

УДК 541(64+183.2)

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ ВОЛОКНО-МАТРИЦА И ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1995 г. Е. М. Морозова\*, Т. С. Ялич\*, И. А. Морозов\*\*

\*Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 17.01.94 г.

Приведены результаты исследования модификации ПЭ-волокон. Изучено влияние химической природы модификатора на свойства ПЭ-волокон и микропластиков с полимерной матрицей. Оценка состояния поверхности волокон в зависимости от химической природы модификатора проведена на основе определения краевых углов смачивания нити-жгута. Изучены поверхностные характеристики ПЭ-нитей. Изменение поверхностных характеристик модифицированных нитей коррелирует с изменением прочностных характеристик микропластиков.

Сочетание высокой прочности и низкой плотности придает ПЭ-волокнам (**ПЭВ**) превосходные удельные характеристики по сравнению с жесткоцепными и стальными волокнами [1]. Однако существенным недостатком ПЭВ является инертность их поверхности и, как результат, низкие показатели адгезионной прочности к другим полимерным материалам. Поэтому при создании композиционных материалов (**КМ**) на их основе важной задачей является обеспечение достаточно высокого уровня адгезионного взаимодействия между волокном и полимерной матрицей [2 - 4]. Последнее может быть достигнуто разработкой способов регулирования такого взаимодействия и методов оценки состояния поверхности раздела при создании новых типов КМ.

Поверхностные свойства волокна играют важную роль во взаимодействии его с матрицей [5, 6]. С целью изменения поверхностных свойств ПЭВ применяют физико-химические и химические способы модификации. При химической модификации ПЭВ часто используют радиационно привитую сополимеризацию мономеров [7 - 9], а также метод прямой химической инициированной полимеризации [10, 11] в сочетании с обработкой поверхности волокна плазмой высоковольтного электрического разряда. В результате диффузии мономеров-модификаторов в органические волокна с последующей их полимеризацией (полимеризационная модификация) может образовываться переходная зона, способствующая повышению адгезионной прочности, в ряде случаев ведущая к когезионному характеру разрушения КМ. Такой эффект присущ только КМ на основе волокон, набухающих в модификаторах. Использование полимеризационной модификации

позволяет значительно улучшить адгезионные характеристики ПЭВ в КМ [12 - 16].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили следующие ПЭВ: отечественные А-16 и импортные "Дайнима SK-60". В качестве модификаторов поверхности ПЭВ использовали функциональные мономеры акрилового ряда и бутадиен-стирольный сополимер. Пленки полимерных модификаторов получали прямой полимеризацией мономеров и из бутадиен-стирольного латекса.

Состояние поверхности ПЭВ оценивали ее поверхностной энергией. Для определения свободной поверхностной энергии определяли краевые углы смачивания комплексной нити. Сущность этой методики сводится к определению подъема жидкости в плоском капилляре, образованном комплексной нитью. Для расчета краевых углов смачивания применяли формулу Жюренса [17], для расчета свободной поверхностной энергии – формулу Эльтона [18].

Поверхностные характеристики свободных полимерных пленок определяли методом сидящей капли. Расчет свободной поверхностной энергии полимерных пленок и ее дисперсионной и полярной составляющих проводили по методу Оуэнса–Вендта [19]. В качестве контрольных жидкостей использовали воду и иодистый метилен.

Методика измерения усилия раздира апробирована и опубликована ранее [20].

При определении прочности на сдвиг использовали метод изгиба короткой балки. Образец для испытаний готовили путем специальной укладки волокон относительно друг друга.

**Таблица 1.** Усилие раздира и поверхностная энергия полиэтиленовых волокон в зависимости от химической природы модификатора на основе бутадиен-стирольного полимера

Модификатор	Усилие раздира, Н		Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>	
	волокно отечественное	волокно импортное "Дайнамика SK-60"	волокно отечественное	волокно импортное - "Дайнамика SK-60"
Без модификатора	0.037	0.660	38.32	49.91
ХЭ	0.421	0.850	42.86	36.70
ММА	0.330	0.840	50.95	48.15
ГМА	0.200	0.530	48.25	51.34
ДЭ	0.072	0.280	52.00	49.76

Примечание. ХЭ – хлорэтилметакрилат, ГМА – глицидилметакрилат, ДЭ – диэтиламиноэтилметакрилат.

