

УДК 541(24+64+183)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСУЛЬФОНОВ НА ИХ АДГЕЗИЮ К ВОЛОКНАМ¹

© 2002 г. Л. М. Болотина*, Ю. А. Горбаткина**,
В. Г. Иванова-Мумжиева**, Н. В. Корнеева**

*Открытое акционерное общество
“Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова”
111024 Москва, Перовский пр., 35

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 26.09.2001 г.
Принята в печать 22.11.2001 г.

Исследована адгезия полисульфонов различной ММ (от 27×10^3 до 54×10^3) к высокопрочной стальной проволоке диаметром 150 мкм и стеклянному волокну диаметром 200–300 мкм. ММ регулировали в процессе синтеза и изменяли от 27×10^3 до 54×10^3 . Для каждого из исследованных полисульфонов найдены оптимальные условия формирования образцов, обеспечивающие получение максимальной прочности границы раздела τ_{\max} , и показано, что при увеличении ММ полимера значения τ_{\max} возрастают. Предполагается, что обнаруженный эффект обусловлен изменением структуры приповерхностных слоев полимера с ростом ММ.

Известно, что и объемные, и поверхностные свойства полимеров зависят от их ММ [1]. При этом влияние ММ на поверхностные свойства изучено значительно хуже, чем на свойства полимеров в блоке. Так, очень мало известно о роли ММ при адгезии полимеров к волокнам. На сегодня зависимость прочности границы раздела полимер – волокно от ММ полимера исследована только для соединений полифениленсульфидсульфонов со стальной проволокой [2]. Было показано, что с повышением ММ от 15×10^3 до 55×10^3 значения адгезионной прочности соединений монотонно возрастают от 27 до 37 МПа. Существование такой зависимости заранее не очевидно, так как прочность сцепления на границе раздела определяется в первую очередь взаимодействием активных групп адгезива с подложкой, а эти активные группы у полимеров с различной ММ одни и те же.

Обнаруженная зависимость межфазной прочности от ММ свидетельствует о необходимости ее исследования практически для всех полимеров, которые могут использоваться в качестве матриц при

производстве армированных пластиков. Действительно, чем выше прочность сцепления компонентов, тем выше механические характеристики волокнистого композита (см., например, обзор [3]). Для термопластов, однако, повышение ММ ведет к ухудшению технологических характеристик связующего (росту вязкости, ухудшению растекания и пропитки) и, как следствие, к увеличению пористости и ухудшению свойств создаваемых на их основе материалов.

В данной работе изучено, как влияет на адгезию полимеров к волокнам ММ полисульфонов. Эти термопласты – одни из широко используемых в настоящее время теплостойких полимеров. На основе полисульфонов и их смесей с другими матрицами (например, с эпоксидными) стремятся получить теплостойкие композиты, обладающие не только высокой прочностью, но и высокой вязкостью разрушения. Соответственно изучение зависимости межфазной прочности в соединениях полисульфон–волокно от ММ полимера может оказаться полезным при создании таких композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

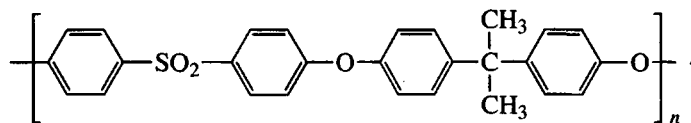
Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность τ , определяемая методом выдергивания волокна из слоя отвержденного связующего

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32991).

E-mail: viva@chph.ras.ru (Горбаткина Юлия Аркадьевна).

(метод pull-out [4–6]). В качестве подложки использовали стальную проволоку марки ОВС диаметром 150 мкм и бесщелочные стеклянные во-

локна диаметром 200–300 мкм; в качестве адгезивов – 5 образцов линейного полисульфона марки ПСК-1



полученных на опытных установках Открытого акционерного общества “Научно-исследовательский институт пластических масс” [7]. Их ММ регулировали в процессе синтеза.

