

УДК 678.01:53

**АДГЕЗИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ  
К ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫМ ВОЛОКНАМ**

*A. И. Курilenko, Г. В. Ширяева*

Имеющиеся в литературе [1, 2] экспериментальные данные о прочности адгезионного сцепления полимеров с синтетическими волокнами получены для случаев, когда в качестве адгезива были использованы каучуки. Обычно применяемые для определения адгезии методы расслаивания тканей, пропитанных связующим, либо выдергивания из блоков полимера нитей, состоящих из десятков и сотен волокон, дают величины, зависящие сложным образом от многих факторов, не связанных непосредственно с адгезией связующего к волокну. Поэтому экспериментальные литературные данные по величинам прочности адгезии полимеров имеют качественный характер, а сравнение и анализ их весьма затруднительны.

Ранее нами была исследована адгезия сетчатых полимеров к высокоориентированным синтетическим волокнам. В настоящем сообщении изложены результаты определения адгезии волокнообразующих полимеров к тем же волокнам. Исследование этих систем представляет интерес не только в научном, но и в практическом отношении в связи с проблемой создания нетканых волокнистых материалов [3, 4]. Свойства последних существенно зависят от адгезии связующего к волокну.

В данной работе адгезионную прочность определяли методом выдергивания отдельного волокна из блока заполимеризованного связующего [5, 6]. Этот метод имеет две существенные особенности. Во-первых, проведение измерений с отдельными волокнами предельно снижает влияние различных факторов, неизбежно искажающих результаты измерений адгезии к нитям и тканям, во-вторых, этот метод позволяет измерить площадь склейки и сопоставить прочности адгезионного сцепления (в расчете на единицу поверхности контакта) для волокон различного диаметра. Следует отметить, что поверхность волокон предельно гладкая, а площадь контакта с адгезивом крайне мала (порядка  $1,0 - 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$ ), поэтому возможность искажения измеряемой величины дефектами в месте контакта (пузырьки, раковины) сведена к минимуму; кроме того, в силу сложности процесса разрушения склейки желательно проводить оценку адгезии методом, возможно более полно моделирующим процесс разрушения системы в реальных условиях. В случае волокнистых kleенных материалов наилучшим образом этому требованию соответствует метод сдвига отдельного волокна относительно капли адгезива.

**Методика экспериментов**

Опыты проводили с высокоориентированными волокнами вискозы, полиэтилен-терефталата (лавсаны), полиамида (капрона), полипропилена и фторлона (сополиме-

ра тетрафторэтилена и фтористого винилидена) промышленного изготовления. Характеристики \* волокон приведены в табл. 1.

В качестве связующих были использованы капрон, поливиниловый спирт и полистирол. Волокна капрона растворяли в муравьиной кислоте; поливиниловый спирт — в воде; гранулированный полистирол растворяли в бензole. Были приготовлены насыщенные растворы данных полимеров.

Характеристика волокон

Таблица 1

Волокно	$d, \mu$	Механические свойства				
		при растяжении			при адгезионном сдвиге *	
		$\sigma, \text{кГ/мм}^2$	$\epsilon, \%$	$E_{\text{ср}}^{**}, \text{кГ/мм}^2$	$\sigma, \text{кГ/мм}^2$	$\epsilon, \%$
Вискозное	18,2	53,0	7,6	925	40,0	4,2
Капроновое	20,0	58,2	16,3	430	45,0	10,6
Лавсановое	18,2	51,5	16,0	710	24,0	3,0
Полипропиленовое	18,0	32,6	27,6	150	17,5	11,0
Фторлоновое	6,0	98,5	10,2	900	58,5	7,2

\* В качестве адгезива взят поливиниловый спирт (см. табл. 2).

\*\* Средний модуль, вычисленный из диаграммы растяжения для нагрузки, равной 0,8 от разрывной.

Полученную склейку выдерживали при комнатной температуре в течение суток, а затем прогревали при 100° в течение 2—3 час. для удаления следов растворителя. Специальными опытами было показано, что более длительный прогрев практически не влияет на величину адгезии. Так, например, адгезия полистирола к лавсановому волокну равна 68  $\text{кГ/см}^2$  после стандартной выдержки и 71  $\text{кГ/см}^2$  после дополнительного прогрева в течение 10 час. при 120°.

Каждое значение, приведенное в табл. 2, представляет собой среднее из 20—40 измерений (учитываются образцы только с адгезионным характером отрыва). Среднеквадратичная ошибка измерений не превышает 10%.

### Экспериментальные данные и их обсуждение \*\*

В табл. 2 приведены результаты испытания адгезионной прочности волокнообразующих полимеров к волокнам.

