

УДК 541 (183 + 64).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

© 1993 г. Н. В. Корнеева*, Ю. А. Горбаткина*, В. И. Неделькин**,
 С. И. Овсянникова**, О. Б. Андрианова**, В. А. Сергеев**

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
 117977 Москва, ул. Косыгина, 4

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
 117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 12.04.92. г.

В интервале 20 - 400°C измерена сдвиговая адгезионная прочность соединений полифениленсульфида и полифениленсульфидсульфона со стеклянными волокнами и стальной проволокой. Разработана методика изготовления образцов и найдены оптимальные температурно-временные условия формирования соединений. Адгезионная прочность существенно зависит и от природы подложки: значения τ полифениленсульфидсульфона, содержащего в цепи полярные звенья, существенно выше, чем у полифениленсульфида, при этом прочность соединений со стальными волокнами выше, чем со стеклянными. Характерная особенность исследованных систем заключается в отсутствии резкого падения значений τ в области стеклования. Поэтому, хотя при комнатной температуре адгезионная прочность исследованных полимеров невысока, с повышением температуры она падает значительно медленнее, чем у других термопластичных и термореактивных полимеров; в результате адгезионные соединения серосодержащих полиариленов оказываются работоспособными при 250 - 300°C.

В последние годы значительно возрос интерес к термопластичным теплостойким полимерам в связи с возможностью их широкого использования, например, в качестве адгезивов (в kleевых соединениях) и матриц (в композиционных материалах). Физико-механические свойства таких полимеров изучаются весьма интенсивно. Наиболее слабо исследованными остаются поверхностные свойства этих термопластов, хотя их взаимодействие с другими телами – адгезия, смачивающая способность, свойства приповерхностных межфазных слоев – один из наиболее важных разделов науки об этих полимерах и один из наиболее необходимых аспектов их практического использования. Например, сегодня гораздо хуже известны закономерности изменения адгезионной прочности соединений термопластов с твердыми телами (в том числе и с волокнами), чем это известно о подобных соединениях термореактивных полимеров. Такое отставание связано прежде всего с трудностями, возникающими при формировании адгезионных соединений.

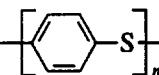
При комнатной температуре линейные полимеры находятся обычно в твердом состоянии. Чтобы изготовить адгезионное соединение, нужно перевести их в расплав или раствор. Повышение температуры, которое необходимо для получения расплавов достаточно низкой вязкости, способных хорошо смачивать субстрат, сопровождается, как правило, процессами деструкции полимера, изменением его свойств. При выпа-

ривании растворителя также возможно возникновение дефектов на границе раздела, формирование некачественных соединений. Таким образом, при использовании в качестве адгезивов термопластов встречаются трудности, не возникающие при изготовлении соединений с реактопластами. Поэтому любое изучение адгезии термопластов, особенно теплостойких, должно включать изучение температурно-временных условий формирования адгезионных соединений.

Все сказанное в полной мере относится к полиариленсульфидам и сульфонам, которые благодаря своей высокой теплостойкости и доступности представляются на сегодня одним из самых перспективных [1, 2]. Возможность их широкого использования в качестве адгезивов и матриц в значительной степени зависит от их адгезии к соответствующим субстратам. Однако закономерности изменения прочности сцепления этих полимеров при взаимодействии с твердыми телами до сих пор не исследованы.

Цель настоящей работы – исследование адгезионной прочности τ двух серосодержащих термопластов – поли-1,4-фениленсульфида (ПФС) и поли-1,4-фениленсульфидсульфона (ПФСС-I и ПФСС-II) в соединениях с волокнами. При этом предполагалось выяснить, как влияют на величину τ условия изготовления соединений, природа субстрата, температура испытания и циклическое изменение температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПФС  получали поликонденсацией 1,4-дихлорбензола с сульфидом натрия по методике [3]. Полученный полимер представлял собой порошок белого цвета с приведенной вязкостью $\eta_{sp} = 0.15$ дL/g (раствор 1 – хлорнафталина при 206°C), что, по данным работы [4], соответствует $M_n \approx 1.3 \times 10^4$.

