

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

УДК 677.494

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский,
И. Г. Никулина, В. Л. Карпов*

Для изготовления kleеных волокнистых материалов, в которых волокна склеены между собой в местах контакта собственным поверхностным слоем, используют комбинированные волокна [1, 2], имеющие различную природу и структуру полимеров в объеме и на поверхности. Комбинированные волокна получают, нанося различными методами на поверхность ориентированных волокон слой термопластичного полимера, способного

Таблица 1

Характеристика материалов

Шифр материала	Δ диаметр волокон, мк	Степень кристалличности, оцененная рентгенографически	ΔP^* , %	ΔP_1^{**} , %	Количество ПВ		v^{***} , мг/см ² ·час	K , отн. ед.
					ΔP , %	мг/см ² ·10 ²		
Пленки:								
ПП-80	80	26	17,0	23	0,38	1,4	1,01	—
ПП-30	30	54	9,5	20,6	0,85	1,2	0,26	—
ПП-10	10	54	4,8	10,8	2,2	1,0	0,07	—
Волокна:								
ПП	30	71	20,0	72,0	2,9	2,0	0,06	1,0
ПЭТФ	20	63	8,5	22,8	1,07	0,71	0,011	1,6
ПКА	20	69	3,2	10,6	0,86	0,5	0,0018	1,0

* Равновесная сорбция Ст из жидкой фазы при 25°.

** То же в пересчете на аморфный полимер.

*** Средняя скорость полимеризации в первые 10 час.

размягчаться (при нагревании, в растворителях) в условиях, не влияющих на структуру и свойства исходного волокна. Универсальным является метод синтеза гомополимера на поверхности волокон.

Опубликовано много исследований процессов синтеза привитых полимеров на волокнах [3], однако адгезионные и механические свойства волокон, модифицированных прививкой, изучены недостаточно.

В данной работе изложены результаты изучения процесса получения комбинированных волокон и пленок методом полимеризации стирола (Ст) на поверхности синтетических волокон и пленок, а также результаты изучения их механических и адгезионных свойств.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с промышленными синтетическими волокнами различной природы: поликапроамидными (ПКА), полизилентерфталатными (ПЭТФ) и полипропиленовыми (ПП). Для получения данных о влиянии структуры материала на процесс синтеза полистирола (ПС) были проведены также опыты с пленками ПП различной толщины.

Полимеризацию Ст из газовой фазы инициировали перекисью бензоила (ПБ), нанесенной на поверхность материалов [4]. Ст является удобным мономером для изготовления модельных волокон: ПС хорошо растворим в веществах, в которых синтетические волокна лишь слабо набухают без изменения своей структуры и свойств. Характеристики волокон и пленок содержатся в табл. 1. Толщина пленки Δ уменьшается примерно пропорционально степени вытяжки, соответственно различаются структура и свойства пленок.

Степень эриентации ПП, оцененная по величине σ_{\max} на диаграмме изометрического нагрева (ДИН) для пленки $\Delta = 30 \text{ мк}$ (ПП-30), втрое выше, чем в пленке $\Delta = 80 \text{ мк}$ (ПП-80).

Образцы выдерживали 5 мин. в 0,5%-ном растворе ПБ в бензole. Содержание ПБ определяли иодометрически после отмычки образцов в хлороформе. После удаления бензола из волокон образцы помещали на различное время в насыщенные при 95° пары Ст. В этих же ампулах находились контрольные образцы, не обработанные раствором ПБ. От гомополимера ПС образцы отмывали бензолом в аппаратах Сокслета в течение 60–80 час. Количество синтезированного ПС (ΔP) выражено в процентах от исходного веса образцов.

