

УДК 541.64:547.21

**О ФОРМИРОВАНИИ КОНТАКТОВ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ  
ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПЛЕНОК ИЗ ДИСПЕРСИЙ В НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНАХ**

*Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В.*

Исследование пленок из частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом, полученных спеканием сополимера на воздухе и из его дисперсий в некоторых *n*-парафинах (тридекан, пентадекан), показало резкое отличие зависимости их прочностных свойств от величины контакта между частицами сополимера, изменяющейся от времени термического воздействия в процессе пленкообразования. На модельных опытах поведения отдельных частиц при нагревании на воздухе и в присутствии *n*-парафинов дается объяснение этой зависимости и высказывается предположение о природе обнаруженного эффекта.

Ранее было показано, что разрывная прочность пленок частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом, формование которых осуществляли из дисперсий в *n*-парафинах, зависит от числа углеродных атомов в молекуле парaffина и кривая этой зависимости проходит через максимум [1]. Наибольшее значение этот максимум имеет в случае использования в качестве дисперсионной среды пентадекана. При изучении кинетики испарения *n*-парафинов в процессе формования пленок было установлено, что наблюдаемый максимум разрывной прочности отвечает такой скорости испарения пентадекана, которая обеспечивает оптимальные условия для возникновения прочных контактов между частицами дисперсной фазы. В связи с этим представляло интерес изучение формирования таких контактов между частицами сополимера в процессе образования пленок из его дисперсий в *n*-парафинах.

Объектами исследования были выбраны органодисперсии на основе частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом марки А-15-0. Приготовление дисперсий, формование пленок и определение их прочностных свойств и пористости проводили аналогично описанным в работе [1].

Образование контактов между частицами моделировали формированием контакта между сополимером и пленкой-подложкой, полученной из его раствора в ацетоне [2, 3]. Частицу сополимера помещали на подложку и выдерживали образец определенное время при 120°, затем охлаждали его до комнатной температуры и осторожно отделяли частицу от подложки.

На рис. 1 представлены микрофотографии следов удаленных с пленки-подложки частиц при сухом спекании и в присутствии пентадекана. Из микрофотографий видно, что с увеличением времени сухого спекания, а также в присутствии пентадекана размеры следов частиц увеличиваются. Эквивалентный диаметр площади контакта определяли как полусумму максимального и минимального линейных размеров следа удаленной частицы.

При коротком времени выдерживания образцов при 120° след от удаленной частицы на подложке не сплошной, а состоит из отдельных «островков», что связано с шероховатостью поверхности частицы. Особенно

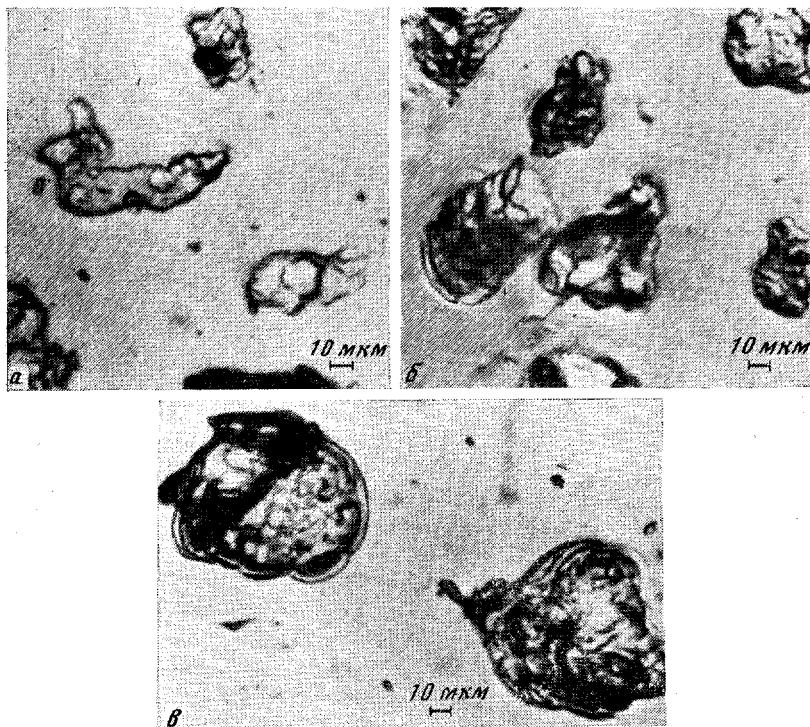


Рис. 1. Микрофотографии следов частиц сополимера на подложке ( $\times 450$ ), после прогревания образцов при  $120^\circ$ :  
 а — на воздухе в течение 5 мин., б — то же в течение 50 мин., в — в присутствии пентадекана в течение 50 мин.

