

Получение смесей полимеров. Смешение.

Теория ламинарного смешения

Смеси полимеров можно получать разными способами, но наиболее распространенный из них — это смешение полимеров в расплаве. В этом методе основным видом деформации является сдвиг. Несмотря на то, что в современных смесителях большую роль играет деформация растяжения, наиболее развитой теорией является теория ламинарного смешения, основанная на анализе смешения в процессе деформации сдвига. Термин *ламинарное смешение* означает малую скорость сдвига, обеспечивающую послойное, невозмущенное течение. Известно, что ламинарный режим соответствует интервалу чисел Рейнольдса 10–20, тогда как далее в интервале 10–10³ режим переходный, при $Re = 10^4-10^6$ — устойчивый турбулентный. Величины эти зависят в основном от соотношения вязкости жидкости (η) и скорости ее течения (v), поскольку $Re = vdr/\mu$. Расплав обычно имеет вязкость в пределах 10²–10⁵ Па·с, и для достижения турбулентного режима необходима поистине «космическая» скорость течения. Реально течение расплавов происходит при $Re \ll 1$.

Из гидродинамики известно, что струя чернил, пущенная в середину ламинарного потока прозрачной жидкости, не смешивается с потоком. Хорошее диспергирование (разрушение) струи возникает только при переходе к сильно турбулентному режиму течения. Возникает вопрос — как может происходить смешение в расплаве, если режим течения отчетливо ламинарный.

Поместим чередующиеся полоски полиэтилена и саженополненного полиэтилена (черный) между двумя плоскостями, реализующими сдвиг. Деформация сдвига определяется отношением величины смещения верхней плоскости к величине зазора между пластинами: $\gamma = L/H$. Полосы наполненного полиэтилена вытягиваются при этом пропорционально сдвигу γ . Одновременно с вытягиванием уменьшается толщина полос r и расстояние между ними (толщина полос «белого» полиэтилена). Вытягивание полос приводит к увеличению расстояний между частицами наполнителя в черной полосе. При большом γ расстояние между частицами наполнителя по длине полосы окажется таким же, как расстояние между частицами в соседних полосах: мы получим статистически равномерное распределение частиц по объему смеси: $r/r_0 = \sin\phi$, а деформация сдвига $\gamma = L/H = \text{ctg}\phi = 1/\text{tg}\phi$. Но при большом γ и, следовательно, при малом ϕ приближенно $\sin\phi \approx \text{tg}\phi = 1/\gamma$. Таким образом, утоньшение полос (и их удлинение), определяющее качество смешения равно:

$$r_0/r = \gamma$$

Отсюда вывод: качество смешения определяется *величиной деформации сдвига* γ . Деформация сдвига γ_{∞} , при которой достигается статистически равномерное (предельное) распределение наполнителя в закрытых смесителях (типа Бенбери) достигается раньше, чем при смешении на вальцах: (800–1300) против (2100–2200). Закрытый смеситель более эффективен, чем вальцы.

Смешение полимеров в ламинарном режиме

Смешиваемые полимеры обычно различаются по вязкости, а это означает, что при перемешивании смеси больше будет деформироваться полимер с меньшей вязкостью. Матричный полимер обозначим буквой «м» (его больше) а диспергируемый полимер (фаза) буквой «ф».

При движении таких контактирующих слоев, напряжения сдвига τ по сечению одинаковы, если поток установившийся. Если $\tau_m = \tau_f$,

то и $\eta_m \cdot \dot{\gamma} = \eta_f \cdot \dot{\gamma}_f$ и тогда $\frac{\eta_m}{\eta_f} = \frac{\dot{\gamma}_f}{\dot{\gamma}_m}$ т.е. скорость движения слоя с большей вязкостью наименьшая. Это видно и из

эпюр скоростей: если мы хотим хорошо диспергировать вводимый в смесь полимер (фаза), обеспечить ему наибольшую деформацию (γ), то он должен иметь вязкость меньше, чем вязкость матрицы. Известное правило смешения: менее вязкий компонент вводится в более вязкий.

