

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539 (2+3)

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОРОШКОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УПРУГОДЕФОРМАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Ениколопян Н. С., Хачатрян А. М., Кармилов А. Ю.,
Никольский В. Г., Платэ И. В., Федорова Е. А.,
Филиппов В. В.

Методами РТЛ, газопоглощения, электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния исследованы структура и морфология порошковых материалов, образующихся при упругодеформационном измельчении смесей термопластов (ПЭНП : ПП, ПЭНП : ПЭВП, ПП : ПЭВП, ПП : ПС и др.) в установках роторного типа. Показано, что порошковые материалы характеризуются развитой удельной поверхностью (до $2 \text{ м}^2/\text{г}$), причем основная часть порошковых частиц состоит из слабо агрегированных вытянутых элементов с поперечным размером от десятых долей микрона до нескольких микрон. Результаты рентгеноструктурного и РТЛ-анализов свидетельствуют о том, что порошки, образующиеся из смесей ПП : ПЭНП, отличаются повышенной кристалличностью и рыхлой структурой аморфной фазы ПП. Сделан вывод о том, что упругодеформационное измельчение полимер-полимерной смеси проводит к существенному увеличению ее однородности.

В работе [1] изложены основные закономерности процесса упругодеформационного измельчения термопластов и их смесей. В настоящем сообщении представлены результаты исследования структуры и морфологии получаемых в таких условиях порошковых материалов методами электронной и оптической микроскопии, газопоглощения и рентгеноструктурного анализа.

Наиболее подробно были исследованы порошковые материалы, полученные измельчением смесей ПП : ПЭНП различного состава. Установленные при этом закономерности оказались характерны и для порошковых материалов, образующихся из других бинарных смесей термопластов: ПЭВП : ПЭНП, ПП : ПЭВП, ПС : ПЭНП и т. д. Отдельные, наиболее существенные, на наш взгляд, отличия будут обсуждены особо.

Электронная и оптическая микроскопия. Электронно-микроскопический анализ порошков проводили на приборе РЭМ ISM-35 фирмы «Jeol». Было установлено, что порошковые частицы обладают резко выраженным поверхностным рельефом и, по-видимому, целиком состоят из более мелких, в целом ряде случаев вытянутых элементов. Эти элементы, имеющие поперечный размер от нескольких десятых микрона до нескольких микрон и относительно слабо связанные друг с другом, образуют «ажурный» каркас частицы, в котором содержится большое число микроканалов и микропор. Микрофотографии (рис. 1) иллюстрируют морфологию поверхности и форму таких частиц. С ростом содержания ПП в смеси средние размеры самих порошковых частиц увеличиваются значительно быстрее, чем поперечные размеры мелких элементов, из которых они состоят. Так, например, при возрастании содержания ПП от 10 до 90 вес. % поперечные размеры мелких элементов порошковых частиц увеличиваются лишь от 0,5 до 3 мкм.

В порошках с содержанием ПП 40 вес. % и выше наблюдали незначительное число более крупных порошковых частиц с гладкой поверхностью. С ростом содержания ПП размер таких частиц постепенно увеличивался,

