

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Н. А. Ерина, В. В. Потапов, Л. В. Компаниец,
 М. И. Кнуниц, В. И. Карцовник, Э. В. Прут,
 Н. С. Ениколопян

О МЕХАНИЗМЕ УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Изучены термомеханические режимы процесса упруго-деформационного измельчения изотактического полипропилена. Показано, что процесс множественного разрушения полимера осуществляется в две стадии. На первой стадии образуется ориентированный расплав, на второй — происходит его разрушение в момент ориентационной кристаллизации, в результате чего получается мелкодисперсный ориентированный материал (порошок). С помощью механического, оптического, ДСК-, ЯМР-анализов исследованы структурные и физико-механические характеристики полученного порошка и пленок на его основе (предел прочности, модуль Юнга, деформативность, температура плавления, степень кристалличности, времена спин-спиновой релаксации в аморфной и кристаллических фазах). Определен фракционный состав порошка. Установлено, что предел прочности, модуль Юнга и температура плавления возрастают для пленок, полученных из порошка по сравнению с пленками из гранул полипропилена.

Порошковые полимерные материалы все шире вторгаются в современную технику и технологию, и проблема измельчения полимеров, особенно термопластов, приобретает все возрастающее значение. К моменту постановки настоящего исследования методом упруго-деформационного измельчения были получены высокодисперсные порошки из смесей термопластов [1] и только лишь из одного гомополимера — ПЭНП [2, 3]. Цель настоящей работы — подобрать оптимальные параметры измельчения такого широко используемого полимера, каким является изотактический ПП, исследовать механизм его множественного разрушения, а также изучить структуру и физико-механические свойства порошка и пленок, полученных на его основе.

В работе использовали изотактический ПП со следующими характеристиками: $\bar{M}_w=3,5 \cdot 10^5$; $\bar{M}_n=7,7 \cdot 10^4$; индекс расплава 1,8 г/10 мин; степень кристалличности ~60%; $T_{пл}=165^\circ$.

Процесс измельчения ПП осуществляли в роторной установке на базе одношнекового экструдера непрерывного действия [2], состоящего из зоны загрузки, двух зон нагревания и охлаждаемой зоны измельчения. Для создания необходимого давления и равномерного продвижения материала в экструдере температуру по зонам повышали постепенно, причем зону загрузки принудительно охлаждали, в первой зоне нагревания T составляла 100° , а во второй — T варьировали от 170 до 230° с целью выяснения влияния предыстории расплава на дисперсный состав порошка. Температуру охлаждающей воды в зоне измельчения также контролировали.

Фракционный состав порошка определяли на воздушном просеивателе «Fritsch» с размером ячеек сит от 1,000 до 0,020 мм и с помощью телевизионного анализатора изображений «Mikrovideomat» фирмы «Opton». Вычисляли минимальный d_{min} , максимальный d_{max} и эквивалентный $\langle d \rangle$ диаметр частиц (диаметр гипотетической частицы сферической формы с поверхностью, равной поверхности реальной частицы), а также их средневзвешенную поверхность $\langle S \rangle$.

Для исследования структуры и физико-механических свойств из получаемого порошка и исходных гранул получали пленки прессованием при температурах 165, 200, 230° и давлении прессования 10 МПа с последующим охлаждением в режиме закалки. Деформативно-прочностные характеристики — предел прочности σ_p (вычисляли на исходное сечение), модуль Юнга E и разрывное удлинение ε_p — определяли путем одностороннего растяжения на приборе «Инстрон 1122» со скоростью перемещения таверсы 20 мм/мин при комнатной температуре. Образцы для испытания вырезали

в форме двусторонней лопатки с размером рабочей части 7×1 , 4×0.2 мм. Усреднение σ_p , E , ε_p проводили по испытанию не менее, чем пяти образцов. Температуру плавления и степень кристалличности порошка и пленок определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра фирмы «Du Pont». Скорость сканирования 20 К/мин; калибровка по индии. Температуру плавления совершенного кристалла ПП принимали равной 147 Дж/г [4].

