

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННОГО  
ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВ

Г. А. КАЗАРЯН, Э. А. БАКЛАЧЕВ, Н. А. ШИРИНЯН и С. Дж. ИСРАЕЛЯН

Государственный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна  
Ереванский государственный университет

Поступило 18 III 1980

Исследовано влияние радиационного облучения на физико-механические свойства полимерных клеев. Показано, что при предварительном облучении клеевых компонентов рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами резко увеличивается прочность клеев. Облучению подвергались неорганические и органические составляющие клеевых композиций. На примере клеев К-400, К-153 и ГИПК-117 показана возможность снижения или увеличения времени отверждения клеев.

Рис. 3, табл. 6, библиографические ссылки 3.

В последнее время большое распространение получил способ регулирования свойств полимерных композиций под действием облучения. Обработку облучением используют для полимеризации, прививки, сшивания, отверждения полимерных изделий (пленок, покрытий, клеев). Способ экономичен, имеет преимущества перед обычными методами. Не требует катализаторов, ускорителей, дает возможность изменять в широких пределах скорость и глубину процесса полимеризации, строго контролировать получение продуктов с нужной степенью отверждения, повышенной чистотой, однородностью и с меньшим внутренним напряжением [1].

При радиационной обработке одновременно активизируются все компоненты клеевых композиций. При этом не исключено специфическое влияние твердых добавок [2, 3].

Целью настоящей работы является изучение влияния радиационного облучения на физико-механические свойства клеевых композиций на различных полимерных основах. Облучению подвергались как органические и неорганические составляющие, так и вся композиция в целом.

Облучение проводили в стеклянных ампулах и полиэтиленовой упаковке. Прочность соединений на сдвиг и равномерный отрыв измеряли согласно ГОСТ 14759 и ГОСТ 14760, соответственно. Поверхность склеиваемых образцов обезжиривали ацетоном и спиртом.

Исследования проводились на следующих клеевых составах (табл. 1):

Таблица 1

Состав клеевых композиций

Компоненты	Номер состава и соотношение компонентов, в. ч.					
	1	2	3	4	5	6
Эпоксидная смола (ЭД-20)	100	—	100	—	—	—
Дициандиамид (ДЦДА)	10	—	—	10	—	—
Эпоксикремнийорганическая смола (Т-111)	—	100	—	100	—	—
Фталевый ангидрид (ФА)	—	50	—	—	—	—
Окись магния	50	50	50	40	—	—
Полиоксипропилендиол (ППГ)	—	—	50	—	—	100
Аддукт триметилпропана с толуиленизоцианатом (Т-75)	—	—	—	—	—	11
Окись цинка	—	—	—	—	—	3
Фенолформальдегидная смола резольного типа (ФФС)	—	—	—	—	—	100
Уротропин	—	—	—	—	—	10
Нитрид бора (НБ)	—	—	—	—	—	60

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

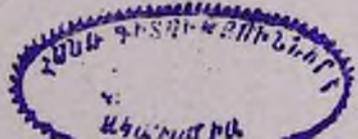
Таблица 2

Влияние радиационного облучения на прочность склеивания (равномерный отрыв, субстрат Ст-3)

Доза облучения, крад	№ композиций и прочность склеивания, МПа					
	1	2	3	4	5	6
0,5	40,0	18,3	36,1	11,2	—	—
5,0	42,1	22,0	54,9	14,1	6,8	9,9
8,0	46,8	23,9	44,2	20,7	2,7	11,6
10,0	50,3	34,2	44,9	11,2	4,4	13,8
12,0	58,0	32,0	41,6	10,9	—	—
15,0	59,4	36,4	52,7	18,4	—	—
К*	35,9	13,9	30,7	6,9	1,5	7,6

\* К — контрольные образцы. Для композиций 1, 2, 3, 4 время отверждения 60 мин,  $t=200^\circ$ , для 5 и 6 — 180 мин и  $100^\circ$ , соответственно.

На примере известного клея К-400 исследовалось влияние радиационного облучения на ускорение процесса отверждения (табл. 3).



Состав клеевых композиций

Компоненты	№ состава и соотношение компонентов, в. ч.			
	1	2	3	4
Смола (Т-III)	—	100	100	100
Смола (Т-III)*	100	—	—	—
Низкомолекулярный полиамид (Л-20)	40	—	40	40
Низкомолекулярный полиамид (Л-20)*	—	40	—	—
НБ	60	60	—	60
НБ*	—	—	60	—

\* Доза радиационного облучения, 15 *крад*.