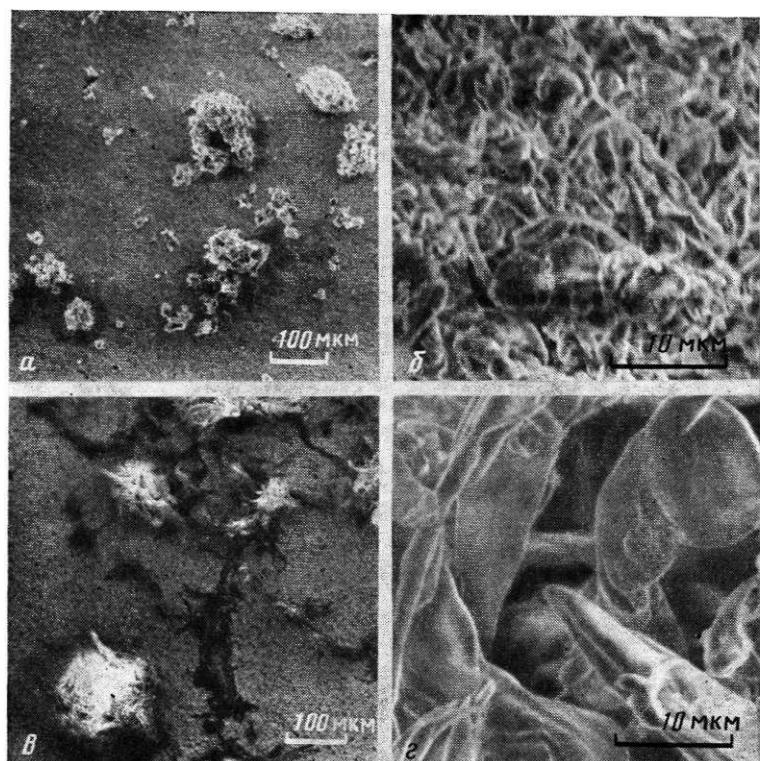


Рис. 1. Микрофотографии порошков, полученных упругодеформационным измельчением смесей ПП : ПЭНП состава 10 : 90 (а, б), 90 : 10 (в, г).
 $\times 100$ (а, в) и 2000 (б, г)

а при содержании ПП более 90 вес. % наблюдались отдельные частицы, достигающие 300—350 мкм в длину и 60—80 мкм в ширину.

Микроскопический анализ порошков в поляризованном свете с помощью микроскопа МИМ-8 позволил установить, что все вытянутые порошковые частицы, а также вытянутые мелкие элементы порошковых частиц обладают двулучепреломляющими свойствами. Это обстоятельство проявлялось даже в том случае, когда порошки прогревали до 135—140°, т. е. выше температуры плавления ПЭНП, или прессовали из них при этих температурах пленки. В связи с этим причиной оптической анизотропии вытянутых порошковых частиц следует, по-видимому, считать ориентацию фазы ПП в процессе измельчения.

Газопоглощение. Полную удельную поверхность порошковых материалов определяли на приборе «Accusorb» фирмы «Cultronics France» из данных по низкотемпературной адсорбции азота. Зависимость величины удельной поверхности $S_{уд}$ порошков от состава смеси представлена на рис. 2. Здесь же для сравнения приведена зависимость среднего размера \bar{r} частиц порошка от состава. Характерно, что значения $S_{уд}$ уменьшаются с ростом содержания ПП, однако это уменьшение весьма незначительно — всего в 1,5 раза, в то время как средний размер частиц порошка изменяется при этом более чем на порядок. Более того, рассчитанные по величине $S_{уд}$ средние размеры частиц (расчет проводили в предположении что все частицы являются монолитными, одинаковыми, сферической формы), оказались гораздо меньше измеренных экспериментально значений \bar{r} . Этот факт свидетельствует, очевидно, о рыхлой структуре порошковых частиц, т. е. о том, что они состоят из более мелких элементов размером 2—4 мкм, как это и следует из данных электронной микроскопии.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-1,5 с медным зеркалом анода ($\lambda_a = 1,539 \text{ \AA}$). На рис. 3 представлены рентгенограммы порошков смесей ПП : ПЭНП различного состава, а также закаленных и медленно охлажденных