Степень кристалличности (СК) оценивали рентгенографически. Методика исследования механических и термомеханических свойств волокон и пленок описана в [5], адгезионных — в [6]. Все измерения проводили с отдельными моноволокнами.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, целью работы было изучение возможности синтеза гомополимера ПС в поверхностном слое материалов в условиях, обеспечивающих сохранение их структуры и механических свойств. Существенно было проследить за процессом образования и распределения ПС

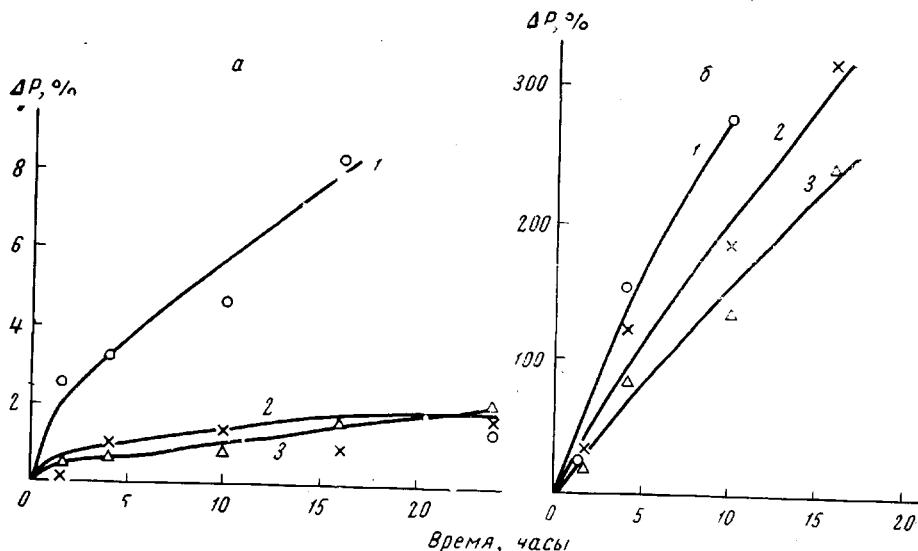


Рис. 1. Зависимость привеса исходных (а) и содержащих ПБ (б) пленок ПП от длительности их выдержки в парах Ст

Толщина пленок: 1 — 10, 2 — 30 и 3 — 80 мк

в материале, что методически проще выполнить на пленках. Выводы из результатов этих опытов с определенными ограничениями могут быть отнесены и к волокнам.

На пленках ПП, содержащих ПБ, скорость образования ПС примерно на два порядка выше, чем на исходных (рис. 1), и увеличивается с ростом толщины пленки, так что при $\Delta = 80 \text{ мк}$ она почти вдвое больше, чем при $\Delta = 10 \text{ мк}$. При сложении пленки в пакет (края сложенных пленок сваривали) предельное количество ПС падает пропорционально уменьшению удельной поверхности образца (табл. 2), следовательно, ПС образуется преимущественно в поверхностном слое материала. Количество ПБ,

захваченной материалом, пропорционально его удельной поверхности. В условиях синтеза ПС концентрация Ст в пленках близка к равновесной, поскольку скорость сорбции Ст, например пленкой ПП-80, в начальный период на порядок выше, чем скорость полимеризации (рис. 1 и 3).

Значительная доля ПС отмывается простым погружением пленки в бензол при 20°, причем она тем больше, чем тоньше пленка, т. е. ПС образует слой на поверхности материала. Кипячение в бензоле удаляет ПС из слоя пленки, непосредственно прилегающего к поверхности, и, естественно, более эффективно для тонких пленок. Чем меньше проницаемость и толщина материала, тем больше доля ПС, образующегося непосредственно на поверхности. Дальнейшее длительное экстрагирование не уменьшает содержание ПС в ПП, что, однако, не означает, что ПС химически привит к пленке. Часть ПС может образоваться в объеме материала, и этот ПС не экстрагируется. В контрольном опыте вес ПС (мол. вес = $3,6 \cdot 10^5$), помещенного в пакет из пленки ПП-30, за 30 час. кипячения в бензоле не изменился, т. е. гомополимер ПС не способен диффундировать через ПП в этих условиях.

Ниже приведены результаты отмыки пленок ПП от ПС.

