

УДК 678.01:53

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ

М. М. Иовлева, С. П. Папков

Изучение студней имеет большое значение как для теории строения полимерных систем, так и в практическом отношении. При исследовании процесса образования искусственных волокон, который проходит через стадию застудневания раствора полимера, возникла необходимость более подробного рассмотрения явления механического разрушения студней и, в частности, структурных особенностей поверхности разрушения их. При этом было установлено, что поверхность содержит сложную систему рельефов, строение и периодичность которых зависят от ряда факторов. Ниже будут описаны отдельные экспериментальные данные и рассмотрены некоторые выводы, относящиеся к процессу формования искусственных волокон.

Экспериментальная часть *

Объектами исследования служили в основном студни ксантогената целлюлозы, полученные путем самопроизвольной коагуляции стандартных производственных вискоз (с концентрацией целлюлозы $\sim 7\%$), и студни диацетата целлюлозы, образованные путем охлаждения до комнатной температуры растворов диацетата целлюлозы в бензиловом спирте (концентрация полимера — от 7,5 до 35%). Следует отметить, что результаты, аналогичные изложенным ниже, получаются и со студнями желатины, но из-за трудности длительного хранения таких студней без специального консервирования детальное исследование их не проводилось.

Фотографирование поверхности разрушения студней производили при помощи камеры «Зенит» на микроскопе МИН-8 при освещении на просвет, обычно при 22-кратном увеличении с последующим 4-кратным фотографическим увеличением.

Студни разрушали различными методами: срезом (сколом) лезвием бритвы, разламыванием студня и раздиром «надрезанной» полоски студня. Интересно отметить, что образование поверхности разрыва у студней полностью совпадает с картиной хрупкого разрушения аморфных твердых тел (прорастание трещин). При разрезании студня лезвием бритвы трещина «бежит» впереди края лезвия, а появление первичной трещины связано с предварительным напряжением студня и соответствующей эластической деформацией его. После появления трещины и в процессе ее распространения напряжение (давление на лезвие) резко спадает. Схематически это изображено на рис. 1, где область *a* отвечает эластической деформации (I_h) до достижения критической нагрузки P_k (ее величина зависит от площади контакта между студнем и дробящим инструментом), а область *b* — разрушению путем распространения образовавшейся трещины при более низкой нагрузке P_p .

Типичный пример рельефа на поверхности разрушения приведен на рис. 2, отвечающем поверхности диацетатцеллюлозного студня с концентрацией $\sim 10\%$. Обнаруживается двойная периодичность в рельефе: резко выраженная полосатость в направлении, перпендикулярном ходу лезвия (параллельно линии лезвия), и менее отчетливо выраженная периодич-

* В проведении экспериментов принимал участие А. А. Алабенков.

ность в направлении, параллельном ходу лезвия. При «раздире» полоски студня основной поток линий рельефа направлен вдоль направления усилия. Характерна в этом отношении картина, представленная на рис. 3 (студень ацетата целлюлозы с концентрацией $\sim 20\%$), где в верхней части виден рельеф, образовавшийся при скальвании студня лезвием бритвы, а в нижней части — рельеф, образовавшийся при дальнейшем «раздире»

этого образца. Граница между этими областями очень четкая.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях имеется достаточно сложное сочетание периодичностей. Так, на рис. 4 приведен пример скола студня вискозы (ксантогената целлюлозы), где лежащие в разных плоскостях рельефы имеют приблизительно одинаковую периодичность (объектив микроскопа был слегка дефокусирован, чтобы показать одновременно обе периодичности).

Размер рельефных образований может быть оценен или путем непосредственного измерения расстояния между полосами, или путем измерения сдвига тубуса микроскопа при фокусировке на «вершину» и на «дно» рельефа. Оба метода дают сходные результаты. Ориентировочные подсчеты показывают, что периодичность колеблется в зависимости от типа гелей и их концентрации в пределах от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. При этом размеры основной периодичности мало зависят от скорости приложения нагрузки, не изменяясь существенно при ударе-

