

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ  
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ \*

П. Ю. Бутягин

При механическом диспергировании полимеров происходит разрушение частиц с образованием новой поверхности, изменение структуры материала, деструкция макромолекул и механо-химические превращения, электризация и другие процессы. В настоящей работе основное внимание уделено процессу образования и свойствам новой поверхности. Исследование выполнено адсорбционным методом в широком диапазоне температур с полимерами различного строения.

Установка и методика измерений

Для измерений адсорбции газов на поверхности зерен полимера во время диспергирования была сконструирована специальная установка (рис. 1). Основная часть ее — стеклянная вибрационная мельница, соединенная стеклянной пружиной с вакуумной измерительной системой. В барабане мельницы разрушали зерна полимера и одновременно по падению давления измеряли адсорбцию газа на вновь образующейся поверхности.

Электродинамический вибратор мельницы сконструирован А. Р. Кузнецовым. Частота колебаний вибратора — 50 Гц, максимальная амплитуда колебаний — 10 мм. Вниз от мембранных вибратора на трех стойках закреплен барабан мельницы — круглодонная колба из хорошо отожженного стекла; диаметр ее — 40—50 мм, толщина стенок — 1,5—2,0 мм. Ось вибратора немногого отклонена от вертикали, и поэтому, несмотря на отсутствие круговых колебаний, шары не только измельчают, но и перемешивают материал. Шары из стекла имеют либо шероховатую шлифованную поверхность, либо гладкую оплавленную. Диаметр шаров 4—9 мм, количество —  $\sim 1/2$  объема барабана. При работе с органическими полимерными материалами износ стекла очень мал и поверхность барабана и шаров после десятков часов работы оставалась гладкой и прозрачной.

Барабан с шарами и веществом (0,5—1,5 г) прикреплен к стеклянной U-образной трубке диаметром 4—5 мм и длиной 20—30 см; трубка работает как пружина, поглощающая колебания. Второй конец ее закреплен и соединен с вакуумной системой. Вакуумная система состоит из форвакуумного и диффузионного насосов, колб с газами и промежуточного объема, к которому присоединены манометрические лампы и ртутный манометр с датчиком для автоматической записи давления. Объемы всех частей установки известны. Адсорбцию газов — аргона или кислорода — измеряли в диапазоне давлений 0,3—100 мм рт. ст. Удельную поверхность рассчитывали из изотерм адсорбции при 77° К.

Для терmostатирования барабан погружали либо в жидкостной терmostат, либо в сосуд Дьюара с жидким азотом. При диспергировании температура внутри барабана повышается, и поэтому в точных опытах после 3—5 мин. работы следовала выдержка в 10—15 мин. Выдержка особенно необходима при работе в вакууме при температуре жидкого азота.

Установка такого типа (см. рис. 1) оказалась очень удобной для исследований процесса разрушения твердого тела и анализа свойств свежей вновь образующейся поверхности.

В некоторых случаях диспергирование полимеров и измерения адсорбции выполнены раздельно: образец разрушали в стальном барабане лабораторной эксцентриковой мельницы, затем переносили в рабочий сосуд вакуумной установки и после длительного откачивания измеряли изотерму адсорбции газа. В предварительных опытах с полиметилметакрилатом выяснилось, что величина удельной поверхности может за-

\* В экспериментальной части работы принимал участие И. В. Колбанев.

висеть от «истории» образца, главным образом от температуры во время промежуточных операций — загрузки из мельницы в рабочий сосуд вакуумной установки, хранения, откачивания; поэтому температуру образцов во время промежуточных операций всегда поддерживали ниже температуры, принятой при диспергировании; если опыт проводили при  $77^{\circ}\text{K}$ , то образец переносили в вакуумную установку в виде суспензии в жидким азоте и откачивали перед измерениями адсорбции при этой же температуре.