Пленки	ПП-10	ПП-30	ПП-30
ΔР после синтеза ПС, %	195	220	191
ΔР после 40 мин. выдержки в бензоле при 20°, %	55	150	160
ΔР после 3 час. экстракции в бензоле в аппарате Сокслета, %	15,6	86	91
Эффективность прививки, % до фракционирования после фракционирования	8	39	40
	5	16,4	19

Результаты фракционирования пленок ПП в кипящем толуоле показывают, что около половины оставшегося после отмыки ПС является гомо-

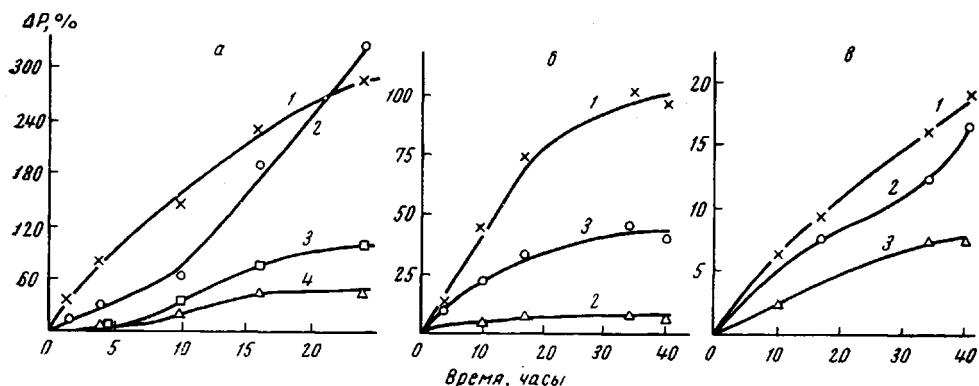


Рис. 2. Зависимость привеса волокон ПП (а), ПЭТФ (б) и ПКА (в) от длительности их выдержки в парах Ст. Волокна, содержащие (1, 2) и не содержащие ПБ (3, 4) до отмыки (1, 3) и после отмыки (2, 4) ПС

полимером. Елизкие данные получены для системы полиэтилен — ПС [7]. Следовательно, привита только небольшая часть синтезированного полимера (5—19%), причем частично за счет перекисей, имеющихся в макромолекулах ПП, а частично реакцией передачи цепи на подложку. Вероят-

Таблица 2

Зависимость предельного привеса ПС от толщины пакета пленок

Пленка	Число слоев пленки в пакете	Δ, мк	ΔР, %
ПП-80	1	80	53,7
	2	160	24,4
ПП-30	1	30	33,7
	2	60	12,7
	3	90	8,6

но, что большая часть привитых цепей находится в поверхностном слое материала.

Сходным образом протекает процесс полимеризации на волокнах (рис. 2). Большая часть ПС с волокон отмывается, причем с волокон ПП отмывается практически весь ПС, синтезированный в первые часы (ПС образует «рубашку» гомополимера на волокнах).

В условиях полимеризации Ст инициатор распадается полностью

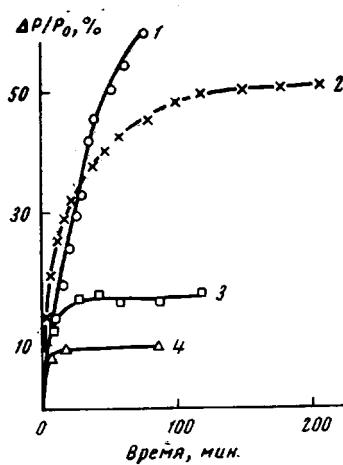


Рис. 3

Рис. 3. Сорбция стирола на пленках ПП при температуре 95° (1, 2) и 25° (3, 4): из газовой фазы: 1 — ПП-10, 2 — ПП-80; из жидкости: 3 — ПП-80, 4 — ПП-30

