

УДК 539(2+5):541.64

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
ЧАСТИЦ В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ РАСТЯЖЕНИЯ

**[*В. А. Каргин*], *Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова,*
*Н. С. Топуридзе***

Известно, что глобулярное строение присуще многим полимерным телам [1—7]. Размер обнаруженных в полимерах глобул колеблется в пределах от тысячных и сотых долей микрона для глобул, построенных из одной или нескольких макромолекул (мономолекулярных), и до нескольких микрон для глобул, построенных из многих макромолекул (полимолекулярных). Глобулы таких размеров практически не разрешимы в оптическом микроскопе и изучение их поведения в процессе деформации представляет значительные экспериментальные трудности. Поэтому особенности механического поведения полимерных тел глобулярного строения до настоящего времени изучены недостаточно.

Нами были разработаны специальные приемы, позволяющие непосредственно наблюдать за поведением сферических полимерных частиц в процессе деформации. Для этого были созданы модельные системы в виде пленок аморфных полимеров с погруженными в них сферическими полимерными частицами, разрешимыми в оптическом микроскопе (размером 5—300 мк). При создании таких моделей мы учитывали, что мономолекулярные глобулы должны обладать по сравнению с исследуемыми крупными модельными частицами рядом специфических особенностей, связанных, в частности, с тем, что в них обединен конформационный набор макромолекул, а также с тем, что большую роль при сворачивании их в глобулу имеет изменение их свободной поверхностной энергии. Однако на основании изучения модельных систем можно судить об особенностях поведения при деформации растяжения полимолекулярных глобул, связанных с их взаимодействием друг с другом и с окружающей средой, со свойствами полимера, из которого построены частицы и окружающая среда, с размерами глобул и их взаимным расположением в образце.

Объекты исследования и методы приготовления образцов

В качестве объектов исследования были взяты пленки различных аморфных полимеров — бутадиенстирольного каучука (СКС-30), бутадиенинитрильного каучука (СКН-40), натурального каучука (НК) и полизобутилена (ПИБ) со сферическими частицами СКС-30_л или НК_л (полученными из латексов *), а также со сферическими частицами поливинил acetата (ПВА), полученными «бисерной» полимеризацией.

Пленки НК, СКС-30 и СКН-40 получали из 2%-ных растворов соответствующих каучуков в бензоле. Растворы заливали в стеклянные цилиндры с дном из целлофана и испаряли часть растворителя для повышения вязкости системы, после чего туда же помещали сферические капли латексов каучуков СКС-30_л и НК_л. Образцы высушивали, а затем сверху заливали дополнительные количества раствора каучука и вновь высушивали до полного удаления растворителя.

* В дальнейшем буква «л» в названии каучука будет означать, что образец получен из латекса.

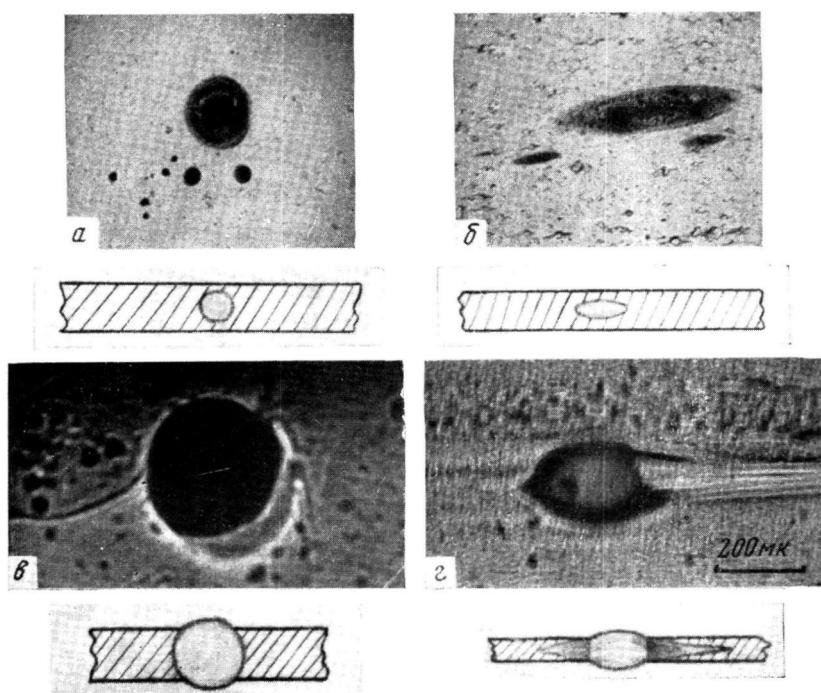


Рис. 1. Микрофотографии различных стадий растяжения сферических частиц НК_л, полностью погруженных в растигиваемую пленку из СКН-40 толщиной 300 мк (α, β) и неполностью погруженных (γ, ε):
α — образец до растяжения; β — образец растянут на 200%; γ — образец до растяжения; ε — образец растянут на 2300% (под каждой микрофотографией приведен схематический разрез образца)

