

ствие примесей низкомолекулярных продуктов поликонденсации (рис. 4). Это подтверждает, что синтез ПНИ, образующих шестичленные циклы, в отличие от ПФИ имеет неравновесный характер.

Авторы благодарят С. А. Павлову за полезные замечания при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. П. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
3. Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 15.
4. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 1091.
5. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1987.
6. Выгодский Я. С., Молодцова Е. Д., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Павлова С.-С. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 100.
7. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии. Л., 1979. С. 232.
8. Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Ворожцов Г. Н., Фельдблум Н. Б., Стрелец Б. Х., Гельмонт М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 232.
9. Кацмарчик О. С., Кузнецова Г. Б., Лазарева М. А., Нефедов П. П., Кудрявцев Г. И., Широкова Л. Г. // Хим. волокна. 1985. Т. 16. С. 21.
10. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Чубарова Е. В., Жмакина Т. П., Нестеров В. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2804.
11. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Виленчик Л. З. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 463.
12. Беленький Б. Г., Колегов В. И., Нефедов П. П., Александров М. Л., Мелас В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 907.
13. Кузнецова Г. Б., Силинская И. Г., Калашников Б. О., Каллистов О. В., Широкова Л. Г., Эфрос Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 586.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Поступила в редакцию
10.01.89

УДК 541(64+18.059)

Ю. П. Мирошников, Г. С. Козлова, Ю. Н. Волошина

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

На примере смесей ПММА (дисперсная фаза) – ПС (матрица) изучено влияние малых добавок третьего и последующих взаимно несовместимых полимерных компонентов на размер и полидисперсность частиц основной дисперсной фазы. Введение 5% третьего полимера способствовало существенному (в 5–6 раз) снижению размера и полидисперсности частиц ПММА в изученных смесях и тем в большей степени, чем большее содержание основной дисперсной фазы. Последующее введение малых добавок четвертого, пятого и шестого полимерных компонентов не приводило к стольенным эффектам. Подобное влияние третьего полимера на фазовую структуру смесей объясняется изменением баланса между процессами дробления и коалесценции частиц дисперсной фазы в процессе смешения.

Фазовая структура смесей полимеров формируется на стадии процессов смешения и переработки, когда компоненты находятся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии. При достаточной продолжительности смешения устанавливается динамическое равновесие между процессами дробления и коалесценции капель дисперсной фазы. Оказывая влияние на тот или другой из этих процессов, можно смещать равновесие дробление – коалесценция в нужном направлении.

В качестве примера уместно привести хорошо изученный эффект смешения динамического равновесия в сторону коалесценции, приводящей к росту размера частиц, при увеличении содержания дисперсной фазы [1]. Процессы диспергирования в смесях полимеров широко обсуждались в научной литературе. Выявлены основные параметры, управляющие этим процессом, среди них состав смеси, соотношение вязкоупругих свойств дисперсной фазы и матрицы, тип потока, напряжение сдвига в процессе смешения, присутствие блок- или привитых сополимеров или других агентов, усиливающих взаимодействие на границе раздела фаз [2].

Существенно меньше публикаций посвящено эффектам коалесценции частиц [3, 4]. Так, для смесей ПММА – ПС установлено снижение эффективности коалесценции капель дисперсной фазы при условии близкой вязкости полимерных компонентов, а также в присутствии ПАВ на границе раздела фаз [3]. В работе [4] показано снижение эффективности коалесценции при увеличении размера частиц. Это приводит к саморегуляции процесса смешения, т. е. установлению (при данном составе смеси) динамического равновесия диспергирование – коалесценция.

Характерно, что немногочисленные публикации, рассматривающие механизм смешения полимеров, ограничены бинарными системами. Между тем в промышленности постоянно растет использование композиций с числом компонентов >2 , из них наиболее изучены тройные смеси на основе двух несовместимых гомополимеров и добавок соответствующих блок- или привитых сополимеров. Локализуясь преимущественно на поверхности раздела фаз, макромолекулы таких добавок способствуют усилению межфазного взаимодействия, что приводит в свою очередь к более эффективной передаче напряжений от матрицы к частицам и более эффективному диспергированию этих частиц [5].

