

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1972

УДК 541.64:542.952/.954

КИНЕТИКА МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ СМЕСЕЙ ЖЕСТКИХ ПОЛИМЕРОВ

Л. М. Полухина, Н. К. Барамбай

До настоящего времени изучение закономерностей механодеструкции, т. е. снижения молекулярного веса M при механическом воздействии, проводилось только для индивидуальных полимеров. Широкое практическое использование полимерных композиций ставит вопрос о необходимости исследования процесса механодеструкции в этих системах.

Известно, что на кинетику механодеструкции индивидуальных полимеров влияют температура, интенсивность и частота механических воздействий, наличие примесей, характер газовой среды и т. д. [1]. В смесях полимеров, кроме указанных факторов, на кинетику процесса деструкции компонентов, по-видимому, будут оказывать влияние такие специфические факторы, как состав, фазовая структура и физическое состояние компонентов в смеси. Мы исследовали процесс на модельных смесях полимеров, поведение компонентов которых при механическом воздействии хорошо изучено.

Объектами исследования являлись полимерные композиции на основе полистирола (ПС) эмульсионной полимеризации ($M_{вязк} 2,8 \cdot 10^5$), поливинил-акетата (ПВА) бисерной полимеризации ($M_{вязк} 2,5 \cdot 10^5$), полиметилметакрилата (ПММА) сuspензионной полимеризации ($M_{вязк} 4,06 \cdot 10^5$). Смеси составляли из бензольных растворов с последующим отливом пленок и полным удалением растворителя. Для предотвращения вторичных свободно-радикальных процессов и обеспечения линейной деструкции в систему двух полимеров вводили акцептор — фенил- β -нафтиламин (2% от веса полимеров). Степень неоднородности полимерных композиций и характер распределения оценивали методами электронной микроскопии и, в тех случаях, когда это было возможно, — микроскопии. Сопоставление этих данных с динамическими характеристиками смесей при разных температурах позволило получить достаточную информацию о фазовой структуре смесей.

Разделение компонентов после вибродиспергирования осуществляли селективной экстракцией: ПВА из смесей с ПС или ПММА — метанолом, ПММА из смесей с ПС — уксусной кислотой. Кинетику процесса механодеструкции оценивали по изменению M компонентов в процессе вибродиспергирования. M рассчитывали по вязкости, которую определяли на вискозиметре Уббелоде.

Диспергирование проводили в четырехместной эксцентриковой мельнице конструкции ВНИИТИСМ: амплитуда колебаний 8 мм, частота 50 гц. Средняя температура в кювете составляла при охлаждении жидким азотом 220, твердой углекислотой — 260 и при размоле без охлаждения — 300° К.

Динамические характеристики полимерных композиций в широком интервале температур определяли методом вынужденных изгибных колебаний стержня [2]. Скорость распространения продольных звуковых волн рассчитывали по формуле

$$C_e = \frac{4\pi l^2}{a_0^2 d} v_r \sqrt{3},$$

где d и l — толщина и длина образца, a — коэффициент, равный 1,875 для основной частоты, v_r — резонансная частота.

Исследуя особенности кинетики механодеструкции смесей полимеров, мы учитывали тот факт, что константа скорости деструкции полимера k является функцией многих переменных. Химическая природа полимера, его физическое состояние, степень кристалличности, характер надмолекулярной структуры, M , полидисперность отражаются на глубине и скорости процесса механодеструкции. Вместе с тем присутствие акцепторов, воздействие газовой среды существенным образом изменяют характер процесса, не говоря уже о влиянии способа, частоты и интенсивности подвода механической энергии. Сложность анализа кинетических кривых состоит также и в том, что в каждый следующий момент времени мы имеем дело с новым материалом, меняется M полимера, его химическое строение за счет присоединения акцептора, степень кристалличности, молекулярно-весовое распределение, механические характеристики и т. д. Таким образом, даже при строго соблюдаемых условиях диспергирования нельзя однозначно решить вопрос о константе скорости деструкции. Характеризуя процесс в целом, можно сказать, что k будет величиной усредненной для данных условий диспергирования. На основании полученных экспериментальных данных был проведен анализ кинетических кривых падения M , показано, что эти кривые описываются уравнением

$$M_t = A e^{-kt} + C,$$

где t — время вибродиспергирования, A , C — постоянные. Метод выравнивания [3] показал хорошее соответствие вида зависимости с результатами эксперимента. Пользуясь методом средних, определяли значения A , k и C , затем по заданным значениям A , k и C на ЭВМ «Наира» рассчитывали кривую $M = f(t)$. Этот метод в дальнейшем использовали при обработке всех экспериментальных данных по кинетике процесса.