Результаты испытаний приведены в табл. 4. Как видим, облучение увеличивает индукционный период отверждения, а через некоторое время происходит резкое повышение скорости отверждения. Однако в некоторых случаях происходит снижение. Например, в клеевой композиции (в. ч.): Т-III—100, Л-20—40, продукт «С»—20,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ —40, VII-606/2—5, ППГ—5, где продукт «С»—аддукт взаимодействия меламин с циануровой кислотой, VII 606/2—ускоритель отверждения; при предварительном облучении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дозой 15 *крад* прочность склеивания на сдвиг падает от 12,5 до 5,6 *МПа* через 12 и от 16,7 до 9,8 через 24 ч.

Таблица 4

Зависимость предела прочности на сдвиг от состава композиции

№ состава	Прочность склеивания ( <i>МПа</i> ) при временах отверждения, ч		
	6	12	24
1	0,28	6,52	8,75
2	0,20	8,93	9,74
3	0,55	8,50	9,00
4	0,70	3,30	8,50

Такое явление обнаружено и при облучении дибутилфталата (ДБФ) в клеевой композиции следующего состава (в. ч.): ЭД-20—100, ДБФ—15, ПЭПА—10,  $\text{MgO}$ —50, где ПЭПА—полиэтиленполиамин. Прочность склеивания на равномерный отрыв от 22 *МПа* у контрольных образцов снизилась до 4,5 *МПа* при дозе облучения 1,0 *крад*.

Представляло интерес исследовать влияние радиационного облучения на адгезионные свойства клеев, когда облучению подвергаются не

отдельные составляющие адгезивов, а поверхности склеиваемых субстратов. В качестве субстратов были использованы: Ст-3, медь и алюминий, а в качестве адгезива—клей ГИПК-114 (ТУ6—05—251—65—77). Результаты исследования приведены на рис. 1.

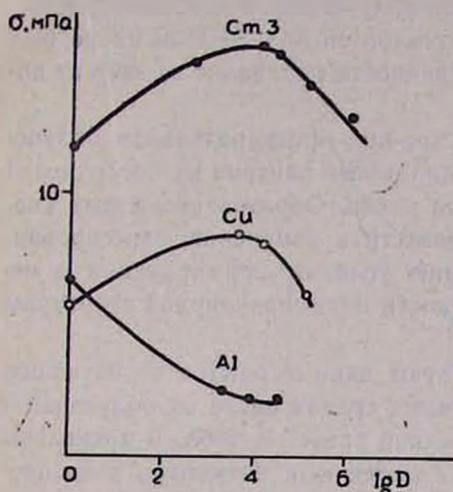


Рис. 1. Зависимость прочности склеивания от дозы облучения: 1—Ст-3, 3—медь, 2—алюминий.

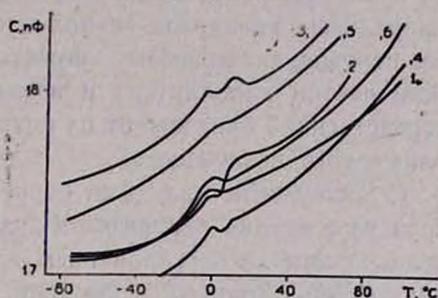


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости эпоксидного компаунда от температуры и дозы облучения каолина, крад: 1—контрольный, 2—5, 3—10, 4—15, 5—20, 6—100.

Данные по влиянию  $\gamma$ -облучения на электрофизические свойства отдельных компонентов и эпоксидного компаунда (90 в. и. каолина) приведены в табл. 5 и на рис. 2, откуда видно, что при больших дозах (20 крад) облучения компоненты по своим электрофизическим свойствам почти не отличаются от контрольных.

Таблица 5  
Электрофизические свойства облученных компонентов в зависимости от дозы облучения

Облученный компонент	Электрофизические свойства	Доза облучения, крад				
		0	0,5	5	10	20
ДЦДА	ε	5,79	3,19	2,77	1,92	5,1
	tg δ	0,750	0,022	0,018	0,017	0,520
MgO	ε	3,32	2,78	2,31	2,27	3,03
	tg δ	0,094	0,078	0,065	0,052	0,087

Можно было предположить, что при облучении образуются стабильные радикалы перекисного характера, которые в дальнейшем, реагируя с адгезивом, увеличивают плотность сшивок, приводя к повышению прочности склеивания или изменению свойств отдельных компонентов.

Для проверки этого процесс облучения проведен нами в вакууме и в средах  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ , включающих образование перекисных радикалов. Во всех случаях, кроме вакуума, имело место повышение прочности склеивания. На спектрометре «Varian E-4EPR» были сняты спектры электронного парамагнитного резонанса облученных и контрольных образцов. Во всех случаях в условиях опытов сигнал ЭПР нами не был обнаружен, что говорит против ответственности радикалов за эффект повышения прочности склеивания.

