

УДК 53.096

**Е.В. Овчинников** д-р техн. наук, доц.,  
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь  
Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь  
Тел./факс: +375 (152) 684108; E-mail: [ovchin@grsu.by](mailto:ovchin@grsu.by)

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В работе рассмотрены вопросы формирования и применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) для модифицирования полимерных материалов. Проведенные эксперименты по модифицированию полиамидных волокон фторсодержащими олигомерами показали перспективность применения фторорганики в качестве аппретов. В результате проведенных исследований по изучению влияния фторсодержащих ПАВ на физико-механические характеристики полиамидных волокон установлено увеличение прочностных характеристик полимерных материалов. Показано, что фторсодержащие олигомеры в зависимости от строения оказывают различное защитное действие на полиамидные волокна. Покрытия, образованные из полярных олигомеров оказывают более эффективное защитное действие к воздействию агрессивных сред, чем покрытия, сформированные из неполярных олигомеров*

**Ключевые слова:** покрытие, структура, морфология, прочность, поверхностно-активные вещества

**Y.V. Auchynnikaŭ**

## INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE STRENGTH OF CHARACTERISTICS OF POLYMER MATERIALS

*The paper deals with the formation and use of surface-active (surfactant) substances for the modification of polymeric materials. Experiments on the modification of polyamide fibers with fluorine-containing oligomers have shown the promise of using organofluorine as coupling agents. As a result of studies on the effect of fluorinated surfactants on the physicomachanical characteristics of polyamide fibers, an increase in the strength characteristics of polymeric materials has been established. It is shown that, depending on the structure, fluorine-containing oligomers have a different protective effect on polyamide fibers. Coatings formed from polar oligomers have a more effective protective effect against aggressive media than coatings formed from non-polar oligomers.*

**Keywords:** coating, structure, morphology, strength, surfactants

### 1. Введение.

Особую актуальность в современном производстве приобретают энерго-ресурсосберегающие технологии и материалы. В связи с этим интенсифицированы исследования в области разработки и применения тонкопленочных покрытий различного функционального назначения. Применение данных материалов и технологий, при сравнительно небольших экономических затратах позволяют достичь технически значимых эффектов повышения износостойкости, прочности и других служебных характеристик. Традиционными методами получения покрытий, в том числе содержащих нанопазы, являются плазмохимические, основанные на вакуумных технологиях, растворные методы, методы с использованием воздушных дисперсий полимерных и олигомерных компонентов. В последнее время пристальное внимание уделяется полимерным и олигомерным композиционным покрытиям толщиной от 0,05 до 3 мкм, которые свойствами отличны от блочных полимеров и тонкопленочных покрытий. Преимуществами та-

ких тонкопленочных покрытий является возможность сохранения размеров сопрягаемых деталей, минимальный расход полимера или олигомера при синергетическом изменении физико–механических характеристик [1-2].

Для повышения эксплуатационных характеристик полимерных и металлополимерных систем различного назначения особый интерес представляют тонкие пленки фторсодержащих олигомеров и полимеров, обладающие уникальными свойствами. Такие пленки получают из растворов фторсодержащих олигомеров, известных под торговым названием «Эпилам», «Фолеокс». Применение различных энергетических факторов для модифицирования тонкослойных соединений фторсодержащих олигомеров, находящихся на поверхности твердых тел, приводит к образованию композиционных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В промышленности в качестве конструкционных материалов широко применяются волокна [3-4]. По своей природе их можно классифицировать на металлические и неметаллические, по технологии получения – на природные, искусственные, синтетические, с точки зрения потребителя – повседневного спроса, безопасные, промышленные. Основной отличительной чертой волокон является то, что их длина в сотни раз превосходит их диаметр. Согласно современным представлениям статистической теории прочности малые по диаметру и размеру волокна могут быть отнесены к высокопрочным материалам. Это вытекает из основных положений данной теории [3]:

- 1) в образцах одного и того же материала, внешне одинаковых, изготовленных в равных условиях, имеются дефекты различной опасности;
- 2) наиболее опасный дефект определяет прочность образца в однородно-напряженном состоянии;
- 3) с увеличением объема и поверхности образца увеличивается вероятность присутствия более опасных дефектов.

