

УДК 541(24+64+18)

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ НА ИХ АДГЕЗИЮ К ВОЛОКНАМ

© 2000 г. Н. В. Корнеева\*, Ю. А. Горбаткина\*, В. И. Неделькин\*\*, О. Б. Андрианова\*\*

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

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

Поступила в редакцию 23.06.99 г.  
Принята в печать 14.09.99 г.

На примере адгезионных соединений полифениленсульфидсульфона со стальной проволокой диаметром 150 мкм исследована зависимость прочности границы раздела полимер–волокно от ММ полимерного адгезива. Показано, что при постоянной температуре формирования образцов (320°C) зависимость адгезионной прочности от продолжительности формирования адгезионного соединения описывается кривой с максимумом. Значения адгезионной прочности, соответствующие максимумам на кривых адгезионная прочность–продолжительность формирования адгезионного соединения, зависят от ММ полимера, возрастают от 27 до 37 МПа при увеличении ММ от  $13.8 \times 10^3$  до  $40 \times 10^3$ . Предполагается, что наблюдаемый эффект обусловлен различной упаковкой в приповерхностных слоях цепей разной длины.

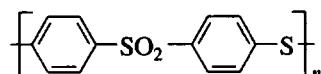
Композиты на основе термопластичных матриц, армированных волокнами, привлекают в последние годы пристальное внимание инженеров и исследователей. Именно на их основе пытаются решить задачу получения композиционных материалов, обладающих не только высокой прочностью, но и высокой вязкостью разрушения.

Как известно, ММ полимеров – один из основных параметров, определяющий многие их свойства. Так, например, прочность полимеров возрастает с увеличением их ММ до некоторого предельного значения, а затем остается постоянной [1]. Влияние ММ на свойства полимеров в блоке изучено значительно полнее, чем ее влияние на их поверхностные свойства. В частности, насколько нам известно, зависимость адгезионных свойств полимеров от ММ не исследована вовсе, хотя задача эта вполне актуальна.

Отсутствие работ в данном направлении объясняется тем, что само существование связи адгезионных свойств с ММ полимеров кажется маловероятным. Действительно, так как адгезия определяется природой и числом физических и химических связей, образующихся между функ-

циональными группами подложки и адгезива, а природа связей от ММ высокомолекулярного полимера не зависит, представляется естественным, что и число таких связей также не должно зависеть от длины цепи линейного полимера при достаточно высокой ММ, исключающей влияние концевых групп. В данной работе мы попытались проверить эти представления, изучая адгезионные свойства теплостойких серосодержащих ароматических полимеров и закономерности влияния ММ на адгезионную прочность в системе полимер–волокно.

В качестве объекта исследований был выбран линейный полимер, принадлежащий к классу поли-1,4-фениленсульфидсульфона (ПФСС)



Условия синтеза ПФСС позволяют относительно легко менять его ММ. Физико-механические характеристики этого класса полимеров, в том числе и исследуемого нами ПФСС, были изучены ранее [2–4]. ПФСС представляет практичес-

## Оптимальные режимы получения адгезионных соединений ПФСС со стальной проволокой

Термопласт	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г	$M \times 10^{-3}$	Температура формирования адгезионного контакта $T_{\phi}$ , °C	Продолжительность выдержки $t_{\phi}$ , мин
ПФСС-I	0.138	~14	320	30
ПФСС-II	0.29	30	320	30
ПФСС-III	0.40	40	320	60
ПФСС-IV	0.55	55	165	168 ч

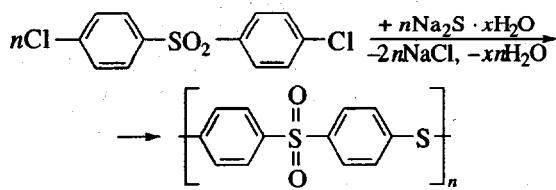
кий интерес благодаря своей высокой теплостойкости ( $T_c = 206^\circ\text{C}$ ) и доступности и, кроме того, это один из наиболее перспективных конструкционных термопластов [2, 3].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность  $\tau$ , которую определяли методом выдергивания волокна из слоя отверженного связующего (метод pull-out [5]).

