

УДК 541.64.539.3

## ТВЕРДОФАЗНОЕ ДЕФОРМАЦИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

© 1994 г. С. А. Вольфсон, В. Г. Никольский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

В статье дается обзор экспериментальных исследований по твердофазному упругодеформационному измельчению различных полимеров – пластиков, эластомеров и природных полимеров в условиях комбинированного воздействия напряжения сдвига, давления и повышенной температуры. Рассмотрены различные аспекты возможного применения этого метода для получения тонкодисперсных порошков полимеров, композиционных порошковых материалов, а также переработки различных отходов.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования пластического течения полимерных материалов в условиях комбинированного воздействия давления и сдвига, выполненные в Институте химической физики под руководством академика Н.С. Ениколова, позволили установить, что этот процесс сопровождается появлением в материале множественных микротрещин. В определенных условиях, например, при повышенных температурах, эти микротрещины приводят к разрушению материала и образованию тонкодисперсных порошков. Этот механизм измельчения принципиально отличается от классического механизма дробления, лежащего в основе промышленного получения органических и неорганических порошковых материалов. В ИХФ РАН, НПО "Норпласт", а затем в ИСПМ РАН были проведены широкие исследования нового метода. Установлены основные закономерности высокотемпературного диспергирования полимеров и их смесей, эластомеров, полимерных композитов. Эти исследования легли в основу создания принципиально новой технологии тонкого измельчения и смешения полимерных материалов с использованием специального, прежде всего экструзионного оборудования.

Механическое дробление и измельчение твердых веществ – одна из древнейших технологий, созданных человечеством. По некоторым подсчетам более 10% всей энергии, расходуемой нашей цивилизацией, приходится на процессы измельчения различных твердых материалов, начиная от зерен кофе и кончая каменным углем. Если же говорить только о синтетических полимерах, то порошковые материалы необходимы для антикоррозионных, изоляционных, защитных и декоративных покрытий, создания

порошковых термоклеев, композиционных материалов, прессования, ротационного формования, изготовления порошковых красок и других применений.

Особенно большое значение технология тонкого измельчения полимерных материалов приобрела в настоящее время в связи с необходимостью эффективно утилизировать и регенерировать разнообразные отходы производства и потребления пластиков, резин, композиционных материалов, текстиля и др. Поскольку деструктивные методы утилизации отходов сопряжены с загрязнением окружающей среды, большое внимание стали уделять таким способам переработки отходов, при которых в наибольшей степени сохраняются основные свойства исходных продуктов. Заметим, что способ переплавления применим только к отходам термопластов, подвергнутым предварительно рассортировке и тщательной очистке. Переработка в расплаве смешанных отходов затруднена технологической несовместимостью некоторых полимеров друг с другом. Многолетние попытки девулканизовать отходы резин и получить высококачественные регенераты не имели успеха [1, 2].

Тонкое измельчение разнообразных полимерных отходов позволяет сохранить физико-химические и механические свойства исходных материалов и придать им новые технологические свойства – возможность перерабатывать их в новые изделия. Однако существующие методы получения порошков недостаточно эффективны и универсальны.

В ряде стран используют криогенную технологию измельчения, при которой материалы охлаждают жидким азотом. Однако эта техноло-

гия требует больших энергозатрат и находит только ограниченное применение.

Известно большое число различных технических устройств, использующих ударное воздействие, скоростное резание, истирание, раздир и т.п. для измельчения пластиков и эластомеров, но все они имеют ограниченное применение и обычно не позволяют получать порошки со средним размером частиц менее 300 - 500 мкм.

Уже первые эксперименты по использованию упругодеформационного высокотемпературного метода измельчения показали, что он позволяет получать более тонкодисперсные порошки при меньших удельных затратах энергии [3 - 5]. Последнее обстоятельство особенно важно, если учесть, что существующие методы дробления отличаются высокой энергоемкостью.

В дальнейшем метод с успехом был использован для превращения ряда природных полимеров в тонкодисперсные порошки, так что его можно с достаточным на то основанием назвать универсальным [6 - 13].

### МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Начиная с ручных ступок и жерновов древности, дробильные устройства создавались и создаются эмпирически на основе экспериментального опыта. Теория дробления была разработана для неорганических кристаллических материалов. Под действием механического напряжения кристалл подвергается сначала упругой деформации, описываемой законом Гука

$$\sigma = E\epsilon,$$

где  $\sigma$  – приложенное напряжение;  $\epsilon$  – деформация или относительное удлинение образца, к которому приложено напряжение;  $E$  – коэффициент, характеризующий жесткость материала и называемый модулем Юнга. При больших напряжениях деформация становится необратимой. Вид зависимости  $\sigma = f(\epsilon)$  определяет прочность, пластичность, упругость и жесткость деформируемого материала при температуре опыта и фиксированных условиях нагружения (рис. 1, кривая 1).

У аморфно-кристаллических и аморфных полимеров общий характер зависимости  $\sigma = f(\epsilon)$  сохраняется, однако форма ее претерпевает существенные изменения с ростом температуры. При достаточно низких температурах полимеры становятся хрупкими и при деформации реализуется только первый, упругий участок кривой (рис. 1, кривая 2). При более высоких температурах значительно возрастает вклад пластической деформации и соответственно увеличиваются предельное удлинение деформируемого образца и работа разрушения, определяемая геометрически как площадь под кривой (рис. 1, кривая 3).

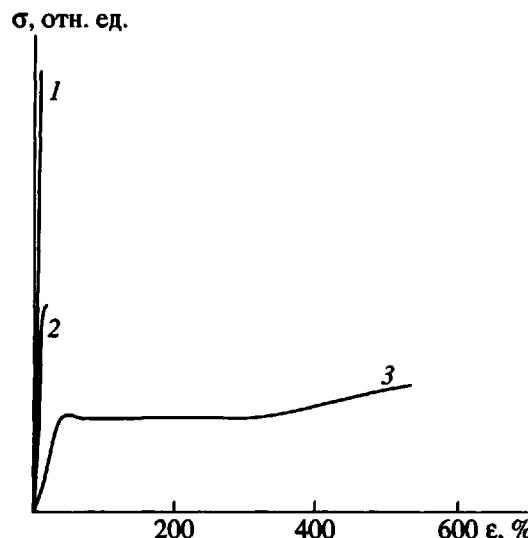


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация неорганического кристалла (1) и полиэтилена при очень низкой (2) и нормальной температуре (3).

Измельчение твердого тела описывается в классической теории как процесс последовательного разрушения (дробления) частиц материала мелющими телами на все более мелкие фрагменты. Такой процесс сопровождается физико-химическими изменениями вещества, а его кинетика описывается различными эмпирическими уравнениями, связывающими затраты энергии с параметрами дробимого вещества. Предельная степень дробления определяется механической энергией, подводимой к измельчаемому материалу, видом воздействия (удар, сдвиг, резание, истирание и др.), конструкцией устройства, временем обработки и свойствами материала. Функции распределения частиц получаемого порошка по размерам в большинстве случаев являются сложными и не описываются обычным распределением Гаусса [14].

По определению Ребиндера работа измельчения должна складываться из работы по преодолению сил упругой деформации, работы пластической деформации, работы образования новой поверхности и работы разделения образовавшихся частиц. Если полезной считать только работу образования новой поверхности, то очевидно, что коэффициент полезного действия механических измельчающих устройств не может быть большим. К тому же значительная часть подводимой энергии превращается в тепло из-за трения. При нормальной температуре удельные энергозатраты на измельчение полимеров составляют от 500 до 5000 кВт ч на тонну порошка. При низких температурах работа разрушения полимеров уменьшается в несколько раз, однако общие затраты на измельчение меняются незначительно и даже возрастают. Это обусловлено высокой стоимостью

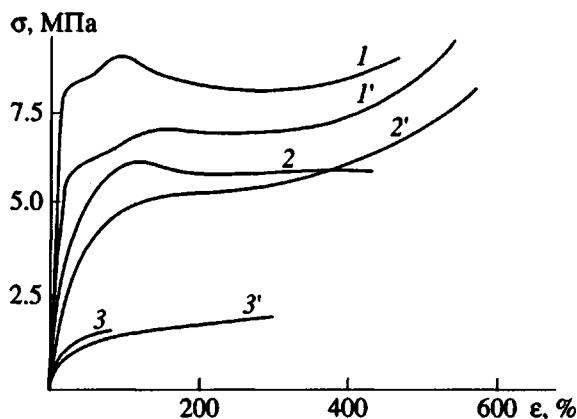


Рис. 2. Кривые напряжение–деформация образцов ПЭНП-1, полученных медленным охлаждением (1 - 3) и закалкой (1' - 3') расплава. Характеристики ПЭНП-1 приведены в таблице. Температура деформации 20 (1, 1'), 50 (2, 2') и 90°C (3, 3') [23].

