

УДК 541.64:539.3

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ, СВЯЗАННЫЕ С МЕХАНОДЕСТРУКЦИЕЙ ПРИ СМЕШЕНИИ

Карп М. Г., Вольфсон С. И., Кирпичников П. А.

На примере бинарных смесей *цис*-полиизопрена со стереорегулярным полибутадиеном, бутадиен-метилстирольным и бутилкаучуками исследованы процессы механодеструкции полимеров при их механическом смешении. Механодеструкция может приводить к значительному изменению молекулярных характеристик компонентов, степень которого зависит от химической природы полимеров, условий смешения и соотношения компонентов. Использование реологического подхода позволяет объяснить и предсказать наличие и относительную степень деструктивных изменений в процессе приготовления смесей.

Вопросы получения, изучения свойств и применения полимерных смесей уже длительное время находятся в центре внимания многих исследователей благодаря их ценным, зачастую уникальным свойствам, что позволяет широко применять их в различных областях техники [1–3]. Накоплен большой экспериментальный материал, касающийся влияния характеристик компонентов и состава полимерных смесей на их физические, реологические и механические свойства. Однако многообразие получаемых зависимостей состав – свойства для разных полимерных композиций не укладывается в рамки существующих теорий и моделей. Это обычно связывают с особенностями морфологии конкретных двухфазных систем. Так, например, объясняют различия в свойствах систем, полученных из растворов и механическим смешением. С этих же позиций рассматривают особенности реологического поведения смесей СКИ и ПБ при анализе существенных различий кривых вязкость – состав, полученных при разных условиях деформирования [3, 4].

Вместе с тем в существующих теориях и моделях получения полимерных смесей совершенно не учитывается возможность изменения молекулярных характеристик полимеров при их механическом смешении. Интенсивность механодеструкции, очевидно, зависит не только от условий приготовления полимерных смесей, но и от природы и соотношения компонентов. Отметим, что в литературе имеется крайне ограниченное число работ [5, 6], посвященных вопросам механодеструкции при переработке смесей полимеров (известные данные, например, для смесей ПА-б с ПЭ и ПП). Отсутствие такого рода работ связано прежде всего с экспериментальными трудностями раздельного определения молекулярных характеристик компонентов полимерных смесей. В работе [5] это осуществлялось избирательным растворением компонентов смеси соответствующими растворителями. Однако далеко не для каждой пары полимеров можно подобрать селективно действующие растворители, поэтому этот метод трудоемок и очень ограничен.

В настоящей работе предлагается эффективный метод определения молекулярных характеристик компонентов полимерных смесей, который использован для изучения процессов механодеструкции полимеров при получении их смесей.

Объектами исследования служили СКИ-3, стереорегулярный полибутадиен СКД, бутадиенметилстирольный СКМС-30 АРКП и бутилкаучук БК-1675. СКИ в отличие от остальных объектов характеризуется повышенной склонностью к механодеструкции при переработке [7], оказывающей влияние на характеристики эластомерных изде-

лий на его основе. Поэтому изучение его механодеструкции при совместной переработке с указанными выше синтетическими каучуками представляет интерес и с практической точки зрения.

Для определения молекулярных характеристик компонентов полимерных смесей использовали метод ГПХ с двумя детекторами — традиционным дифференциальным рефрактометром и фотометром в УФ-области поглощения при $\lambda=254$ нм (УФ-детектор). В литературе известно использование такой комбинации детекторов для изучения распределения звеньев в сополимерах, поскольку имеет место избирательное поглощение звеньев различной химической природы в УФ-области [8]. Например, УФ-детектор очень чувствителен к сопряженным двойным связям, ароматическим фрагментам полимерной цепи и т. п. и слабо реагирует на присутствие звеньев алифатической природы. Поэтому, если пропустить через хроматографическую систему с двумя детекторами смесь СКИ с СКМС, то кривая, полученная на рефрактометре, даст кумулятивную хроматограмму этих каучуков, а на УФ-детекторе записется хроматограмма СКМС, поскольку интенсивность пика, связанного с метилстирольными звеньями, более чем на порядок выше таковой для СКИ. Дифференциальная хроматограмма (с учетом нормировки и соотношения компонентов) позволяет определить молекулярные характеристики СКИ. Аналогичный подход применялся и к смеси СКИ — СКД, поскольку УФ-поглощение СКД в 6 раз превышает поглощение СКИ.