Субстратом служила стальная проволока марки ОВС диаметром  $d = 150$  мкм, адгезивами – четыре образца ПФСС линейного строения с  $M = (13.8 - 55) \times 10^3$  и приведенной вязкостью их растворов в N-метилпирролидоне при  $25^\circ\text{C}$   $\eta_{\text{пр}} = 0.138 - 0.55$  дл/г. Оптимальные режимы получения адгезионных соединений ПФСС со стальной проволокой приведены в таблице.

ММ полимеров определяли методом светорассеяния [3] в растворе N-метилпирролидона при  $25^\circ\text{C}$ . Из данных, приведенных в этой работе, следует, что в исследуемом ряду ПФСС молекулярная масса полимеров и их приведенная вязкость связаны соотношением  $M \approx \eta_{\text{пр}} \times 10^5$ . Интересно, что аналогичная зависимость  $M$  от  $\eta_{\text{пр}}$  была обнаружена ранее Stasy [6] для линейного поли-1,4-фениленсульфида. ПФСС получали поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с сульфидом натрия в среде N-метилпирролидона при  $200^\circ\text{C}$  при небольшом избыточном давлении (необходимо для удержания воды в реакционной массе) по схеме [3]



Оказалось, что на свойства образующегося полимера существенное влияние оказывает содержание воды в кристаллогидрате сульфида натрия. Приведенная вязкость полимера возрастает от 0.16 до 0.53 дл/г при снижении содержания воды в кристаллогидрате с 9 до 5.5 моль/моль  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис. 1). Однако при дальнейшем обезвоживании  $\text{Na}_2\text{S}$  приведенная вязкость снижается. Это связано, по-видимому, с нерастворимостью  $\text{Na}_2\text{S}$  в обезвоженной реакционной массе.

Таким образом, в процессе синтеза полимера при варьировании содержания воды в кристаллогидрате  $\text{Na}_2\text{S}$  изменялась его приведенная вязкость и, следовательно, ММ.

Для формирования адгезионных соединений полимера с гибкими стальными волокнами использовали способ получения образцов в алюминиевых чашечках, описанный в работах [5, 7]. В алюминиевую чашечку со вставленной посередине стальной проволокой насыпали некоторое количество порошка полимеров ПФСС-I, ПФСС-II, ПФСС-III и проводили изотермическую обработку. Для этого образцы устанавливали в термощкаф, предварительно нагретый до необходимой температуры, выдерживали при этой температуре заданное время (без применения давления,

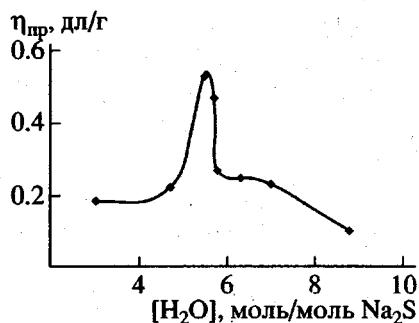
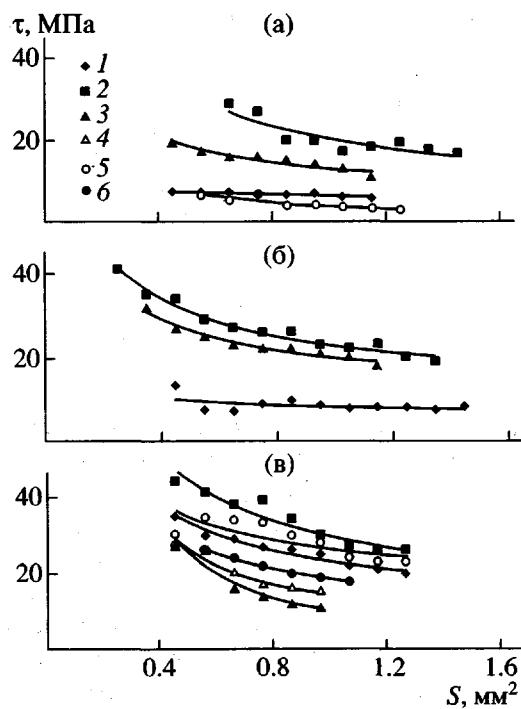


Рис. 1. Влияние содержания воды в сульфиде натрия на приведенную вязкость  $\eta_{\text{пр}}$  ПФСС.



