

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1966

УДК 66.095.26+678.01:53/.54+678.674/.675

### ВЛИЯНИЕ ПРИВИВКИ ПОЛИСТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ВОЛОКОН

*А. И. Курilenko, Л. Б. Александрова,  
Л. Б. Сметанина*

Для изменения прочности адгезионной связи твердых тел поверхности модифицируют, создавая на них различными способами определенную концентрацию необходимых функциональных групп.

Специфическими возможностями обладает в этом отношении метод привитой сополимеризации. В результате проведения процесса прививки изменяются химический состав и структура поверхности материалов, что приводит к изменению ее свойств, в частности, к увеличению адгезии [1—5]. Кроме того, синтезированный на поверхности полимер может непосредственно служить адгезивом при изготовлении нетканых и наполненных материалов [6—10].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния прививки полистирола к поликапроамидным (капроновым) и полиэтилентерефталатным (лавсановым) волокнам на прочность адгезионной связи их с термореактивными полимерами.

#### Методика исследования

Методы прививки и сравнительной оценки свойств поверхности волокон описаны в работах [11—13], здесь приведены также основные детали обсуждения результатов опытов.

Прививку проводили методом пост-эффекта из газовой фазы. Концентрация свободных радикалов в волокнах к моменту помещения их в пары стирола была в капроне  $\sim 10^{18}$ , в лавсане  $\sim 10^{17}$  радикалов/г. Образцы волокон выдерживали при постоянной упругости пара стирола различное время (от нескольких минут до нескольких суток). Количество привитого полистирола выражено в процентах от веса волокна.

Измерения свойств проводили с отдельными моноволокнами (диаметром  $\sim 20 \mu$ ). Это свело к минимуму влияние различных побочных факторов.

Сравнительную оценку смачиваемости волокон проводили по методике [12]. Измерения проводили 25 раз, ошибка  $\pm 2^\circ$ .

В качестве адгезивов использовали технически чистые олигомеры марки МГФ-9 (диметакрилат (бис-триэтиленгликоль)фталат), ПН-1 (смесь 1 части стирола с 2 частями полиэтиленгликольмалеинатфталата), а также эпоксидный ЭД-5 и эпоксидно-фенольный компаунд Э-41.

Волокна выдерживали в течение суток в контакте с жидким адгезивом, после чего олигомер отверждали обычными термическими методами (прогрев 4—18 час. при 100°). Для оценки прочности адгезионной связи ( $\sigma_{adg}$ ) методом сдвига [13] определяли силу, необходимую для разрушения склейки, и относили ее к геометрической поверхности контакта волокна с адгезивом. Приводимые в тексте величины  $\sigma_{adg}$  являются средними из 20—40 измерений, разброс менее 10%.

## Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1—3 и в таблице приведены результаты определений смачиваемости и адгезии привитых волокон капрона и лавсана к термореактивным полимерам. На рис. 1 прочности адгезионной связи ( $\sigma_{адг}$ ) отнесены к таковой для исходных волокон,  $\sigma_0$ .

Видно, что адгезия и смачиваемость зависят от количества привитого полистирола и изменяются симбатно. Кривые имеют отчетливо выраженный максимум при небольших степенях прививки. Количество привитого полимера ( $\Delta P$ ) пропорционально длительности проведения процесса прививки, но скорость прививки в поверхностном слое уменьшается во времени («фронт» прививки перемещается в глубь волокна [11]), увеличивается вклад в суммарный привес полистирола привитого полимера, распределенного в глубине волокна и не влияющего уже на свойства поверхности.

Распределение привитого полимера по сечению волокна сложным образом зависит от кинетики процесса прививки, способа инициирования и других условий проведения прививки, однако в исследованных системах большая часть привитого полимера находится в поверхностном слое волокна, поэтому наблюдаемые эффекты выражены условно в зависимости от суммарного количества привитого полимера.

Прочность связи Э-41 с капроновым волокном равна  $90 \text{ кГ/см}^2$ . Прививка 0,29% полистирола вызывает увеличение адгезии (кривая 3, рис. 1) до  $125 \text{ кГ/см}^2$ , а прививка 2% — падение до  $67,5 \text{ кГ/см}^2$ , что ниже исход-

Адгезия ПН-1 к волокнам с привитым полистиролом

Тип волокна	$\Delta P, \%$	$\sigma_{адг}, \text{кГ/см}^2$
Капроновое	2,13	46,0
То же	7,38	53,5
Лавсановое	156,0	50,0