Для оценки структурного состояния полученного порошка и пленок на его основе использовали релаксационную методику ЯМР-анализа формы спадов свободной индукции «Minispec PC-100». Оценивали времена спин-спиновой релаксации в аморфной и кристаллической фазах T_{2a} и T_{2c} и объемные доли этих фаз в полимере (x_a и x_c).

Очевидно, что величины критических значений прочности и деформируемости определяются характером напряженного состояния материала и величиной растягивающих или сдвиговых усилий, приложенных к нему. Поэтому одним из необходимых условий для достижения критических прочностных характеристик и реализации процесса разрушения ПП было достижение более высоких значений деформации сдвига, например за счет уменьшения зазора между вращающимся ротором и насадкой мельчительного инструмента.

Однако создание критических значений деформаций сдвига есть необходимое, но не достаточное условие для измельчения ПП. В пользу такого утверждения свидетельствует эксперимент, проведенный на установке типа наковален Бриджмена [5], где были созданы гораздо более жесткие условия деформирования ПП (по сравнению с достигаемыми в экструдере): сначала материал сжимали ($p=20$ кбар), а затем подвергали сильным деформациям сдвига (угол поворота наковальни $\alpha=1000^\circ$). Однако ПП не разрушался совсем.

Ранее отмечалось, что интенсивное измельчение частично кристаллических полимеров, к числу которых относится и ПП, начинается при температуре T_i , близкой к температуре максимальной скорости кристаллизации полимера [1, 3]. Поэтому другим не менее важным условием множественного разрушения ПП является создание оптимального температурного режима. Исследование кинетики кристаллизации и возможность ее управлять представляется существенным обстоятельством. При кристаллизации происходит своеобразное фракционирование по ММ, что дает возможность одновременного существования двух фаз: образующихся кристаллов и еще неструктурированного расплава. При наложении сильных сдвиговых полей в ходе кристаллизации происходит разрушение такой неоднородной гетерогенной структуры по наиболее слабым местам, в первую очередь по границам раздела фаз и по дефектным кристаллам. В связи с этим увеличение времени существования фаз кристалл — расплав должно способствовать процессу измельчения. Для подтверждения изложенного был поставлен специальный эксперимент. С целью подавления высокой скорости кристаллизации и образования жидкой фракции полимера на фоне значительной части твердой фазы в ПП было введено незначительное количество атактического ПП. Смесь легко измельчалась на обычном оборудовании для измельчения ПЭНП.

Существенным моментом для реализации устойчивого режима измельчения является контроль за температурой охлаждающей воды. При очень резком охлаждении мы быстро «проскачиваем» температуру интенсивной кристаллизации, и образования порошка не происходит. Поэтому для плавного выхода в режим измельчения воду, подаваемую в зону охлаждения, сначала даже нагревали, а затем постепенно охлаждали. После того как начинает получаться порошок и процесс измельчения входит в стационарный режим, температура в измельчительной насадке T_i автоматически поддерживается постоянной ($136-138^\circ$) и не зависит от температуры охлаждающей воды.

Представлялось интересным выяснить, каким образом меняются структурные, деформационно-прочностные и теплофизические характеристики ПП после такого интенсивного термомеханического воздействия, следствием которого является измельчение. Оказалось, что для порошка по сравнению с исходным материалом наблюдается сдвиг пика плавления на

