

В. П. Дорожкин, Г. И. Олейник, Е. М. Галимова

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Ключевые слова:* механоактивация, полимеры, физические характеристики полимеров при их механоактивации.

*Рассмотрено влияние скорости отскока крошки полимера от «пальцев» дезинтегратора и величины его модуля упругости на степень деформации, величины условного и истинного напряжения в полимере.*

*Keywords:* mechanoactivation, polymers, physical characteristics of polymers at their mechanoactivation.

*The article considers the influence of the speed of the rebound of the crumbs of the polymer from the «fingers» of the disintegrator and the value of the its modulus on the degree of deformation, the amount of the contingent and the actual tension of the polymer.*

В своих предыдущих работах [1-3] мы показали, что механоактивация (МА) каучуков приводит к заметному улучшению их технологических свойств и свойств резиновых смесей на их основе. Кроме того, серные вулканизаты, полученные из механоактивированных каучуков, имеют повышенные упруго-прочностные свойства. В одной из своих работ [1] мы теоретически показали что механической энергии, передаваемой крошке каучука при ее ударе с «пальцем» дезинтегратора, достаточно для разрыва физических связей между макромолекулами, узлов зацепления, и химических связей вдоль макроцепи. Данные теоретические выводы подтверждаются результатами ИК-, ЯМР- и ЭПР- спектроскопии и другими физическими методами исследования [5]. В частности, гель-проникающая хроматография показала уменьшение молекулярной массы каучуков СКИ-3 и НК и появление на макромолекулах большого числа боковых ветвей. В работе [4] теоретическое рассмотрение процесса МА каучуков ограничивалось только одним значением модуля упругости каучука, равным величине  $10^4$  МПа. Такое высокое значение  $E$  было принято, так как расчет времени удара  $\Delta t$  «пальца» ротора по крошке показал, что оно лежит в пределах  $10^{-4} - 10^{-6}$  с. Столь короткое время механического воздействия позволило нам предположить, что каучук во время удара ведет себя как механически застеклованное тело. Это должно, в свою очередь, было привести к измельчению крошки в процессе МА, что экспериментально не наблюдалось. Таким образом, степень механического стеклования каучука гораздо ниже, чем это ранее предполагалось. В этой связи было интересно провести расчеты механо-деформационных характеристик полимера из предположения, что его модуль упругости  $E$  может лежать в пределах  $10^6$  Па  $\div$   $10^9$  Па во время его МА. Помимо этого, было предположено, что крошка каучука при соударении с «пальцем» ротора может отскакивать от него с той или иной скоростью  $V_2$ , не превышающей скорость первоначального соударения  $V_1$ .

С учетом наличия скорости  $V_2$  формулы для соответствующих расчетов были выведены аналогично как в статье [4] и выглядят следующим образом:

Энергия удара

$$W = \frac{mV_1^2}{2} - \frac{mV_2^2}{2}, \quad (1)$$

где  $m$ -масса крошки;

Сила удара  $F = \sqrt{k \cdot m(V_1^2 - V_2^2)}$ , где (2)  $k$ -коэффициент упругости полимера, рассчитываемый по формуле:  $k = \frac{E \cdot S_0}{d_0}$  ( $S_0$ -начальная площадь поперечного сечения шара, имитирующего крошку каучука массой  $m$ ;  $d_0$ -начальный диаметр шара);

Время удара:

$$\Delta t = \frac{m(V_1 + V_2)}{F}; \quad (3)$$

Величина деформации диаметра крошки во время удара:

$$x = \left( \frac{2 \cdot W}{k} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (4)$$

Относительная деформация сжатия крошки:

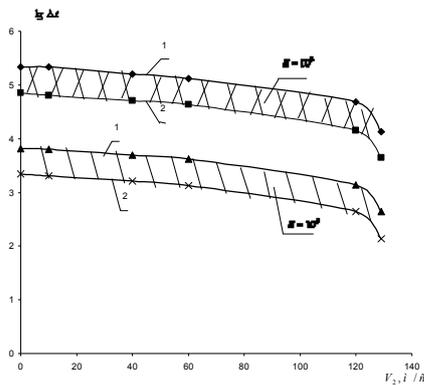
$$\varepsilon = \frac{x}{d_0} \cdot 100\%; \quad (5)$$

Условное напряжение сжатия крошки:

$$\sigma_{\text{усл}} = \frac{4F}{\pi d_0^2}; \quad (6)$$

Истинное напряжение сжатия крошки:  $\sigma_{\text{ист}} = \frac{4F}{\pi d_{\text{уд}}^2}$ , где  $d_{\text{уд}}$ -диаметр крошки по месту удара.

На рис 1 приведена графическая зависимость  $\lg \Delta t$  от скорости отскока  $V_2$  при значении  $V_1 = 130$  м/с, применяемой при МА каучуков и ПЭНП.

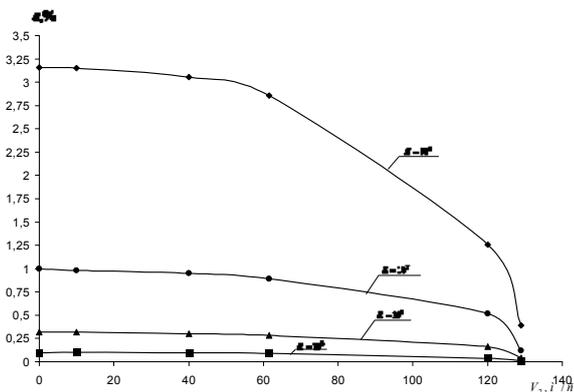


**Рис. 1 – Зависимость времени удара  $\Delta t$  от скорости отскока  $V_2$ . 1-масса крошки полимера равна 0,0001 кг. 2-масса крошки полимера равна 0,003 кг**

Рассмотрение приведенного рисунка показывает, что время механического воздействия на крошку при МА не очень сильно меняется в зависимости от массы  $m$  крошки и скорости  $V_2$  отскока крошки от «пальца» ротора дезинтегратора.

