

Механохимические явления при вибродиспергировании смесей полимеров

Л. М. ПОЛУХИНА, Н. К. БАРАМБОЙМ

*Московский технологический институт легкой промышленности,
Москва*

Поступила в редакцию 4 ноября 1975 г.

В окончательной редакции 10 ноября 1976 г.

Установлена взаимосвязь между интенсивностью механических воздействий и кинетикой процесса механодеструкции жестких полимеров. Показано, что кинетические особенности механодеструкции компонентов твердофазных дисперсий полимер—полимер определяются их коллоидно-химическими свойствами. Построена обобщенная кривая зависимости константы скорости механодеструкции компонентов от скорости распространения звуковых волн в полимере, что позволяет прогнозировать закономерности процесса в широком интервале температур и составов.

The interrelation between the mechanical actions and the kinetics of the mechanical destruction of hard polymers has been determined. It was shown that the kinetic peculiarities of the mechanical destruction of components of the hard-phase polymer—polymer dispersions are determined by their colloid-chemical properties. Generalized curve of the dependence of the rate constant of the mechanical destruction of components on the velocity of the sound waves propagation in the polymer was determined, which enables the prediction of the regularities of this process in a wide interval of temperatures and compositions.

В связи с широким практическим использованием полимерных композиций возникла необходимость изучения механохимических явлений, неизбежно сопровождающих смешение и переработку полимеров, а также для направленного изменения свойств полимерных смесей. В настоящее время хорошо изучены последствия механодеструкции полимерных цепей — снижение молекулярного веса, изменение молекулярно-весового распределения, разветвленности и, как следствие, пластичности и т. д. Предложены различные подходы к оценке кинетических закономерностей этого процесса [1, 2].

При вибродиспергировании полимеры подвергаются интенсивным механическим воздействиям и кинетические закономерности механодеструкции определяются способностью материала поглощать и перераспределять подводимую механическую энергию. Это нашло подтверждение в установленной

нами взаимосвязи между константой скорости механодеструкции полимера и скоростью распространения упругих волн в полимере для хрупкого разрушения при вибрационном воздействии [3]. В этом случае локальные напряжения превышают теоретическую прочность материала и рост трещины разрушения, вблизи поверхности которой локализуются акты механокрекинга, происходит с предельной скоростью, определяемой скоростью распространения упругих волн в полимере.

В данном сообщении представлены результаты исследования особенностей механодеструкции жестких полимеров и твердофазных полимерных дисперсий на их основе: полистирола (ПС) $M_{\text{вязк}} 2,8 \times 10^5$, полиметилметакрилата (ПММА) $M_{\text{вязк}} 4,06 \times 10^5$, поливинилацетата (ПВА) $M_{\text{вязк}} 2,5 \times 10^5$. При исследовании влияния механических воздействий диспергирование проводилось на электродинамическом стенде ВЭДС-ЮА, смеси же диспергировались в стальных вибромельницах при частоте 50 Гц и температурах 220, 260, 300 К, общей длительностью до 600 сек.

Все полимеры и смеси на их основе содержали акцептор свободных радикалов (фенил- β -нафтиламин), обеспечивающий линейную деструкцию. Фенил- β -нафтиламин вводился в раствор смеси полимеров перед отливом пленок. Для селективной экстракции ПВА использовали этанол, ПММА — уксусную кислоту. Фазовая структура смеси оценивалась микроскопически, электронномикроскопически и измерением скорости распространения продольных звуковых волн C_c в зависимости от состава смеси на установке [4]. После селективной экстракции определялся молекулярный вес компонентов и рассчитывалась усредненная константа скорости деструкции по уравнению (1)

$$M_{\tau} = (M_0 - M_{\infty}) \exp(-k\tau) + M_{\infty} \quad (1)$$

M_0 — начальный молекулярный вес полимера, M_{τ} — молекулярный вес в момент времени τ , M_{∞} — предельный молекулярный вес, τ — время вибродиспергирования, k — константа скорости механодеструкции.