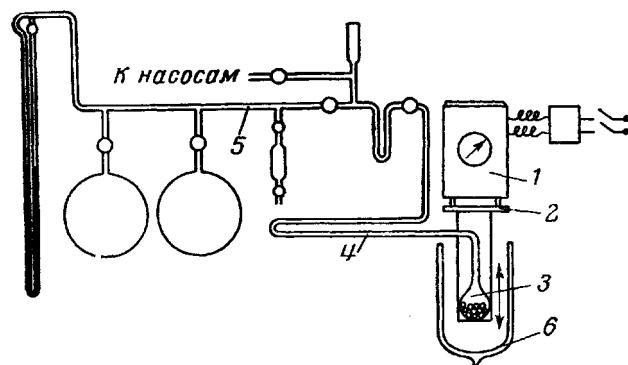


Рис. 1. Схема установки для измерений адсорбции в процессе диспергирования:

1 — электродинамический вибратор, 2 — мембрана вибратора, 3 — стеклянная вибрационная мельница, 4 — стеклянная пружина, 5 — промежуточный объем вакуумной установки с колбами для газов и манометрами, 6 — сосуд Дьюара с термостатирующей жидкостью

При измерениях температуры спекания полимер нагревали на  $50—100^{\circ}$  выше температуры жидкого азота. Для этого образец помещали в отверстие массивного медного цилиндра и засыпали медными опилками. Конец цилиндра погружали в жидкий азот, а температуру в рабочей части регулировали глубиной погружения.

Основные опыты выполнены с полиметилметакрилатом как техническим (ПММА, молекулярный вес  $M = 2 \cdot 10^6$ ), так и очищенным переосаждением ( $M = 6 \cdot 10^6$ ), с полиэтиленом, разветвленным и линейным (ПЭ,  $M = 8 \cdot 10^4$ ), с полипропиленом (ПП,  $M = 10^6$ ), с блочным и линейным полистиролом (ПС,  $M = 5 \cdot 10^5$ ), поли- $\alpha$ -метилстиролом (ПМС), полиэтиленоксидом (ПЭО), кварцем и некоторыми другими полимерами.

**Изотермы адсорбции.** Все изотермы адсорбции измерены при  $77^{\circ}\text{K}$ . Изотермы адсорбции аргона на образцах кварца и ПММА, приготовленных по-разному, показаны на рис. 2. Изотермы рис. 2, *a* соответствуют

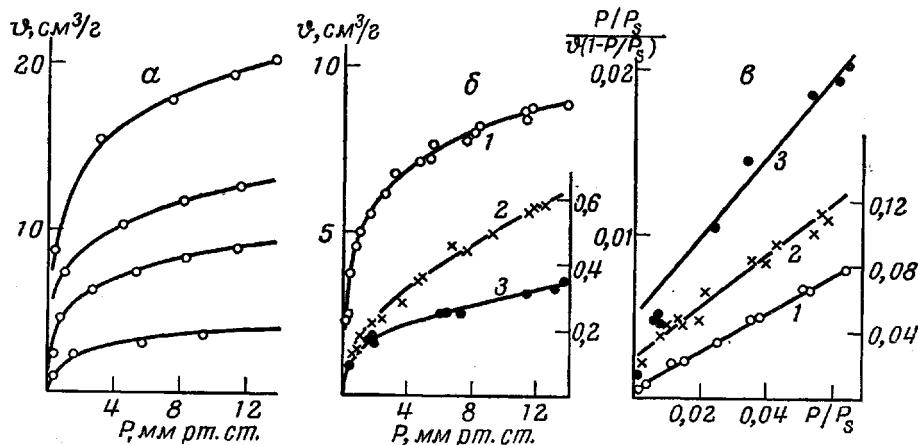


Рис. 2. Изотермы адсорбции аргона при  $77^{\circ}\text{K}$ : *а* — полиметилметакрилат продолжительностью диспергирования при  $77^{\circ}\text{K}$  20, 40, 60 и 120 сек.; *б* — примеры совмещения изотерм:

1 — полиметилметакрилат после диспергирования при  $77^{\circ}\text{K}$ ; 2 — то же, после диспергирования при комнатной температуре; 3 — кварц

*в* — изотермы рис. 2, *б* в координатах уравнения БЭТ  
На рис. *б* и *в* масштаб для кривой 2 указан справа

опытам с различной продолжительностью диспергирования ПММА (от 20 до 120 сек.) при температуре жидкого азота. Величина адсорбции растет от опыта к опыту и в последнем достигает  $20 \text{ см}^3/\text{г}$ . Четыре изотермы рис. 2, а были совмещены друг с другом путем изменения масштаба по оси ординат. Все точки попали на одну плавную кривую — кривую 1 рис. 2, б. Таким образом, форма всех изотерм одинакова и не зависит от продолжительности диспергирования.

Аналогичным образом построена изотерма 2 рис. 2, б; здесь три образца ПММА диспергировали 2, 4 и 16 мин. при комнатной температуре. Величина адсорбции в этих опытах значительно меньше ( $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ ), но точки трех изотерм также хорошо укладываются около одной кривой. Изотерма 3 иллюстрирует результаты подобного совмещения в двух опытах с кварцем.

