Доклады Академии наук СССР
1973. Том 208, № 3

УДК 678.026 : 539.4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. Е. ГУЛЬ, Э. П. ДОНЦОВА, Т. А. БЕЛЯЕВА, А. В. МИЧУРИНА,
В. В. ЮРЧЕНКО, Д. М. ЯНОВСКИЙ

О ВЛИЯНИИ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ГЛОБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ПРОЧНОСТЬ

(Представлено академиком К. А. Андриановым 23 VI 1972)

Распространено мнение, что наилучшие свойства покрытия достигаются при полной коалесценции первичных латексных частиц, т. е. максимально возможной гомогенизации структуры пленок и покрытий ([1–6]). При изучении пленкообразования латекса ВИХ-65 ([7, 8]) нами было показано, что при повышении температуры формирования пленок вплоть до температуры текучести сополимера ($T_т = 80°$) действительно наблюдается возрастание предела вынужденной эластичности пленок от 180 до 280 кг/см^2. Однако при нагревании сформированных пленок при температурах 100–140° до стационарного состояния разрушающее напряжение пленок уменьшалось от 280 до 150 кг/см^2. При этом термодеструкция сополимера ВИХ-65 практически отсутствовала.

Целью данной работы было изучение этого эффекта (уменьшение прочности пленок из латекса ВИХ-65 с увеличением степени их гомогенизации). Объектом исследования служил латекс сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом (ВИХ-65) с соотношением мономерных звеньев в цепи сополимера $65 \pm 3 \div 35 \pm 3$ соответственно. Сополимеры такого состава за счет внутренней пластификации практически аморфны ([9]). Методы получения и испытания пленок описаны в работах ([7, 10]). Прогрев свободных пленок осуществлялся в термостате или в прессе при давлении 0,3 кг/см^2 до стационарного состояния.

Было обнаружено, что несмотря на разницу в прочностных свойствах пленок, дополнительно прогретых при 80 и 140°, их сплошность, контролируемая по паропроницаемости, примерно одинакова (находится в пределах 0,008–0,02 г/дм^2), а плотность отличается незначительно (1,62 и 1,64 г/см^3 соответственно).

Естественно, что различия в прочности пленок обусловлены структурными изменениями полимера при дополнительном прогреве. На электронно-микроскопических снимках углеродно-палладиевых реплик со сколов пленок (рис. 1) видно, что с повышением температуры прогрева наблюдается значительная гомогенизация пленок. Если основным элементом структуры пленок, прогретых при 80° (рис. 1*а*), является первичная латексная частица ($d_{ср} = 760$ Å) ([7]), то для сколов пленок, прогретых при 140°, характерна однородная бесструктурная (при данном разрешении микроскопа) поверхность с дискретными включениями единичных глобул (рис. 1*б* см. вклейку к стр. 605).

Пленкам с глобулярной и гомогенной структурами соответствуют кривые напряжение — удлинение при 20° различного вида (рис. 2). Первые характеризуются большим модулем упругости и низким относительным удлинением (50–80%) при разрыве, тогда как после гомогенизации модуль упругости уменьшается, а относительное удлинение при разрыве возрастает до 800%. Как было показано одним из нас ([11]), особенность разрушения полимерных материалов в том, что в процессе их деформации существенно изменяется их структура. Известны случаи ([14]), когда фак-

тором, определяющим прочность, служит не исходная структура, а характер ее перестройки в процессе нагружения. С позиций прочности оптимальной должна быть не гомогенная, а, наоборот, гетерогенная структура, ибо наличие неоднородностей обеспечивает наличие более слабых и более прочных связей, и, следовательно, перегруппировку кинетических элементов, способствующую рассасыванию напряжений.

