

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 1

УДК 678.01:53+678.481

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ**

**II. ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ ПОВТОРНОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ
ПЛЕНОК ГУТТАПЕРЧИ**

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

В предыдущей работе [1] было показано влияние условий приготовления пленок на характер образующихся структур. Были изучены также механические свойства пленок с различными размерами сферолитов. Представлялось интересным выяснить характер разрушения сферолитной структуры в результате последовательных холодных вытяжек одного и того же образца и проследить соответствующее изменение механических свойств.

Предварительную деформацию пленок производили на специально сконструированном приборе для растяжения широких пленок (ПРШП). На ПРШП можно растягивать пленки со скоростями 4,2; 12 и 26 см/мин. Ширина зажимов равна 12 см, а максимальное расстояние между зажимами 25 см. Опыты можно проводить при температурах до 200° в среде азота.

Характер разрушения сферолитной структуры исследовали в микроскопе МИМ-8. Механические свойства изучали на динамометре, описанном в работе [2], при постоянной скорости растяжения 6 см/мин. Режимы подготовки образцов для исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения пленок и предварительная деформация на ПРШП

Изотропные образцы	Условия получения пленок			Предварительная деформация на ПРШП			
	из раствора *		из рас- плава ****	температура прессования, °С	первая деформация		вторая деформация ***
	объем раствора, мл	длительность испарения, часы	образец		образец	деформация, % **	образец
I	—	—	Ia	150	Ia	200	I6
II	—	—	IIa	80	IIa	190	II6
III	100	—	IIIa	—	IIIa	186	III6
IV	30	25	IVa	—	IVa	160	IV6
V	280	330	Va	—	Va	200	V6

* Температура испарения 20°. Для образца III испарение растворителя вначале проводили при 20° в течение 48 час., а затем при 70° в течение 4 час.; растворитель CCl₄.

** У образцов Ia, IIa, IIIa, IVa и Va деформация соответствует горизонтальной прямой (площадке), которая получается на графиках «напряжение — деформация».

*** Повторную деформацию производили в направлении, перпендикулярном относительно первого растяжения.

**** В образцах Iб и IIб деформация соответствует также площадке. В остальных образцах площадка реализуется в наклоном.

***** Охлаждение до комнатной температуры под давлением 40,6 кГ/см²: для образца I — 40 мин., для образца II — 30 мин.

Исследование надмолекулярной структуры и механических свойств пленок гуттаперчи, деформированных первый раз. Образцы после первой деформации на ПРШП изучались в микроскопе. Картина разрушения сферолитной структуры в шейке оказалась весьма разнообразной, причем общий характер разрушения в условиях наших опытов не зависит от размеров сферолитов. Результаты исследования будут рассмотрены на примере образцов IV и V (рис. 1, а и 2, а).

В результате наложения механического силового поля сферолиты разрушаются с образованием волокнистых структур, ориентированных вдоль направлений растяжения (рис. 1, б). Длина их различна и иногда достигает значений $\sim 100 \mu$ при среднем размере сферолитов $30-40 \mu$. При этом четкая граница между сферолитами исчезает.

Если сферолиты расположены в один ряд (рис. 1, в и г) в направлении, перпендикулярном к действию механического силового поля, и близко примыкают друг к другу, то они могут разрушаться единовременно, практически сохраняя свое линейное расположение в процессе деформации. Сферолиты, расположенные в иных направлениях по отношению действия механического силового поля, разрушаются иначе (рис. 1, б и д, рис. 2, б и в).

Одновременно в процессе деформации в образцах возникают дырки эллипсоидальной формы, через которые видны различные надмолекулярные образования, расположенные в нижнем слое пленки (рис. 1, д). Большой диаметр эллипсоидальных дырок (иногда достигающий значений более 200μ) всегда совпадает с направлением растяжения. Механизм образования дырок, по-видимому, следующий: в результате удлинения пленки, т. е. вытягивания сферолитов, сечение пленки уменьшается. В тех местах, которые подвергаются большей деформации или где структура менее компактна, сечение вытянутой части сферолитов сильно уменьшается, в результате чего образуется трещина, которая при дальнейшем растяжении принимает форму дырки.

Описанный характер разрушения отдельных сферолитов, конечно, является не единственным; в качестве примера можно привести другую картину разрушения сферолитов (рис. 2). На примере рис. 2, б показано, что при наложении механического силового поля сферолиты целиком, без заметного разрушения, вытягиваются вдоль направления растяжения. При этом сохраняется четкая граница раздела между деформированными сферолитами. Иногда процесс разрушения начинается с центра сферолита. В таких случаях периферическая часть сферолита не разрушается и практически она расположена перпендикулярно направлению растяжения (рис. 2, в, отмечена стрелкой).