Что касается смесей трех и более несовместимых гомополимеров, то сведения об их морфологии фрагментарны, а закономерности их смешения не изучены. В связи с этим цель настоящей работы – изучение параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных систем, полученных смешением расплавов несовместимых гомополимеров.

В качестве базовой системы была выбрана смесь промышленных блочных полимеров ПММА – ПС с ПС в качестве матрицы. На основе этой системы готовили многокомпонентные смеси путем введения в базовую композицию в качестве третьей и последующих дисперсных фаз небольших (5%) добавок других полимеров. Такими полимерами служили стереорегулярный ПП, хлорбутилкаучук НТ-1068 (ХБК) с содержанием хлора 1,2 вес. %, ПЭВП, полихлоропрен (ПХП). Главными критериями при выборе полимеров служили возможность анализа фазовой структуры многокомпонентных систем с использованием трансмиссионной электронной микроскопии и вязкоупругие характеристики полимеров.

Смешение полимеров осуществляли на микровальцах при 180° в течение 25 мин. Скорость сдвига в зазоре h между валками, рассчитанная по формуле $\dot{\gamma} = [\pi d(\omega_2 - \omega_1)]/h$ (d – диаметр валков, ω_1 и ω_2 – скорости их вращения), составляла $\sim 16\text{c}^{-1}$.

Реологические свойства исследованных смесей

Пара $i:j$	$\eta_i \cdot 10^{-3}/\eta_j \cdot 10^{-3}$, Па·с	$\sigma_i \cdot 10^{-5}/\sigma_j \cdot 10^{-5}$, Па	μ	Ψ
ПММА : ПС	18,0 : 8,0	4,0 : 2,5	2,25	1,60
ПП : ПС	4,3 : 8,0	1,5 : 2,5	0,54	0,60
ПЭВП : ПС	3,0 : 8,0	0,9 : 2,5	0,37	0,37
ПХП : ПС	39,0 : 8,0	15,0 : 2,5	4,85	6,00
ХБК : ПС	3,2 : 8,0	—	0,40	—
ПП : ПММА	4,3 : 18,0	1,5 : 4,0	0,24	0,38
ПЭВП : ПММА	3,0 : 18,0	0,9 : 4,0	0,17	0,23
ПХП : ПММА	39,0 : 18,0	15,0 : 4,0	2,17	3,80
ХБК : ПММА	3,2 : 18,0	—	0,18	—

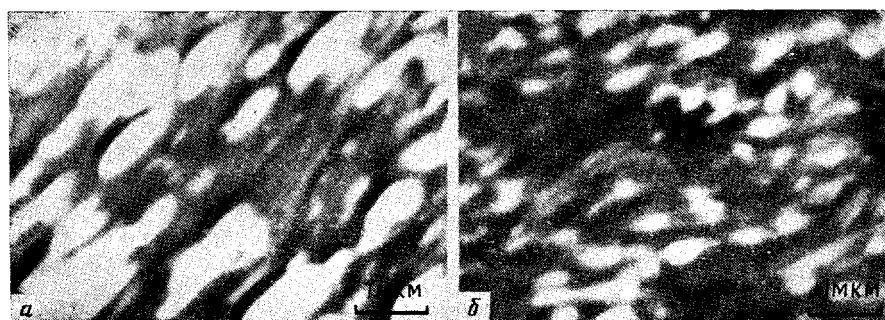


Рис. 1. Микрофотографии срезов смесей с соотношением компонентов ПС : ПММА = 55 : 45 (а) и ПС : ПММА : ПП = 50 : 45 : 5 (б)