**Таблица 2.** Изменение поверхностной энергии свободных полимерных пленок в зависимости от введения (3%) модификаторов разной химической природы

Модификатор	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>		
	дисперсионная	полярная	суммарная
<b>Полисульфоновая пленка</b>			
Без модификатора	40.12	4.98	43.9
ДЭ	2.2	44.2	46.1
ММА	2.9	43.3	46.2
ХЭ	3.0	44.6	47.6
ГМА	3.6	43.9	47.5
МАК	5.3	41.7	47.0
<b>Эпоксидная пленка</b>			
Без модификатора	36.3	2.5	38.8
МАК	33.9	2.6	36.5
ГМА	33.9	3.5	37.4
ДЭ	34.6	2.1	36.7
ММА	36.6	2.2	38.8
<b>Бутадиен-стирольная пленка</b>			
ДЭ, ГМА	29.6	1.36	30.96
Иономер ДЭУК	26.9	21.9	48.8
Иономер ДЭФК	31.0	7.8	38.8

Примечание. МАК – метакриловая кислота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проводили исследования влияния модификаторов разной химической природы на свойства КМ на основе ПЭВ. Было подробно изучено изменение состояния поверхности ПЭВ после проведения полимеризационной модификации с использованием функциональных мономерных модификаторов. Значения поверхностной энергии модифицированных ПЭВ приведены в табл. 1. Экспериментальные данные по изменению величины поверхностной энергии коррелировали с данными раздира как модифицированных нитей, так и микропластиков на их основе (табл. 1). Оценка прочности склеивания волокон в пучке с использованием модификаторов, содержащих разные функциональные группы, показала существенное влияние модификации волокон на прочность их склеивания [20].

Параллельно были изучены поверхностные характеристики свободных полимерных пленок, содержащих разные функциональные группы (табл. 2). Наблюдаемые изменения поверхностных характеристик свободных пленок с добавками различных модификаторов коррелировали с данными по изменению поверхностной энергии модифицированных волокон (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии низкомолекулярного модификатора с волокном может происходить набухание последнего, вызванное наличием в нем неупорядоченных аморфных областей. На величину взаимодействия модификатора с ПЭВ оказывает влияние степень сродства полимера волокна и модификатора, а также степень кристалличности волокна. В результате воздействия модификатора может наблюдаться ослабление межмолекулярного взаимодействия в неупорядоченных областях и соответственно понижение прочностных характеристик самих волокон (табл. 3, модификаторы MMA и ХЭ). Однако может происходить упрочнение волокна как, например, при модификации соединением с эпоксидной группой (модификаторы ГМА). Прочностные характеристики волокон при модификации могут также оставаться без изменения (смеси модификаторов ГМА, ДЭ, МАК и ГМА, ДЭ).

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что в композитах с эпоксидной матрицей наибольшим сродством к ПЭВ из исследованных мономеров обладают MMA и ХЭ (табл. 4).

Использование этих мономеров также обеспечивает лучшие результаты по степени склеивания элементарных волокон в пучке. Однако вследствие падения в процессе обработки прочности волокон, прочность композита в целом может оставаться без изменения или даже снижаться. Полученные результаты по степени сродства мономеров к ПЭВ коррелируют с ли-

**Таблица 3.** Изменение пленок модификатора и ПЭ-волокон, обработанных модификатором на основе бутадиен-стирольного полимера с добавками функциональных мономеров, в зависимости от химической природы последних

Модификатор	Прочность, МПа	
	обработанное волокно	пленка
Без добавок	1540	—
С добавками:		
ГМА	1800	53
ГМА, ДЭ, МАК	1540	79
ГМА, ДЭ	1540	79
ММА	1340	79
ХЭ	1180	397

Примечание. Прочность исходного ПЭ-волокна 1043 МПа.

**Таблица 4.** Усилие раздира модифицированных волокон и микропластиков на их основе с эпоксидной матрицей (привес модификатора 8%)

Модификатор	Усилие раздира, Н	
	волокно	микропластик
Без модификатора	0.17	2.0
ГМА	0.14	—
ДЭ	0.07	—
ХЭ	0.30	1.2
ММА	0.22	0.9
ГМА, ДЭ, МАК	1.10	4.2

ратурными данными [21]. Из сопоставления приведенных результатов по степени сродства модификатора к волокну и прочностных характеристик микропластиков следует, что большое сродство модификатора к волокну может приводить к значительному падению его прочности, снижая тем самым эффект упрочнения микропластика, достигаемый модификацией поверхности ПЭВ. Отсюда следует, что в модифицирующий состав должны включаться различные мономеры в определенных соотношениях. И только соблюдение определенного компромисса может обеспечить наибольший упрочняющий эффект, который также во многом определяется взаимодействием модификатора с полимерной матрицей. В частности, хорошие результаты были получены при совместном использовании химических модификаторов и активации поверхности плазмой высоковольтного электрического разряда. Так, прочность на сдвиг композитов на основе ПЭ-волокна "Дайнима SK-60" и эпоксидной матрицы (ЭДТ-10) увеличивалась в 1.5 раза при обработке волокна плазмой и в 2 раза при

совместном использовании плазмы и химического модификатора.