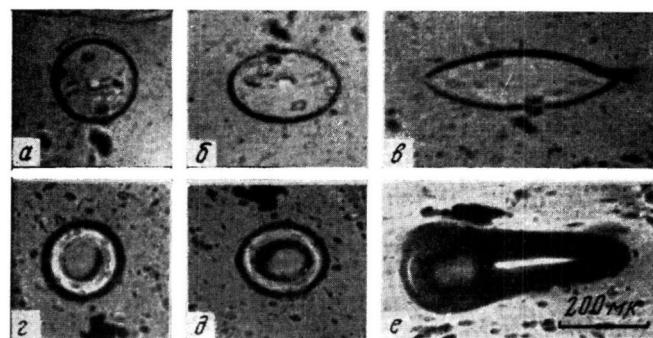


Рис. 4. Микрофотографии различных стадий растяжения частиц ПВА исходных (α — ε) и с поверхностью, обработанной ОП-12 (ε — ζ), погруженных в пленку из ПИБ толщиной 300 мк:

α, ε — образцы до растяжения; β, ζ — образцы растянуты на 25%; γ, ε — на 100%

Для приготовления образцов ПИБ с частицами ПВА 2%-ный раствор ПИБ в октане заливали в стеклянные цилиндры с дном из целлофана, а затем туда же помещали шарообразные частицы ПВА. После полного удаления растворителя получали пленки ПИБ различной толщины, внутри которых находились сферические частицы ПВА.

Приготовленные модельные образцы растягивали при комнатной температуре при помощи специального устройства, укрепленного на столике поляризационного микроскопа МИН-8 и микрофотографировали фотоаппаратом «Зенит». В отдельных случаях растяжение осуществляли при повышенной температуре.

Примененные в работе полимеры подвергали также испытаниям на растяжение на динамометре типа Поляни (при скорости растяжения 1 мм/мин).

Результаты исследования

Мы предположили, что для выяснения роли сферических частиц в формировании свойств полимера необходимо, в первую очередь, изучить, как деформируются эти частицы в зависимости от их расположения в пленках, подвергающихся растяжению. Для этого были созданы модельные системы в виде пленок (СКС-30, СКН-40, НК и ПИБ) со сферическими частицами СКС-30_л, НК_л или ПВА различных размеров, расположенными на разной глубине от поверхности пленок. Было обнаружено, что в том случае, когда диаметр сферических частиц меньше толщины пленок (когда они полностью погружены в пленку), при растяжении образца частицы равномерно растягиваются, переходя из сферической формы в эллипсоидальную (рисунок и схема 1, а, б). Однако в том случае, когда диаметр сферических частиц больше толщины пленки, то при их растяжении происходит скачкообразное разрушение с образованием границы раздела между самой частицей и ее ориентированной частью (рисунок и схема 1, в, г). Это связано с тем, что при неполном погружении частицы в пленку растягивающая сила приложена лишь к определенным участкам ее поверхности, что создает неоднородное распределение напряжения в частице (рис. 1, см. вклейку к стр. 773).

В тех случаях, когда диаметр сферических частиц в исходном образце приближается к толщине пленки, на ранних стадиях растяжения частицы деформируются целиком, а на более поздних стадиях частицы выступают из пленки, и в местах контакта частиц с растягиваемой средой из них начинают вытягиваться тяжи. В этих опытах характер деформации частиц меняется в процессе растяжения.

Таким образом, сферические полимерные частицы могут деформироваться постепенно или скачкообразно в зависимости от их расположения в образце. Следовательно, нужно с большой осторожностью относиться к интерпретации данных, полученных при растяжении тонких пленок глобулярного строения, в которых глобулы являются утолщениями. Скачкообразное разрушение глобул в таких пленках может быть не спецификой структуры полимера, а особенностью поведения глобул при неоднородной деформации растяжения.

Во всех изученных нами системах было замечено, что когда в непосредственной близости от частицы находится другая сферическая частица, их деформация отличается от деформации изолированных частиц тех же размеров. Следовательно, разработанный нами прием позволяет оценить влияние взаимного расположения и взаимодействия сферических частиц друг с другом на их деформируемость.

