

УДК 678.01:53+678.481

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОЛИМЕРОВ

I. ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР  
В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК ГУТТАПЕРЧИ И ИЗУЧЕНИЕ  
ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

*В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили*

В настоящее время строение кристаллических полимеров подробно исследовано (см., например, [1—9]) и показано, что структуры таких полимеров весьма разнообразны и могут изменяться в широких пределах. Тем не менее, в литературе имеется мало данных о связи между строением и механическими свойствами кристаллических полимеров. Этому важному вопросу посвящена данная работа.

Получение различных надмолекулярных структур гуттаперчи. Объектом исследования была гуттаперча — легко кристаллизующийся полимер. Очистку полимера производили по методу, описанному в работе [10]. Пленки для испытания готовили из расплава (температура прессования 150 и 80°, давление 40,6 кГ/см<sup>2</sup>) и из раствора (температура испарения 70 и 20°). В качестве растворителей были использованы бензол, CCl<sub>4</sub> и тетрахлорэтан. Пленки из раствора получали в стеклянном цилиндре (диаметром 73 мм) на подложке из целлофана. В верхней крышке цилиндра имелись отверстия. Чем больше был диаметр отверстий, тем скорее улетучивался растворитель. В результате испарения растворителя получали однородные пленки.

Подробно изучалось влияние на размеры образующихся сферолитов природы растворителя, концентрации раствора, длительности и температуры испарения. Условия приготовления пленок описаны в табл. 1.

Структуры пленок изучали при помощи оптических микроскопов МИМ-8М и МИН-8.

Полученные пленки характеризуются большим разнообразием структур. Наряду с отдельными сферолитами различных размеров и строения (рис. 1—4), встречаются структуры типа лент (рис. 5) и кристаллы различных форм и размеров (рис. 6).

Для систематических исследований влияния условий приготовления пленок из раствора на размеры сферолитов в качестве растворителя применяли бензол и CCl<sub>4</sub>.

При идентичности условий приготовления пленок размеры сферолитов всегда больше в том случае, когда в качестве растворителя применяли CCl<sub>4</sub> (сравните рис. 2,*a* и 3,*a*). При использовании этого растворителя увеличение длительности испарения как уменьшением скорости испарения (рис. 2,*a* и *b*), так и разбавлением исходного раствора (рис. 2,*a* и *c*) благоприятствует укрупнению сферолитов. Противоположная картина наблюдается в опытах с бензолом в качестве растворителя. Увеличение продолжительности испарения в результате разбавления раствора в этом случае

Таблица 1

## Условия приготовления пленок

Образец, №	Из раствора					Из расплава **	
	растворитель	объем раствора, мл	вещество, г	температура испарения, °C	длительность испарения, часы	температура прессования, °C	давление, кГ/см²
I	—	—	—	—	—	150	40,6
II	—	—	—	—	—	80	40,6
III	CCl₄	30	2,3	20	25	—	—
IV	CCl₄	30	2,3	20	72	—	—
V	CCl₄	280	2,3	20	330	—	—
VI *	CCl₄	100	2,3	70	—	—	—
VII	C₆H₆	30	2,3	20	30	—	—
VIII	C₆H₆	150	2,3	20	240	—	—
IX	C₂H₂Cl₄	30	2,3	20	240	—	—

\* Первые 48 часов растворитель испарялся при 20°; окончательное испарение производилось при 70° в течение 4 час.

\*\* Длительность охлаждения до комнатной температуры для образца I — 40 мин., для образца II — 30 мин.

приводит к резкому уменьшению размеров сферолитов (рис. 3, а и б). Аналогичный результат получается при увеличении продолжительности испарения путем уменьшения скорости испарения.

Измерение вязкости растворов гуттаперчи в CCl₄ и бензоле показало, что характеристическая вязкость  $[\eta]$  гуттаперчи в CCl₄ равна 0,7, а в бензоле 1,28. Разные значения  $[\eta]$  свидетельствуют о различной форме и, возможно, различной упорядоченности макромолекул в растворе. Естественно, что это влияет на ход процессов структурообразования и приводит к образованию разных конечных структур, представленных на рис. 2 и 3.

