

деление *пара* и *мета*-фениленовых звеньев в сополимере, а установленная линейная зависимость между величиной отношения D_{855}/D_{720} и содержанием гомополимера ТФК в механической смеси гомополимеров может быть использована для количественного определения состава сополимера.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A9, 8791, 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
3. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, М. С. Гергая, Д. Р. Тур, Химия гетероциклич. соед., 1971, № 11, 1457.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
5. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Батикьян, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
6. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., A17, 2080, 1975.
7. А. С. Семенова, Н. П. Окромчедлидзе, А. Б. Раскина, А. В. Волохина, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 4, 25, 1974.
8. И. Дегант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
9. Г. Д. Лиговченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., B11, 463, 1969.
10. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, В. Е. Шеина, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A12, 135, 1970.

УДК 541(64+183)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСИЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ

Гуль В. Е., Задоя М. А., Басин В. Е.

Одной из важнейших характеристик, определяющих стабильность эксплуатационных показателей многослойных материалов, является прочность связи между слоями. Нередко наиболее слабым местом системы являются граничные слои адгезионного соединения [1].

Присутствие низкомолекулярных веществ, особенно мономеров, может существенно повлиять на адгезионную прочность многослойных материалов [2]. Так, например, в полиамидах всегда содержится некоторое количество мономера [3], достигающее у поликарбонатной пленки 10–14 %. Мономер ε -капролактам, обычно распределенный в аморфных областях поликарбоната, с течением времени может мигрировать из объема пленки на ее поверхность, образуя хорошо ограниченные пластинчатые кристаллы [4].

При использовании поликарбоната в качестве одного из составляющих компонентов комбинированных материалов было обнаружено, что ε -капролактам оказывает влияние на величину адгезионной прочности [4–6]. При изготовлении резинотканевых материалов наличие мономера на поверхности поликарбонатной пленки [4] или полиамидного корда [5] привело к уменьшению адгезионной прочности их соединения с каучуковыми адгезивами. Причиной этого послужило либо ухудшение контакта между поликарбонатной пленкой и каучуковым адгезивом за счет накопления ε -капролактама на границе раздела [4], либо понижение активности адгезива за счет растворения в нем капролактама и блокирования функциональных групп [5]. Удаление мономера с поверхности пленки или волокна приводило к значительному возрастанию адгезионной проч-

ности. В то же время было обнаружено увеличение аутогезионной прочности сварных соединений поликарбонатной пленки благодаря наличию на ее поверхности мономера [6].

В настоящей работе предпринята попытка усиления граничных слоев адгезионного соединения путем использования низкомолекулярных компонентов.

Исследование проводили как на модельных соединениях поликарбонатной пленки с сополиамидом, являющихся основой полиамидных пленочных многослойных материалов, так и на их промышленных образцах. При изготовлении модельных соединений были использованы образцы поликарбонатной пленки марки ПК-4 толщиной $60\pm 5 \text{ мкм}$ (субстрат). Адгезивом служил спирто-водный раствор сополиамида на основе ϵ -капролактама и солей гексаметилендиамина с адициновой и себациновой кислотами марки ПА-548. Содержание мономера в поликарбонатной пленке варьировали путем механического удаления ϵ -капролактама с ее поверхности и последующей отмыжкой в течение различного времени по методике [4].

Образцы для определения адгезионной прочности соединения готовили, как в работе [7]. Адгезионную прочность характеризовали величиной удельной работы расслаивания P , которую измеряли по методике [7]. Контактную поверхность адгезива, полученную по указанной методике, изучали методом одноступенчатых угольных реплик, оттененных платиной. Микроанализ и фотографирование реплик производили с помощью электронного микроскопа BS-242E.

Проведенные исследования показали, что по мере уменьшения содержания ϵ -капролактама в поликарбонатной пленке адгезионная прочность соединения падает (рис. 1). При этом она достигает своего минимального значения у соединений, полученных с использованием почти полностью освобожденной от мономера пленки. Наиболее значительное понижение адгезионной прочности имеет место при удалении мономера с поверхности пленки, когда содержание ϵ -капролактама уменьшается до 12%. Дальнейшее понижение содержания мономера в исходной пленке путем ее отмыжки приводит к сравнительно небольшому изменению адгезионной прочности.

На микрофотографиях реплик с контактной поверхности адгезива, полученной путем расслаивания образцов многослойных пленок, характеризующихся высокими значениями адгезионной прочности, видны как целые кристаллы ϵ -капролактама, так и их сколы (рис. 2, б). В то же время на контактной поверхности, полученной расслаиванием образцов с невысокими значениями адгезионной прочности, следов ϵ -капролактама не видно (рис. 2, а).