Из предложенных схем видно, что диспергируемый полимер при $\eta_f < \eta_m$ может сильно деформироваться, образуя жидкие нити (цилиндры, ленты) в матрице более вязкого полимера. Обычно на микрофотографиях смесей полимеров частицы дисперсной фазы выглядят как сферические или слегка анизометричные. Как происходит переход от жидких нитей к наблюдаемым жидким каплям? Две возможности: или механическое разрушение нитей при изменении направления сдвига в смесителе, или распад нити по механизму распада жидкого цилиндра в результате роста возникшей стоячей волны при резком прекращении вытягивания цилиндра. Первое достаточно ясно, остановимся на втором.

Механизм самопроизвольного распада жидкого цилиндра (нити)

Пусть в исходном состоянии вводимый в смесь полимер (расплав) находится в виде гранулы достаточно большого диаметра, так что первоначально возникают сферические капли.

Набегающие на каплю при сдвиге два потока превратят ее сначала в эллипс, деформация которого $D = (a-b)/(a+b)$, а затем, в случае высоковязких сред, эллипс растягивается до жидкого цилиндра (нити). Деформация капли тем больше, чем больше деформирующее ее

напряжение $\tau = \eta_m \cdot \dot{\gamma}$. Помноженное на радиус r , оно дает деформирующий момент, деформация оказывается тем меньше, чем больше межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$, стремящееся сократить поверхность капли. В полимер-полимерных системах, где деформирующий момент огромен (большая вязкость матрицы), а межфазное натяжение мало, эллипс легко вытягивается в жидкий цилиндр.

Из формулы видно, что деформация зависит от «капиллярного коэффициента» (первый множитель), и от соотношения вязкостей фаз $\mu = \eta_f/\eta_m$:

$$D = \frac{\eta_m \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{\sigma_{1,2}} \cdot \frac{19\mu + 16}{16\mu + 16}$$

В момент прекращения деформации жидкого цилиндра или в силу других причин (рассматриваемых механикой сплошных сред) возникает стоячая волна с длиной волны λ . Если $\lambda > 2\pi r$, перетяжки размыкаются, и возникает ряд равных по величине капель, между которыми маленькие капельки-спутники.

В экструдере время пребывания смеси составляет около минуты, в таких условиях распад жидкого цилиндра может не успеть произойти: однако, при достаточной длине формирующей головки, или при вылежке смеси в процессе охлаждения, а иногда и в процессе

целенаправленного прогрева, отжига, распад жидких нитей, возникающих при сдвиге может играть существенную роль. На микрофотографиях в смесях нередко наблюдаются линейные ансамбли частиц, напоминающие результат распада жидкого цилиндра.

Основным условием эффективного смешения полимеров в ламинарном режиме является многократное изменение направления сдвига на перпендикулярное. В этих условиях деформированные капли и жидкие нити распадаются вследствие механического разрушения, в результате многократных разрывов, что главным образом обеспечивает хорошее качество смешения.

Расплав полимеров в рабочем цилиндре экструдера находится в среднем около одной минуты. Шнек устроен таким образом, что на каждом витке существует прямой и обратный потоки, что обеспечивает частое изменение направления течения (сдвига). Иногда в шнек помещают секцию с обратным расположением витков, что создает местное обратное движение расплава в целом. Снова возникает изменение направления сдвига. Тем не менее, в смесительном аппарате чередуются зоны интенсивного сдвига и «отдыха», что обеспечивает возможность распада жидких нитей. Нити микронной толщины могут распадаться в течение нескольких секунд.

Известно, что с увеличением скорости сдвига расплава, его течение из ламинарного режима переходит в режим эластической турбулентности, когда деформация сдвига сопровождается значительной деформацией растяжения, что приводит к упругой напряженности расплава. При этом нормальные напряжения могут превосходить по величине касательные, сдвиговые. При достижении определенной величины упругости, возникают очаги отслаивания расплава от стенки канала, очаги накапливаются, и происходит *срыв струи* или *спурт*. В этих условиях вязкость как мера внутреннего трения в расплаве исчезает, и катастрофически возрастает *расход расплава*, как мера *массопереноса*. Последний осуществляется в основном как результат местных микроразрывов и смещений.

