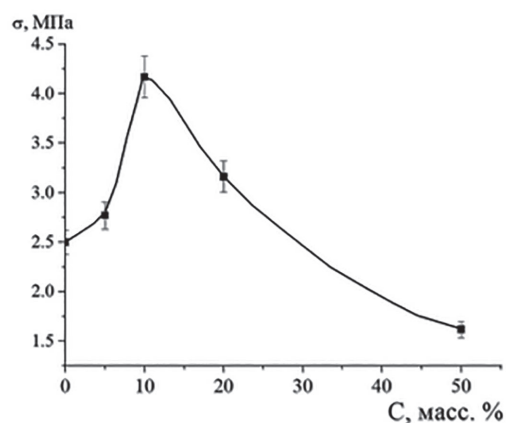


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе отвержденной клеевой композиции от содержания циклофосфазена в клеевой композиции.

На рис. 2 представлена зависимость прочности при изгибе исследуемых клеевых композиций. Как видно, более высокие результаты достигнуты при введении 10 масс.% ЦФ в клеевую композицию, при этом прочность при изгибе образцов, содержащих 10 масс.% ЦФ, больше на 67%, чем у немодифицированных образцов. Дальнейшее увеличение концентрации ЦФ в клеевой композиции приводит к снижению данного показателя.

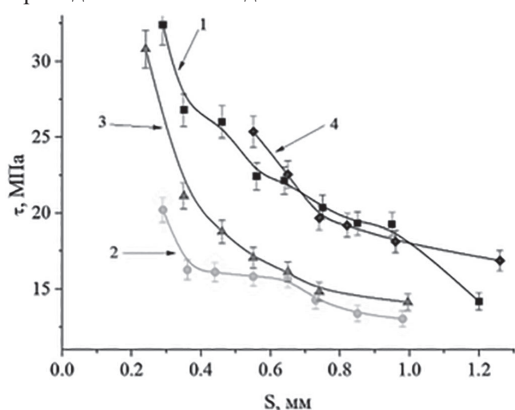


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности клеевой композиции при вырыве стальной проволоки от площади поверхности контакта: 1 – для немодифицированной композиции; 2–4 – для модифицированной циклофосфазеном: 2 – 2,5 масс.%, 3 – 5 масс.%, 4 – 10 масс.%.

В работе была изучена адгезионная прочность композиций методом вырыва стальной проволоки. При приложении внешней нагрузки к проволоке максимальное сдвиговое напряжение развивается в точке его входа в матрицу. Реальное распределение сдвигового напряжения в образце представляет собой суперпозицию упругих напряжений [15]. На рис. 3 представлена зависимость

адгезионной прочности при вырыве волокна для композиций с различным содержанием ЦФ.

Как видно из рис. 3, адгезионная прочность при вырыве возрастает при увеличении содержания модификатора. Снижение адгезионной прочности с ростом площади контакта адгезив-субстрат, как мы предполагаем, объясняется масштабным фактором (увеличение вероятности появления опасного дефекта с увеличением размеров образца), неравномерным распределением сдвиговых напряжений на границе раздела волокно – клеевая композиция при приложении внешней нагрузки, что согласуется с данными работы [16].

Сравнительный график зависимости адгезионной прочности композиции от концентрации модификатора при вырыве, сдвиге и равномерном отрыве приведён на рис. 4.

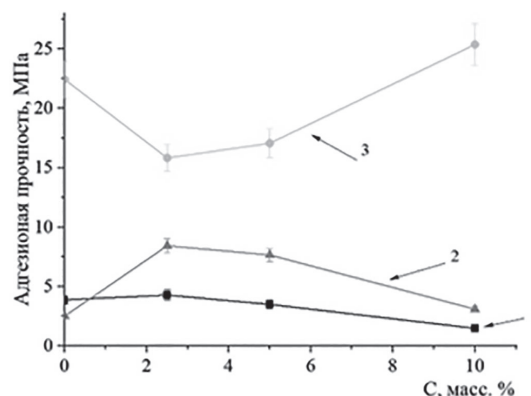


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности клеевого соединения от содержания циклофосфазена в композиции: 1 – при сдвиге; 2 – при равномерном отрыве; 3 – при вырыве.

Из рис. 4 видно, что максимальная адгезионная прочность композиций наблюдается при вырыве стальной проволоки (кривая 3) по сравнению с испытаниями при сдвиге и равномерном отрыве (кривая 1 и 2). Адгезионная прочность при вырыве с увеличением концентрации модификатора в клеевой композиции возрастает почти на 15%. Более низкие значения прочности при сдвиге, возможно, обусловлены масштабным фактором: на микрообразцах, используемых для вырыва стальной проволоки, количество дефектов существенно меньше. Увеличение прочности композиций при вырыве может быть обусловлено также уменьшением остаточных напряжений, что хорошо видно на рис. 5.