Для изучения деформируемости сферических частиц в зависимости от их размеров (при условии полного погружения частиц в деформируемую среду) были приготовлены модельные пленки СКН-40, СКС-30, НК и ПИБ, содержащие сферические частицы СКС-30_л, НК_л или ПВА разных размеров. Пленки растягивали и измеряли относительные удлинения сферических частиц в процессе растяжения образцов. На основании полученных данных были построены графики зависимости относительной деформации сферических частиц разных размеров от относительной деформации образцов СКН-40, СКС-30 и НК со сферическими частицами НК_л (рис. 2).

На рисунке все кривые, лежащие ниже пунктирных линий, описывают поведение сферических частиц, деформирующихся меньше, чем образец в целом, а кривые, лежащие выше пунктирных линий, описывают поведение частиц, деформирующихся больше, чем образец в целом. Можно видеть,

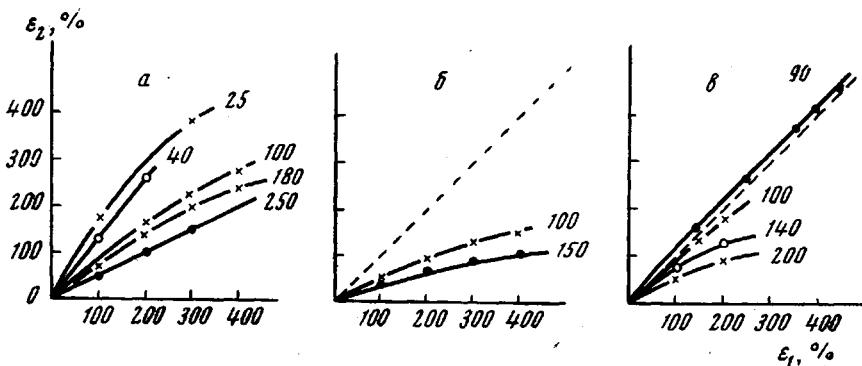


Рис. 2. Графики зависимости относительного удлинения ε_2 сферических частиц НК_л различных размеров от относительного удлинения ε_1 пленок, в которых они расположены. Частицы НК_л в пленке СКС-30 (а); СКН-40 (б) и НК (в)

Цифры у кривых — диаметр сферических частиц, мк

что во всех исследованных модельных системах мелкие сферические частицы деформируются больше, чем крупные, и их деформация иногда даже превышает деформацию образца в целом (рис. 2). Это явление представляет большой интерес, и для выяснения его природы требуется проведение дополнительных исследований.

Если рассмотреть поведение одинаковых сферических частиц, погруженных в пленки из различных полимеров, то можно видеть, что они деформируются по-разному. Чтобы выяснить, с чем связаны эти различия, нами были охарактеризованы некоторые механические свойства полимеров, из которых изготавливались сферические частицы и полимерные пленки. Для этого не содержащие сферических частиц пленки СКС-30, СКН-40, НК и ПИБ, приготовленные из растворов и из латексов, подвергали испытаниям на растяжение, в результате чего были получены зависимости напряжения от деформации (рис. 3). Из полученных данных стало очевидным, что НК_л (из которого готовили сферические частицы), является более высокомодульным, чем каучуки, из которых изготовлены модельные пленки. Поэтому в описанных нами опытах сферические частицы НК_л (за исключением самых маленьких частиц) деформируются меньше, чем образцы в целом.

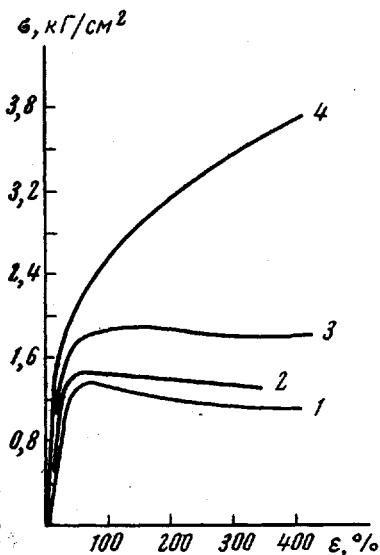


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации пленок различных каучуков, использованных для приготовления модельных систем:

1 — СКС-30, 2 — СКН-40, 3 — НК,
4 — НК_л

значительной степени зависит в которой они расположены. Например, частицы НК_л размером 100 мк деформируются больше в пленке из СКС-30, чем в пленке из СКН-40

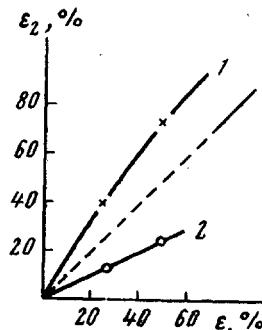
При анализе полученных данных было замечено, что величина деформируемости одинаковых сферических частиц НК_л в

(ср. рис. 2, а и 2, б). Это, по-видимому, связано с тем, что при одинаковых значениях удлинения в пленках СКС-30 возникают большие напряжения, чем в пленках СКН-40 (рис. 3). Такая зависимость деформируемости сферических частиц от модуля упругости полимерной пленки, в которой они расположены, наблюдалась во многих исследованных нами модельных системах.

