

УДК 66.022:621.929

АКТИВИРУЮЩЕЕ СМЕШЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.П. Бритов, А.Д. Бабаев

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) 198013, Московский пр. 26,
office@spti.spb.ru*

Развиты представления об активизирующем смешении как способе получения полимерных композиционных материалов, в ходе которого энергия, сообщаемая системе, наряду с увеличением поверхности раздела либо инициирует химические взаимодействия между компонентами, не проявляющиеся в других условиях (получение композиций с новыми свойствами), либо увеличивает скорость химических взаимодействий (создание высокопроизводительных процессов). Предложена новая классификация процессов смешения в технологии полимеров.

Создание полимерных систем в процессах смешения является одним из основных путей получения композиционных материалов. Началом появления теоретически обоснованного подхода к смешению в технологии полимеров следует считать сформированные в 50-х годах XX века представления о механизме ламинарного смешения как увеличении поверхности раздела между компонентами под действием деформации сдвига.

С этого времени, несмотря на значительное число работ по различным аспектам смешения (технология, оборудование, методы оценки состояния смесей, количественное описание критериев эффективности процессов т.д.), феноменологические представления о характере процесса не менялись, и совокупность сложных физико-химических явлений, какой является смешение, не укладывается в рамки существующих теоретических представлений.

Наиболее серьезным недостатком в существующих подходах к анализу процессов смешения в технологии полимеров является рассмотрение их в основном как совокупности физических процессов, в то же время факт протекания химических реакций под действием механических нагрузок на полимер, которые имеют место во многих процессах переработки, общеизвестен.

Рациональное использование смешения с целью инициирования или интенсификации химических процессов открывает перспективы создания новых высокоэффективных процессов. Например, среди процессов получения и переработки полимеров, использование в которых смешения может обеспечить их существенную интенсификацию, могут быть названы: распределение суспензии катализаторов в мономере и растворителе перед полимеризацией, дезактивация, стабилизация, нейтрализация и "отмывка", химическая модификация на стадии получения полимера и многое другое.

Большой интерес представляет получение в процессе смешения новых композиционных материалов на основе смесей полимеров. Композиции с полимерной матрицей

из смесей полимеров представляют особый интерес не только благодаря их уникальным физико-механическим и эксплуатационными свойствами, но возможности регулирования структуры (инверсия фаз, диспергирование одного компонента в среде другого с формированием межфазного слоя и т.д.). Более того, процесс смешения может быть организован таким образом, что энергия, сообщаемая компонентам, будет либо инициировать химические взаимодействия между ними, не проявляющиеся в других условиях (или приводит к значительному ускорению этих реакций за счет ее энергии активации), либо будет вызывать другие механохимические эффекты, косвенно способствующие решению конечных практических задач.

Таковыми практическими задачами следует считать:

1. Создание новых высокопроизводительных технологических процессов получения композиций из вязких, химически взаимодействующих компонентов.
2. Получение новых материалов в ходе инициирования механохимических превращений и протекание процессов механосинтеза и модифицирования полимеров.

Для характеристики данного вида смешения целесообразно использовать термин активирующее (А.).

А-смешение отличается от других видов смешения, сопровождающихся механохимическими превращениями, тем, что наряду с увеличением поверхности раздела между компонентами, целенаправленно инициируется протекание химической реакции, и (или) происходит понижение ее активационного барьера, благодаря чему скорость реакции возрастает.

А-смешение отличается от других видов механического воздействия, вызывающих механохимические эффекты, например, ультразвукового, специфическим действием механического поля (деформацией сдвига), приводящий к существенному увеличению поверхности раздела фаз между компонентами.

Таким образом, гомогенизирующее, диспергирующее смешение и другие механические способы инициирования химических превращений могут рассматриваться как частный случай А-смешения.

Проиллюстрируем развитие представления в самом упрощенном виде с помощью классического уравнения Аррениуса, согласно которому константа скорости реакции k является функцией двух переменных величин – энергии активации E_a и пространственного стерического фактора P :

$$k = P \cdot z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Здесь z – величина, пропорциональная числу соударений.

При А-смешении реагирующим веществам сообщается определенное количество энергии $E_{см}$ и активационный барьер химической реакции понижается. Кроме того, в ходе обработки часть сообщаемой механической энергии может переходить в тепловую, что также способствует увеличению скорости реакции. Отличительной особенностью механохимических реакций является отрицательный температурный коэффициент: увеличение температуры при постоянном напряжении сдвига приводит к изменениям, нетипичным для химических реакций, т.е. энергия активации механохимической реакции оказывается отрицательной.