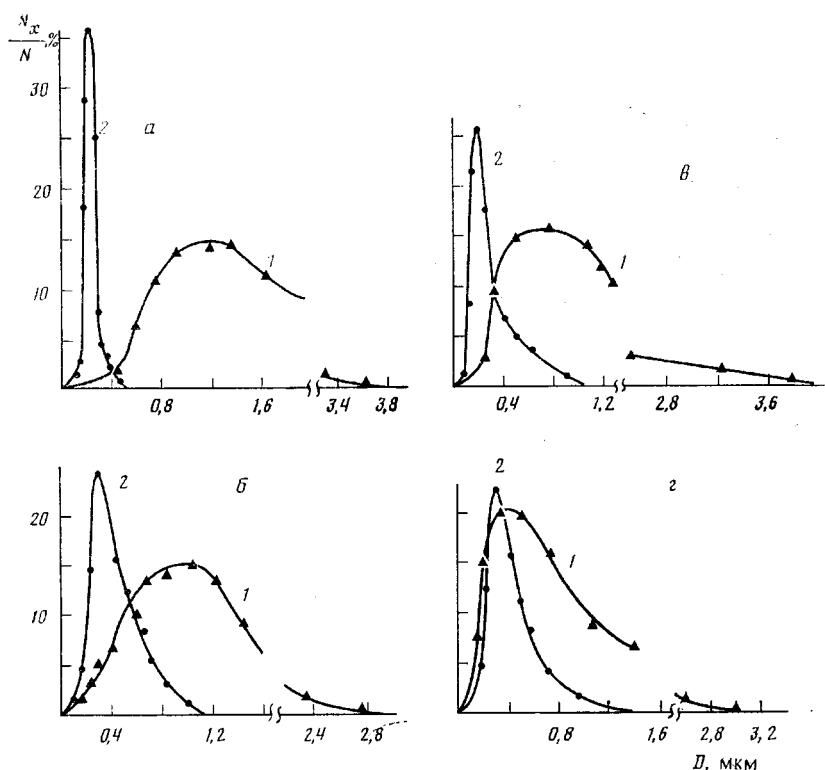


Рис. 2. Распределение частиц ПММА по размеру в бинарных (1) и многокомпонентных (2) смесях со следующим соотношением компонентов: ПС : ПММА = 55 : 45, ПС : ПММА : ПП = 50 : 45 : 5 (а); ПС : ПММА = 60 : 40, ПС : ПММА : ПП : ПЭВП = 50 : 40 : 5 : 5 (б); ПС : ПММА = 65 : 35, ПС : ПММА : ПП : ПЭВП : ПХП = 50 : 35 : 5 : 5 : 5 (в); ПС : ПММА = 70 : 30, ПС : ПММА : ПП : ПЭВП : ПХП : ХБК = 50 : 30 : 5 : 5 : 5 : 5 (г)

Полимер-матрицу (ПС) смешивали с главной дисперсной фазой (ПММА) и в эту смесь вводили последующие добавки в том порядке, как они указываются в тексте и на рисунках. Влияние порядка введения компонентов при получении многокомпонентных смесей полимеров на параметры фазовой структуры представляет самостоятельный научный интерес и в данной работе не рассматривается.

Значения эффективной вязкости η и первой разности нормальных напряжений σ индивидуальных полимеров определяли на капиллярном вискозиметре «Реограф 2001» фирмы «Геттферт» при 180° .

Вязкоупругие характеристики индивидуальных полимеров, а также величины отношения вязкостей ($\mu = \eta_i / \eta_{\text{ПС}}$) или ($\mu = \eta_i / \eta_{\text{ПММА}}$) и первых разностей нормальных напряжений ($\phi = \sigma_{11}^i / \sigma_{\text{ПС}}$) или ($\phi = \sigma_{11}^i / \sigma_{\text{ПММА}}$) фаз при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 16 \text{ с}^{-1}$ приведены в таблице. Индекс i обозначает полимер дисперсной фазы.