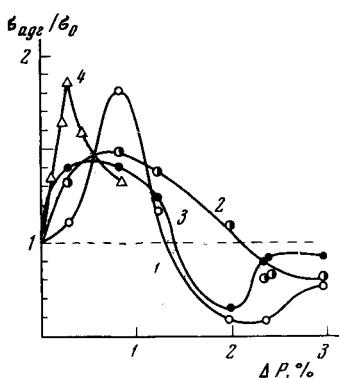


Рис. 1

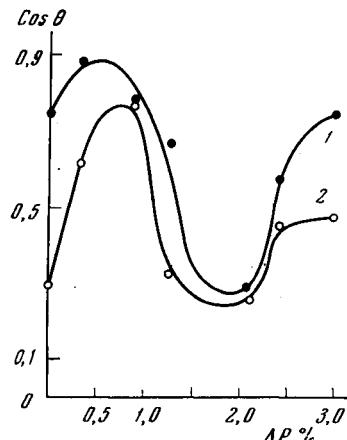


Рис. 2

Рис. 1. Влияние прививки полистирола на адгезию смол к волокнам. Капроновое волокно, смола:

1 — ПН-1, 2 — Э-41, 3 — МНФ-9, 4 — лавсановое волокно, смола ЭД-5

Рис. 2. Влияние прививки полистирола на смачиваемость капроновых волокон:

1 — смола ПН-1, 2 — смола ЭД-5

ногого значения для капрона и близко к величине  $\sigma_{адг}$  для полистирола. Еще более резкие изменения наблюдаются для ПН-1. При 0,83% привитого капрона  $\sigma_{адг}$  равна  $130 \text{ кГ/см}^2$ , что в 1,8 раза выше, чем для исходного, а при 2%  $\sigma_{адг}$  уменьшается до  $41 \text{ кГ/см}^2$ , т. е. удвоение количества

привитого полимера (от 0,83 до 2%) уменьшило прочность связи в три раза. Дальнейшее увеличение количества привитого полимера до 7,38% (таблица) не оказалось существенного влияния на адгезию: бандг осталась ниже исходной. Такой же характер зависимости адгезии от количества привитого полимера получен для лавсана: адгезия ПН-1 к волокну

со значительными количествами привитого компонента, достигающими 156% (рис. 3 и таблица), близка к исходной, хотя малые его количества резко увеличивают адгезию: при 0,28% привитого полимера прочность связи с ЭД-5 равна 180 кГ/см<sup>2</sup>, что в 1,8 раза выше исходной, равной 96,5 кГ/см<sup>2</sup>.

Таким образом, прививка полистирола на капроновые и лавсановые волокна качественно одинаково влияет на адгезию к ним четырех различных полимеров: полиэфирных (ПН-1 и МГФ-9) и эпоксидных (ЭД-5 и Э-41). По сравнению с соответствующей исходной величиной, прочность связи во всех случаях увеличивается при малых количествах привитого полистирола (менее 1%) и падает до величин, сравнимых с исходными при 2–3% привитого компонента.

Совокупность приведенных выше данных необъяснима в рамках диффузионной теории адгезии, но может быть объяснена, исходя из адсорбционной теории адгезии. В работе [14] показано, что экспериментальные зависимости адгезии различных волокон к термореактивным полимерам от природы полимеров удовлетворительно объяснимы с позиций адсорбционной теории адгезии.

Термодинамически адгезия характеризуется убылью свободной поверхностной энергии (поверхностного напряжения), и работа адгезионного отрыва  $w_a$  выражается уравнением:

$$w_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}, \quad (1)$$

где  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_{1,2}$  — поверхностные напряжения склеиваемых веществ на границе с воздухом и друг с другом соответственно.

Смачиваемость  $\cos \theta$  определяется уравнением:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_{1,2}}{\gamma_2}, \quad (2)$$

где  $\gamma_2$  — относится к жидкости,  $\theta$  — краевой угол.

Реальные поверхности шероховаты (на них имеются микронеровности), что приводит к увеличению смачиваемости [15]:

$$\cos \theta = K \cdot \cos \theta', \quad (3)$$

где коэффициент  $K \geq 1$  (величина его определяется микрорельефом поверхности),  $\theta'$  — измеряемый краевой угол.

Поверхностные напряжения ПН-1 и ЭД-5 равны 34,5 и 44,9 дин/см соответственно, Э-41 и МГФ-9 занимают промежуточное положение. Для сравнительной оценки поверхностных напряжений твердых полимеров можно использовать эмпирический параметр, критическое поверхностное напряжение  $\gamma_k$  которого зависит от химического состава и структуры поверхности твердого полимера приблизительно так же, как должно зависеть поверхностное напряжение. Для капрона, лавсана и полистирола  $\gamma_k$  равны [16] 46, 43 и 33 дин/см соответственно.

