

УДК 678.046:620.179.4

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, НАНЕСЕННЫХ
НА МЕЖФАЗНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ,
НА ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ
НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПАР***В.М. ГОРЧАКОВА, Ю.К. КОЧНЕВ, В.Я. КИСЕЛЁВ, С.В. ВЛАСОВ***(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)**

Нетканые материалы (НМ), содержащие порошкообразные наполнители, находят все большее применение в качестве сорбционных, защитных, изоляционных и других материалов. Для таких композиционных материалов большое значение имеют процессы, протекающие на межфазной поверхности контакта адгезив–субстрат. Согласно [1] адгезионные свойства определяются термодинамической природой полимерных пар: чем дальше по параметрам совместимости (β) и растворимости (δ) отстоят друг от друга контактирующие полимеры, тем меньше прочность связи, а в жидкой среде может наблюдаться самопроизвольное их разрушение [2]. Рассматриваемое в настоящее время анионно-катионное взаимодействие согласно адсорбционной теории [3] все же не дает возможности предположить или рассчитать адгезионные характеристики несовместимых полимеров.

Модификация поверхности контактирующих несовместимых полимерных пар органическими промоторами адгезии приводит к значительному увеличению прочности сцепления, а при смешении их мо-

дифицирующие агенты в основном распределяются в одном из полимеров композиции в результате термодинамической совместимости. Наилучшим усиливающим агентом признаны высокодисперсные частицы наполнителя, обладающие высокой энергией поверхности, а наличие дисперсионных и ассоциативных адсорбционных сил взаимодействия способствует росту прочности между несовместимыми полимерными парами.

Совместимость некоторых полимеров является, скорее, исключением, чем правилом. Целью работы явилось исследование влияния наполнителей различной природы, нанесенных на межфазную поверхность, на прочность и долговечность адгезионных соединений несовместимых пар полимеров на воздухе и в жидких средах.

Объектами исследования были взяты типичные наполнители различной природы, формы и размера частиц, широко применяющиеся в промышленности: печная сажа (ПМ-50), белая сажа (БС-50), оксид цинка (ZnO), фторопласт (Ф4), пудра алюминиевая (Al), характеристика которых дана в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Наполнитель	Объемная доля, %	Плотность, ρ_v , кг/м ³	$\sigma_{из}$, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %	Усадка, %	Ударная вязкость по Дачета, %	ПТР, г/10 мин
1	50%ПА+50% ПП	-	1019	18,7	22,4	12,2	19	3,8	1,21	11,2	32,0
2	ПМ-50	5,5	1136	30,1	42,1	1,8	133	1,4	1,06	14,7	21,17
3	БС-50	4,9	1078	20,6	27,0	2,1	130	5,0	1,10	12,2	25,1
4	ZnO	1,9	1692	19,7	26,1	7,4	36	1,6	1,12	11,8	42,6
5	Фторопласт Ф-4	4,6	1154	21,6	25,5	5,0	45	12,0	0,82	11,5	44,9
6	Al-пудра	7,2	1068	20,0	21,0	13,3	17	3,4	0,83	9,9	55,4

Полимерные соединения состояли из несовместимых пар – пропилена (ПП) (плотность энергии когезии (ПЭК) = 279,6 МДж/м³) и полиамида 6 (ПА) (ПЭК = 344,5 МДж/м³), параметр термодинамической совместимости – $\beta = 0,5$ МДж/м³ [4].

Адгезионные соединения изготавливали и испытывали по стандартным методикам: шайбу ПА толщиной $0,5 \cdot 10^{-3}$ м помещали на 30 с в муравьиную кислоту, а затем макали в наполнитель. Не связанные с поверхностью ПА частицы наполнителя удаляли с помощью щетки. В качестве объектов исследования использовали образцы со степенью заполнения поверхности более 80%, о чем судили с помощью отражательного микроскопа.

Образцы модифицированного наполнителем ПА приклеивали с помощью специального клея к металлическим "грибкам" и приводили в контакт с аналогичной шайбой из полипропилена. Контакт осуществляли в специальных струбцинах на прессе при температуре 250°C в течение 10 мин под давлением 20 МПа. После охлаждения сдублированные соединения разрушали методом отрыва на машине "Шоплер" при скорости раздвижении зажимов $3 \cdot 10^{-3}$ м/с. За величину адгезионной прочности принимали среднее из испытаний пяти образцов. Ошибка эксперимента не превышала 10,7%, а коэффициент вариации 6,1%.