Измерение вязкости

Удельную вязкость $\eta_{уд}$ образцов измеряли на стеклянном шариковом вискозиметре типа ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 мм в 1%-ном растворе хлороформа при 25°C. Из полученных данных по известным формулам [8] определяли приведенную $\eta_{пр}$ и характеристическую $[\eta]$ вязкости

$$\eta_{пр} = \eta_{уд}/c, \quad [\eta] = \frac{\eta_{пр}}{1 + 0.333\eta_{уд}},$$

где c – концентрация используемого для измерений раствора.

Средневязкостную ММ рассчитывали по формуле [8]

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} M^{0.71}$$

Значения ММ и соответствующие им величины приведенной вязкости $\eta_{пр}$ для исследованных партий ПСК-1 даны в таблице.

Некоторые физико-механические характеристики использованных полисульфонов

$\eta_{пр}$, мл/г	$M \times 10^{-3}$	T_f , °C	t_f , мин	τ_{max} ($S = 0.65 \text{ мм}^2$), МПа	
				стальная проволока	стеклянное волокно
62.9	54	330	15	52	29
52.7	44	330	20	50	26
48.0	39	310	30	49	26
43.8	35	300	45	45	21
37.6	27	280	60	44	–

Измерение адгезионной прочности

Методики изготовления адгезионных соединений, проведения измерений и обработки результатов описаны ранее [4–6]. При приготовлении образцов порошок полисульфона насыпали в алюминиевые чашечки со вставленным посередине волокном и формировали образцы в термощаффах в воздушной атмосфере без приложения давления в изотермических условиях при температурах $T_f = 260\text{--}330^\circ\text{C}$. Время формирования t_f изменяли от 15 мин до 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры волокна оказывались вклеенными в слой полимера.

На полученных образцах измеряли силу F , необходимую для выдергивания волокна из слоя полисульфона, и рассчитывали сдвиговую адгезионную прочность, которую для каждого (i -го) испытанного образца находили по формуле

$$\tau_i = F_i/S_i,$$

где $S_i = \pi d_i l_i$ – площадь адгезионного соединения (площадь соприкосновения смолы и волокна), d_i – диаметр волокна, l_i – длина адгезионного соединения (длина участка волокна, погруженного в полимер).

В каждом опыте испытывали несколько десятков образцов, для которых площади адгезионных соединений S изменяли от 0.2 до 1.3 мм².

При обработке результатов измерений весь интервал площадей делили на субинтервалы каждый с площадью $\Delta S = 0.1 \text{ мм}^2$. Заметим, что такие интервалы мы обычно использовали и раньше при обработке экспериментальных данных, получаемых при исследовании адгезии полимеров к волокнам диаметром 100–200 мкм (см., например, работы [2–6]). Для каждого субинтервала рассчитывали среднее значение разрушающей нагрузки F и адгезионной прочности τ

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i, \quad \tau = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i$$

Здесь N – число соединений, площади которых попадают в рассматриваемый субинтервал. Полученные значения F и τ относили к середине соот-

ветствующего субинтервала и использовали для построения зависимости разрушающей нагрузки и прочности межфазной границы от размеров соединений.

Выбор оптимальных условий формирования адгезионных соединений

При попытке ответить на вопрос, как зависит адгезионная прочность τ от ММ полимера, возникает проблема: какие значения τ следует использовать для построения кривой $\tau - M$? Существование проблемы связано с тем, что, как известно [2, 6], прочность границы раздела в системе термопласт-волокно зависит от температурно-временных условий формирования соединений. Эта зависимость определяется изменениями, происходящими с полимером при термообработке: с превращением его в однородный расплав, с его растеканием, деструкцией и т.п.

Нам представляется, что для построения кривой $\tau - M$ следует использовать максимальные из всех возможных для полимера с данной ММ значения адгезионной прочности. Эти значения можно получить, если граница раздела сформирована в наиболее благоприятных условиях. При этом количество дефектов, определяющих разрушение, на границе раздела и в приповерхностных слоях соединений минимально.