холодильных установок и большими энергозатратами на получение жидкого азота.

Криогенный способ измельчения пластиков и резин пережил бум в середине 80-х годов, когда были построены и запущены опытно-промышленные установки по технологиям Crio-Grind (фирма "Air Products and Chemical"), Nitro-Grind (фирма "Liquid Carbonic Corp."), Palla ("Industrien Lag AG"). Описание низкотемпературного измельчения полимеров и резин содержится в работах [15 - 19].

Сейчас интерес к этой технологии снова возрос, и резиновый порошок, полученный таким способом, появился на мировом рынке. Это обусловлено в первую очередь критическим состоянием с накоплением резиновых отходов и прежде всего изношенных шин.

Помимо высокого расхода энергии применение данного метода ограничено еще и тем, что хрупкое разрушение пластиков и резин приводит к получению порошков с низкой удельной поверхностью. Во многих случаях это является нежелательным, поскольку уменьшается поверхность контакта при химических и физических

взаимодействиях порошков с другими реагентами.

В связи с этим возникает вопрос об оптимальной характеристике полимерных порошков с точки зрения их технологических свойств. Обычно от порошковых материалов требуется хорошая подвижность (сыпучесть), отсутствие агломерации, развитая поверхность. В некоторых случаях порошки подвергают специальной поверхностной модификации. Данный вопрос исследован в ряде работ, например, в работе [20] приведено сравнение поверхностных свойств резиновых порошков, полученных в различных условиях.

### ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Явление высокотемпературного измельчения при комбинированном воздействии сдвига и давления было впервые обнаружено для ПЭНП [6 - 8]. Именно для этого полимера была детально исследована деформируемость при повышенных температурах [10, 21 - 23]. В качестве объектов исследования в указанных работах были использованы образцы промышленного ПЭНП с различными ММ. Характеристики некоторых из них приведены в таблице.

Предполагалось, что высокотемпературное охрупчивание ПЭНП может быть связано с условиями кристаллизации расплава (быстрое или медленное охлаждение), ММ и неоднородностью. Влияние этих факторов на деформируемость пленок ПЭНП при одноосном растяжении показано на рис. 2 и 3.

Оказалось, что разрушение пленок ПЭНП при температурах, близких к температуре плавления, осуществляется уже на "гуковском" участке, т.е. при минимальных деформациях. Такое явление – высокотемпературное охрупчивание – особенно характерно для образцов, полученных медленным охлаждением расплава. По мнению авторов, основной причиной резкого снижения деформируемости при повышенных температурах является наличие в полимере низкомолекулярных фракций. Эксперименты подтвердили это: после экстракции низкомолекулярных фракций высокотемпературное предельное удлинение образцов увеличилось почти в 2 - 3 раза.

Кристалличность ПЭНП плавно снижается при увеличении температуры и при 90°C составляет всего 10%. Такой материал можно рассматривать как дисперсно наполненный полимерный композит, в котором жесткие кристаллиты распределены в аморфной матрице. Охрупчивание такого материала наблюдается даже при комнатной температуре и в большой степени зависит от однородности распределения частиц наполнителя, его размеров и взаимодействия с матрицей [24]. В работе [25] методами математического моде-

#### Характеристики образцов ПЭНП

Образец	ПТР* г/мин	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
ПЭНП-1	6.3	21300	3600	5.9
ПЭНП-2	0.23	57250	6630	8.6
ПЭНП-3	1.9	29000	5750	5.0

\* Показатель текучести расплава.

лирования было показано, что определяющее влияние на зависимость упругих свойств композита от содержания наполнителя оказывают переключение эффекты. В рамках этой модели при снижении концентрации наполнителя ниже порогового значения, когда исчезают кластеры наполнителя, образующие структурную сетку, должно наблюдаться скачкообразное падение модуля упругости. Проведенные расчеты показывают, что это должно происходить при объемной концентрации наполнителя ниже 10%.

Одновременное снижение прочности и деформируемости ПЭНП приводит к уменьшению удельной работы механического разрушения почти на 4 порядка по сравнению с комнатной температурой. Это объясняет снижение энергетических затрат при высокотемпературном измельчении.

