УДК 678

Влияние молекулярной массы полисульфона на адгезию эпоксиполисульфоновых связующих к волокнам

Ю.А. ГОРБАТКИНА, О.А. ЖУРАВЛЁВА*, В.Г. ИВАНОВА-МУМЖИЕВА*, В.П. ЧЕБОТАРЁВ***

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва

** ОАО "Институт пластических масс им. Г.С. Петрова"

viva@chph.ras.ru

Исследованы концентрационные зависимости адгезионной прочности (τ) соединений стальная проволока диаметром 150 мкм - модифицированное эпоксидное связующее. Модификатором служили полисульфоны ПСК-1 различной молекулярной массы (*M*); концентрация (С) ПСК-1 изменялась от 5 до 20 % (масс.). Показано, что вид кривых τ–С с изменением *M* меняется. При *M* = 5000 и 10000 τ от С не зависит; при *M* = 17000 и 27000 зависимость τ–С описывается кривой с максимумом. При *M* = 35000 и 42000 адгезионная прочность с ростом С уменьшается. Рассматриваются факторы, влияющие на измеряемое значение τ при модифицировании эпоксидов теплостойкими термопластами.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, полисульфон, молекулярная масса, соединения полимер - волокно, адгезионная прочность, концентрационная зависимость

The paper presents concentration dependencies of the adhesive strength (τ) in the joints between a steel wire 150 μm in diameter and a modified epoxy binder. Polysulfones PSK-1 of various molecular mass (M) were used as the modifiers; PSK-1 concentration varied from 5 to 20 mass %. It is shown that the shapes of τ–C curves are different for various M. In the case of M = 5000 and 10000, τ does not depend on C; in the case of M = 17000 and 27000, the τ–C dependence is a curve with a maximum. In the case of M = 35000 and 42000, the adhesive strength decreases with increasing C. The paper considers the factors affecting the measured values of when modifying the epoxies with heat resistant thermoplasts.

Keywords: epoxy oligomers, polysulfone, molecular mass, polymer-fiber joints, adhesive strength concentration dependence

В настоящее время широко используется модифицирование эпоксидных олигомеров теплостойкими жёсткоцепными термопластами – полисульфонами, полиэфирсульфонами, полиэфиримидами, полиариленэфиркетонами. Это позволяет избежать понижения температуры стеклования эпоксидов, к которому, как правило, приводит добавление к ним активных разбавителей и каучуков.

Среди выпускаемых промышленностью термопластов широкое применение нашёл полисульфон (ПСФ). Его смеси с эпоксидными смолами в основном и исследовались [1–7].

Теплостойкие термопласты в состоянии поставки – вещества твёрдые. Они существуют в виде порошков различной степени измельчения, волокон, гранул, плёнок. В таком состоянии их адгезия к твёрдым телам (и к волокнам, в частности) без приложения внешнего давления практически равна нулю, отчего возникает опасность, что введение в эпоксид компонента с нулевой адгезией приведёт к ухудшению адгезионной способности всей композиции. Вопросы, связанные с адгезией модифицированных термопластами эпоксидов, весьма важны, так как эти связующие широко используются в качестве матриц волокнистых композитов и в качестве адгезивов клеевых соединений.

Информация о том, как влияет молекулярная масса полисульфона на физико-механические (в том числе адгезионные) и технологические свойства эпоксидных композиций практически отсутствует.

Цель данной работы – изучение влияния полисульфонов различной молекулярной массы на прочность сцепления модифицированных ими эпоксидных олигомеров с волокнами.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили эпоксиполисульфоновые композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), модифицированной различным количеством полисульфона ПСК-1 с молекулярной массой 5000, 10000, 17000, 27000, 35000 и 42000. Концентрация полисульфона в связующем составляла 5%, 10%, 15% и 20% от массы ЭД-20 и не зависела от молекулярной массы ПСК-1.

