

УДК 678.01:53

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОФОБНО-АДГЕЗИОННЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

*Ю. А. Горбаткина, Н. Б. Гусева, Г. Д. Андреевская,
Г. С. Галахова*

В настоящее время можно считать общепризнанным и достаточно изученным явление модифицирования поверхности стеклянных волокон различными гидрофобно-адгезионными веществами с целью улучшения прочности сцепления между волокнами и полимерными связующими и повышения водостойкости стеклопластиков, полученных на их основе. Для модифицирования поверхности стеклянных волокон наиболее часто применяют различные мономерные кремнийорганические соединения, так называемые априретуры. Так как преследуется цель не только гидрофобизации стекловолоконистой арматуры, но и улучшения адгезионной связи между волокнами и смолами, то такие априретуры обычно бифункциональны, т. е. содержат в своей структуре как активные группы, реагирующие с молекулами воды на поверхности стекла, так и полярные радикалы, способные к дальнейшему взаимодействию с полимерными связующими.

Работами Киселева, Вандербильта [1—3] и других исследователей [4—6] показано, что введение в состав полимерных связующих некоторых априретур приводит к улучшению водостойкости и механических характеристик стеклопластиков, полученных на основе таких модифицированных полимеров. Попытки объяснить возможный механизм реакций, протекающих между функциональными группами активного соединения и полимера, а также на поверхности стеклянных волокон, сводится к следующему.

Киселев [2], применяя в качестве активного соединения диэтоксисиланы, содержащие аминогруппу в органическом радикале, высказывает предположение, что реакция в основном протекает между этокси-группами активного соединения и гидроксильными группами на поверхности стекла и в объеме полимера.

Вандербильт [4] предполагает, что сравнительно небольшие молекулы производных силана могут мигрировать из объема полимера к поверхности волокон, где, подвергаясь гидролизу (при реакции с влагой, содержащейся на стекле), образуют силанолы

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \text{Si}(\text{OH})_2$$
. При нагревании происходит конденсация силанолов до $\left(\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \text{Si} \right)_2^0$, способных образовывать с поверхностью стекла прочные связи.

Выяснение специфического механизма реакции различных активных соединений с поверхностью стеклянных волокон и одновременно с веществом полимерного связующего представляет значительный интерес.

Целью нашей работы является исследование влияния активных соединений на физические свойства полимеров, в частности на адгезионную способность, а также на характер возможных изменений, протекающих в структуре полимера. Было проведено изучение воздействия активного соединения на адгезионную способность, физико-механические свойства полимеров и на водостойкость стеклопластиков, полученных на их основе.

Таблица 1

Увеличение адгезии полимеров к стеклянным волокнам под влиянием активного соединения и аппретуры

Тип полимера	Адгезионная прочность, кгс/см ²	Относительное увеличение адгезии, %	
		модификация полимера АМ-2	аппретирование волокон АГМ-3
Бутваро-фенольный, немодифицированный	192 ± 13	35	20
То же, модифицированный	260 ± 17		
Эпоксидно-фенольный, немодифицированный	332 ± 18		
То же, модифицированный	383 ± 19	15	30

Объекты исследования. В качестве объектов исследования применяли бутваро-фенольный полимер БФ-4 (композиция поливинилбутирала и фенольно-формальдегидного полимера при соотношении весовых частей 85:15 соответственно) в виде 13%-ного спиртового раствора; эпоксидно-фенольный полимер (при соотношении эпоксидного и резольного полимеров 70:30 соответственно) в виде 50%-ного ацетонного раствора и активное соединение АМ-2, представляющее собой аминоксодержащий кремнийорганический мономер. Во всех опытах содержание активного соединения составляло 2 вес.%, поскольку в работе [2] было установлено, что оптимальное содержание АМ-2 составляет от 2 до 5%. Адгезионную способность модифицированных и немодифицированных полимеров исследовали к очищенной свежей поверхности стеклянных волокон бесщелочного состава диаметром от 10 до 20 м. При исследовании водостойкости применяли стеклопластики, полученные из волокон бесщелочного состава и бутваро-фенольного полимера, немодифицированного и модифицированного АМ-2.

