

УДК 668.3:539.4

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Проблемы адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов

Аннотация

Изложены теоретические основы проблем адгезии и адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов (бетонов, металлов и др.). С позиций структурной организации сетчатых полимеров рассмотрены практические решения обозначенных проблем для одного из наиболее эффективных классов полимерных адгезивов – эпоксидных полимеров. Эти решения основываются на изменении химической структуры традиционных эпоксидных адгезивов и получении на их основе модифицированных полимер-полимерных систем с повышенными показателями когезионной и адгезионной прочности.

Ключевые слова: адгезионная прочность, высокоэнергетические поверхности субстратов, химическая структура, полимер-полимерная модификация адгезивов.

Введение

Реализация инновационных проектов в строительстве стимулирует применение новых нетрадиционных клеесварных, клеевых технологий и решение сложных задач, связанных с проблемами адгезии, адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических поверхностей-субстратов (металлов, бетонов и др.).

Целью данной статьи является рассмотрение теоретических основ проблем адгезии и адгезионной прочности, а также возможностей их практического решения на примере одного из наиболее известных классов адгезивов – эпоксиполимерных клеев.

Адгезия (связь двух поверхностей по границе контакта) обеспечивает склеивание твердых тел – субстратов с помощью клеящих веществ – адгезивов. Механическую прочность клеевых соединений (адгезионную прочность) принято определять методом разрушения клеевых пар: перпендикулярной поверхности контакта испытание на нормальный отрыв – $\sigma_{р.о.}$) или параллельно ей (испытание на сдвиг – $\tau_{сдв.}$) и находят как отношение разрушающей нагрузки к площади контакта. Для объяснения существа адгезионных явлений предложен ряд теорий. По мере получения экспериментальных данных и развития теоретических представлений стало очевидно, что любой односторонний подход к явлению адгезии не может объяснить его достаточно полно. В настоящее время исследователи отмечают факт сближения ряда теорий по некоторым основным положениям [1].

Теоретические аспекты проблемы

В проблеме адгезии наиболее важными являются два вопроса: формирование и природа адгезионной связи на границе адгезив-субстрат, и оценка прочности адгезионной связи. При изучении этих вопросов первый – традиционно относят к теории адгезии и смежным областям физической химии, а второй – к физике и механике. Необходимо иметь в виду, что любая система «адгезив-субстрат» характеризуется не только величиной адгезионной прочности, но и характером разрушения клеевых соединений. Общепринятой является следующая классификация видов разрушения адгезионных (клеевых) соединений: когезионное (по объему адгезива или субстрата), адгезионное и смешанное [2-3]. При склеивании субстратов с высокой энергией поверхности (металлы, бетон, керамика и пр.) характерны только когезионный и смешанный виды разрушения, что свидетельствует о существенном вкладе в адгезионную прочность молекулярного строения полимерных адгезивов. Другой важной составляющей адгезионной прочности является структура

пограничных слоев (ПС) адгезивов, предположение о существовании которых, по-видимому, впервые опубликовано в работах Слонимского [4] и Бикермана [5].

Кратко освещая теоретические основы ПС, отметим, что первые концепции строились на гипотезе их дефектности [6-7], обусловленной наличием примесей на границе раздела «полимер-субстрат». В дальнейшем развитие получили химическая и физическая гипотезы [8-10]. Химическая гипотеза учитывает адсорбцию молекул на поверхности субстратов, при которой происходит селективная (избирательная) адсорбция компонентов полимерной композиции на активных центрах поверхности. На структуру ПС влияет большое число факторов, начиная со степени смачивания адгезивом субстрата [7]. Согласно физико-химической гипотезе, изменение структуры ПС может происходить вследствие стерических эффектов, ограничивающих подвижность макромолекул или их сегментов, в результате ориентирующего влияния твердой поверхности, а также некоторых других факторов. Резюмируя изложенные теоретические подходы необходимо отметить, что изменения свойств пограничных полимерных слоев в основном объясняют происходящими изменениями энергии активации взаимодействия систем «полимер-твердая поверхность» и потерей подвижности сегментов полимера во время и в результате отверждения адгезивов. Однако, зная причины снижения адгезионной прочности, можно их значительно нивелировать или вообще исключить. Рассмотрим эти возможности на примере регулирования свойств традиционных эпоксидных клеев (адгезивов), аминного «холодного» (без подвода тепла -20 ± 5 °С) отверждения, ангидридного «горячего» (100-150 °С) и каталитического «умеренного» (50-80 °С) отверждения.