Адгезионная прочность соединений термопласт-волокно (при прочих равных условиях) является функцией двух переменных – температуры и времени формирования: $\tau = \tau(t_f, T_f)$. Эту функцию можно представить в виде поверхности над координатной плоскостью, осями которой служат время t_f и температура формирования T_f . Координаты абсолютного максимума этой функции определяют оптимальные условия формирования соединений. Один из способов определения оптимальных условий – построение серии кривых $\tau = \tau(t_f)$ для разных T_f (фактически сечение поверхности $\tau = \tau(t_f, T_f)$ плоскостями с координатами $T_f = \text{const}$) и анализ полученных зависимостей.

Установление оптимальных условий формирования адгезионных соединений требует проведения большого числа измерений. Поэтому во всех подобных экспериментах подложкой в соединениях служила высокопрочная стальная проволока. Сила, необходимая для разрыва используемой проволоки, достаточно высока ~50 Н; все соединения при нагружении разрушаются адгезионно – по границе раздела (силы, действующие на границе раздела, оказываются меньше, чем сила, необходимая для разрушения проволоки). Отсутствие разрывов по волокну значительно сокра-

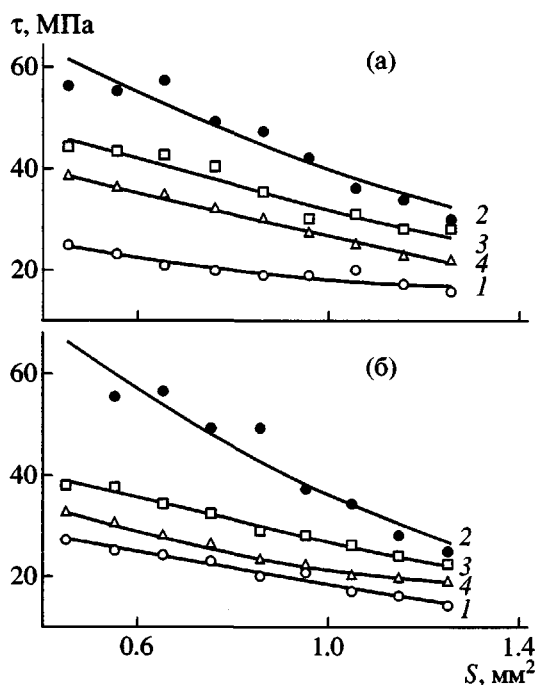


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединения S для систем ПСК-1–стальная проволока диаметром 150 мкм. Молекулярная масса ПСК-1 $M \times 10^{-4} = 5.4$ (а) и 4,4 (б). $T_f = 330^\circ\text{C}$, $t_f = 10$ (1), 15 (а) и 20 (б) (2), 30 (3) и 60 мин (4).

щает число испытываемых в опыте образцов и соответственно время, затрачиваемое на проведение экспериментов.

Зависимость адгезионной прочности исследуемых систем от условий формирования соединений определяется изменениями, происходящими при термообработке с полимером. Поэтому для получения максимальных значений адгезионной прочности в соединениях полисульфонов со стеклянными волокнами мы использовали условия формирования, установленные в опытах со стальной проволокой и указанные в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость адгезионной прочности от времени и температуры формирования соединений

На рис. 1 на примере двух партий полимера с разными ММ показано, как зависит адгезионная прочность соединений ПСК-1–стальная проволока от размеров соединений при различных временах формирования.

Видно, что при всех режимах термообработки с увеличением площади межфазного контакта S значения τ монотонно уменьшаются. Как извест-