В качестве отвердителя использовался триэтаноламинотитанат (ТЭАТ); в качестве подложки исследуемых адгезионных соединений – стальная проволока диаметром 150мкм.

Смешение ЭД-20 и ПСК-1 осуществляли с помощью механической мешалки в течение 5…6 часов при температуре 100 °С до полного растворения полисульфона в эпоксидном олигомере (без использования растворителей).

Для оценки адгезионной способности исследуемых композиций была измерена ее сдвиговая адгезионная прочность (τ) в соединениях со стальной проволокой. Измерения проводили методом выдергивания (pull-out).

Образцы готовили в алюминиевых чашечках (глубина – 3 мм, диаметр 8 мм, толщина алюминиевой фольги 0,03 мм). Для штамповки чашечек применялись специальный пуансон и матрица. В центр готовых чашечек вставлялся отрезок стальной проволоки (длина – 4…6 см), а затем заливалась исследуемая смесь. Формы с залитыми образцами ставили в термошкаф и выдерживали в нем в течение 8 часов при 160°С. Подробно методика изготовления образцов, проведение измерений и обработка результатов описана в [8–10] .

Результаты и их обсуждение

Зависимости адгезионной прочности τ от площади контакта *S* для соединений немодифицированного олигомера ЭД-20 и его смесей с различными концентрациями ПСК-1 со стальной проволокой представлены на рис. 1.

Видно, что и для "чистой" эпоксидной смолы, и для модифицированной полисульфоном различной молекулярной массы адгезионная прочность τ снижается с увеличением площади контакта *S* между связующим и стальной проволокой. Приведённые зависимости τ–*S* типичны. Они наблюдаются для соединений "полимер волокно" с адгезивами и подложками самой различной природы [8–11]. Падение τ с ростом *S* связано с неравномерным распределением касательных напряжений на границе раздела и объясняется:

1) неравномерным распределением сдвиговых (касательных) напряжений, возникающих на границе раздела "волокно-смола" при приложении внешней нагрузки;

2) остаточными температурными напряжениями, возникающими на границе раздела при образовании соединения и его дальнейшего охлаждении до температуры испытания. Последняя причина рассматривается как основная.