Все смеси ПС с ПВА и ПММА обнаруживали явную микрогетерогенность, а смеси ПВА с ПММА обнаруживали ультрамикрогетерогенность по инверсии зависимости $C_c = f(\text{состава})$ и методом электронной микроскопии. В таблице 1 представлены данные по фазовой структуре исследуемых композиций.

Установление взаимосвязи между кинетическими закономерностями механокрекинга и интенсивностью механических воздействий — одна из важнейших задач механохимии, так как установление подобной взаимосвязи позволило бы не только предсказать конечные свойства перерабатываемого полимера, но и приводить направленное изменение его свойств. Сложность задачи состоит в том, что скорость механокрекинга определяется не только интен-

Таблица 1

Данные по фазовой структуре исследуемых композиций

Компоненты смеси	Состав смеси	Характер фазовой структуры	
		дисперсная фаза	размер частиц дисперсной фазы, $\mu\text{м}$
ПВА—ПММА	1:3	ПВА	0,1— 1
	1:1	ПММА	0,1— 1
	3:1	ПММА	0,1— 0,5
ПВА—ПС	1:3	Множественная эмульсия	1 —15
	1:1	ПС	1 —10
	3:1	ПС	1 — 5
ПММА—ПС	1:3	ПММА	1 — 5
	1:1	ПС	1 —10
	3:1	ПС	1 — 5

сивностью подвода механической энергии, но и способностью полимера концентрировать и перераспределять ее со скоростью, определяемой его физико-механическими свойствами.

С некоторыми допущениями [5] можно считать, что энергия удара какой-то обобщенной массы пропорциональна $(\alpha f)^2$, α — амплитуда, f — частота. Параметры стенда позволяли контролировать заданную интенсивность (αf) как изменением частоты (f), так и амплитуды (α) механических воздействий. Значение молекулярного веса практически не зависело от способа достижения заданной интенсивности. При вибродиспергировании ПС, ПММА, ПВА установлено, что с увеличением интенсивности подвода механической энергии (I) скорость механодеструкции возрастает, при этом константа скорости механодеструкции полимера (k) оказывается пропорциональной $\log(\alpha f)^2$ (рис. 1). Отсюда следует

$$k = D \log \frac{(\alpha f)^2}{(\alpha_0 f_0)^2} \sim D \log \frac{I}{I_{\min}} \quad (2)$$

где D — угловой коэффициент, I_{\min} — некоторый экстраполяционный предел, когда константа скорости механодеструкции падает до нуля.

Значение минимальной интенсивности характеризует различие механизмов разрушения а, следовательно, и локализации актов механокрекинга. Если интенсивность механических воздействий превышает I_{\min} , то имеет место

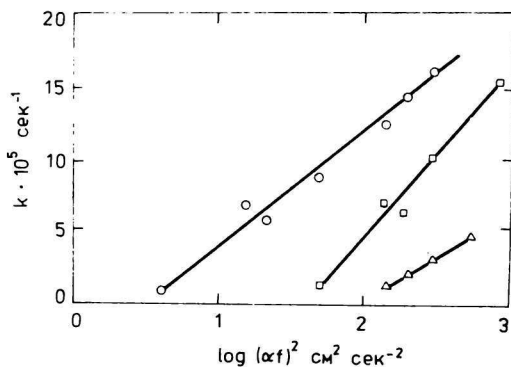


Рис. 1. Зависимость константы скорости механодеструкции (k) полимеров от интенсивности механических воздействий $(\log(\alpha f))^2$.

○ ПС; □ ПММА; △ ПВА.

хрупкое разрушение и механодеструкция симбатна росту степени дисперсности, т. е. механокрекинг локализуется преимущественно на вновь образующейся поверхности, при меньшей интенсивности наступает высокоэластическое разрушение и механокрекинг имеет место в объеме материала.