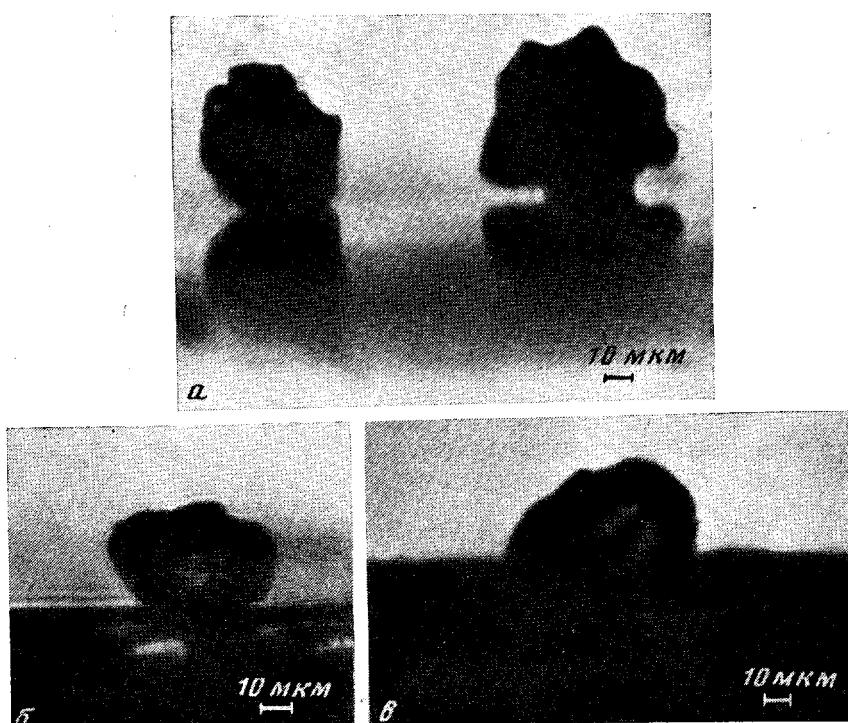


Рис. 2. Микрофотографии частиц сополимера на подложке ( $\times 450$ ):  
 а — до термообработки, б — после прогревания образцов при  $120^\circ$  в течение 50 мин., в — то же в присутствии пентадекана

отчетливо этот эффект наблюдается при формировании контактов между частицей и подложкой в присутствии *n*-парафинов вследствие того, что жидкость некоторое время остается на поверхности частиц сополимера, препятствуя образованию сплошного контакта. В таких случаях эквивалентный диаметр следа частицы  $2x$  определяли из суммы площадей контактов частиц по следующей формуле:

$$2x = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}$$

( $\pi x_i^2$  — площадь одного контакта).

Кроме измерения размеров следа частицы сополимера на подложке при спекании представляло интерес проследить изменение размеров по высоте самой частицы сополимера и сопоставить его с изменением толщины формируемой пленки. Размер частицы по высоте определяли по микрофотографиям (рис. 2), толщину пленок, полученных из дисперсий сополимера в *n*-парафинах, измеряли микрометром.

Вначале было исследовано влияние размера частиц на кинетику образования контактов при сухом спекании на примере трех различных фракций. На рис. 3 представлена зависимость эквивалентного диаметра площади контакта  $2x$ , отнесенного к диаметру частицы, от времени прогревания образца при  $120^\circ$ . Из данных рисунка видно, что приведенный эквивалентный диаметр площади контакта между частицей и подложкой перестает зависеть от времени его формирования ранее всего для частиц мелкой фракции (кривая 1). Аналогичные данные были получены в работе [4]. Следует также отметить, что максимальные величины приведенного эквивалентного диаметра площади контакта практически не зависят от размера исследуемой фракции. Поэтому оказалось возможным совместить все три кривые в одну, представив их в координатах  $2x/D$  от  $\tau/\tau^*$  (рис. 4, кривая 1), где  $\tau$  — время выдерживания образца при  $120^\circ$ ,  $\tau^*$  — время достижения максимального значения  $2x/D$ , и в дальнейшем для удобства проводить эксперимент только с одной фракцией ( $\sim 50$  мкм).

Аналогичный результат был получен при спекании частиц с подложкой в присутствии *n*-парафинов, но при этом наблюдали более высокие значения  $2x/D$ , чем при сухом спекании (рис. 4).