Экспериментальная часть

- Эпоксидные соединения:
 - эпоксидно-диановые смолы: ЭД-22 (Эп. число 23,0 %), ЭД-20 (21,50 %), ЭД-8 (9,50 %), (ГОСТ 10587-84);
 - алифатические смолы: ДЭГ-1 (27,54 %) на основе диэтиленгликоля, (ТУ 6-05-1832-77) и Э-181 (25,2 %) на основе, (ТУ 6-05-1447-76);
 - блоксолигомеры УП-563 (8,5 %) на основе взаимодействия ЭД-20 с олигоэфиром УП-554 (ТУ 6-05-1869-79).
 - Олигоэфирциклокарбонаты – продукты каталитического взаимодействия эпоксиолигомеров с диоксидом углерода [11-12]: дициклокарбонат (ДЦК) на основе эпоксидной смолы ЭД-20-ДЦК-1 (Тв. масса, желтого цвета, остаточное содержание эп. групп – 0,1 %, число омыления 452 мг КОН/г, $T_{пл} = 55$ °С), ТУ 6-05-24-476-85; ДЦК-2 на основе эпоксидной смолы ДЭГ-1 (низковязк. жидкость, остаточн. содерж. эп. групп – 0,17 %, число омыления 552 мг КОН/г); содерж. эп. группы – 0,1 %, число омыления 524 мг КОН/г), ТУ 6-05-241-476-85.
 - Эпоксидлиловые полимеры – получали на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 (эп. число 21,5 %) и полимероспособного АО-1 при соотношении олигомеров ЭД-20: АО-1=70:30 и 50:50 мас.ч. В качестве отверждающих систем использовали изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ангидридное отверждение) и комплексы трехфтористого бора (BF_3) с аминами: УП-605/1р и УП-605/3р. Для полимеризации АО-1 использовали пероксид дикумила (ф. Геркулес, Голландия).
 - Методы исследования: динамическо-механическая спектроскопия (определения α и β – релаксационных переходов), ЯМР и ИК-спектроскопия (поглощения и МНПВО).
- Прочностные характеристики: прочность и относительное удлинение при растяжении – σ_p и ϵ_p , прочность при равномерном отрыве – $\sigma_{p.o.}$ и сдвиг – $\tau_{сдв.}$

Обсуждение результатов

Определяющей взаимосвязью материаловедения, в частности полимерного материаловедения, является «структура-свойство». С позиций структурной организации сетчатых полимеров [13-14] известны общие подходы и разработан ряд адгезионных модифицированных олигомерных систем. Для решения обозначенных выше проблем

адгезионной прочности их влияние должно проявляться, прежде всего, в изменении химической структурой адгезивов, например:

- с целью повышения адгезионной прочности необходимо дополнительно к сетке химических связей в структуре полимера иметь полярные группы: NH-, -OSO-, -OH и др., обеспечивающие образование и дополнительный вклад в общую когезионную прочность физической сетки за счет межмолекулярных взаимодействий и водородных связей;

- с целью предотвращения образования слабых пограничных слоев высокополярных субстратов необходимо в полимерном адгезиве иметь соединения или группы, способные препятствовать избирательной сорбции компонентов адгезива;

- с целью снижения уровня остаточных напряжений, образующихся в процессе формирования и эксплуатации адгезионных соединений, облегчающих протекание релаксационных процессов, необходимых иметь в структуре полимера дополные релаксаторы (по сравнению с матрицей немодифицированных полимеров: ЭП и др.) за счет введения эластичных фрагментов сетки (уретановых, гидроксиуретановых и др. групп).

Анализируя указанные выше причины снижения адгезионной и когезионной прочности полимеров, а также теоретические подходы к решению этих задач путем изменения химической структуры полимерных адгезивов, нами в статье рассматриваются варианты модификации олигомеров, обеспечивающие получение высоких показателей характеристик (σ_p , $\sigma_{p.o.}$ и τ_b) на примере получения эпоксиуретановых (ЭПУС) и эпоксиаллиловых (ЭА) полимер-полимерных систем.

Получение и исследование эпоксиаминных и эпоксиуретановых систем

Известно, что эпоксиаминные полимеры (ЭПАП) на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭД-20, ЭД-22 и др.) и отвердителей «холодного» отверждения (ДЭТА, ПЭПА и др.) отличаются хрупкостью (относительное удлинение при растяжении – $\epsilon_p \leq 0,1-1,0$ %) и сравнительно низкими показателями когезионной (при растяжении $\sigma_p =$ МПа) и адгезионной (при сдвиге – $\tau_{сдв.} =$ МПа) прочностями. Объяснения причин хрупкости, связанные с особенностями формирования эпоксиаминных сетчатых структур [15-17], обусловлены особенностями низкотемпературной разветвленной поликонденсации процессами самоторможения [18] и диффузионными ограничениями фрагментов макромолекулы [13, 15, 18-21].

