

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ К СТЕКЛЯННЫМ ВОЛОКНАМ

III. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ НА АДГЕЗИЮ БУТВАРО-ФЕНОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

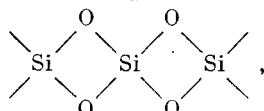
Г. Д. Андреевская, Г. В. Ширяева

Для исследования влияния химического состава стекла на адгезионную способность бутваро-фенольного полимера были использованы волокна из стекла бесщелочного и щелочного составов, обычно применяемые при получении стеклопластиков. Ниже представлен химический состав этих стекол:

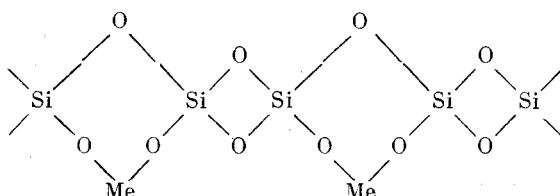
Окислы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
Содержание окислов в стекле,						
вес. %:						
бесщелочное	54,52	13,45	9,85	16,12	4,27	1,79
щелочное	71,00	3,00	—	8,50	2,50	15,00

Прочность стеклянных волокон щелочного состава примерно на 15—20% меньше, чем у бесщелочных; стекла щелочных составов обладают большей гигроскопичностью, меньшей химической стойкостью и пониженными диэлектрическими свойствами по сравнению со стеклами бесщелочного состава. Это объясняется в основном следующим.

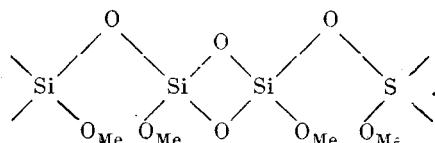
В структуре стекла, в зависимости от его химического состава, могут присутствовать различные атомные группировки: в кварцевом стекле имеют место цепочки кремнекислородных тетраэдров



в силикатном стекле, содержащем окислы двухвалентных металлов,—



Введение в состав стекла окислов одновалентных металлов может привести к разрывам в цепочке кремнекислородных тетраэдров:

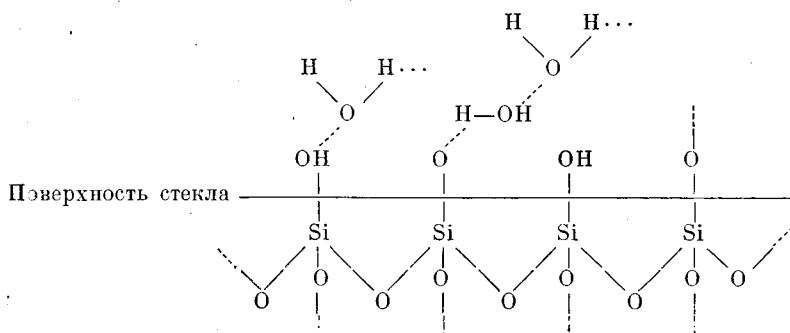


Прочность химических связей в «каркасе» стекла, а также минимальная микрогетерогенность его структуры (а отсюда меньшая склонность к кристаллизации) являются основными факторами, определяющими устойчивость стекол к механическим нагрузкам, химическому и термическому воздействиям. Механическая прочность и химическая стойкость кварцевого стекла объясняются, в первую очередь, прочностью химической связи $\text{Si}=\text{O}-\text{Si}\backslash$. Связь между атомами кремния типа $\text{Si}=\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Si}\backslash$ значительно менее прочна; самыми слабыми являются связи $\text{Si}=\text{O}-\text{Me}$, поэтому свойства силикатных стекол щелочного состава значительно хуже, чем у кварцевых и бесщелочных стекол.

Химический состав стекла определяет также его химическую стойкость к действию различных агрессивных сред, в первую очередь влаги. При действии воды или атмосферной влаги, на поверхности стекла образуются коллоидные пленки гелей кремневой кислоты вследствие гидролиза силикатов стекла. Наибольшая скорость гидролиза наблюдается у силикатных стекол щелочного состава; стекла алюмоборосиликатного (бесщелочного) состава обладают гораздо большей химической стойкостью [1, 2].