Важным условием является то, что неоднородность должна способствовать перегруппировкам, сглаживающим пики перенапряжений, а не наоборот. Поэтому введение активных наполнителей, увеличивая неоднородность, одновременно повышает прочность резин из синтетических каучуков нерегулярного строения. Формируя структуры из частиц ферромагнитного наполнителя путем наложения соответствующего магнитного поля, можно существенно повысить прочность как термо-, так и реактопластов ([15]). В этом случае неоднородность обеспечивает не перестройку структуры в направлении действия нагрузки, а заранее обусловливает усиление материала в направлении наибольших концентраций напряжений. Поверхностный слой полимера латексной частицы более рыхлый по сравнению с внутренним содержимым глобулы, вследствие пластификации водой и поверхностно-активным веществом ([2], [12]). Слияние поверхностных слоев протекает довольно легко и поэтому для образования сплошной пленки не требуется полной коалесценции содержимого глобул. При температурах, не превышающих $T_т$, коалесценция протекает медленно и в структуре пленки сосуществуют менее плотные участки слияния поверхностных слоев и более плотные и жесткие ядра глобул. Деформируемость последних невелика и при растяжении они ведут себя таким же образом, как кристаллиты или частицы усиливающего наполнителя. Высокая упорядоченность расположения латексных глобул, наблюдаемая при пленкообразовании латексов жесткоцепных полимеров ([2], [13]), приводит к образованию прочного, армирующего каркаса, состоящего из твердых ядер латексных частиц. Последний связан с эластичной дисперсионной средой (поверхностными слоями частиц) аутогезионными силами, приближающимися по прочности к когезионным. Это создает высокую сплошность структуры и придает пленкам способность выдерживать высокие напряжения. Прогрев пленок при температурах, превышающих $T_т$ сополимера ВИХ-65, приводит к коалесценции ядер латексных частиц и к практически полной гомогенизации пленки. При этом происходит диффузионное перемешивание слоев глобул и, следовательно, пластификация ядер глобул. Микронеоднородность пленки по плотности резко снижается, и поведение полимера при деформации становится подобным поведению пластифицированных жесткоцепных полимерных материалов. Оно характеризуется низким модулем упругости и высоким относительным удлинением при растяжении.

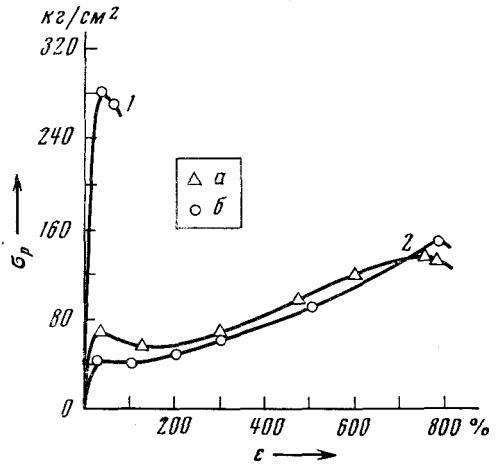

Рис. 2. Зависимость напряжение — удлинение исследуемых пленок. *1* — глобулярной структуры; *2* — гомогенной структуры: *а* — прогретых при 140°, *б* — прессованных при 140° С

На основании проделанной работы мы пришли к выводу, что гомогенизация латексных пленок не всегда приводит к повышению прочности. Этот вывод сделан нами применительно к пленкам и покрытиям из ла-

тексов полярных полимеров и сополимеров, хотя с точки зрения развиваемой концепции может иметь место и более общий характер.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
15 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров, М., 1954. [2] J. W. Vanderhoff, Brit. Polymer J., **2**, № 4, 161 (1970). [3] Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, М., 1971. [4] T. G. Mahr, J. Phys. Chem., **74**, № 10, 2160 (1970). [5] S. L. Bertha, R. M. Ikeda, J. Appl. Polymer Sci., **15**, № 1, 105 (1971). [6] Г. Р. Мазина, З. М. Устинова и др., Колл. журн., **34**, № 2, 239 (1972). [7] В. Е. Гуль, Э. П. Донцова и др., Высокомолек. соед., **12**, № 3, 671 (1970). [8] Э. П. Донцова, М. Р. Киселев и др., Высокомолек. соед., **14**, 10 (1972). [9] В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., 9, № 3, 495 (1967). [10] Э. П. Донцова, А. Г. Снежко и др., Пластич. массы, № 7, 52 (1969); № 1, 11 (1969). [11] В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, М., 1971. [12] E. Powell, M. J. Clay, B. J. Sanntson, J. Appl. Polymer Sci., **12**, № 7, 1765 (1968). [13] C. H. Hwa Jesse, J. Polymer Sci., **A2**, 785 (1964). [14] В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. С. Васерман, ДАН, **146**, № 3, 656 (1962); В. Е. Гуль, В. В. Коврига и др., Высокомолек. соед., 6, 10, 1868 (1964). [15] В. Е. Гуль, Н. И. Туркова, М. Г. Голубева, ДАН, **199**, № 1, 135 (1971).