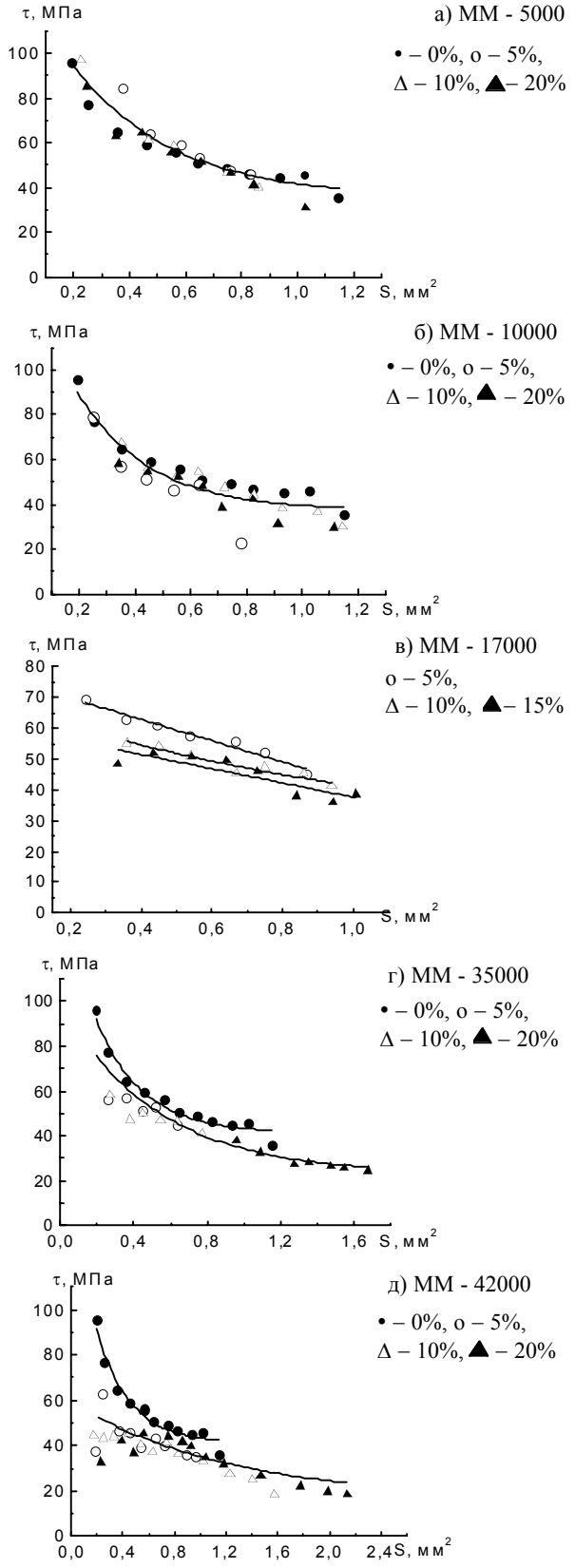

Рис. 1. Зависимости адгезионной прочности от площади контакта полимера с волокном для соединений ЭД-20 + ПСК-1 – стальная проволока при различных концентрациях полисульфона.

Из зависимостей адгезионной прочности τ от площади контакта S (сечением кривых τ–S при S = const) были получены концентрационные зависимости сдвиговой адгезионной прочности соединений волокно - эпоксидная смола + ПСК-1 различной молекулярной массы (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что не только значения τ, но и характер концентрационных кривых "прочность границы раздела - количество введённого модификатора" меняется при изменении молекулярной массы полисульфона. Если молекулярная масса мала – 5000, 10000, то добавление ПСК-1 на прочность границы раздела не влияет; при любой концентрации ПСК-1 прочность адгезионных соединений равна прочности соединений стальных волокон с немодифицированной смолой ЭД-20.

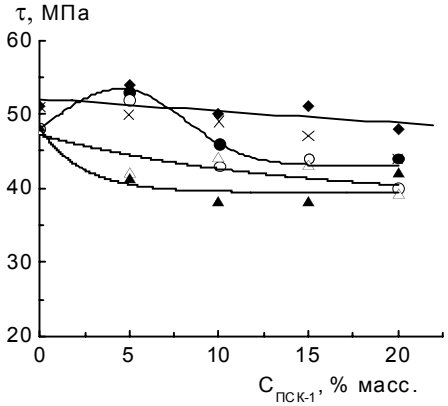

Рис. 2. Концентрационные зависимости сдвиговой адгезионной прочности соединений "волокно – эпоксидная смола ЭД-20 + ПСК-1" различной молекулярной массы. Площадь адгезионной соединений S = 0,65мм². ММ: 5000("), 10000 (х); 17000 ("), 27000 (о); 35000 (Δ), 42000 (▲).

Использование в качестве модификаторов смолы ЭД-20 полисульфонов с молекулярными массами 17000 и 27000 ведёт к созданию связующих с близкой адгезионной способностью: прочность сцепления с волокнами при введении 5% этих полисульфонов несколько увеличивается (на 10%), затем она незначительно уменьшается, сохраняя при 10…20% ПСК-1 значения, близкие к исходным, характерные для соединений со смолой без модификатора. Модифицирование полисульфонами с молекулярной массой 35000 и 42000 вызывает более заметное падение прочности границы раздела. В первую очередь это относится к модификатору с молекулярной массой 42000. Однако даже при введении в смолу 20% этого ПСК-1 он обеспечивает получение соединений, прочность которых лишь на 18% меньше, чем соединений с немодифицированной смолой. При использовании ПСК-1 с молекулярной массой 35000 падение прочности границы раздела не превышает 10%. Таким образом, данные, приведённые на рис. 2, говорят о том, что высокую прочность границы раздела "волокно – эпоксиполисульфоновое связующее" может обеспечить использование модификаторов с молекулярной массой не выше 35000. Эти же данные показывают, что с увеличением молекулярной массы полисульфона проявляется тенденция к уменьшению межфазной прочности.