Множественное разрушение полимерных пленок при одноосном растяжении не наблюдалось. Однако это явление было зафиксировано при сдвиговой деформации пленок между наковальнями Бриджмена при высоких давлениях [3, 4]. Пластическое течение полиолефинов под воздействием сдвига и давления 50 - 300 МПа сопровождалось растрескиванием (помутнением) пленок. Когда пленки ПЭНП деформировали на наковальнях Бриджмена при 90 - 100°C, они превращались в сыпучие порошки [5] с размером частиц в несколько десятков микрон и удельной поверхностью 0.3 - 1.0 м<sup>2</sup>/г. Другие полиолефины разрушались в этих условиях на более крупные фрагменты, имевшие вид чешуек 0.5 - 2.0 мм в диаметре и толщиной в несколько десятков микрон.

В дальнейшем эксперименты с высокотемпературным измельчением полиолефинов были перенесены из лабораторных установок в промышленные аппараты смесительного типа, создающие значительные сдвиговые напряжения. Такие эксперименты были впервые проведены на периодических смесителях тяжелого типа – смесителе "Бенбери" и резиносмесителе [6]. Гранулированный ПЭНП помещали в камеру смесителя, нагревали до образования расплава, а затем охлаждали при вращающихся роторах. Для охлаждения расплава холодную воду подавали по каналам, расположенным в стенках смесителя. Небольшое количество воды подавали непосредственно в расплав для более быстрого охлаждения. Образование порошка наблюдали при температуре кристаллизации расплава. Полученный в этих условиях порошок отличался широким распределением по размерам частиц: от 50 мкм до 1 мм, что обусловлено неоднородностью температурного режима кристаллизации.

Более тщательный контроль температурного режима удалось реализовать в лабораторных устройствах – в пластографе "Брабендер" [26] и ротационном вискозиметре ПВР-1 [27, 28]. В этих случаях благодаря лучшему контролю темпера-

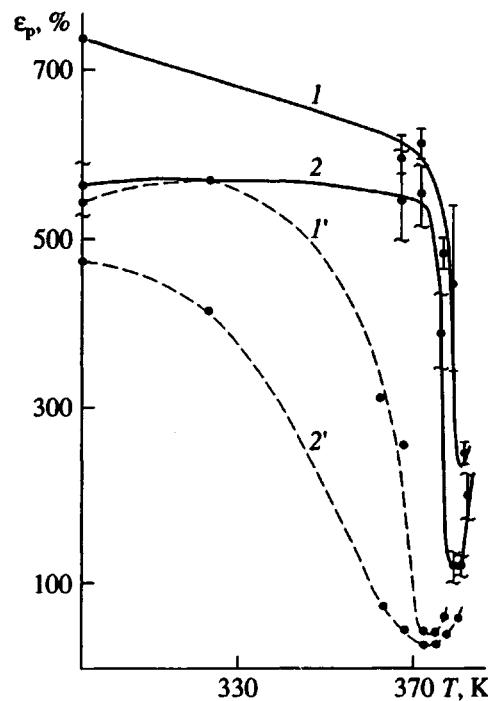


Рис. 3. Зависимость предельной деформации  $\epsilon_p$  от температуры при одноосном растяжении пленок ПЭНП-2 (1, 2) и ПЭНП-1 (1', 2'), полученных закалкой (1, 1') и медленным охлаждением (2, 2') расплава. Характеристики образцов приведены в таблице [23].

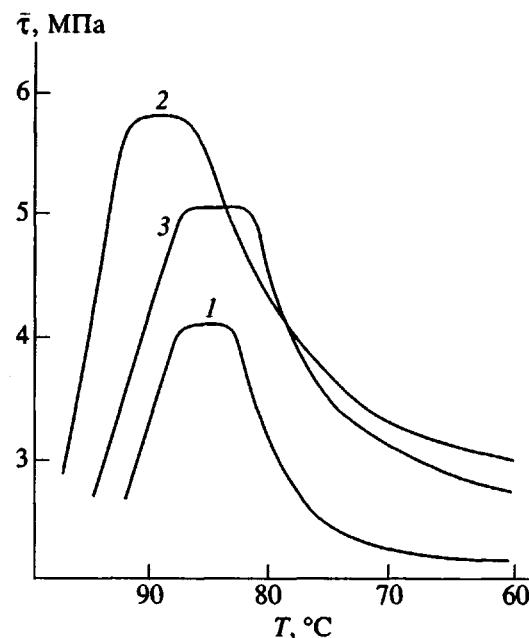


Рис. 4. Зависимость среднего значения напряжения сдвига  $\tau$  от температуры при диспергировании в ротационном вискозиметре образцов ПЭНП-1 (1), ПЭНП-2 (2) и ПЭНП-3 (3). Характеристики образцов приведены в таблице [28].