Исходя из данных предпосылок видно, что в малых образцах дефекты больших размеров вообще не могут реализоваться. Поэтому самые низкие уровни прочности тонких коротких волокон наблюдать невозможно [3]. В длинных волокнах высокопрочностные уровни не могут наблюдаться, т.к. они аннигилируются присутствием больших, грубых дефектов. Исходя из вышесказанного видно, чтобы повысить физико-механические характеристики полимерных волокон, нужно провести модифицирование поверхности, в результате которого происходит залечивание и аннигиляция грубых дефектов [3]. Это может достигаться химической, плазмохимической, радиационной обработкой волокон. В ряде случаев применяется сочетание вышеперечисленных методов [5].

## 2. Методика исследований.

В качестве основных объектов исследований были выбраны фторсодержащие олигомерные («Фолеокс» и «Эпилам») и полиамидная монополь, в состоянии промышленной поставки производителями (Институт химии синтетического каучука им. Лебедева, РАН, г. Санкт-Петербург и ТОВ "Укрмонофиламент", г. Чернигов, Украина). Олигомеры «Фолеокс» («Эпилам») ФСО представляют собой 1 – 2 мас. % растворы во фреоне активного компонента с молекулярной массой от 2200 до 5000 ед. и структурной формулой  $R_f-R_1$ , где  $R_f$  – фторсодержащий радикал,  $R_1$  – функциональная группа (-ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>).

Энергетическое модифицирование нанесенных покрытий на волокна осуществляли термической обработкой на воздухе при температуре 373 – 773К, коронным разрядом. Исследования трансформаций молекулярной и надмолекулярной структуры покрытий проводили методами ИК-спектроскопии (МНПВО), ДТА, рентгеноструктурно-

го анализа по общепринятым методикам. Морфологию покрытий, топографию поверхностного слоя и фазовую структуру оценивали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием программ обработки и визуализации изображений, разработанных ООО «Микротестмашины». Испытания по определению прочностных характеристик модифицированных волокон проводили на разрывной машине ИР 5047-50 с предельной нагрузкой 50 кН