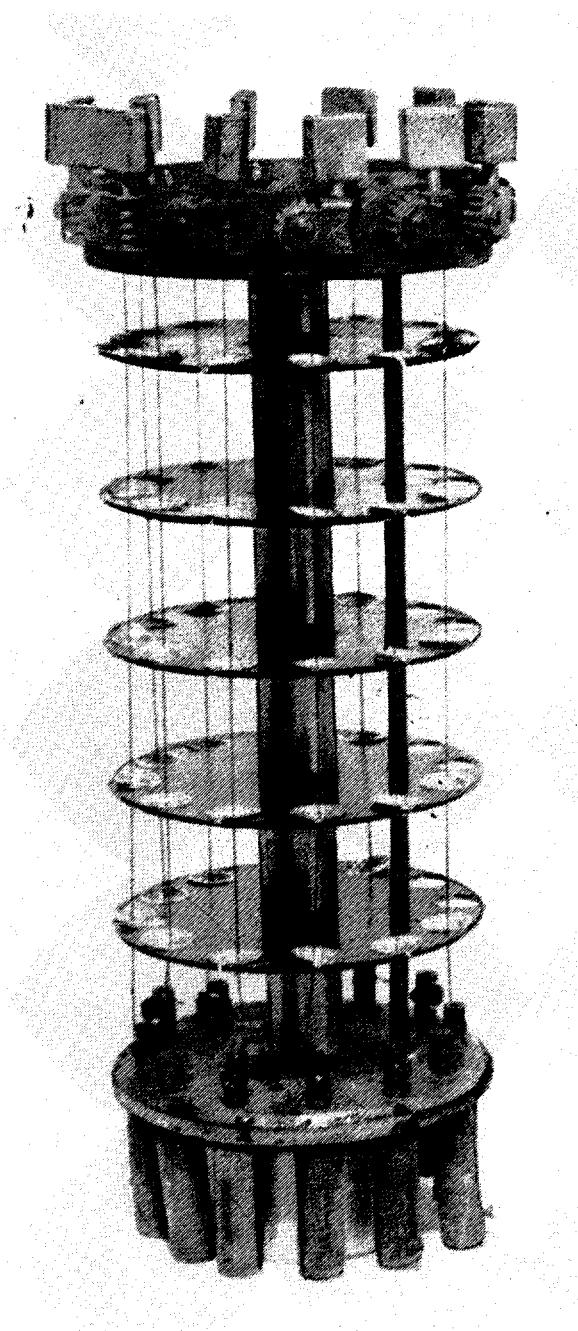
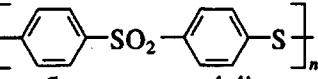


Рис. 1. Общий вид приспособления для получения адгезионных соединений полимеров с гибкими волокнами.

ПФСС  получали аналогичным образом из 4,4'-дихлордифенилсульфона и сульфида натрия [5]. Для испытаний использовали два образца ПФСС с приведенной вязкостью $\eta_{sp} = 0.29$ дL/g (ПФСС-I) и 0.55 дL/g (ПФСС-II), (*N*-метилпирролидон, 25°C), что соответствует $M = 1.6 \times 10^4$ и 4×10^4 (определенено светорассеянием). Температура стеклования полимеров, определенная методом ДСК, составляла 90°C для ПФС и 206°C для ПФСС.

Субстратами при измерении адгезионной прочности служили стальная проволока марки ОВС диаметром $d = 150$ мкм и стеклянные волокна из стекла бесщелочного состава, непосредственно вытянутые из фильтр стеклоплавильного сосуда с огнеполированной (не покрытой замасливательями) поверхностью диаметром $d = 120$ мкм.

Образцы для определения адгезионной прочности получали в алюминиевых чашечках по методике [6]. Для получения адгезионных соединений полимеров со стеклянными волокнами использовали приспособление, описанное в работе [6]. Соединения с гибкими стальными проволоками получали в приспособлении, изображенном на рис. 1. При использовании ПФС и низкомолекулярного ПФСС-I в чашечки насыпали некоторое количество порошка; при использовании ПФСС-II в них заливали 30%-ный раствор полимера в *N*-метилпирролидоне. Растворитель удаляли при 165°C в течение 7 сут. Все образцы получали в изотермических условиях без применения давления.

Во время термообработки в чашечках образуется расплав полимера и после охлаждения до комнатной температуры волокно оказывается вклеенным в слой адгезива.

Сдвиговую адгезионную прочность каждого испытанного образца рассчитывали по формуле $\tau = F/S$, где F – сила, необходимая для выдергивания волокна из слоя полимера, S – площадь

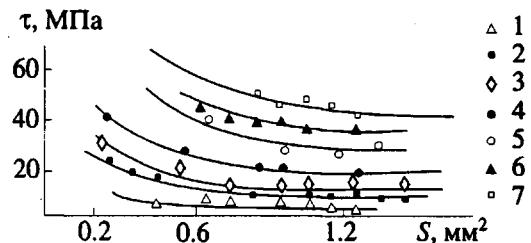


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности τ от площади межфазного контакта S для соединений термопластов со стеклянным волокном (1, 3) и со стальной проволокой (2, 4-7). 1, 2 – ПФС; 3, 5 – ПФСС-II; 4 – ПФСС-I; 6 – ПК (250°C, 2 ч); 7 – полисульфон Udel P-3500 (США; 330°C, 30 мин).