Современные экструдеры — смесители большой мощности (мегасмесители) имеют скорость вращения в сотни об/мин, что, очевидно, создает в рабочем цилиндре зоны спурта. В смесях полимеров это и составляет в таких условиях основной механизм смешения за счет множественных разрывов сплошности и последующих смещений. В процессе диспергирующего смешения эффективность разрушения, например, агрегатов частиц наполнителя в режиме спурта значительно выше, чем в ламинарном режиме. Интенсивно развивающаяся современная технология смешения в условиях повышенной интенсивности весьма вероятно реализует вышеприведенный механизм смешения в условиях спурта.

Структура смесей полимеров зависит в основном от трех факторов:

- а) соотношение вязкостей;
- б) соотношение компонентов смеси и их свойств;
- в) прочности связи между контактирующими фазами полимеров.

Рассмотрим роль этих факторов в отдельности.

а) Соотношение вязкостей фаз определяет величину μ , которая влияет на эффективность диспергирования.

Вязкость расплавов полимеров характеризуется аномалией вязкости, т. е. последняя зависит от напряжения и скорости сдвига. Аномалия у разных полимеров различная и поэтому возможно, что в условиях сдвига «А» полимер 1 имеет большую вязкость, а в условиях «В» наоборот большую вязкость имеет полимер 2. Ясно, что сопоставлять значения вязкости нужно в таких условиях деформации, которые соответствуют условиям смешения. Аналогично следует учесть и разные энергии активации вязкого течения. Это значит, что вязкость уменьшается с ростом температуры с разной скоростью у разных полимеров, и поэтому величину μ надо определять при температуре получения смеси. Эти же соображения надо иметь в виду в случае измерения ПТР вместо вязкости.

Также следует отметить, что на эффективность смешения в ламинарном режиме отрицательно влияет упругость расплава: чем больше упругость, тем больше размер частиц диспергируемого полимера (каучуки более эластичны в условиях смешения).

б) С увеличением содержания диспергируемого полимера в смеси размер частиц его увеличивается. Это объясняется увеличением вероятности столкновения в процессе перемешивания уже диспергированных частиц с последующей их коалесценцией. При достаточно большом содержании второго полимера, образуется фазовая структура характерная только для полимеров: и фаза и матрица становятся непрерывными фазами. В низкомолекулярных смесях типа вода-масло, в отсутствие эмульгаторов, обращение фаз происходит в очень узком интервале соотношений (при ϕ примерно равном 0,5). В смесях полимеров с μ близким к единице постепенное обращение фаз может происходить в интервале 30–70%. Если вязкость одного из полимеров много меньше вязкости другого, то он легче образует непрерывную фазу, и обращение фаз происходит в области составов уже с малым содержанием маловязкого полимера.

Различие в вязкостях приводит к интересной перестройке структуры потока двух контактирующих расплавов. В условиях, когда вязкости расплавов «А» и «В» равны, фазовая граница в стратифицированном потоке расплавов в канале плоская. При изменении соотношения вязкостей текущих расплавов граница искривляется так, что маловязкий полимер как бы охватывает, «инкапсулирует» более вязкий поток, что уменьшает сопротивление течению потока в целом. Своеобразный, известный в химии, «принцип Лешателье» в реологии!

в) Увеличение прочности связи $\sigma_{1,2}$ между контактирующими полимерами, рост «связности» фаз в межфазных слоях обеспечивают большую деформацию частиц в деформируемой матрице. Набегающие на каплю встречные потоки при сдвиговой деформации могут не только деформировать каплю, но и вращать ее при слабом межфазном взаимодействии. Ясно, что при сильном взаимодействии проскальзывание капли и матрицы сводится к минимуму и эффективность деформирования увеличивается.

