

УДК 66.095.26:678.743:678.01:53:678-13

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ
ФТОРОЛЕФИНОВ**

**A. И. Куряленко, И. Г. Никулина,
Е. П. Данилов**

Ранее сообщалось [1, 2] об особенностях адгезионных свойств волокон с привитым полистиролом, поливинилацетатом и другими полимерами.

В этой работе изучали влияние привитой полимеризации гексафторпропилена (C_3F_6) и трифторметилхлорэтоксигидрида (C_2F_3Cl) на адгезионные свойства ориентированных поликарбонатных, полиэтилентерефталатных и полипропиленовых волокон.

Полифторолефины имеют особый комплекс ценных физических и химических свойств, обусловленных высокой электроотрицательностью атомов фтора и большой энергией связи их с углеродом. Они не совместимы с большинством полимеров.

Поликарбонат имеет наибольшую, а полигексафторпропилен (ПГФП) — наименьшую свободную поверхностную энергию среди исследованных полимеров [3], причем последний не удается превратить в ориентированный материал. Изучение возможности совмещения свойств таких полимеров в одном материале представляет научный и практический интерес.

Методика. Использованы промышленные волокна поликарбоната (ПКА), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП). Привитой полимер синтезирован методом облучения волокон в парах мономеров [4].

Измерение свойств поверхности проводили с отдельными моноволокнами на воздухе при комнатной температуре. Методом сдвига [5] определяли адгезию (σ_a), краевой угол (θ) оценивали по методике [6]. Ошибка измерения адгезионного сцепления ($\Delta\sigma_a$) менее 10%, взято среднее из 20—40 измерений σ_a . Для смачивания применяли глицерин и 4,72%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС) в воде. Вязкость раствора 5,64 cP_uas, плотность 1,193 g/cm³, поверхностное натяжение 42 din/cm. Адгезивами служили эпоксидная (ЭД-5) и полиэфирная (ПН-1) смолы, отверждаемые по методике [5], а также ПВС (для удаления воды склейку выдерживали 3 часа при 100°).

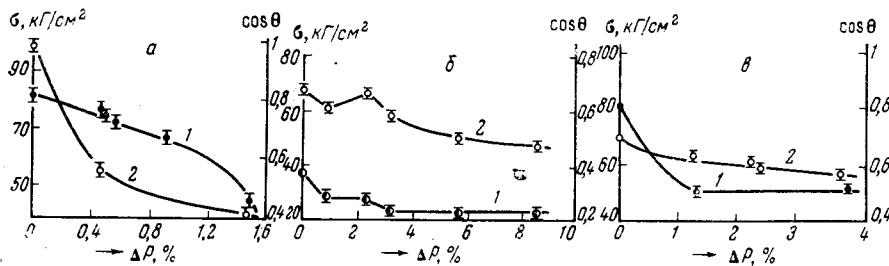
Наблюдаемые эффекты условно представлены в зависимости от суммарного количества привитого полимера ΔP (в % от веса волокна).

Результаты экспериментов

По величинам σ_a и $\cos \theta$ исходные волокна (рисунок и таблица) образуют одинаковые ряды ПКА > ПЭТФ > ПП. Прививка ПГФП вызывает симметричное уменьшение смачиваемости (раствором ПВС) и адгезии к ПВС (рисунок). Для волокон ПКА при $\Delta P = 1,45\%$ σ_a уменьшилась со 100 до 40,2 kG/cm², т. е. в 2,5 раза (рисунок, а), для волокон ПП σ_a уменьшилась от $36,4 \pm 2,6$ до $23,3 \pm 1,1$ kG/cm² при $\Delta P = 3,21\%$ и осталась такой же при $\Delta P = 8,56\%$ (рисунок, б). Для волокон ПЭТФ σ_a уменьшилась в

1,5 раза при $\Delta P = 1,38\%$ и имела ту же величину при $\Delta P = 3,95\%$ (рисунок, в).

В таблице содержатся данные об адгезии термореактивных смол к волокнам ПКА, ПЭТФ и ПП с привитым полигексафторпропиленом (ПТФХЭ). Исходное волокно ПКА имеет σ_a к ЭД-5 практически такую же, как к ПВС — $97,5 \text{ кГ/см}^2$. Прививка $2 \div 3,5\%$ ПТФХЭ увеличивает σ_a



Влияние прививки полигексафторпропиленса на смачиваемость волокон и адгезию к поливиниловому спирту

Волокна: а — ПКА, б — ПП, в — ПЭТФ; 1 — адгезия, 2 — смачиваемость

вдвое по сравнению с исходной ($186,4 \text{ кГ/см}^2$), но при увеличении количества привитого ПТФХЭ до 4% адгезия резко уменьшается до величины вдвое меньшей исходной ($46,8 \text{ кГ/см}^2$) и остается ниже исходной вплоть до $\Delta P = 42,5\%$. Симметрично адгезии изменяется смачиваемость волокон глицерином: увеличивается при $\Delta P = 3,5\%$ и уменьшается при больших количествах привитого ПТФХЭ.