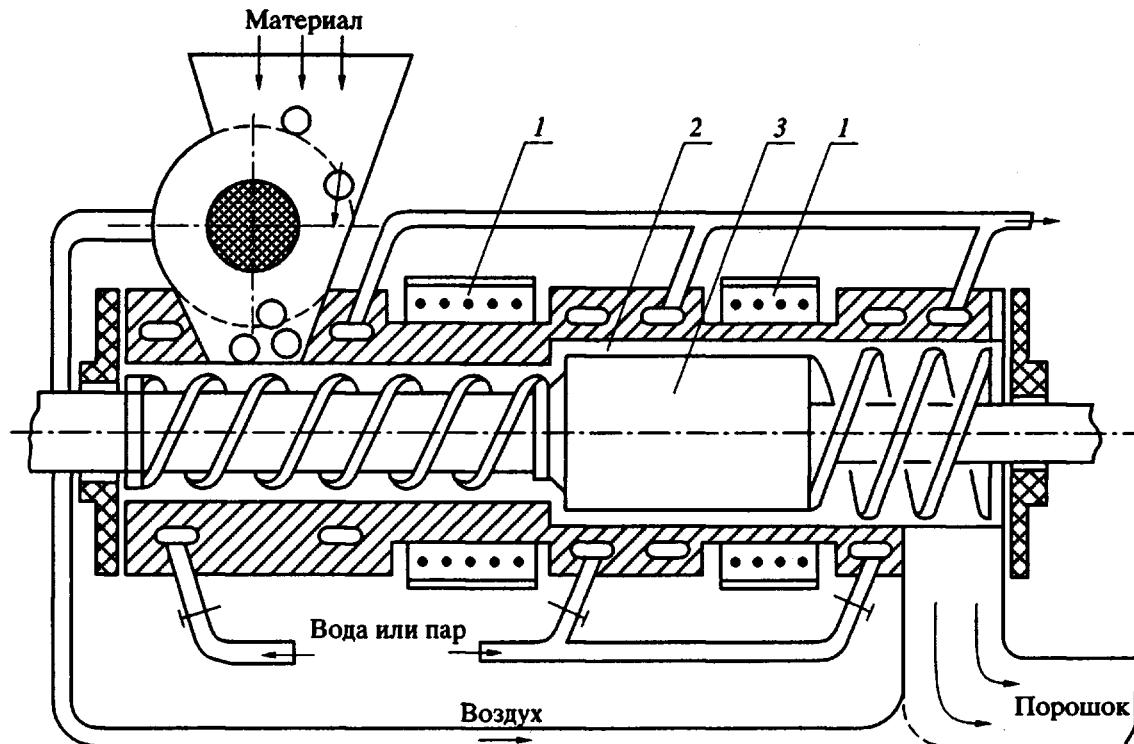


Рис. 5. Общая схема измельчающей установки роторного типа: 1 – нагревательные элементы, 2 – концентрический транспортный зазор камеры диспергирования, 3 – мелющий ротор.

туры и большей однородности поля сдвиговых напряжений удалось получить порошки ПЭНП с узким распределением частиц и средним размером 25 - 50 мкм. Эксперименты по измельчению ПЭНП в вискозиметре позволили измерить ряд характерных для данного процесса величин, например напряжение и скорость сдвига. Полимер нагревали в камере вискозиметра до 120°C, терmostатировали при этой температуре 20 мин, а затем начинали охлаждать расплав со скоростью 1.5 - 2 град/мин и запрессовывали его при 100°C в зазор между вращающимся ротором и статором, продолжая охлаждать с той же скоростью.

Эксперимент проводили при скоростях сдвига 30 и 240 с<sup>-1</sup> и ширине зазора между ротором и статором 0.25 мм. На рис. 4 приведены зависимости среднего значения напряжения сдвига от температуры при измельчении образцов ПЭНП, указанных в таблице. Полученные кривые можно разделить на три участка. Первый соответствует постепенному увеличению вязкости расплава при снижении температуры. Второй – началу кристаллизации расплава и его растрескиванию под действием сдвигового напряжения; на этом участке напряжение сдвига меняется незначительно. На третьем участке кривой происходит постепенное снижение напряжения сдвига по мере того, как весь полимер превращается в порошок. Увеличение в полимере доли высокомолекулярных

фракций приводило к возрастанию значения напряжения сдвига на втором участке кривой.