Механические свойства пленок гуттаперчи, полученных в различных условиях. Для оценки механических свойств образцов гуттаперчи, полученных из расплава и растворов в различных растворителях, была изучена деформация одноосного растяжения пленок (температура 20°, скорость растяжения 6 см/мин). Результаты измерения представлены на рис. 7 и в табл. 2.

Оказалось, что прочность, деформируемость и напряжение рекристаллизации изменяются в широких пределах в зависимости от условия структурообразования. Естественно было предположить, что эти разли-

Таблица 2

## Механические свойства пленок гуттаперчи, полученных в различных условиях

Образец, №	Рисунок	Напряжение рекристаллизации, кГ/см²	Длина площадки, %	Прочность, кГ/см²	Разрывное удлинение, %
I	7, а (кривая 1)	128	200	418	500
II	7, а (кривая 2)	77,7	190	214	504
VI	7, б	77,2	186	244	487
III	7, в	76,2	156	155	387
V	7, г	76,4	200	104	236
VII	7, д	61,7	Определить	125	287
VIII	7, е	38,5	не удаётся	97	245

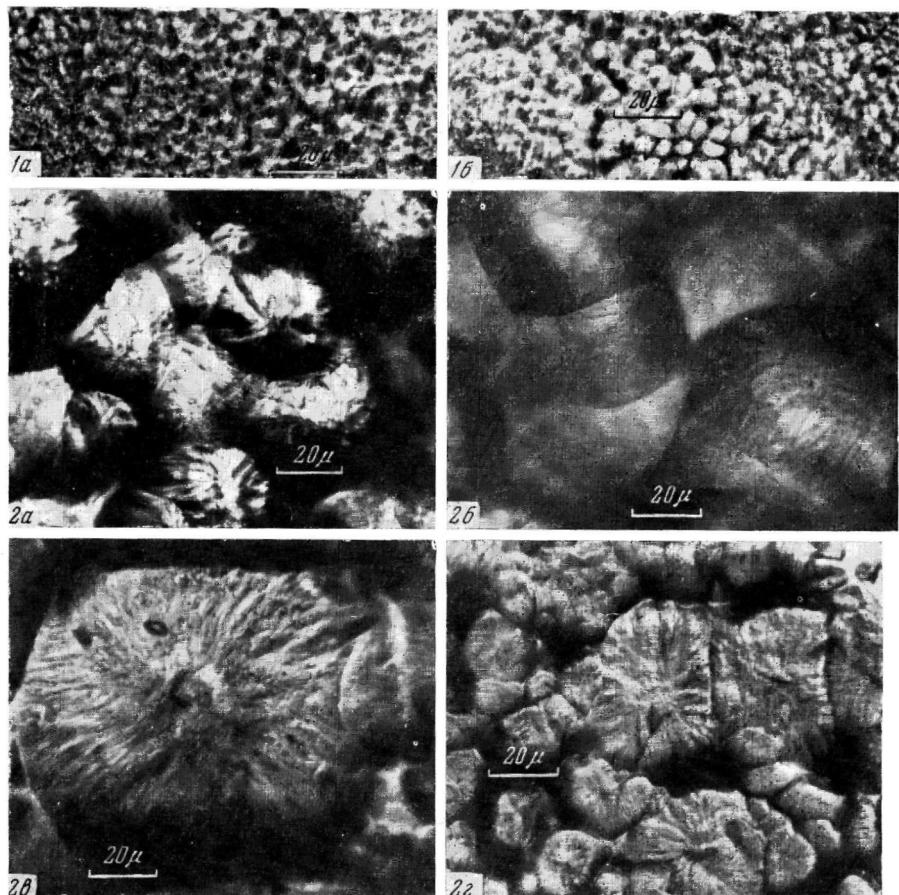


Рис. 1. Микрофотографии пленок гуттаперчи, полученных из расплава ( $\times 600$ )  
Температура прессования: *а* —  $150^\circ$  (образец I), *б* —  $80^\circ$  (образец II)

