

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛАСТИКОВ, АРМИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

*Ю. С. Липатов, С. Е. Артеменко, Н. К. Ивченко,  
Е. В. Лебедев, В. В. Андреева, Г. П. Овчинникова*

Одним из методов направленного изменения свойств полимерных материалов является армирование их волокнистыми наполнителями и в частности химическими волокнами. Как известно [1], принцип создания армированного материала основан на взаимодействии волокна со связующим, которое на первой стадии сводится к процессам смачивания и пропитки. В ходе дальнейшего отверждения происходит изменение структуры и величины поверхностной энергии связующего, сопровождающееся изменением условий взаимодействия на границе раздела. Наличие внутренних напряжений, обусловленных усадкой, приводит к образованию участков с неплотным прилеганием связующего и появлению микропустот.

Армирование пластиков химическими волокнами представляет тот случай, когда адгезионные процессы на поверхности волокно — связующее могут сопровождаться диффузией цепных молекул связующего и их сегментов [2]. Однако в литературе отсутствуют морфологические данные для систем такого типа. Цель настоящей работы — изучение морфологии связующего и наполнителя в зоне их контакта.

Исследование подвергали пластики следующего состава: эпоксидная смола ЭД-5, пластифицированная 20% диэтиленгликоля, отверженная полиэтиленполиамином, наполненная вискоаным (в соотношении 2:3) и капроновым (в соотношении 1:1) волокнами; анилино-фенолформальдегидная смола (АФФ), наполненная вискозным волокном в том же соотношении. Образцы готовили по обычной технологии, включаяющей стадию пропитки, прессования и термообработки. Последние операции проводили в условиях, приведенных в таблице.

**Условия формования пластиков**

Связующее	Прессование			Термообработка	
	<i>p, кГ/см<sup>2</sup></i>	<i>T, °C</i>	время, мин.	<i>T, °C</i>	время, часы
ЭД-5	10	80	15	80	3
АФФ	80	150	15	120	0,5

Для обнажения внутренних слоев образцы подвергали шлифовке и полировке алмазной пастой, после чего тщательно отмывали. Удаление следов механической обработки и контрастирование проводили с помощью травления в кислородной плазме безэлектродного высокочастотного разряда [3]. Дальнейшее препарирование сводилось к получению реплик с поверхности объектов [4]. Морфологическое исследование проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100В.

Морфологическая неоднородность связующего проявляется в существовании структурных образований неправильной формы (рис. 1, *a*, 2, *a*). На рис. 1, *b*, *v* и 2, *b* имеются две зоны — собственно связующее и зона волокна. Характерным для всех композиций является отсутствие четкой границы между волокном и связующим. Отсутствие границ выражается в том, что при сохранении четкого контраста между отдельными структурными элементами как матрицы, так и наполнителя не удается обнаружить непрерывной линии, разделяющей волокно и связующее. Различие в условиях формования пластиков приводит к существенным морфологи-

ческим изменениям волокон. Например, увеличение температуры прессования до  $150^{\circ}$  и давления до  $80 \text{ кГ/см}^2$  в среде АФФ приводит к тому, что слоевая морфология вискозного волокна становится более грубой (рис. 2, б) по сравнению с тем же волокном в композиции с ЭД-5 (рис. 1, в). Однако характер контактной зоны и в этом случае остается прежним, т. е. четкая линия, разделяющая волокно и связующее, отсутствует. Такое состояние