Сопоставление данных для всех исследованных систем показывает существование явных закономерностей. Во-первых, по величине прочности

Таблица 2

### Адгезия волокнообразующих полимеров к волокнам

Волокно	$\gamma_{\text{кр}}, \text{дин/см}$	$\sigma_{\text{адг}}, \text{кГ/см}^2$		
		капрон, $\gamma_{\text{кр}} = 46$ дин/см	поливинилово- ый спирт, $\gamma_{\text{кр}} = 37$ дин/см	полистирол, $\gamma_{\text{кр}} = 33$ дин/см
Вискозное	—	120	>100**	49
Капроновое	46	—	121	61
Лавсановое	43	108	102	67
Полипропиленовое	29	65	44	44,6
Фторлоновое	21,3*	43,4	41,6	14

\* Среднее из  $\gamma_{\text{кр}}$  тефлона и поливинилиденфторида [7].

\*\* Когезионное разрушение по волокну.

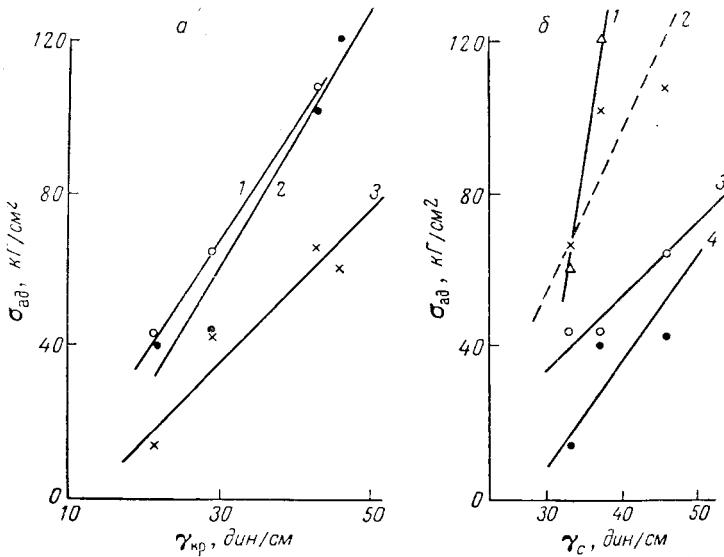
сти адгезионного сцепления с каждым адгезивом волокна образуют следующий ряд: вискоза > капрон > лавсан > полипропилен > фторлон; во-вторых, связующие по величине адгезии к одному типу волокна так-

\* Измерения прочности моноволокон при растяжении выполнены В. А. Темниковским на приборе УМИВ-3, разработанном в ИВС АН СССР А. Н. Рудаковым; для образца 300 мм, скорость растяжения 3 мм/мин, температура комнатная.

\*\* В экспериментальной части работы принимала участие Е. В. Стародубцева.

же образуют одинаковый для всех волокон ряд: капрон > поливиниловый спирт > полистирол. Прежде чем обсудить, как эти закономерности связаны с природой поверхности полимеров, следует оценить возможность влияния на измеряемую величину механических свойств полимеров.

Геометрически склейки подобны, так как были взяты волокна одинакового диаметра (исключение составляет фторлон). С механическими свой-



Зависимость адгезии от критического поверхностного натяжения волокна (а), адгезива (б):

а: 1 — капрон, 2 — поливиниловый спирт, 3 — полистирол, б: 1 — капрон, 2 — лавсан, 3 — полипропилен, 4 — фторлон

ствами волокон наблюдаемые закономерности также не связаны. Например, как видно из табл. 1 и 2, разрушение склейки волокон капрона и полипропиlena с поливиниловым спиртом происходит при условиях, различающихся в три раза, в то время как удлинения волокон в этом случае одинаковы.

Возможность не адгезионного, а когезионного разрушения склейки по адгезиву может дать ряд для каждого вида волокна, соответствующий когезионным прочностям связующих, но тогда измеряемые величины для разных волокон и одного адгезива должны дать одинаковые значения, а не наблюдающиеся на опыте ряды. Аналогичные соображения также исключают предложение о возможности разрушения склейки когезионно по волокну. Следовательно, систематические изменения величин адгезионного сцепления (табл. 2) действительно обусловлены особенностями химического состава и структуры поверхности склеиваемых полимеров.

Полученные закономерности удовлетворительно объяснимы, если воспользоваться представлениями адсорбционной теории адгезии [7, 8].

Термодинамически адгезия характеризуется убылью свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) адгезионного шва, и обратимая работа адгезионного отрыва  $W_{адг}$  выражается уравнением:

$$W_{адг} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (1)$$

где  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_{12}$  — поверхностные натяжения адгезива и субстрата на границе с воздухом и друг с другом соответственно.

Поверхностные напряжения твердых полимеров не могут быть измерены непосредственно, однако для качественного сопоставления экспериментальных зависимостей можно воспользоваться введенным Цисманом [7] понятием критического поверхностного напряжения  $\gamma_{kp}$ . Этот эмпирический параметр зависит от химического состава и структуры поверхности твердого тела приблизительно так же, как должно зависеть поверхностное напряжение.

