

УДК 678.046: 620.179.4

## ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, НАНЕСЕННЫХ НА МЕЖФАЗНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ, НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПАР

*В.М. ГОРЧАКОВА, А.С. ЯБЛОКОВ, С.В. ВЛАСОВ, В.Я. КИСЕЛЕВ*

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина,  
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова)

Нетканые наполненные материалы специального назначения [1] находят широкое применение для защиты от радиации, проникающих инфразвуковых волн, а также отравляющих веществ в газовой и водной средах.

Введение в связующее или на межфазную поверхность контакта связующее-волокно (адгезив – субстрат) наполнителя, имеющего высокую адсорбционную способность или химическую активность, повышает функциональные свойства нетканых материалов, приводит к увеличению адгезионной прочности между несовместимыми полимерами [2]. Чем дальше отстоят друг от друга по природе полимерные пары, тем больше роль твердых частиц наполнителя в создании прочного адгезионного соединения [3]. Прочностные характеристики таких адгезионных соединений достаточно высоки и снижаются незначительно после пребывания их в жидкой среде, способной к адсорбционному замещению активных центров [4].

В данной работе мы исследовали влияние наполнителей – твердых частиц различной природы, формы, размера и удельной поверхности, нанесенных на поверхность адгезива или субстрата, на прочность их адгезионных соединений.

Объектами исследования были выбраны жесткоцепные полимеры, отличающиеся природой (ПЭ, ПП, ПС, ПК, ПВХ, ПЭТФ, ПА), степенью кристалличности

( $C_{кр}$ , %), совместимостью ( $\beta$ , мДж/м<sup>3</sup>) и параметром растворимости ( $\delta$ , (мДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>) (табл.1).

В качестве наполнителей использовали: печную сажу (техуглерод) ПМ-50 с удельной поверхностью, равной 49,2 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 0,059 мкм; двуокись кремния (белая сажа) БС-50 – 48,1 м<sup>2</sup>/г, 0,064 мкм; окись магния (MgO) – 8,7 м<sup>2</sup>/г, 0,11 мкм; окись цинка (ZnO) – 3,2 м<sup>2</sup>/г, 0,27 мкм; смесь окислов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (гальк) – 1,18 м<sup>2</sup>/г, 0,53 мкм и металлический порошок, имеющий ярко выраженные грубодисперсные анизометрические рыхлые частицы  $1/d = 7,3$  (14,3 и 0,09). Размер и формы частиц, а также удельную поверхность рассчитывали по электронным фотографиям.

Твердые частицы наносили на поверхность полимеров различными способами. По первому способу полимерную поверхность обрабатывали горячим воздухом в пламени горелки с помощью специально сконструированной “пескоструйки”. Разогретые частицы под напором воздуха в пламени разогревали до температуры 350...400°C, что было определено дистанционно, и вдавливали в разогретую поверхность полимера. Преимущество этого способа состоит в том, что не связанные с полимером частицы самопроизвольно отскакивают от поверхности, так как адгезия между частицами и полимерной поверхностью практически отсутствует.

