

УДК 541.64:539.3:547.322

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК
СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С ВИНИЛХЛОРИДОМ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Э. П. Донцова, М. Р. Киселев, Д. М. Яновский,
А. В. Мичурин, В. В. Юрченко, В. Е. Гуль**

Способность водных дисперсий полимеров к пленкообразованию обычно связывают с эластичностью полимера в латексных частицах [1–3]. В качестве критерия эластичности полимера при этом часто используют относительное удлинение при разрыве образующихся пленок [4, 5]. Однако при изучении процесса пленкообразования ряда латексов жесткоцепных полимеров, например сополимеров винилиденхлорида с акриловыми мономерами или с винилхлоридом, при 20° нами было обнаружено, что несмотря на большое удлинение самих латексных пленок (оно достигает 400%), такие же пленки, являясь покрытиями, на предметах неправильной формы в местах изгибов подвергаются растрескиванию, а паро- и газопроницаемость таких покрытий на порядок выше, чем проницаемость свободных пленок [6].

Исследование свободных латексных пленок, полученных при 20° из латексов сополимеров винилиденхлорида типа ВИХ-65 [6, 7], показало, что они имеют глобулярную структуру, причем размер элементов структуры практически совпадает со средним диаметром первичных латексных частиц. Образование подобной структуры объяснено тем, что сополимер ВИХ-65 имеет два температурных перехода: первый при 3–8° (T_{c_1}) соответствует изменению релаксационных свойств в области стеклообразного состояния, а второй при 30–40° (T_{c_2}) – переходу основной массы полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое [8]. Температура текучести сополимера T_t находится в области 70–80°. Поэтому в пленках, сформованных при 20° (выше T_{c_1} и ниже T_{c_2}), соединение глобул происходит через образование диффузного слоя, обусловленного локальной диффузией сегментов макромолекул, ответственных за переход при T_{c_1} , и пластификацией водой и эмульгатором поверхностного слоя латексных частиц.

Как нами было показано [7], при температурах выше T_{c_1} механизм взаимодействия глобула – глобула принципиально меняется; осуществляется процесс слияния вещества глобул находящегося в высокоэластическом состоянии, и физико-механические свойства материала определяются свойствами самих молекул полимера в блоке. Следует, однако, отметить, что полная коалесценция латексных частиц не наблюдается даже при прогреве пленок, при температурах выше, чем T_t . Эти наблюдения показывают, что деформационные характеристики определяются не только эластичностью полимера, но и структурой образующейся латексной пленки.

Поскольку структуру пленок ВИХ-65 можно легко изменять, повышая температуру пленкообразования, они являются хорошим объектом для выяснения влияния указанных факторов (эластичности полимера и структуры) на деформационные свойства пленок.