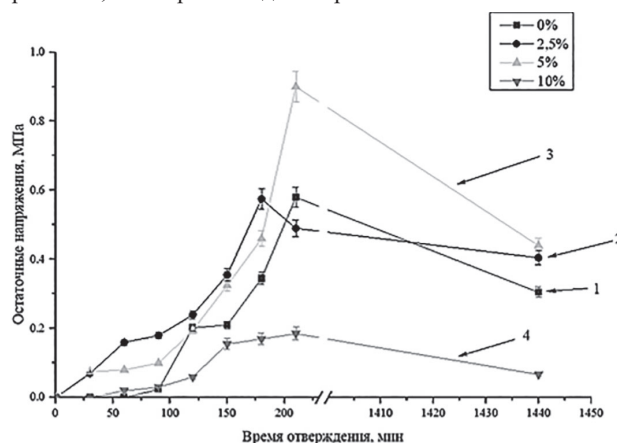


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений в клеевых соединениях от времени отверждения: 1 – для немодифицированной композиции; 2–4 – для модифицированной циклофосфазеном: 2 – 2,5 масс.%; 3 – 5 масс.%; 4 – 10 масс.%.

Из рис. 5 видно, что величина остаточных напряжений в композициях, содержащих 10 масс.% циклофосфазена, меньше, чем при других концентрациях модификатора. Это согласуется с данными испытаний при вырыве проволоки (рис. 4).

В работе установлено, что между конечной прочностью и значениями остаточных напряжений композиций существует корреляция (рис. 4 и рис. 5): чем меньше остаточные напряжения, тем выше конечная прочность композиций. В то же время разница между максимальным и конечным значениями прочности напрямую не связана со значениями остаточных напряжений.

Выводы

Разработаны эпоксидные клеевые композиции холодного отверждения, содержащие циклофосфазен в качестве модификатора. Показано, что наибольшей адгезионной прочностью при сдвиге и равномерном отрыве характеризуется клеевая композиция, содержащая 2,5 масс.% циклофосфазена: сдвиговая адгезионная прочность возрастает на 10%, прочность при равномерном отрыве увеличивается в 3,5 раза. При сравнении адгезионной прочности при сдвиге, равномерном отрыве и вырыве стальной проволоки для исследованных клеевых композиций показано, что наибольшая прочность наблюдается при испытании методом вырыва волокна, что, вероятно, обусловлено особенностями распределения напряжений и масштабным фактором.

Разработанная клеевая композиция может использоваться в различных областях техники, где применяются клеевые композиции на основе эпоксидных олигомеров, в частности, в авиа-, судо- и машиностроении.

Литература

1. Qian L., Ye L., Xu G., Liu J., Guo J. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96, N6. P. 1118–1124. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2011.03.001.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 2: учебник для вузов / В.В. Киреев. М.: Издательство Юрайт. 2021. 243 с. ISBN 978-5-534-03988-7.
3. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №9. С. 34–42. DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-9-34-42.
4. Sun J., Wang X., Wu D. Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. V. 4, N8. P. 4047–4061. DOI: 10.1021/am300843c.
5. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Борисов Р.С., Прудсков Б.М. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4-дигидроксидифенил-2,2-пропана // *Высокомолек. соед. Б*. 2011. Т. 53, №7. С. 1142–1149. EDN NXQOSP.
6. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Kireev V.V., Borisov R.S. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame retardants for epoxy resins // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2017. V. 192, N5. P. 544–554. DOI: 10.1080/10426507.2016.1274752.
7. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. М.: Торус-Пресс, 2018. 211 с. ISBN 978-5-94588-238-6.
8. Gorbatkina Y.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Kuperman A.M. Adhesion of modified epoxy matrices to reinforcing fibers // *Polymer Science A*. 2016. V. 58, N5. P. 659–666. DOI: 10.1134/S0965545X16050060.
9. Brantseva T.V., Antonov S.V., Gorbunova I.Y. Adhesion properties of the nanocomposites filled with aluminosilicates and factors affecting them: a review // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2018. V. 82. P. 263–281. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.01.001.
10. Онуцин Д.В. Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров: дис. канд. хим. наук. 05.17.06. Москва. 2018. 122 с.
11. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с. ISBN 5-7245-0167-8.
12. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // *Пластические массы*. 2022. №3–4. С. 34–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-34-37.
13. Qian L., Ye L., Qiu Y., Qu S. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin // *Polymer*. 2011. V. 52, N 24. P. 5486–5493. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.09.053.
14. Кербер М.Л., Коротеев В.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю. Одноупаковочные клеи с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термoplastами // *Сборник трудов. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»* Н. Новгород. 2013. С. 49. ISBN 978-5-93530-393-8.
15. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие, клеевые препреги. Учебное пособие. М.: ВИАМ. 2017. 472 с. ISBN 978-5-905217-39-5.
16. Малышева Г.В., Гращенков Д.В., Гузева Т.А. Оценка технологичности использования клеев и клеевых препрегов при изготовлении трехслойных панелей // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №4. С. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.