ММ и ММР получали на ГПХ «Уотерс-150С», имеющем встроенный рефрактометрический детектор с последовательным подключением УФ-детектора «Уотерс-440», с набором микростирагелевых колонок с размерами пор 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Å при следующих условиях: скорость растворителя (ТГФ) 1 мл/мин, температура 25°, концентрация проб 0,5 мг/мл, объем проб 400 мкл. Калибровку проводили по ПС стандартам с последующим пересчетом по методу Бенуа для СКИ с использованием соответствующих констант уравнения Марка — Хаувинка [9]. Ввиду отсутствия калибровки по остальным типам полимеров обработку хроматограмм производили по калибровке СКИ. Последнее хотя и не позволяет определять действительные значения ММ, тем не менее дает надежную информацию относительно изменения ММ при переработке. Определенные таким образом средневесовая ММ и полидисперсность исходных каучуков составляют для СКИ $M_w=1,15 \cdot 10^6$, $M_w/M_n=3,5$; для СКМС $M_w=4,07 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=3,65$; для СКД $M_w=3,77 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=2,63$; для БК $M_w=3,75 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=2,1$.

Приготовление смесей СКИ с СКМС, СКД или БК проводили на пластикордере Брабендера в диапазоне значений начальной температуры смесительной камеры $T_0=-50\text{--}90^\circ$ и скорости вращения роторов $n=30\text{--}100$ об/мин в течение 10 мин. Кривые течения каучуков и их смесей получали на автоматическом капиллярном вискозиметре постоянной скорости фирмы «Монсанто» при 120°, соответствующей средней температуре материала в основном периоде переработки в смесительной камере (повышение температуры обусловлено деформационным разогревом). Для исключения влияния входового эффекта использовали два капилляра диаметром 1,5 мм и длиной 15 и 30 мм.

На рис. 1 показаны кумулятивные кривые ММР смесей СКИ — СКД и кривые ММР, рассчитанные из УФ-хроматограмм и относящиеся к СКД. Как видно, молекулярно-массовое распределение СКД после совместной переработки с СКИ не изменяется, что свидетельствует об отсутствии механодеструкции этого каучука. Смещение кривых, полученных с помощью рефрактометрического детектора, вызвано соотношением компонентов и, как будет показано ниже, механодеструкцией СКИ. Аналогичная картина наблюдается и для СКМС, который также не деструктирует при переработке в смеси с СКИ.

Отметим, что СКД, СКМС и БК не деструктируют и при их индивидуальной переработке в смесителях закрытого типа, поскольку они при данных условиях находятся в вязкотекучем состоянии. На кривых течения каучуков (рис. 2) стрелками указаны моменты перехода в высокоэластическое состояние [10]. При скоростях сдвига $\dot{\gamma}$, соответствующих условиям переработки (этот диапазон показан штриховыми линиями), из рассматриваемых каучуков только СКИ находится в высокоэластическом состоянии. Поэтому только СКИ подвергается механодеструкции [10, 11], а СКМС, СКД, БК при этих условиях не деструктируют ни отдельно, ни в смесях с СКИ, так как не достигаются критические напряжения сдвига [12], соответствующие переходу в высокоэластическое состояние.

Необычный ход кривой СКД связан с развитием пристенного скольжения в капилляре и, как следствие этого, с пульсацией давления. В перерабатывающем оборудовании смесительного типа для СКД характерны потеря сплошности и скольжение относительно стенок и поверхности перерабатывающих органов. При этом критическое напряжение сдвига τ_s не достигается.