Внутри каждой серии опытов, где условия отличаются лишь продолжительностью диспергирования, при изменении масштаба по оси ординат изотермы совпадают друг с другом. Это дает возможность при определениях удельной поверхности ограничиваться измерением 1—2 точек изотермы. При изменении природы полимера, температуры при диспергировании или других параметров форма кривых заметно изменяется.

Для оценки удельной поверхности изотермы адсорбции рассчитывали по уравнению Брюнауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ):

$$\frac{P/P_s}{\vartheta(1 - P/P_s)} = \frac{1}{\vartheta_m C} + \frac{C - 1}{\vartheta_m C} P/P_s,$$

где  $P$  — равновесное давление,  $P_s$  — давление насыщенного пара при температуре опыта,  $\vartheta$  — величина адсорбции,  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $\vartheta_m$  — величина адсорбции, соответствующая мономолекулярному заполнению поверхности,  $C$  — постоянная.

Результаты расчетов графически изображены на рис. 2, в в координатах  $(P/P_s)/[\vartheta(1 - P/P_s)]$ ,  $P/P_s$ . Для ПММА (прямые 1 и 2) уравнение БЭТ

Таблица 1  
Значения постоянных  $v_m$  и  $C$  уравнения БЭТ

№ п. п.	Вещество	Диспергирование при комнатной температуре		Диспергирование при температуре азота	
		$C$	$v_m, \text{ см}^3/\text{г}$	$C$	$v_m, \text{ см}^3/\text{г}$
1	Полимистилметакрилат	55	1,0	180	32
2	Поли- $\alpha$ -метилстирол	—	—	120	34
3	Полипропилен	50	0,3	—	5,4
4	Полистирол	60	0,4	—	—
5	Кварц	70	4,0	70	4,0
6	Графит	330	93	—	—

справедливо, начиная со сравнительно малых относительных давлений. Для кварца (прямая 3) при малых заполнениях поверхности наблюдаются сильные отклонения, и лишь с  $P/P_s = 0,03$  опытные точки можно соединить прямой линией.

Значения постоянных  $v_m$  и  $C$  уравнения БЭТ для ряда полимеров сравниваются в табл. 1. После диспергирования при комнатной температуре постоянная  $C$  мала и величина ее лежит около 50—60. При низкотемпературном диспергировании полимеров величина  $C$  достигает 120—180. Для сравнения в табл. 1 даны также значения постоянной  $C$  для квар-

да и графита. В этом случае  $C$  не зависит от температуры при приготовлении образцов.

Постоянная  $C$  уравнения БЭТ зависит от теплоты адсорбции;  $C = \exp(\Delta E/RT)$ , где  $\Delta E = E_k - E_a$ ,  $E_k$  — теплота конденсации,  $E_a$  — теплота адсорбции первого слоя,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Значению  $C = 50$  соответствует  $\Delta E = 600$  кал/моль, т. е. теплота адсорбции превышает теплоту конденсации всего на 600 кал. Для  $C = 180$  этот разрыв не на много больше —  $\Delta E = 800$  кал/моль.

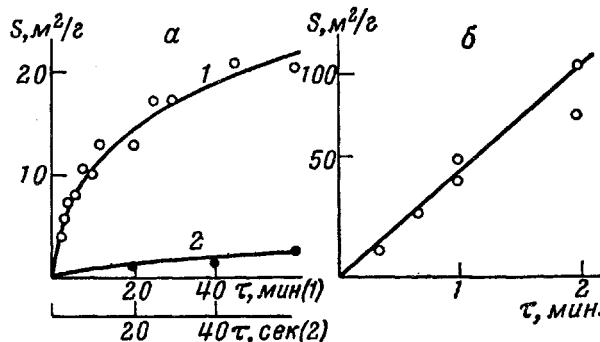


Рис. 3. Рост поверхности при диспергировании

а) 1 — кварц, 2 — полиметилметакрилат при комнатной температуре; б) — полиметилметакрилат при температуре 77°К

**Рост поверхности в процессе разрушения.** Результаты измерений поверхности полимеров в процессе диспергирования показаны на рис. 3 и 4 и в табл. 2.