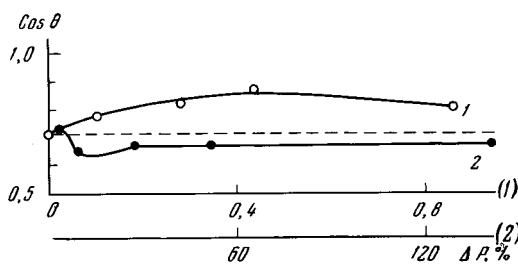


Рис. 3. Влияние прививки полистирола на смачиваемость лавсановых волокон смолой ПН-1:  
1 —  $\Delta P$  малые (шкала 1), 2 —  $\Delta P$  большие (шкала 2)

личных полимеров: полиэфирных (ПН-1 и МГФ-9) и эпоксидных (ЭД-5 и Э-41). По сравнению с соответствующей исходной величиной, прочность связи во всех случаях увеличивается при малых количествах привитого полистирола (менее 1%) и падает до величин, сравнимых с исходными при 2–3% привитого компонента.

Совокупность приведенных выше данных необъяснима в рамках диффузионной теории адгезии, но может быть объяснена, исходя из адсорбционной теории адгезии. В работе [14] показано, что экспериментальные зависимости адгезии различных волокон к термореактивным полимерам от природы полимеров удовлетворительно объяснимы с позиций адсорбционной теории адгезии.

Термодинамически адгезия характеризуется убылью свободной поверхностной энергии (поверхностного напряжения), и работа адгезионного отрыва  $w_a$  выражается уравнением:

$$w_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}, \quad (1)$$

где  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_{1,2}$  — поверхностные напряжения склеиваемых веществ на границе с воздухом и друг с другом соответственно.

Смачиваемость  $\cos \theta$  определяется уравнением:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_{1,2}}{\gamma_2}, \quad (2)$$

где  $\gamma_2$  — относится к жидкости,  $\theta$  — краевой угол.

Реальные поверхности шероховаты (на них имеются микронеровности), что приводит к увеличению смачиваемости [15]:

$$\cos \theta = K \cdot \cos \theta', \quad (3)$$

где коэффициент  $K \geq 1$  (величина его определяется микрорельефом поверхности),  $\theta'$  — измеряемый краевой угол.

Поверхностные напряжения ПН-1 и ЭД-5 равны 34,5 и 44,9 дин/см соответственно, Э-41 и МГФ-9 занимают промежуточное положение. Для сравнительной оценки поверхностных напряжений твердых полимеров можно использовать эмпирический параметр, критическое поверхностное напряжение  $\gamma_k$  которого зависит от химического состава и структуры поверхности твердого полимера приблизительно так же, как должно зависеть поверхностное напряжение. Для капрона, лавсана и полистирола  $\gamma_k$  равны [16] 46, 43 и 33 дин/см соответственно.

В наших опытах по определению прочности связи искажения сил адгезии приблизительно одинаковы \*, и кривые на рис. 1 отражают изменения работы отрыва  $w_a$ . В согласии с (1) и (2) каждое волокно лучше смачивается ПН-1, чем ЭД-5, а адгезия, наоборот, к ПН-1 меньше, чем к ЭД-5; смачиваемость и адгезия к капрону выше, чем к полистиролу.

Изложенные выше результаты экспериментального изучения влияния прививки полистирола на адгезию и смачиваемость волокон можно объяснить следующим образом.

Поверхностное натяжение зависит от степени упорядоченности структуры. В процессе изготовления волокна получают сравнительно гладкую, определенным образом структурированную поверхность. Прививка в поверхностном слое волокна может привести к образованию специфических структур, термодинамически неравновесных, но устойчивых кинетически. На формирование структуры влияет не только природа основного и привитого полимеров, но и условия проведения прививки (способ инициирования, среда, температура и др.), а также структура поверхности, на которой происходит прививка [17, 18]. Например, в работе [19] авторы наблюдали на поверхности полиэтиленовой пленки образование «булочек» (размером 700–800 Å) привитой полиакриловой кислоты, причем вид этих структур изменялся после различных обработок привитого полиэтилена.