В работе [28] средние значения напряжения сдвига при измельчении ПЭНП были измерены также при изотермическом режиме процесса. В этом случае величина среднего напряжения сдвига снижалась по мере повышения температуры с 90 до 100 - 105°C. Более высокое предельное значение напряжения сдвига наблюдали при измельчении более высокомолекулярного продукта. Проведенная оценка удельных энергозатрат дала для образцов ПЭНП с различной ММ величины 50 - 200 кВт ч на тонну порошка.

## ЭКСТРУЗИОННОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПЭНП

Хотя периодический процесс измельчения ПЭНП может быть реализован в стандартных смесителях, преимущества непрерывного режима измельчения с четким контролем температурных и сдвиговых параметров процесса очевидны. Поэтому практически с самого начала были предприняты попытки использовать для этих целей стандартное и специально сконструированное экструзионное оборудование [7, 8, 11, 29].

В экструзионной технологии переработки полимерных расплавов накоплен огромный опыт подбора конфигурации шнеков и других элементов для одно- и двухшнековых экструдеров.

Были созданы несколько типов сравнительно простых роторных измельчительных установок небольшой производительности на основе одношнекового экструдера. Принципиальная схема одной из таких установок представлена на рис. 5.

С помощью специального смотрового окна было установлено, что тонкое измельчение полимера при охлаждении расплава или нагреве гранул до оптимальной температуры измельчения происходит в узкой зоне измельчающего ротора протяженностью 5 - 30 мм [11, 30]. Размер частиц порошка практически не изменяется при повторном пропуске через это устройство.

Диспергирующие установки [11, 29] обеспечивают получение порошков ПЭНП с достаточно узким распределением частиц по размерам (рис. 6). Метод позволяет варьировать средний размер частиц получаемого порошка путем изменения температурного режима и величины зазора между измельчающим ротором и цилиндром. Микроочастицы ПЭНП, полученные методом высокотемпературного сдвигового измельчения, отличаются развитой поверхностью (рис. 7). Зависимость величины удельной поверхности порошка ПЭНП, полученного в роторном диспергаторе "РОДАН", от ширины транспортного канала (зазора) между корпусом и ротором приведена на рис. 8.

Эксперименты по измельчению ПЭНП на двухшнековых экструдерах с различной конфигурацией шнеков показали, что из-за проскака материала через зоны измельчения и неоднородности создаваемого поля сдвиговых напряжений получаемые порошки крупнее, чем в специальных роторных установках. Для нужд промышленности необходимы порошки ПЭНП с широким диапазоном размеров частиц – от 10 до 500 мкм. С помощью твердофазного высокотемпературного упругодеформационного метода можно получить весь ассортимент требуемых порошкообразных материалов, который в настоящее время получают методами переосаждения из разбавленных растворов (ультратонкие порошки), криогенным методом и методом дробления.

#### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ, СМЕСЕЙ И КОМПОЗИТОВ

ПЭНП широко использовали для разработки принципов упругодеформационного измельчения при повышенных температурах.

Основываясь на его свойствах, можно было ожидать, что легко измельчаться должны полукриSTALLические полимеры, характеризующиеся "псевдохрупким" деформационным поведением при температурах вблизи области плавления. Такими свойствами обладают сополимеры этилена

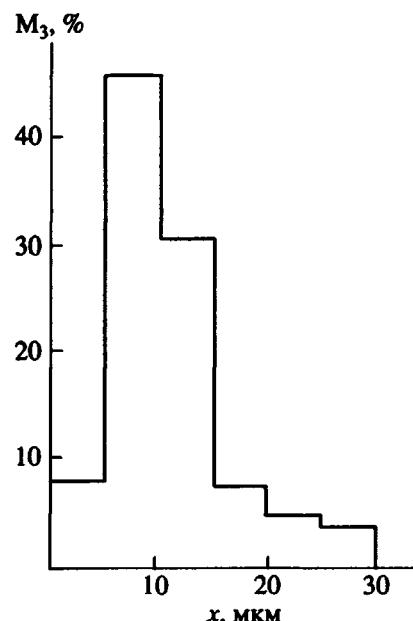


Рис. 6. Распределение по размерам частиц порошка ПЭНП с индексом расплава 7,0, полученного упругодеформационным методом [30].