### 3. Результаты исследований.

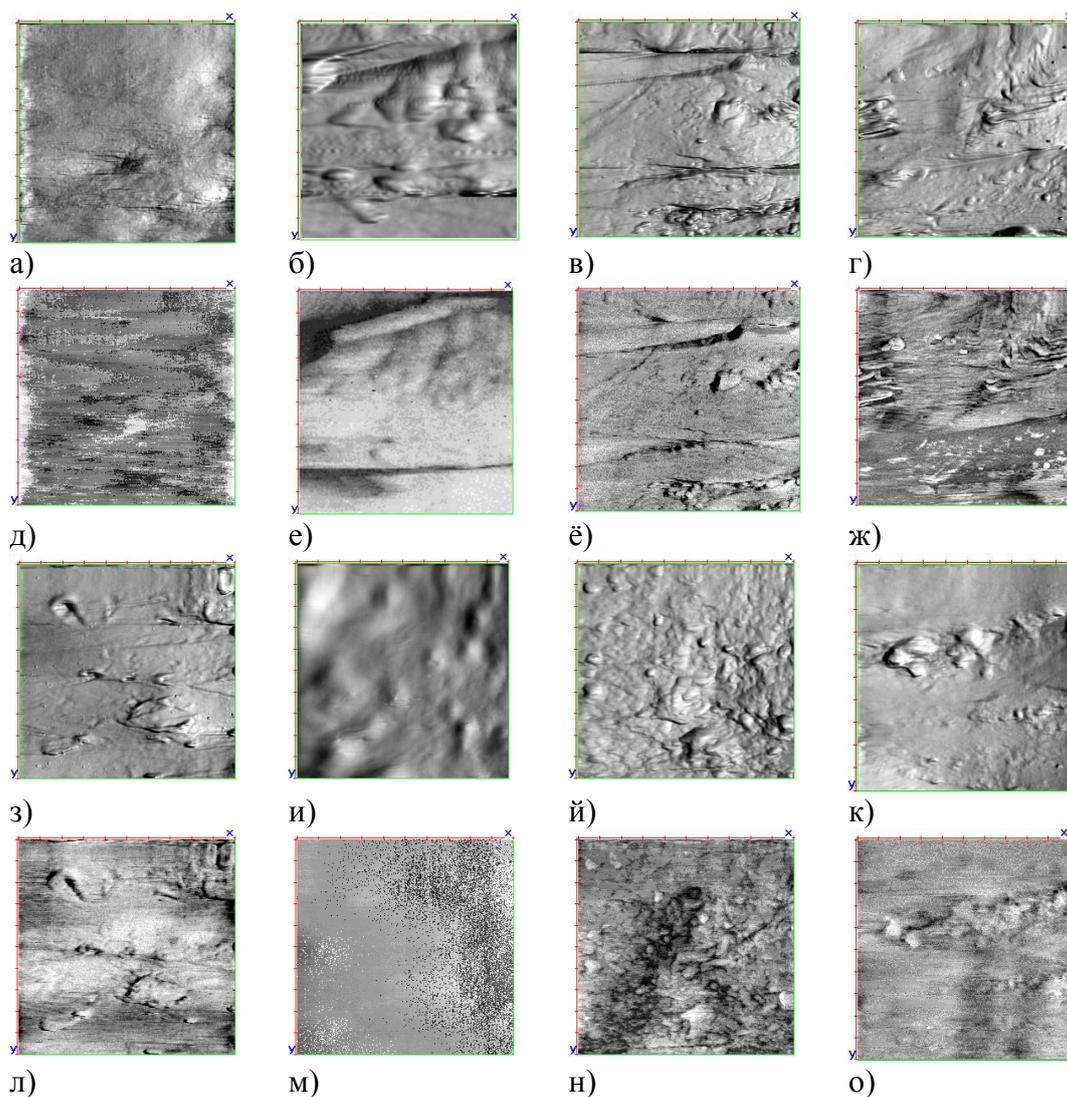


Рисунок 1. Морфология и фазовый контраст полиамидного волокна, подвергшегося различному виду энергетического воздействия: *a, д* – исходное; *б, е* – модифицированное Ф-1; *в, ё* – обработанное коронным разрядом; *з, ж* – обработанное коронным + Ф-1; *з, л* – корон.разр.+Ф-1+корон. разр.; *и, м* – модифицированное Ф-1 и термообработанное на воздухе при 373 К; *й, н* модифицированное Ф-1 и термообработанное в воде при 373 К; *к, о* – модифицированное Ф-1+термообработанное на воздухе при 373 К + термообработанное в воде при 373 К. Поле сканирования *a, в-д, ё-о* – 24,8×24,8 мкм; *б, е* – 13×13 мкм. *a-з, з-к* – топография поверхности; *д-ж, л-о* – изображение фазового контраста

Исследование морфологии волокна полиамида (рис. 1 а, д) показало, что на поверхности полиамидного волокна наблюдается большое количество микротрещин и субмикротрещины, размер которых лежит в пределах от 10 нм до 2-3 мкм. Согласно данным работы [3], в полимерных волокнах субмикротрещины имеют дискообразную форму и расположены как в плоскости поперечного сечения образца, так и в поверхностном слое, толщина поверхностного слоя составляет 2-3 мкм [3]. Принято считать, что субмикротрещины – трещины размером до 100 нм, свыше 100 нм – микротрещины, а свыше 1000 нм – макротрещины.

На рис. 2 приведена типичная профилограмма поверхности волокна ПА 6, на которой отчетливо видно большое количество микротрещин и некоторое – макротрещин. Линейные размеры микротрещины лежат в пределах от 528 до 874 нм в ширину и 65 нм в глубину.

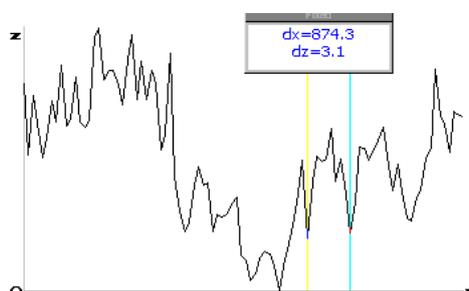


Рисунок 2. Профиль полиамидного волокна (длина сканирования 9 мкм)

Субмикротрещин на поверхности полиамидного волокна не наблюдалось. Наиболее оптимальной теорией, описывающей механизм зарождения трещин, является теория, основывающаяся на представлениях об отрицательных флуктуациях плотности – дилатонах, которая позволяет утверждать, что микротрещины образуются в слабых местах структуры полимеров потому, что эти места представляют собой области пониженной плотности материала. Данные области являются ловушками для фононов, а, значит, и местами накопления дилатонов, которые после дальнейшей фононной накачки, разрушаясь, превращаются в субмикротрещины [3].

Принято считать, что в ориентированных полимерах дефектность поверхностного слоя не опасна [3], т.к. их прочность определяется объемными свойствами.