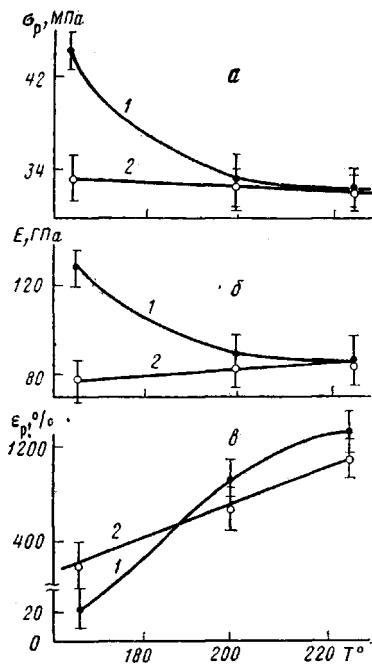


Рис. 1. Зависимость σ_p (а), E (б) и ε_p (в) пленок из порошка (1) и исходных гранул (2) от температуры прессования

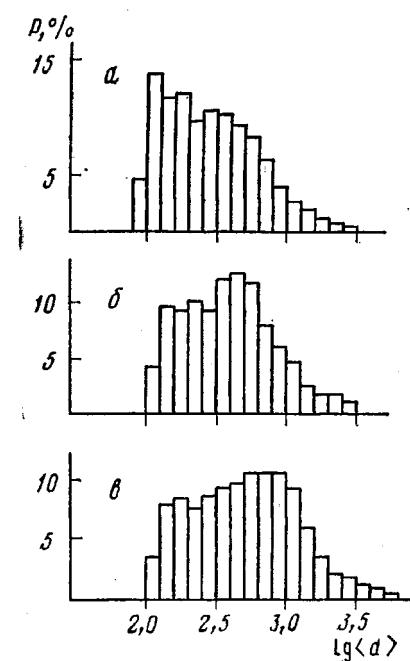


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам частиц порошка, полученного из расплавов при 170 (а), 190 (б) и 220° (в)

7° в сторону больших температур (172 против 165°). Чтобы исключить влияние масштабного фактора на положение пика плавления, ДСК-измерения проводили для шести проб, полученных в результате фракционирования порошка (размер частиц — от 1 мм до 20 мкм). Результаты оказались идентичными во всех случаях.

Увеличение температуры плавления для ПП может быть связано с эффектом ориентации молекулярных цепей вдоль направления вытяжки [5]. Наличие ориентации подтверждает тот факт, что частицы порошка имеют анизометрическую форму $d_{\max}/d_{\min} \sim 2$ (табл. 1).

Следует отметить, что пик плавления ПП после измельчения стал менее интенсивным и более широким, т. е. при практическом сохранении степени кристалличности надмолекулярная структура порошка стала более сложной по сравнению с исходным материалом: видимо, в результате кристаллизации происходит образование кристаллитов различной степени совершенства. Это предположение подтвердил эксперимент по отжигу порошка при 165° , т. е. при $T_{\text{пл}}$ исходного ПП. Фактически при этой температуре сильнодефектные кристаллиты должны расплавиться и образо-

Таблица 1

Времена спин-спиновой релаксации в аморфной и кристаллической фазах и объемные доли этих фаз в исходном ПП, порошке и пленках из порошка, полученных при различных температурах прессования

Образец	Темпера- тура прессова- ния, °С	Время спин-спиновой релаксации, мс		Объемное содержание фаз, %	
		T_{2a}	T_{2K}	α_a	α_K
Пленка из исходного ПП	200	376	96	31,9	68,1
Порошок	—	489	106	31,1	68,9
Пленка из порошка	165	513	104	25,6	74,4
	200	449	105	31,7	68,3
	230	378	97	40	60

вать своеобразную матрицу, в которой будут распределены кристаллиты с более совершенной структурной организацией. Действительно, при плавлении отожженного порошка произошло как бы фракционирование и появилось два пика плавления: менее интенсивный низкотемпературный при 165° и более интенсивный при 182° . Такая картина аналогична наблюдавшейся ранее при плавлении одноосно-ориентированных пленок ПП в свободных и изометрических условиях [6]. Причем по величине сдвига $T_{\text{пл}}$ можно косвенно судить о том, что величина достигнутой степени вытяжки частиц порошка $\lambda \sim 10$.