Только при значениях  $V_2$  очень близких к  $V_1$  наблюдается резкое увеличение величины  $\Delta t$ . Если принять, что модуль упругости полимера во время удара равен  $10^6$  Па, то  $\Delta t$  в диапазоне  $V_2=0 \div 90$  м/с лежит в пределах  $10^{-4} \div 10^{-3}$  с, при изменении массы крошки от  $1 \cdot 10^{-4}$  кг до  $1 \cdot 10^{-3}$  кг. В случае если МА подвергается более жесткий полимер (например, полиэтилен) с более высоким значением модуля упругости, то время контакта начинает существенно уменьшаться. Например, при  $E=10^9$  Па  $\Delta t$  уже находится в пределах  $10^{-4,5} \div 10^{-5,5}$  с.

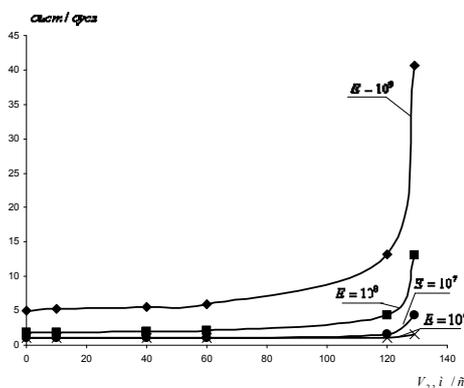
На рис.2 показана зависимость величин относительной деформации сжатия  $\mathcal{E}$  полимера от величин его модуля  $E$  и значения скорости отскока  $V_2$ .



**Рис. 2 – Зависимость относительной деформации сжатия  $\mathcal{E}$  полимера от скорости отскока  $V_2$  при разных величинах модуля  $E$  полимера**

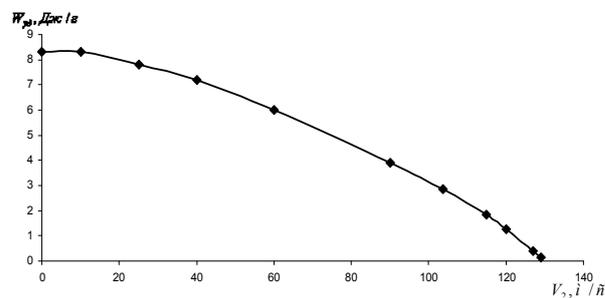
Анализ данного рисунка приводит к выводу, что величина деформации  $\mathcal{E}$  не превышает 4% даже для самого податливого полимера, имеющего невысокое значение  $E$  ( $E=10^6$  Па). Однако по мере роста  $E$  деформация сжатия резко сокращается до

величины 0,1% в случае  $E=10^9$  Па и становится практически независимой от величины  $V_2$ . Поскольку  $\sigma_{\text{усл}}$  и  $\mathcal{E}$  связаны прямопропорциональной зависимостью, то графическая зависимость величины  $\sigma_{\text{усл}}$  от величины  $E$  и  $V_2$  имеет такой же вид как на рис.2. Как показывают расчеты, истинное напряжение  $\sigma_{\text{ист}}$  в полимерах с высоким значением  $E$  ( $E=10^9$  Па), очень мало меняется с ростом  $V_2$ , в отличие от  $\sigma_{\text{усл}}$ , а при  $E=10^6$  Па  $\sigma_{\text{ист}}$  и  $\sigma_{\text{усл}}$  практически совпадают до  $V_2=120$  м/с. По этой причине значение  $\sigma_{\text{ист}}$  значительно превышает  $\sigma_{\text{усл}}$  в случае полимеров с высоким  $E$  (рис.3), особенно когда  $V_2$  приближается к значению  $V_1$ .



**Рис. 3 – Соотношение истинного напряжения к условному в зависимости от скорости отскока  $V_2$**

В работе [4] мы показали, что энергии удара, равной от двух и более Дж на грамм крошки диенового каучука достаточно для механодеструкции макромолекул. На рис.4 дана графическая зависимость величины энергии удара, приходящегося на 1 грамм крошки полимера, от значения скорости  $V_2$ .



**Рис.4 - Зависимость энергии удара  $W_{0a}$ , приходящейся на 1грамм полимера, от скорости  $V_2$ .**

Из данного рисунка видно, что при значениях  $V_2 > 100$  м/с энергия удара составляет менее 2,0 Дж/г. Таким образом, конфигурация поверхности «пальцев» ротора должна обеспечивать гашение скорости отскока крошки (гранул) полимера

от «пальцев» ротора дезинтегратора при их соударении и чем ниже значение  $V_2$ , тем эффективнее происходит МА.

### Литература

1. В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов *Каучук и резина*, 1, 11-14 (2008).
2. Е.М. Галимова, В.П. Дорожкин, О. В. Софронова, *Каучук и резина*, 6, 5-8 (2011).
3. В.П. Дорожкин, Р.Х. Галиуллина, Е.М. Галимова, А.М. Кочнев, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 114-115 (2012).
4. В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, ч.1, 48-51 (2009).

---

© **В. П. Дорожкин** – докт. хим. наук, профессор кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»;  
**Г. И. Олейник** – заведующий отделом администрирования сети НХТИ ФГБОУ «КНИТУ»; **Е. М. Галимова** – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ «КНИТУ».