Наиболее наглядно процессы, происходящие в ЭПАП продемонстрированы в работах [20, 22] по исследованию молекулярной подвижности при получении эпоксиаминных полимеров, содержащих объемные каркасные фрагменты адамантана, в которых сильное торможение реакции поликонденсации при образовании ЭП обуславливает стеклование системы при низких степенях превращения (до гелеобразования). Для полимеров, содержащих объемные каркасные фрагмента адаманта (ММ 136.24), установлен ранее неизвестный факт образования метастабильной структуры с большей температурой стеклования и меньшей кинетической подвижностью (физическая сетка), чем для предельноотвержденных полимеров. Кроме того, впервые для густосетчатых эпоксидных полимеров обнаружены признаки полихроматичности процесса отверждения, проявляющиеся в увеличении конверсии и температуры стеклования пропорционально логарифму времени [23-24].

Модификация ЭПАП гидроксиуретановыми фрагментами

Процесс получения эпоксигидроксиуретановых сетчатых (ЭПУС) полимеров основан на взаимодействии циклических карбонатов [25-27] и эпоксиолигомеров с аминами. Формирование структуры ЭПУС определяется условиями протекания двух основных конкурирующих реакций: «эпоксид-амин», с образованием сетчатой структуры и «циклокарбонат-амин» с образованием линейных гидроксиуретановых фрагментов. Исходные олигоэфирциклокарбонаты получают в результате олигомераналогичного превращения соответствующих эпоксиолигомеров при их взаимодействии с CO_2 [28].

Продолжая анализ причин хрупкости эпоксиаминных полимеров, их низкой адгезионной прочности, рассмотрим влияние химической модификации эпоксиаминных

композиций олигоэфирциклокарбоната (ОЭЦК) ароматической структуры (ОЭЦК-1) на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭД-20) и алифатической структуры (ОЭЦК-2) на основе эпоксидного диэтиленгликолевого олигомера (ДЭГ-1). Влияние межмолекулярных взаимодействий, вклад сетки физических связей, их проявление в стеклообразном и высокоэластическом состояниях характеризуют экспериментальные данные по модификации эпоксиаминных полимеров ОЭЦК в результате конкурирующих реакций «ЭО-амин» и «ЦК-амин».

Изучение релаксационных процессов в интервале (-100 °С) – 200 °С: β – релаксация при (-70 °С) – 100 °С и α -релаксации (>100 °С) показало, что вырождение β -перехода, увеличение значений M_2 ЯМР – поглощения и резкое падение деформационно-прочностных характеристик (в случае композиции: ЭД-20-ДЦКЭД-20-ДЭТА) свидетельствует о снижении молекулярной подвижности в стеклообразном состоянии и увеличении её в высокоэластическом. Это, очевидно, обусловлено вращением водородосвязанных гидроксиуретановых фрагментов при размораживании движений ароматических ядер (при α – релаксационном процессе), что проявляется в увеличении интенсивности пика α – релаксационного перехода и появлении при $T > T_c$ второго (более длинного) времени ЯМР-релаксации. Введение ароматического ОЭЦК – 1 приводит к резкому сокращению деформационных резервов полимера (несмотря на уменьшение частоты сшивки), что сопровождается падением физико-механических характеристик полимера: σ_p составляет всего 20,0 МПа, а ϵ_p – 0,3 % (табл. 1), т.е. существенно ниже, чем для немодифицированного предельноотвержденного полимера ЭО-ДЭТА (табл. 2) и значительно отличаются от варианта модификации алифатическим ОЭЦК-2 [29-30]. Полученные результаты достаточно убедительно демонстрируют возможности регулирования когезионной и адгезионной прочности ЭАМ (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Деформационно-прочностные свойства полимеров на основе эпоксидных композиций, модифицированных ОЭЦК и отвержденных ДЭТА

Тип ОЭЦК	Значения σ_p (МПа) / ϵ_p (%) полимеров при соотношении ЭО: ОЭЦК				
	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40
Ароматический (ОЭЦК-1)	72,5/2,5	42,0/0,8	20,0/0,3	8,0/-	-
Алифатический (ОЭЦК-2)	72,5/2,5	82,5/2,3	88,3/4,4	77,0/2,8	55,0/5,0