Как было отмечено выше, адгезионная прочность τ в соединениях полисульфон - волокно намного меньше, чем у соединений ЭД-20 – волокно, поэтому можно было бы ожидать заметного понижения τ в соединениях эпоксиполисульфоновых связующих с волокнами. Однако (рис. 2) адгезионная прочность понижается незначительно. Это говорит о том, что модифицирование существенно влияет на основные факторы, от которых зависят измеряемые значения адгезионной

прочности. Изменение этих факторов при изменении состава адгезива обсуждалось нами в ряде работ [11-16]. В качестве основных было предложено рассматривать пять факторов:
1. природу связей, действующих через границу раздела;
2. их количество;
3. дефектность границы раздела;
4. остаточные напряжения, действующие на межфазной границе;
5. структуру (фазовое состояние) межфазных приповерхностных слоёв.

Анализ представленных в [11–16] данных позволяет утверждать, что каждый тип модификатора изменяет перечисленные основные факторы определённым, характерным для него образом, однако из-за разнообразия полимерных систем любая из них требует индивидуального рассмотрения.

Рассмотрим, как могут изменяться эти факторы в исследуемом нами случае – при введении полисульфона в эпоксидную смолу ЭД-20, соответственно, какой вид могут принимать при этом концентрационные зависимости адгезионной прочности эпоксиполисульфоновых связующих с волокнами.

Очевидно, что введение полисульфона не может увеличить ни энергий, действующих через границу связей, ни их количества, то есть изменение этих двух факторов либо приведёт к падению адгезионной прочности, либо оставит её неизменной. Не может улучшить введение полисульфона и состояние границы раздела: при его добавлении вязкость композиций ЭД-20 + ПСК-1 возрастает и тем более резко, чем больше концентрация вводимого модификатора. С увеличением вязкости ухудшается растекание и смачиваемость, увеличивается вероятность образования на межфазной границе различных дефектов, становящихся в дальнейшем (при нагружении) источниками концентрации напряжений (источниками роста трещин). Таким образом, изменение этого фактора в результате модифицирования также должно привести к падению значений τ.

В ряде работ [17–18] было показано, что остаточные напряжения, существующие на границе раздела "волокно-полимер" до приложения внешней нагрузки и возникающие из-за разности тепловых и механических характеристик компонентов склейки (в первую очередь, из-за разности коэффициентов линейного теплового расширения и модулей упругости), при добавлении к эпоксидному олигомеру теплостойкого термопласта, могут уменьшаться. Их уменьшение ведёт к росту измеряемого значения адгезионной прочности. Однако сколько-нибудь значительного уменьшения можно ожидать только при максимальной (приблизительно 20%) концентрации вводимого модификатора, т.е. тогда, когда значения τ становятся минимальными. Таким образом, рост адгезионной прочности (её синергизм) или относительно небольшое падение может быть связано только с влиянием последнего фактора (структура и фазовое состояние приповерхностных слоёв), от которого в значительной степени зависит процесс разрушения адгезионных соединений.

Фазовое состояние эпоксиполисульфоновых смесей было подробно изучено в работах А.Е. Чалыха с сотрудниками (см., например, [19–20]). Было показано, что фазовая структура отверждённых полимеров зависит от состава исходных смесей и меняется по мере добавления ПСК-1. Смеси, полностью совместимые в широком интервале температур до отверждения, при отверждении расслаиваются.

При добавлении в смолу малого количества полисульфона (5%) образуется структура типа "матрица – включения", в которой отдельные "островки" модификатора диспергированы в ЭД-20; при добавлении полисульфона в количестве 10% и 15% образуются структуры с "сопротяжёнными" фазами.