с винилацетатом, некоторые сополимеры полизифиров и аморфно-кристаллические термопласти с низкой степенью кристалличности. Эти полимеры действительно легко измельчались в тонкодисперсные порошки при сравнимых с ПЭНП удельных энергозатратах.

Сложнее обстоит дело с тонким измельчением высококристаллических и аморфных термопластов. В этих случаях требуется применение специальных технологических приемов. Примером является тонкое измельчение ПЭВП. В отличие от ПЭНП он характеризуется высокой степенью линейности макромолекул и его деформируемость плавно увеличивается с ростом температуры вплоть до начала плавления [20, 31 - 33]. Естественно, что в этом случае ожидать снижения величины работы разрушения вблизи точки плавления не приходилось.

При использовании специально сконструированного одношнекового диспергатора "РОДАН-4" с наборным ротором, конструкция которого позволяла в широких пределах изменять геометрию зоны сдвигового измельчения, при напряжении сдвига  $10^7$  Н/м<sup>2</sup> удалось получить из ПЭВП порошко-волокнистый материал с удельной поверхностью 4 - 6 м<sup>2</sup>/г, состоящий в основном из сильно деформированных волокнистых частиц длиной от 100 мкм до 2 мм.

Этот материал обладает высокой кристалличностью и весьма близок по свойствам к волокнистому материалу "Synthetic pulp", выпускаемому по весьма сложной технологии с использованием органических растворителей [34].