Таблица 2

Физико-механические свойства полимеров, полученных при различных режимах отверждения эпоксиаминных композиций

Композиция	Режим отверждения	Физико-механические свойства				
		σ_p (МПа)	ϵ_p (%)	τ_b , МПа	$\sigma_{p.o.}$ (МПа)	T_c , °С
ЭО-ДЭТА	22 °С 7 суток	20,7	0,6	4,6	8,8	45
	22 °С 1 сутки + 100 °С /10 час	72,5	2,5	12,5	28,0	108
ЭО-ОЭЦК-2-ДЭТА	22 °С 7 суток	75,2	5,2	15,8	30,5	41
	22 °С 1 сутки + 100 °С /10 час	88,3	4,4	22,8	50,0	68

Для определения вклада составляющей по оценке адгезионной прочности пограничных слоев методом ИК-спектроскопии поглощения и МНПВО установлено, что для немодифицированной композиции количество эпоксидных групп в полимере составляет: в блоке – 72 %, а в пограничном слое – 36 %. Для композиций, модифицированных алифатическим ОЭЦК-2, значения степени конверсии – α близки – 72 и 62 %, соответственно. Эти данные позволяют понять причины повышения адгезионной

прочности, а результаты исследований аминлиза циклокарбонатов – представить возможный механизм упрочнения пограничных слоев. Он заключается в том, что уже на первых минутах совмещения олигомеров с аминным отвердителем в системе образуется значительное количество уретановых групп, которые способны блокировать активные центры твердой поверхности субстрата при нанесении на него адгезива, что препятствует избирательной сорбции ЭО и образованию слабых пограничных слоев.

Анализ литературных данных, результаты исследований по модификации эпоксидноаминных композиций жесткими циклоалифатическими фрагментами, ароматическими ОЭЦК позволяют выделить одну из основных причин низких когезионных свойств немодифицированных эпоксидноаминных ЭП, отверждаемых при 20-25 °С. Она заключается в образовании жестких упорядоченных структур за счет универсального межмолекулярного взаимодействия ароматических, алициклических ядер, способствующих «раннему» стеклованию эпоксидноаминных систем. Модификация эпоксидноаминных композиций реакционноспособными алифатическими соединениями обеспечивает повышение деформационно-прочностных и адгезионных характеристик полимеров, например, для ОЭЦК – 2 в 1,5-2,5 раза. Модифицирующий эффект, как в случае эпоксиуретановых полимеров, так и в случае введения «жестких» каркасных фрагментов, реализуется при сочетании в структуре полимера «жестких» и «гибких» фрагментов – релаксаторов.

Важна также роль высокополярных, например, уретановых и других групп, которые могут блокировать активные центры высокоэнергетических поверхностей, препятствуя избирательной сорбции компонентов адгезива и формированию неотвержденного пограничного слоя (очень характерного для немодифицированных эпоксидноаминных адгезивов).

Получение эпоксиаллиловых полимеров (ЭАП) при модификации сложноэфирными аллиловыми блоколигомерами

Формирование структуры ЭАП определяется условиями отверждения олигомеров (ЭО и АО-1) по независимым механизмам с образованием взаимопроникающих структур (ВПС), степень взаимопроникновения которых и их химическое строение определяют диапазон прочностных – когезионных и адгезионных характеристик (табл. 3).

Таблица 3

Влияние соотношения ЭА полимер-полимерных систем на структурные (ν_c) и прочностные характеристики (E_b , $\tau_{сдв.}$, $\sigma_{р.о.}$)

Соотношение компонентов, масс. ч.			$T_c, ^\circ C$	$E_b, \text{МПа}$	$\nu_c,$ моль/см ³ ·10 ³	$\tau_b, \text{МПа}$	$\sigma_{р.о.},$ МПа
Катализатор	ЭД-20	АО-1					
УП-605/3р 3 % от массы ЭО	-	100	127	40,9	4,17	14,8	31,8
	20	80	78	28,7	3,34	22,0	47,8
	40	60	87	22,8	2,59	26,5	64,7
	50	50	65	21,3	2,56	26,2	59,2
	60	40	92	38,1	4,25	22,6	59,8
	80	20	103	44,9	4,87	13,5	44,6
	100	-	118	51,2	5,34	20,3	38,9
УП-605/1р 3 % от массы ЭО	-	100	127	40,9	4,17	19,4	28,4
	20	80	77	33,2	3,86	24,4	43,0
	40	60	45	7,5	0,96	25,9	36,0
	50	50	67	17,9	2,15	26,1	45,9
	60	40	86	34,6	3,93	14,5	17,3
	80	20	97	49,7	5,47	9,3	6,8
	100	-	127	58,4	5,95	-	2,2

