

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА «ДВУХМЕРНОГО» КАУЧУКА.  
МИЦЕЛЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КАУЧУКА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 XI 1938)

Рядом авторов [Спир<sup>(1)</sup>, Блейк<sup>(2)</sup>] предполагалось, что повышение механических свойств каучука при его наполнении активными наполнителями связано с переходом каучука в особое состояние на поверхности частиц наполнителя. Ребиндер и Маргаритов<sup>(3)</sup> при исследовании механизма активации наполнителей рассматривают это изменение механических свойств как переход каучука в двухмерно-пленочное состояние сольватных оболочек, обладающих аналогично тонким слоям жидкости<sup>(4)</sup> аномальными механическими свойствами (упругостью на сдвиг), а также и своеобразной коллоидной структурой.

В данной работе исследовались механические свойства тонких пленок каучука с целью обнаружения их аномалий, возникновения которых можно ожидать у достаточно тонких и по всей вероятности ориентированных пленок.

Механические свойства, характеризовавшиеся по кривым деформации при растяжении, исследовались на приборе, состоящем из парафинированной ванны с водой, на поверхность которой наносилась пленка каучука, пружинных весов (стеклянная стрела), измерявших напряжение, и двух барьеров, растягивающих пленку. Один барьер в виде парафинированной бумажной полоски, свободно плавающей, соединялся стальными крючками с нижним концом весов, другой, стеклянный, перемещался вдоль краев ванны.

Пленки образовывались испарением капли толуольного золя, предварительно же на поверхность воды наносился слой пальмитиновой кислоты\*, препятствующий: 1) безграничному растеканию капли золя по всей поверхности воды и 2) прилипанию пленки к краям сосуда (при малых размерах сосуда, необходимых для получения пленок большой толщины). Площади растекания, определяющие толщину пленки (из веса каучука, заключенного в капле), можно регулировать изменением поверхностной концентрации слоя пальмитиновой кислоты, уплотняющегося при растекании капли золя приблизительно до конденсированного состояния.

\* Пальмитиновая кислота не влияет (в этих опытах) на механические свойства пленок каучука; почти неизменяющаяся в течение долгого времени форма капли золя указывает на непроникновение в нее пальмитиновой кислоты.

Напряжение рассчитывалось на  $1 \text{ см}^2$  первоначального поперечного сечения. Каучук очищался осаждением спиртом толуольного раствора, предварительно отфильтрованного от пектиновых веществ.

Таким путем были получены пленки  $25\text{--}4000 \text{ \AA}$ . При толщинах выше  $500\text{--}800 \text{ \AA}$  пленки интерференционно окрашены, пленки же меньших толщин бесцветны и видимы лишь в отраженном свете на черном фоне. Эти тонкие пленки пористы (сетчатые), чем и объясняются сравнительно низкие разрывные напряжения.

На фиг. 1 показаны кривые деформации при растяжении для пленок каучука «светлый креп» на дистиллированной воде при толщинах  $25\text{--}3000 \text{ \AA}$ .

Видно, что пленки разделяются на 2 группы: «толстые» — от  $300 \text{ \AA}$  и выше и «тонкие» — до  $200 \text{ \AA}$ . Пленки «толстые» дают кривые деформации, подобные кривым, получаемым при растяжении объемного каучука, они S-образны и характеризуются участком пластического удлинения в  $500\text{--}600\%$  (полное разрывное удлинение  $1000\text{--}1200\%$ ). В «тонких» же пленках отсутствует пластичность, кривые деформации их почти прямолинейны, т. е. связь деформации с удлинением у этой группы пленок близка к закону Гука. В соответствии с этим и кривые, характеризующие падение нагрузки при сокращении растянутых «тонких» пленок, почти не дают остаточной деформации и петли гистерезиса, тогда как петля гистерезиса, образуемая кривыми сокращения «толстых» пленок, очень велика и в основном определяется величиной пластического удлинения.

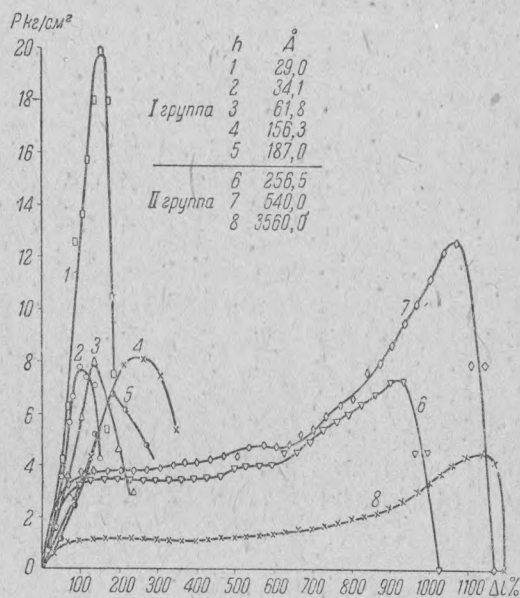
При утоньшении пленок модуль упругости возрастает, как показано на фиг. 2, и полное удлинение при разрыве уменьшается с  $1000\%$  до  $200\text{--}300\%$ .