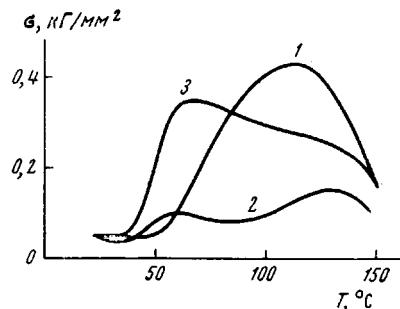


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма изометрического нагрева волокон ПП:

1 — исходное, 2 — $\Delta P = 33\%$, 3 — $\Delta P = 51\%$

за первые часы. (Энергия активации распада 30 ккал/моль.) Однако скорость реакции сохраняется постоянной на протяжении 20—40 час., что свидетельствует о сохранении неизменным числа растущих цепей. Этот вывод подтверждается тем, что молекулярный вес (M_w) * ПС, отмытого с волокн ПЭТФ, увеличивается со временем полимеризации от $3,8 \cdot 10^5$ после 10 час. до $8,6 \cdot 10^5$ после 40 час. реакции, т. е. в значительной мере увеличение ΔP обусловлено увеличением длины молекул.

Влияние природы волокна на скорость полимеризации проявляется в изменении концентрации Ст в зоне полимеризации, поскольку в реакцию вступают молекулы, сорбированные аморфными областями материала. В предположении, что реакция описывается обычным уравнением для гомогенной полимеризации $v = K \cdot [M] \cdot v_{ин}$, где $v_{ин}$ пропорциональна количеству инициатора, а $[M]$ — равновесной сорбции, вычислены K — коэффициенты, пропорциональные константе скорости полимеризации. Величины K (выраженные в табл. 1 в относительных единицах) близки для волокон различной природы, хотя скорости образования ПС на ПП и ПКА различаются в 30 раз.

Таблица 3
Степень кристалличности (СК)
пленок ПП с ПС

Пленка	ΔP , %	Продолжительность прогрева, часы	СК, %
ПП-80	0	0	26
	1,7 *	24	47
	23,4	4	42
	200,0	24	33
ПП-30	0	0	54
	0,9 *	24	60
	27,0	4	57
	183	24	44

* Пленки без ПБ.

На пленках ПП, не обработанных ПБ, образуются незначительные количества ПС, и скорость полимеризации возрастает с уменьшением толщи-

* Определяли методом светорассеяния на приборе «Sofica».

ны пленки, хотя [M], наоборот, падает. Это можно объяснить увеличением концентрации перекисных групп [8, 9], образующихся в результате разрыва макромолекул при вытяжке пленки. Аномально высокая скорость полимеризации Ст на волокнах ПП, не содержащих ПБ (рис. 3), вызвана, вероятно, повышенной концентрацией перекисей, образовавшихся в ПП при его вытягивании выше некоторого предела, когда происходит превращение крупных кристаллов в мелкие (при сохранении общей СК), сопровождающееся разрывом цепей и увеличением внутренней поверхности кристаллитов [8].

В табл. 3—5 и на рис. 4 и 5 приведены результаты изучения структуры и свойств волокон и пленок с синтезированным на них ПС. Возрастание СК (табл. 3), снижение степени ориентации, падение величины $\sigma_{\text{макс}}$ на ДИН (рис. 5) пленок обусловлено повышением подвижности цепей ПП в условиях длительного прогрева ПП, насыщенного Ст, являющимся пластификатором. Некоторое снижение СК при $\Delta P = 200\%$ вызвано экранирующим действием ПС при снятии рентгенограмм, а не действительным разрушением кристаллических областей.

Особого внимания заслуживает изменение характера ДИН волокон ПП (рис. 4), на которых после проведения синтеза ПС появляется второй максимум $\sigma_{\text{макс}}$ при температуре $\sim 60^\circ$. В то же время величина первого максимума уменьшается, и он смещается в область более высоких температур, что связано с частичной разориентацией ПП, как это отмечалось выше для пленок. Величина второго максимума растет с увеличением количества ПС в волокне.

