

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ
КАК ФУНКЦИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ПРИ
ИХ МЕХАНИЧЕСКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ**

Н. К. Барамбайм, В. Н. Городилов

При механическом измельчении полимеров, находящихся в застеклованном состоянии, в местах раскола частиц на вновь образуемых поверхностях, как известно [1—5], возникают свободные макрорадикалы. Стабилизация этих свободных макрорадикалов вследствие взаимодействия с акцепторами, содержащимися в окружающей среде (кислород) или в самом полимере (стабилизаторы, остатки инициаторов, примеси и т. д.), приводит к образованию продуктов механической деструкции — стабильных обрывков молекулярных цепочек полимера на каждой вновь возникающей поверхности. Вследствие этого по мере увеличения дисперсности при дроблении и соответствующем развитии удельной поверхности происходит накопление продуктов механической деструкции. Количество этих продуктов в общем должно быть пропорционально достигнутой при дроблении дисперсности, если верно исходное предположение о преимущественной деструкции по плоскостям раскола. Общий эффект снижения молекулярного веса при дроблении полимеров был предметом целого ряда работ [6—8] и не вызывает сомнений. Интерес представляет также установление связи между дисперсностью частиц и средним молекулярным весом для полимеров, находящихся в застеклованном состоянии, так как это позволит подтвердить или отвергнуть предположение о преимущественной локализации актов механокрекинга и, кроме того, позволит сделать ряд прикладных выводов. Продукты деструкции отличаются не только меньшим молекулярным весом, но и наличием новых функциональных групп, возникающих на концах обрывков цепочек при их стабилизации, причем природа этих групп, естественно, определяется природой акцептора. Это обстоятельство может привести к возникновению некоторых качественных отличий физико-химических свойств продуктов деструкции, например растворимости, от соответствующих свойств исходного полимера [9—11]. Следовательно, у нерастворимых полимеров при измельчении может появиться частичная растворимость за счет накопления продуктов деструкции [12, 13]. В литературе отсутствуют работы, посвященные непосредственному установлению связи между молекулярным весом и дисперсностью при дроблении полимеров, но имеется сообщение, в котором подобная связь устанавливается косвенно, а именно по росту доли растворимых фракций при измельчении. Целью же данной работы являлось установление четкой функциональной зависимости между дисперсностью и средним значением молекулярного веса при измельчении аморфных карбоцепных полимеров. В качестве исследуемых объектов взяты образцы промышленного эмульсионного полистирола и полиметилметакрилата блочной полимеризации. Из исходных объектов отливали пленки, которые после полного удаления растворителей путем свободного испарения на воздухе при комнатной температуре подвергали предварительному грубому измельчению. Подготовленные таким образом

пробы полимеров в дальнейшем измельчали в вибромельнице М-10: полистирол — после замораживания в жидким азоте, а полиметилметакрилат при 20—30°. Продолжительность измельчения составляла 10—12 мин. Измельченные полимеры подвергали фракционированию по размерам частиц, для чего продукты размола первоначально пропускали через систему металлических сит и последнюю наиболее высокодисперсную фракцию, которая уже не поддавалась дальнейшему фракционированию просевом, подвергали седиментационному фракционированию в струе сухого азота. Средний диаметр частиц каждой фракции определяли путем микроскопических измерений. Молекулярный вес фракций определяли

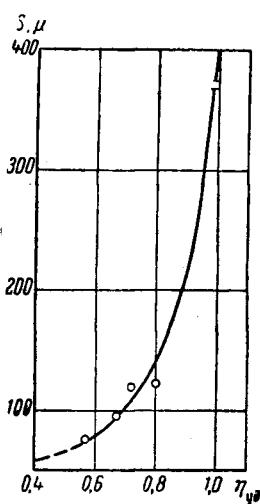


Рис. 1

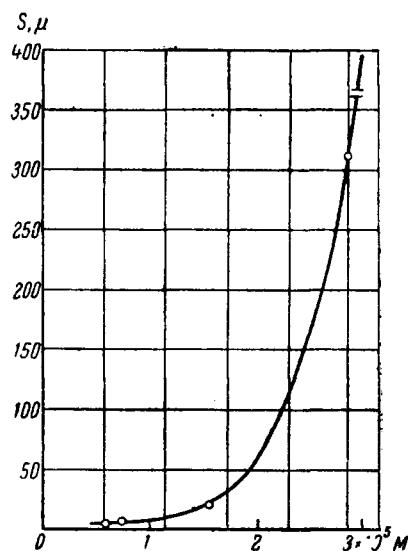


Рис. 2

Рис. 1. Изменение удельной вязкости растворов полистирола в зависимости от размера частиц, достигаемого при измельчении