В тонких стеклянных волокнах все эти явления значительно обостряются вследствие их малой толщины и сильно развитой поверхности. Известно, что волокна из стекла щелочного состава разрушаются почти полностью после пребывания во влажной атмосфере в течение нескольких недель.

На поверхности чистых волокон (в условиях обычной влажности — 55—60%) имеются адсорбированные гидроксильные группы; это можно иллюстрировать следующим образом:



В качестве объекта исследования применялась феноло-формальдегидная смола резольного типа, модифицированная поливинилбутираlem. При нагревании смеси поливинилбутираля и резольной смолы в результате, по-видимому, реакции поликонденсации образуются продукты пространственного строения. Возможными путями образования пространственной структуры являются: сшивание молекул феноло-формальдегидной смолы за счет реакции между ее метилольными группами и гидроксилами поливинилбутираля; взаимодействие молекул поливинилбутираля друг с другом, а также реакция между метилольными группами резольной смолы с атомами водорода фенольного ядра.

Адгезионные свойства этой смолы определяются в основном присутствием непрореагировавших гидроксильных групп. Наличие гидроксильных групп в незаполимеризованной пленке бутваро-фенольной смолы было установлено при помощи ИК-спектров поглощения.

Для определения адгезии к стеклянным волокнам разработанными авторами методами [3, 4] применяли спиртовой раствор бутваро-фенольного полимера. Отверждение полимера происходило при следующем режиме: 2 часа при 70° и 2—2,5 часа при 160° .

Для изучения влияния поверхностноактивных веществ на адгезионные свойства бутваро-фенольного полимера были использованы амино-производные кремнийорганических мономерных соединений — γ -аминопропилтриэтиоксисилан и АГМ-3, обычно применяемые в качестве аппретур при получении стеклопластиков с целью повышения их водостойкости, адгезии и улучшения механических и диэлектрических свойств.

Аминопропилтриэтиоксисилан содержит две функциональные группы: этокси-группу, способную вступать в реакцию с гидроксилами, адсорбированными на поверхности стеклянных волокон, и ами-

Влияние химического состава стекла и модифицирования его поверхности на адгезию бутваро-фенольного полимера

Состав стекла	Аппретура	Количество образцов	Адгезионная прочность, $\kappa\Gamma/cm^2$	Точность изменения, %
Бесщелочное	Необработанная	29	176 \pm 12	6,6
То же	АГМ-3	33	211 \pm 13	6,1
»	$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	21	200 \pm 18	8,8
Щелочное	Необработанная	24	114 \pm 10	8,6
То же	$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	26	121 \pm 9	10,2

но-группу, взаимодействующую в дальнейшем с полярными группами бутваро-фенольного полимера. Влияние этих аппретур на адгезию эпоксидно-фенольного полимера было описано ранее [5].

В настоящем исследовании стеклянные волокна бесщелочного и щелочного состава обрабатывали 3—4%-ными водными растворами АГМ-3 и $NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2$ и затем прогревали в термошкафу (15 мин. при 100° для волокон, аппретированных АГМ-3, и 60 мин. при 50° для аминопропилтриэтиоксисилана). Термообработку производили для удаления летучих продуктов реакции и закрепления гидрофобной пленки на поверхности волокон.

В таблице представлены результаты определения адгезионной прочности бутваро-фенольного полимера к волокнам из стекла бесщелочного и щелочного составов с чистой и модифицированной поверхностью.

Как видно из экспериментальных данных, приведенных в таблице, прочность адгезионной связи полимера в значительной степени зависит от химического состава стекла.

Бутваро-фенольный полимер обладает высокой адгезионной способностью к волокнам из стекла бесщелочного состава (около 180 $\kappa\Gamma/cm^2$), что определяется наличием в его структуре функциональных гидроксильных групп. Обработка стеклянных волокон поверхностноактивными веществами приводит к увеличению прочности адгезионной связи примерно на 15—20%.

Адгезионная прочность бутваро-фенольного полимера к волокнам из стекла щелочного состава примерно на 40% меньше, чем к бесщелочным волокнам ($114 \kappa\Gamma/cm^2$ вместо $176 \kappa\Gamma/cm^2$). Это объясняется главным образом тем, что большое содержание (до 15—17%) окиси натрия в составе стекла может привести к тому, что слабо связанные ионы щелочных металлов, преодолевая за счет энергии теплового движения местную связь, имеют возможность мигрировать на поверхность тонких волокон, даже при сравнительно невысоких температурах, обусловливая тем самым разрушение их поверхности, особенно при действии влаги.