Появление второго максимума можно объяснить образованием непосредственно в процессе синтеза на поверхности и в объеме волокон структур ПС, ориентированных вдоль оси волокна [10, 11].

Отсутствие второго максимума на пленках обусловлено слабым ориентирующим действием материала ($\sigma_{\text{макс}}$ для исходной пленки ПП-30 на порядок меньше, чем для волокна).

Таблица 4

Физико-механические свойства волокон с ПС

Волокно	ΔP , % поole от- мычки	Механические свойства				ДИН						
		σ_p , $\text{kG}/\text{мм}^2$	ε_p , %	E_H , $\text{kG}/\text{мм}^2$	E_{cp} , $\text{kG}/\text{мм}^2$	$T_{\text{нач.}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс.}}^I$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс.}}^{II}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}$, $^\circ\text{C}$	$\sigma'_{\text{макс.}}$, $\text{kG}/\text{мм}^2$	$\sigma''_{\text{макс.}}$, $\text{kG}/\text{мм}^2$	
ПП	0	29	28	160	95	50	112	—	148	0,43	—	—
	33 *	30	90	110	35	38	128	59	151	0,15	0,10	—
	51	25	80	130	40	34	130	65	157	0,25	0,35	—
ПКА	0	87	19,5	560	415	49	186	79	210	1,15	2,10	—
	6,9 *	85	20	590	390	25	195	57	210	0,50	1,30	—
	16,6	78	22	590	275	25	—	110	211	2,00	—	—
ПЭТФ	0	69	18	1050	480	30	142	75	239	1,75	1,40	—
	8,2 *	71	27	980	290	35	—	78	243	2,10	—	—
	45,0	50	25	820	380	35	—	85	238	2,60	—	—

* Без инициатора.

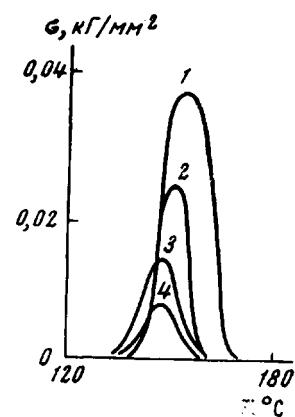


Рис. 5. Диаграммы изометрического нагрева пленок ПП:

ПП-30: 1 — исходная, 2 — ПП-30; 3 — исходная, 4 — $\Delta P = 148\%$.

Изменения в структуре волокон отражаются на их физико-механических свойствах, причем по изменениям свойств и по способности сорбировать Ст волокна образуют одинаковые ряды: ПП > ПЭТФ > ПКА. Как видно из табл. 4, прочность ПП и ПЭТФ с $\Delta P \sim 50\%$ уменьшается на 20%. Поскольку при этом в результате привеса сечение волокна увеличивается на $\sim 50\%$, это кажущееся снижение прочности вызвано тем, что прочность синтезированного ПС ниже прочности волокон, но выше прочности блочного неориентированного ПС, что подтверждает вывод об образовании ориентированных структур ПС. В противном случае должно было наблюдаться снижение σ_p во столько раз, во сколько увеличилась площадь сечения волокна.

Таблица 5
Адгезия ПС к волокнам

Волокно	$\Delta P, \%$ *	$\sigma_{\text{адг}}, \text{kG/cm}^2$	$\sigma_{\text{когез}}, \text{kG/cm}^2$
ПП	0	36 ± 3	—
	5,9	66 ± 3	71,7
	51	$97,6 \pm 5$	85,8
	75	Когезия	84,8
ПЭТФ	0	$54,8 \pm 3$	—
	3,4	53 ± 2	—
	33	90 ± 4	—

* После отмычки ПС.

Начальные модули E_n волокон уменьшаются. Особенно сильно изменяется величина разрывного удлинения ε_p для ПП, на диаграмме растяжения которого появляется участок значительной деформации (вынужденной высокоэластичности) при достижении напряжения, близкого к разрывному. Очевидно, в этом случае привитый ПС действует как пластификатор.