* концентрация ПДК составляет 2 % от массы АО-1

Взаимное проникновение сеток различной природы стерически препятствует достижению полной конверсии реакционноспособных функциональных групп, следствием чего является взаимный пластифицирующий эффект [31], проявляющийся в

снижении температуры стеклования (T_g) от 120 (для гомополимеров) до 45-65 °С. Описанный эффект одновременно обуславливает понижение модуля высокоэластичности (E_v), эффективной плотности сшивки (ν_c) и увеличение $\tau_{сдв.}$ с 14-19 МПа до 25-26,5 МПа и $\sigma_{ро.}$ с 28-31 МПа до 46-64 МПа.

Как отмечалось выше, наряду с изменением (увеличением) молекулярной подвижности структуры ВПС важной составляющей является избирательная сорбция компонентов смеси полимерных адгезивов, процесс которой контролировали по содержанию функциональных групп в процессе отверждения эпоксиаллиловых композиций 50:50 и 70:30 мас.ч. по данным ИК-спектроскопии поглощения и МНПВО при 20 ± 2 °С и последующем доотверждении при 120 °С/1 час. Исследования эффекта избирательной сорбции эпоксиангидридной составляющей ЭА композиции показали, что конверсия функциональных групп (α) существенно зависит от вида ангидридного отвердителя: малеинового (МА) или изо-МТГФА. В случае применения МА (композиция: ЭД-20-МА+АО-1-ПДК) значение α в пограничном слое составляет 18-20 %, а в блоке 40-45 %. Отверждение данной композиции в течение 20 ± 2 °С/3 суток значений α в ПС и блоке не изменяют. Однако применение ускорителя ангидридного отверждения УП-606/2 при том же режиме позволяет обеспечить полное отверждение. В случае отсутствия ускорителя УП-606/2 полное отверждение достигается при режиме 120 °С/4 часа + 150 °С/4 часа. Другим вариантом увеличения конверсии функциональных групп является применение жидкого отвердителя изо-МТГФА: в композиции с ускорителем при 20 ± 2 °С/1 сут. конверсия достигает значений до 80 %, а без ускорителя – до 60-65 %. Следует заметить, что изменение содержания функциональных групп в поверхностном слое протекает более ускоренно, чем в блоке. Доотверждение при 120 °С/2-4 часа обеспечивает полное расходование функциональных групп.

В случае каталитического отверждения комплексом BF_3 с амином УП-605/3р эффект сорбции при соотношении олигомеров 50:50 мас. ч. (кр. 1, 1' рис. 1) и 70:30 мас. ч. (рис. 2).

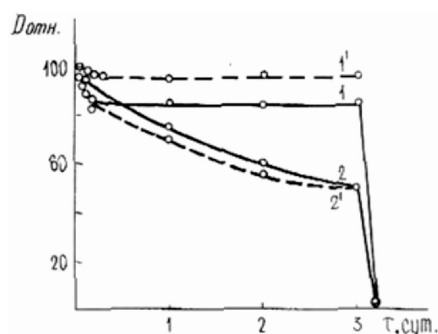


Рис. 1. Изменение содержания функциональных групп в процессе отверждения эпоксиаллиловой композиции 50:50 мас.ч. ПДК и комплексами трехфтористого бора с УП-605/3р (1, 1') и с УП-605/1р (2, 2') по данным ИК-спектроскопии поглощения (1, 2) и МНПВО (1', 2') при 20 ± 2 °С/3сут и доотверждении при 120 °С/1 час

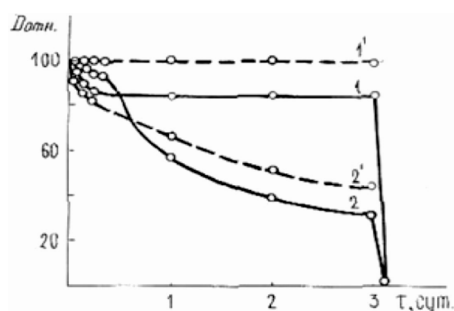


Рис. 2. Изменение содержания функциональных групп в процессе отверждения эпоксиаллиловой композиции 70:30 мас.ч. ПДК и комплексами трехфтористого бора с УП-605/3р (1, 1') и с УП-605/1р (2, 2') по данным ИК-спектроскопии поглощения (1, 1') и МНПВО (1', 1') при 20 ± 2 °С/3сут и доотверждении при 120 °С/1 час

Применение более активного отвердителя BF_3 с УП-605/1 р (кр. 2,2') существенно ускоряет отверждение, как в поверхностном слое, так и в блоке – до 70-820 % за 3 суток.