При этом структура отверждённых эпоксиполисульфоновых матриц в слоях, прилегающих к волокну, похожа на таковую в объёме, но обогащена смолой.

Таким образом, в процессе отверждения не только устанавливаются адгезионные связи, но и происходит расслоение исследуемых смесей – фазовое разделение, особенно отчётливо проявляющееся при больших (20%) концентрациях модификатора. Модифицирование изменяет структуру и свойства приповерхностных (граничащих с волокнами) слоёв матрицы. Соответственно, изменяются условия, в которых зарождаются, формируются и распространяются трещины, ответственные за разрушение соединений. Например, в присутствии частиц дисперсной фазы и (или) сопротяжённых структур может измениться путь и характер движения трещины. Соответственно, увеличивается энергия, необходимая для разрушения, что в итоге увеличивает прочность границы раздела. Весьма вероятно, что благодаря действию этого механизма падение прочности при модифицировании эпоксидов даже высокомолекулярными полисульфонами невелико.

Таким образом, падение адгезионной прочности τ при модифицировании эпоксидной смолы термостойким термопластом связано с увеличением концентрации фазы, обогащённой компонентом с меньшей адгезионной способностью; сохранение адгезионной прочности или её рост – с изменением характера роста и распространения трещин в приповерхностных слоях.

Предложенный пятифакторный анализ можно рассматривать только в качестве первого приближения, с его помощью можно в общих чертах объяснить концентрационную зависимость адгезионной прочности при модифицировании. Однако ответов на более частные вопросы (почему, например, изменяется вид концентрационных кривых по мере изменения молекулярной массы полисульфона), он не даёт. Для этого требуются дальнейшие комплексные исследования, в которых наряду с адгезионной прочностью изучаются структура и свойства модифицированных эпоксидов в жидком и твёрдом состоянии.

Литература

1. B.-G. Min, J.H. Hodgkin, Z.H. Stachurski. Reaction mechanism, microstructure, and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy resin // Journal of Applied Polymer Science. - 1993. - vol. 50. - № 6. - p. 1065-1072.
2. Taesung Yoon, Bong Sup Kim, Doo Sung Lee. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends // Journal of Applied Polymer Science. - 1997. - Vol. 66. - № 12. - p. 2233-2242.
3. Ratna D., Patri M., Chakraborty B.C., Deb P.C. Amine-terminated polysulfone as modifier for epoxy resin // Journal of Applied Polymer Science. - 1997. - vol. 65. - № 5. - p. 901-907.
4. Ping Haung, Sixun Zheng, Jinyu Huang, Qipeng Guo, Wei Zhu. Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/polysulfone blends // Polymer. - 1997. - vol. 38. - № 22. - p. 5565-5571.
5. B.-G. Min, J.H. Hodgkin, Z.H. Stachurski. Reaction mechanism, microstructure, and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy resin // Journal of Applied Polymer Science. - 1993. - vol. 50. - № 6. - p. 1065-1072.
6. B.-G. Min, Z.H. Stachurski, J.H. Hodgkin. Microstructural effect and the toughening of thermoplastic modified epoxy resins // Journal of Applied Polymer Science. - 1993 - vol. 50. - № 9 - p. 1511-1518.
7. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K., Frontini P.M., Williams R.J.J. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // Polymer. - 1999. - vol. 40. - № 19. - p. 5249-5255.
8. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987.
9. Gorbatkina Yu.A. Adhesive strength of fibre-polymer systems. New York; London; Toronto: Ellis Horwood, 1992.

10. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А. Адгезионные свойства полипропилена, наполненного шунгитом // Журнал физической химии. 2001. Т. 75 № 12. С. 2206-2211.

11. Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. и др. "Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии". Под ред. А.А. Берлина. Изд-во "Профессия". Санкт-Петербург, 2009.

12. Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева. Адгезионная способность саженаполненных эпоксидов // Клеи. Герметики. Технологии. 2008, № 11, с. 2-5.