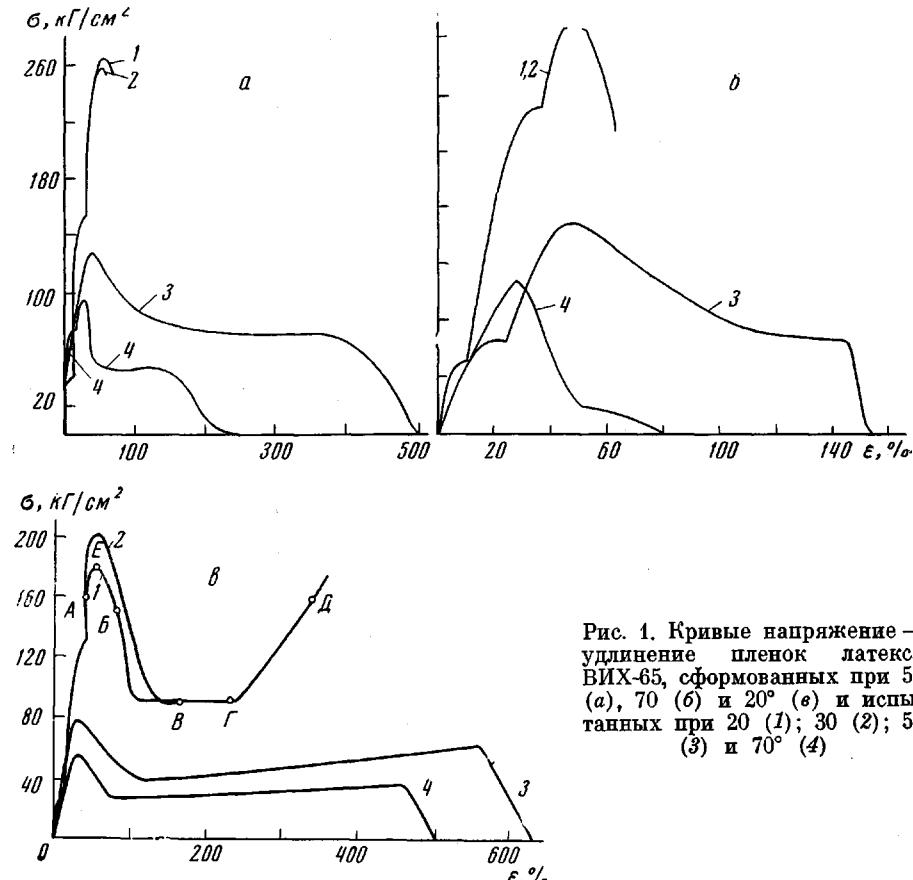


Рис. 1. Кривые напряжение — удлинение пленок латекса ВИХ-65, сформованных при 50° (а), 70° (б) и 20° (с) и испытанных при 20° (1); 30° (2); 50° (3) и 70° (4)

Цель данной работы — изучение деформационных свойств пленок сополимера ВИХ-65 при различных температурах пленкообразования и испытания и подбор критерия пленкообразующей способности водной дисперсии, характеризующего эластичность латексных частиц.

Характеристики латекса ВИХ-65 и методика изготовления пленок описаны ранее [7, 9]. Диапазон температур пленкообразования и разрушения пленок в данной работе меняли от 20 до 70°. Образцы для испытания вырезали в виде прямоугольника размером 50 × 15 м.м. Для измерения и регистрации нагрузки и времени применена тензометрическая система с тензометрами сопротивления и с автоматической записью в шлейфовом осциллографе типа МПО-2. Скорость деформации во всех опытах составляла 120 м.м / мин. Структуру поверхности пленок исследовали методом одноступенчатых углеродных реплик, подгетенных палладием, на электронном микроскопе ЭМ-7. Для более глубокого выявления структурных особенностей пленок производили низкотемпературное травление кислородом поверхности пленок по методу, изложенному в работе [10].

На рис. 1, а, б представлены диаграммы напряжение — деформация ($\sigma - \varepsilon$) для пленок из латекса сополимера ВИХ-65, сформованных при 50° и 70° (т. е. выше T_{c_2}) и испытанных при различных температурах. Видно, что характер кривых деформации этих пленок одинаков. Предел вынужденной эластичности и разрушающее напряжение монотонно уменьшаются с повышением температуры испытания. Максимальное удлинение сначала увеличивается с повышением температуры, а потом уменьшается.

Механические свойства пленок латекса ВИХ-65, сформованных при температурах выше T_{c_2} , аналогичны механическим свойствам жесткоцепных сополимеров винилиденхлорида, синтезированных другими методами [7, 11]. Кривые $\sigma - \varepsilon$ для пленок, сформованных при комнатной температуре (т. е. при температуре пленкообразования ниже T_{c_2}), имеют другой

характер (рис. 1, в) и по форме подобны кривым деформации полимеров в стеклообразном состоянии [12]. Деформация этих пленок сопровождается образованием шейки, участки материала в шейке отличаются анизотропностью свойств, а разрыв образца происходит лишь после того, как шейка распространится на весь образец. При повышении температуры испытания этих пленок до 50 и 70° диаграммы $\sigma - \varepsilon$ приобретают вид (кривые 3 и 4, рис. 1, в), характерный для растяжения сополимера ВИХ-65 в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях (рис. 1, б), с тем отличием, что прогрев пленок при 50 и 70° перед испытанием сопровождается