Однако в случае изучаемых волокон размер показанных трещин по глубине в ряде случаев достигает до 1-2 % от диаметра волокна. Поэтому резко возрастает вероятность того, что данные образования будут являться в первую очередь, местами разрушения волокна.

Применение химического модифицирования поверхности полиамидного волокна приводит к увеличению прочностных характеристик волокон путем залечивания микро- и макродефектов поверхности. Нанесение фторсодержащего олигомера марки Ф1 приводит к образованию сглаженного рельефа ( $R_a = 122$  нм). Количество субмикротрещин резко уменьшается (рис. 1 б, е).

Нанесение фторсодержащего олигомера марки Ф14 на поверхность полиамидного волокна приводит к образованию специфического рельефа (рис. 3).

На поверхности волокна наблюдается образование большого числа наплывов в виде «чешуек», количество субмикротрещин и микротрещин резко уменьшается

(рис. 3). Значения среднего арифметического отклонения профиля  $R_a$  для волокна, обработанного фолеоксом Ф1 составляет  $R_a = 135$  нм (рис. 4).

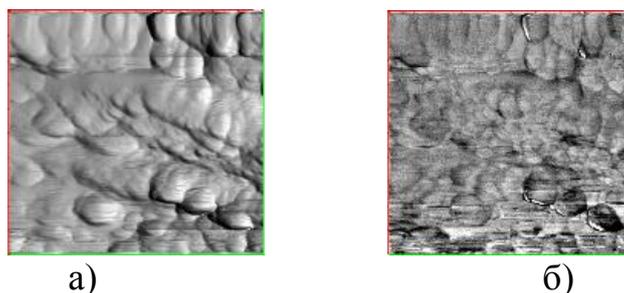


Рисунок 3. Морфология поверхности полиамидного волокна, модифицированного фолеоксом Ф14: а - топография, б - фазовый контраст

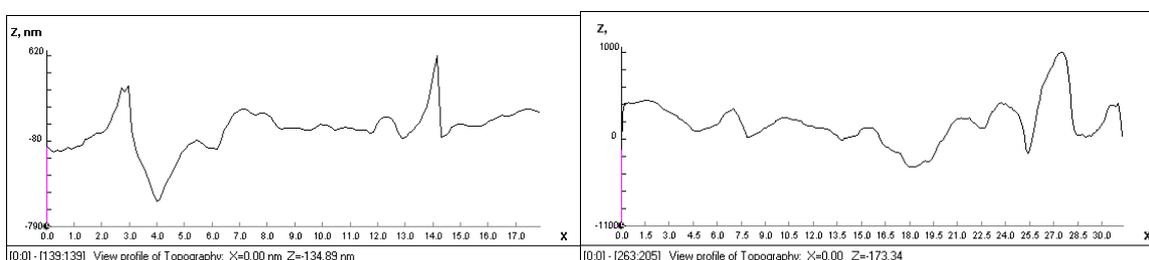


Рисунок 4. Профиль полиамидного волокна, обработанного фолеоксом: а-Ф-1; б-Ф-14

Большое внимание исследователей [3] привлекает влияние внешних факторов на прочностные характеристики волокон.

В ряде работ волокна из натурального шелка подвергались кипячению в воде,  $\gamma$  – облучению на воздухе,  $\alpha$  – кератиновые волокна подвергались раздельному и совместному воздействию следующих факторов: осветлению в гидропирите, окраске фуксином, пластификации мекразолитом, гамма-облучению различными дозами. Воздействующие факторы были классифицированы на две группы: 1) дестабилизирующие; 2) стабилизирующие. Действие дестабилизирующих факторов приводит к вырождению высокопрочных уровней и появлению новых низкопрочных уровней. Стабилизирующие факторы, действуя на волокна, вырождают низкие уровни прочности и приводят к появлению высоких уровней прочности. Влияние внешних факторов на данные волокна сводится при небольших дозах к перераспределению испытанных образцов по уровням прочности без изменения самих уровней. При высоких дозах  $\gamma$  – облучения происходит смещение самих уровней прочности, и появляются новые [3].

На рис. 5 изображена поверхность полиамидного волокна после воздействия агрессивной среды. Воздействие агрессивной среды приводит к сглаживанию исходного рельефа (рис. 5 а), однако наблюдаются редко расположенные глобулярные объекты средним размером  $\sim 6$  мкм. На фотографии фазового анализа видно снижение значений модуля Юнга [243], однако наблюдаются локальные области, обладающие более высокими прочностными характеристиками, чем в среднем по поверхности. Необходимо отметить, что образование этих областей совпадает с размерами глобулярных образований.