Нами высказано предположение, что при предварительном облучении происходит образование качественно новых центров на поверхности минеральных пигментов—наполнителей клеев. Образование новых кислотных центров, по-видимому, может привести к изменению агрегированности частиц наполнителя и изменению условий формирования в непосредственной близости от их поверхности надмолекулярной структуры полимерного связующего.

С последними выводами коррелируют данные опытов по изучению скорости оседания пигментов в различных средах после их облучения с последующим диспергированием в жидкой среде. В табл. 6 приведены данные сравнительных испытаний для различных пигментов и дисперсионных сред. В слабополярных средах поведение суспензий сильно отличается для облученных и контрольных образцов. С увеличением диэлектрической проницаемости дисперсионной среды разница в скорости оседания уменьшается.

Таблица 6

Зависимость периода полуседания суспензии  $T_{1/2}$  (с) от дозы радиационного облучения

Минеральный пигмент	Дисперсионная среда	Периоды полуседания суспензии (с) при дозах облучения, крэд					
		0	0,5	5	8	15	20
Каолин	Толуол	0	1,5	2,0	8,5	8,0	7,5
	$CCl_4$	0	17	20	18	18	12,5
	Ацетон	10	36	30	50	32	30
	Этиловый спирт	150	420	420	420	420	380
	Этилацетат	90	90	90	180	180	100
MgO	$CCl_4$	26	57	52	40	46	37
	Этилацетат	420	900	780	630	600	560
ZnO	Этиловый спирт	$3,6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$

Для клеевой композиции ЭД-20--100, Л-20--40 в. ч. изучено влияние концентраций облученного и необлученного наполнителей (ZnO) на прочность склеивания. Как видно из рис. 3, зависимость носит экстремальный характер, при этом более сильное падение прочности наблюдается с необлученным. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к увеличению прочности склеивания, особенно с облучен-

ным ZnO. Таким образом, указанным способом можно получить высоконаполненные клеевые композиции, не снижая прочностных показателей.

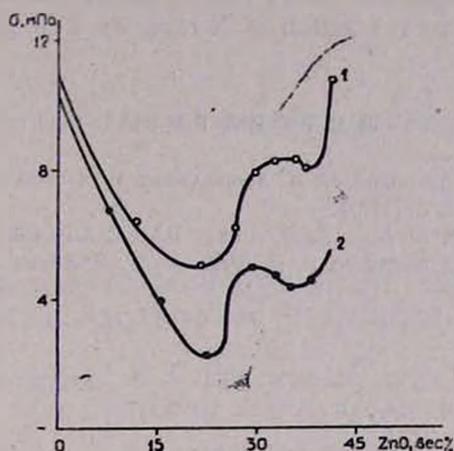


Рис. 3. Зависимость прочности склеивания на сдвиг от концентрации наполнителя: 1 — 15 крад, 2 — контрольный.

**ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ ՃԱՌԱԳԱՅՔՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿՈՄԵԿԱՆԻԿԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱԿԼԱՉՈՎ, Ն. Ա. ՇԻՐԻՆԻԱՆ և Ս. Ջ. ԻՍՐԱԵԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ երբ սոսնձի բաղադրության մեջ մտնող կոմպոնենտները ենթարկվում են նախնական ռադիացիոն մշակման և հետո մտցվում սոսնձի բաղադրության մեջ, ապա տեղի է ունենում նրա սոսնձման ամրության մեծացում: Ճառագայթման ենթարկվել են ինչպես օրգանական, այնպես էլ անօրգանական բաղադրիչ մասերը: K-400, K-153 և ГИПК-117 սոսինձների օրինակով ցույց է տրված, որ երբ նրանք ենթարկվում են ռենտգենյան և  $\gamma$ -ճառագայթների ազդեցության, ապա տեղի է ունենում պնդացման արագության մեծացում:

**INVESTIGATION OF THE RADIATION EFFECT ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER ADHESIVES**

G. A. KAZARIAN, E. A. BAKLACHOV, N. A. SHIRINIAN  
and S. J. ISRAELIAN

The radiation effect on the physical and mechanical properties of polymer adhesives has been studied. It has been shown that a sharp increase in the adhesion power takes place when the components have

been previously subjected to preliminary radiation. Both organic and inorganic components have been exposed to radiation.

On examples of adhesives K-400, K-153, and GIPK-117 it has been shown that an increase in the rate of curing time occurs when they have been subjected to the action of X-rays, as well as of  $\gamma$ -rays.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Амелина, Г. Ф. Макашов, И. П. Хорошилова, В. К. Бочарников, В. А. Бублик, *Пласт. массы*, № 4, 5 (1971).
2. Л. П. Межирова, А. П. Шейнин, А. Д. Абкин, *ДАН СССР*, 153, 1378 (1963).
3. Л. П. Толстухова, И. В. Брянцева, А. П. Шейнкин, А. Д. Абкин, *ВМС*, 58, 567 (1972).