адгезионного соединения ($S = \pi d l$), l – длина адгезионного соединения, длина участка волокна, погруженного в полимер. Условия, при которых правомерно использование этой формулы, подробно рассмотрены в работе [6].

Адгезионную прочность τ измеряли в интервале 20 - 400°C с помощью адгезиометров, разработанных в ИХФ АН СССР [6].

При исследовании влияния циклического изменения температуры на величину прочности сцепления образцы погружали в сосуд Дьюара с жидким азотом на 2 мин и затем выдерживали их 5 мин на воздухе при комнатной температуре. Количество циклов 10. Прочность сцепления образцов, подвергнутых термоциклированию, определяли при 20°C.

Все измерения адгезионной прочности (при нормальной и при повышенных температурах) были проведены при постоянной скорости роста нагрузки.

Оптимальные режимы получения адгезионных соединений следующие: ПФС – 320°C, 10 мин; ПФСС-I – 340°C, 10 мин; ПФСС-II – 165°C, 7 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены результаты, полученные при исследовании влияния условий формирования соединений на их адгезионную прочность. Оказалось, что для низкомолекулярных ПФС и ПФСС-I хорошее растекание расплава и получение качественных образцов возможно в интервале 320 - 350°C при варьировании длительности термообработки от 10 до 30 мин. Изменение времени t_f и температуры T_f формирования в указанных пределах практически не меняет значения адгезионной прочности. Например, адгезионная прочность соединений ПФС-стальная проволока (при $S = 0.55 \text{ mm}^2$) равна $\tau = 16.5 \text{ MPa}$, если расплав контактировал с волокном при 320°C в течение 10 мин, и $\tau = 17.0 \text{ MPa}$, если $T = 350°C$ и $t_f = 30 \text{ мин}$.

При формировании соединений цвет полимеров меняется; они темнеют и становятся желтовато-коричневыми. Чем выше температура расплава и более длительна выдержка, тем более темным становится полимер. Чтобы изменения в полимере были минимальными, нужно формировать образцы при возможно более низкой температуре расплава и выдерживать их при этой температуре минимально возможное время.

Известно, что скорость охлаждения может влиять на надмолекулярную структуру полимера и свойства приповерхностных слоев. Соответственно можно ожидать влияние скорости охлаждения и на значения τ . Однако для исследуемых полимеров изменение условий охлаждения (от температуры формирования соединений до ком-

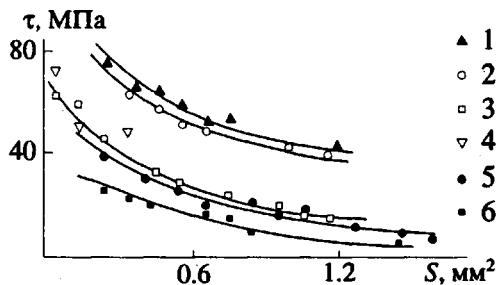


Рис. 3. Влияние многократного охлаждения от комнатной температуры до температуры жидкого азота на адгезионную прочность τ соединений полимеров со стальной проволокой ЭДТ-10 (1, 2); Роливсан (3, 4); ПФСС-II (5, 6). 1, 3, 5 – исходные соединения, 2, 4, 6 – соединения после 100 (2, 4) и 10 циклов (6).

натной) на значениях их прочности сцепления сказалось мало. Так, соединения ПФС, охлажденные вместе с термошкафом ($w = dT/dt \approx 1 \text{ град/мин}$), вынутые из горячего (320°C) термошкафа и оставшиеся на воздухе ($w \approx 20 \text{ град/мин}$) и быстро охлажденные до 5°C (опущенные в воду такой температуры), при этом ($w \approx 50 \text{ град/мин}$) обладали практически одинаковой адгезионной прочностью. Этот нетривиальный факт требует дальнейшего исследования. Результаты изменения адгезионной прочности соединений, сформированных при оптимальных режимах, представлены на рис. 2.