Таблица 2

Удельная поверхность полимеров

№ п. п.	Полимер	Удельная поверх- ность, м <sup>2</sup> /г	
		после дисперги- рования при — 196°	после нагрева- ния до 20°
1	Полиметилметакрилат	130	4,5
2	Поли- $\alpha$ -метилстирол	145	9
3	Полипропилен	90	<5
4	Полиэтиленоксид	60	<3
5	Полиформальдегид	11	5,6
6	Полистирол	3,2	2,5
7	Полиэтилен	3	<1
8	Поливиниловый спирт	<2	—
9	Полизэфиракрилат	4,8	4,1
10	Каучук натуральный	<5	—
11	Полизобутилен	80	<1

Плавленый кварц (рис. 3, а) измельчали в эксцентриковой мельнице в атмосфере аргона при водяном охлаждении. Рост поверхности замедлен к концу опыта из-за агрегирования порошка [1], и через 1 час  $S$  достигает  $20 \text{ m}^2/\text{г}$ .

При диспергировании ПММА в аналогичных условиях (кривая 2 рис. 3, а) поверхность образцов значительно меньше, чем у кварца, и достигает лишь  $2\text{--}3 \text{ m}^2/\text{г}$ . Прирост поверхности происходит только в первую минуту, а увеличение продолжительности опыта до 15 мин. не дает

сколько-нибудь заметных результатов. Сходные данные были получены и для других полимеров (см. табл. 2) — ни в одном из опытов при комнатной температуре удельная поверхность не превышает нескольких квадратных метров.

Предел роста поверхности можно объяснить либо агрегированием порошка, либо сокращением его поверхности во время продолжительного диспергирования при комнатной температуре. Для того чтобы исключить вторую причину, были начаты опыты по низкотемпературному диспергированию.

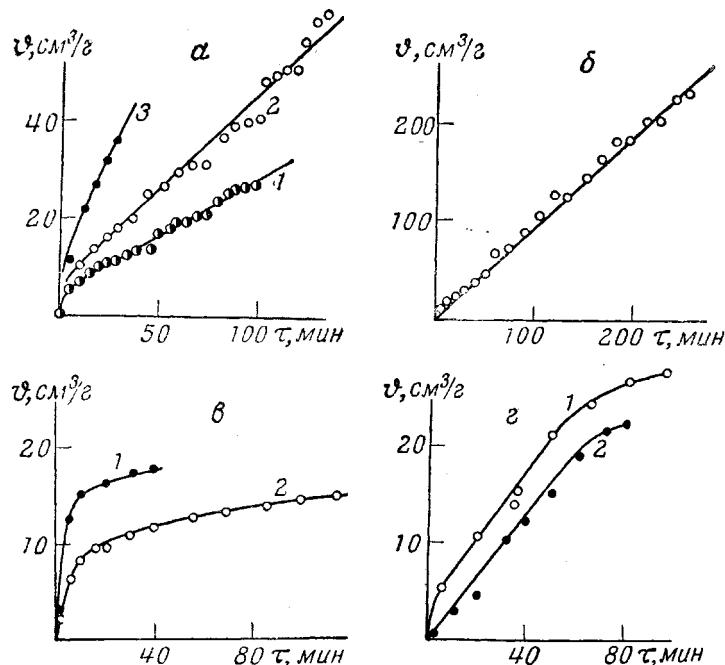


Рис. 4. Сорбция аргона и кислорода при диспергировании полимеров в установке типа рис. 1

Все измерения при 77° К. *α* — сорбция аргона на полиметилметакрилате; *β* — сорбция кислорода на полиметилметакрилате; *γ* — сорбция аргона (1) и кислорода (2) на полиэтиленоксиде; *δ* — сорбция аргона на полипропилене

Каждой точке кривой (рис. 3, б) соответствуют результаты отдельного опыта по диспергированию ПММА в эксцентриковой мельнице при температуре жидкого азота. Изотермы адсорбции для четырех опытов были показаны ранее на рис. 2, *а*. Поверхность ПММА растет прямо пропорционально продолжительности диспергирования и через 2 мин. достигает 130 м<sup>2</sup>/г, причем скорость роста поверхности в 50 раз больше, чем при комнатной температуре.

Дальнейшие опыты выполнены на установке рис. 1 при температуре жидкого азота с измерениями адсорбции на свежей, вновь образующейся поверхности ПММА. На рис. 4 по оси ординат — количество сорбированного газа: аргона (*α*) или кислорода (*β*) в см<sup>3</sup>/г. Поглощение газа полимером происходит по линейному закону, а скорость процесса зависит от условий проведения опыта. Последней точке кривой 2 рис. 4, *а* соответствует поверхность в 240 м<sup>2</sup>/г. Скорость роста поверхности в стеклянной вибрационной мельнице в 40 раз меньше, чем в эксцентриковой (см. рис. 3, б), но закономерности роста в обоих случаях одинаковы; явление предела не наблюдается ни в одном из опытов с ПММА.