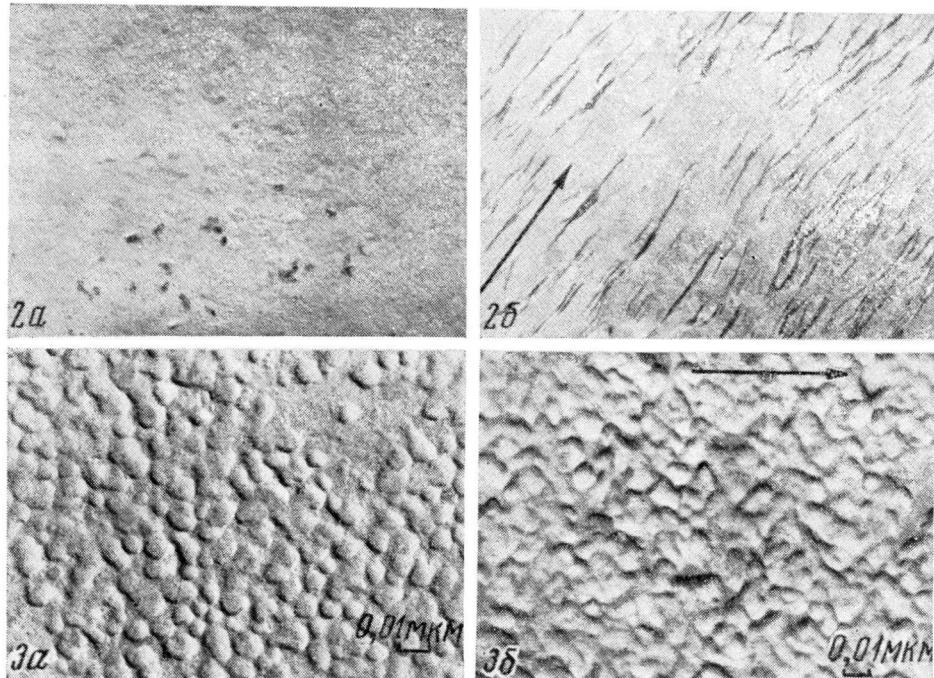


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ($\times 35\ 000$) поверхности латексной пленки, сформованной при 20°, после растяжения на 40 (а) и 160% (б). Этим величинам относительного удлинения соответствуют точки А и В соответственно на рис. 1, в

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки латексной пленки, сформованной при 20°, после кислородного травления при деформации пленки на 40 (а) и 340% (б) коалесценцией глобул, что приводит к увеличению напряжения на участке кривой соответствующей ориентации материала в направлении растяжения.

Для более детального изучения особенностей деформации пленок, сформованных и испытанных при температурах ниже T_{c_2} , пленки растягивали до фиксированного значения в пределах 40–340% (точки А–Д на кривой 1, рис. 1, в) и исследовали структуру их поверхности с помощью электронного микроскопа (рис. 2). Полученные данные показывают, что при растяжении на 40% (точка А), т. е. в упругой области деформирования, изменения в структуре таких пленок не наблюдаются (рис. 2, а). После достижения σ_b (предела вынужденной эластичности) начинается растрескивание пленки, увеличивающееся по мере увеличения вытяжки (рис. 2, б). (Направление вытяжки показано на рисунках стрелками). При удлинениях, близких к разрывному ($\varepsilon \approx 340\%$), происходит ориентация материала в направлении растяжения, сопровождающаяся растрескиванием пленок на полоски приблизительно одинаковой ширины. О растрескивании пленок свидетельствует и тот факт, что в направлении, перпендикулярном

растяжению при деформациях, превышающих упругие деформации ($>\epsilon_b$), прочность пленок была настолько мала, что ее не удалось определить.

Для изучения структуры пленок в процессе их вытяжки поверхность подвергали кислородному травлению. Как видно из рис. 3, при упругой деформации пленки ($\epsilon_b = 40\%$) изменений в структуре не наблюдается [7]. При деформации на 340% размер глобул практически не изменяется, но глобулы, ориентируясь полосками в направлении вытяжки, сдвинуты по-слойно друг относительно друга.