**Рис. 2.** Зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от площади межфазного контакта  $S$  для соединений ПФСС-I (а), ПФСС-II (б) и ПФСС-III (в) со стальной проволокой. Температура формирования образцов  $T_{\phi} = 320^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность формирования образцов  $t_{\phi}$ : а – 15 (1), 30 (2), 60 (3) и 120 мин (4); б – 10 (1), 30 (2) и 60 мин (3); в – 30 (1), 60 (2), 15 (3), 45 (4), 150 (5) и 90 мин (6).

в воздушной среде) и затем сразу же охлаждали до комнатной температуры. При термообработке в чашечках образуется расплав полимера, смачивающий субстрат, а после охлаждения до комнатной температуры волокно оказывается вклеенным в слой адгезива.

Адгезионные соединения формировали при  $320^{\circ}\text{C}$ . Ранее в работе [3] было показано, что переработка полимера при этой температуре обеспечивает максимальную прочность его волокон и пленок. Именно поэтому данная температура была выбрана как оптимальная при формировании адгезионных образцов.

Для более высокомолекулярного ПФСС-IV сформировать адгезионные соединения из расплава не удалось: при температурах  $T_{\phi} < 320^{\circ}\text{C}$  вязкость расплава этого полимера столь высока, что он не смачивает волокно и не растекается по поверхности волокна и алюминиевой чашечки. Для формирования адгезионного соединения при

$320^{\circ}\text{C}$  необходимо применение давления, что технически затруднено. Повышение температуры формирования образцов приводит к быстрому структурированию полимера за счет межцепочечного обмена по механизму, аналогичному механизму структурирования поли-1,4-фениленсульфида [8], что не позволяет получить качественные образцы.

В связи с этим для получения адгезионных соединений ПФСС-IV использовали раствор полимера в N-метилпирролидоне [7]. В алюминиевые чашечки заливали 30%-ный раствор полимера, а затем растворитель удаляли в течение 7 суток при  $165^{\circ}\text{C}$ .

Для полученных образцов определяли силу  $F$ , необходимую для выдергивания проволоки из слоя связующего, и рассчитывали сдвиговую адгезионную прочность  $\tau$  ( $\tau = F/S$ , где площадь межфазного контакта  $S = \pi dl$ ;  $l$  – длина адгезионного соединения;  $d$  – диаметр участка волокна, погруженного в полимер).

Все измерения проводили при постоянной скорости роста нагрузки, равной 1 Н/с, на адгезиометрах, разработанных в ИХФ РАН и описанных в работе [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что значения адгезионной прочности  $\tau$  в системе полимер–волокно существенно зависят от температурно-временных условий формирования адгезионных соединений [5, 7, 9–11]. При неизменной температуре формирования  $T_{\phi}$  зависимость  $\tau$  от продолжительности формирования  $t_{\phi}$  в соединениях термопласт–волокно, как правило, описывается кривой с максимумом [9–11].

Подобные зависимости  $\tau$  от  $t_{\phi}$  наблюдали, например, для соединений полисульфона со стальной проволокой и органическими волокнами [10], для соединений полиолефинов со стеклянными и стальными волокнами [5, 10], а также для соединений полиамида со стальной проволокой и арамидными волокнами [9, 11].

Значения адгезионной прочности, соответствующие максимуму, можно, вероятно, считать оптимальными и использовать их при выяснении зависимости прочности границы раздела от действия какого-либо фактора. Поэтому для выяснения характера зависимости адгезионной прочности от ММ в исследуемых нами системах прежде всего (рис. 2) были исследованы зависимости  $\tau$  от площади межфазного контакта и продолжительности формирования адгезионных соединений. При постоянной площади межфазного контакта

С постоянной температуре формирования адгезионных соединений зависимость  $\tau$  от  $t_f$  проходит через максимум (рис. 3). Было установлено, что соединения с максимальной адгезионной прочностью можно получить при временах формирования образцов, составляющих 30 мин для ПФСС-I и ПФСС-II и 60 мин для ПФСС-III.

Результаты, приведенные на рис. 3, позволяют утверждать, что характер кривых  $\tau-t_f$  не определяется ММ полимера, а обусловлен изменениями, происходящими в системе при термообработке.