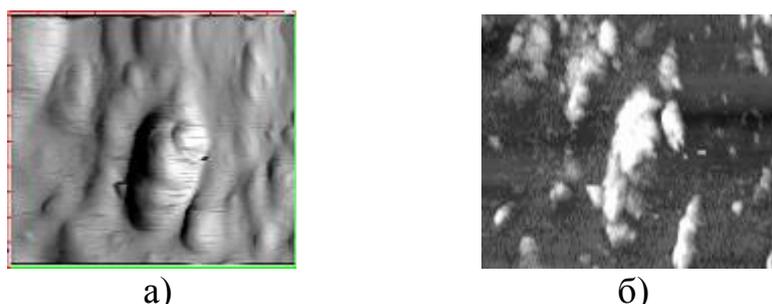


Рисунок 5. Морфология полиамидного волокна после воздействия агрессивной среды: а – морфология, б – фазовый контраст (поле сканирования 24,7 x 13,0 мкм)

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что при воздействии агрессивной среды происходит растворение аморфной составляющей полиамидного волокна, которая играет роль своеобразного связующего между кристаллическими частями полимера (рис. 5 а, б).

Предварительная обработка полиамидного волокна коронным разрядом приводит к возрастанию значений высотной характеристики с  $R_a = 134,3$  нм до  $R_a = 150$  нм. Наблюдается вырождение субмикротрещин (рис.1 в, ё), увеличивается количество и размеры макротрещин. Это связано с тем, что под действием коронного разряда (КР) происходит разрушение субмикровыступов, возможна также их миграция по поверхности и слияние между собой с последующим образованием макротрещин. Размеры макротрещин достигают до 1,6 – 1,9 мкм в поперечном сечении, 400 – 700 нм – в глубину.

Нанесение фторсодержащего олигомера Ф1 на поверхность полиамидного волокна, активированную коронным разрядом, сглаживает исходный рельеф, значение высотной характеристики уменьшается до  $R_a = 138$  нм. Исходя из данных фазового контраста, модифицированное по такой технологии волокно обладает высокими значениями модуля упругости.

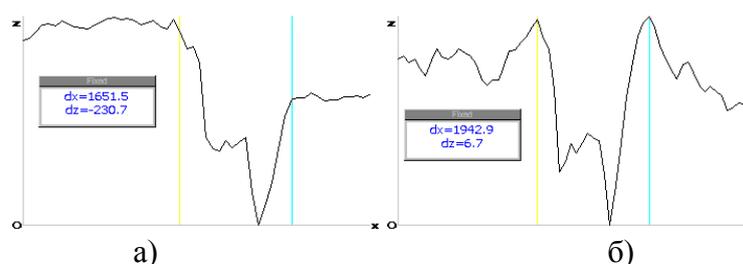


Рисунок 6. Профиль сечения полиамидного волокна, обработанного коронным разрядом. Размер профиля сечения: а – 6 мкм, б – 5 мкм

Наблюдается (рис. 1 г, ж) большое количество образований с большим модулем упругости, чем в среднем по поверхности образца. По всей видимости, эти объекты образовались в результате процесса кристаллизации, происходящего в пленке фторсодержащего олигомера. В роли центров кристаллизации в покрытии из фторсодержащего олигомера могут выступать микродефекты поверхности [4-5], например, разнообразные трещины, выступы, фрагменты молекул, дислокации и т.п. Обработка коронным разрядом полиамидного волокна, модифицированного Ф1, приводит к возрастанию высотной характеристики микрорельефа по сравнению с необработанным –  $R_a = 148,8$  нм (рис.1 з, л). Это связано с тем, что воздействие коронного разряда привело к