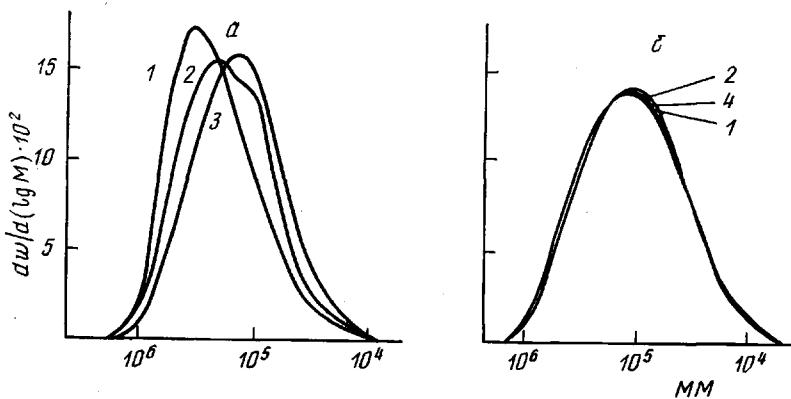


Рис. 1. Кривые ММР смесей СКИ с СКД, полученные на рефрактометрическом (а) и УФ-детекторах (б). [СКД]=25 (1), 50 (2), 75 (3) и 100% (4). Условия смешения: $T_0=50^\circ$, $n=100$ об/мин

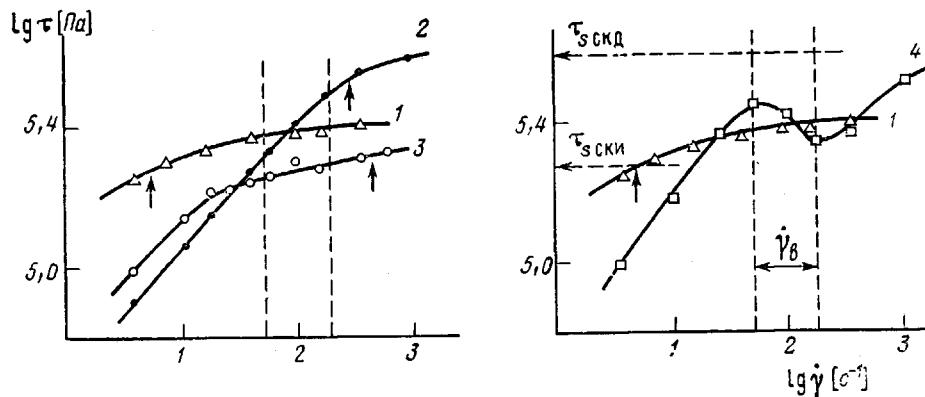


Рис. 2. Кривые течения СКИ (1), СКМС (2), БК (3) и СКД (4). Вертикальные штрихованные линии отвечают скоростям сдвига, при которых производилось приготовление смесей каучуков. На оси абсцисс отмечены напряжения сдвига τ_s для СКИ и СКД, при которых (согласно данным работы [12]) на капиллярном вискозиметре постоянного давления наблюдался срыв струи, связанный с переходом в вынужденное высокомодульное состояние

Как следует из рис. 2, в области $\dot{\gamma}_s \sim 100 \text{ с}^{-1}$ (скорость сдвига при переработке в пластикордере) для БК характерно более низкое напряжение сдвига τ (следовательно, более низкая вязкость), чем для СКИ. Поэтому логично ожидать, что при смешении СКИ с БК τ будет ниже, чем при переработке чистого СКИ, что должно уменьшить механодеструкцию последнего. Действительно, с повышением содержания БК в смеси, молекулярная масса СКИ, найденная путем вычитания из кумулятивных кривых хроматограммы БК, повышается по сравнению с ММ индивидуального СКИ после аналогичного деформационного воздействия (рис. 3).

Влияние СКМС на механодеструкцию СКИ определяется условиями смешения. При низких скоростях сдвига τ СКМС ниже, чем СКИ и деструкция последнего должна уменьшаться. При высоких же $\dot{\gamma}$ τ СКМС преисходит по величине τ СКИ, что должно приводить к интенсификации механодеструкции СКИ при его смешении с СКМС. Данные рис. 4 подтверждают это предположение: получение смесей с СКМС при $n=30$ об/мин уменьшает механодеструкцию СКИ с ростом содержания СКМС в смеси, а при $n=100$ об/мин существенно усиливает ее. Видно, насколько существенно могут влиять условия приготовления смесей полимеров на молекулярные характеристики компонентов и, следовательно, на свойства этих смесей.