Хорошо организованный межфазный слой, «армированный» молекулами компатибилизаторов, также эффективно препятствует коалесценции капель.

Другие способы смешения полимеров

а) Смешение в растворах. Это смешение двух растворов полимеров в общем растворителе. Если смесь растворов прозрачная, значит она однофазная, и концентрация смеси полимеров меньше, чем критическая концентрация расслаивания этих полимеров в общем растворителе. Чем «хуже» растворитель, чем меньше его термодинамическое сродство к полимеру, тем меньше концентрация расслаивания.

При получении пленки смеси путем высушивания, при медленном удалении растворителя расслаивание происходит так глубоко и полно, что может получиться прозрачная пленка, состоящая из полностью разделившихся слоев одного и другого полимера. При быстром удалении легколетучего растворителя можно добиться хорошего диспергирования частиц дисперсной фазы в матричном полимере после удаления растворителя. Еще лучшая дисперсность в смеси достигается, если прозрачный раствор смеси вливать в большое количество осадителя (обычно метиловый спирт или ацетон).

Молекулярное диспергирование полимера в полимере может быть достигнуто сублимацией растворителя из замороженного раствора смеси (например, в бензоле). Концентрация раствора при этом должна быть равна или ниже концентрации перекрытия клубков (C_1). Такая низкая концентрация исходного раствора влияет и на надмолекулярную структуру каждого полимера, так что, например, сублимированный из 1%-ного раствора натуральный каучук или гуттаперча, имеют в несколько раз пониженную прочность при сохранении кристалличности.

б) Смешение в эмульсиях. Это очень эффективный способ диспергирования полимера в полимере: после удаления дисперсионной среды (обычно вода) частицы дисперсной фазы имеют размеры равные размерам коллоидных частиц эмульсии, латекса.

Систематические исследования свойств получаемых смесей в этом направлении не проводились, также как неясна эффективность смешения пластизолой ПВХ с растворами каучуков.

в) Смещение в системе полимер – мономер. Эластомеры хорошо набухают в мономерах иной химической природы, также как термопласты могут быть растворимы в целом ряде мономеров. Если мономер содержит инициатор полимеризации, он может заполимеризоваться в массе полимера. Получается высокодисперсная смесь полимеров. Особенность процесса в том, что с ростом молекулярной массы полимеризуемого мономера происходит расслаивание в микрообъемах набухшей массы и образуются частицы дисперсной фазы. В 80–90-е годы проводились интенсивные работы по получению ВПС – взаимопроникающих полимерных сеток. В идеале это два совместимых сетчатых полимера один в другом. Две сетки одна в другой химически не связаны, но и не разделены в результате наличия фиксированных переплетений разнородных макромолекул. В действительности фазовое расслаивание происходит всегда и ВПС всегда содержат фазовые частицы (такие сетки называли полу-ВПС).

Пример: Смесь этилакрилата и эпоксидного олигомера содержит отвердитель в виде полиамина. При нагревании происходит поликонденсация олигомера с образованием сетчатого полимера, а при последующем облучении смеси УФ-светом – полимеризация этилакрилата. Получается типичная полу-ВПС, где нет химической связи между компонентами, но фазовое расслаивание произошло.

Смещение мономеров. Конечный результат отверждения смеси мономеров с общим отвердителем аналогичен предыдущему: с ростом молекулярной массы каждого мономера возникает их термодинамическая несовместимость и происходит фазовое расслаивание. Это явление – рост молекулярной массы обоих мономеров под действием одного и того же инициатора (отвердителя) хорошо изучено на примере смеси эпоксидных олигомеров и отвердителей аминного типа. Разная длина углеводородных цепей, разделяющих эпоксигруппы, приводит к тому, что при отверждении расслаивание может и не происходить. Получаются как однофазные, так и двухфазные смесевые системы, различающиеся по свойствам.

Подробнее см. книгу «Смеси и сплавы полимеров», издательство «Научные основы и технологии».