

калькой этой структуры получают поликапроамид в так называемых мезоморфных формах [5, 11, 12].

Таким образом, равновесная температура плавления, определенная по анизотропии теплового расширения решетки, должна рассматриваться как температура перехода в жидкокристаллическое состояние.

Киевский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
2. R. Brill, Z. phys. Chem., B53, 61, 1943.
3. L. G. Wallner, Monatsh. Chem., 79, 279, 1948.
4. R. Brill, J. prakt. Chem., 161, 49, 1942.
5. F. Rybníkář, J. Burda, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 314, 1961.
6. A. Ш. Гойхман, Г. А. Осокин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., A10, 1642, 1968.
7. D. Vogelsang, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
8. T. Arakawa, N. Fumio, N. Arai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1461, 1969.
9. K. Ishikawa, K. Miyasaka, T. Okabe, Makromolek. Chem., 122, 122, 1969.
10. J. H. Magill, J. Polymer Sci., 7, A-2, 123, 1969.
11. Ch. Ruscher, V. Gröbe, A. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 214, 1961.
12. A. Ziabicky, Kolloid-Z., 167, 132, 1959.

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЕ ВОЛОКНО — ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА

Липатов Ю. С., Безрук Л. И.,
Артеменко С. Е., Андреева В. В.

Полипропиленовое волокно как армирующий материал пока не нашло применения из-за слабой адгезии к синтетическим смолам [1, 2]. Однако низкий удельный вес ($0,92 \text{ г}/\text{см}^3$) и высокая химическая стойкость [3] полипропиленового волокна представляют определенный интерес для использования его в качестве армирующего материала при создании органопластиков. Адгезию волокна к смоле можно улучшить путем обработки его в плазме газового разряда [4, 5], либо каким-нибудь иным способом, например нанесением соответствующих аппретов [6]. Изменение адгезионного взаимодействия при различных типах обработки косвенно может быть прослежено морфологическими исследованиями эпоксидных пластиков, армированных полипропиленовым волокном, так как по состоянию границы раздела смола — волокно можно судить о контакте между этими полимерами, который является одним из факторов, определяющих адгезию.

Объектами исследования служили: эпоксидная смола ЭД-20, отверждаемая полиэтиленполиариленом в количестве 15% от веса связующего, и полипропиленовое штапельное волокно 10 мкм; $\sigma=46,3 \text{ г}/\text{текс}$; $E=54,9\%$. Образцы пластика, армированного исходным полипропиленовым волокном, готовили путем пропитки волокна связующим и последующим прессованием при 80° и давлении $80 \text{ кГ}/\text{см}^2$. В случае армирования ЭД-20 активированным полипропиленовым волокном его предварительно обрабатывали либо в плазме безэлектродного высокочастотного разряда (БВР) в течение 1,5 часа, либо в коронном разряде в течение 5 мин. Последую-

щие операции и условия формования были такими же, как и для пластика, армированного исходным полипропиленовым волокном. Полученные композиции подвергали шлифовке, полировке и травлению в плазме БВР в течение длительного времени (~3 часа) с тем, чтобы избавиться от следов механической обработки. Дальнейшее препарирование велось методом реплик с помощью вакуумного напыления углерода. Удаление с поверхности реплики остатков полимера, который в результате хорошей адгезии к углероду отрывается вместе с ней, велось прокаливанием сеточек с репликами в вакууме при температуре термического разложения полимера.

Просмотр и фотосъемку полученных реплик осуществляли при инструментальных увеличениях, в основном 10 000 и 50 000 в микроскопе JEM-100C.

Результаты морфологических исследований представлены на рис. 1–4.

Из рис. 1 видно, что для полипропиленового волокна, как и для других кристаллизующихся полимеров, характерна слоевая морфология. Слои располагаются ортогонально оси ориентации. Тонкая структура слоев выражается мультиламелярными образованиями со средней периодичностью ~50–60 Å внутри мультиламелей и ~50 Å в межмультимеллярных слоях.

Известно [2, 7], что переходный слой различной протяженности и морфологии способен складывать различия в упругих характеристиках компонентов (волокна и смолы) и тем самым повышать определенные деформационные свойства органопласта.

