

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (A) XI

№ 2

УДК 678.01:53:678.763

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК
ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, ИМЕЮЩЕГО ОПТИЧЕСКИ
НАБЛЮДАЕМЫЕ СФЕРОЛИТЫ

П. М. Горбунов

При светомикроскопическом исследовании ультратонких пленок хлоропренового каучука наирит НП нами наблюдались значительные изменения светооптических свойств (двойного лучепреломления) надмолекулярных образований, растянутых одноосно. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о структурных превращениях, вызванных механическими воздействиями, и о надмолекулярном и молекулярном механизме деформации вещества внутри сферолитов, образующихся в каучукоподобных материалах.

Цель настоящей статьи — изложение результатов этих исследований.

Пленки были приготовлены из каучукового раствора [1, 2] на целлофане и закристаллизованы при температуре 35°. В качестве образцов были использованы ленточки шириной 0,1—1 мм и толщиной 10—30 мк. Они вырезались из ультратонких пленок каучука. Средством для растяжения этих ленточек служили специальные приспособления, которые представляли собой обыкновенные предварительно деформированные металлические сетки небольших размеров (с ячейками до 4 мм²) и эллипсовидные петли, изготовленные из тонких металлических проволочек. Ячейки предварительно деформированных сеток (находящихся в исходном состоянии) имели ромбовидную форму; ленточки были расположены на каждом приспособлении вдоль наименьших диагоналей этих ячеек (а на эллипсовидной петле — вдоль ее наименьшей оси) и прикреплены к проволочкам приспособления. Таким образом удалось приготовить сравнительно простые миниатюрные системы, состоящие из образцов каучука и металлических проволочек.

Образцы были растянуты следующим образом. Выбирали одну из указанных выше систем, помещали ее на столик микроскопа, выбирали ленточки, в которых наблюдались четкие изображения сферолитов, и фиксировали их исходное состояние. Затем деформировали выбранную систему путем растяжения, причем все ячейки металлической сетки изменяли свою форму, что в свою очередь обуславливало одноосное растяжение исследуемых ленточек.

Затем структура в растянутых ленточках (пленках) была исследована в проходящем плоскополяризованном свете. При этом особое внимание было обращено на изменения светооптических свойств [3] и механизм процесса деформации сферолитов. Исследовали как закристаллизовавшиеся пленки, в которых рост сферолитов закончился вследствие того, что соседние сферолиты пришли в «контакт» друг с другом, так и кристаллизующиеся пленки, в которых сферолиты находились в стадии медленного роста.

На рис. 1, а показаны светомикроскопические изображения сферолитов, деформированных в закристаллизовавшейся пленке, а на рис. 1, б — в медленно кристаллизующейся пленке исследуемого каучука.

На рис. 1, б видны области межсферолитной массы, окружающей изображения деформированных сферолитов. До растяжения пленки материал каучука в указанных областях был оптически изотропным, аморфным, но при растяжении этот материал принимал положительный оптический знак удлинения. В сферолитах же кристаллическая тонкая структура, ориентированная вдоль направления растяжения, в некотором интервале относительных деформаций имела отрицательный оптический знак удлинения.

Нами также наблюдалось, что различные области растянутой пленки имели сферолиты с различной степенью растяжения, что в свою очередь означает явную локализацию деформации. Например, межсферолитная масса и сферолиты в области *A* (рис. 1, б) деформированы в большей степени, чем в области *B*. Вследствие такой локализации было целесообразно определять состояния надмолекулярных образований не только при помощи макроскопических геометрических параметров деформированной пленки, но и главным образом при помощи микроскопических геометрических и светооптических характеристик состояний каждого сферолита, находящегося в этой же пленке. В этом случае микроскопической геометрической характеристикой служило понятие об относительном изменении радиуса-вектора, расположенного в направлении растяжения тонкой структуры исследуемого сферолита (в координатной системе центра массы сферолита).

Расчет степени локализованного растяжения каждого исследуемого сферолита производили по формуле

$$\varepsilon = \left(\frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1,$$

полученной при допущении, что исходный (недеформированный) сферолит имеет форму эллипсоида вращения и объем его при деформации практически не изменяется. В этой формуле r_{\parallel} и r_{\perp} соответствуют максимальной и минимальной длине радиуса-вектора, находящегося в плоскости экваториального сечения деформированного сферолита, где r_{\parallel} расположен вдоль направления растяжения, а r_{\perp} — перпендикулярно этому направлению. (Нормаль плоскости экваториального сечения сферолита находится в направлении наблюдения, т. е. направлена вдоль оптической оси микроскопа). Степень деформации каждого сферолита определяли количественно по конечным значениям указанных радиусов.