Основываясь на вышеизложенном уравнение кинетики механодеструкции при хрупком разрушении имеет вид

$$M_\tau = (M_0 - M_\infty) \exp\left(-D \log \frac{I}{I_{\min}} \tau\right) + M_\infty \quad (3)$$

В данном случае физико-механические характеристики полимера оставались в основном неизменными, менялась лишь интенсивность воздействий. Характер же разрушения может изменяться при постоянной интенсивности в зависимости от физико-механических свойств полимера. Ранее, нами была установлена минимальная величина скорости распространения звуковых волн в полимере S_0 , ниже которой хрупкое разрушение переходит в высокоэластическое при диспергировании на вибрмельнице [3]. В соответствии с этим изучены закономерности механодеструкции индивидуальных полимеров, свойственные этим областям. Очевидно, при изучении механохимических явлений, типичных для вибродиспергирования полимерных композиций, так же необходимо рассматривать особенности, свойственные области высокоэластического и хрупкого разрушения.

Известно, что в случае разрушения двухфазной полимерной смеси трещины разрушения, развивающиеся в матрице, будут переходить в дисперсную фазу только в случае высокой адгезии между ними. Если адгезия между фазами невелика, что экспериментально подтверждено измерением межфазного натяжения на границе несовместимых полимеров [6], то в зависимости от степени дисперсности трещины разрушения могут либо проходить через частицы, либо огибать их, проходя по границе раздела фаз. Если упрочнение происходит по механизму ветвления трещин [7], то закономерности разруше-

ния должны быть непосредственно связаны с разностью скоростей звука в матрице и диспергируемой фазе.

В области высокоэластического разрушения, когда трещина зарождается в среде с меньшим модулем (смеси ПВА с ПС и ПММА при 25 и 50% последних, диспергирование при 300 К) рост ее либо тормозится на границе раздела фаз – на начальных участках кинетических кривых для ПС наблюдается значительное снижение скорости деструкции (рис. 2), либо проходит по границе раздела фаз – площадки на кинетических кривых для ПММА (рис. 3). Общим для обоих типов смесей является то, что после прохождения этого участка k высокомодульного компонента становится равной k чистого полимера при тех же условиях диспергирования. Вероятно, в процессе диспергирования происходит отделение частиц дисперсной фазы, это предположение подтверждается данными фракционирования смесей по составу после диспергирования. Анализ показал, что более высокодисперсная фаза обогащается высокомодульным компонентом.

Все смеси, кроме рассмотренных выше имеют $C_e > C_0$, k компонентов в этих смесях подчиняются общему уравнению вида

$$k = A(C_e - C_0) + k_i \quad (4)$$

Подробный анализ приведенной зависимости представлен в работе [8]. Состояние постоянного угла наклона прямой в координатах $k = f(C_e)$ для

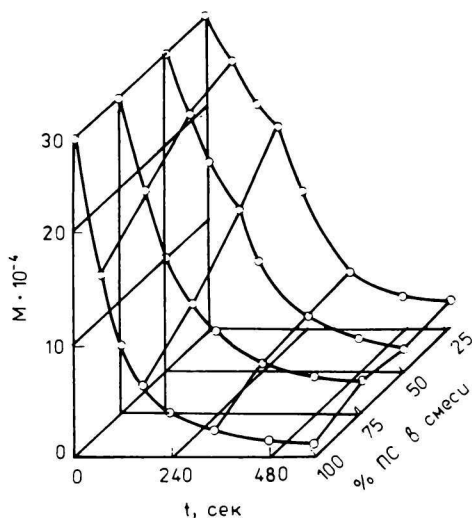


Рис. 2. Кинетика механодеструкции ПС в смесях ПС—ПВА при 300 К.