Известно, что закономерности механодеструкции, связь скорости процесса с характеристическими параметрами диспергируемого полимера и эффективность использования подводимой механической энергии на механокрекинг существенно различны для различных физических состояний полимера [4]. В пределах одного и того же физического состояния (например стеклообразного) наблюдается значительное изменение как константы скорости, так и предела деструкции. В общем случае кинетические закономерности механодеструкции при прочих равных условиях определяются температурной зависимостью механических свойств полимера. Интенсивность и частота подводимой механической энергии, наряду с механическими свойствами, определяют характер разрушения твердого тела.

Так, для нашего случая, при скорости распространения упругих продольных волн $C_e > C_0 = 12,5 \cdot 10^6$ см/сек наблюдается хрупкое разрушение, и механодеструкция происходит преимущественно по плоскостям раскола. Это находит свое выражение в пропорциональности скорости деструкции скорости роста трещин в полимерных стеклах. Ниже $12,5 \cdot 10^6$ см/сек характер диспергирования меняется [4].

На основании проведенного анализа кинетических закономерностей механодеструкции компонентов в смесях полимеров можно разделить все смеси по характеру их разрушения на смеси с $C_e < C_0$, для которых характерен высокоэластический разрыв, в этом случае макрорадикалы образуются как по плоскостям раскола, так и в деформируемой массе материала и смеси с $C_e > C_0$, характеризующиеся хрупким механизмом разрушения, деструкция в этом случае преимущественно локализуется вблизи плоскостей раскола частиц полимерной композиции.

Хотя этим двум типам разрушения должны быть свойственны свои особенности поведения компонентов в процессе механодеструкции, тем не менее оказалось, что в обоих случаях скорость деструкции пропорциональна скорости распространения упругих волн в полимерной композиции.

Закономерности в области высокоэластического разрушения. Из всех исследованных смесей полимеров только в смесях ПВА с ПС или ПММА при содержании последних 25 и 50% $C_e < C_0$. Характер разрушения этих