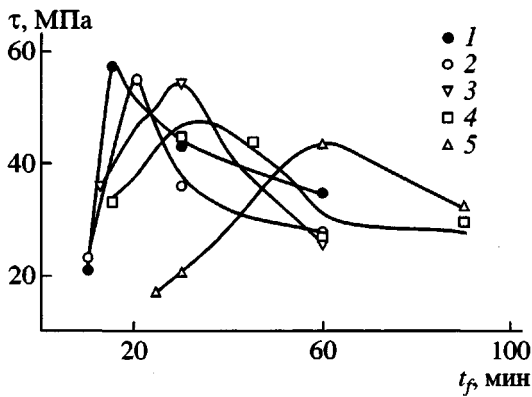


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности τ от времени формирования соединений t_f для систем полисульфон ПСК-1 – стальная проволока диаметром 150 мкм. Соединения формировались в изотермических условиях. $M \times 10^{-4} = 5.4$ (1), 4.4 (2), 3.9 (3), 3.5 (4) и 2.7 (5); $T_f = 330$ (1, 2), 310 (3), 300 (4) и 280°C (5). $S = 0.65 \text{ мм}^2$.

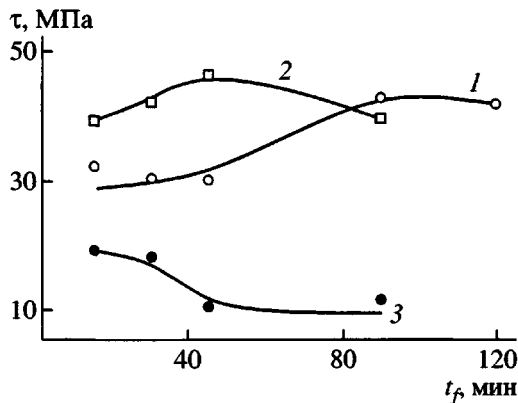


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности τ соединений полисульфона ПСК-1 ($M = 3.5 \times 10^4$) – стальная проволока от времени формирования соединений t_f при $T_f = 260$ (1), 280 (2) и 330°C (3). $S = 0.65 \text{ мм}^2$.

но [4, 5, 9–11], в таком характере зависимости τ от S проявляется неравномерное распределение на границе раздела сдвиговых касательных напряжений.

Уже из данных рис. 1 следует, что при постоянной площади S межфазного контакта адгезионная прочность исследованных систем немонотонно меняется при увеличении времени их формирования. Еще более отчетливо это демонстрируют кривые, приведенные на рис. 2 и 3.

Видно, что характер кривых $\tau - t_f$ не меняется ни при изменении ММ полисульфонов, ни при изменении температуры, при которой соединения были получены: во всех случаях при постоянной

температуре формирования значения τ меняются при увеличении времени прогрева по кривой с максимумом. Зависимости τ от t_f , подобные приведенным на рис. 2 и 3, наблюдались нами ранее для соединений полиолефинов со стеклянными и стальными волокнами [4, 5], для соединений полиамида со стальными и арамидными волокнами [12], а также для соединений полифениленсульфидсульфонов со стальной проволокой [2]. Таким образом, характер кривых $\tau - t_f$ определяется не природой полимеров, а обусловлен изменениями, происходящими в системе термопласт–волоконно при термообработке.

Рост адгезионной прочности при малых временах термообработки, по всей вероятности, связан с улучшением по мере увеличения длительности прогрева условий формирования границы раздела (с уменьшением вязкости полимера и улучшением смачивания им волокна). Падение значений τ при продолжении термообработки может быть связано с термоокислительной деструкцией полимера. Однако вопрос о влиянии деструкции на прочность границы раздела полимер–волоконно требует дальнейших исследований.

Данные, приведенные на рис. 3, показывают на примере соединений полисульфона ПСК-1 с $M = 3.5 \times 10^4$, как меняется адгезионная прочность при разных температурах формирования соединений. Видно, что прочность межфазной границы соединений, сформированных при 260°C и особенно при 330°C ниже, чем у соединений, сформированных при 280°C . Видимо, при 260°C ни при каких значениях t_f не удается обеспечить наиболее благоприятные условия формирования площади контакта между полимером и волокном, а при 330°C процессы деструкции приводят к существенному падению прочности границы раздела, даже при малых временах формирования. При $T_f = 330^\circ\text{C}$ попытки сформировать соединения при $t_f < 15$ мин к успеху не привели. При таких малых временах условия отверждения становились неизотермическими: из-за необходимости нагреть достаточно большую массу (форму с образцами) температура термошкафа менялась.