Зависимость адгезии термореактивных смол к синтетическим волокнам от количества привитого полигексафторхлорэтилена

Волокно, связующее	$\Delta P, \%$	Число измерений	$\sigma_a, \text{кГ/см}^2$	$\pm \Delta \sigma_a, \text{кГ/см}^2$	$\frac{\sigma_a}{(\sigma_a)_{\text{исх}}}$	$\cos \theta^{**}$
Капроновое волокно, смола ЭД-5	—	42	97,5	5,4	1,00	0,620
	2,0*	33	171,5	6,3	1,75	—
	3,5	29	186,4	8,4	1,91	0,774
	4,0	18	46,8	2,3	0,48	0,747
	15,0	20	54,0	3,2	0,55	0,673
	42,5	29	76,7	5,3	0,78	0,645
	—	36	96,5	5,8	1,00	0,585
Лавсановое волокно, смола ЭД-5	9,85	25	144,0	4,5	1,49	—
Полипропиленовое волокно, смола ПН-1	—	35	24,6	1,5	1,00	0,423
	0,6	26	40,4	1,7	1,64	—
	2,7	37	45,3	1,6	1,84	—
	8,0	28	60,0	3,5	2,44	—
	19,0	33	42,8	1,7	1,74	—

* Прививка проводилась методом пост-полимеризации [4].

** Смачивание глицерином.

Адгезия волокон ПП к смоле ПН-1 также проходит через максимум по мере увеличения количества привитого ПТФХЭ, достигая при $\Delta P = 8\%$ 60 кГ/см^2 , что в два с половиной раза больше исходной.

Увеличение адгезии в 1,5 раза при $\Delta P = 9,85\%$ наблюдалось также и для волокон ПЭТФ.

Структура и механические свойства волокон, облученных в вакууме и в парах C_3F_6 и C_2F_3Cl , приблизительно одинаковы и в пределах применения доз облучения очень мало изменялись для волокон ПЭТФ и ПКА, несколько больше — для ПП [7]. В работе [8] было показано, что значительно большие изменения механических свойств волокон (отличавшихся степенью ориентации) практически не влияли на величину σ_a .

Обсуждение результатов

Адгезия и смачиваемость твердых тел зависят от одних и тех же факторов, и в термодинамически равновесных условиях работа адгезионного отрыва (W_a) и смачиваемость ($\cos \theta$) выражаются через величины свободной поверхностной энергии волокна (γ_1) и связующего (γ_2) на границе с воздухом и друг с другом (γ_{12}) уравнениями:

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

$$\cos \theta = (\gamma_1 - \gamma_{12}) / \gamma_2. \quad (2)$$

Можно принять [9], что различия в величинах σ_a отражают изменения W_a (в силу подобия геометрии и условий разрушения склейки).

Свободные поверхностные энергии твердых полимеров неизвестны, поэтому для качественного сопоставления используют эмпирический параметр γ_k [3], зависящий от химического состава и структуры поверхности приблизительно так же, как γ . Для ПКА, ПЭТФ, ПВС, ПП, ПТФХЭ и ПГФП γ_k равны соответственно 46,43, 37, 31 и 16,2 $\text{эр}/\text{см}^2$.

По данным Цисмана [3], наименьшую $\gamma_k = 6 \text{ эрг}/\text{см}^2$ имеет поверхность, состоящая из плотноупакованных групп CF_3 , значительно большую — поверхность из групп $-CF_2-$ ($18 \text{ эрг}/\text{см}^2$). Замена атомов фтора на водород вызывает резкое увеличение γ_k , замена на хлор — еще большее. Величина γ_k чувствительна не только к замене групп или их химического состава, но даже к тонким различиям в упаковке метильных групп на поверхности. Например, чем плотнее упаковка алифатических цепей, тем больше концентрация групп $-CF_3$ на поверхности и, следовательно, меньше γ_k .

Из уравнений (1) и (2) следует, что при изменении γ_2 смачиваемость и адгезия изменяются в противоположном направлении, а при изменении γ_1 — в одном, что и наблюдалось для исходных волокон в данной работе и ранее [9].

По мере покрытия волокон слоем привитого полимера должна происходить замена индивидуальных поверхностных свойств волокон свойствами ПТФХЭ или ПГФП, т. е. снижение, согласно [1] и [2], адгезии и смачиваемости до более низкого (особенно для ПГФП) и одинакового для всех волокон уровня. Однако только для системы ПП — ПГФП величина $\sigma_a = 23 \text{ кН}/\text{см}^2$ при $\Delta P = 2,5\%$ близка к ожидавшейся (на основании зависимости σ_a от γ_k [10]), в остальных случаях σ_a выше ожидавшейся.