Кривые рис. 4, а получены с одним и тем же образцом полиметилметакрилата. После первого опыта образец был нагрет до комнатной температуры, откачен и снова заморожен до 77° К. В повторном опыте диспергирование продолжается по тем же зависимостям, но с большей скоростью, так как амплитуда колебаний вибратора увеличена на 1,5 м.м. Всего было сделано 5 повторных опытов без сколько-нибудь заметного изменения характера процесса. Предела не удалось достигнуть и при длительном диспергировании (5 час., рис. 4, б). Здесь сорбция достигает 250 см<sup>3</sup>/г, что соответствует удельной поверхности в 700 м<sup>2</sup>/г.

Поглощение аргона полипропиленом также протекает по линейной зависимости, но сравнительно быстро наступает предел; ему отвечает значение  $\Phi = 27 \text{ см}^3/\text{г}$  (рис. 4, в). В случае полиэтиленоксида (рис. 4, г) начальная скорость диспергирования очень велика, но в дальнейшем рост поверхности быстро прекращается. Предельное поглощение меньше, чем у полипропилена ( $15-17 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Опыты с каждым образцом полимера можно проводить по несколько раз, если в промежутках нагревать образец до комнатной температуры. С полипропиленом опыты проводили в одинаковых условиях и, несмотря на достижение предела в первом опыте, при повторении скорость роста поверхности осталась неизменной. Во втором опыте с полиэтиленоксидом измеряли сорбцию кислорода и, возможно, из-за этого кривая 2 лежит несколько ниже.

**Низкотемпературное спекание.** В табл. 2 собраны результаты определений удельной поверхности исследованных полимеров. Удельную поверхность определяли дважды: первый раз сразу после диспергирования при температуре жидкого азота, второй раз — после нагревания до комнатной температуры. При 77° К значения удельной поверхности около 100 м<sup>2</sup>/г получены только у полиметилметакрилата, поли- $\alpha$ -метилстирола, полизобутилена и полипропилена; полиэтиленоксид и полиформальдегид занимают промежуточное положение и их поверхность измеряется десятками квадратных метров. Для всех остальных полимеров удельная поверхность не превышает нескольких квадратных метров.

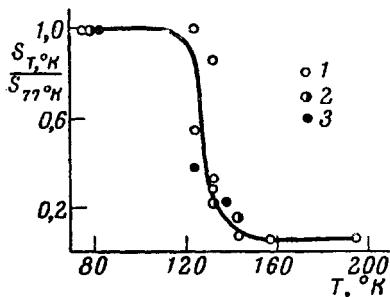


Рис. 5. Сокращение поверхности полимеров при нагревании:

1 — ПММА, 2 — ПМС, 3 — ПП

температуры жидкого азота. Длительность нагревания — 20 мин. Удельную поверхность образцов после нагревания выражали в долях поверхности исходного образца. Этим методом получены данные рис. 5, где по оси абсцисс — температура, а по оси ординат — степень сокращения поверхности после нагревания —  $S/S_0$ . При таком построении на одну кривую попадают результаты опытов с несколькими образцами ПММА, ПМС и ПП. Кривая имеет S-образный характер: до 120° К поверхность остается постоянной, а интенсивное спекание заканчивается в основном в очень узком диапазоне вблизи 130° К, причем температуры спекания всех трех полимеров близки друг к другу.

## Обсуждение результатов

Низкотемпературное поглощение газов (аргона и кислорода) в наших опытах удовлетворительно следует уравнению БЭТ; значения постоянных этого уравнения лежат в пределах, характерных для большинства твердых тел. Изотермы сорбции инвариантны при изменении дисперсности данного полимера в десятки раз. Все это дает основание полагать, что наблюдаемое поглощение связано в основном с адсорбцией газов на поверхности полимера.

При многочасовом диспергировании ПММА количество поглощенного газа возрастает в сотни раз и доходит до  $250 \text{ см}^3/\text{г}$ , что формально соответствует удельной поверхности в  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Последнее значение лишь в 2–4 раза меньше поверхности макромолекул, составляющих данный полимер. С этой точки зрения материал можно рассматривать как дисперсную систему полимер — газ с дисперсностью, близкой к молекулярной, типа раствора, когда понятие адсорбции теряет свой физический смысл. Конечно, такой подход является слишком грубым приближением, но дает некоторое представление о глубине разрушения полимера при диспергировании.