Выполненные исследования показали, что применение олигомеров в полимерных эпоксиаллиловых системах, содержащих общий эпоксидиановый структурный фрагмент, оказывает положительное влияние, очевидно, по причине сближения (выравнивания) их сорбционной активности. Использование катализаторов, отвердителей, температуры отверждения позволяет регулировать скорость процессов отверждения, изменение молекулярной подвижности фрагментов формирующейся сетки, что увеличивает превращение функциональных групп в пограничных слоях на 20-40 % и более. Рассмотренные факторы в наибольшей мере ответственны за адгезионную прочность, что и подтверждают полученные высокие адгезионные и когезионные характеристики: $\sigma_{p.o.} = 60-75$ МПа, $\tau_{сдв.} = 25-30$ МПа.

Выводы

Таким образом, показано, что для повышения адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов в случае применения сетчатых полимерных адгезивов эффективными путями являются: 1) увеличение молекулярной подвижности формирующихся фрагментов сетки (за счет введения в структуру полимера дополнительных релаксаторов и полярных групп: -NH-, -OSO-, -ОН и др.) и 2) предотвращение (уменьшение) процесса образования слабых пограничных слоев за счет блокирования активных центров поверхности субстратов и регулирования скорости процессов отверждения.

Эти пути достаточно убедительно и эффективно продемонстрированы на примерах олигомер-олигомерной модификации при получении полимер-полимерных систем: эпоксиуретановых и эпоксиаллиловых, что позволило повысить адгезионные и деформационные характеристики эпоксидных адгезивов в 2-3 раза и обеспечило возможность расширения их технических и конструкционных возможностей.

Список литературы

1. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
2. Шилдз Дж. Клеящие материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1980. – 368 с.
3. Воюцкий С.С. Адгезия // Энциклопедия полимеров. Т. 1. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – С. 22-29.
4. Слонимский Г.Л. О состоянии теории прочности связи между элементами многослойного изделия // Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. – М.: Госхимиздат, 1956. – С. 5-15.
5. Bikerman I.I. Causes of poor adhesion: Weak boundary layers // Jnd. Engn. Chem., 1967, v. 59, № 9. – P. 40-44.
6. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // Успехи химии, 1972, т. 41, вып. 8. – С. 1431-1464.
7. Bikerman I.I. The Science of adhesive Joints. – N-Y, London: Acad. press, 1968. – 349 p.
8. Малинский Ю.М. О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров // Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 8. – С. 1511-1530.
9. Липатов Ю.С. Физическая физика наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
10. Семенович Г.М., Липатов Ю.С. Структура и свойства гнипичных слоев полимеров // Физико-химия полимерных систем. Т. 1. – Киев: Наук. думка, 1986. – С. 186-221.
11. Строганов в.Ф., Савченко В.Н., Омельченко С.И. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 22 с.
12. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Козлова Л.В. и др. // Пластмассы, 1984, № 5. – С. 6-7.
13. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениклопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979. – 248 с.
14. Иржак В.И., Розенберг Б.А. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров // Высокомолек. соед., 1985, т. 27А, № 9. – С. 1795-1808.

15. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П. и др. Особенности реакции эпоксидных соединений с ароматическими аминами на глубоких стадиях // Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 5. – С. 1128-1130.
16. Сафонов Г.В., Самсонова Т.И. Исследование кинетики отверждения эпоксидных смол с помощью изотермической колориметрии // Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, № 11. – С. 837-839.
17. Barton I.M. Kinetics of cure of epoxy resin system bisphenol. A diglicidylether di (4-aminophenyl) – sulphone // Polymer, 1980, v. 21, № 6. – P. 603-606.
18. Олейник Э.Ф., Маршалль Е.М., Руднев С.Н. и др. Молекулярное движение в густосетчатых полимерных сетках // Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4. – С. 626-628.
19. Саломатина Ю.Б., Акопян Е.Л., Руднев С.Н. и др. Температура стеклования и структура густосетчатых эпоксиаминных сеток // Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, № 1. – С. 179-195.
20. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mito J., Kambe H. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions // J. Polym. Sci., 1970, v.8, № 6. – P. 1357-1372.
21. Пахомова Л.К., Саломатина О.Б., Артеменко С.А. и др. Особенности кинетики химических реакций в сетчатых полимерах // Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, № 9. – С. 554-558.
22. Smith J.T. The mechanism of the cross linking of epoxide resins by amines // Polymer, 1961, v. 2, № 1. – P. 95-108.
23. Строганов В.Ф., Строганов И.В. Эпоксидные полимеры на основе адамантана / Сб. Обзорных статей. Успехи химии адамантана. Панорама современной химии. – М.: Химия, 2007. – 320 с. – С. 153-195.
24. Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Ланцов В.М. и др. Исследование молекулярной подвижности в процессе отверждения системы, дигмундиловый эфир дифенилолпропана-1,3-бис (аминометил) адаманта // ДАН СССР, 1986, т. 291, № 4. – С. 903-912.
25. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Тицкий Г.Д. и др. Аминолиз 1-фенокси-2,3-пропиленкарбоната бензиламином в хлорбензоле // ЖОРХ, 1988, т. 24, вып. 3. – С. 501-504.
26. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Зайцев Ю.С. Изучение процессов дискорбанирования циклокарбонатов // Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных олигомеров. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – С. 28-34.
27. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Омельченко С.И. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров: Обзор. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 22 с.
28. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Козлова Л.В. Синтез циклокарбонатов на основе глицидиловых эфиров // Пласт. массы, 1984, № 5. – С. 6-7.
29. Строганов И.В., Строганов В.Ф. Особенности структурообразования и свойства изоцианатных эпоксиуретановых полимеров // Клеи. Герметики. Технологии, 2005, № 7. – С. 12-17.
30. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Structuralization and Properties of Nonisocyanate Epoxyurethane Polymers, Polymer Science, Ser. C, 2007, vol. 49, № 3. – P. 257-263.
31. Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Зайцев Ю.С., Маклаков Л.И., Липатов Ю.С. Взаимная пластификация полимер-полимерных систем с высокой удельной функциональностью / Докл. АН СССР, 1987, т. 292, № 3. – С. 670-673.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Problems of adhesion when bonding high energy substrates

Resume

In this article theoretical aspects of a problem of durability of adhesive communication are considered at pasting of high-energy substrates. In a problem of adhesion there are two most important questions: formation of structure of polymeric adhesive, and also the nature and estimation of durability of adhesive communication on border «adhesive-substrate». The

important role of making structure of polymeric adhesive-structure of interfaces has marked. From a position of the structural organization of cross-linked polymer effective methods of chemical updating of traditional epoxy adhesives «cold» (without heat supply) and «moderated» curing are considered. These methods allow in addition to a grid of chemical bonds in polymer structure to enter polar groups: NH-, -OCO-, -OH and others which cause possibility of increase of adhesive durability and prevent formation of weak interfaces and reduce level of residual strength by updating of hydroxyurethane and compound ether fragments. Data on dependence of molecular mobility, relax processes of cross-lined epoxyhydrourethane and epoxyallyl polymers from the cumulative contribution of chemical and physical grids is cited. These researches have allowed to solve one of the basic problems of adhesive durability – braking of reactions of curing and formations of «fragile» polymers and it is essential to raise cohesive and adhesive durability of epoxy-polymer adhesives.

Keywords: adhesive strength, high-energy surface of substrates, the chemical structure of polymer-polymer modified adhesives.