Полученные результаты коррелируются с исследованиями, проведенными в работе [6], показавшими, что адгезионная энергия связи некоторых полярных смол и лаков имеет наибольшие значения для стекол алюмобо-

росиликатного и кварцевого составов и наименьшие — для натрийкальциевосиликатного и несиликатных составов.

При обработке стеклянных волокон щелочного состава γ -аминопропилтриэтоксисиланом прочность сцепления модифицированной поверхности стекла с бутваро-фенольным полимером закономерно увеличивалась, однако, не столь значительно, как в случае волокон из стекла бесщелочного состава. Это объясняется, по-видимому, разрушающим действием влаги (при обработке водными растворами аппретур) и нагревания на тонкие стеклянные волокна, содержащие на своей поверхности группы $\text{Si} \equiv \text{O} - \text{Na}$.

Даже кратковременное совместное воздействие влаги и тепла значительно повреждает поверхность тонких натрийкальциевосиликатных волокон и, в конечном результате, приводит к уменьшению адгезионной прочности. Это подтверждается следующими опытами, проведенными в данной работе.

При гидрообизации стеклянных волокон аппретурами в данной работе применяли два способа обработки: мгновенная гидрообизация волокон (в момент вытягивания из фильер электропечи) путем их скольжения по фетровому валику, смоченному раствором гидрофобно-адгезионного вещества, и длительная — погружение волокон в раствор этих веществ на несколько минут.

Значения адгезионной прочности существенно не изменялись от способа обработки волокон алюмоборосиликатного состава; в случае же волокон натрийкальциевосиликатного состава погружение волокон на несколько минут в водные растворы $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и АГМ-3 (с последующим нагреванием для удаления летучих продуктов реакции) приводило к понижению адгезионной прочности примерно на 25% по сравнению со значениями адгезионной прочности к чистой (необработанной) поверхности волокон.

По нашему мнению, следует учесть эти результаты при обработке водными растворами аппретур различных стекловолокнистых материалов (стеклотканей, стекложгутов и прочее), так как практика показывает, что довольно часто аппретирование этих материалов не приводит к повышению прочности сцепления полимерного связующего со стекловолокнистой арматурой и, следовательно, мало влияет на механическую прочность стеклопластиков.

Выводы

1. Определена адгезионная прочность бутваро-фенольного полимера к волокнам из стекла алюмоборосиликатного и натрийкальциевосиликатного составов.

2. Установлено влияние химического состава стекла на величину адгезионной прочности.

3. Установлено, что модифицирование поверхности волокон бесщелочного и щелочного составов приводит к увеличению адгезионной способности бутваро-фенольного полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщикова, Керамика и стекло, 1931, № 11—12, 36.
2. А. Я. Кузнецова, Стекло и керамика, 1959, № 11, 17.
3. Г. В. Ширяева, Г. Д. Андреевская, Пласт. массы, 1962, № 4, 43.
4. Г. В. Ширяева, Ю. А. Горбаткина, Г. Д. Андреевская, Ж. физ. химии, 37, 237, 1963.
5. Г. В. Ширяева, Г. Д. Андреевская, В. Г. Иванова-Мумяева, Сб.: Адгезия полимеров, 1963.
6. М. С. Асланова, Пласт. массы, 1960, № 8, 31.

ADHESION OF POLYMERS TO GLASS FIBERS. III. EFFECT OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE GLASS AND MODIFICATION OF ITS SURFACE UPON THE ADHESION OF BUTVARO-PHENOL POLYMER

G. D. Andreevskaya, G. V. Shiryaeva

S u m m a r y

Utilizing the method developed by the authors for the direct measurement of the adhesion of polymers to glass fibers the effect of the chemical composition of the latter on the strength of the adhesion has been determined. Measurements were made of the strength of adhesion of a butvaro-phenol polymer to alkaline and non-alkaline glass fibers and the effect on the adhesion of treatment of the surface with hydrophobic agents has been determined.