Для изучения прочности и долговечности адгезионных соединений несовместимых полимеров в жидких средах образцы изготавливали следующим образом: пленку ПА толщиной 70 мкм модифицировали частицами наполнителя и дублировали под прессом в тех же условиях с пленкой ПП толщиной 120 мкм, что и в первом

случае. Расслаивание производили при постоянной скорости $4,1 \cdot 10^{-4}$ м/с на специально сконструированном динамометре, подключенном к тензометрическому датчику и записывающему устройству. За величину адгезионной прочности и скорости расслаивания (долговечности) при постоянной нагрузке 0,1 Н брали среднее из показаний пяти образцов. Ошибка эксперимента в этом случае составила 5,3%, а коэффициент вариации 4,0%. Характер разрушения контролировали с помощью оптической и электронной микроскопии.

Для определения физико-механических свойств образцов готовили смеси ПП+ПА в соотношении 1:1 с содержанием 10 масс. частей различных наполнителей на дисковом экструдере.

Определение прочностных и деформационных характеристик при растяжении образцов проводили на универсальной разрывной машине при скорости перемещения подвижного зажима $50 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Физико-механические свойства смесовых образцов представлены в табл. 1. Показано, что введение частиц наполнителя в объем смеси увеличивает физико-механические характеристики образцов.

Прочность на разрыв и модуль смесовых образцов увеличивается значительно при введении высокодисперсных усиливающих наполнителей: ПМ-50 и БС-50.

На основании экспериментальных данных установлено, что нанесение наполнителя на границу раздела ПП–ПА значительно увеличивает прочность связи между несовместимыми полимерами. Наибольшее увеличение адгезионной прочности наблюдается при модификации поверхности ПА окисью цинка, имеющем

значительную ассоциативную составляющую в поверхностной энергии. Крупные частицы металлического порошка также увеличивают прочность связи между несовместимыми полимерами. Это связано с тем, что поверхностная энергия металлов велика и наличие окисной пленки, возможно, способствует возникновению перекисной химической связи между контактирующими поверхностями.

Печная ПМ-50 и белая БС-50 сажи практически одинаково увеличивают адгезию между несовместимыми полимерами, несмотря на значительную разницу в природе. Это может быть связано с тем, что неполярная печная сажа ПМ-50 лучше взаимодействует с поверхностью ПП за счет дисперсионных сил, а двуокись крем-

ния БС-50, наоборот, с полярной поверхностью ПА за счет ассоциативных сил (водородной и полярной энергии связи).

Следовательно, природа связи полимер – наполнитель является первостепенной для создания прочного адгезионного соединения, составленного из несовместимых полимерных пар. Количество и качество функциональных групп на поверхности твердых частиц, дисперсность и возможность образовывать не только физические, но и химические связи способствует росту прочности адгезионного соединения.

Для оценки влияния наполнителя на долговечность адгезионного соединения образцы испытывали в различных жидких средах методом расслаивания. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Наполнитель	Температура испытаний, °С	ρ_0 наполнителя, кг/м ³	Размер частиц г, мкм	$S_{уд}$, м ² /кг	Адгезионная прочность		Скорость разрушения, м/с			
						σ_p (отрыв), МДж/м ²	Ad (расслаивание), н/м	среда разрушения при расслаивании (σ , м/л)			
								олеат Na (3,2·10 ⁻⁵ м/л)	HCl (3,2·10 ⁻⁴ м/л)	NaOH (3·10 ⁻⁴ /л)	KCl (2,9·10 ⁻⁴ м/л)
1	Без наполнителя	25	-	-	-	0,37	13	Расслаиваются самопроизвольно			
2	ПМ-50	25	1,16	38·10 ⁻³	43,6	31,7	210	0,4·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵
		80	-	-	-	-	-	1,3·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁵	0,6·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁵
3	БС-50	25	2,97	40,3·10 ⁻³	48,4	450	325	3,1·10 ⁻⁴	6,8·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁶	3,2·10 ⁻⁵
		80	-	-	-	-	-	5,1·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³	1,03·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁵
4	ZnO	25	3,11	0,14	2,7	390	520	2,2·10 ⁻⁵	9,2·10 ⁻³	5,7·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁶
		80	-	-	-	-	-	1,4·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻³	6,8·10 ⁻⁵	5,3·10 ⁻⁴
5	Фторопласт Ф-4	25	1,14	180·10 ⁻³	0,9	18,6	64	Расслаивается самопроизвольно			
6	Al-пудра	25	6,41	23,4	1,8	260	380	1,7·10 ⁻³	0,3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁵
		80	-	-	-	-	-	Расслаиваются самопроизвольно	0,8·10 ⁻²	6,6·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴

Несовместимые пары полимеров самопроизвольно разрушаются при помещении

их в жидкую среду за счет "расклинивающего давления" [5], возникающего в ре-

зультате адсорбции подвижных молекул среды на границе раздела фаз контактирующих полимеров. Нанесение на межфазную поверхность твердых частиц значительно увеличивает устойчивость адгезионных соединений в жидких средах. Диффузия молекул жидкости на границу полимер – наполнитель и плохое смачивание, приводящее к "стягивающему" усилию вызывает значительный рост адгезии между несовместимыми полимерами.

Как и следовало ожидать, увеличение температуры жидкой среды способствует значительному уменьшению прочности адгезионных соединений независимо от природы наполнителя, нанесенного на границу раздела ПП–ПА. При этом скорость расслаивания (долговечность) адгезионного соединения также уменьшается в значительной степени.

Аналогично ведут себя полимерные соединения в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) – олеата натрия, чем выше концентрация неполярных молекул ПАВ в растворе, тем быстрее происходит разрушение адгезионного соединения, тем меньше прочность связи неполярный полимер – наполнитель – полярный полимер. Увеличение количества полярных молекул ПАВ в водном растворе способствует уменьшению прочности связи полимер – наполнитель в ряде случаев в несколько раз, что, по нашему мнению, связано со специфической адсорбцией молекул мыла наполнителем и возникновению значительного "расклинивающего давления" энтропийной природы.

Как показывают экспериментальные данные скорости разрушения композиции, введение на межфазную границу высокодисперсных частиц в большинстве случаев способствует увеличению долговечности сдублированных соединений. Хотя в некоторых случаях (при использовании частиц фторопласта Ф-4, например) увеличения долговечности не наблюдается, и расслаивание по-прежнему происходит самопроизвольно, без действия внешней нагрузки. Фторопласт практически не имеет адгезии к другим полимерам, и, следовательно, не вызывает улучшения прочностных харак-

теристик. Алюминиевая пудра, хотя и имеет большую адгезию к исследованным полимерам, также не вызывает значительно улучшения долговечности. Наибольшее увеличение долговечности дает печная сажа ПМ-50, белая сажа БС-50 и оксид цинка (II) ZnO.

Нами были получены микрофотографии ультратонких срезов образцов, на которых можно было видеть, что высокодисперсные частицы ПМ-50 и БС-50 распределяются на поверхности полипропилена, практически не смешиваясь с полиамидом. В случае введения крупных частиц металлического порошка возможно образование "дыр" на поверхности адгезивов, то есть участков, вообще не занятых наполнителем.

Таким образом, можно сделать вывод, что нахождение на межфазной границе двух полимеров высокодисперсных частиц не только способствует увеличению адгезионной прочности, но и улучшает механические характеристики и долговечность таких систем в различных жидких средах, в том числе агрессивных органических.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено влияние высокодисперсных частиц наполнителя на адгезионную прочность и физико-механические свойства термодинамически несовместимых полимерных пар.

2. Показано, что присутствие твердых частиц наполнителя на межфазной поверхности несовместимых полимеров (ПП–ПА) на несколько порядков увеличивает адгезионную прочность и устойчивость к воздействию агрессивной среды (воды, кислот, оснований, ПАВ, солей).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Купцов Ю.С.* Влияние свойств полимеров на адгезию системы эластомер – жесткоцепной полимер: Дис... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1971.
2. *Горчакова В.М., Киселев В.Я.* // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997, №1. С.62...65.
3. *Корягин С.И.* // Пластические массы. – 1997, №3. С.17...22.

4. *Басин В.Е.* Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1981. С.208.

5. *Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щужин Е.Д.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. – М.: Химия, 1982.

Рекомендована кафедрой технологии нетканых материалов МГТУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 02.10.09.