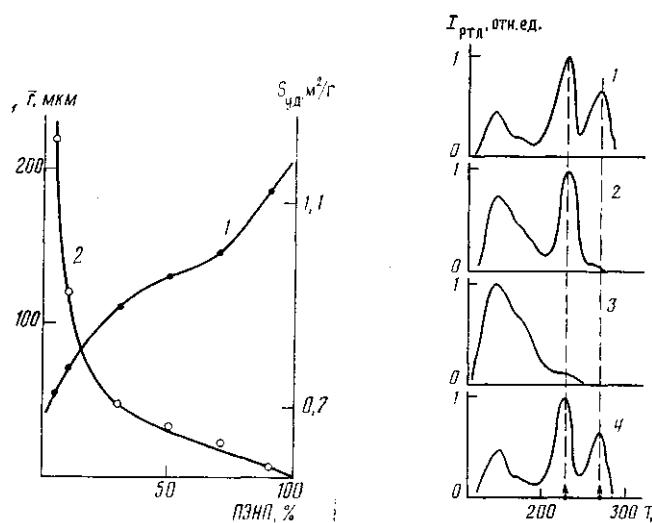


Рис. 2

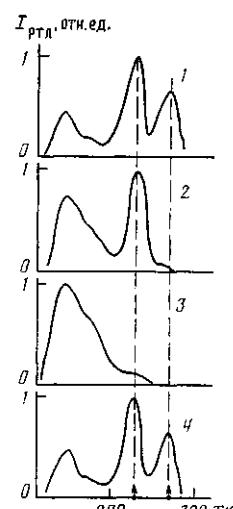


Рис. 4

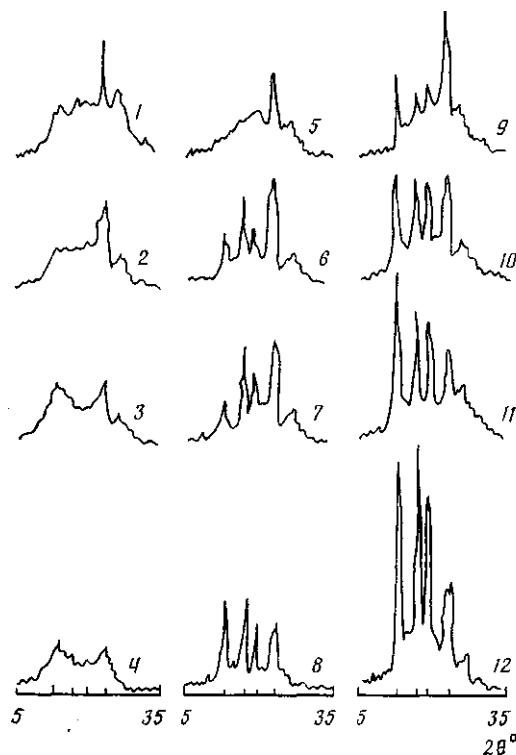


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость удельной поверхности (1) и среднего размера частиц (2) порошков, полученных упругодеформационным измельчением смесей ПП : ПЭНП, от состава смеси

Рис. 3. Рентгенограммы закаленных (1–4), медленно охлажденных (5–8) образцов смесей ПП : ПЭНП различного состава и порошков, полученных упругодеформационным измельчением этих смесей (9–12). [ПП] = 30 (1, 5, 9), 50 (2, 6, 10), 70 (3, 7, 11) и 90 вес. % (4, 8, 12)

Рис. 4. Кривые высыпчивания РТЛ смеси ПП : ПЭНП, содержащей 90 вес. % ПП: 1 – пленка, полученная прессованием исходной смеси при 220°; 2, 3 – порошки (кривая 3 соответствует порошку, полученному при более низкой температуре); 4 – пленка, полученная прессованием порошка при 220°

образцов исходных смесей того же состава. Сопоставление этих рентгенограмм (дифрактограмм) позволяет сделать определенные выводы о структуре порошков и специфике их получения.

Хорошо известно, что кристалличность полимерных образцов существенным образом зависит от температурного режима их приготовления. Закаленные (т. е. очень быстро охлажденные из расплава) пленки, как правило, отличаются минимальной кристалличностью. Закаленные образцы ПП имеют смектическую структуру [2], для которой характерно отсутствие четко выраженных рефлексов на дифрактограмме. Именно поэтому в спектрах закаленных пленок смесей ПП : ПЭНП наблюдается лишь одна линия на угле $2\theta \approx 21^\circ$ (более точно дублет при 21 и 13°), относящаяся к кристаллической фазе ПЭНП. Скорость охлаждения исследованных нами медленно охлажденных образцов составляла 2 – 3 град/мин, т. е. была существенно ниже скорости охлаждения измельчаемого материала в роторном измельчителе. Поэтому можно было ожидать, что медленно охлажденные пленки будут отличаться максимальной кристалличностью. Однако как видно из рис. 3, наиболее четко выраженные кристаллические рефлексы, а именно рефлексы, относящиеся к кристаллической фазе ПП и расположенные при углах $2\theta \approx 16$ и 18° , наблюдаются на дифрактограммах исследованных порошков. Таким образом, степень кристалличности порошковых материалов (их ПП-фазы) во всем интервале составов оказались заметно выше степени кристалличности как закаленных, так и медленно охлажденных образцов смесей ПП : ПЭНП соответствующего состава.