Наличие ориентации подтверждают также наблюдения в оптическом микроскопе в поляризованном свете. Для пленок, отпрессованных при 165° имела место интерференционная картина, характерная для образцов, находящихся в ориентированном состоянии.

Получение такого своеобразного «композиционного» материала, армированного во всех направлениях ориентированными высокоплавкими частицами, должно оказаться и на его деформационно-прочностных характеристиках. На рис. 1 представлены зависимости σ_p , E , ε_p от температуры прессования для пленок, отпрессованных из порошка и исходных гранул. Видно, что σ_p и E для пленок из порошка в $\sim 1,5$ раза превышают соответствующие величины для пленок из гранул при $T_{\text{пп}} = 165^\circ$. С повышением температуры прессования это различие уменьшается, но следует отметить, что даже после прессования при 200° , когда ориентированная структура разрушается, пленки из порошка обладают большими значениями σ_p и E , чем пленки из исходных гранул. Видимо, в данном случае имеет место так называемый эффект памяти расплава, когда при достаточно коротком времени прессования и довольно высокой вязкости расплава исходная надмолекулярная структура влияет на процесс зародышеобразования при рекристаллизации [7]. При температуре прессования 230° механические свойства пленок из порошков и гранул практически одинаковы. Деформативность образцов, отпрессованных из порошков при 165° совсем низкая, возможно, из-за слабой связи высокоплавких частиц друг с другом и с материалом матрицы, т. е. наблюдается картина, характерная для наполненных композитов. При температуре прессования $\geq 200^\circ$, вероятно, структурная однородность пленок из порошка выше, чем у пленок из гранул, что сказывается на увеличении деформируемости первых (рис. 1, б).

В табл. 1 представлены времена спин-спиновой релаксации в упорядоченной и неупорядоченной фазах (T_{2k} и T_{2a}) и доли этих фаз в пленке из исходного ПП, порошке и пленках из порошка, отпрессованных при различных температурах. Следует отметить, что степень кристалличности порошка и пленок ПП, полученная методом ДСК, совпадает с долей упорядоченной фазы в этих образцах, определенной методом ЯМР. Видно, что в порошке и пленках, отпрессованных при 165 и 200° времена релаксации растут в обеих фазах, а после прессования при 230° T_{2a} и T_{2k} становятся равными временем релаксации в исходном ПП. Увеличение времен спин-спиновой релаксации, связанное с ростом молекулярной подвижности и более медленным перераспределением намагниченности между соседними спинами, может быть обусловлено появлением множественных дефектов при ориентации в виде пустот и нарушений кристаллитов. Но, видимо, эти дефекты надмолекулярной структуры настолько мелкомасштабны, что не сказываются на таких брутто-характеристиках, как σ_p и E образца.

Возможность получения такого самоупрочненного материала и достижения более высоких степеней вытяжки ставит задачу подробного исследования явления ориентации как сопутствующего или способствующего процессу измельчения. Можно представить себе две ситуации, когда эффект ориентации может иметь место: первая — это «холодная» вытяжка (ниже $T_{\text{пл}}$) уже закристаллизованного материала в зазоре между вращающимся ротором и неподвижной насадкой мельчительного устройства и вторая возможность — переход изотропного расплава под действием внешних механических полей в ориентированный, при охлаждении кото-

Таблица 2

Зависимость размеров частиц порошка и производительности процесса измельчения от термической предыстории расплава

Температура расплава, °С	\bar{d}_{\min} , мкм	\bar{d}_{\max} , мкм	$\langle d \rangle$, мкм	\bar{S} , мкм ²	Производительность, г/ч
170	130	250	100	15 700	150
190	210	460	270	62 800	150
220	350	750	440	99 530	100

рого наблюдается так называемая ориентационная (или наведенная) кристаллизация. Подобное явление имеет место как в сильных растягивающих полях [8, 9], так и при чисто сдвиговом течении материала в зазоре между коаксиальными цилиндрами, один из которых вращается [10]. Оценка скорости сдвига в процессе упруго-деформационного измельчения дает величину порядка 85 см^{-1} (радиус ротора 20 мм, скорость вращения 20 об/мин, величина зазора 0,25). Полагаем, что возможность получения ориентированного расплава в данных условиях вполне реальная. Кристаллизация такого расплава должна идти по механизму мультимолекулярного зародышеобразования, с изменением механизма кристаллизации со складыванием цепей на кристаллизацию с распрямлением цепей и с образованием кристаллитов по крайней мере двух типов [11].