Изучение влияния АМ-2 на адгезионную способность. Прочность адгезионной связи модифицированных и немодифицированных эпоксидно- и бутваро-фенольного полимеров с поверхностью стеклянных волокон определяли по методике и на приборах, разработанных авторами [7, 8]. Каждое определение адгезионной прочности в данной работе представляло средний результат из 30—40 испытаний; вариационный коэффициент не превышал 7%. Режим поликонденсации бутваро-фенольного полимера при получении образцов для испытания адгезии составлял 2 часа при 70° и 2,5 часа при 160°, а эпоксидно-фенольного — 12 час. при 160°.

В табл. 1 представлены результаты измерения адгезии модифицированных и немодифицированных полимеров к волокнам. Для сравнения приведены данные по улучшению адгезии под влиянием аппретирования (обработки поверхности волокон) АГМ-3 (аминопроизводное кремнийорганического мономера).

Полученные данные позволяют установить существенное увеличение адгезионной прочности полимеров как при введении в их состав активного соединения, так и при аппретировании поверхности стеклянных волокон.

По-видимому, в случае непосредственного введения кремнийорганического соединения в полимер увеличивается возможность взаимодействия амино-групп кремнийорганического мономера с метилольными группами фенольного компонента бутваро-фенольного полимера, чем и объясняется значительное увеличение адгезии модифицированного образца (35%) по сравнению с немодифицированным. Возможно также, что в результате взаимодействия между гидроксильными группами, содержащимися в структуре бутваро-фенольного и эпоксидно-фенольного полимера, и амино-группами активного соединения образуются водородные связи —ОН...HN—.

Влияние АМ-2 на механические свойства пленок полимеров. Сравнительное изучение механических характеристик полимера до и после модифицирования может помочь выяснить, изменяет ли данное активное соединение структуру полимера. С этой целью мы провели исследование влияния АМ-2 на некоторые механические свойства тонких пленок из бутваро-фенольного полимера (предел прочности и модуль упругости при растяжении), а также на характер кривой зависимости деформации от напряжения.

Для изучения характеристик пленок при растяжении мы использовали методику и прибор, разработанные Рабиновичем [9]. Бутваро-фенольные пленки формировали методом многократного окунания в 13%-ный спиртовой раствор БФ-4 на подложках из тонких триацетатных листов; пленки высушивали на воздухе в течение 48 час. и полимеризовали при 70° в течение 2 час. и при 160° — 2,5 часа. Толщину полученных пленок измеряли на вертикальном оптиметре (с точностью до 0,5 м); она составляла ~9—12 м. Испытывали группы образцов, содержащие не менее 20 штук каждая. Среднее значение предела прочности при растяжении немодифицированных пленок составляло 5,5 кгс/мм² и модифицированных — 6,2 кгс/мм².

Диаграммы растяжения пленок, характеризующие относительную деформацию, прочность и модуль упругости, строили на основании исследования зависимости деформации от напряжения при постоянной скорости деформации, равной 0,25—0,30%/мин. Рисунок иллюстрирует типичные диаграммы растяжения немодифицированных (кривая 2) и модифицированных (кривая 1) пленок. Линейный участок на диаграмме растяжения, составляющий основную часть деформаций пленок БФ-4, характеризует модуль упругости. Наряду с линейным участком имеется и нелинейный, характеризующий высокоэластические деформации. В работах [9, 10] показано, что при комнатной температуре в полимерах с трехмерной структурой проявляются только обратимые деформации (упругая и высокоэластическая), а необратимая пластическая деформация практически не развивается. Это было подтверждено экспериментальными данными при определении зависимости деформации от времени в процессе разгрузки образцов. Было установлено отсутствие необратимых деформаций.