Увеличение значений  $\tau$  при малых временах термообработки связано, вероятно, с образованием более однородного расплава полимера, с возможностью лучшего смачивания субстрата, с созданием более полного контакта на границе раздела. При этом для более высокомолекулярного ПФСС-III требуется большее время формирования для достижения максимальной прочности, вероятно, из-за меньшей текучести расплава. И наоборот, ПФСС-I и ПФСС-II с большей текучестью расплава образуют адгезионные соединения с максимальной прочностью за более короткий период термообработки (таблица).

Снижение адгезионной прочности соединений всех исследованных нами систем ПФСС при дальнейшем увеличении продолжительности термообработки (рис. 2в, кривые 5, 6) обусловлено, на наш взгляд, протеканием в полимерах деструкционно-рекомбинационных процессов, аналогичных протекающим в данных условиях в полифениленсульфиде [12]. Эти процессы сопровождаются структурированием полимера, приводящим к образованию разветвленной и сетчатой структуры, что снижает прочность и повышает хрупкость образцов. С другой стороны, выделение низкомолекулярных летучих продуктов в массе полимера при термообработке ведет к появлению пористости и также снижает прочность адгезионных соединений. Сократить время формирования адгезионного контакта можно за счет повышения температуры получения образцов.

Таким образом, чтобы необратимые изменения в полимере были минимальными, необходимо формировать образцы при возможно более низкой температуре, при которой наблюдается хорошее растекание расплава и смачивание волокна, и выдерживать образцы при этой температуре минимально возможное время.

Вопрос о том, почему изменение химической структуры полимера в результате увеличения времени формирования адгезионных соединений

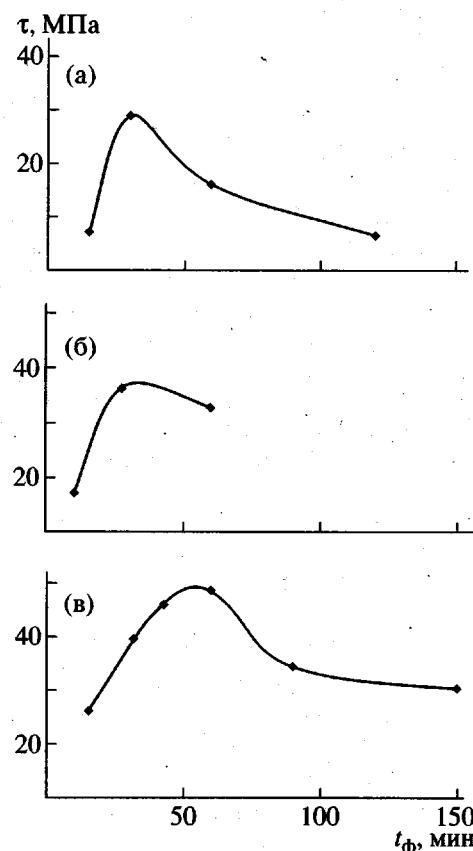


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от  $t_f$  для соединений ПФСС-I (а), ПФСС-II (б), ПФСС-III (в) со стальной проволокой, полученных при  $T_f = 320^\circ\text{C}$  и  $S = 0.65 \text{ mm}^2$ .

существенно уменьшает значения  $\tau$ , требует дальнейших исследований.

Из рис. 2 также следует, что для всех исследованных систем ПФСС при всех временах формирования адгезионного контакта значения  $\tau$  зависят от размеров соединений: с увеличением площади межфазного контакта  $S$  адгезионная прочность  $\tau$  монотонно уменьшается. Такой характер зависимости  $\tau-S$  связан с существованием неравномерного распределения напряжений на границе раздела волокно–полимер и характерен как для kleевых соединений [13, 14] и соединений термореактивных полимеров с волокнами [5], так и для соединений термопластов с волокнами [5, 7, 15].