Таблица 1

Адгезив		ПЭ		ПП		ПС		ПК		ПВХ		ПЭТФ		ПА	
$\delta, (\text{мДж/м}^2)^{1/2}$		16,01		16,72		18,56		19,38		19,58		21,42		25,70	
субстрат	Наполнитель**	$\beta, \text{мДж/м}^2$	$P, \text{кПа}$	$\beta$	$P$	$\beta$	$P$	$\beta$	$P$	$\beta$	$P$	$\beta$	$P$	$\beta$	$P$
ПЭ 8,6	без напол.	0	960*												
	ПМ-50		610												
	БС-50		705												
	MgO		540												
	ZnO		500												
	тальк		-												
	мет.порош.		370												
ПП 26,7	без напол.	0,86	245	0	475*										
	ПМ-50		365		365										
	БС-50		310		335										
	MgO		400		370										
	ZnO		380		330										
	тальк		270		305										
	мет.порош.		295		265										
ПС Аморф.	без напол.	4,35	205	4,43	205	0	810*								
	ПМ-50		260		-		620								
	БС-50		205		360		-								
	MgO		275		335		500								
	ZnO		300		320		-								
	тальк		160		220		370								
	мет.порош.		175		275		390								
ПК Аморф.	без напол.	4,90	90	4,97	105	2,25	290	0	40						
	ПМ-50		175		-		365		120						
	БС-50		-		270		360		105						
	MgO		-		260		420		115						
	ZnO		200		225		400		100						
	тальк		145		205		-		85						
	мет.порош.		110		-		-		105						
ПВХ 34,2	без напол.	5,50	60	5,56	65	3,36	205	2,48	80	0	665*				
	ПМ-50		105		175		395		110		330				
	БС-50		95		205		265		100		-				
	MgO		120		210		-		125		320				
	ZnO		100		200		420		120		305				
	Тальк		90		105		275		165		-				
	Мел		120		170		360		165		290				
Мет.порош.		105		160		-		75		265					
ПЭТФ Аморф.	Без напол.	6,05	25	6,10	15	4,20	80	3,55	15	2,53	35	0	15		
	ПМ-50		95		105		200		100		-		95		
	БС-50		65		95		190		95		145		90		
	MgO		120		125		140		140		-		90		
	ZnO		95		125		125		130		135		100		
	тальк		65		90		100		55		65		55		
	мет.порош.		90		95		110		75		75		70		
ПА Аморф	без напол.	7,12	35	7,16	40	5,63	65	5,16	25	4,52	60	3,75	5	0	25
	ПМ-50		85		-		210		120		110		85		135
	БС-50		60		90		200		105		-		-		115
	MgO		105		110		155		130		140		100		130
	ZnO		105		100		140		100		105		100		120
	тальк		55		65		95		-		55		50		-
	мет.порош.		65		-		110		95		85		75		80
мет.порош.		75		80		85		-		95		80		70	

Пр и м е ч а н и е. \* Когезионный характер разрушения адгезионных соединений. \*\* Наполнитель нанесен на поверхность полимера с большей температурой плавления.

Другой способ подобен предыдущему и заключался в том, что разогретый в муфельной печи порошок соприкасался с поверхностью полимера под небольшим давлением, а затем резко охлаждался струей холодного воздуха. Оставшиеся на поверхности полимера, не связанные с ней, твердые частицы удаляли с помощью щетки.

Третий способ состоял в том, что поверхность полимера окунали в "хороший" растворитель и через 30 с приводили в контакт с наполнителем, а после высыхания образца излишек частиц удаляли щеткой.

Из полимера с модифицированной наполнителями поверхностью и без него вырубали образец – шайбу диаметром 2,5 см и приклеивали с помощью специального клея к "грибкам". Наполненные поверхности прокладывали шайбой без модификатора, затем с помощью трубки адгезионное соединение помещали в пресс и прогревали под давлением 20 МПа в течение 20 мин и при температуре контакта 100...180°C (температуру выбирали в зависимости от температуры плавления полимера). Давление, температура и время экспозиции были подобраны предварительным экспериментом.

Адгезионное соединение разрушали методом отрыва с помощью разрывной машины при скорости раздвижения зажимов  $3,2 \cdot 10^{-3}$  м/с. В табл. 1 представлены результаты эксперимента по определению влияния природы полимеров и наполнителей на разрушающее усилие (Р, кПа) адгезионных (аутогезионных) соединений. За величину адгезионной прочности брали среднее из показаний 5 образцов. Ошибка эксперимента не превышала 10,7%, а коэффициент вариации составлял 6,1 %. Характер разрушения контролировали с помощью отражательного микроскопа.

Из источника [5] известно, что полимеры, имеющие подвижные макромолекулы, при повышенной температуре в результате диффузии создают на границе контакта переходный слой толщиной 20...40 ангстрем. Нами установлено, что после отрыва на поверхности соединений ПЭ-ПЭ,

ПП-ПП, ПС-ПС, ПВХ-ПВХ наблюдаются значительные вырывы, говорящие о когезионном характере их разрушения. Однако нанесение наполнителей на межфазную поверхность аутогезионного соединения значительно снижает прочность связи (на 30...35% для соединения ПЭ-ПЭ и на 15...25% для ПП-ПП).

Отсутствие адгезии между твердыми частицами наполнителя и практически невозможность контакта полимер – полимер приводит к низким значениям прочности аутогезионного соединения. В то же время для более жестких полимеров ПЭТФ, ПК и ПА, наоборот, нанесение на границу раздела твердых частиц способствует увеличению сопротивления отрыва на 30...60%.

Взаимодействие полимер – полимер в этом случае намного ниже, чем полимер – твердая частица, так как высокоэнергетическая твердая частица способствует значительному упрочнению аутогезионного соединения.