Фазовую структуру смесей анализировали с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Ультратонкие срезы с полученным на вальцах материалом готовили в направлении, параллельном течению. Контрастирующие реагенты не использовали. При этом анализу подвергались только частицы (на снимках более светлые) главной дисперсной фазы (ПММА). Другими словами, изучали зависимость степени дисперсности этой фазы от числа и вязкоупругих характеристик дисперсных фаз. Как видно из микрофотографии, приведенной на рис. 1, а, бинарная смесь ПС – ПММА обладает хорошим контрастом. Третья, четвертая и шестая дисперсные фазы (ПП, ПЭВП, ХБК) обладали слабым контрастом с матрицей (ПС), визуально не фиксировались и поэтому не мешали идентификации главной дисперсной фазы (ПММА). Фаза ПХП, сильно рассеивающая электроны, выглядела на микрофотографиях темнее матрицы, и ее частицы можно было легко отличить от светлых частиц ПММА.

Статистическую обработку микроснимков и построение кривых распределения частиц по размерам проводили с использованием метода Делесса [6]. Для каждой системы анализировали не менее 500 частиц.

В многокомпонентных смесях каждую последующую дисперсную фазу вводили за счет соответствующего уменьшения содержания главной дисперсной фазы. В каждом случае размер частиц ПММА в многокомпонентной системе сравнивали с их размером в бинарной системе с тем же содержанием ПММА.

Данные табл. 1 свидетельствуют о более высокой вязкости и эластичности дисперсной фазы (ПММА) по сравнению с матрицей (ПС). В связи с этим в исходных смесях ПС : ПММА состава 55 : 45, несмотря на высокое содержание ПММА, последний еще не образует непрерывной фазы. Частицы ПММА неправильной, слегка вытянутой в направлении потока, формы имеют размеры от 0,5 до 3,7 мкм (рис. 1, а). Количественная характеристика распределения частиц этой смеси по размеру (рис. 2, а) свидетельствует о существенной полидисперсности; максимум кривой распределения приходится на диаметр частиц ~1,2 мкм. Присутствие в этой системе третьего полимера (5% ПП) при том же содержании (45%) ПММА приводит к сильному изменению структуры тройной смеси (рис. 1, б). Кривая 2 (рис. 2, а) распределения частиц ПММА резко (в ~9 раз) сужается (при этом практически исчезают частицы с диаметром >0,5 мкм) при одновременном уменьшении диаметра частиц в 5–6 раз по сравнению с исходной кривой 1.

Последующее введение в смесь третьей (ПЭВП) (рис. 2, б, кривая 2), четвертой (ХБК) и пятой (ПХП) (рис. 2, в, г, кривые 2) дисперсных фаз не сопровождалось дальнейшим существенным изменением степени дисперсности основной дисперсной фазы. Следует лишь подчеркнуть, что несмотря на уменьшение парциальной концентрации фазы ПММА размер частиц и полидисперсность в смесях с четырьмя и более дисперсными фазами даже несколько повышаются.

Изменения дисперсной структуры композиций удобно анализировать с использованием данных, представленных на рис. 3. Здесь изображены зависимости диаметра частиц (кривые 1, 3) и ширины кривых распределения (кривые 2, 4) от содержания главной дисперсной фазы в многокомпонентных (кривые 3, 4) и соответствующих бинарных (кривые 1, 2) системах. Наибольшие различия в размере и полидисперсности частиц ПММА между бинарными и многокомпонентными смесями наблюдаются при большом содержании главной дисперсной фазы. Эти различия в основном сглаживаются при уменьшении содержания ПММА. При этом обращает на себя внимание принципиально различный ход зависимостей D ($\Phi_{\text{ПММА}}$) для бинарных и многокомпонентных смесей. Если диаметр и полидисперсность традиционно резко увеличиваются при росте содержания дисперсной фазы в бинарных смесях, то в многокомпонентных системах с увеличением содержания ПММА эти характеристики меняются незначительно. Это означает, что в присутствии незначительного количества третьего полимера – добавки введение большего количества основной дисперсной фазы ПММА не приводит к снижению степени дисперсности смесей.