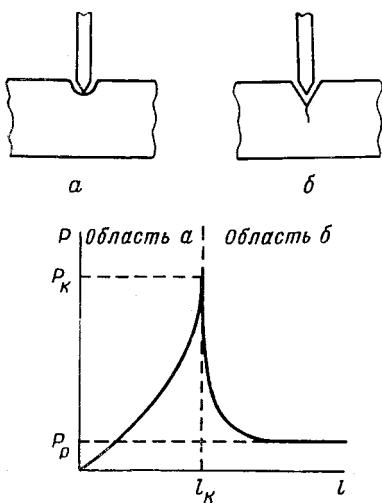


Рис. 1. Схематическое изображение хрупкого разрушения студней:

a — эластическая деформация студня до начала хрупкого разрушения; *б* — процесс распространения трещины. На диаграмме представлено изменение нагрузки (P) и деформации (l) в процессе хрупкого разрушения студней

ном раскалывании студня по сравнению с медленным раздиром или расклиниванием трещины. В то же время замечено, что размеры элементов рельефа изменяются при изменении концентрации полимера в студне, уменьшаясь при увеличении концентрации (см. ниже)

Концентрация ацетата целлюлозы в студнях, %	7	15	30
Средние размеры рельефных элементов, μ	30—40	20—25	10—15

Приведенные данные являются ориентировочными и не могут служить основанием для каких-либо количественных расчетов, тем не менее они отражают определенную тенденцию в изменении размеров элементов рельефа. Это явление подлежит более подробному изучению.

Специфический интерес для выяснения некоторых вопросов формования искусственных волокон представляет изучение одноосной деформации студней (ориентационная вытяжка формующейся нити). Для моделирования условий формования волокна специально отлитая на стекле полоска ацетатцеллюлозного студня подвергалась одноосному растяжению до напряжений, приближающихся к критическим. При этом на некотором расстоянии от зажимов наблюдалось образование продольных трещин (по направлению действующих усилий). При микроскопическом наблюдении установлено, что эти трещины представляют собой сложную систему линий, причем в начальной части обнаруживаются отчетливые гиперболы и параболы (рис. 5) подобно тому, как это наблюдается для поверхности разрушения неорганических и органических стекол [1—3]. Периодичность этих линий определить достаточно сложно, но нижний предел расстояний между параллельными трещинами можно оценить в

К статье М. М. Иовлевой и др.