13. Ю.А. Горбаткина, Т.Ю. Захарова, В.Г. Иванова-Мумжиева, В.И. Солодилов. Регулирование адгезионных свойств эпоксидного олигомера шунгитовым наполнителем // Клеи, герметики, технологии, 2005, №4, с. 10-13.

14.Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, Т.М. Ульянова. Адгезионная способность эпоксидианового олигомера, наполненного порошками оксида алюминия // Клеи, герметики, технологии, 2006, №11, с. 18-23.

15. Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.С. Путятина, Т.М. Ульянова. Прочность границы раздела в соединениях дисперсно-наполненных эпоксидных связующих с волокнами // Механика композитных материалов, 2007, т. 43, № 1, с. 3-14.

16. Yu. A. Gorbatkina, V. G. Ivanova-Mumjieva, O. V. Lebedeva. Adhesion of modified polymers to fibres: maxima on adhesive strength-modifier amount curves and the causes of their appearance // Int. Journal of Adhesion and Adhesives. 2009, v. 29, No. 1, pp.9-17

17.Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Изменение адгезионных свойств эпоксиполисульфоновых смесей в процессе отверждения. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2005, т. 47, № 8, с. 1160-1168.

18. Ю. А. Горбаткина, И. Ю. Горбунова, В.Г. Иванова-Мумжиева, М. Л. Кербер, С.В. Зюкин. Адгезионные свойства композиций на основе эпоксидной смолы, модифицированной полиэфиримидом или полисульфоном // Механика композиционных материалов и конструкций, 2014, т. 20, № 2, с. 207-218.

19.Будылин Н.Ю., Шапагин А.В., Чалых А.Е. Сравнительные исследования взаимодиффузии и фазовых состояний в смесях эпоксидных олигомеров с полисульфонами и полиэфирсульфонами. Сб. статей XIX Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем", том 2, Москва: ИФХЭ РАН, 2012, с. 192-195.

20.Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтев А.Е., Шапагин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон - отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2003, т. 45, № 7, с. 1148-1159.

УДК 534.222.2;539.2

Исследование влияния лазерного излучения на диэлектрические параметры полиметилметакрилата

З.С. ТОРШХОЕВА[1], *А.С. АХРИЕВ*[1], *Б.И. КУНИЖЕВ*[2]

[1] Ингушский государственный университет, г.Магас
[2] Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик
torshhoeva.zina@yandex.ru

Исследовано влияние лазерного излучения на диэлектрические параметры полиметилметакрилата при частоте 50 кГц в интервале температур от 170 до 420 К. Авторами показано, что обработка образцов лазерным импульсом приводит к существенным изменениям диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Ключевые слова: полиметилметакрилат (ПММА), разрушение, трещина, лазерный импульс.

The effect (impact) of laser radiation on the dielectric properties of polymethylmethacrylate at frequency of 50 kHz over a wide temperature range(interval). The authors have shown that the treatment (processing) of the samples with laser radiation leads to substantial changes in the dielectric constant and dielectric loss tangent (tangent of the angle)

Keywords: polymethylmethacrylate (PMMA), the destruction, the laser pulse, crack.

В данной работе приводятся результаты исследования процессов диэлектрической релаксации в полиметилметакрилате при лазерном облучении при частоте 50 кГц в интервале температур от 170 до 420 К.

Проблема изучения взаимодействия лазерного излучения с полимерными материалами лежит в области исследования воздействия на вещество интенсивных потоков энергии. Влияние лазерного излучения на полимерные материалы изучалось по изменениям диэлектрических параметров облученного полиметилметакрилата. Изменения диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ в зависимости от интенсивности лазерного облучения, частоты внешнего поля, температуры и времени исследовались методом диэлектрических потерь.

Образцы подвергались воздействию лазерного излучения с длиной волны ~511 нм. Лазерные импульсы, имеющие дли-