При утоньшении пленок модуль упругости возрастает, как показано на фиг. 2, и полное удлинение при разрыве уменьшается с  $1000\%$  до  $200\text{--}300\%$ .

Эти данные подтверждают вышесказанное предположение о появлении у весьма тонких пленок каучука аномально высоких механических свойств.

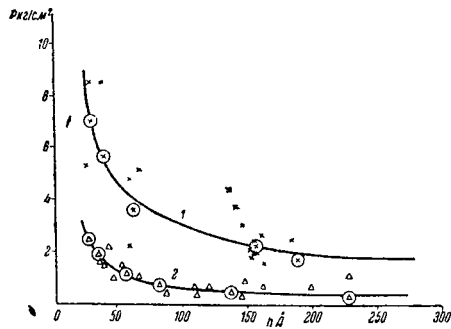
Качественное различие в механических свойствах пленок наступает особенно резко у пленок, имеющих толщину  $200 \text{ \AA}$ , при дальнейшем утоньшении характер кривой не меняется, но растет наклон ее, т. е. возрастает модуль. Появление у пленок при этих же толщинах (начиная с  $200 \text{ \AA}$ ) видимой пористости указывает на невозможность дальнейшего гомогенного утоньшения пленок и на то, что при этих толщинах достигается предельно-малая толщина, соответствующая очевидно размерам структурной единицы, например мицеллы каучука.

Исходя из этого, можно объяснить различие в механических свойствах двух групп пленок следующим образом: в толстых пленках мицеллы каучука после испарения растворителя остаются в состоянии хаотического переплетения, и пластическая область растяжения отвечает скольжению и постепенной ориентации мицелл. В тонких же пленках благодаря растеканию капли на большую площадь мицеллы располагаются в один слой с определенной ориентацией, исключая пластическое скольжение их друг около друга. С уменьшением толщины пленки условия ориентации



Фиг. 1.

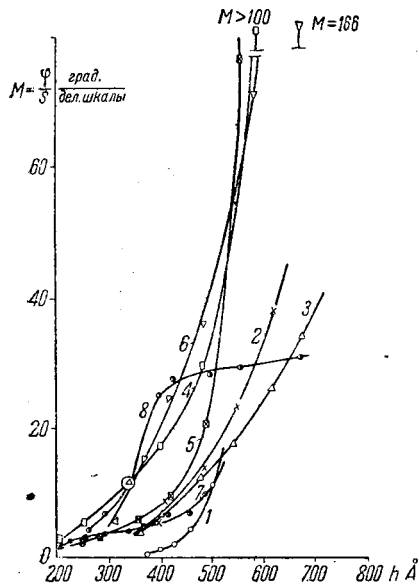
улучшаются, что приводит к возрастанию модуля упругости. Двухмерный каучук эквивалентен трехмерному «кристаллизованному» каучуку.



Фиг. 2.—1—светлый креп на дистиллированной воде, 2—смокед шит на водопроводной воде ( $\Delta l=66\%$ ).

Для высоких концентраций (0.5—1.42%) значения  $h$  возможно не точны вследствие не вполне равномерного растекания концентрированных растворов, но то, что в разбавленных растворах (даже до  $C=0.02\%$ )

Вследствие пористости тонких пленок действительная толщина их несколько выше средней, и ее можно определить, уплотняя пленки (уничтожая промежутки), например посредством легкого сжатия сдуванием. Из растворов же очень малых концентраций каучука цельные пленки не получаются, но после испарения остаются отдельные, не связанные островки. Сближая и уплотняя такие островки, также можно получить значение предельной толщины. Методом сдувания для концентраций золя 1.42—0.07% получились значения  $h=360 \text{ \AA}$ .



Фиг. 3.

Светлый креп.

