

5. W. Funke, W. Gebhardt, H. Roth, K. Hamann, Makromolek. Chem., **28**, 17, 1958.
6. M. Bohdanecký, J. Mleziva, A. Sternschuss, V. Zvonar, Makromolek. Chem., **47**, 201, 1961.
7. R. S. Riven, Phil. Trans., A-241, 379, 1948.
8. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Е. С. Осипова, Н. И. Можжекова, Н. Ф. Пугачевская, О. И. Савичева, Г. М. Авдеева, Высокомолек. соед., А11, 2475, 1969.

УДК 677.4:620.179.4

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДГЕЗИЮ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ К ОРИЕНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ВОЛОКНАМ

*А. И. Куриленко, И. Г. Никулина, Г. В. Ширяева*

В работе изучали температурную зависимость прочности адгезионного сцепления синтетических волокон различной природы с поливинилацетатом, полистиролом, поливиниловым спиртом и эпоксидным полимером. В литературе мало сопоставимых количественных данных по адгезии полимерных связующих к волокнам, и, по нашим сведениям, влияние температуры на адгезию волокон не исследовалось. Проведение таких исследований представляет интерес не только в научном, но и в практическом отношении в связи с проблемой kleеных волокнистых материалов.

### Методика эксперимента

Опыты проводили с волокнами полизтилентерефталата (лавсана), поликарбамида (капрона), поливинилового спирта (ПВС) и полипропилена промышленного изготовления (диаметром  $\sim 20 \text{ мк}$ ). Характеристики волокон приведены в [1].

Адгезию определяли методом сдвига моноволокна относительно микроблока связующего [1], позволяющим вычислять удельную прочность адгезионного сцепления  $\sigma$ ,  $\text{kG}/\text{cm}^2$ , и проводить разрушение склейки в сходных условиях, имитирующих нагружение элементарного узла нетканых волокнистых материалов со структурой ткани. Каждое значение  $\sigma$  в тексте — среднее из 20—40 измерений, среднеквадратичная ошибка менее 10%. Склейки готовили из 5% растворов полистирола в стироле, поливинилацетата в ацетоне, поливинилового спирта в воде, которые наносили на поверхность перекрещенных волокон в местах их контактов и затем выдерживали 24 часа при  $20^\circ$  и 3 часа при  $100^\circ$  для полистирола и при  $80^\circ$  — для поливинилацетата. Эпоксидный полимер ЭД-5 отверждали полизтиленполиамидом по обычной методике. Все операции проводили на воздухе.

### Результаты и их обсуждение

Ранее была установлена [1] корреляция между экспериментальными величинами адгезионной прочности сцепления и параметром, характеризующим величины свободной поверхностной энергии волокон и связующих различной природы, объясненная с точки зрения адсорбционной теории адгезии. Такая же корреляция, в принципе, наблюдается в приведенных данных для каждой серии экспериментов. Величины  $\gamma_k$  (критического поверхностного натяжения) равны 46, 43 и 31  $\text{эр}/\text{см}^2$  для капрона, лавсана и полипропилена соответственно [1]. При  $20^\circ$  по убыванию адгезии ПВС к волокнам последние образуют ряд: капрон > лавсан > > полипропилен (рис. 1).

Поливинилацетат имеет также наименьшую адгезию к полипропиленовому волокну. Однако по убыванию величин адгезии поливинилацетата к другим волокнам образуется ряд: ПВС > лавсан > капрон, не совпадающий с рядом по величинам  $\gamma_k$ . Вероятно, эти отклонения отчасти вызваны специфическим взаимодействием полярных групп полимеров связующего и волокон на поверхности их контакта. ПВС имеет наибольшую концентрацию полярных групп и наибольшую адгезию; лавсан и

капрон соответственно мельшую, и наименьшая адгезия получена для неполярного полипропилена.

При использовании полистирола, ПВС и ЭД-5 в качестве связующих для всех волокон наблюдается монотонное уменьшение  $\sigma$  с ростом температуры. Для полистирола и волокон ПВС в интервале температур от  $-75$  до  $+100^\circ$   $\sigma$  уменьшается от  $175$  до  $10 \text{ кГ/см}^2$ .

Температура, $^\circ\text{C}$	$-75$	$0$	$20$	$40$	$60$	$80$	$100$
$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$175$	$137$	$118$	$95$	$69$	$29$	$10$

Для ПВС и различных волокон адгезия также уменьшается с ростом температуры и таким образом, что соотношение между величинами  $\sigma$  волокон полипропилена и лавсана (или капрона) резко увеличивается, так что при  $130^\circ$  они отличаются на порядок, в то время как при  $20^\circ$  отличались в 2–3 раза. Понижение адгезии с ростом температуры обуслов-

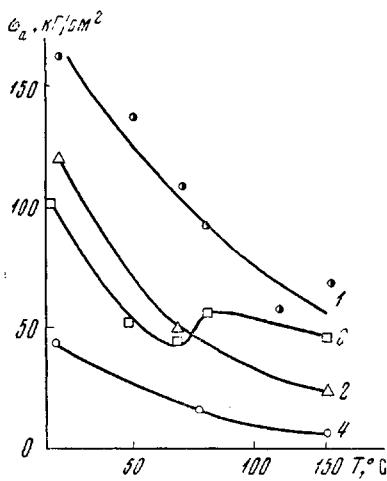


Рис. 1. Зависимость адгезии от температуры:

1 — связующее ЭД-5, волокно лавсановое; 2 — связующее ПВС, волокна:  
2 — капроновое, 3 — лавсановое,  
4 — полипропиленовое

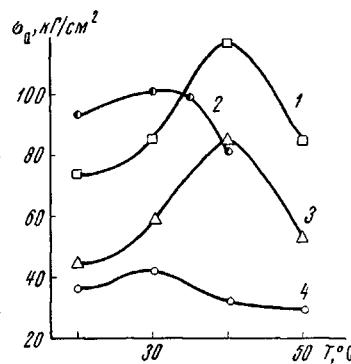


Рис. 2. Зависимость адгезии от температуры для связующего поливинилацетата и для волокон:

1 — лавсанового, 2 — поливинилспиртового, 3 — капронового,  
4 — полипропиленового

лено усилением теплового движения и соответствующим изменением условий роста трещин на поверхности контакта полимеров.

Совершенно другой характер имеют кривые зависимости адгезии от температуры в случае использования в качестве связующего поливинилацетата (рис. 2, таблица). С ростом температуры адгезия ко всем волокнам сначала увеличивается, затем резко уменьшается, т. е. имеет отчетливый экстремальный характер в области температур  $30$ – $40^\circ$ . Напри-

#### Зависимость адгезии волокон к поливинилацетату от температуры

Волокно	$\sigma \pm \Delta \sigma, \text{kG/cm}^2$			
	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$
Поливинилспиртовое *	$93,1 \pm 5,8$	$101,3 \pm 5,6$	$81 \pm 6,3$	—
Лавсановое	$73,9 \pm 6,2$	$86,6 \pm 3,6$	$100 \pm 8,8$	$84,2 \pm 6,5$
Капроновое	$44,4 \pm 3,2$	$58,4 \pm 6,7$	$84,6 \pm 6,9$	$51,2 \pm 3,8$
Полипропиленовое	$36,6 \pm 8,1$	$41,5 \pm 2,4$	$31,5 \pm 2,6$	$29,2 \pm 2$
Пленка поливинилацетата **	$2,03$ —	$1,01$ —	$0,77$ —	$0,59$ —

\* При  $35^\circ$   $\sigma = 99,2 \pm 1 \text{ кГ/см}^2$ . \*\* Прочность пленки,  $\text{kG/cm}^2$ .

мер, для волокон капрона при  $40^\circ$  адгезия почти вдвое больше, чем при  $20^\circ$ . Но при  $80^\circ$  склейки поливинилацетата с любым волокном практически не имеют измеримой прочности. Прочность на растяжение пленки ПВС с ростом температуры резко понижается (таблица) и при  $70-80^\circ$  пленка течет под действием собственного веса. Специальными опытами было показано, что на величину  $\sigma$  не оказывают влияния механические свойства волокон при варьировании величин начального модуля упругости и удлинения волокон к моменту разрушения склеек на порядок. Изменение механических свойств волокон в изученном интервале температур было заведомо меньше. Аналогичную экстремальную зависимость получили Каргин, Малинский и Прокопенко [2] при изучении температурной зависимости прочности kleевого соединения поливинилацетатом стеклянных и металлических пластинок. Предложенное [2] объяснение этого эффекта применимо и к данным системам. Максимум адгезии обусловлен конкуренцией двух процессов, вклад которых в суммарный эффект зависит от температуры. С ростом температуры облегчается развитие микротрещин на поверхности контакта полимеров и уменьшается предельная нагрузка, необходимая для разрушения склеек, — адгезия падает. Однако в области температуры стеклования (равной для ПВА  $\sim 30^\circ$ ) резко увеличивается скорость релаксационных процессов, что приводит к увеличению прочности склейки.

Вся сумма полученных данных по величинам прочности склеек свидетельствует об адгезионном характере их разрушения. Этот вывод следует из того, что, во-первых, прочность склеек во всех случаях меньше когезионной прочности связующих и, во-вторых, существенно зависит от природы волокон в широком температурном интервале. Например, адгезия поливинилацетата к лавсановым волокнам в несколько раз больше, чем к полипропиленовым (рис. 2, таблица) в интервале температур  $20-50^\circ$ .

Величина и температура максимума адгезии зависит от природы волокна. Для волокон полипропилена и ПВС наблюдалось небольшое увеличение  $\sigma$  (на 8–14%) при  $30-35^\circ$ , для капрона и лавсана — значительное (на 60–90%) и при  $35-40^\circ$ . Это также свидетельствует об адгезионном характере разрушения склеек — напряжения концентрируются на поверхности контакта полимеров и при разрушении склеек преодолеваются силы физического взаимодействия макромолекул связующего и волокна. Характер взаимодействия определяется природой поверхности волокна, что проявляется в величине и положении максимума на графике зависимости адгезии поливинилацетата к волокнам от температуры.

## Выводы

Изучена зависимость прочности адгезионного сцепления синтетических волокон с линейными полимерами.

Для склеек поливинилацетата с волокнами поликарбоната, полиэтилентерефталата, поливинилового спирта и полипропилена наблюдается экстремальная зависимость адгезии от температуры, объясненная влиянием процессов релаксации на величины перенапряжений, развивающихся на поверхности контакта полимеров при нагружении склеек.

При использовании в качестве связующих полистирола и поливинилового спирта адгезия ко всем волокнам монотонно убывает с ростом температуры.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, Г. В. Ширяева, Высокомолек. соед., 8, 578, 1966.
2. Ю. М. Малинский, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1832, 1964.