Видно, что значения адгезионной прочности τ для всех исследованных систем зависят от размеров соединений, уменьшаясь с увеличением площади межфазного контакта S . Как показано в работе [6], такой характер кривых $\tau-S$ связан с неравномерным распределением напряжений на границе раздела волокно–полимер, с существованием на этой границе температурных остаточных напряжений, которые возникают из-за разности механических и тепловых характеристик компонентов соединения и зависят от его размеров. Ниже температуры стеклования полимерного адгезива они практически линейно растут с понижением температуры измерения. Приложении внешней нагрузки эти внутренние напряжения складываются с приложенными внешними и соответственно измеряемое значение адгезионной прочности оказывается зависящим от размеров соединения. Таким образом, масштабный эффект адгезионной прочности, наблюдающийся и для kleевых соединений [7, 8], и для соединений термореактивных полимеров с волокнами [6], характерен также и для соединений теплостойкий линейный полимер–волокно. Вероятно, природа этого эффекта для всех соединений волокно–полимер также едина.

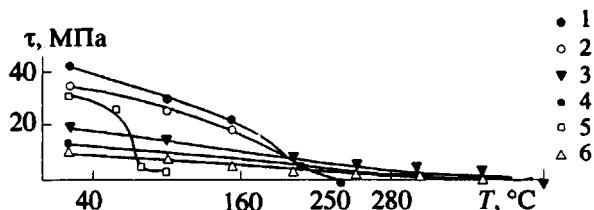


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности τ от температуры испытаний T для соединений термопластов со стальной проволокой (1-5) и со стеклянным волокном (6). 1 – полисульфон Udel P-3500 (США), 2 – ПК, 3, 6 – ПФСС-II, 4 – ПФС, 5 – ЭФТ-10.

Из рис. 2 следует, что на величину τ оказывает влияние и природа полимера, и природа субстрата.

Адгезионная прочность соединений волокон с серосодержащими полиариленами невелика: кривые $\tau - S$ для ПФС, и для ПФСС-I и ПФСС-II лежат ниже соответствующих кривых для поликарбоната и полисульфона, приведенных на рис. 2 для сравнения, и ниже аналогичной кривой для эпоксидной смолы (рис. 3). Прежде всего это связано с химической природой исследуемых полимеров. Ариленовые группы, присутствующие в молекулах обоих полимеров, видимо, не способствуют высокой адгезии. Так, из опытов по адгезии кремнийорганических полимеров к стеклянным волокнам известно [6], что в ряду полиорганосилоксанов с различными заместителями максимально теплостойкий полифенилсилоксан обладает минимальной прочностью сцепления со стеклянным волокном. Прочность сцепления ПФС с волокнами при комнатной температуре меньше, чем у ПФСС. Введение полярных сульфоновых групп способствует улучшению адгезии. Заметим, что у полисульфона, в котором присутствуют еще и эфирные группы, адгезионная прочность еще выше: она не уступает адгезионной прочности соединений с эпоксициановыми смолами (рис. 2 и 3).

Меньшее значение адгезионной прочности соединений полифениленсульфида в сравнении с адгезионной прочностью соединений полифениленсульфидсульфона наблюдается не только при адгезии к стальным, но и при адгезии к стеклянным волокнам.

Другая возможная причина малых значений адгезионной прочности серосодержащих полиариленов связана с высокой температурой формирования адгезионных соединений. При высокой теплостойкости (при высоком значении температуры стеклования) и малой способности к релаксации это может вести к существованию (при 20°C) высоких остаточных напряжений на границе раздела и соответственно к существенному уменьшению измеряемых значений

адгезионной прочности, как уже было отмечено выше.

Меньшие значения τ для соединений ПФСС-II в сравнении с соединениями ПФСС-I могут быть связаны как с большей молекулярной массой ПФСС-II, так и с тем, что соединения с ПФСС-II получены не из расплава, а из раствора. Остатки растворителя могут служить пластификатором, что в свою очередь ведет к понижению адгезионной прочности.

Значения τ при взаимодействии со стальными волокнами заметно выше, чем при взаимодействии со стеклянными. Эта закономерность наблюдалась нами и ранее при исследовании адгезионной прочности полиолефинов, поликарбоната и полисульфона [9].

На рис. 4 показано, как изменяется адгезионная прочность исследуемых соединений при повышении температуры испытания. Из него следует, что как и у других термопластичных и термореактивных полимеров, адгезионная прочность их соединений с волокнами монотонно уменьшается с ростом температуры. Однако в отличие от других полимеров (поликарбоната, полисульфона, эпоксидного компаунда ЭДТ-10) у полифениленсульфида и полифениленсульфидсульфона не наблюдается резкого изменения значений τ в области температуры стеклования. Отсутствие резкого падения адгезионной прочности обусловлено, вероятно, структурированием исследуемых полимеров при высокотемпературном получении образцов с образованием разветвленной и редкосетчатой структуры. И это подавляет проявление высокоэластических свойств полимеров вблизи температуры стеклования. Характерно, что закономерности изменения адгезионной прочности с температурой не меняются при изменении природы субстрата: при исследовании адгезии к стеклянным волокнам на кривой $\tau - T$ также не наблюдается резкого падения прочности сцепления в области размягчения полимера.