Однако в ряде случаев, когда сферические частицы и окружающая их полимерная среда были близки по химическому строению, эта закономерность не наблюдалась. Например, те же сферические частицы НК_л размером 100 мк деформировались больше в пленке из НК, чем в пленках из СКС-30 и СКН-40 (ср. рис. 2, в и рис. 2, а, б), хотя пленка из НК является

Рис. 5. Зависимость относительного удлинения сферических частиц ПВА размером 200 мк от относительного удлинения пленки ПИБ толщиной 300 мк, в которой они расположены:

1 — исходная частица ПВА, 2 — частица ПВА, поверхность которой обработана ОП-12 (растяжение производили при 80°)



наиболее низкомодульной (см. рис. 3). Эти отклонения от замеченной ранее закономерности ясно указывают на существенное влияние взаимодействия сферических частиц с окружающей средой на их деформируемость.

Наличие такой зависимости подтвердилось прямыми опытами, проведенными на модельной системе из ПИБ со сферическими частицами ПВА, взаимодействие которых со средой изменяли при помощи поверхностно-активного вещества. Для этого готовили пленки ПИБ с частицами ПВА, ничем не обработанными и смазанными эмульгатором ОП-12 (избыток которого удаляли фильтровальной бумагой). Полученные образцы растягивали и изучали при помощи оптического микроскопа деформируемость расположенных в них частиц ПВА (рис. 4). Было обнаружено, что сферические частицы, обработанные ОП-12, на ранних стадиях растяжения деформируются меньше, чем необработанные, причем это снижение деформируемости происходит без нарушения целостности образцов (ср. рис. 4, б и 4, д). На более поздних стадиях растяжения у поверхности сферических частиц, обработанных ОП-12, образуются макродефекты (рис. 4, е). На основании полученных микрофотографий на рис. 5 приведена зависимость деформируемости сферических частиц ПВА (исходных и обработанных ОП-12) от относительного удлинения образцов. Можно видеть, что обработанные ОП-12 сферические частицы ПВА деформируются меньше, чем необработанные. Поскольку размер частиц, их расположение в образце и механические свойства полимера, из которого они изготовлены, одинаковы, снижение деформируемости частиц, обработанных ОП-12, может быть связано лишь с изменением их взаимодействия с полимерной пленкой, в которой они расположены. Таким образом, изменения взаимодействие сферических полимерных частиц с окружающим полимерным связующим, можно изменять деформируемость самих частиц (рис. 4 см. вклейку к стр. 773).

Выводы

1. Разработаны специальные приемы моделирования полимерных тел глобуллярного строения, позволившие непосредственно наблюдать за поведением сферических полимерных частиц при деформировании полимерных

пленок, в которых они расположены, и оценить влияние размера частиц, их взаимного расположения в образце, механических свойств частиц и среды на их деформируемость.

2. На созданных модельных системах показано существенное влияние условий контакта сферических полимерных частиц с окружающей их полимерной средой на характер их деформации (постепенный или скачкообразный), а также на величину их деформируемости.

3. Полученные на модельных системах предварительные данные о деформируемости сферических полимерных частиц в полимерных пленках создают перспективы для возможности выяснения роли сферических частиц в формировании свойств полимерных тел глобуллярного строения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., **19**, 133, 1957.
2. В. А. Кагин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., **1**, 1721, 1959.
3. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., **7**, 50, 1965.
4. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, **156**, 924, 1964.
5. В. А. Кагин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Докл. АН СССР, **166**, 874, 1966.
6. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, В. Ю. Левин, Докл. АН СССР, **166**, 593, 1966.
7. И. И. Оперчук, А. В. Морозов, С. И. Омельченко, Н. Г. Виденина, Высокомолек. соед., **Б10**, 281, 1968.

BEHAVIOR OF SPHERICAL POLYMERIC PARTICLES UNDER CONDITIONS OF STRETCH DEFORMATION

**V. A. Kargin, T. I. Sogolova, T. K. Shaposhnikova,
N. S. Topuridze**

Summary

In order to study mechanical behavior of polymeric globular bodies, special technique has been developed enabling their direct observation in course of deformation of polymeric films with incorporated the particles. It makes it possible to estimate the effects of particles dimensions of mutual ordering and interaction with each other and with the polymer matrix, the effects of mechanical properties of the particles and polymeric medium on deformation behavior of the spherical particles.
