

мелкодисперсной надмолекулярной структуры полимера. Механизм этого воздействия состоит в том, что увеличение количества элементарных взаимодействий между макромолекулами, входящими в глобулы, и поверхностью титана (содержащей повышенную концентрацию полярных групп) препятствует образованию зернистой структуры. В итоге в граничном слое формируется более однородная структура, чем в случае системы ЭД-20 — низкоэнергетическая поверхность титана.

Этот механизм останется также в силе, если учесть возможность селективной адсорбции одного из компонентов композиции (эпоксидной смолы или отвердителя). Большинство исследователей считает, что на оксидах металлов в первую очередь адсорбируются амины [14, 15]. Очевидно, для компенсации избыточной свободной энергии высокоенергетической поверхности требуется адсорбция большего количества амина. Избыток отвердителя приводит к тем же эффектам, что и повышенное содержание полярных групп на поверхности подложки.

Участки эпоксидной смолы, располагающиеся между зернами, обладают наиболее низкой плотностью сшивки, а значит, и меньшей когезионной прочностью, что является причиной снижения прочности таких склеек.

Таким образом, поверхность титана оказывает существенное влияние на структуру граничного слоя адгезива независимо от его природы, причем этим свойством в наибольшей степени обладает высокоенергетическая поверхность, содержащая повышенную концентрацию полярных функциональных групп. Указанное воздействие в свою очередь приводит к значительному увеличению прочности адгезионных соединений вследствие уменьшения количества дефектов в граничных слоях полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арсланов В. В., Черезов А. А., Огарев В. А. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 611.
2. Черезов А. А., Арсланов В. В., Огарев В. А. В кн.: Тез. докл. научно-технической конф. Кировакан, 1978, с. 15.
3. Малинский Ю. М., Арешидзе М. Г., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 5, с. 1142.
4. Васин В. Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981, с. 106.
5. Шулин О. А., Яковлев А. Л. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 30.
6. Kieei T. K., Schonhorn H., Frisch H. L. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 6, p. 2512.
7. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 384.
8. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, с. 40.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: 1976, с. 623.
10. Брантс И. П. В кн.: Полимеры в мелиорации и водном хозяйстве. Елгава; 1976, вып. 3, с. 57.
11. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
12. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 2, с. 336.
13. Racich J. L., Koutsky J. A. J. Appl. Polymer Sci., 1976, с. 20, № 8, p. 2111.
14. Comyn J., Horley C. C., Oxley D. P., Pritchard R. G., Tegg J. L. J. Adhes., 1981, v. 12, № 3, p. 171.
15. Baldwin W. B., Milun A. J., Wittcoff J. Preprints Div. Organ. Coat. Plast. Chem., 1969, v. 29, p. 30.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
20.V.1982

УДК 541.64 : 539.3

#### ДИСКРЕТНЫЙ СПЕКТР ПРОЧНОСТИ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА

*Бартенев Г. М., Косаргва Л. П., Бартенева А. Г.*

Современные представления о структуре полимерных волокон связанны с идеей дискретности ориентированных кристаллических полимеров [1—3]. Так, в волокнах ориентированные цепи образуют первичные надмолекулярные структуры в виде микрофибрилл с поперечными размерами

ми 10—20 нм. Полимерные цепи вдоль оси микрофибриллы проходят через ряд чередующихся кристаллических и аморфных областей. Микрофибриллы по классификации надмолекулярных структур Каргина и Слонимского [4] представляют собой пачки. Группы микрофибрилл образуют фибриллы с линейными поперечными размерами примерно на порядок большими, чем микрофибриллы. Фибриллы — более сложные (вторичные) надмолекулярные структуры образуют в совокупности полимерное волокно. Дискретность строения характерна не только в поперечном направлении волокна, но и в продольном, так как микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей (больших пе-