Разумеется, измеряемая на практике работа адгезии не выражается соотношением (1) вследствие необратимых явлений, сопровождающих разрушение склейки; однако можно принять, что в наших условиях искажение сил адгезии приблизительно одинаково в силу подобия структур и свойств систем (образующих данный ряд) и поэтому величины адгезионного сцепления, приведенные в табл. 2, отражают фактические различия в работах отрыва полимеров. Отклонения экспериментальных данных в ту или иную сторону от ожидаемых, очевидно, должны иметь место, так как на измеряемую величину адгезии влияет множество факторов, устранить которые (или количественно учесть) при данном методе определения адгезии не представляется возможным. Тем не менее удалось проследить качественно явное соответствие между экспериментальными величинами адгезионной прочности и параметром  $\gamma_{kp}$ , отражающим различие в величинах свободной поверхностной энергии твердых полимеров.

Как видно из табл. 2 и рисунка, а, адгезионная прочность сцепления тем больше, чем выше критическое поверхностное напряжение полимера. Например, при использовании в качестве адгезива капрона адгезия его к лавсановому волокну равна  $108 \text{ кГ/см}^2$ , а к фторлону только  $43 \text{ кГ/см}^2$ , т. е. в два с половиной раза меньше. Критические поверхностные напряжения этих волокон равны 43 и  $21 \text{ дин/см}$  соответственно. Сходным образом падает адгезия полистирола к волокнам с уменьшением их  $\gamma_{kp}$ , причем величины адгезионного сцепления меньше, поскольку критическое поверхностное напряжение полистирола равно  $33 \text{ дин/см}$ , т. е. значительно меньше, чем у капрона. Естественно, что наибольшая адгезия наблюдалась для системы капроновое волокно — поливиниловый спирт, а наименьшая для системы фторлоновое волокно — полистирол; прочности сцепления равны соответственно  $421$  и  $14 \text{ кГ/см}^2$ , т. е. различаются почти на порядок.

В координатах  $\sigma_{adg}$  против  $\gamma_{kp}$  волокна (рисунок, а) экспериментальные данные можно представить прямыми, которые тем ниже, чем меньше критическое поверхностное напряжение адгезива. На рисунке, б представлены те же экспериментальные данные, выраженные в координатах  $\sigma_{adg}$  —  $\gamma_{kp}$  адгезива. Можно также видеть, что с уменьшением критического поверхностного напряжения адгезина падает величина адгезионного сцепления его с волокном.

Вероятно, для исследованных систем в выбранных нами условиях изготовления склейки не имеют существенного значения искажения сил адгезионного сцепления, вызванные различными вторичными эффектами, как, например, взаимной диффузией полимерных молекул в граничном слое [1], электрическими явлениями [9] и др.

Адгезия определяется свободной поверхностной энергией полимеров и решающее влияние на прочность склейки оказывают связанные с этим факторы [7].

## Выводы

1. Измерена адгезия волокнообразующих полимеров к высокоориентированным волокнам. По величине прочности адгезионного сцепления с каждым адгезивом волокна образуют следующий ряд: вискоза > капрон > лавсан > полипропилен > фторлон. Связующие по величине ад-

гезии к одному виду волокон также образуют одинаковый для всех волокон ряд: капрон > поливиниловый спирт > полистирол.

2. Показана корреляция между критическими поверхностными напряжениями адгезива и субстрата и полученными значениями адгезионной прочности. Найденные закономерности объяснены с точки зрения адсорбционной теории адгезии.

Поступила в редакцию  
22 II 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, М., Ростехиздат, 1960.
2. Р. В. Узина, Диссертация, 1963 г.
3. Р. Крчма, Нетканые текстильные материалы, М., Изд. «Легкая индустрия», 1964 г.
4. А. К. Буров, Г. Д. Андреевская, Синтетические анизотропные материалы, М., 1953.
5. Г. В. Ширяева, Ю. А. Горбаткина, Г. Д. Андреевская, Ж. физ. химии, 37, 237, 1963.
6. Г. В. Ширяева, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1965, № 3, 59.
7. W. A. Zisman, Industr. and Engng. Chem., 55, 19, 1963; Химия и технол. полимеров, 1964, № 11, 107.
8. M. Levine, P. Weiss, J. Polymer Sci., B2, 915, 1964.
9. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.

---

#### ADHESION OF FIBERFORMING POLYMERS TO HIGHLY ORIENTED FIBERS

*A. I. Kurilenko, G. V. Shiryaeva*

#### Summary

It was studied the adhesion of polyamide, polyvinyl alkohol and polystyrene to the fibers of viscose, polyamide, polyethyleneterephthalate, polypropylene and copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride. The correlation was found between polymers critical surface tension and the strength of the adhesive joint which was determined at room temperature by technique of shear of monofiber relatively to the block of the adhesive.