При изучении морфологии переходного слоя пластика, армированного полипропиленовым волокном, наблюдались два крайних случая образования граничного слоя между смолой и полипропиленовым волокном: 1) образование адгезионного граничного слоя в результате контакта между смолой и волокном; 2) образование адгезионного граничного слоя с реализацией переходного слоя шириной порядка 1 мкм. Граничный слой первого вида образуется в результате армирования ЭД-20 исходным полипропиленовым волокном (рис. 2, а). Однако взаимодействие между смолой и волокном очень мало, а на некоторых участках вообще может отсутствовать. Об этом свидетельствует рис. 2, б, где разрыв реплики происходит по границе раздела смола – волокно.

Известно, что разрыв по границе раздела может быть в том случае, если между ними не было молекулярного взаимодействия [8], т. е. существовали определенные пустоты из-за малой площади истинного контакта.

Кроме того, на поверхности промышленного волокна всегда находятся различные загрязнения органического и неорганического происхождения (замасливатель, пары воды и пр.), которые также будут снижать величину адгезионного взаимодействия со смолой при армировании. Удаление загрязнений с границы может повысить величину активной поверхности волокна с тем, чтобы процесс отверждения начался на поверхности волокна и смешался в глубь смолы. Повышение «активности», т. е. увеличение концентрации реакционноспособных участков волокна, возможно, как отмечалось выше, путем обработки его в плазме безэлектродного высокочастотного разряда или действием коронного разряда. В случае обработки в плазме, кроме активирования поверхности, происходит еще увеличение удельной поверхности волокна и частичное удаление органических загрязнений, так как обработка ведется в вакууме при непрерывной откачке продуктов разложения. Обработанное таким образом волокно при армировании дает размытый переходный слой, когда реализуются две границы раздела: между волокном и переходным слоем и между переходным слоем и смолой (рис. 3). Как видно, по своей морфологии переходный слой отличается от морфологии волокна и связующего, т. е. обработка волокна в плазме приводит к появлению на границе новообразований. Действие

Рис. 1. Морфология исходного полипропиленового волокна. Слева вверху — увеличенный участок мультиламели с микроперiodичностью ~ 60 Å. Стрелкой указано направление текстуры волокна

Рис. 2. Морфология граничного слоя эпоксидного пластика, армированного исходным полипропиленовым волокном. Стрелками показано направление текстуры волокна:

a — идеализированная граница раздела смола — волокно в случае достаточной площади истинного контакта; *б* — самопроизвольное разрушение реплики в граничном слое

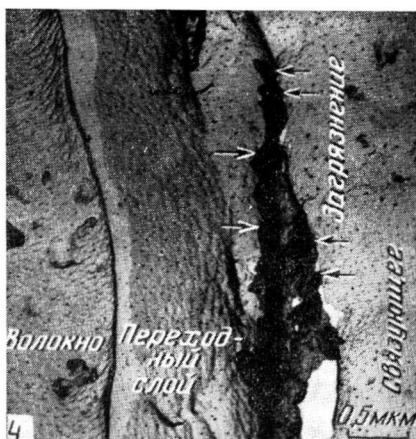
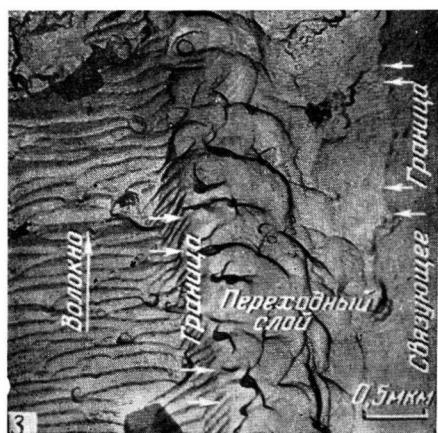
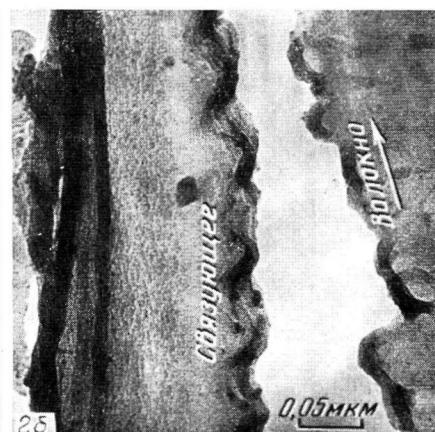
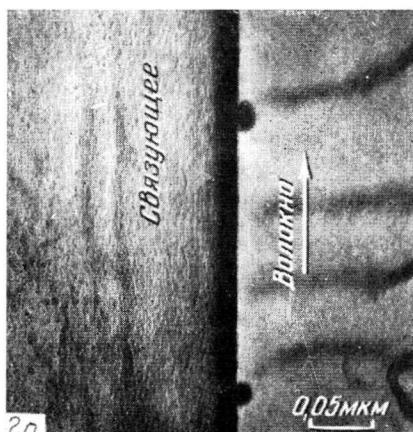