Введение в состав полимера активного соединения оказывает влияние на механическое поведение пленок в процессе деформации. Несколько более крутой подъем линейного участка и меньшую протяженность и плавность нелинейного участка кривой на диаграмме растяжения модифицированных пленок (рисунок, кривая 1), по-видимому, можно припи-

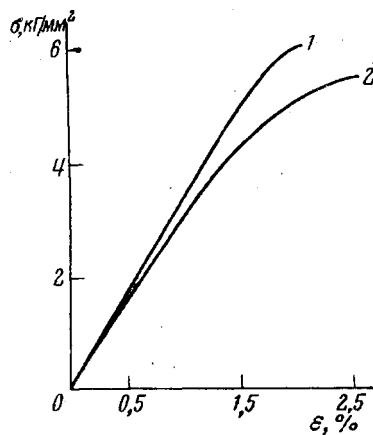


Диаграмма растяжения пленок из модифицированного и немодифицированного бутваро-фенольного полимера:

1 — модифицированные пленки,
2 — немодифицированные пленки

сать образованию более плотной структуры вследствие взаимодействия между функциональными группами АМ-2 и гидроксильными группами полимера, в том числе и метилольными группами. Средние значения модуля упругости немодифицированных и модифицированных пленок равны 295 и 310 кгс/мм² соответственно. Значения относительной деформации в момент разрыва, полученные как средние величины в результате испытаний 18—20 образцов, составляли для немодифицированных пленок 2,4% и для модифицированных — 2,0%.

Способом проверки стойкости термически отвержденного бутваро-фенольного полимера к совместному действию влаги и высокой температуры, а также испытания качества изготовленных пленок, явилось измерение предела их прочности при растяжении после 2 час. кипячения в воде. Целью этого испытания было также выявить, определяется ли водостойкость стеклопластиков, полученных на основе бутваро-фенольных полимеров, наличием поверхности раздела между волокнами и полимерным связующим и капиллярным всасыванием влаги, т. е. гетерогенностью системы, или в основном зависит от свойств полимерного связующего.

В табл. 2 сопоставлены механические характеристики и водостойкость модифицированных и немодифицированных пленок; количество испытанных образцов в каждой группе составляло 18 и 23 соответственно.

Таблица 2
Влияние активного соединения на механические свойства бутваро-фенольных пленок

Свойства пленок	Немодифицированные пленки	Модифицированные пленки
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	5,5	6,2
То же после кипячения, кгс/мм ²	5,2	6,0
Модуль упругости, кгс/мм ²	295	310
Относительное удлинение при разрыве, %	2,4	2,0

Полученные данные иллюстрируют некоторое улучшение физико-механических характеристик пленок бутваро-фенольного полимера, модифицированного активным соединением, по сравнению со свойствами немодифицированных пленок. Эти результаты подтверждают предположение о том, что между функциональными группами АМ-2 и бутваро-фенольного полимера происходит взаимодействие (особенно при повышенных температурах в процессе поликонденсации), приводящее к образованию более плотной структуры. Введение активного соединения сравнительно мало сказывается на прочности незаполимеризованных (высушенных на воздухе) пленок; прочность немодифицированных пленок равна в среднем 3,5 кгс/мм², а модифицированных — 3,6 кгс/мм².

Применяемый режим поликонденсации обеспечивает получение сравнительно водостойких пленок: сохранение прочности (в % к исходной прочности) после кипячения в воде в течение 2 час. составляет 94% для немодифицированных пленок и 97% — для модифицированных.

Таблица 3
Влияние активного соединения, введенного в полимер, на водостойкость стеклопластиков

Модификация бутваро-фенольного полимера	Содержание полимера в стеклошпонах, об. %	Прочность стеклошпонов, кгс/мм ²		Сохранение прочности, %
		в исходном состоянии	после кипячения в воде	
Немодифицированный	27,5	69,5	43,1	62
Модифицированный	28,8	89,3	71,2	80

Влияние АМ-2 на водостойкость стеклопластиков. С целью выявления взаимодействия, происходящего между этокси-группами АМ-2 (диэтоксилана, содержащего аминогруппу в органическом радикале) и гидро-