Были изучены механические свойства пленок гуттаперчи, деформированных в первый раз. Образцы на динамометре растягивали в перпендикулярном направлении относительно направлений предварительной деформации. Результаты испытания изотропных и предварительно деформированных образцов приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Как видно из рис. 3 и табл. 2, предварительная деформация изменяет механические свойства образцов гуттаперчи, полученных из расплава и раствора. При этом значительно понижается напряжение рекристаллизации и возрастает разрывное удлинение. У образцов, полученных из расплава, заметно возрастает прочность.

Исследование надмолекулярной структуры и механических свойств повторно деформированных пленок гуттаперчи. Микроскопическое исследование образцов, вторично деформированных на ПРШП в направлении, перпендикулярном к предыдущему растяжению, показало весьма разнообразные картины разрушения надмолекулярных образований в пленках гуттаперчи.

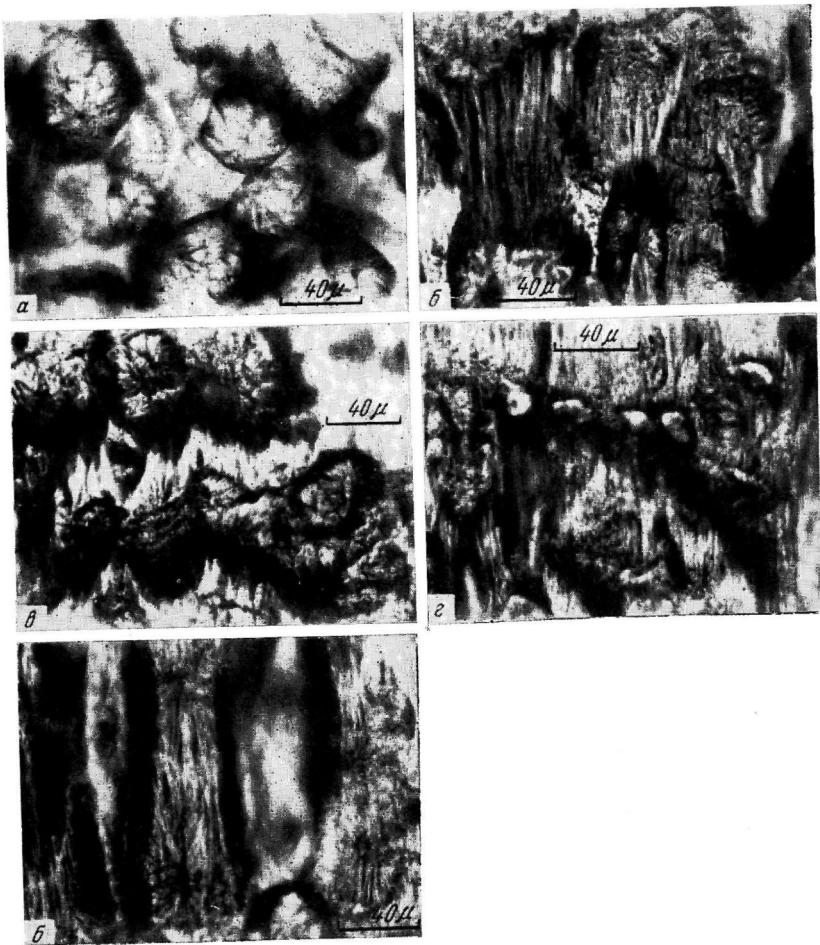


Рис. 1. Микрофотографии пленок гуттаперчи: а — изотропной, полученной из раствора в CCl_4 (образец IV) ($\times 350$); б, в, г и д — деформированной в первый раз (образец IVа) ($\times 350$)