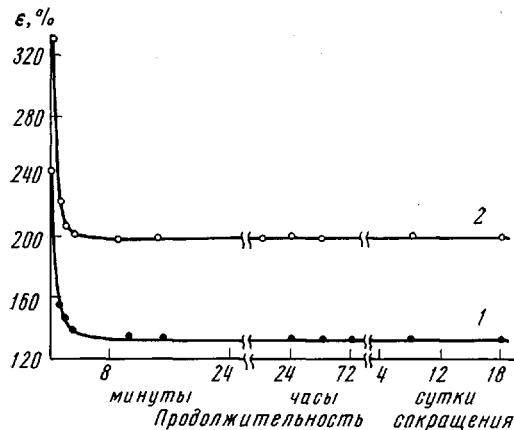


Рис. 4

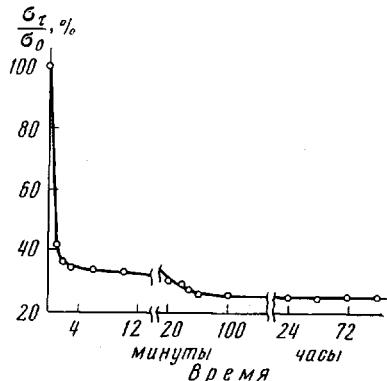


Рис. 5

Рис. 4. Кинетика свободного сокращения пленок латекса ВИХ-65, сформованных при 20° после растяжения на 270 (1); 330% (2) и разгрузки

Рис. 5. Кинетика релаксации напряжения при 20° пленок латекса ВИХ-65, сформованных при 20° и подвергнутых начальному растяжению на 330%

Сравнивая рис. 2, б и 3, легко заметить, что размер ориентированных полосок в зоне, близкой к разрушению образца, соизмерим со средним диаметром латексных частиц (~760 Å). О необратимом перемещении глобул друг относительно друга свидетельствуют большие остаточные удлинения (рис. 4) и небольшие остаточные напряжения при релаксации напряжения латексных пленок, сформованных при температурах ниже T_{c_2} (рис. 5).

Таким образом, в процессе деформирования пленок, сформованных при температурах ниже T_{c_2} , сначала, как обычно, развивается упругая деформация. Пока внешние напряжения не очень велики (не превышают σ_b), аутогезионные связи между глобулами выдерживают приложенную нагрузку, образец сохраняет сплошность и исходную изотропную структуру. При достижении внешних напряжений, достаточных для распада аутогезионных связей, т. е. σ_b (точка Е на кривой 1, рис. 1, в), начинается необратимое растрескивание пленки, увеличивающееся по мере вытяжки.

Эти данные позволяют предположить, что упругая деформация ϵ_b , равная ~50%, связана со способностью к деформированию макромолекул в латексных частицах. И действительно, упругая деформируемость пленок, сформованных при температурах выше T_{c_2} (рис. 1, а, б), вблизи которой происходит разрушение пленок, также составляет 5–60% (ϵ_{b_1} и ϵ_{b_2} , рис. 1, а, б). Однако в этом случае более полная коалесценция латексных глобул способствует тому, что предел высокоэластичности повышается вплоть до 260–290 кГ/см² по сравнению с $\sigma_b = 180$ кГ/см² для пленок, сформованных при температурах ниже T_{c_2} (рис. 1, в). Поэтому нам представляется правильным использовать для характеристики эластичности полимера в латексных частицах не относительное удлинение при разрыве, а упругое удлинение пленок при растяжении, ибо разрывное относительное удлинение ϵ_p отражает также необратимые перемещения элементов структуры и их перестройку, не связанную с разрывом.

Полученные кривые напряжение — удлинение важны для объяснения пленкообразования латекса ВИХ-65, поскольку в процессе коалесценции наблюдается деформирование первичных латексных частиц. На рис. 6, а показано, что при 20° глобулы не сливаются друг с другом. При повышении температуры до 50 и 70° (рис. 6, б) происходит деформация глобул, они как бы вытягиваются навстречу друг другу. Рассмотрение и обсчет большого числа электронно-микроскопических снимков, подобных представленному на рис. 6, б, позволил прийти к выводу, что общая деформация двух глобул латекса ВИХ-65 при коалесценции составляет около 50% .