№ кривой	Концентр. золя $C$ %	Число капель, нанесенных на поверхность	Подкладка
1	0.078	42	вода
2	0.078	60	0.001 n HCl
3	0.078	60	то же
4	0.0195	240	» »
5	0.078	55	» »
6	+5% пальм. к-ты 0.156	30	» »
7	+2.5% пальм. к-ты 0.078	55	вода
	+5.2% цетил. спирта		
синт. каучук			
8	0.127	40	0.001 n HCl

не происходит гомогенного распада (разукрупнения) мицеллы, подтверждается данными по измерению модуля упругости на сдвиг методом закручивания в пленке диска, подвешенного на упругой нити (5). На фиг. 3 приведены кривые зависимости модуля (в градусах поворота верхнего конца нити на одно деление шкалы при смещении зайчика) от толщины пленки при сжатии ее (уплотнении островков) барьером на поверхности воды в ванне. Все растворы 0.15—0.02% несмотря на неполную однородность пленок дают резкое возрастание модуля при толщине примерно 400—500 Å (кривые 1, 2, 3, 4). Введение в золь каучука поверхностно-активных веществ, например пальмитиновой кислоты (измерение на 0.001 n HCl), ускоряющей растекание капли и способствующей раз-

рыхлению пленки до отдельных мицелл, не меняет предельных значений толщин пленок (кривые 5, 6, 7), лежащих от 350—500 Å. Это несомненно указывает на неслучайность этого значения толщины. Пальмитиновая кислота (2.5—5.0% на каучук), способствующая гомогенизации пленки, повышает ее механические свойства. Пленка синтетического каучука дает толщину порядка 300—350 Å.

Значения толщин  $h = 400 - 500 \text{ Å}$  повидимому можно приписать длине цепочек в мицелле. [По рентгенографическим данным Хенгстенберга <sup>(6)</sup> кристаллиты в растянутом каучуке имеют длину около 600 Å, ширину 500 Å, толщину 150 Å.] Предварительные данные с фракциями каучука, приготовленными методом дробного осаждения спиртом (в лаборатории проф. С. М. Липатова), показали, что толщина пленки I фракции  $\approx 700 \text{ Å}$ , II фракции  $\approx 400 - 500 \text{ Å}$ . Таким образом указанное значение есть среднее для смеси полимер гомологов (III фракция не исследовалась).

Эти данные можно рассматривать как результат мицеллярного строения каучука в растворе. При изолированных макромолекулах толщина пленки в сжатом состоянии должна была бы составлять или 4000—8000 Å при вертикальной ориентации или 2.5 Å при плоском расположении цепи. Пленка могла бы гомогенно утоньшаться до толщин, значительно меньших 200—400 Å. Допущение же какого-либо среднего расположения (переплетения) цепей, дающего толщину 500 Å для растворов различных концентраций (в области золь-растворов при  $C < 0.1 - 0.24\%$ ) и растекающихся с разной скоростью, мало вероятно. Толщины же порядка 2.5—3.0 Å могут быть получены, но лишь под влиянием значительных растягивающих сил, например высокого двухмерного давления, возникающего на поверхности ртути. Пленки на ртути после испарения толуола непрерывно расплзаются до толщины 2.5—3.0 Å, ниже которой пленка теряет связность (качественные опыты с прилипанием пленки к палочке). Потеря связности при 2.5—3.0 Å очевидно соответствует газообразному строению монослоя с распадением мицелл до отдельных плосколежащих, не соприкасающихся цепей, что согласуется с результатами Кинена <sup>(7)</sup>:

Данные электронографического анализа тонких ( $< 10^{-5}$  см) пленок каучука на воде <sup>(8, 9)</sup> показывают, что они ориентированы (кристалличны).

Метод монослоев может быть применен к коллоидам несмотря на образование островков, так как при соответствующих условиях строение данных островков вполне определено; они являются двухмерными мицеллярными агрегатами, образовавшимися в процессе испарения растворителя.

Работа, начатая в лаборатории физической химии Государственного педагогического института имени К. Либкнехта, продолжается затем в Отделе физико-химии дисперсных систем КЭИН'а Академии Наук СССР.

Поступило  
3 XII 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Spear, India Rubb. Rev., **24**, 60 (1924), цитировано по Кирхгофу, «Новые достижения в технологии каучука» (1932). <sup>2</sup> Blake, Journ. Eng. Chem., **20**, № 10, 4084 (1928). <sup>3</sup> П. А. Ребиндер и В. Б. Маргаритов, Журн. резин. пром., **11**, 964 (1935); П. А. Ребиндер, Каучук и резина, **4**, 3 (1938). <sup>4</sup> В. W. Derjagin, ZS. f. Phys., **9**, 657 (1933). <sup>5</sup> А. А. Трапезников, Acta physico-chemica, **IX**, **2**, 273 (1938). <sup>6</sup> Hengstenberg u. Mark, ZS. Krist., **69**, 271 (1928). <sup>7</sup> Keenan, Koll. ZS., **47**, 289 (1929). <sup>8</sup> G. Brunia. G. Natta, Rub. Chem. Tech., **8**, 136 (1935). <sup>9</sup> K. I. Krylow, Phys. ZS. d. Sowjetun., **8**, 1 (1935).