Из-за необычного характера кривой течения СКД (рис. 2) не совсем ясно, как этот каучук влияет на величину напряжения сдвига, а следовательно, и на механодеструкцию СКИ. Однако из кривых течения смесей

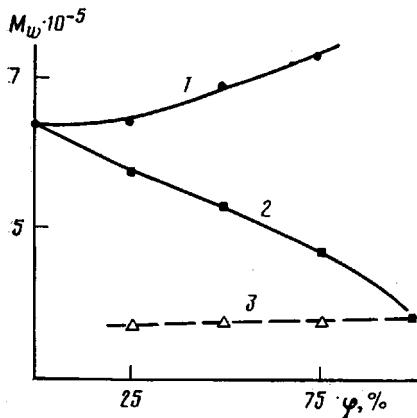


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости M_w от содержания ϕ БК: кумулятивной M_w (2), БК (3) и СКИ (1) в смесях СКИ с БК. Условия смешения $T_0=70^\circ$, $n=100$ об/мин

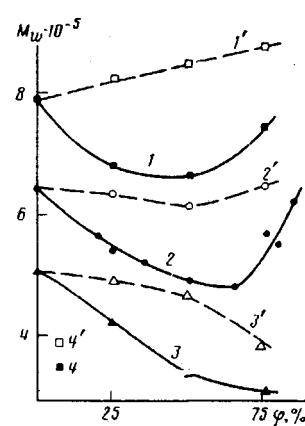


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости M_w СКИ в его смесях с СКД (1-3) и СКМС (1'-3') от их содержания ϕ при различных условиях смешения: 1, 1' – $T_0=90^\circ$, $n=30$ об/мин; 2, 2' – $T_0=70^\circ$, $n=60$ об/мин; 3, 3' – $T_0=50^\circ$, $n=100$ об/мин; 4, 4' – ММ полимеров СКД и СКМС

СКИ – СКД (рис. 5) видно, что при введении СКИ напряжение сдвига в области высоких $\dot{\gamma}$ существенно выше, чем τ индивидуального каучука вследствие повышения аутогезии системы и снижения проскальзывания материала относительно поверхности капилляра и роторов смесительной камеры. Таким образом, ввод в СКИ каучука СКД существенно повышает напряжение сдвига в диапазоне скоростей, соответствующих условиям смешения.

На рис. 4 приведены зависимости M_w СКИ после его смешения с СКД от содержания последнего в смеси при разных условиях смешения. ММ СКИ определялась так же, как в случаях его смесей с БК и СКМС. Как видно, СКД сильнее, чем другие рассмотренные каучуки интенсифицируют механодеструкцию СКИ. Экстремальный ход зависимостей объясняется тем, что при высоком содержании СКД последний выступает в качестве непрерывной фазы. Дисперсные частицы СКИ в этом случае претерпевают меньшую деформационную нагрузку, играя роль эластичного наполнителя. Поэтому механодеструкция СКИ при его низком содержании уменьшается, несмотря на увеличение τ .

Обращает на себя внимание очень высокая степень усиления механодеструкции СКИ в смесях с СКД, что несомненно сказывается на свойствах смесей и изделий на основе комбинации СКИ – СКД, широко используемых в изготовлении шин и резинотехнических изделий.

Таким образом, при смешении полимеров механодеструкция может приводить к значительному изменению молекулярных характеристик компонентов, ее степень зависит от химической природы полимеров, условий смешения, а также соотношения компонентов. Последнее необходимо учитывать при изучении закономерностей типа состав – свойства. С рассмотренных позиций, например, легко объяснимы особенности реологического поведения смесей СКИ и СКД [3, 4]. На рис. 6 воспроизведены закономерности, полученные в работе [4]. Зависимость τ для полимерных смесей от содержания СКД проходит через минимум при низких скоростях сдвига и через максимум при высоких. Ввиду разной степени механодеструкции СКИ при получении смесей с различным соотношением СКИ: СКД эти смеси различаются молекулярной массой СКИ, которая минимальна в области равного соотношения компонентов (рис. 4, кривая 2). Учитывая это и понимая под τ на рис. 6 значения τ для индивидуального СКИ после переработки при условиях, аналогичных получению смесей, можно понять, что минимум кривой τ -состав при $\dot{\gamma}=3,6$ с⁻¹ обусловлен исключи-