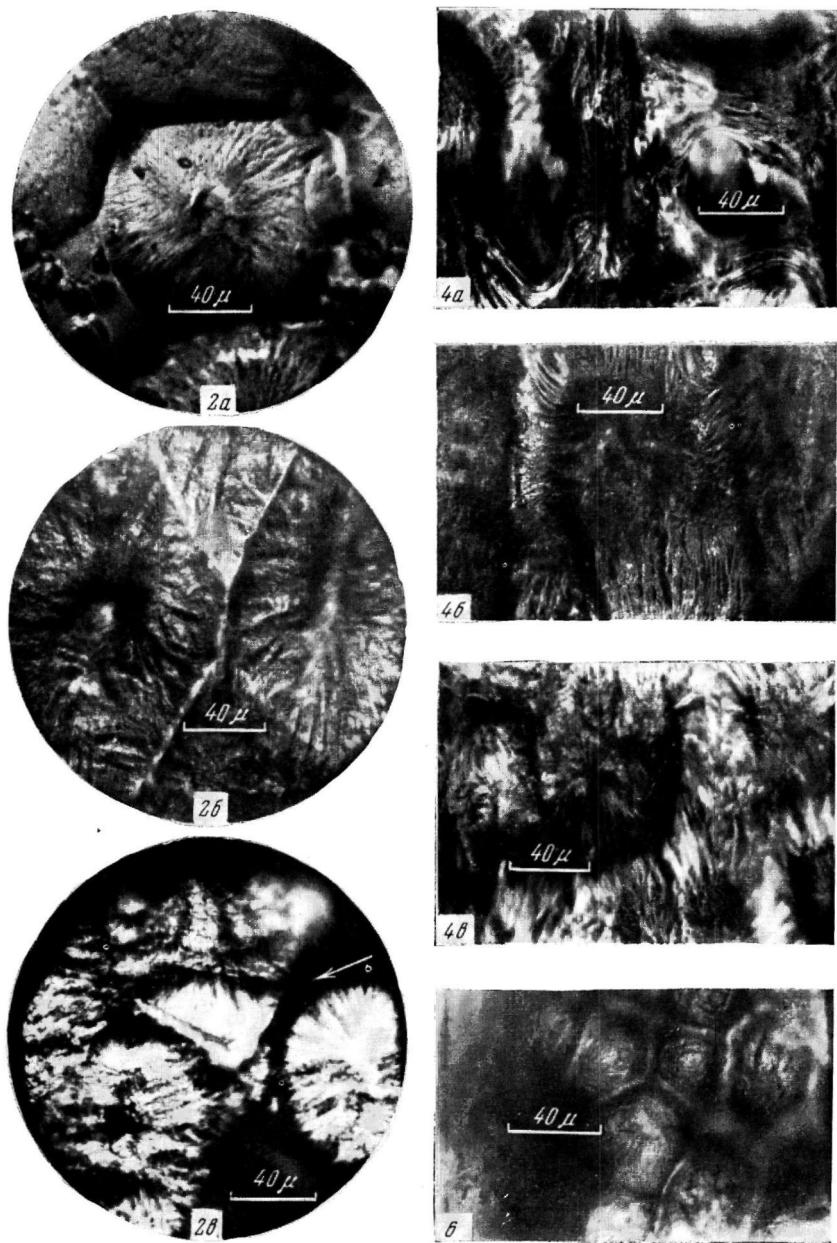


Рис. 2. Микрофотографии пленок гуттаперчи: а — изотропной, полученной из раствора в CCl_4 (образец V) ($\times 350$); б и в — деформированной в первый раз (образец Va) ($\times 350$)

Рис. 4, а, б и в. Микрофотографии пленок гуттаперчи, повторно деформированных в направлении, перпендикулярном к предыдущей деформации (образец IVб) ($\times 350$)

Рис. 6. Микрофотография образца IVб после усадки ($\times 350$)

Таблица 2

Механические свойства изотропных и предварительно деформированных пленок гуттаперчи

Изотропные образцы				В первый раз деформированные на ПРШП				Повторно деформированные на ПРШП				
образец, №	с рентгосталл-лизацией, кГ/см ²	длина пло-щадки, %	разрывное удлинение, %	образец, №	с рентгосталл-лизацией, кГ/см ²	длина пло-щадки, %	разрывное удлинение, %	образец, №	с разрывом, кГ/см ²	разрывное удлинение, %		
I	128	200	418	500	Ia	90	175	487	600	16	850	160
II	77,7	190	214	504	IIa	58,6	165	229	562,5	II6	508	170
III	77,2	186	244	487	IIIa	34,7	с сак-лоном	205,4	530	III6	473,2	186
IV	76,2	156	155	387	IVa	34	то же	130	410,5	IV6	173	180
V	76,4	200	104	236	Va	24,4	»	88,8	333,3	V6	148,4	190

Наряду с волокнистыми образованиями, расположенные в направлении повторного растяжения, сохраняются аналогичные структуры, расположенные перпендикулярно к этому направлению, т. е. в направлении первичного наложения силового поля. Волокнистые образования, вытягиваясь или просто перемещаясь вдоль направлений растяжения, придают дыркам, возникшим при первичном растяжении, более круглую

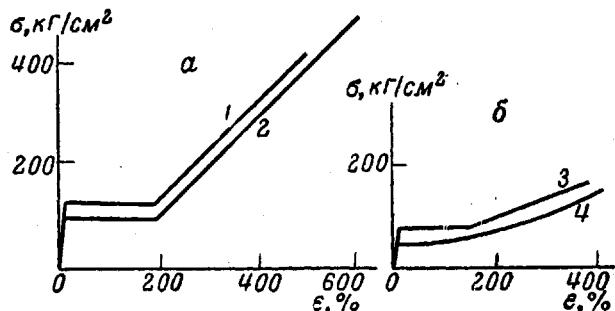


Рис. 3. Кривые растяжения пленок гуттаперчи: а — полученных из расплава (температура прессования 150°):
 1 — изотропный образец (I); 2 — образец, деформированный первый раз (Ia);
 б — полученных из раствора в ССl4:
 3 — изотропный образец (IV); 4 — образец, деформированный в первый раз (IVa)

форму (рис. 4, а); однако большой диаметр дырок обычно располагается в направлении повторного растяжения.