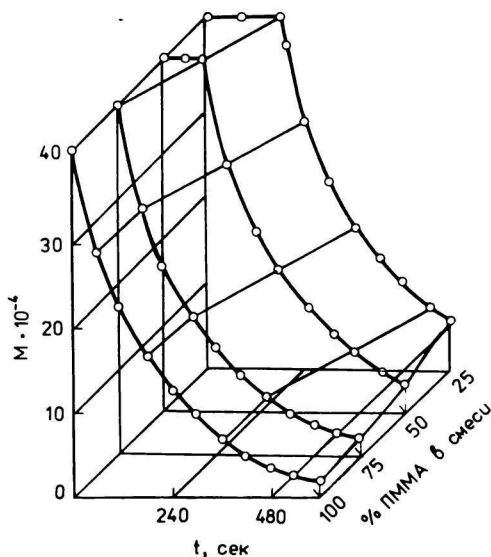


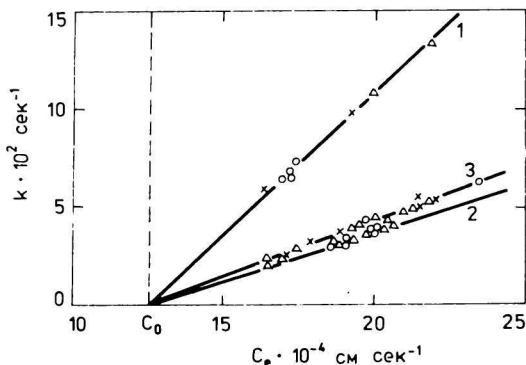
Рис. 3. Кинетика механодеструкции ПММА в смесях ПММА—ПВА при 300 К.

компонентов данного типа полимерной композиции позволяет построить обобщенные прямые с коэффициентом приведения k_i . Величина k_i определяется фазовой структурой смеси и размерами частиц дисперсной фазы.

Из обобщенного графика (рис. 4) следует, что изменение угла наклона прямых $k - C_e$ качественно согласуется с изменением адгезии на межфазной границе: смесь ПВА—ПММА по свойствам близка к молекулярной, поверхностное натяжение при 290 К для границы раздела фаз ПВА—ПС составляет 4,2 дин/см, ПММА—ПС 3,1 дин/см [6].

Рис. 4. Обобщенная зависимость константы скорости механодеструкции (k) компонентов полимерных смесей от скорости распространения звуковых волн в композиции C_e .

1. Индивидуальные полимеры и компоненты смеси ПВА—ПММА; 2. компоненты смесей ПС—ПВА ($C_e > C_0$); 3. компоненты смесей ПС—ПММА ($C_e > C_0$).
 ○ ПВА; × ПММА; △ ПС.



Таким образом, особенности кинетики механодеструкции компонентов в твердофазных дисперсиях полимер—полимер определяются их коллоидно-химическими свойствами, а именно фазовой структурой и адгезией на межфазной границе, а константа скорости механодеструкции коррелирует с акустическими свойствами смеси, определяющими скорость и направление роста трещин при разрушении.

Литература

1. Барамбойм, Н. К., *Механохимия высокомолекулярных соединений*, стр. 50—83. Изд. Химия, Москва, 1971.
2. Бутягин, П. Ю., в сб. *Механохимия и механоэмиссия твердых тел*, стр. 33—39. Изд. Илим, Фрунзе, 1974.
3. Полухина, Л. М., Барамбойм, Н. К., *Высокомол. Соедин.* **11Б**, 441 (1969).
4. Васильев, С. С., Смирнов, А. П., *Изв. Высш. Учеб. Завед., Технол. легкой пром.* **4**, 40 (1969).
5. Raash, J., *Chem.-Ing.-Tech.* **36**, 125 (1964).
6. Wu, S., *J. Polym. Sci., C*, **34**, 19 (1971).
7. Брагау, Д., в сб. *Многокомпонентные полимерные системы*, стр. 147. Изд. Химия, Москва, 1974.
8. Полухина, Л. М., Барамбойм, Н. К., *Высокомол. Соедин.* **14А**, 910 (1972).