Обнаруженный эффект обусловлен, по-видимому, следующим. В процессе формирования поликарбонатной пленки из расплава полимера мономер кристаллизуется не только в объеме пленки, но и на ее поверхности. Центрами кристаллизации могут служить многочисленные микродефекты и микротрешины на поверхности пленки, которые, как было показано в работе [7], ориентируются в направлении растяжения, что обуславливает преимущественный рост кристаллов ϵ -капролактама в направлении растягивающей силы. Кристаллы мономера в данном случае «заливают» макродефекты на поверхности субстрата и при расслаивании адгезионного соединения способствуют сглаживанию пиков напряжений в вершинах растущих дефектов. Кроме того, поскольку мономер диффун-

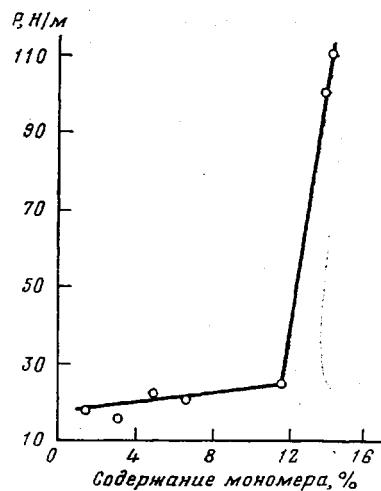


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности P соединения поликарбонатной пленки и сополиамида от содержания мономера в исходной пленке

дирует из объема пленки на ее поверхность, то его кристаллы, врастая в полимер, способствуют упрочнению материала.

Подтверждением высказанному предположению о влиянии направленной кристаллизации мономера на увеличение адгезионной прочности полиамидного соединения может служить то, что, если на отмытой от мономера поликарбонатной пленке получить слой ϵ -капролактама путем кристаллизации из насыщенного водного раствора, а затем сформировать на такой поверхности адгезионное соединение, то адгезионная прочность

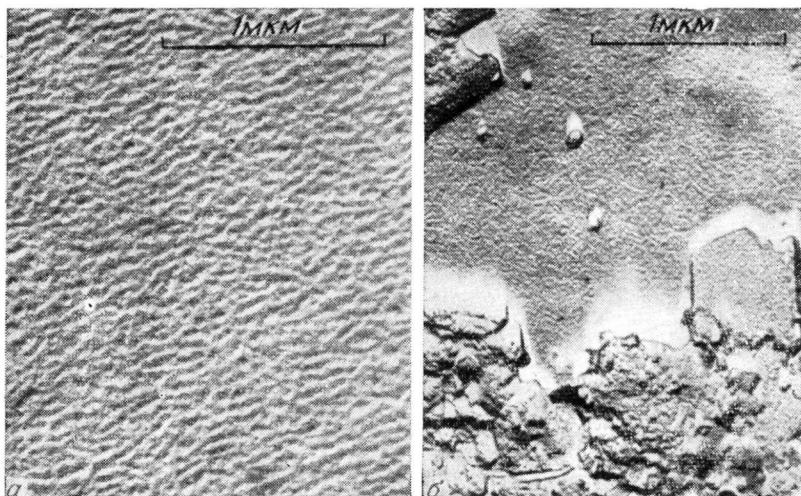


Рис. 2. Микрофотографии реплик с контактной поверхности сополиамида, полученные расслаиванием промыщленных образцов многослойных полиамидных пленочных материалов для случая высокого (б) и низкого (а) значений адгезионной прочности

будет значительно ниже, чем у соединения, полученного с использованием промышленного образца поликарбонатной пленки, и составит 30–50 Нм.

Увеличению адгезионной прочности соединения, по-видимому, способствует и своеобразное пластифицирующее действие ϵ -капролактама, находящегося на поверхности субстрата, который, растворяясь в адгезиве, увеличивает подвижность кинетических единиц при формировании адгезионного слоя.

Таким образом, было обнаружено довольно редкое положительное влияние мономера на адгезионную прочность многослойных материалов, которое, по-видимому, свидетельствует о возможности усиления «слабых» граничных слоев адгезионного соединения.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности
Научно-исследовательский институт
пластических масс
Всесоюзный научно-исследовательский
институт электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
14 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. О. Бикерман, Высокомолек. соед., А10, 974, 1968; Успехи химии, 41, 1431, 1973.
2. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
3. Г. Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1958.
4. В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, В. Е. Гуль, А. Н. Каменский, И. Монева, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 8, 133, 304, 1965.
5. Л. С. Герасимова, З. В. Ветошкина, Л. А. Гордеева, Н. К. Горейко, Химич. волокна, 1977, № 6, 40.
6. В. Л. Вакула, В. Н. Мишустин, С. С. Воюцкий, Пласт. массы, 1969, № 9, 32.
7. В. Е. Гуль, М. А. Задоя, Высокомолек. соед., А18, 2000, 1976.