Для объяснения аномальных зависимостей σ_a от ΔP для волокон с привитым ПТФХЭ (таблица) с позиций адсорбционной теории адгезии необходимо предположить [1], что свободная поверхностная энергия привитых волокон зависит от условий синтеза привитого полимера.

Структура привитого полимера формируется в поле действия молекулярных сил поверхности волокна, ограничивающих их подвижность (набор конформаций обедняется), состояние которой непрерывно меняется в результате прививки, и соответственно меняется влияние на укладку расположенных цепей. Поэтому зависимости σ_a от ΔP имеют экстремальный харак-

тер. Возможно, при малых ΔP звенья цепей ПТФХЭ ориентируются так, что на поверхности образуется «частокол» атомов хлора, имеющих повышенную γ_k . В случае ПГФП, не имеющего полярных активных групп, никакая ориентация звеньев не может существенно увеличить γ_k , но все же укладка цепей на ПКА и ПЭТФ менее равновесна (и поэтому структура более ненасыщена), чем на ПП, поскольку адсорбционные силы, ограничивающие подвижность цепей ПГФП, в последнем случае меньше. К тому же ПП в процессе прививки находится в высокозластическом состоянии, и цепи его могут релаксировать, способствуя созданию более упорядоченной структуры в поверхностном слое.

Начиная с некоторого достаточно большого ΔP , полимеризация на поверхности происходит на собственном полимере. Вместо слоя с модифицированной структурой образуется «рубашка» привитого полимера, структура поверхности которой мало искажена влиянием подложки и обладает ожидавшимися свойствами, чем и объясняется независимость ее свойств от количества привитого полимера после достижения некоторого предельного ΔP . Этот предел зависит от природы прививаемого полимера и подложки.

В изученных системах прививка происходит в слое конечной толщины [4] (а не только на поверхности), определяемой проницаемостью полимера, а на состояние поверхности влияют цепи, образовавшиеся буквально на поверхности или в членосредственной близости к ней. Однаковая концентрация привитого полимера в поверхностном слое ПП и ПКА создается при различных ΔP , значительно больших для ПП, чем для ПКА; соответственно максимум на кривой зависимости σ_a от ΔP для ПП сдвинут в область больших ΔP . Но, в отличие от исходной поверхности, поверхность привитых волокон шероховата (имеет микронеровности) [1]. Следовательно, реальная площадь контакта со связующим для привитых волокон больше, чем для исходных, и величины σ_a привитых волокон несколько завышены.

Авторы благодарят Г. В. Агееву, принимавшую участие в проведении экспериментов.

Выводы

1. Исследовано влияние привитой полимеризации трифторметилена и гексафторметилена на поверхностные свойства ориентированных поликарбонатных, полиэтилентерефталатных и полипропиленовых волокон.

2. Зависимость адгезии связующих к волокнам от количества привитого полимера имеет экстремальный характер в случае прививки полигексафторметилена и монотонно снижается в случае прививки полигексафторметилена; симметрично адгезии изменяется смачиваемость.

Результаты объяснены с точки зрения адсорбционной теории адгезии зависимостью структуры и обусловленной ею свободной поверхностной энергией волокон с привитым полимером от природы поверхности, на которой проводится синтез.

Поступила в редакцию
26 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, Л. Б. Александрова, Л. Б. Сметанина, Высокомолек. соед., 8, 1164, 1966.
2. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Сб. Проблемы физико-химической механики дисперсных и пористых материалов, изд-во «Знание», 1967, стр. 609.
3. W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 55, 19, 1963.
4. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A9, 2363, 1967.
5. Г. В. Ширяева, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1965, № 3, 57.
6. А. И. Куриленко, Л. Б. Александрова, Химич. волокна, 1965, № 3, 65.
7. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, № 6, 944.

8. А. И. Курilenko, Г. В. Ширяева, Сб. Проблемы физико-химической механики дисперсных и пористых материалов, изд-во «Знание», 1967, стр. 299.
 9. А. И. Курilenko, Л. Б. Александрова, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 187.
 10. А. И. Курilenko, Г. В. Ширяева, Докл. АН СССР, 165, 383, 1965.
-

MODIFICATION OF ADHESION BEHAVIOR OF SYNTHETIC FIBERS BY RADIATION GRAFTING OF FLUOROOLEPHINES

A. I. Kurilenko, I. G. Nikulina, E. P. Danilov

S u m m a r y

Graft-copolymerization of C_3F_8 on oriented polypropylene, polyethyleneterephthalate and polycaproamide fibers has been carried out by direct γ -rays of Co^{60} exposition in the monomer vapour. Adhesion to polyvinylalcohol and wetting with increase of the grafted polymer decrease to the certain limit depending on the fiber nature. The results on the surface behaviour has been explained with adsorption theory of adhesion.