Следует заметить, что после повторной деформации в образцах встречаются сферолиты, обрамленные волокнистыми образованиями, расположенными под любыми углами к направлению механического силового поля (рис. 4, б).

В некоторых местах обнаруживаются сферолиты с четко выраженным границами раздела, размеры которых больше, чем размеры сферолитов, находящихся в исходных изотропных пленках (ср. рис. 4, в с рис. 1, а). Таким образом, при повторных растяжениях в силовом поле не исключено увеличение размеров сферолитов.

Изучение механических свойств повторно деформированных пленок гуттаперчи показало (рис. 5 и табл. 2), что в результате предварительного двукратного растяжения площадка на графике «напряжение — деформация» полностью исчезает возрастающее напряжение и падает разрывное удлинение.

Представлялось существенным выяснить, при каких надмолекулярных структурах можно получить гуттаперчу, способную вновь растягиваться аналогично исходной кристаллической гуттаперче с образованием шейки.

С этой целью повторно деформированные пленки нагревали в термостате при 60° (в среде азота) в течение часа. В процессе нагревания происходит сокращение (усадка) пленок. Микрофотография образца IV б после усадки

представлена на рис. 6. В микроскопе вновь наблюдались крупные сферолиты, подобные сферолитам, представленным на рис. 1, а. Иногда встречаются углубления между сферолитами, по-видимому, в результате преобразования дырок.

Были изучены механические свойства пленок, полученных после усадки. Образцы растягивали на динамометре в направ-

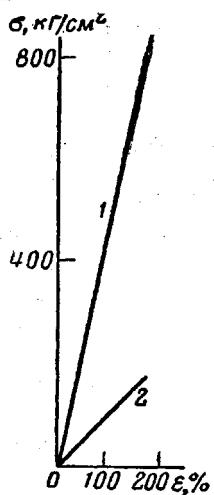


Рис. 5

Рис. 5. Кривые растяжения пленок гуттаперчи, предварительно деформированных два раза:

1 — образец IVб; 2 — образец IVб

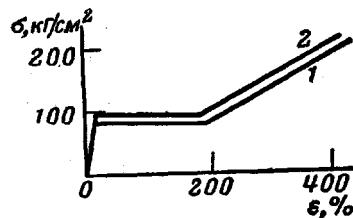


Рис. 7

Рис. 7. Кривые растяжения образцов IVб после усадки

1 — растяжение вдоль направлений повторной деформации, 2 — растяжение поперек направлений повторной деформации

лении, соответствующем вторичному предварительному растяжению на ПРИП (рис. 7, кривая 1), и в направлении, перпендикулярном к этому растяжению (рис. 7, кривая 2). Из рис. 7 видно, что механические свойства пленок после усадки практически совпадают с механическими свойствами пленок исходной гуттаперчи (см. рис. 3 и табл. 2).

Выводы

1. Механические свойства пленок гуттаперчи могут быть изменены в широких пределах, в результате повторных деформаций, осуществляемых во взаимно перпендикулярных направлениях.

2. Надмолекулярная структура гуттаперчи изменяется уже после первого растяжения и соответственно этому изменяется форма кривой растяжения на графиках «напряжение — деформация».

3. Изучен характер разрушения сферолитоподобных образований в результате повторных деформаций.

4. Восстановление первоначальных надмолекулярных структур дает возможность получить гуттаперчу, обладающую практически такими же механическими свойствами, как у исходных пленок.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 XI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1964.
2. 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**

**II. CHARACTER OF THE SPHEROLITE STRUCTURE BREAKDOWN AND THE MECHANICAL
PROPERTIES OF GUTTA-PERCHA ON REPEATED DEFORMATION OF THE FILMS**

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

S u m m a r y

The mechanical properties of gutta-percha films may be changed over wide ranges by repeated deformation in mutually perpendicular directions. The supermolecular structure of gutta-percha changes already after the first stretching and in correspondence with this there is a change in shape of the stress-strain curves. The character of the spherulite-like structure breakdown by repeated deformation has been investigated. Recovery of the initial supermolecular structures makes it possible to obtain gutta-percha with practically the same mechanical properties as those of the initial films.