Таким образом, синтез привитого сополимера на поверхности волокна может изменять ее шероховатость (величину  $K$  в уравнении (3)), что изменит не только смачиваемость (в силу уравнения (3)), но и величину  $\sigma_{ad}$ , поскольку изменение шероховатости означает изменение истинной площади поверхности волокна (при расчете  $\sigma_{ad}$  сила, разрушающая склейку, относится к геометрической, а не к истинной площади контакта волокна со связующим). Кроме того, поверхностное натяжение волокна, модифицированного прививкой полистирола, может отличаться от соответствующих величин поверхностных натяжений основного и привитого полимера, что, согласно уравнениям (1) и (2), также должно привести к изменению смачиваемости и адгезии. Этим объясняется одинаковый характер кривых (рис. 1–3) зависимостей  $\cos \theta$  и  $\sigma_{ad}$  от количества привитого полистирола для полимеров различной природы, когда количества привитого полистирола малы ( $\Delta P \sim 1\%$ ).

Поскольку силы физического взаимодействия молекул резко уменьшаются с увеличением расстояния, влияние природы и структуры поверхности волокон на формирование структуры привитого слоя должно ослабевать с увеличением толщины привитого слоя. Следовательно, прививка больших количеств полистирола приводит не к модифицированию поверхности волокна, а к простой замене ее свойств свойствами слоя полистирола. Поэтому адгезия ПН-1 к капроновым и лавсановым волокнам с большими количествами привитого полистирола (см. рис. 3 и таблицу) приблизительно одинакова и не зависит от его количества, причем величина  $\sigma_{ad}$  к привитым волокнам ниже, чем к исходным.

Следует отметить интересные возможности, связанные с использованием привитого сополимера, синтезированного на поверхности материалов, непосредственно в качестве связующего. Образования особенно прочной связи между склеиваемыми материалами можно ожидать в случае контакта привитых слоев друг с другом или с полимером, в котором привитые цепи растворимы в условиях, обеспечивающих аутогезию полимеров [6, 9, 10]. Результаты исследования таких систем будут изложены отдельно.

В заключение авторы выражают благодарность Л. Б. Щетинкиной и Г. В. Медянникову, принимавшим участие в проведении экспериментов.

\* Поскольку геометрия склейки и условия ее разрушения одинаковы во всех опытах.

## Выводы

1. Изучено влияние привитой полимеризации стирола на поверхностные свойства капроновых и лавсановых волокон.
2. С увеличением количества привитого полистирола величина прочности адгезионной связи волокон с термопреактивными смолами проходит через максимум; симбатно изменяется смачиваемость волокон. Результаты объяснены с позиций адсорбционной теории адгезии.

Поступила в редакцию  
25 II 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Stern, Adhesives Age, **3**, 26, 1960.
2. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Конф. по физико-химической механике дисперсных структур, тезисы докладов, май 1965.
3. А. И. Куриленко, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, XIV конф. по высокомолекулярным соединениям, Тезисы докладов, май 1964.
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Р. В. Узина, Т. В. Ионова, Высокомолек. соед., **5**, 338, 1963.
5. Райк, Харт, Сондерс, Химия и технол. полимеров, 1963, № 42, 16.
6. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **1**, 1713, 1959.
7. Шапиро, Химия и технол. полимеров, 1959, № 1, 27.
8. А. Крсма, L. Plisék, чехослов. пат. № 104324, 1962; РЖХим., 1964, 7C817П.
9. И. А. Усков, Т. А. Кусницина, Высокомолек. соед., **2**, 728, 1960.
10. Т. Э. Липатова, И. С. Скорынина, Ю. С. Липатов, сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 123.
11. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **7**, 1935, 1965.
12. А. И. Куриленко, Л. Б. Александрова, Химич. волокна, 1965, № 3, 65.
13. Г. В. Ширяева, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1965, № 3, 57.
14. А. И. Куриленко, Г. В. Ширяева, Докл. АН СССР, **165**, 383, 1965.
15. Б. В. Дерягин, Докл. АН СССР, **51**, 357, 1946.
16. W. A. Zisman, Industr. and Engug. Chem., **55**, 19, 1963.
17. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова и др. Докл. АН СССР, **156**, 372, 1964.
18. А. В. Власов и др., Докл. АН СССР, **144**, 382, 1962.
19. Жоб, Лебень, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 22.

---

## EFFECT OF POLYSTYRENE GRAFTING ON THE SURFACE PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE AND POLYETHYLENETEREPHTALATE FIBERS

*A. I. Kurilenko, L. B. Aleksandrova, L. B. Smetanina*

### Summary

When increasing the amount of grafted polystyrene the fibers adhesion to thermo-reactive polyester and epoxide resins goes through maximum at the amounts of grarted polymer less than one per cent. In the same way the fibers compatibility is changed. It is supposed to be related to the changes of the surface free energy and to the roughness of the fibers.