Рис. 3. Морфология переходного слоя в эпоксидном пластике, армированном полипропиленовым волокном, обработанным в плазме БВР. Видны две границы раздела, указанные мелкими стрелками; большая стрелка — направление текстуры волокна

Рис. 4. Морфология переходного слоя (поперечный срез) эпоксидного пластика, армированного полипропиленовым волокном, обработанным коронным разрядом. Стрелками указана зона мигрированных с поверхности волокна загрязнений. Переходный слой и в этом случае имеет достаточную протяженность

коронного разряда активирует поверхность волокна, но не удаляет с ее поверхности загрязнений, поэтому при отверждении они мигрируют в глубь связующего (рис. 4).

На границе раздела морфология волокна выражена нерезко, что может быть объяснено диффузией макромолекул смолы или их частей в аморфные и дефектные области поверхностного слоя волокна [9, 10].

Возможно, что активация волокна увеличивает гетерогенность поверхностного слоя, оказывая положительное влияние на формирование граничного слоя за счет усиления взаимной диффузии компонентов полимерной системы.

Таким образом, при хорошем контакте компонентов наблюдается ослабление электронно-оптического контраста на границе раздела. Наличие или отсутствие переходной области дает возможность судить об условиях взаимодействия, которые потенциально влияют на свойства композиционного материала.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Ширяева, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Сб. физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», 1967, стр. 84.
2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 52.
3. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, 2, 286, 1974.
4. М. Я. Романович, И. П. Гирко, Механика полимеров, 1973, 367.
5. P. Blais, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Appl. Polymer Sci., 15, 129, 1975.
6. Японск. пат., 21997, 1968.
7. Е. Б. Тростянская, Пласт. массы, 1975, № 7, 10.
8. О. Я. Бикерман, Механика полимеров, 1973, 516.
9. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Н. К. Ивченко, Е. В. Лебедев, Ю. П. Гомза, Высокомолек. соед., А17, 1862, 1975.
10. Ю. С. Липатов, С. Е. Артеменко, Н. К. Ивченко, Е. В. Лебедев, В. В. Андреева, Г. П. Овчинникова, Высокомолек. соед., Б17, 584, 1975.

УДК 541.64:539.3

О ВЛИЯНИИ СТРОЕНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ В РЕДКОСЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРАХ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Андреев Д. Н., Захаров С. К.,
Смирнова Г. С., Горюнова Е. С.

Влияние строения сшивающих агентов на различные свойства полученных на их основе редкосетчатых полимеров исследовано в ряде работ [1—4]. В них в основном изучено и выявлено влияние длины поперечных связей, наличия в них гетероатомов (например, кислорода) на размягчение, упругость и прочностные свойства сополимеров. Наличие в этих поперечных связях боковых цепей *a priori* должно сказаться на комплексе физико-механических свойств сополимеров, структурированных такими сшивателями, но этот вопрос до сих пор никем не изучался.

Для получения информации о влиянии разветвленности цепи сшивающего агента на физико-механические свойства полученных на их основе сополимеров нами было синтезировано три диаллиловых эфира кремний-