образованию на поверхности модифицированного волокна микродефектов в виде раковин, латеральный размер которых равен  $3 - 6,7$  мкм. На снимке фазового контраста поверхность сканирования имеет одинаковую цветовую интенсивность, что означает равномерное распределение физико-механических характеристик по поверхности волокна, только по краям раковин (рис. 1 з, л) наблюдаются области с незначительным локальным упрочнением. Термообработка модифицированного волокна при температуре  $T = 373$  К приводит к заметному сглаживанию морфологии поверхности (рис. 1 и, м). Это вызвано миграцией молекул олигомера по поверхности полиамидного волокна [3-5], молекулы фтороэкса под воздействием температуры перемещаются с вершин микрошероховатостей к их основанию. Данные вершины приобретают заостренный вид (рис. 1 и, м), увеличивается значение высотной характеристики до  $R_a = 141,0$  нм. Анализ снимка фазового контраста свидетельствует о том, что на поверхности полиамидного волокна не наблюдается объектов с повышенными значениями модуля упругости, чем в среднем по поверхности волокна. Это подтверждается данными фазового контраста (рис. 1 м), в любой точке образца модуль упругости имеет приблизительно одинаковое значение. Термообработка полиамидного волокна, модифицированного Ф1 при  $T = 373$  К в водной среде, приводит к образованию на поверхности множества мелких глобулярных образований (рис. 1 й, н), латеральный размер которых равен  $1,2 \div 1,4$  мкм. Значение высотной характеристики при этом возрастает  $R_a = 166,7$  нм. Снимок фазового контраста свидетельствует о том, что данные образования имеют зернистую структуру (рисунок 1 н), между которыми видна ярко выраженная граница с пониженным значением модуля Юнга.

Если волокно, модифицированное Ф1, предварительно термообработать на воздухе при  $T = 373$  К, а потом подвергнуть воздействию агрессивной среды, то на поверхности данного волокна мы не увидим, как в предыдущем случае, мелкой зернистой структуры (рис. 1 к, о). Морфология покрытия в большей степени имеет сглаженный рельеф, хотя наблюдаются некоторые «большие» глобулоподобные образования со средним размером  $4$  мкм (рис. 1 к). Данные образования находятся как бы внутри микротрещины, это хорошо видно на снимке фазового контраста (рис. 1 о). На рисунке отчетливо видно границу, проходящую вдоль скопления глобулоподобных образований.

На основе полученных снимков морфологии поверхности модифицированного полиамидного волокна были построены угловые распределения, гистограммы и опорные кривые, анализ которых дает более точное понимание процессов, происходящих в шероховатом слое волокна при его химическом и энергетическом модифицировании.

Согласно данным атомной силовой микроскопии, дефекты, находящиеся на поверхности полиамидного волокна, текстурированы перпендикулярно оси вытяжки полиамидной стренги. Большая часть материала шероховатого слоя находится в области средней линии и линии выступов.

Обработка поверхности волокна коронным разрядом уменьшает значение функции распределения по углам дефектов на поверхности волокна, увеличивается количество материала в области линии впадин, уменьшается количество материала в области выступов, что свидетельствует об образовании макротрещин и увеличении количества дефектов на поверхности волокна.

Нанесение фторсодержащих олигомеров на поверхность исходного волокна уменьшает значение функции распределения по углам, в сравнении с исходной подложкой. Т.к. дефекты являются активными центрами на поверхности полиамидного материала, они оказывают ориентирующее воздействие на молекулы фторсодержащего

олигомера, которые, ориентируясь, закрывают исходные дефекты и формируют собственную текстурированную структуру (рис. 7).

Большая часть материала в шероховатом слое концентрируется в области средней линии, что свидетельствует об образовании сглаженного однородного покрытия на поверхности волокна (рис. 7).