Растягивая закристаллизовавшуюся пленку и помещая ее на столик микроскопа так, чтобы направление растяжения находилось параллельно плоскости поляризации света, мы видели, что при скрещенных николях изображения сферолитов постепенно изменялись (почти так же, как и при исследованиях других полимеров [4—7]). Они удлинялись в направлении растяжения, сокращались перпендикулярно этому направлению и сдвигались параллельно самим себе.

В качестве физических характеристик мы привлекали также понятия об оптической анизотропии структурных образований, об их оптических знаках. Исходя из этих понятий, можно характеризовать состояние каждого деформированного сферолита в отдельности по изменению оптического знака удлинения его тонкой структуры, ориентированной вдоль направления растяжения. Таким образом, при одноосном растяжении пленки вдоль направления кварцевого клина, включенного между скрещенными николями микроскопа (под 45° к плоскости поляризации света), интерференционные окраски сферолитного изображения сменялись в зависимости от величины растяжения сферолита.

На рис. 2, а дано схематическое расположение интерференционных окрасок для недеформированного сферолита с отрицательным оптическим знаком. При деформации пленки секторы-квадранты 1—4 изменились, причем 1 и 3, имевшие голубую интерференционную окраску второго порядка, переходили в секторы с острыми углами, а секторы 2 и 4, имевшие красно-оранжевую интерференционную окраску первого порядка, переходили в секторы с тупыми углами. Таким образом, с увеличением степени растяжения сферолита углы секторов 1, 3 уменьшались, а 2, 4 увеличивались. И в том и другом случае интерференционная окраска их практически не изменялась. (На рис. 2, б иллюстрируется распределение интерференционных окрасок изображения деформированного сферолита.)

При относительных деформациях растяжения, больших некоторой критической степени деформации ε_1 , голубая интерференционная окраска второго порядка секторов 1, 3 (рис. 2, *a*) переходила в красно-оранжевую окраску первого порядка (рис. 2, *г*). Для сферолитов, деформированных в закристаллизовавшихся пленках, ε_1 находится $\sim 0,70$. Таким образом, с увеличением степени растяжения каждого сферолита (в отдельности) при $\varepsilon > \varepsilon_1$ все поле зрения принимало красно-оранжевый цвет первого порядка.

Как только растянутую пленку поворачивали вокруг оптической оси микроскопа в плоскости, перпендикулярной к этой оси (на 90° относитель-

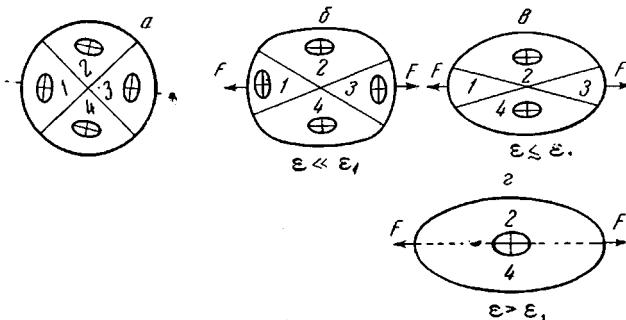


Рис. 2. Схема распределения интерференционных окрасок сферолитов, имеющих различные степени растяжения. Направление предполагаемого растяжения указано штрихованной линией и соответствует направлению положения кварцевого клина:

a — исходное состояние сферолита; *б* и *в* — деформированное состояние, при котором тонкая структура, ориентированная вдоль направления растяжения сферолита, имеет отрицательный оптический знак удлинения; *г* — состояние, при котором эта же структура изменяет свой отрицательный оптический знак удлинения на положительный

по исходного положения), красно-оранжевая интерференционная окраска первого порядка резко сменялась на голубую второго порядка. Это означало, что пленка принимала положительный оптический знак удлинения. (При растяжении пленка расплата каучука тоже принимает положительный оптический знак удлинения.) Отсюда следует, что при степенях деформации $\varepsilon \lesssim \varepsilon_1$ тонкая структура надмолекулярных образований, ориентированных вдоль направления растяжения сферолитов, имела отрицательный оптический знак удлинения, а при деформациях $\varepsilon > \varepsilon_1$ изменяла его на положительный.