Рис. 2. Микрофотографии пленок гуттаперчи, полученных из раствора в  $\text{CCl}_4$  ( $\times 600$ )  
Длительность испарения растворителя: *а* — 25 час. (образец III), *б* — 72 часа (образец IV), *в* —  
330 час. (образец V), *г* — вначале при  $20^\circ$  48 час., а затем при  $70^\circ$  — 4 часа (образец VI)

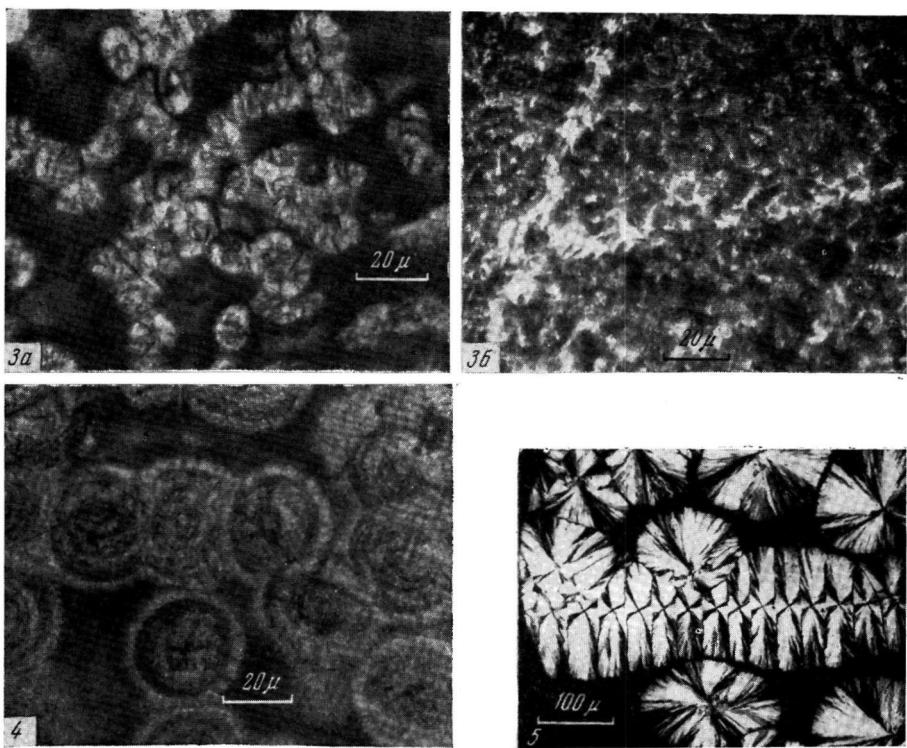


Рис. 3. Микрофотографии пленок гуттаперчи, полученных из раствора в бензole ( $\times 600$ )  
 Цпительность испарения растворителя: а — 30 час. (образец VII), б — 240 час. (образец VIII)

Рис. 4. Микрофотография пленки гуттаперчи из раствора в тетрахлорэтане  
 (образец IX) ( $\times 600$ )

Рис. 5. Микрофотография тонкой пленки гуттаперчи из расплава ( $\times 200$ )