В действительности оценка удельной поверхности высокодисперсного ПММА в  $700 \text{ м}^2/\text{г}$  недостаточно надежна и, возможно, завышена; здесь необходимо дополнительно исследовать природу поглощения газа. Но, во всяком случае, несомненно, что при низкотемпературном диспергировании можно приготовить образцы полимеров с удельной поверхностью в несколько сотен квадратных метров. К сожалению, подобные образцы неустойчивы к нагреванию: при повышении температуры до  $130^\circ \text{ К}$  их поверхность сокращается в 10—100 раз.

Явление спекания должно быть связано с появлением гибкости, подвижности макромолекул. Сокращение поверхности при размораживании происходит в очень узком диапазоне температур, и его можно, по-видимому, рассматривать как следствие структурного перехода в полимере вблизи  $130^\circ \text{ К}$ . В полиметилметакрилате переход около этой температуры был обнаружен методом ядерного магнитного резонанса [2]. Сужение линии ядерного магнитного резонанса начинается при  $120^\circ \text{ К}$ , и его объясняют размораживанием свободы вращения метильных групп у атомов углерода основной цепи полимера. Наши данные согласуются с этим объяснением: спекание наиболее четко выражено у полимеров с метильными группами в  $\alpha$ -положении (полиметилметакрилат, поли- $\alpha$ -метилстирол, полизобутилен и полипропилен). Ниже температуры спекания макромолекулы становятся жесткими, негнущимися, полимер ведет себя как упругое твердое тело. Для только что перечисленных полимеров такое состояние ограничено температурами ниже  $130^\circ \text{ К}$ . В дальнейшем, вероятно, можно будет найти полимеры с более высокой температурой спекания и подробнее исследовать обнаруженные высокодисперсные структуры.

Температура спекания карбоцепных полимеров с атомом водорода в  $\alpha$ -положении (поливиниловый спирт, полистирол и др.) лежит, по-видимому, ниже  $77^\circ \text{ К}$ , и их удельная поверхность при диспергировании в жидком азоте не поднимается выше нескольких квадратных метров. Постоянство удельной поверхности в этих условиях не означает достижения предельной степени разрушения материала. Выше температуры спекания становится возможным самопроизвольное сокращение поверхности до минимума, определяемого степенью подвижности макромолекул при данной температуре.

## Выходы

1. Создана аппаратура для измерений адсорбции газов на свежей, вновь образующейся поверхности во время диспергирования твердых тел. Измерена удельная поверхность полимеров в процессе диспергирования.

2. Полимеры с метильной группой в  $\alpha$ -положении (полиметилметакрилат, полизобутилен и др.) получены в высокодисперсном состоянии с удельной поверхностью  $\sim 100 \text{ m}^2/\text{г}$  и более.

3. Обнаружено явление низкотемпературного спекания. Высказано предположение, что оно связано с появлением ограниченной гибкости макромолекул при температуре, соответствующей размораживанию вращения боковых метильных групп.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 V 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 127, 1070, 1959.
2. K. M. Sinnott, J. Polymer Sci., 42, 3, 1960.

---

### STUDY OF THE SURFACES OF POLYMERS IN THE PROCESS OF DISPERGATION

*P. Yu. Butyagin*

#### Summary

An adsorption study of the surfaces of the polymers has been made in the process of mechanical breakdown of the latter. Gas adsorption measurements were made in a special apparatus directly on the freshly formed surfaces. The adsorption isotherms are in satisfactory agreement with the BET equation and the value of the specific surface depends upon the duration of the mechanical treatment, temperature and polymer. The maximum surface area of the order of hundreds of square meters per gram was observed with polymethylmethacrylate and some other polymers on breakdown at 80–120°K. The existence of polymers in a high-disperse state is associated with low-temperature sintering and a natural tendency to lower the surface area due to flexibility and mobility of the macromolecules. The high dispersity can be retained only on completely freezing the intramolecular motion of the basic chain. It was found that the macromolecules are sufficiently flexible for decreasing the surface already when freedom of rotation of the side groups appears while the rotation about the C—C bonds of the main chain can still be hindered. Hence the sintering temperature is much below the glass temperature.