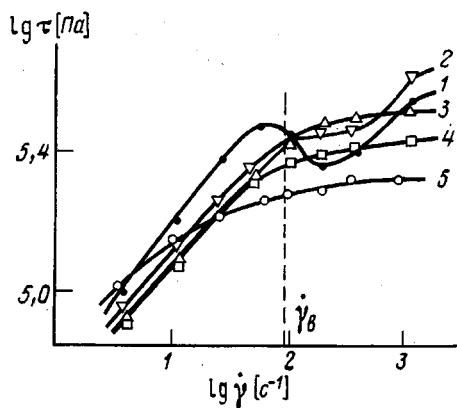


Рис. 5

Рис. 5. Кривые течения СКИ, СКД после переработки и их смесей. $T_0=70^\circ$, $n=60$ об/мин. [СКД]=100 (1), 80 (2), 50 (3), 20 (4) и 0% (5)

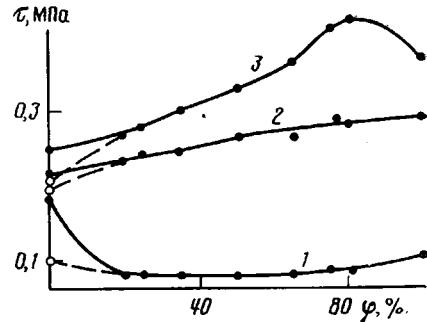


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости напряжения сдвига от содержания ф СКД в смесях СКИ с СКД при $\dot{\gamma}=3,6$ (1), 100 (2) и 1090 с^{-1} (3). Для индивидуального СКИ темные точки соответствуют исходному СКИ-3, а светлые — СКИ после переработки в условиях, аналогичных получению смесей с СКД

тельно различиями молекулярной массы СКИ в смесях, но никак не различиями в морфологии их фазовой структуры.

Резко выраженный максимум кривой при высоких $\dot{\gamma}$ во многом обусловлен заниженным значением τ чистого СКД из-за проскальзывания полимера относительно стенок капилляра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пол Д. // Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. Т. 2. М., 1981. С. 11.
2. Мэнсон Д., Мперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. С. 52.
3. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 245.
4. Folt V. L., Smith R. W. // Rubber Chem. and Technol. 1973. V. 46. № 5. P. 1113.
5. Барамбайм Н. К., Ракитянский В. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 9. С. 662.
6. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. С. 148.
7. Кирпичников П. А., Вольфсон С. И., Карп М. Г. // Междунар. конф. по каучуку и резине. Секция С. Т. 2. М., 1984. Препринт 55.
8. Grubisic Z., Benoit H. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. № 2. P. 217.
9. Evans J. M. // Polymer Engng Sci. 1973. V. 13. № 6. P. 401.
10. Вольфсон С. И., Карп М. Г., Гидиятуллин М. М., Филимонов А. Б. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по механике полимерных и композитных материалов. Рига, 1986. С. 34.
11. Виноградов Г. В., Вольфсон С. И., Карп М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 3. С. 634.
12. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Яновский Ю. Г., Борисенкова Е. К. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию:
25.V.1987

SOME PROBLEMS OF ANALYSIS OF POLYMER BLENDS RELATED WITH MECHANICAL DEGRADATION AT MIXING

Karp M. G., Vol'fson S. I., Kirpichnikov P. A.

Summary

Mechanical degradation of polymers in the course of their mechanical mixing has been studied for binary blends of *cis*-polyisoprene with stereoregular polybutadiene, butadiene-methylstyrene and butyl rubbers. Mechanical degradation can result in essential change of molecular characteristics of components dependent on chemical nature of polymers, mixing conditions and components ratio. The rheological approach permits to explain and predict the manifestation and relative degree of degradative changes in the course of preparation of polymer blends.