Рис. 2. Изменение молекулярного веса полиметилметакрилата в зависимости от размера частиц, достигаемого при измельчении

вискозиметрически, причем для полиметилметакрилата произведены вычисления средневесового значения молекулярного веса по характеристической вязкости, а в случае полистирола мы ограничились определением удельной вязкости 0,5 %-ного раствора в бензоле. Экспериментальная зависимость молекулярного веса от дисперсности для этих полимеров приведена на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1 и 2, действительно имеется четкая типичная функциональная зависимость $M = f(S)$, определяющая изменение молекулярного веса аморфных полимеров при механическом измельчении. Продолжение кривой в сторону меньшей дисперсности соответствует столь низкой дисперсности, при которой молекулярный вес монолитного полимера и частиц практически одинаков. Дальнейший ход кривой в сторону более высокой дисперсности является менее определенным, хотя и представляет большой теоретический интерес. По оси M , или соответственно η , мы в конечном итоге должны придти в точку, соответствующую M_∞ [14] или эквивалентного значения удельной вязкости. По оси S в пределе должна быть достигнута дисперсность, соответствующая молекулярным размерам фрагмента M_∞ , однако практически это невозможно. Дело в том, что при измельчении полимеров в газовой среде по достижении определенной степени дисперсности дальнейший размол практически приводит к падению M без изменений S . Это происходит вследствие того, что образующиеся субмикроскопические частицы вновь сли-

паются, агрегируются и наивысшая практически достижимая дисперсность будет определяться химической природой полимера — его аутогезионными свойствами в данных условиях.

Представленная на рис. 1 и 2 зависимость, естественно, будет несколько меняться с изменением конкретных условий механического диспергирования как то: температуры, частоты механического воздействия, среды и т. д. Однако однажды экспериментально установленная в данных конкретных условиях диспергирования эта зависимость имеет большое практическое значение. Во-первых, если имеется необходимость механического измельчения полимера и вместе с тем задан нижний предел молекулярного веса, который еще допустим по технологическим требованиям, то по кривой может быть с большой точностью установлена предельно допустимая степень измельчения, превышение которой приведет к ухудшению технологических свойств полимера. Во-вторых, если есть необходимость по технологическим соображениям снизить молекулярный вес полимера, например, для повышения растворимости, снижения вязкости растворов, облегчения формования и т. д., то по кривой может быть найдена дисперсность фракций, непрерывный отбор которой в процессе диспергирования обеспечит получение однородного продукта с заданными свойствами.

Выводы

Показано наличие функциональной зависимости между молекулярным весом и степенью дисперсности частиц стеклованных карбоцепных полимеров при механическом измельчении последних.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
7 XII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Auger, C. S. Moore, W. F. Watson, J. Polymer. Sci., 19, 1, 1956.
2. Н. К. Барамбайм, Ж. физ. химии, 32, 806, 1958.
3. П. Ю. Бутагин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.
4. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
5. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
6. K. Hess, E. Steigeg, H. Froth, Kolloid-Z., 98, 148, 1942.
7. E. Steigeg, K. Hess, Z. Phys. Chemie., 193, 248, 1944.
8. Н. К. Барамбайм, Ж. физ. химии, 32, 433, 1958.
9. С. А. Павлов, Н. К. Барамбайм, Коллоидн. ж., 11, 430, 1949.
10. Н. К. Барамбайм, Научные труды МТИЛП, сб. 7, Гизлэгпром, 1956 г., стр. 45.
11. Н. К. Барамбайм, Научные труды МТИЛП, сб. 4, Гизлэгпром, 1954 г., стр. 104.
12. Н. К. Барамбайм, Коллоидн. ж., 13, 84, 1951.
13. Н. К. Барамбайм, Научные труды МТИЛП, сб. 8, Гизлэгпром, 1957 г., стр. 73.
14. Н. К. Барамбайм, Докл. АН СССР, 114, 568, 1957.

THE MOLECULAR WEIGHT OF CARBOCHAIN POLYMERS AS FUNCTION OF DISPERSITY RESULTING FROM MECHANICAL DISPERSION

N. K. Baramboim, V. N. Gorodilov

Summary

Powdered vibrodispersion products of polystyrene and polymethylmethacrylate have been separated into fractions of varying dispersity. Viscometric molecular weight determinations have revealed the existence of a correlation between the molecular weight and the particle dispersity.