При повышении температуры испытания становятся отчетливо видны преимущества серосодержащих полиариленов. Так, если сравнить полимеры по адгезии к стальному волокну, то при комнатной температуре их можно расположить в ряд полисульфон > поликарбонат > ЭДТ-10 > ПФСС > ПФС (рис. 4). При $100 - 120^{\circ}\text{C}$ адгезионная прочность эпоксидной композиции падает до нуля, и в ряду остаются только линейные полимеры, а выше 250°C – только ПФС и ПФСС. Таким образом, полученные результаты показывают, что температура длительного использования ПФС и ПФСС в соединениях с волокнами (а соответственно – и в композитах) может достигать 250°C (для ПФС) и 300°C (для ПФСС). При этом высокая температура стеклования (206°C) и структурирование ПФСС

позволяют сохранять относительно высокую прочность сцепления при 200 - 300°C.

Чтобы выяснить стойкость соединений волокно – серосодержащий полиарилен к действию низких температур, было исследовано, как влияет многократное охлаждение образцов от комнатной температуры до температуры жидкого азота на адгезионную прочность системы ПФСС-II–стальная проволока. Оказалось (рис. 3), что после 10 циклов значения τ снижаются на 64% (для $S = 0.6 \text{ mm}^2$ с 28 до 18 МПа).

При этом наблюдалось растрескивание и разрушение образцов; их поверхность становилась матовой, форма значительно искажалась. Для сравнения на рис. 3 показано, как влияет циклическое охлаждение на значения адгезионной прочности теплостойкого термореактивного полимера Роливсан в соединениях с теми же стальными волокнами. Видно, что исходные значения τ Роливсана и ПФСС-II близки. Однако в то время как соединения Роливсана практически не меняют значений τ даже после 100-кратного охлаждения до температуры жидкого азота, соединения ПФСС-II теряют 2/3 прочности уже после 10 циклов. Как уже говорилось выше, охлаждение соединений полимер–волокно сопровождается ростом остаточных температурных напряжений на границе раздела. Полученные результаты показывают, что при охлаждении до -195°C

соединений волокно–серосодержащий полиарилен эти напряжения оказываются столь велики, что ведут к разрушению границы раздела даже без приложения внешней нагрузки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez L.C., Wilkes G.L. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. N. 1. P. 83.
2. Crossland B., Knight G.J., Wright W.W. // Brit. Polym. J. 1986. V. 18. N. 3. P. 156.
3. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Коган А.С., Ткаченко А.С., Мисюров В.И., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С. А.с. 583141 СССР // Б.И. 1977. № 45. С. 93.
4. Stacy C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. N. 3. P. 3959.
5. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Лепилин В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 139.
6. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. М.: Химия, 1987; Gorbatkina Yu.A. Adhesive Strength of Fiber-Polymer Systems. New York; London: Ellis Horwood, 1992.
7. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность kleевых соединений. М.: Химия, 1981.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991.
9. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А. // Пласт. массы. 1992. № 5. С. 13.

An Investigation of the Adhesion of Sulfur-Containing Polyarylenes

N. V. Korneeva*, Yu. A. Gorbatkina*, V. I. Nedel'kin**, S. I. Ovsyannikova**, O. B. Andrianova**, and V. A. Sergeev **

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – The sheer strength of the adhesive joints τ of polyphenylenesulfide and polyphenylenesulfidesulfone with glass fiber and steel wire was measured in a temperature range from 20 to 400°C. A method for sample preparation was developed and optimal time-temperature conditions for the formation of the adhesive joints were determined. The strength of the adhesive joint depends largely on the nature of the substrate: for polyphenylenesulfidesulfone, which contains polar units in its backbone, τ is much higher than that for polyphenylenesulfide because the strength of adhesive joints with steel wire is higher than that of adhesive joints with glass fiber. A specific feature of the systems under investigation is that there is no significant decrease in the joint strength in the region of polymer glass transition. Therefore, although the adhesive strength of the polymers is rather low at room temperature, it decreases more slowly than for thermoplastic and thermoset polymers. As a result, these polymers are well-suited for use at temperatures from 250 to 300°C.