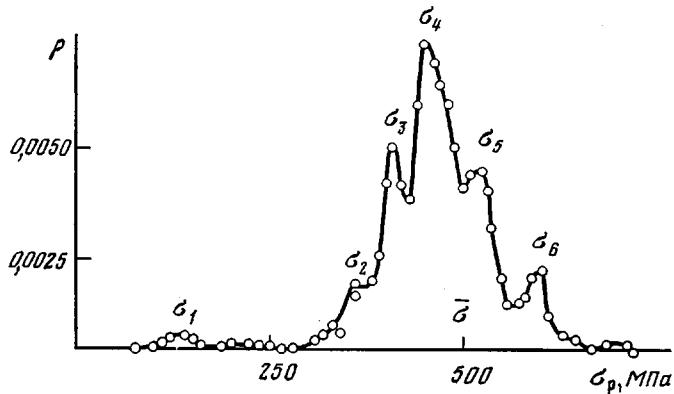


Рис. 1. Кривая распределения  $\rho$  разрывного напряжения  $\sigma_p$  капронового волокна

риодов длиной 15—40 нм). Кристаллические области в большом периоде занимают 50—80% длины. Поэтому аморфные участки, являющиеся слабыми участками структуры, имеют длину 3—8 нм. Другими слабыми местами структуры являются концевые области микрофибрилл и фибрилл.

Исследования микромеханики разрушения структурными дифракционными методами [5—7] показали, что под нагрузкой в слабых местах структуры возникают субмикротрешины, причем наибольшее число субмикротрешин имеет длину  $l_0 \approx 10—20$  нм, что совпадает с поперечным размером микрофибрилл. Опасными являются не самые малые (сколько бы их ни было), а самые большие микротрешины. Самая опасная микротрещина в образце приводит к его разрыву.

Распределение опасных микротрещин по размерам — предмет статистической теории прочности, так как дифракционные методы исследования больших микротрещин малоэффективны. Микротрешины больших размеров могут возникать на стыках концевых областей микрофибрилл и фибрилл, т. е. в наиболее слабых местах структуры волокна. Большинство же возникающих субмикротрещин в микрофибриллах заблокированы и относительно безопасны, так как блокируются кристаллическими областями соседних микрофибрилл (стабильные субмикротрешины). Чем больше растягивающее напряжение (или длительность наблюдения), тем больше возникает субмикротрешин, количество которых достигает предельного значения в соответствии с предельным числом слабых мест в микрофибриллах. С увеличением числа субмикротрещин вероятность возникновения крупных микротрещин в результате слияния мелких возрастает на стыках концов фибрилл.

Некоторые субмикротрешины, возникшие в микрофибриллах могут образовывать субмикротрешины удвоенной, утроенной и т. д. длины, если у двух—трех и т. д. ее соседних фибрилл аморфные области лежат в одной плоскости. В результате появляются субмикротрешины с дискретно распределенными длинами  $l_1, l_2 \dots l_i$ . Дискретный набор субмик-

ротрещин в пленках и волокнах был описан в работах [6, 7]. Так, для капрона наблюдали длины субмикротрещин 11, 25–27 и 200 нм, для ПП – 21, 50 и 150 нм. Более крупные трещины не наблюдали из-за ограниченных возможностей малоуглового рентгеновского метода. Считается, что субмикротрешины, достигшие 200 нм, являются уже микротрешинами, обычно приводящими к разрыву волокна. Существование дискретных длин субмикротрещин приводит к предположению о дискретности уровней прочности  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2 \dots \sigma_i$ . Это явление впервые наблюдали на стеклянных волокнах [8] в виде четырех максимумов на кривой распределения прочности, что соответствует четырем дискретным уровням прочности.

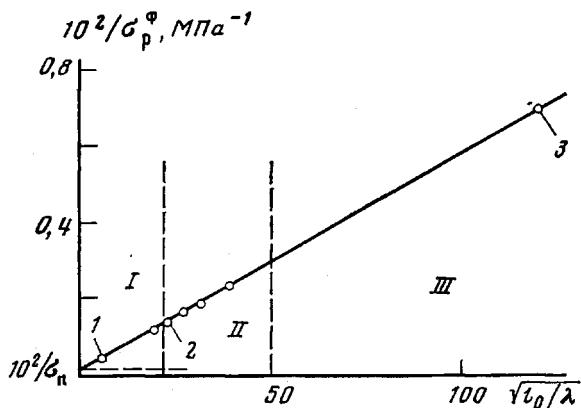


Рис. 2. Зависимость между обратным фактическим разрывным напряжением  $1/\sigma_p^\Phi$  и длиной трещин  $l_0$  в капроновом волокне: 1 – минимальная субмикротрещина ( $l_0=11 \text{ нм}$ ), равная поперечному размеру микрофибриллы; 2 – минимальная микротрещина ( $l_0=200 \text{ нм}$ ); 3 – макротрещина ( $l_0=5,8 \text{ мкм}$ )