В заключение следует отметить, что для создания КМ на основе ПЭВ с заранее заданными свойствами необходимо решение ряда комплексных задач в области модификации их поверхностных свойств. Именно использование способа полимеризационной модификации с применением функциональных мономерных систем, а также его сочетание с физико-химическими способами модификации может обеспечить значительное повышение адгезионных характеристик волокон к матричным полимерам и разработку КМ с улучшенными характеристиками.

Авторы благодарят В.М. Рудого, И.А. Окулову за определение поверхностной энергии полимерных пленок методом "сидящей капли".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будницкий Г.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 438.
2. Морозова Е.М., Титаренко Т.П., Старцев В.М., Ергунова Е.Л., Огарев В.А. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 21.
3. Морозова Е.М., Ялич Т.С., Огарев В.А., Максимов С.И., Кульков А.А. // Пласт. массы. 1990. № 5. С. 35.
4. Морозова Е.М., Ялич Т.С., Исирянин А.А., Елисеева В.И., Огарев В.А., Максимов С.И., Кульков А.А. // Пласт. массы. 1990. № 5. С. 67.
5. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растворения. М.: Химия, 1976.
6. Довгяло В.А., Писанова Е.В., Кротова Р.С., Лапицкий В.А., Юркевич О.Р. Полимерные композиты. Л.: Ленинградский дом науч.-техн. пропаганды, 1990. С. 43.
7. Пилигин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 23.
8. Морозова Е.М., Семененко Э.И., Морозов А.С., Ергунова Е.Л., Елисеева В.И. // Экспресс-информация. Серия: Передовой опыт в промышленности медицинского стекла и пластических масс. М.: Центральное бюро науч.-техн. информации медицинской пром-сти. 1985. Вып. 3. С. 3.
9. Морозов А.С., Морозова Е.М. // Обзорная информация: Серия: Производство медицинского стекла и пластических масс. М.: Всесоюз. науч.-исслед. ин-т систем управления, экономических исследований и науч.-техн. информации, 1989. Вып. 1.
10. Морозова Е.М., Елисеева В.И., Салина А.И., Морозов А.С., Бачукина Ф.Ф., Калинин А.М. // Текстил. пром-сть. 1979. № 9. С. 58.
11. Морозов А.С., Морозова Е.М. // Обзорная информация. Серия: промышленность медицинского стекла и пластических масс. М.: Центральное бюро науч.-техн. информации медицинской пром-сти, 1984. Вып. 2.
12. Морозова Е.М. // Тез. докл. Междунар. конф. "Кэмерон VIII". Новосибирск: Наука, 1992. С. 98.
13. Морозова Е.М., Огарев В.А., Сафонов М.В. // Тез. докл. Всесоюз. межотрасл. науч.-техн. конф. "Ад-

- гезионные соединения в машиностроении". Рига: Рижский политехн. ин-т, 1989. С. 103.
14. Minami S., Hoyama K. // Polymer. 1985. V. 26. P. 243.
  15. Полуянова В.Я., Маркина А.Я. // Химия и хим. технология. 1985. № 20. С. 83.
  16. Морозова Е.М. Полимерные композиты. Л.: Ленинградский дом науч.-техн. пропаганды, 1990. Ч. II. С. 36.
  17. Яворский Б.М., Демлаф А.А. Справочник по физике. 6-е изд. М.: Наука, 1974. С. 260.
  18. Коган Д.Ф., Прокопенко В.В. // Пласт. массы. 1991. № 12. С. 39.
  19. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. № 13. P. 1714.
  20. Морозова Е.М., Ялич Т.С., Морозов И.А. // Адгезия и адгезионные соединения. М.: Московский дом науч.-техн. пропаганды, 1991. С. 29.
  21. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 89. С. 1690.

## Controlled Interactions at the Fiber-Matrix Interface and Characterization of the Surface State of Modified PE Fibers

E. M. Morozova\*, T. S. Yalich\*, and I. A. Morozov\*\*

\*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, 117915 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, 117977 Russia

**Abstract** – The modification of PE fibers was studied and the effects of the chemical nature of modifiers on the properties of PE fibers and microplastics with polymeric matrix were analyzed. The state of the fiber surface and its dependence on the nature of modifier was described in terms of wetting angles measured on bundled fiber samples. The surface properties of PE fibers were studied. The variation of the surface properties of modified fibers correlates with the strength characteristics of the microplastics.