Образование на поверхности привитых цепей ПС приводит к значительному увеличению адгезии волокон к ПС. Уже при $\Delta P = 5,9\%$ адгезия возрастает вдвое, при $\Delta P = 51\%$ — втрое, а при $\Delta P = 78\%$ волокно рвется при попытке выдернуть его из склейки. Аналогичное увеличение адгезии наблюдается и для ПЭТФ волокон. Этот эффект объясним с позиции диффузионной теории адгезии. Цепи ПС, привитые на поверхности волокна, растворяются в нанесенном на него связующем и после удаления растворителя образуется склейка, практически не имеющая четкой границы раздела между поверхностью волокна и связующим, что обеспечивает максимальную прочность сцепления связующего с волокном.

Таким образом, комбинированные волокна, полученные полимеризацией Ст из газовой фазы на синтетических ориентированных волокнах, имеют различную структуру и свойства в объеме и на поверхности. Поверхностный слой гомополимера может использоваться как связующее. Находящийся под ним слой цепей ПС, привитых к поверхностным молекулам исходного волокна, обеспечивает повышенную прочность адгезионного сцепления связующего с волокном. При этом практически сохраняются высокие механические свойства исходных волокон, так как синтезированный преимущественно на поверхности гомополимер ПС не влияет на структуру и свойства исходных волокон.

Авторы выражают благодарность Н. М. Больбиту за проведение измерений молекулярных весов.

Выводы

1. Исследован процесс получения комбинированных волокон и пленок методом полимеризации стирола из газовой фазы, инициируемых перекисью бензоила, нанесенной на поверхности ориентированных синтетических материалов.

2. Изучены термомеханические, механические и адгезионные свойства комбинированных волокон. Адгезия возрастает в несколько раз при сохранении механических свойств волокон. В процессе синтеза образуются ориентированные структуры полистирола.

Поступила в редакцию
12 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Katz, M. Makansi, Пат. США, 3121698, 1964; РЖХим., 12C895П, 1965.
 2. H. Lucke, Aghäsion, 1964, № 12, 501.
 3. А. А. Конкин, М. П. Зверев, Полиолефиновые волокна, изд-во «Химия», 1966.
 4. Z. Maýásek, M. Lazár et al., Пат. ЧССР, 108720, 1963.
 5. С. Л. Добрепов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, 944.
 6. А. И. Куриленко, Г. В. Ширяева, Высокомолек. соед., 8, 578, 1966.
 7. В. Чен, Г. Фридлендер, Химия и технология полимеров, 1963, № 12, 46.
 8. Ф. Геледжи, Л. Одор, Химия и технология полимеров, 1963, № 12, 30.
 9. Р. А. Веселовский, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 8, 744, 1966.
 10. А. В. Власов, Н. В. Михайлов и др., Химич. волокна, 1963, № 6, 24.
 11. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., 8, 2024, 1966; Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., А9, 2697, 1967; Н. Х. Файзи, Н. А. Словохотова, Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б9, 879, 1967.
-

PREPARATION AND BEHAVIOR OF COMBINED FIBERS

*E. P. Danilov, A. I. Kurilenko, V. A. Temnikovskii,
I. G. Nikultina, V. L. Karpov*

Summary

Rising of polystyrene (PS) films on surface of polycaproamide, polyethyleneterephthalate and polypropylene fibers and polypropylene film at styrene polymerization from gaseous phase initiated by benzoyl peroxide spreaded on the fibers or films has been studied. The polymer is formed mostly on the surface and partly in the volume of the materials. Molecular weight of PS obtained on polypropylene is 10^5 – 10^6 and proportional to the reaction time, minor share of it is grafted (0.05–0.19 for polypropylene). Mechanical and adhesion behavior of the combined fibers have been studied. By means of isometric heating it has been shown that PS on polypropylene is obtained in the oriented form that brings about increase of the fiber strength. Fiber adhesion to PS is increased by several times which is explained by diffusion theory of adhesion.