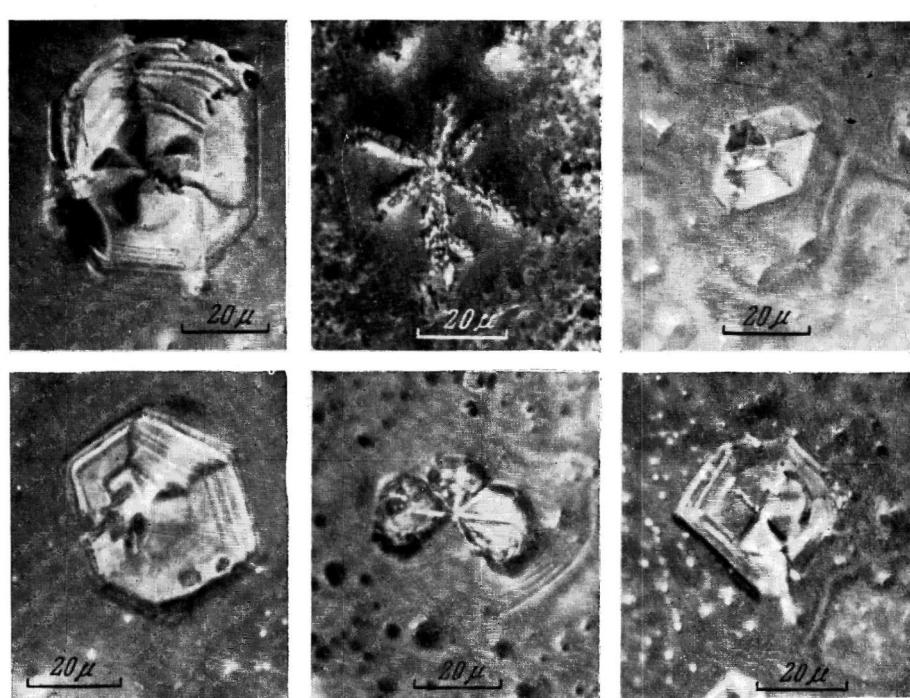


Рис. 6. Микрофотографии пленок гуттаперчи, полученных из расплава ( $\times 600$ )

чия в механических свойствах, в первую очередь, обусловлены различием размеров сферолитов. Однако оказалось, что такая связь не может быть установлена, если процессы структурообразования осуществлялись в различных условиях. Примером этого могут служить пленки, полученные из расплава при  $80^\circ$  и из раствора при  $70^\circ$ , обладающие различными размерами сферолитов (рис. 1, б и 2, г) и практически одинаковыми механическими

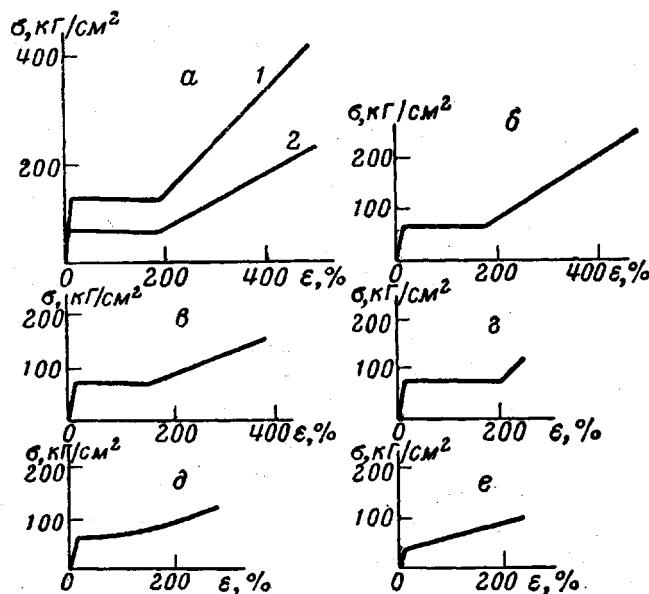


Рис. 7. Кривые растяжения пленок гуттаперчи: а — полученных из расплава:

1 — пленка, формованная при  $150^\circ$  (рис. 1, а), 2 — пленка, формованная при  $80^\circ$  (рис. 1, б);

б — полученной из раствора в  $\text{CCl}_4$ .

Температура испарения  $70^\circ$  (рис. 2, г);

в — полученной из раствора в  $\text{CCl}_4$ .

Температура испарения  $20^\circ$ , длительность испарения 25 час. (рис. 2, а);

г — полученной из раствора в  $\text{CCl}_4$ .

Температура испарения  $20^\circ$ , длительность испарения 330 час. (рис. 2, е);

д — полученной из раствора в бензоле.

Температура испарения  $20^\circ$ , длительность испарения 30 час. (рис. 3, а);

е — полученной из раствора в бензоле.