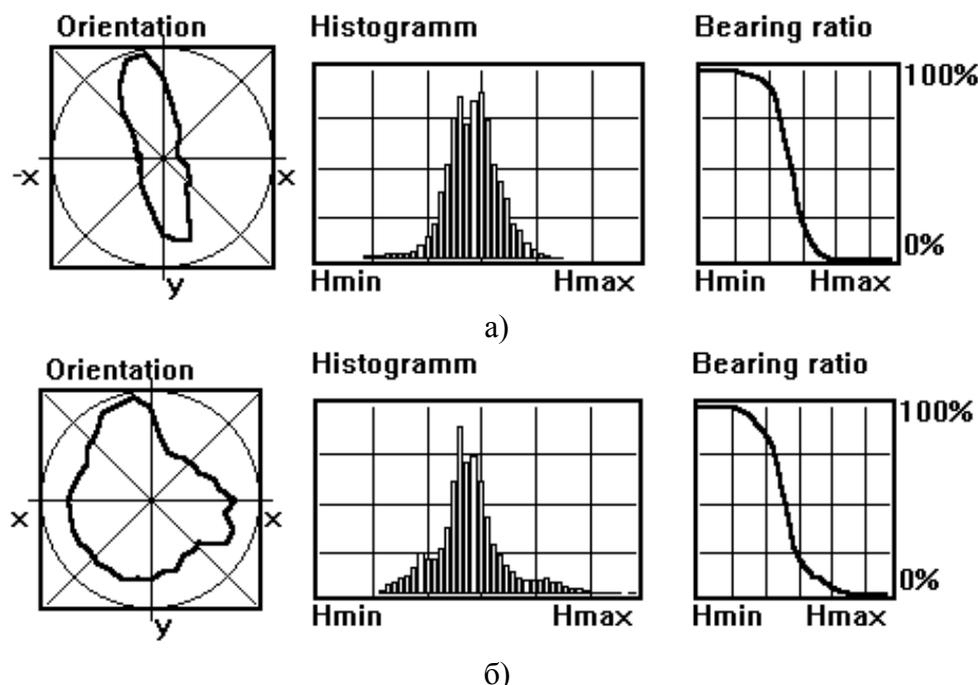


Рисунок 7. Угловое распределение, гистограмма и опорная кривая полиамидного волокна, модифицированного Ф1: а – без термообработки; б – после термообработки на воздухе при  $T = 373 \text{ K}$

Проведение термообработки волокна, обработанного фторсодержащим олигомером, приводит к увеличению значений функции углового распределения, увеличивается количество материала в области линии впадин, что свидетельствует о миграции молекул к устьям макро- и микротрещин (рис. 7).

Различные варианты энергетического и химического модифицирования волокна, такие, как обработка коронным разрядом с последующей обработкой волокна фторсодержащими олигомерами или обработка волокна ФСО и прививка молекул фторорганических соединений на поверхности волокна, оказывают неадекватное влияние на распределение материала в шероховатом слое и ориентацию молекул ФСО на поверхности волокна. В первом случае основное количество материала сконцентрировано в области линии впадин, разориентация молекул относительно оси текстуры незначительна. Во втором случае основное количество материала в шероховатом слое концентрируется в области средней линии (рис. 8).

Воздействие коронного разряда на молекулы фторсодержащего олигомера приводит к увеличению значений функции углового распределения, что свидетельствует об уменьшении текстурированности в покрытии фторсодержащих олигомеров на поверхности волокна в сравнении с покрытием ФСО, не подвергнутого воздействию коронного разряда.

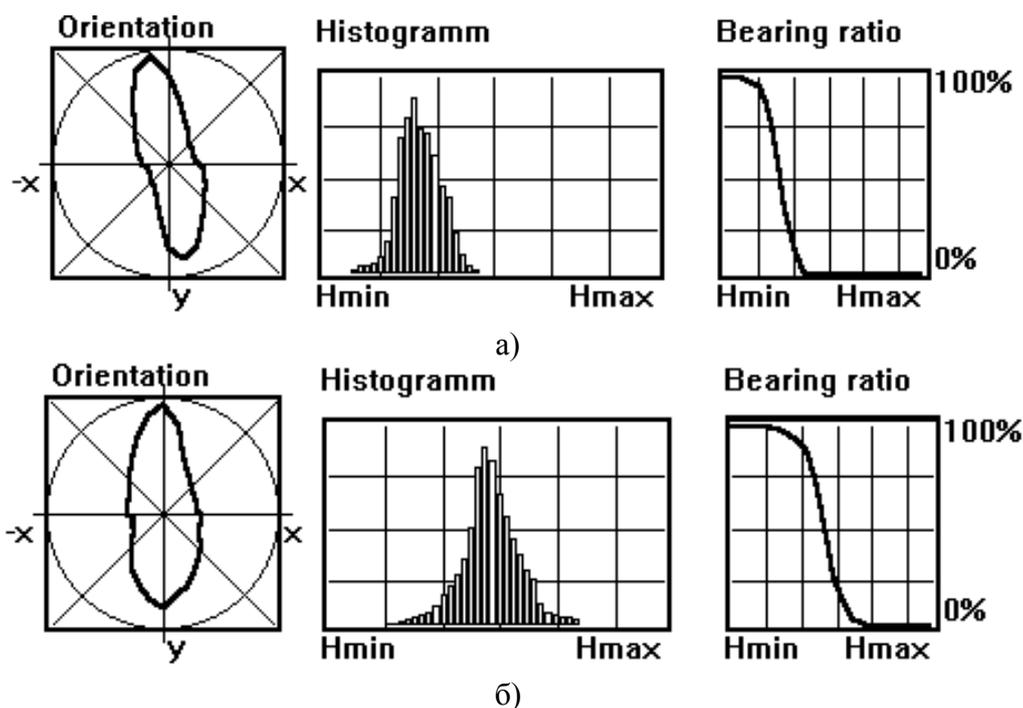


Рисунок 8. Угловое распределение, гистограмма и опорная кривая полиамидного волокна: а – обработанного коронным разрядом и модифицированного Ф1, б – модифицированного Ф1 с последующей обработкой в коронном разряде