Иногда при растяжениях пленок мы наблюдали другой характер деформации микроструктурных образований. (В таких случаях процесс деформации напоминал собой процесс растяжения сравнительно толстых пленок, исследованных в работах [6—8].) В нашем случае этот процесс деформации происходил не так, как изображено на рис. 1, т. е. не плавно, не одновременно, не по всей массе материала, а в отдельных различных областях сферолитов и межсферолитной массы. Это напоминало собой процесс образования «тяжей» и «трещин» серебра. Нами было замечено, что сферолиты распадались на отдельные части, причем образовывались резкие линии раздела между недеформированной кристаллической массой и сильно деформированной массой каучука. Недеформированные сферолиты и отдельные части их в виде «островков» (кусочков сферолитов) оставались таковыми даже в сильно деформированной массе каучука. При скрещенных николях (но без компенсационной пластинки) интенсивность свечения этих островков наблюдалась большей, чем деформированной массы каучука. Эти отдельные части сферолитов сохраняли свой отрицательный оптический знак, а деформированная масса принимала положительный оптический знак удлинения.

К ст. Горбунова

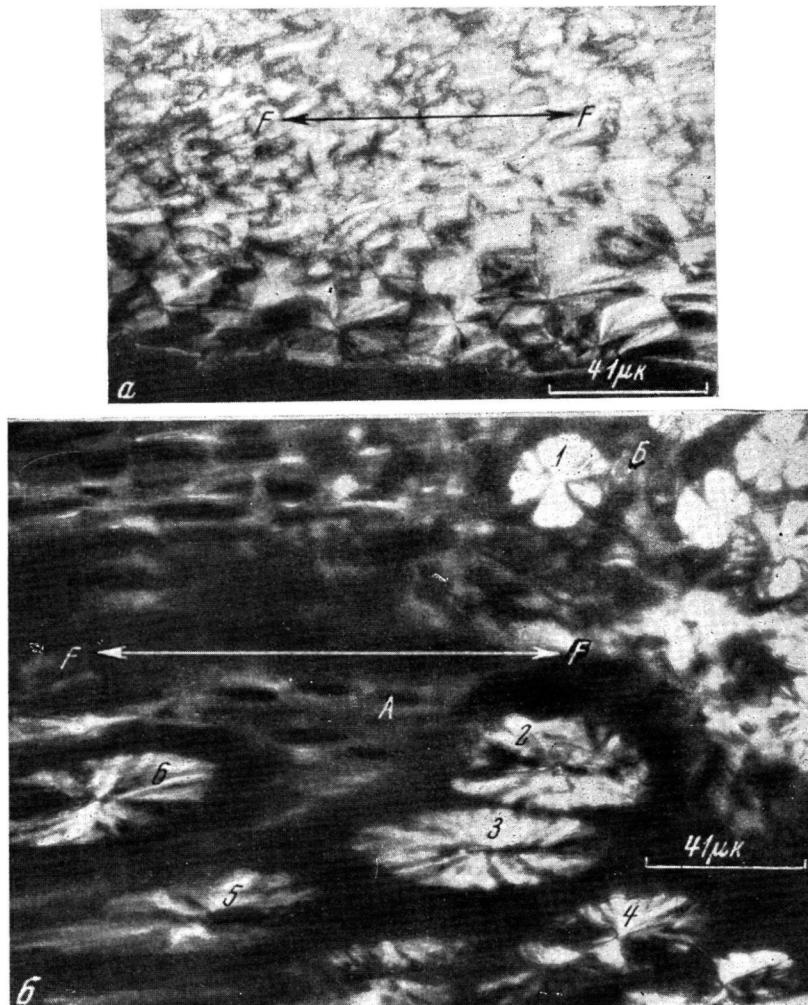


Рис. 1. Микрофотографии деформированных пленок хлоропренового каучука наирит НП, имеющего сферолитную структуру (сняты в плоско-поляризованном свете при скрещенных николях):

а — закристаллизовавшаяся пленка, макроскопическая деформация в всей пленке — 1; б — медленно кристаллизующаяся пленка, макроскопическая деформация всей пленки — 1,5. Значение локализованной деформации сферолитов: 1—6 — 0,1 (1); 0,6 (2); 1,2 (3); 0,9 (4); 1,3 (5); 1,2 (6), а межсферолитной массы в областях А и Б — 2 и 0,15, соответственно. F—F — символ силы и направления растяжения

То обстоятельство, что при одноосном растяжении сферолитов в интервале $0 < \varepsilon \lesssim 0,70$ тонкая структура кристаллических образований, ориентированных по направлению растяжения, сохраняла свой оптический знак удлинения, позволяет говорить, что макромолекулы, находящиеся в кристаллитах, не изменяли свое упорядоченное расположение друг относительно друга.