кисильными группами на поверхности стеклянных волокон, была исследована водостойкость стеклопластиков, полученных на основе модифицированного и немодифицированного бутваро-фенольного полимера. В качестве объектов исследования применяли ориентированные стеклопластики (стеклошпоны с волокнами, расположенными только в одном направлении), полученные из волокон диаметром 12—14 м. Содержание полимера в стеклошпонах составляло в среднем ~27—30 об.%. Термическую обработку стеклошпонов осуществляли при таком же режиме, как в случае приготовления пленок. Испытывали прочность в исходном состоянии и после 2 час. кипячения в воде. Количество образцов в каждой группе составляло 7—8 штук. Вариационный коэффициент не превышал 8—9%. Определяли прочность при растяжении прямоугольных полосок стеклошпона шириной 10 мм. Испытания проводили на динамометре Шоппера.

В табл. 3 сопоставлены результаты испытаний прочности стеклопластиков, полученных на основе немодифицированного и модифицированного полимера в исходном состоянии и после кипячения в воде.

Из табл. 3 следует, что модификация полимерного связующего активным соединением приводит к отчетливому улучшению механической прочности стеклопластиков в исходном состоянии и после кипячения в воде. Увеличение прочности в исходном состоянии связано, по-видимому, с повышением прочности адгезионной связи полимера к стеклу (адгезия модифицированного бутваро-фенольного полимера примерно в 1,5 раза больше, чем немодифицированного). Существенное улучшение водостойкости стеклопластиков подтверждает предположение об образовании прочных связей между функциональными группами активного соединения и гидроксильными на поверхности стекла. Можно так же сделать вывод, что понижение прочности стеклопластиков (полученных на основе бутваро-фенольного полимера) после воздействия влаги связано в основном с гетерогенностью систем, так как прочность самого бутваро-фенольного полимера изменяется после кипячения в воде очень мало (табл. 2).

Выводы

1. Показано, что некоторые кремнийорганические мономеры способны играть роль своеобразных модификаторов полимерных связующих, одновременно взаимодействующих как с полимером (в процессе его полимеризации), так и с поверхностью армирующих волокон.

2. Введение небольших количеств кремнийорганических активных соединений в состав полимера приводит к образованию структур с большей плотностью поперечных связей.

3. Полимерные связующие, модифицированные активным соединением, обладают повышенной адгезией к стеклянным волокнам, а армированные системы, полученные на основе модифицированных полимеров, лучшей водостойкостью.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Киселев, Я. Д. Аврасин, Химия и применение кремнийорг. соед., ЦБТИ, 1958, № 4, 36.
2. Б. А. Киселев, Пласт. массы, 1963, № 8, 36.
3. В. М. Vanderbilt, Mod. Plast., 37, 125, 1959.
4. В. М. Vanderbilt, I. Jaruzelski, Industr. and Engng. Chem., 1, 138, 1962.
5. E. Pluedmann, H. Klark, L. Nelson, Mod. Plast, 39, 135, 1962.
6. M. Hagedorn, Kunststoffe, 52, 605, 1962.
7. Г. В. Ширяева, Г. Д. Андреевская, Пласт. массы, 1962, № 4, 43.
8. Г. В. Ширяева, Ю. А. Горбаткина, Г. Д. Андреевская, Ж. физ. химии, 37, 237, 1963.
9. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959.
10. А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 6, 1060, 1964.

**PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS MODIFIED
BY HYDROPHOBIC ADHESION AGENTS**

*Yu. A. Gorbatkina, N. B. Guseva, G. D. Andreevskaya,
G. S. Galakhova*

S u m m a r y

The effect of the active compound AM-2 on the physicommechanical and in particular adhesive properties of polymers has been investigated. It has been shown that modification of the polymer by the active compound leads to an appreciable improvement in the adhesion and affects in a definite way the mechanical properties. It also improves the water resistance of glass plastic laminates based on Butvar-phenol resin. The modification of the physicommechanical characteristics of the polymer is evidently connected with the formation of a denser structure.