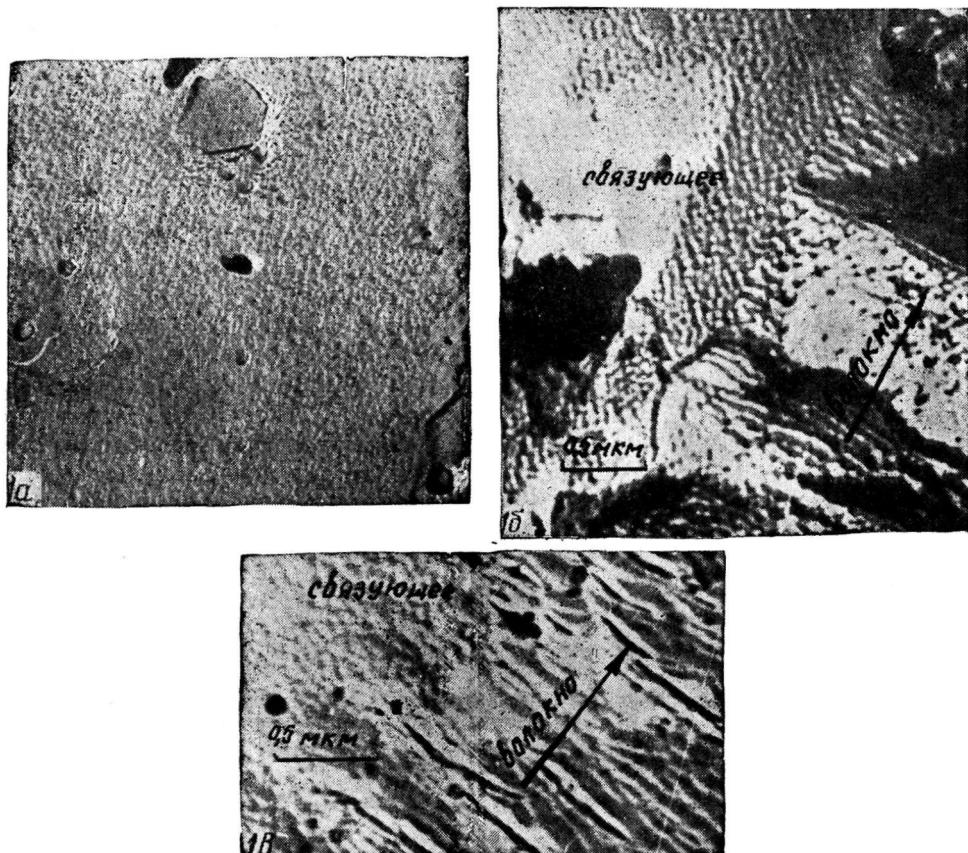


Рис. 1. Микрофотографии реплик с поверхности эпоксидной отверженной смолы (а) и армированной капроновым (б) и вискозным волокнами (в)

контактной зоны может быть обусловлено следующим. В силу гетерогенности самого волокна [5–7] его поверхностные слои содержат участки аморфной и кристаллической фаз. В начальной стадии формования пластика, когда связующее находится в состоянии форполимера, его молекулы диффундируют в объем волокна. Можно предположить, что наиболее легко молекулы связующего внедряются на аморфных и дефектных участках волокон и в меньшей мере в упорядоченных, кристаллических областях. Далее в процессе полимеризации проникшие в объем волокна молекулы связующего реагируют между собой, образуя в поверхностных слоях волокон области, заполненные отвержденным связующим.

Таким образом, в отличие от минеральных волокон при армировании химическими волокнами в ходе пропитки и последующего отверждения происходит диффузия молекул связующего в неупорядоченные и дефектные области волокна. Это приводит к изменению морфологии в поверхностных слоях наполнителя, выражаемомуся в том, что поверхность волокна теряет четкие очертания, а вместо нее появляется переходный слой.

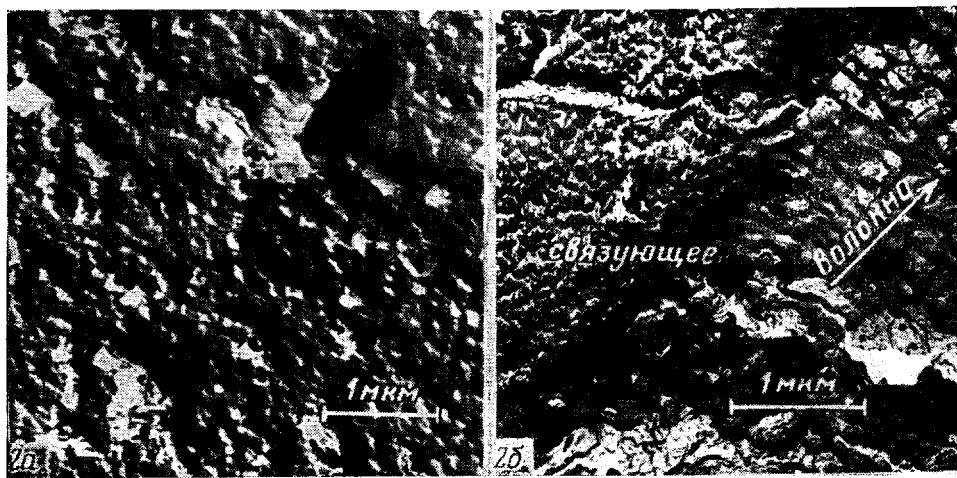


Рис. 2. Микрофотографии с поверхности отверженной АФФ (а) и армированной вискозными волокнами (б)

В этом слое при отсутствии термодинамической совместимости реализуется такое распределение одного компонента в другом, при котором возникает микрогетерогенная система, состоящая из отдельных микрообъемов контактирующих фаз, что и отличает такие композиции от традиционных стеклопластиков.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР  
Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию  
10 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
3. Л. И. Безрук, Физ. химич. мех. материалов, 4, 1105, 1968.
4. А. А. Пильянович, Практика электронной микроскопии, Машгиз, 1961.
5. В. А. Берестнева, Л. С. Дубова, Т. С. Пряников, Л. А. Федин, Высокомолек. соед., 6, 1302, 1964.
6. А. П. Очковский, М. П. Носов, Л. И. Безрук, Г. С. Мельник, Высокомолек. соед., А13, 118, 1971.
7. С. П. Папков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972, стр. 272.

УДК 541.64 : 547 (315.2+253.4)

#### РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ ИЗОПРЕН — БУТИЛЛИТИЙ — ТЕТРАМЕТИЛ-ЭТИЛЕНДИАМИН — ГЕКСАН

*А. А. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник,  
К. К. Калниньш*

На основании исследования кинетики полимеризации изопрена на системе бутиллитий ( $BuLi$ ) — тетраметилэтилендиамин (ТМД) в углеводородной среде, изучения микроструктуры полученных полимеров, ИК-спектров олигоизопрениллития (ОИЛ) и его комплексов с ТМД, а также вискозиметрических измерений «живого» полизопрениллития и дезактивированного полимера сделаны заключения о причинах повышения реак-