Возможность реализации более высоких степеней вытяжки расплава будет лимитироваться его деформируемостью в самом слабом месте — при выходе расплава в зону охлаждения. Эксперимент показывает [12], что расплав разрывается еще задолго до достижения значительных ориентаций в зоне охлаждения, и для получения непрерывной пространственной структуры с каркасом из распрямленных цепей каким-то образом изменяют условия формования, например увеличивая температуру расплава. В нашем же случае разрушение ориентированного расплава будет только способствовать дальнейшему измельчению. Из табл. 2 и рис. 2 следует, что температурная предыстория расплава существенно влияет на дисперсный состав порошка и производительность процесса измельчения W . С ростом T расплава средний размер частиц порошка увеличивается, кривые распределения уширяются и их максимум сдвигается в область больших значений $\langle d \rangle$, при этом также снижается и производительность. Распределение частиц порошка по размерам при температуре расплава 170 и 190° близко к логарифмическому закону [13]; при 220° логарифмическая зависимость перестает выполняться.

Следует отметить, что, варьируя молекулярные характеристики полимера, можно добиться уменьшения среднего размера частиц и увеличения производительности процесса измельчения (использованный в работе ПП обладал низким индексом расплава и узким ММР).

Таким образом, в работе показано, что процесс измельчения изотактического ПП протекает по сложному механизму: с возможным образованием на первой стадии неоднородного ориентированного расплава, что является одной из причин его дальнейшего множественного разрушения в момент ориентационной кристаллизации в сильном сдвиговом поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н. С., Фридман М. Л., Кармилов А. Ю., Ветшева А. С., Фридман Е. М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 134.
2. Акопян Е. Л., Кармилов А. Ю., Никольский В. Г., Хачатрян А. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
3. Кнунянц М. И., Дорфман И. Я., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1409.
4. Слонимский Г. А., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 621.
5. Жорин В. А., Киссин Ю. В., Луззо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
6. Ерина Н. А., Кнунянц М. И., Баранов А. О., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 507.

7. Ерина Н. А., Компаниец Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 963.
8. Баранов В. Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.
9. Литвина Т. Г., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 387.
10. Krueger D., Yeh G. S. Y. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 1. P. 4339.
11. Elyashevich G. K. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 43. P. 523.
12. Ziabicki A., Takserman-Kreser R. // Kolloid Z. 1964. № 1. P. 60.
13. Коузов П. А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., 1971.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.12.88

**N. A. Yerina, V. V. Potapov, L. V. Kompaniets, M. I. Knunyants,
V. I. Kartsovnik, E. V. Prut, N. S. Yenikolopyan**

**ON THE MECHANISM OF ELASTIC-STRAIN GRINDING
OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE**

Summary

Thermomechanical regimes of elastic-strain grinding of isotactic PP have been studied. The multiple fracture of PP is shown to proceed in two stages. On the first one the oriented melt is formed, on the second one its fracture proceeds simultaneously with the orientational crystallization, as a result the fine-dispersed oriented material (powder) is formed. The structural and physico-mechanical characteristics of obtained powder and films on its basis (strength limit, Young modulus, strain capacity, melting point, crystallinity, times of spin-spin relaxation in amorphous and crystalline phases) have been studied by mechanical, optical, DSC and NMR methods. The fractional composition of the powder has been determined. The strength limit, Young modulus and melting point are shown to increase for films obtained from the powder comparing with films obtained from PP grains.