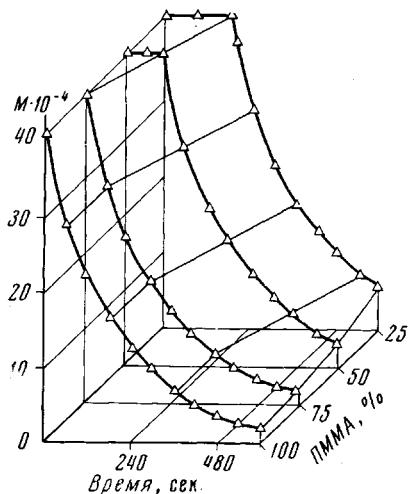


Рис. 1. Кинетика механодеструкции ПММА в смеси ПММА — ПВА при 300°К

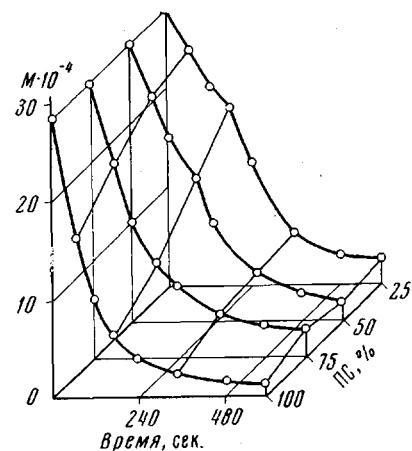


Рис. 2. Кинетика механодеструкции ПС в смеси ПС — ПВА при 300°К

смесей высокоэластический, компоненты находятся в различном физическом состоянии: ПВА — в высокоэластическом, ПС и ПММА — в стеклообразном. Как для ПММА, так и для ПС наблюдается значительное снижение k на начальных участках кинетических кривых. Для ПММА (рис. 1) это проявляется в появлении некоторого начального отрезка времени τ_n , начиная с которого полимер разрушается, для ПС (рис. 2) — в наличии излома при трех минутах вибродиспергирования. Общим для двух полимеров является то, что после прохождения этого начального участка k компонента, находящегося в стеклообразном состоянии, становится равной k чистого полимера при тех же условиях вибродиспергирования. Можно предположить, что наличие горизонтальных отрезков на кинетических кривых связано со структурной особенностью смесей: в первые моменты деформируется среда (ПВА) и плоскости раскола проходят по ПВА и лишь по истечении некоторого времени в процесс деструкции втягивается другой компонент — фаза. В частности для смеси ПВА — ПММА было установлено, что при 25 и 50% ПММА в смеси он является фазой, причем размер образований ПММА в ПВА растет с увеличением содержания ПММА, что, вероятно, и вызывает уменьшение размеров горизонтального отрезка.

Для подтверждения связи между характером структуры и размерами отрезка были искусственно увеличены размеры образований ПММА в ПВА. Для этого пленку из смеси ПВА — ПММА состава 75—25 выдерживали в течение часа в термокамере при 150°, а затем быстро охлаждали до —10°, тем самым фиксируя размеры элементов структуры при 150°. Снижение вязкости среды и рост аутогезионных свойств частиц дисперсной полимерной фазы должны привести к медленной «коагуляции» этого твердого золя, к уменьшению степени дисперсности частиц ПММА в ПВА. В случае вибродиспергирования смеси, предварительно подвергнутой термообработке, размер горизонтального участка уменьшился от 180 до 115 сек.

Если смесь двух полярных полимеров ПММА и ПВА ультрамикрогетерогенна, то размер включений неполярного ПС в полярном ПВА ~ 100 мк. Столь значительное изменение размеров частиц дисперсной фазы вызывает наличие не горизонтальных отрезков, а лишь излома на кинетических криевых деструкции ПС в смеси с ПВА.

Очевидно, что размеры горизонтального участка, а также степень изменения k для каждой пары полимеров будут определяться не только размерами частиц дисперсной фазы, но и энергией взаимодействия на границе раздела фаз. Таким образом, различие в физических состояниях компонентов проявляется в высокомеханическом разрушении среды и замедлении скорости деструкции фазы на начальном участке.

Введение более жесткого компонента в систему приводит как к увеличению скорости распространения упругих волн, так и к увеличению k ПВА, несмотря на то, что разрушение не носит хрупкого характера; между k ПВА и скоростью распространения упругих волн наблюдается линейная зависимость (рис. 3).

Исследования процесса разрыва высокомеханических материалов показали, что их разрыв имеет много общего с разрывом твердых тел [5]. Быстрый разрыв полимера в высокомеханическом состоянии происходит, как и в стеклообразном состоянии, за счет роста трещин разрушения. Однако проведение аналогии между изменением кинетики роста разрыва при переходе от высокомеханического состояния к стеклообразному в статических условиях и когда материал подвергается многократным ударным воздействиям невозможно.

Тем не менее, установленная взаимосвязь указывает на то, что именно изменение динамических характеристик материала влечет за собой изменение k ПВА, так как точки, соответствующие смеси с ПС и ПММА, располагаются на одной прямой.

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

$$k = (C_e - C_0) \operatorname{tg} \alpha_i + k_i$$

Как видно из рис. 3, k_i — ордината точки пересечения прямой $C_e = C_0$ с i -й прямой, а α_i — угол наклона i -й прямой к оси абсцисс.

Из сопоставления данных для различных смесей полимеров следует:

1) $\operatorname{tg} \alpha$ не зависит от фазовой структуры смеси, а определяется энергией взаимодействия на границе раздела фаз.