Значения  $\tau$  для соединений более высокомолекулярного ПФСС-IV с волокнами ниже, чем для соединений полимеров с меньшей ММ: ПФСС-I, ПФСС-II, ПФСС-III. Меньшие значения  $\tau$  для ПФСС-IV могут быть связаны с наличием остатков растворителя в адгезионных соединениях, ко-

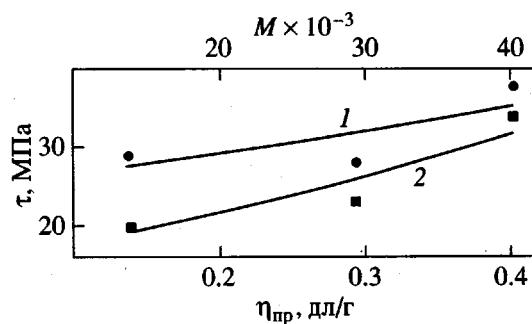


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от  $\eta_{\text{пр}}$  и от ММ полимера для соединений ПФСС со стальной проволокой, полученных из расплава в оптимальных условиях.  $S = 0.65$  (1) и  $0.85 \text{ mm}^2$  (2).

торый ведет себя как пластификатор, а также с пористостью, образующейся при удалении растворителя из массы полимера, что суммарно ведет к существенному понижению прочности адгезионных соединений.

На рис. 4 приведена зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от приведенной вязкости полимеров  $\eta_{\text{пр}}$  и ММ для соединений, полученных в оптимальных режимах. Видно, что при росте значений  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.138 до 0.4 дL/g и соответственно ММ от  $13.8 \times 10^3$  до  $40 \times 10^3$  наблюдается плавное увеличение адгезионной прочности  $\tau$ : значения  $\tau$  возрастают с 27 до 37 МПа, т.е. на 25% (при постоянной площади межфазного контакта  $S = 0.65 \text{ mm}^2$ ). Аналогичная зависимость прослеживается и при  $S = 0.85 \text{ mm}^2$ . Характер кривых  $\tau - \eta_{\text{пр}}$  не зависит от площади контакта исследуемых адгезионных соединений.

Наблюдаемая зависимость адгезионной прочности от ММ, по всей вероятности, свидетельствует о том, что число связей, образующихся на границе раздела при взаимодействии ПФСС со сталью, зависит от текучести и соответственно длины цепей полимера. Видимо, разная длина цепей приводит к их различной упаковке в приповерхностных (межфазных) слоях, что и сказывается на числе контактов с поверхностью и на прочности сцепления полимера с твердым телом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 233.

2. Неделькин В.И., Овсянникова С.И., Квачев Ю.П., Чайка Е.М., Дубовик И.И., Ильина М.Н., Чечин Я.В., Панков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 725.
3. Овсянникова С.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
4. Неделькин В.И. // Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Беленского Л.И. М.: Химия, 1998. Гл. 14. С. 506.
5. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. М.: Химия, 1987.
6. Stasy C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3959.
7. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Неделькин В.И., Овсянникова С.А., Андрианова О.Б., Сергеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 58.
8. Гавалян В.Б., Журавлева Ч.В., Павлова С.А., Неделькин В.И., Сергеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2121.
9. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Шуляковский Г.М. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Химические волокна и композиты". М.: НИИТЭХим, 1990. С. 59.
10. Gorbatkina Yu.A. // Proc. Int. Adhesions Symp. Yokohama, Japan: Gordon and Breach Sci. Publ., 1994. P. 589.
11. Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кравченко Т.П., Кербер М.Л. // Хим. волокна. 1997. № 5. С. 51.
12. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Аскадский А.А., Бычко К.А., Слонимский Г.Л., Коршиак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1298.
13. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М.: Химия, 1981.
14. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991.
15. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А. // Пласт. массы. 1992. № 5. С. 13.
16. Берлин А.А. Молекулярно-массовое распределение. Хим. энциклопедия. М.: Химия, 1992. Т. 3. С. 217.

## Fiber Adhesion of Poly(phenylenesulfide sulfones) as Affected by Their Molecular Mass

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

\*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**—For the adhesional joints of poly(phenylenesulfide sulfone) with a steel wire 150  $\mu\text{m}$  in diameter, the strength of the polymer-fiber interface as a function of the molecular mass of a polymer adhesive was studied. It was shown that, at a constant temperature of polymer deformation (320°C), the dependence of adhesive strength on the duration of the adhesion joint formation is described by a curve with a maximum. The values of adhesive strength, corresponding to maxima on the plots of adhesive strength versus the duration of the adhesion joint formation, depend on the molecular mass of the polymer and increase from 27 to 37 MPa as molecular mass grows from  $13.8 \times 10^3$  to  $40 \times 10^3$ . It is suggested that the observed effect is related to the different mode of packing of polymer chains with various length in near the surface layers.