References

1. Frejdin A.S. The strength and durability of adhesive joints. – M.: Chemistry, 1981. – 272 p.
2. Shields J. Adhesive materials: Directory. – M.: Mechanical engineering, 1980. – 368 p.
3. Vojutskiy S.S. Adhesion // Encyclopedia of polymer. – M.: Soviet Encyclopedia, 1972. – V.1. – P. 22-29.
4. Slonimskiy G.L. On the state of the theory of bond strength between the elements of laminated products // The bond strength between the elements of multi-layer rubber-fabric products in production and operation. – M.: Goskhimizdat, 1956. – P. 5-15.
5. Bikerman I.I. Causes of poor adhesion: Weak boundary layers // Jnd. Engn. Chem., 1967, t. 59, № 9. – P. 40-44.
6. Bikerman Ya.O. New ideas on the strength of adhesive bonds of polymers // Progress of Chemistry, 1972, v. 41, is. 8. – P. 1431-1464.
7. Bikerman I.I. The Science of adhesive Joints. – N-Y, London: Acad. press, 1968. – 349 p.
8. Malinskiy Y.M. The effect of solid surfaces on the relaxation processes and structure formation in the near-wall layers of polymers // Progress of Chemistry, 1970, v. 39, is. 8. – P. 1511-1530.
9. Lipatov Y.S. Physical physics of filled polymers. – M.: Chemistry, 1977. – 304 p.
10. Semenov G.M., Lipatov Y.S. Structure and properties of gnipic polymer layers // Physics and Chemistry of Polymer Systems. – Kiev: Nauk. Dumka, 1986, v. 1. – P. 186-221.
11. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Omelchenko S.I. Cyclocarbonates and their application to the synthesis of polymers. – M.: NIITAKHIM, 1984. – 22 p.
12. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Kozlova L.V. and oth. // Plastics, 1984, № 5. – P. 6-7.
13. Irzhak V.I., Rozenberg B.A., Yenikolpian N.S. Network polymers (synthesis, structure, properties). – M.: Nauka, 1979. – 248 p.
14. Irzhak V.I., Rozenberg B.A. Features of the kinetics of formation of cross-linked polymers // High molecular weight compound, 1985, v. 27A, № 9. – P. 1795-1808.
15. Arutunian H.A., Tonian A.O., Davtian S.P. and oth. Features of the reaction of epoxy compounds with aromatic amines in the deep stages of // Reports AS USSR, 1973, v. 212, № 5. – P. 1128-1130.
16. Safonov G.V., Samsonova T.I. Research of the kinetics of curing of epoxy resins using isothermal colorimetry // High molecular weight compound, 1975, v. 17B, № 11. – P. 837-839.
17. Barton I.M. Kinetics of cure of epoxy resin system bisphenol. A diglicidylether di (4-aminophenyl) – sulphone // Polymer, 1980, v. 21, № 6. – P. 603-606.
18. Oleynik E.F., Marshal E.M., Rudnev S.N. and oth. Molecular motion in interpenetrating polymer networks / Report AS USSR, 1977, v. 233, № 4. – P. 626-628.
19. Salomatina Y.B., Akopian E.L., Rudnev S.N. and oth. The glass transition temperature and structure densely net apoxy-amin nets // High molecular weight compound, 1983, v. 25A, № 1. – P. 179-195.
20. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mito J., Kambe H. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions // J. Polym. Sci., 1970, v. 8, № 6. – P. 1357-1372.

21. Pakhomova L.K., Salomatina O.B., Artemenko S.A. and oth. Features of the kinetics of chemical reactions in the cross-linked polymers // High molecular weight compound, 1978, v. 20Б, № 9. – P. 554-558.
22. Smith J.T. The mechanism of the cross linking of epoxide resins by amines // Polymer, 1961, v. 2, № 1. – P. 95-108.
23. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Epoxy polymers based on adamantane, Proc. Review articles. Advances adamantane chemistry. Panorama of modern chemistry. – M.: Khimiya, 2007. – 320 p. – P. 153-195.
24. Stroganov V.F., Mikhalchuk V.M., Lantsov V.M. and oth. Research of molecular mobility during curing systems, air digmundiling diphenylolpropane-1,3-bis (aminomethyl) adamant // DAS USSR, 1986, v. 291, № 4. – P. 903-912.
25. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Titskiy G.D. and oth. Aminolysis of 1-phenoxy-2,3-propylene benzylamine in chlorobenzene // ZHORH, 1988, v. 24, is. 3. – P. 501-504.
26. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Zaitsev Y.S. The study of processes diskorbanirovaniya tsiklokarbonatov // Synthesis, properties and methods of reactive oligomers. – M.: NIITEKHIM, 1985. – P. 28-34.
27. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Omelchenko S.I. Ciklokarbonaty and their application to the synthesis of polymers: Review. – M.: NII, 1984. – 22 p.
28. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Kozlova V.N. Synthesis of ciklokarbonats based on glycidyl ethers // Plastic material, 1984, № 5. – P. 6-7.
29. Stroganov I.V., Stroganov V.F. Features of structure and properties of isocyanate epoksiuretan polymers // Klei. Germetiki. Technology., 2005, № 7. – P. 12-17.
30. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Structuralization and Properties of Nonisocyanate Epoxyurethane Polymers, Polymer Science, Ser. C, 2007, vol. 49, № 3. – P. 257-263.
31. Stroganov V.F., Mikhalchuk V.M., Zaitsev Y.S., Maklakov L.I., Lipatov Y.S. Mutual plasticization of polymer-polymer systems with high specific functionality // Report AS USSSR, 1987, v. 292, № 3. – P. 670-673.