Далее представляло интерес сравнить данные по изменению прочности пленок в процессе их образования при  $120^\circ$ , полученные в работе [1], с данными по кинетике формирования контактов между частицей сополимера и подложкой, приведенными на рис. 4. Было обнаружено, что время  $\tau^*$  совпадает по величине со временем достижения максимальной прочности пленок, вследствие чего оказалось возможным сопоставить изменения прочности пленок, полученных из дисперсии сополимера в *n*-парафинах с эквивалентным диаметром площади контакта частицы сополимера с подложкой (рис. 5). Видно, что при сухом спекании (кривая 1) прочность пленок растет пропорционально увеличению размера контакта частица — подложка и достигает своего наибольшего значения одновременно с образованием максимально возможного в данных условиях размера контакта. При получении пленок в присутствии тридекана и пентадекана (рис. 5, кривые 2, 3) прочность их со временем при увеличении размера контакта частица — подложка нарастает сначала медленнее, чем при сухом спекании, а после выдерживания образцов в течение определенного срока начинается резкое ее увеличение. Некоторое замедление роста прочности пленок на первом участке кривых 2, 3 может быть вызвано образованием дефектных контактов в результате удерживания дисперсионной среды шероховатой поверхностью частиц при небольших временах термостатирования образцов (рис. 1, в).

Было установлено, что уменьшение размеров частиц по высоте при сухом спекании составляет  $\sim 20\text{--}30\%$  и соответствует такому же умень-

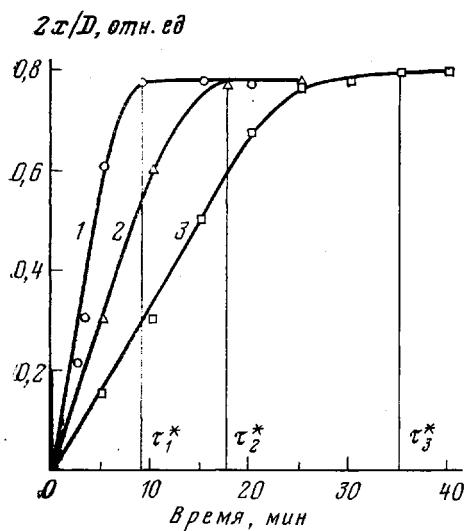


Рис. 3

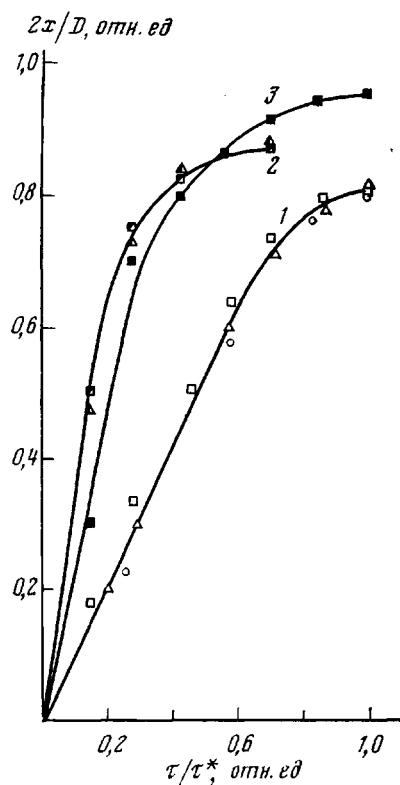


Рис. 4

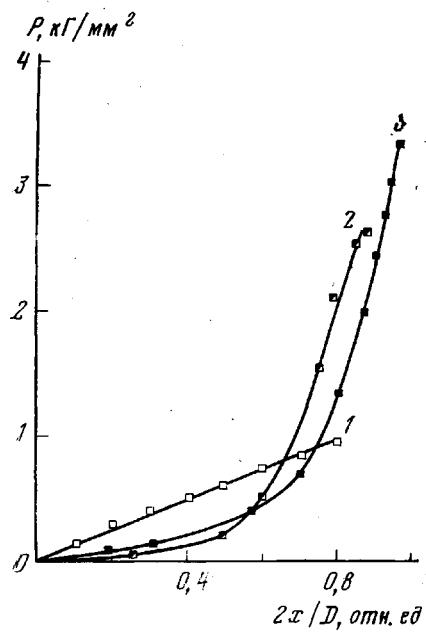


Рис. 5

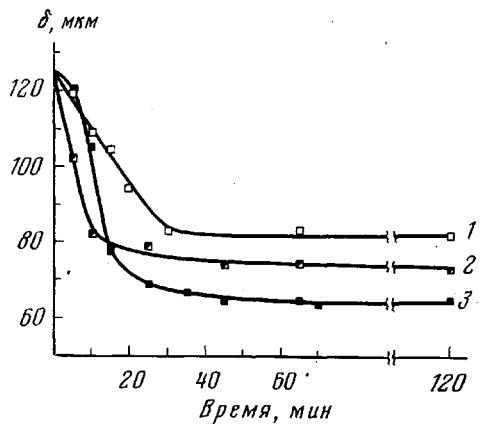


Рис. 6

Рис. 3. Зависимость приведенного эквивалентного диаметра площади контакта частица – подложка от времени нагревания образца при 120°. Размер частиц 13 (1), 20 (2) и 50 мкм (3)