Если на границе раздела фаз существует межмолекулярное взаимодействие, сравнимое с межмолекулярным взаимодействием в индивидуальных полимерах (когезией), то в процессе хрупкого разрушения скорости образования макрорадикалов на поверхностях скола для обоих полимеров практически равны между собой и пропорциональны скорости распространения упругих волн в полимерном теле. Действительно, для смеси ПВА — ПММА (оба полимера полярны, дипольные моменты близки по

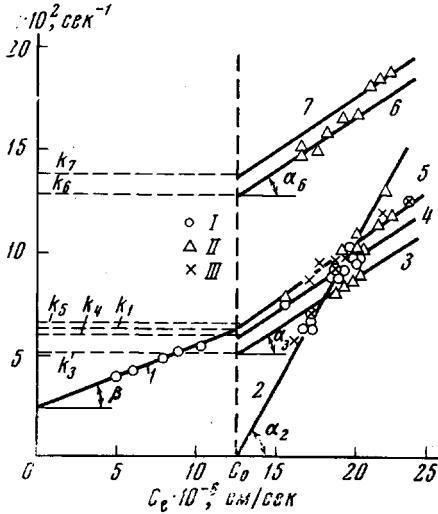


Рис. 3. Зависимость k компонента от C_e в полимерной композиции для ПВА (I); ПС (II) и ПММА (III):

1 — ПВА после индивидуальной переработки при 313°K и ПВА из смесей с ПС и ПММА при $C_e < C_0$; 2 — ПС, ПММА и ПВА после индивидуальной переработки, ПВА и ПММА и смесей ПВА — ПММА при $C_e > C_0$; 3 — ПС из смесей ПС — ПВА составов 25 : 75 и 50 : 50; 4 — ПВА из смесей ПС — ПВА при $C_e > C_0$ и ПС из смеси ПС — ПВА состава 75 : 25; 5 — ПММА из смесей ПС — ПММА; 6 — ПС из смесей ПС — ПММА составов 25 : 75 и 50 : 50; 7 — то же, 75 : 25

величине) все точки, соответствующие компонентам, располагаются на прямой, отражающей свойства индивидуальных полимеров. Для всех компонентов в смесях полярных полимеров (ПВА и ПММА) с неполярным ПС α_i почти не меняется, но его значение существенно отличается от α_2 .

2) Отрезок k_i , отсекаемый i -той прямой на линии $C_e = C_0$, характеризуется фазовой структурой смеси и размерами частиц дисперсной фазы.

Если смесь ультрамикрогетерогенна, то $k_2 = 0$ и прямая совпадает с прямой, отражающей свойства индивидуальных полимеров (смесь ПВА — ПММА). Для всех других смесей при изменении фазовой структуры значение k_i меняется. Для ПС при 50% в смеси с ПВА или ПММА значение k_i меняется при переходе к 75%, при сохранении того же угла наклона. При 25 и 50% ПС составляет дисперсную фазу, при переходе к 75% смеси находятся как бы на границе обращения фаз и представляют тип множественных эмульсий. Очевидно, изменение фазовой структуры влечет изменение k_i . Так как процесс обращения фаз при 75% ПВА или ПММА не завершен, для этих полимеров значение отрезка k_i не изменилось.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить основные закономерности механодеструкции компонентов в смесях жестких полимеров и связь между упругими характеристиками композиции и кинетикой процесса.

Выводы

1. В исследованном температурном интервале рассмотрены области, характеризующиеся различными видами разрушения полимерных композиций. Установлены закономерности, свойственные этим областям.

2. Показано, что в общем случае кинетика механодеструкции компонентов при заданной частоте и интенсивности подвода механической энергии определяется скоростью распространения продольных звуковых волн в полимерной композиции.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
9 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбоям, Механохимия полимеров. Гостехиздат, 1961.
2. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демичев, Заводск. лаб., 29, 7, 1963.
3. И. Н. Бронштейн, К. А. Семиндяев, Справочник по математике, изд-во «Наука», 1964.
4. Л. М. Полухина, Н. К. Барамбоям, Механика полимеров, 1969, 744.
5. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, изд-во «Химия», 1964.

KINETICS OF MECHANICAL DEGRADATION OF RIGID POLYMER MIXES

L. M. Polukhina, N. K. Baramboym

Summary

Two different kinds of breakdown of polymer compositions have been investigated in a certain temperature range and the regularities of these processes have been established. It is shown that in the general case the kinetics of mechanical degradation of the components at a given frequency and intensity of the mechanical energy supply are determined by the velocity of propagation of longitudinal sonic waves through the polymer composition.