Эти результаты также свидетельствуют о том, что процесс упругодеформационного измельчения смесей ПП : ПЭНП сопровождается существенной ориентацией участков фазы ПП. Именно с этим связана повышенная кристалличность порошковых материалов и наличие у них очень четких, относящихся к ПП кристаллических рефлексов. Такой вывод хорошо согласуется с результатами микроскопического анализа порошков.

Радиотермолюминесценция. Полученные порошки, не подвергая прессованию или нагреванию, помещали в количестве 30 – 100 мг в металлические кюветы для РТЛ-анализа, дегазировали и облучали γ -лучами при -196° . После облучения кюветы с порошками нагревали со средней скоростью 20 град/мин в термолюминографе ТЛГ-69М, регистрируя при этом кривые высвечивания РТЛ. Аналогичным образом исследовали структуру образцов полученных прессованием порошков или гранул исходных смесей ПП : ПЭНП при 220° . После прессования пленки охлаждали в смеси льда с водой.

На рис. 4 приведены кривые высвечивания порошковых материалов, не подвергнутых термообработке, а также пленок, полученных прессованием порошков и исходных смесей ПП : ПЭНП при 220° .

Для кривых высвечивания порошковых материалов по сравнению с кривыми высвечивания пленок исходных смесей характерно сильное понижение интенсивности расположенного в области стеклования полимера β -максимума фазы ПП и некоторое смещение его в сторону более низких температур. В отдельных случаях этот максимум исчезал полностью. Если процесс измельчения смеси вели при относительно высоких температурах, β -максимум РТЛ-фазы ПЭНП лишь незначительно отличался по интенсивности от соответствующего максимума на кривых высвечивания исходных пленок. Понижение температуры измельчения сопровождалось постепенным уменьшением интенсивности β -максимума фазы ПЭНП вплоть до практически полного его исчезновения.

Как видно из рис. 4, кривые высвечивания РТЛ пленок, изготовленных из гранул исходной смеси, и пленок, полученных из порошков соответствующего состава, практически совпадают.

Основными причинами, приводящими к ослаблению β -максимумов РТЛ, как известно [3], являются либо понижение сегментальной подвижности в результате ориентации макромолекул или их сшивания, либо увеличение кристалличности, либо появление в аморфных участках множественных микротрещин и пор. Однако ориентация и сшивание сопровождаются

обычно повышением T_c . Поэтому можно полагать, что ослабление β -максимума ПП у исследованных порошков указывает в первую очередь на «рыхлую» структуру аморфных участков, обусловленную появлением множественных микротрецин. Отметим, что аналогичное явление наблюдалось на начальной стадии совмещения фаз при сдвиговом деформировании пленок из смесей ПП : ПЭНП на наковальнях Бриджмена [4].

Образование микротрецин сопровождается резким увеличением локальной молекулярной подвижности на границах трещин, а это, как можно предполагать, в свою очередь при воздействии сдвиговых деформаций в процессе измельчения приводит к значительному увеличению скорости массопереноса внутри трещин и, как следствие, к быстрой гомогенизации материала. Действительно, средний размер частиц дисперсной фазы в исследованных нами исходных смесях даже для систем, прошедших предварительную обработку в смесителе Бенбери, составляет 20–50 мкм [5], не говоря о таких существенно более неоднородных системах, как смеси гранул. В то же время, как показано выше, порошковые частицы, получаемые измельчением полимерных смесей и соизмельчением гранул, как правило, состоят из очень мелких элементов размером всего 0,5–3 мкм.