Исследовали обычное капроновое волокно (диаметром 24,6 мкм) статистическими методами. Для этого на разрывной машине марки «Инстрон» были разорваны образцы из серии ~300 волокон при расстоянии между зажимами 20 мм с записью диаграммы растяжения в осях удлинение – нагрузка при  $20^\circ$ . Длительность ~30–60 с. Для каждого образца определяли условную прочность  $\sigma_p$  (разрывное напряжение, рассчитанное на начальное поперечное сечение волокна) и разрывную деформацию  $\varepsilon_p$ . Затем с учетом коэффициента Пуассона  $\mu=0,435$  (среднее значение для капронового волокна [9]) рассчитывали фактическую прочность  $\sigma_p^\Phi$  (разрывное напряжение, отнесенное к поперечному сечению в момент разрыва).

Кривая распределения прочности (рис. 1) капронового волокна полимодальная и имеет шесть отчетливо выраженных мод или дискретных уровней прочности  $\sigma_i$ . Их численные значения приведены в таблице.

Теория [10, 11] позволяет по линейным размерам микротрещин найти коэффициент концентрации напряжения. По данным работ [5–7], микротрешины в полимерных волокнах представляют собой круглые чечевицеобразные микроразрывы. Если их диаметр обозначить  $l_0$  (длина трещины), то

$$\beta = 1 + \frac{1}{\pi} \sqrt{l_0/\lambda}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – межмолекулярное расстояние в ориентированном полимере (~0,4 нм). С другой стороны,  $\beta = \sigma_*/\sigma$ , где  $\sigma_*$  – напряжение в вершине микротрешины;  $\sigma$  – растягивающее напряжение, приложенное к волокну. При  $\sigma = \sigma_p^\Phi$  самая опасная микротрещина в образце растет путем разрыва полимерных цепей под действием  $\sigma_* = \sigma_p$  – предельно достижимой прочности полимера (прочности полимера в отсутствие субмикротрещин). По данным Перепелкина [12], при  $20^\circ$  и времени до разрыва 20 с (что соответствует

нашим условиям опыта)  $\sigma_p$  для капроновых волокон находится в пределах  $(4-7) \cdot 10^3$  МПа. Принимая для расчетов среднее значение  $\sigma_p = 5,5 \cdot 10^3$  МПа, получим  $\beta = 5,5 \cdot 10^3 / \sigma_p^\Phi$  для каждого уровня прочности, а каждому уровню прочности соответствует своя микротрещина  $l_0 = l_i$  равная, согласно формуле (1),

$$l_0 = \pi^2 \lambda \left( \frac{\sigma_p}{\sigma_p^\Phi} - 1 \right)^2 \quad (2)$$

Рассчитанные по этой формуле значения  $l_0$  приведены в таблице. Для двух самых высоких уровней прочности длины трещин соответствуют тем, которые наблюдаются рентгеновским методом. Одна из них (130 нм) от-

Характеристики прочности капронового волокна

Образец, №	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_p^\Phi$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$l_0 \cdot 10^{-2}$ , нм	$\beta$
1	135	142	6	58	39
2	360	422	20	6,0	13
3	410	512	31	3,8	11
4	450	585	36	2,9	9,6
5	520	690	39	2,0	8,0
6	600	820	43	1,3	6,7
	$\langle \sigma_p \rangle = 467$	$\langle \sigma_p^\Phi \rangle = 610$			

носится к крупным субмикротрещинам, а другая (200 нм) – к минимальной микротрещине. Три средних уровня прочности, в том числе и наиболее вероятный ( $i=4$ ) с  $l_0=290$  нм, соответствуют микротрещинам несколько больших размеров. Самый низкий уровень прочности соответствует  $l_0=5,8$  мкм (24% от диаметра волокна). Из зависимости

$$\frac{1}{\sigma_p^\Phi} = \frac{1}{\sigma_p} + \frac{1}{\pi \sigma_p} \sqrt{l_0 / \lambda},$$