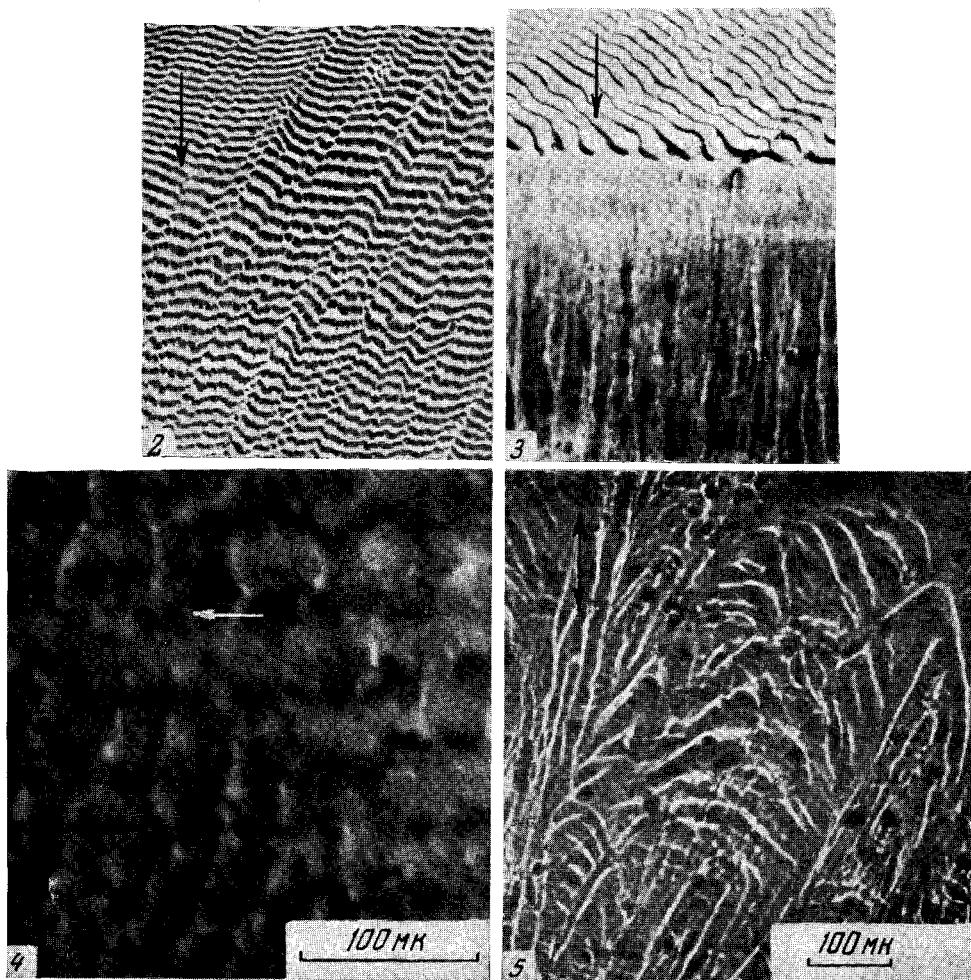


Рис. 2. Рельеф поверхности разрушения студня диацетата целлюлозы
Стрелкой указано направление движения раскалывающего инструмента ($\times 88$)

Рис. 3. Направление линий рельефа на поверхности раскола диацетатцеллюлозного студня

Верхняя часть снимка — раскол лезвием бритвы, нижняя часть — «раздир» этого же образца. Стрелкой отмечено направление усилий ($\times 88$)

Рис. 4. Поверхность раскола ксантогенатцеллюлозного студня

Сочетание двух взаимно перпендикулярных периодичностей рельефа ($\times 240$)

Рис. 5. Образование трещин при одноосном растяжении полоски диацетатцеллюлозного студня

Стрелкой отмечено направление растягивающих усилий ($\times 88$)

8—10 μ . Условия эксперимента, естественно, не воспроизводят точно условий деформаций, которым подвергаются ксантогенатцеллюлозные волокна при ориентационной вытяжке, но грубая оценка может быть, тем не менее, сделана.

Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют сделать некоторые выводы, относящиеся к строению студней и их поведению при наложении внешних нагрузок.

Прежде всего следует отметить, что общая морфологическая картина поверхности разрушения и поведение студней при раскалывании свидетельствуют о близости основных механических свойств студней к свойствам твердых аморфных полимеров. Такое принципиальное совпадение в поведении студней и твердых аморфных полимеров указывает на то, что оставом студня, обеспечивающим собственно прочностные свойства, должно быть твердое тело с такими большими временами релаксации, при которых обычные механические воздействия приводят к хрупкому разрушению. Отсюда естественно следует, что области студня, обладающие свойствами твердого тела, должны иметь протяженность надмолекулярного размера, иначе механизм разрыва сводился бы к распаду одиночных межмолекулярных связей и соответствовал обычному вязкому течению. Одновременно студни обладают большой обратимой деформацией и собственно хрупкое разрушение начинается после значительной деформации, когда развивающееся при этом напряжение достигает критических значений. Это обстоятельство в свою очередь свидетельствует о том, что указанные выше элементы студня со свойствами твердого тела образуют пространственный каркас с возможностью деформации этих элементов на изгиб. Только при критических нагрузках, когда исчерпана возможность деформации остава на изгиб, возникают растягивающие усилия, приводящие к хрупкому разрыву.

Такой структуре студня отвечает, в частности, предложенная одним из нас [4] схема образования студня в результате распада однофазной системы (гомогенного раствора полимера) на две фазы, одна из которых близка по содержанию полимера к чистому растворителю, а вторая из-за высокой концентрации полимера в ней обладает свойствами твердого тела и образует остав студня. Низкоконцентрированная равновесная фаза включена в этот остав в виде изолированных субмикроскопических участков, которые не могут слиться в единый слой из-за высокой вязкости, разделяющей их концентрированной фазы.

При частичном разрушении студня за счет внешних механических воздействий или за счет внутренних напряжений в студне, возникающих при быстром протекании процесса студнеобразования, создается разветвленная система трещин, что способствует слиянию участков низкоконцентрированной фазы и ее отделению от студня (синерезис). Так, например, известно, что при растяжении на 200% свежеобразованных ксантогенатцеллюлозных студней (в виде модельных волокон) отделяется до 2/3 синерезисной жидкости [5]. Известно также, что при относительно низких общих концентрациях полимера в студнях происходит самопроизвольный синерезис, что может быть объяснено разрушением тонких стенок «остава» студня, причем этот процесс сопровождается помутнением студня (образование внутренних трещин).