Рис. 4. Зависимость приведенного эквивалентного диаметра площади контакта частица – подложка от приведенного времени прогревания образца при 120°. Здесь и на рис. 5 и 6: 1 — сухое спекание, 2 — в присутствии тридекана, 3 — в присутствии пентадекана

Рис. 5. Зависимость прочности пленок, полученных из дисперсий, от приведенного эквивалентного диаметра площади контакта частица – подложка

Рис. 6. Изменение толщины пленок в процессе их формования из дисперсий

шению толщины пленки в процессе пленкообразования в аналогичных условиях (рис. 6, кривая 1). При получении пленок из дисперсий в тридекане толщина пленок в процессе их формования уменьшается на ~40% (кривая 2), а при использовании в качестве дисперсионной среды пентадекана — на 50% (кривая 3). Такое отличие в изменении размеров частиц по высоте и толщине пленки, сформованной в присутствии *n*-парафинов может быть обусловлено большей деформацией частиц при пленкообразовании в присутствии жидких сред, чем при сухом спекании.

Следует также отметить, что частица сополимера при сухом спекании с подложкой образует тупой угол (рис. 2, б), в то время как в присутствии пентадекана угол становится близким к 90° (рис. 2, в). Этот факт может свидетельствовать о том, что во втором случае образуются поры с большими радиусами кривизны, чем в первом. Это может способствовать повышению прочности пленок, полученных при жидкостном спекании, за счет меньшей концентрации напряжений в местах контактов между частицами.

Таким образом, можно сделать вывод, что при сухом спекании увеличение размеров контактов между частицами сополимера за счет деформирования материала частиц силами поверхностного натяжения на границе раздела полимер — воздух обеспечивает пропорциональный рост прочности пленок в течение всего процесса пленкообразования. Это вытекает из сравнения механических свойств пленок, полученных из дисперсий, с модельными измерениями размеров контактов, определенных в данной работе (имеет место полная корреляция между этими двумя величинами). Однако, как следует из приведенных выше экспериментальных данных (рис. 5, кривые 2, 3), такой корреляции не наблюдается при формировании пленок из дисперсий сополимера в тридекане и пентадекане.

В общем случае прочность пленок, полученных из дисперсий полимера, обусловлена тремя возможными параметрами: числом контактов между частицами, их величиной и их прочностью. Хотя увеличение числа контактов в формировании механических свойств пленок может играть некоторую роль, объяснить только этим причины резкого повышения их прочности нельзя (рис. 5, кривые 2, 3), поскольку существенное повышение числа контактов возможно лишь на начальной стадии формирования пленок из дисперсий при малых временах их прогревания. Это соответствует начальному участку тех же кривых до их перегиба.

Увеличение размеров контактов между частицами дисперсной фазы также может способствовать увеличению прочности пленок. Однако резкое повышение прочности пленок, как это следует из кривых 2, 3 на рис. 5, соответствует довольно узкому интервалу размеров контактов между частицами, т. е. эта причина не является основной в обнаруженной зависимости прочности пленок от размеров контактов. Следовательно, можно предположить, что прежде всего указанная выше зависимость связана с изменением структурно-механической характеристики полимера в зоне контакта между частицами и снижением напряжений в результате изменения конфигурации пор.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный  
институт лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию  
29 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Весная, Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A20, 2715, 1978.
2. G. C. Kuczinsky, J. Appl. Phys., 20, 1160, 1949.
3. Я. Е. Гегузин, Л. Н. Партизкая, Порошковая металлургия, 49, 20, 1967.
4. C. Herring, J. Appl. Phys., 21, 301, 1950.

**FORMATION OF CONTACTS BETWEEN THE PARTICLES OF POLYMERIC  
DISPERSION PHASE DURING FILM PRODUCING FROM  
DISPERSIONS IN NORMAL PARAFFINS**

***Vesnaya G. M., Gribkova N. Ya., Kozlov P. V.***

**S u m m a r y**

The films from the partially hydrolyzed vinyl chloride-vinyl acetate obtained by the baking of the copolymer on the air, and also from dispersions of some *n*-paraffins (tridecan, pentadecan) have been examined. It was found that there exists a sharp difference between strength properties of the films as a function of the contact magnitude between the polymer particles, that varied with respect to time of thermal action during the film formation. The model experiments were carried out to determine the behavior of isolated particles during heating in air and in the presence of *n*-paraffins. An explanation of such a relationship is given and a hypothesis about the nature of the effect is proposed.