Приступая к анализу представленных экспериментальных данных, следует обсудить возможные причины существенного увеличения степени дисперсности и снижения полидисперсности частиц ПММА при введении в смеси второй и последующих дисперсных фаз. Полагаем, что таких причин может быть несколько, а наиболее, на наш взгляд, вероятные состоят в следующем.

Представим себе единичный объем бинарной системы со статистическим характером соударения частиц дисперской фазы. Процессы коалесценции будут определяться долей удачных столкновений, приводящих к слиянию капель. Введение в систему дополнительно частиц второй дисперской фазы снижает долю частиц ПММА в составе дисперсных фаз и, по-видимому, уменьшает общее число удачных столкновений этих частиц, поскольку часть соударений приходится на частицы разноименных несовместимых [7] дисперсных фаз. Вероятность столкновений частиц фазы ПММА друг с другом будет тем меньшее, чем больше доля инородных дисперсных фаз и меньше радиус их частиц.

Если высказанная идея верна, то эффективность коалесценции частиц фазы ПММА должна прогрессивно снижаться, а размер частиц уменьшаться по мере введения третьей и последующих дисперсных фаз. Однако, как следует из приведенных данных, этого не происходит. Диаметр частиц ПММА и их полидисперсность при увеличении количества дисперсных фаз в целом меняются мало.

Другое объяснение может состоять в том, что очень мелкие частицы второй дисперсной фазы (ПП), равномерно распределенные в матрице, попадая в зазор между сближающимися более крупными каплями ПММА, механически препятствуют коалесценции последних.

Здесь можно себе представить два возможных варианта. Первый, не сопровождающийся ингибирированием коалесценции, сводится вероятно, к капсулированию таких частиц сближающимися частицами основной дисперской фазы. Второй вариант, способствующий подавлению коалесценции, может заключаться в том, что мелкие частицы третьей фазы (ПП) в уменьшающемся зазоре между сближающимися частицами ПММА раздавливаются последними в пленку, предотвращающей слияние капель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heikens D., Barentsen W. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 69.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
3. Мирошников Ю. П., Гольман А. М., Кулезнев В. Н. // Коллонд. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1120.
4. Elmendorp J. J., Van der Vegt A. K. // Polymer Engng Sci. 1986. V. 26. № 19. P. 1332.
5. Ouahdi T., Fayt R., Jerome R., Teyzie Ph. // Polymer Commun. 1986. V. 27. № 7. P. 212.
6. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1970. С. 97.
7. Hugher L. J., Brit G. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V. 5. № 2. P. 337; Berek D., Lath D., Dardovic V. // J. Polymer Sci. C. 1967. V. 16. № 5. P. 659; Крузе С. // Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1981. С. 65.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

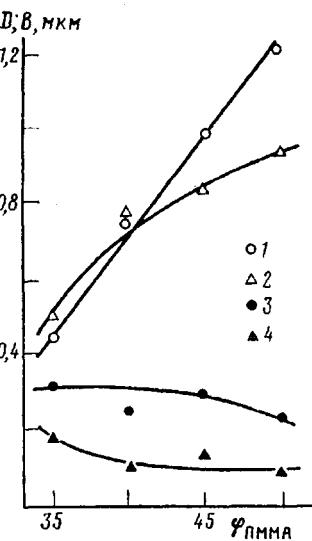


Рис. 3. Зависимость диаметра (в максимуме кривых распределения) частиц ПММА (1, 3) и полуширины кривых распределения (2, 4) от содержания главной дисперсной фазы (ПММА) для бинарных (1, 2) и многокомпонентных смесей (3, 4)

Поступила в редакцию
12.01.89