Проведенные эксперименты показали, что по мере снижения совместимости приведенных в контакт полимерных пар их адгезионная прочность уменьшается. Параметр совместимости ( $\beta$ ) для жесткоцепных полимеров, обладающих высокой температурой плавления, играет меньшую роль в процессе диффузии или "сегментальной" растворимости для создания прочного адгезионного соединения. Вследствие этого роль наполнителя на поверхности полимера для них становится преобладающей.

Как следует из табл. 1, теуглерод практически во всех случаях способствует значительному повышению адгезионной прочности (на 50...100%), что связано, по нашему мнению, с дисперсионными силами взаимодействия неполярных высокодисперсных частиц с аналогичными силами всех без исключения. Высокоэнергетические частицы окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  способствуют росту прочности сцепления при отрыве от 10 до 40 %. Мел и тальк также способствуют росту адгезионной прочности, хотя твердость этих частиц по МООСу от 2 до 2,5 говорит о меньших значениях энергетических связей.



Грубодисперсные металлические частицы, имеющие рыхлую структуру, во всех случаях, при нанесении их на межфазную поверхность, способствуют росту сопротивления отрыву адгезионных соединений несовместимых полимеров.

С помощью ультрафиолетового излучения было установлено, что после разрушения адгезионных соединений на поверхности частиц наполнителя остаются следы контактирующих полимеров. Менее прочный полимер, адсорбирующийся на высокоэнергетической поверхности наполнителя, при отрыве разрушается по смешанному механизму (рис.1 –  $\times 800$ ).

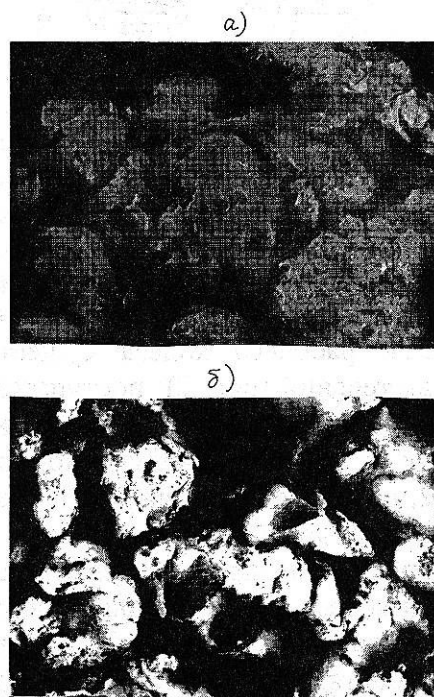


Рис. 1

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности полимеров, модифицированных частицами наполнителя. Исходный образец ПВХ с нанесенным тальком представлен на рис. 1-а, а тот же образец, сдублированный с ПС, после разрушения адгезионного соединения представлен на рис. 1-б.

Прочность сцепления полимеров зависит от толщины межфазного слоя твердые частицы – менее прочный полимер, дефектов адгезионного слоя, деформационной составляющей разрушения и, главное, природы связи полимер – наполнитель. Возможно, что в ряде случаев химическое взаимодействие полимер – наполнитель приводит к перенапряжению границы контакта, а следовательно, ослаблению межфазной границы и снижению ее когезионной прочности.

## ВЫВОДЫ

1. Наполнитель на межфазной границе адгезионных соединений снижает прочность связи для полимеров с низкой температурой плавления и повышает для жесткоцепных полимеров.
2. Во всех случаях наличие твердых частиц наполнителя на границе контакта несовместимых полимеров способствует росту их адгезионной прочности.
3. Природа наполнителя и температура контакта определяют вид связи между полимером и высокоэнергетическими твердыми частицами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горчакова В.М., Биюшкина И.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1995, № 1. С.65...68.
2. Киселев В.Я., Горчакова В.М. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997, № 1. С.62...65.
3. Савельев А.В., Внукова В.Г., Киселев В.Я. // Каучук и резина. – 1986, №9. С.31...34.
4. Каменский А.Н., Киселев В.Я., Марков Д.А. // Коллоидный журнал. – 1983, № 5, т.45. С.887...892.
5. Воюцкий С.С., Каменский А.Н. // Коллоидный журнал. – 1976, №6, т.38. С.1043...1047.

Рекомендована кафедрой технологии нетканых материалов. Поступила 01.03.05.