Особый интерес представлял вопрос о том, сохраняется ли неизменным соотношение полимерных компонентов у разных фракций порошка, получаемого упругодеформационным измельчением какой-либо конкретной полимер-полимерной смеси. Например, можно было предполагать, что в случае измельчения смеси ПП : ПЭНП более крупные фракции будут обогащены полипропиленом, в то время как в мелких фракциях будет преобладать ПЭНП, из которого обычно получают наиболее высокодисперсные порошки. Однако анализы различных фракций полученных порошков методами РТЛ и ДСК позволили однозначно установить, что независимо от среднего размера порошковых частиц их состав всегда остается неизменным, совпадающим с составом исходной смеси.

Рассмотренные выше особенности структурной организации порошков, полученных методом упругодеформационного измельчения смесей ПП : ПЭНП, оказались характерны и для других порошковых материалов (ПЭВП : ПЭНП, ПС : ПЭНП, ПП : ПЭВП, ПС : ПП, ПС : ПЭВП), полученных тем же методом. Отметим лишь, что для порошков, содержащих в качестве одного из компонентов ПЭВП, характерна более вытянутая, волокнистая форма частиц. Это наиболее ярко выражено в порошках ПЭВП : ПП (особенно при высоких содержаниях ПЭВП): порошок по своему качеству напоминает вату, комкуется и теряет сыпучесть. В то же время порошки, содержащие ПС, как правило, имеют более округлую, близкую к сферической форму с относительно гладкой поверхностью.

Подчеркнем, что хотя средний размер и дисперсный состав порошка существенно зависит от материала, из которого он получен (в нашем случае, как от соотношения компонентов в смеси, так и от их природы), и может меняться на 1–1,5 порядка, удельная поверхность порошков изменяется весьма незначительно – в 1,5–2 раза. Это означает, что порошковые материалы, полученные методом упругодеформационного измельчения, представляют собой частицы с большим количеством микропор и микроканалов и, как следствие, обладают развитой поверхностью. Последнее обстоятельство, а также возможность получать путем упругодеформационного измельчения полимер-полимерных смесей материалы с более высокой однородностью, чем это дает традиционное смешение компонентов в расплаве, дает основание полагать, что данный метод измельчения окажется высокоэффективным при создании новых композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколоян Н. С., Акопян Е. Л., Кармилов А. Ю., Никольский В. Г., Хачатрян А. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291, № 1. С. 133.
2. McAllister P. B., Carter T. J., Hindle R. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16, № 1. P. 49.
3. Styrikovich N. M., Adadurov G. A., Gustov V. W., Nikolskii V. G., Yampolskii P. A., Zlatkevich L. Yu. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1975. V. 13, № 11. P. 641.

4. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
5. Гилимъянов Ф. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981. 22 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.VI.1987

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

**STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF POWDER POLYMER MATERIALS
OBTAINED BY ELASTIC-DEFORMATIONAL GRINDING METHOD**

Yenikolopyan N. S., Khachatryan A. M., Karmilov A. Yu.,
Nikol'skii V. G., Platé I. V., Fedorova Ye. A.,
Filippov V. V.

S u m m a r y

The structure and morphology of powder materials formed as a result of elastic-deformational grinding of thermoplastics blends (LDPE : PP, LDPE : HDPE, PP : HDPE, PP : PS and others) in plants of the rotor type have been studied by radiothermoluminescence, gas absorption, electron microscopy and X-ray scattering methods. The powder materials have the developed specific surface (up to 2 m²/g), the main part of powder particles consists of slightly aggregated elongated elements having the lateral size from several tenths up to several micrometres. Results of X-ray and radiothermoluminescence analysis point out the elevated crystallinity of powders obtained from PP : LDPE blends, while the amorphous PP phase has the porous structure. The elastic-deformational grinding of polymer-polymer blends is concluded to results in essential increase of their homogeneity.