Из литературных данных следует [4, 13], что пленкообразование латексов жесткоцепных полимеров протекает в том случае, когда сумма на-



Рис. 6. Вид частиц латекса ВИХ-65 ($\times 58\,000$) после высушивания в течение 3 суток при 20° (а) и 15 мин. при 50° (б)

пряжений, способствующих слипанию глобул (капиллярное давление p_1 , давление за счет межфазного натяжения на границе вода — полимер p_2 и давление, развивающееся при диффузии воды в полимер p_7), превышает жесткость полимера в глобулах p_5 , т. е. $p = p_1 + p_2 + p_7 > p_5$.

Для исследуемого случая, когда средний диаметр латексной частицы равняется 760 \AA , $p \approx 170 - 180 + 40 - 50 + 30 - 50 = 240 - 290 \text{ кГ/см}^2$.

Поскольку было установлено [6, 7], что свойства пленок, сформованных при температурах выше T_{c2} , определяются свойствами полимерных молекул, то для характеристики жесткости полимера в глобулах можно использовать модуль упругости при растяжении этих пленок. Из данных рис. 1, а, б видно, что p_5 , определяемая как модуль при растяжении на 50% , также составляет $260 - 290 \text{ кГ/см}^2$, т. е. $p \cong p_5$.

Вследствие этого слипание глобул в процессе пленкообразования при 20° не протекает в существенной степени, и сплошность пленки обеспечивается локальной диффузией поверхностных слоев полимеров. На поверхностях неправильной формы и шероховатых подложках возникают внутренние напряжения p_{vn} , которые можно рассматривать как силу, противостоящую силам коалесценции. При этом очевидно, что $p < p_5 + p_{vn}$, и можно ожидать растрескивания покрытия уже в процессе его формирования, что и наблюдается в действительности. Мы полагаем, что формирования сплошных покрытий можно добиться не только в результате изменения p_5 (путем повышения температуры или изменения типа полимера), но также в результате уменьшения p_{vn} (в результате пластификации, применения эластичного грунтовочного слоя и т. п.).

Выводы

1. Показано, что латексные пленки из сополимера, характеризующегося двумя температурными интервалами релаксационных переходов в области стеклообразного состояния, имеют прочностные свойства, характерные для блочного полимера того же состава, если пленки формуются при температурах выше основной температуры стеклования.

2. Для латексных пленок, сформованных и испытанных в интервале между температурными переходами в стеклообразном состоянии (20°) и имеющих глобулярную структуру, диаграмма напряжение — удлинение имеет вид, характерный для аморфных полимеров в стеклообразном состоянии.

3. Электронно-микроскопические исследования изучаемых пленок, сформованных при 20° , показали, что специфический характер кривых на-

пряжение — удлинение связан с появлением микротрещин при удлинениях, превышающих упругие деформации. Показано, что способность полимера в латексных частицах к деформированию следует оценивать по величине упругой деформации пленок, сформованных при температурах выше, чем температура стеклования полимера, и жесткость латексных, частиц следует оценивать по модулю упругости пленок.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
30 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вуюцкий, Б. В. Штарх, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров, Гизлэгпром, 1954.
2. E. Powell, M. J. Clay, B. J. Sauntson, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1765, 1968.
3. L. F. Guziak, W. N. Maclay, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2249, 1963.
4. I. W. Vanderhoff, Brit. Polymer J., 2, 161, 1970.
5. E. V. Gulbekian, B. H. Guardi, G. E. J. Reynolds, Brit. Polymer J., 2, 146, 1970.
6. Э. П. Донцова, Диссертация, 1969.
7. В. Е. Гуль, Э. П. Донцова, А. Г. Снежко, Т. Б. Россина, М. Р. Киселев, Высокомолек. соед., А12, 671, 1970.
8. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 11.
9. Э. П. Донцова, А. Г. Снежко, С. В. Светозарский, Д. М. Яновский, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1969, № 7, 52.
10. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
11. H. Hopff, C. Rautenstrauß, Makromolek. Chem., 6, 39, 1951.
12. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, «Химия», 1971.
13. D. P. Shutz, C. Edggar, J. Appl. Polymer Sci., 9, 37, 1965.