Зависимость τ_{max} от T_f также описывается кривой с максимумом (рис. 4). Видно, что самые высокие и практически одинаковые (44 и 45 МПа) прочности сцепления можно получить, формируя соединения при температурах $T_f = 270\text{--}300^\circ\text{C}$, которые можно считать оптимальными.

Аналогичный результат был получен и после изучения влияния условий формирования на прочность границы раздела соединений, в которых использовали полисульфоны с другой ММ.

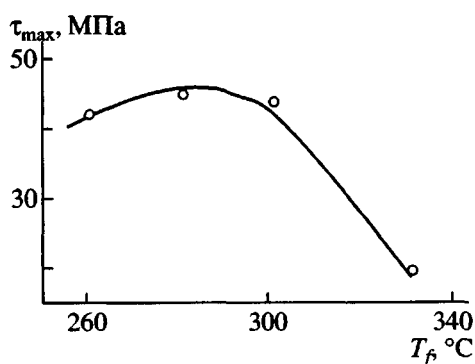


Рис. 4. Зависимость значений τ_{max} от температуры формирования соединений T_f для систем полисульфон ПСК-1 ($M = 3.5 \times 10^4$) – стальная проволока диаметром 150 мкм. $S = 0.65 \text{ мм}^2$ (по данным рис. 2 и 3).

Оказалось, что и для них оптимальные значения адгезионной прочности τ_{max} также можно получить в достаточно широком (25–35°C) интервале температур формирования. Установленные оптимальные условия формирования приведены в таблице.

Прочность сцепления в соединениях со стеклянными волокнами значительно меньше, чем в соединениях со стальными. Это наблюдается для всех марок полисульфонов (рис. 1, 5 и таблица). Заметим, что повышение межфазной прочности при замене стеклянных волокон на стальные было установлено нами и при исследовании адгезии других термопластов: полифениленсульфидсульфонов [2], полиолефинов [5, 6], полиэфирсульфона, поликарбоната и полиэфиркетона [6].

Из рис. 1, 5 и таблицы следует также, что изменение природы подложки (замена стальных волокон на стеклянные) на характере закономерностей не сказывается.

Зависимость адгезионной прочности от ММ

Результаты, приведенные в таблице, позволяют ответить на вопрос: как зависит прочность границы раздела соединений полисульфон–волокно от ММ полимера. Видно, что при увеличении значений приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от 37.6 до 62.9 мл/г и соответственно ММ полимера от 27×10^3 до 54×10^3 наблюдается рост адгезионной прочности: для соединений со стальными волокнами значения τ_{max} возрастают с 44 до 52 МПа, т.е. на 18%; для соединений со стеклянными волокнами от 21 до 28, т.е. на 30–35%. Характер кривых $\tau_{max} - M$ не зависит от размера адгезионных со-

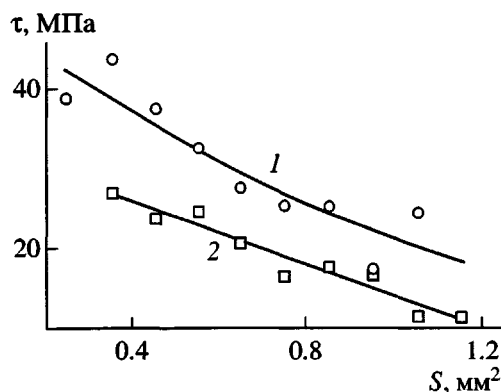


Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединения S для систем ПСК-1–стеклянное волокно диаметром 200–300 мкм. $M \times 10^{-3} = 39$ (1) и 35 (2). Условия формирования приведены в таблице.