Агрессивная среда оказывает разориентирующее влияние на молекулы ФСО в покрытии. Предварительная термообработка покрытия ФСО снижает действие агрессивной среды. Нанесение неполярного фолекса Ф14, как и в случае обработки металлов, не закрывает полностью обрабатываемую поверхность, происходит частичное осаждение фолекса на различных участках волокна.

Таблица 1. – Зависимость предела прочности при растяжении модифицированного волокна

Предел прочности при растяжении	Марка фолекса			
	н/о	Ф1	Ф14	ФАК2
$\sigma_{пр}$ , МПа	17,5	19,4	19,9	19,1
$\sigma_{пр}$ , МПа (после обработки в агрессивной среде)	8,9	19,1	12,1	11,2
$\sigma_{пр}$ , МПа ( обработка волокна коронным разрядом)	16,8	24,2	21,3	22,4
$\sigma_{пр}$ , МПа ( обработка волокна коронным разрядом, с последующей термообработкой фторсодержащего покрытия при T=373K в течение 60 минут )	16,8	30,1	23,1	27,6
$\sigma_{пр}$ , МПа ( обработка волокна коронным разрядом, с последующей обработкой фторсодержащего покрытия коронным разрядом)	16,8	26,4	22,7	23,8

При воздействии агрессивной среды на волокно, модифицированное фторолеком Ф14, наблюдается образование глобулярных образований средним размером ~ 6 мкм. Однако, как показывают снимки фазового контраста, на поверхности модифицированного волокна не наблюдается областей с высокими прочностными характеристиками. В таблице 1 приведены значения предела прочности нити, обработанной различными видами фторолека, в том числе после воздействия агрессивной среды. Нанесение покрытий из фторсодержащих олигомеров существенно не изменяет прочностных характеристик волокна. Однако фторсодержащие олигомеры эффективно защищают нить от воздействий агрессивной среды (таблица 1).

#### **Заключение.**

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы: фторсодержащие олигомеры в зависимости от строения оказывают различное защитное действие на полиамидные волокна; покрытия, образованные из полярных фторсодержащих олигомеров, оказывают более эффективное защитное действие, чем неполярные олигомеры. Различие в морфологии поверхности существенным образом сказывается на прочностных свойствах волокон. Воздействие факторов существенно изменяет морфологию тонкопленочных покрытий, интенсифицируя процессы кристаллизации в покрытиях.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Металлополимерные нанокомпозиты: особенности структуры, технология, применение / А. А. Рыскулов, С. В. Авдейчик, М. В. Ищенко, Е. В. Овчинников. Под научн. ред. В. А. Струка, В. А. Лиопо. – Гродно: ГГАУ, 2010. – 335 с. – ISBN978-985-6784-73-9.
2. Овчинников, Е. В. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, В. А. Губанов. – Гродно: ГГАУ, 2007. – 326 с. – ISBN 978-985-6784-32-6.
3. Цой, Б. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон [Текст] / Б. Цой, Э. М. Карташов, В. В. Шевелев. - М.: Химия, 1999. – 496 с. – ISBN5-7245-1132-0.
4. Овчинников, Е. В. Морфология тонкослойных покрытий на полимерных волокнах [Текст] / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, Д. И. Федоров // VI Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: сб. докладов, Гомель, 24-25 окт. 2000. / ИММС НАНБ; редкол.: Ю. М. Плескачевский [и др.]. – Гомель, 2000. – С. 91-95.
5. Овчинников, Е. В. Структурные особенности формирования тонкопленочных покрытий при воздействии технологических факторов / Е. В. Овчинников // Горная механика и машиностроение. – 2018 – №2 – С.89 – 97.
6. Структурные особенности и свойства тонких пленок фторсодержащих олигомеров [Текст] /А. В. Рогачев, В. А. Струк, Е. В. Овчинников, Ю. С. Бойко // Материалы. Технологии, Инструменты. – 1998. – № 3. – С. 32-36.

Поступила в редколлегию 31.01.2019 г.