Отсюда следует, что при деформации сферолита в нем сначала изменяются главным образом состояния частей макромолекул, составляющих менее совершенную межкристаллитную массу каучука, и не изменяется основное расположение макромолекул друг относительно друга в кристаллитах. Это означает, что надмолекулярная структура между кристаллитами является менее устойчивой по отношению ко внешним механическим воздействиям, чем в кристаллитах [9].

Такие выводы являются еще одним подтверждением результатов рентгеноструктурного анализа других ориентированных кристаллических полимеров, исследованных в работе [10].

Что касается сопоставления результатов настоящей работы с результатами недавней работы [11], в которой исследовалась деформации дендритных и четко ограниченных надмолекулярных образований на поверхностях сравнительно толстых (около 200 мк) пленок хлоропренового каучука наирит А, то при этом следует обратить внимание на явления, отраженные на микрофотографиях 2, г и е (в указанной статье [11]). Микрофотография 2, г представляет собой изображение поверхности недеформированной пленки каучука (в исходном состоянии), микрофотография 2, е — изображение поверхности этой же пленки, но растянутой до 100 %. Используя метод микроскопических количественных характеристик и определяя относительную деформацию исследуемого участка пленки (по микрофотографиям 2, г и е), получим, что величина локальной деформации на этом участке составляет не 100, а около 20 %. Отсюда следует, что в подобных случаях для успешной обработки экспериментальных данных необходимо иметь в виду микроскопические характеристики исследуемой надмолекулярной структуры.

Автор выражает благодарность Г. М. Бартеневу за помощь в работе.

Выводы

Обнаружен локальный характер деформации закристаллизовавшихся и медленно кристаллизующихся ультратонких пленок хлоропренового каучука наирит НП.

При помощи количественных микроскопических геометрических и светооптических характеристик удалось исследовать изменения тонкой структуры надмолекулярных образований в сферолитах, подвергнутых механическому одноосному растяжению в ультратонких пленках исследуемого каучука.

Обнаружено, что при одноосном растяжении до 70 % тонкая структура надмолекулярных образований, ориентированных по направлению растяжения, сохраняет свой отрицательный оптический знак удлинения, а при деформациях выше 70 % изменяет его на положительный.

Выявлено, что при относительных растяжениях, по крайней мере до 70 %, сферолиты могут деформироваться в основном за счет межкристаллитной массы каучука. При этом может не изменяться характер расположения молекул друг относительно друга внутри кристаллитов, составляющих сферолиты.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
9 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Медведева, Т. П. Сыроватко, А. И. Житловская, П. А. Аматуни, М. Г. Никогосян, Каучук и резина, 1966, № 4, 22.
2. Б. М. Горелик, П. М. Горбунов, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 6, 321, 1964.
3. П. М. Горбунов, Г. М. Бартенев, Т. П. Сыроватко, Высокомолек. соед., А9, 2100, 1967.
4. В. А. Каргин, И. Ю. Царевская, Высокомолек. соед., 8, 1455, 1966.
5. Г. П. Анидирапова, Диссертация, 1963.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. Н. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1407, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1562, 1964.
8. Yu Yung-Fang. J. Polymer Sci., 60, 1962.
9. Г. М. Бартенев, П. М. Горбунов, М. В. Зуев, А. Б. Крюкова, Е. Н. Смагин, Высокомолек. соед., Б9, 267, 1967.
10. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 1022, 1964.

DEFORMATION OF ULTRATHIN FILMS OF CHLOROPRENE RUBBER WITH OPTICALLY OBSERVABLE SPHERULITES

P. M. Gorbunov

Summary

Deformation of ultrathin films of chloroprene rubber (nairit NP) containing optically observable spherulites has been studied. Original technique of uniaxial drawing of the films and quantitative microscopic geometrical and optical characteristics of deformed spherulites have been applied. Physical interpretation of the experimental data has been given.