Наконец, под влиянием напряжений и скоростей сдвига, вызывающих диспергирование и гомогенизацию, увеличивается поверхность раздела между компонентами и вероятность образования благоприятной для протекания реакции взаимной ориентации (параметр Pz) возрастает. Последнее обстоятельство выгодно отличает А-смешение от других видов инициирования механохимических превращений.

Особенностью А-смешения является образование свободных макрорадикалов в результате механокрекинга непосредственно или перераспределение по цепям колебательной энергии какого-то исходного высокоактивного состояния, возникающего при локальном подводе избытка механической энергии.

Введение нового понятия – “активирующего смешения” позволяет предложить следующую классификацию процессов смешения по результату воздействия на смешиваемые компоненты (таблица 1).

Т а б л и ц а 1. Классификация процессов смешения по результату воздействия на смешиваемые материалы

Предлагаемое название процесса	Уровень протекающих взаимодействий между компонентами	Достижимый результат	Примеры практической реализации
Простое гомогенизирующее	физический	Снижение температурной и концентрационной неоднородности в системе	Перемешивание в однофазных жидких средах при смешении потоков с различной концентрацией и температурой; смешение гранулированных полимеров с красителями и другими порошкообразными веществами
Простое диспергирующее	физический	То же с уменьшением размеров одного или нескольких компонентов	Приготовление композиций с инертными наполнителями; перемешивание взаимонерастворимых жидкостей (получение эмульсий)
Гомогенизирующее	физико-химический	Снижение температурной и концентрационной неоднородности в системе в сочетании с химической реакцией	Перемешивание химически взаимодействующих сред в реакторах
Диспергирующее	физико-химический	То же с уменьшением размеров одного или нескольких компонентов	Введение активных наполнителей в каучук
Активирующее	физико-химический	То же с инициированием химических взаимодействий между компонентами или со значительным ускорением этих реакций	Механохимический синтез и модифицирование полимеров, химически не взаимодействующих с другими компонентами в обычных условиях

При подобной классификации исчезает противоречие, имевшее место при классификации по фазовому состоянию смешиваемых компонентов, когда на практике одновременно смешиваются материалы, находящиеся в разных фазовых состояниях.

По данной классификации все существующие виды смешения являются случаями активирующего.

Рассмотрим некоторые примеры практической реализации различных видов смешения, согласно приведенной выше классификации.

В технологии полимеров простое гомогенизирующее смешение часто реализуется при смешении сыпучих материалов – гранул различных полимеров, гранулированных полимеров с порошкообразными наполнителями, красителями и т.п. Часто целью данного вида смешения является создание температурно-гомогенного расплава. Например, при экструзии пленок и листов из термопластов необходимо обеспечивать по сечению выходящего из головки материала высокую степень температурной однородности.

Примером простого диспергирующего смешения может служить разрушение агломератов инертных наполнителей при введении в каучук, эмульгирование растворов каучука и низкомолекулярных каучуков с водой.

Гомогенизирующее и диспергирующее смешение - это широкий круг физико-химических процессов, протекающих в реакторах; диспергирование активных наполнителей в каучуках; введение отвердителей в эпоксидные компаунды и т.п.

Активирующее смешение. Кардинальное изменение свойств полимеров редко может быть достигнуто простым смешением их друг с другом. Проблема может быть решена модификацией полимеров, которая приводит к изменению их химического состава и структуры, т.е. путем привитой и блоксополимеризации. Из всех известных методов получения привитых и блоксополимеров наибольшее значение для промышленности имеет механический синтез. В настоящее время делаются попытки проводить реакции получения привитых и блоксополимеров непосредственно в процессе переработки полимеров на стандартном оборудовании.

В высоковязких системах благодаря возникающим высоким напряжениям реализация, например, механокрекинга даже на обычном оборудовании не вызывает существенных трудностей. В то же время последующие механохимические процессы могут протекать крайне медленно, что связано с незначительным количеством активированных функциональных групп полимеров и низкой вероятностью их встречи. Для низковязких полимеров, которые имеют все большее распространение в технологии получения композиций, разрыв цепей с образованием радикалов из-за низких напряжений сдвига реализовать сложно, а предложенный механизм перераспределения колебательной энергии по связям при использовании традиционного оборудования будет осуществляться со слишком малой скоростью. Однако для них, в отличие от высоковязких систем, вероятность взаимодействия активированных функциональных групп более высока.