представленной на рис. 2, отчетливо видны три группы трещин согласно классификации работ [5–7]. К группе I относятся субмикротрещины (10–100 нм), к группе II микротрещины (200–1000 нм) и к группе III макротрещины (1–10 мкм). Минимальная субмикротрещина с  $l_0=11$  нм, наблюдавшаяся рентгеновским методом [5] (поперечный размер микрофибриллы в капроне), соответствует  $\beta=2,7$  и прочности  $\sigma_p^\Phi=2000$  МПа. Наименьшая микротрещина с  $l_0=200$  нм соответствует прочности 690 МПа. Макротрещины характеризуются  $l_0 > 1$  мкм и прочностью, меньшей 300 МПа. Из результатов испытаний полимерных волокон на долговечность [7] сделано заключение, что наиболее характерная минимальная микротрещина разрушения соответствует  $l_0=200$  нм. В наших опытах среднее значение  $\sigma_p^\Phi=610$  МПа, что соответствует, по формуле (2),  $l_0 \approx 270$  нм.

Таким образом, дискретность структуры полимерных волокон приводит к дискретному распределению в волокне по длинам субмикротрещин и микротрещин, а это в свою очередь приводит к существованию дискретного спектра прочности волокон. Между дискретными размерами длин микротрещин, полученными по данным рентгеновского метода и рассчитанными по дискретным уровням прочности, наблюдается соответствие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кукин Г. Н., Соловьев А. Н. Текстильное материаловедение. М.: Гостехтеориздат, 1961, ч. 1.
2. Берестнев В. А., Гатовская Т. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 6, 916.
3. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров/Под ред. Френкеля С. Я. Л.: Химия, 1977.

4. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1967.
5. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978.
6. Куксенко В. С., Слуцкер А. И., Фролов Д. И. Проблемы прочности, 1975, № 11, с. 81.
7. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
8. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Госстройиздат, 1974.
9. Кукин Г. Н., Соловьев А. Н. Текстильное материаловедение. М.: Лег. индустрия, 1964, ч. II.
10. Броек Д. Основы механики разрушения. М.: Высшая школа, 1980.
11. Каминский А. А. Механика разрушения вязкоупругих тел. Киев: Наукова думка, 1980.
12. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Сов. энциклопедия, 1977, с. 234.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию

Московский текстильный институт

24.V.1982

им. А. Н. Косыгина

УДК 541.64:547 (458.81+565.2)

## СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ — ГИДРОХИНОН

*Воинова Г. Ю., Морин Б. П., Бреусова И. П.,  
Роговин З. А.*

Обратимые окислительно-восстановительные системы, содержащие гидрохинон или его производные в качестве компонента, способного быстро восстанавливать ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , были предложены для инициирования полимеризации виниловых и диеновых мономеров при сравнительно низких температурах [1]. Механизм действия таких систем включает окисление  $\text{Fe}^{2+}$  гидроперекисью с образованием свободных радикалов, восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  гидрохиноном до  $\text{Fe}^{2+}$  и восстановление бензохинона сульфитом натрия. Особенностью таких систем является необходимость введения четвертого компонента (в частности, сульфита натрия), который устраняет ингибирующее действие семихиноидных радикалов и продуктов их превращения.

Так как реакция привитой полимеризации к целлюлозе протекает в гетерогенной среде в сильно набухшем волокне, т. е. в условиях, резко замедляющих реакции обрыва цепных процессов, можно было предположить, что ингибирующее действие продуктов окисления гидрохинона будет выражено гораздо слабее, чем при осуществлении этой реакции в гомогенной среде.

Учитывая изложенное, исследовали возможность синтеза привитых сополимеров целлюлозы с использованием окислительно-восстановительной системы  $\text{Fe}^{2+}$  —  $\text{H}_2\text{O}_2$  — гидрохинон. Можно было предположить, что введение гидрохинона позволит резко повысить скорость привитой полимеризации и будет ингибировать гомополимеризацию в растворе, устранит возможность инактивации макrorадикалов целлюлозы ионами  $\text{Fe}^{3+}$  [2] и тем самым повысит эффективность инициирования привитой полимеризации.

Полученные экспериментальные результаты подтвердили это предположение. Скорость привитой полимеризации акрилонитрила (АН) при использовании системы  $\text{Fe}^{2+}$  —  $\text{H}_2\text{O}_2$  — гидрохинон (система II) в несколь-