Температура испарения  $20^\circ$ , длительность испарения 240 час. (рис. 3, б)

свойствами. Только в тех случаях, когда процессы структурообразования проходили в идентичных условиях, оказалось возможным (на примере гуттаперчи, растворенной в  $\text{CCl}_4$ ) обнаружить зависимость прочности и деформируемости пленок от размеров сферолитов. Чем больше размер сферолитов (рис. 2, а и в), тем меньше прочность и деформируемость пленок (рис. 7, в и г).

Изучение механических свойств показало, что наибольшими прочностями и разрывными удлинениями обладают пленки, полученные из расплава при  $150^\circ$  (рис. 7, а кривая 1). Видимая в микроскоп структура такой пленки представлена на рис. 1, а. Образец, также полученный из расплава, но при  $80^\circ$  (рис. 1, б), сохраняет высокие значения деформируемости, но не обладает столь высокими значениями прочности и напряжением рекристаллизации. Сферолитоподобные образования в образцах, полученных из расплава при двух различных температурах, показанные на микрофотографии (рис. 1, а и б), малы и близки по размерам. Естественно предположить, что процессы структурообразования при  $150$  и  $80^\circ$  протекают по-разному, что и вызывает различие в механических свойствах пленок.

Таким образом, помимо размеров сферолитов, существенное влияние на механические свойства гуттаперчи оказывают строение и упаковка образующих сферолиты более мелких структурных элементов, определяющих условиями образования пленок. Естественно, что эти параметры процесса структурообразования не могут быть прослежены при помощи оптического микроскопа.

Пленки, полученные из растворов гуттаперчи в бензоле при различных длительностях испарения (рис. 3, а и б и 7, д и е), обладают низкими значениями прочности и разрывных удлинений и форма кривых растяжения не соответствует обычным формам графиков, получающихся при растяжении пленок хорошо закристаллизованных полимеров.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что в одном и том же по химическому составу и строению полимере — гуттаперче, в зависимости от условий структурообразования (получается ли пленка из расплава или из раствора, от температуры и длительности процесса структурообразования и др.) возникают сферолиты разных размеров и формы. Механические свойства таких пленок также резко отличаются друг от друга.

### Выводы

1. Найдены условия получения пленок с различными надмолекулярными структурами.
2. Показана возможность получения из одного и того же кристаллического полимера пленок с различными механическими свойствами.
3. Показана зависимость механических свойств пленок гуттаперчи от их надмолекулярной структуры.
4. Обращено внимание на то, что установление связи между механическими свойствами и характеристиками надмолекулярных структур наиболее эффективно может быть осуществлено при вариации только одного из параметров, определяющих процесс структурообразования (температура, природа растворителя и др.) при строгом сохранении постоянства всех остальных.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
14 XI 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин и др., Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
3. В. А. Карагин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
4. П. В. Коалов и др., Высокомолек. соед., 1, 1848, 1959.
5. А. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
6. А. Keller, J. Polymer Sci., 17, 351, 1955.
7. А. Keller, J. R. S. Waring, J. Polymer Sci., 17, 447, 1955.
8. А. Keller, Химия и технология полимеров, 7, 3, 1959.
9. F. D. Price, J. Polymer Sci., 160, 540, 1961.
10. Б. И. Айходжаев, Диссертация, Москва, 1957.
11. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.

### INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE POLYMERS.

#### I. PRODUCTION OF VARIOUS-SUPERMOLECULAR STRUCTURES DURING FORMATION OF GUTTA-PERCHA FILMS AND STUDY OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, L. I. Nadareishvili

#### S u m m a r y

Conditions have been found for production of films with various supermolecular structures. Films with varying mechanical properties can be produced from the same crystalline polymer. The mechanical properties of gutta-percha films have been shown to depend upon their supermolecular structure. It has been stressed that relations between mechanical properties and the nature of the supermolecular structure can be established most effectively on varying only one of the factors determining the structuration process (temperature, solvent species, time of evaporation of the solvent or cooling of the melt, etc.), all other parameters being kept strictly constant.