По-видимому, эти явления играют важную роль при формировании искусственного волокна, которое подвергается в процессе его получения в студнеобразном состоянии энергичной вытяжке при напряжениях, сопоставимых с разрывными прочностями. Отметим попутно, что образование системы продольных трещин в волокне в процессе ориентационной вы-

тяжки косвенно подтверждается тем фактом, что готовое гидратцеллюлозное волокно, подвергнутое повторному набуханию в соответствующих средах, распадается на макрофибриллы, что легко может быть обнаружено микроскопически (рис. 6, а). В то же время изотропное (невытянутое) волокно распадается при набухании на бесформенные фрагменты (рис. 6, б). Предполагается, что макрофибрillизация волокон благоприятно сказывается на усталостных свойствах их, так как обеспечивает благодаря взаимным сдвигам макрофибрилл более равномерное распределение по сечению волокна тех внутренних напряжений, которые возникают при изгиба.

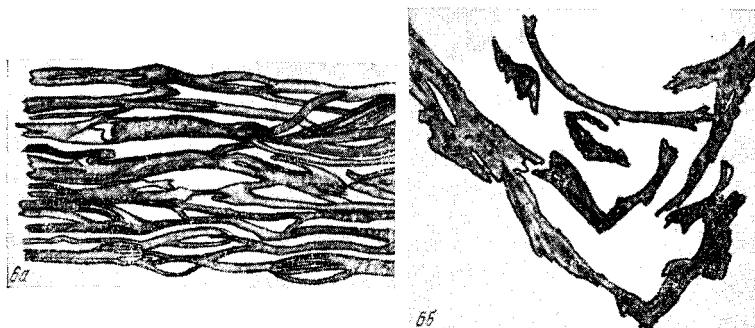


Рис. 6. Микроскопическая картина распада ориентированного (а) и неориентированного (б) гидратцеллюлозного волокна при набухании его в растворе хлористого цинка в муравьиной кислоте (зарисовка)

В настоящее время трудно сделать определенное заключение относительно механизма образования системы рельефов на поверхности сколов студней. Предположения о прямой связи структуры поверхности скола твердых амрофных тел с надмолекулярной структурой полимера [6—8] не могут быть, по-видимому, непосредственно распространены на студни, у которых периодичность рельефных образований на два-три порядка превышает те размеры, которые можно ожидать для протяженности предполагаемых надмолекулярных образований в аморфных полимерах.

Не исключено, что периодичность рельефных образований на поверхности сколов представляет собой результат наложения скорости распространения трещины на частоту собственных колебаний структурных элементов студня.

Выражаем признательность И. И. Красовой за проведение микроскопических исследований вискозных волокон.

Выводы

1. Исследованы морфологические особенности поверхности разрушения полимерных студней. Установлена определенная зависимость положения линий рельефа от типа и направления разрушающих усилий.

2. Найдено, что механическое разрушение студней совпадает по принципиальным особенностям с разрушением твердых тел и, в частности, твердых аморфных полимеров. Это дает возможность сделать некоторые заключения о строении студней.

3. Сделаны предположения о роли описанных явлений в процессе формирования искусственных волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в реакцию
4 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, b. 4, Berlin, 1956.
2. В. Р. Регель, Ж. техн. физ., 21, 287, 1951.
3. L. Wolock, J. A. Kies, S. B. Newmann, Fracture, N.Y., 1956, p. 250.
4. С. П. Папков, Коллоидн. ж., 19, 333, 1957.
5. P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, Amsterdam, 1949.
6. В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова и др., Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.
7. В. Т. Фаерман, Г. В. Горячко, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 158, 446, 1964.
8. C. C. Hsiao, J. A. Sauer, J. Appl. Phys., 21, 1071, 1950.

MORPHOLOGY OF THE SURFACE OF BREAKAGE OF POLYMER GELS.

M. M. Iovleva, S. P. Papkov

Summary

If were studied morphological features of the surface of breakage of some polymer gels and relation was found between the shape of the forming relief and the direction of the breaking force and polymer concentration in gel. Mechanical breakage of gels resembles in the principal features to the breakage of solid amorphous polymers. In connection with this some conclusions about structure of gels were made. The considered phenomena are appropriate at forming the artificial fibers intensively extended for orientation in gel state in the course of manufacturing.