единений. Это хорошо видно на рис. 6. Зависимость τ_{max} от ММ наблюдается при площади межфазного контакта $S = 0.65$ и 0.85 мм^2 и при других размерах соединений. Как говорилось выше, такая зависимость τ_{max} от ММ полимера впервые обнаружена нами при изучении адгезии полифениленсульфидсульфонов [2]. По всей вероятности, полученные зависимости можно объяснить, предположив, что характер упаковки цепей в приповерхностных слоях зависит от их ММ. Разная упаковка может влиять и на число связей, устанавливающихся между полимером и субстратом, и соответственно на значения адгезионной прочности, а также на кинетику процесса адгезионного разрушения (характер зарождения и роста дефектов, определяющих разрушение). Кроме того, чем меньше

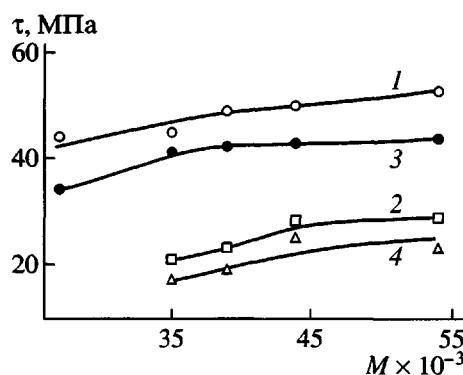


Рис. 6. Влияние ММ полисульфона на прочность границы раздела в соединениях ПСК-1–волокно. $S = 0.65$ (1, 3) и 0.85 мм^2 (2, 4); 1, 2 – адгезия к стальной проволоке диаметром 150 мкм, 3, 4 – адгезия к стеклянному волокну диаметром 200–300 мкм.

ММ, тем больше концов цепей может находиться на границе раздела в приповерхностном слое. Если рассматривать эти концы как возможные дефекты (или как зародыши будущих дефектов), то адгезионная прочность с повышением ММ должна расти.

Если позволяет технологический регламент, установленный факт может быть использован при создании клеевых соединений и композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 233.
2. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Неделькин В.И., Андрианова О.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 468.
3. Горбаткина Ю.А. // Механика композит. материалов. 2000. Т. 36. С. 291.
4. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системе полимер-волокно. М.: Химия, 1987.
5. Gorbatkina Yu.A. Adhesive Strength of Fibre-Polymer System. New York; London: Ellis Horwood, 1992.
6. Gorbatkina Yu.A. // Proc. Int. Adhesions Symp. Yokohama, Japan: Gordon and Beach Sci. Publ., 1994. P. 589.
7. Пат. 2063404, Россия. Приоритет от 10.03.94.
8. Вырский Ю.П., Кузьева В.Ф., Ахметьева Е.И., Акутин М.С. // Пласт. массы. 1968. № 9. С. 28.
9. Miller B., Muri P., Rebenfeld L. // Compos. Sci. Technol. 1987. V. 28. № 1. P. 17.
10. Довгяло В.А., Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. // Механика композит. материалов. 1990. № 1. С. 9.
11. Piggott M.R., Sanadi A., Chua P.S., Andison D. Composite Interface / Ed. by Isida H., Koenig J.L., Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 109.
12. Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кравченко Т.П., Кербер М.Л. // Хим. волокна. 1997. № 5. С. 51.

The Effect of Molecular Mass of Poly(sulfones) on their Adhesion to Fibers

L. M. Bolotina*, Yu. A. Gorbatkina**, V. G. Ivanova-Mumzhieva**,
and N. V. Korneeva**

*Joint-Stock Co. Petrov Research Institute of Plastics,
Perovskii pr. 35, Moscow, 111024 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The adhesion of poly(sulfones) with different molecular masses (in the range from 27×10^3 to 54×10^3) to a high-strength steel wire $150 \mu\text{m}$ in diameter and glass fibers $200\text{--}300 \mu\text{m}$ in diameter was studied. The molecular mass of poly(sulfones) was controlled during the synthesis and was varied from 27×10^3 to 54×10^3 . For every polymer under examination, the optimum conditions of joint formation providing the maximum interface strength τ_{max} were found. It was shown that the values of τ_{max} increase with increasing the molecular mass of the polymer. It was suggested that this effect is related to changes in the structure of near-surface layers of the polymer with an increase in molecular mass.