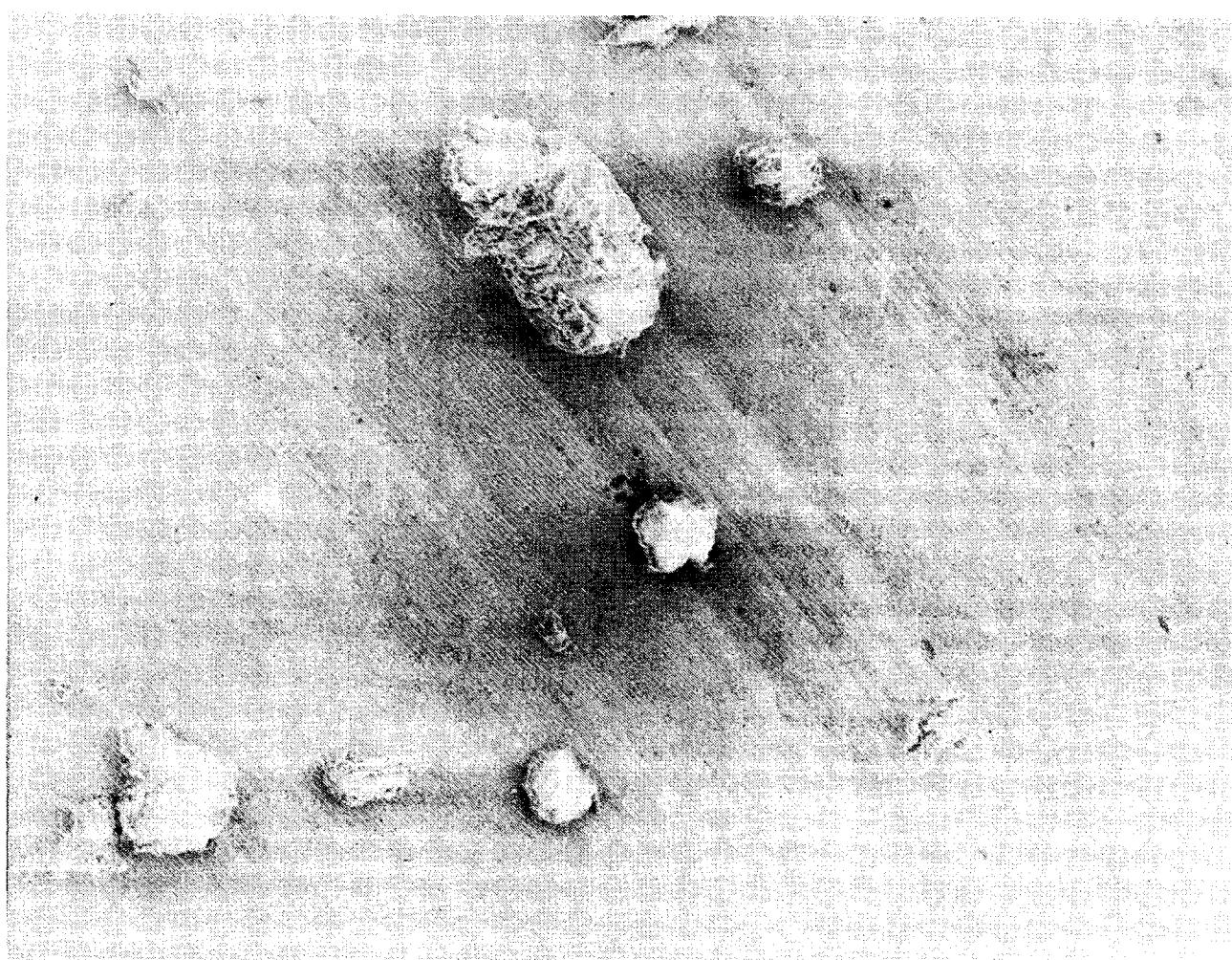


Рис. 7. Электронная микрофотография частиц порошка ПЭНП, полученных в роторном измельчителе.  $\times 300$ .

Порошок изотактического ПП удалось получить в роторном диспергаторе при ширине зазора между корпусом и ротором 1 мм в условиях кристаллизации расплава. Температура в зоне измельчения составляла 132 - 135°C. Порошок состоял из частиц вытянутой формы со средними размерами 100 - 200 мкм и удельной поверхностью 0.4 - 0.6 м<sup>2</sup>/г. Удельные энергозатраты были в 5 - 7 раз выше, чем при измельчении ПЭНП.

Положительные результаты были получены при твердофазном измельчении некоторых полiamидов, осуществляемом в режиме плавного нагрева материала. Одним из преимуществ роторных диспергаторов является их способность самонастраиваться на тот температурный режим, когда энергозатраты на измельчение становятся минимальными.

Одна из гипотез о механизме множественного разрушения полимеров при воздействии сильных сдвиговых деформаций базируется на представлении о гетерогенном характере материала, под-

вергаемого измельчению. Гетерогенность может создаваться кристаллитами,分散在玻璃化基质中，以及不同的微相。重要的是，机制可能涉及材料的变形，对于某些聚合物基质，因为它们可能引发裂纹生长。这个问题在聚合物复合材料力学中得到了详细的研究[24]，但通常研究者们关注的是试样中的裂纹生长问题。

没有一个无定形聚合物能够通过机械方法来破碎，即通过温度或应力下的玻璃化变形。从另一方面来说，在聚合物链的结构中，创造不均匀性总是有助于过程的进行，从而改善粉末的分散性和降低单位能耗。

аморфно-кристаллическим, так и к аморфным полимерам.

Так, введение небольших (несколько процентов) добавок атактического ПП к изотактическому полимеру значительно снижает удельные энергозатраты на его измельчение и позволяет уменьшить размер частиц порошка [35]. В работе [28] в ПП вводили частицы стеклобисера размером от 100 до 150 мкм. При добавке стеклобисера в количестве 3 мас. % наблюдали рост удельной поверхности порошка при увеличении размера включений.

Пластифицированный и непластифицированный ПВХ не поддается упругодеформационному измельчению. Однако при введении в него наполнителя (целлюлозный порошок) удается получить порошки с размером частиц 200 - 400 мкм при температуре, близкой к температуре стеклования.

Очевидно, что наполнители, вызывая охрупчивание полимерных матриц, способствуют множественному разрушению их при деформации в условиях фазовых переходов. Действие жестких наполнителей на процесс измельчения можно также связать с увеличением эффективной вязкости твердеющего материала и соответственно с увеличением напряжения сдвига.

Альтернативный подход к этой проблеме был предложен в работе [36]. Авторы установили, что при сдвиговом воздействии на высококонцентрированный раствор полiamидов в спиртах около температуры, близкой к пределу растворимости, или при охлаждении раствора из него выпадает тонкодисперсный порошок полимера. Уменьшение растворимости обусловлено ориентацией макроцепей в поле напряжения сдвига. Одновременно сдвиг, по-видимому, предотвращает агломерацию частиц в момент кристаллизации.

Этот метод, возможно, будет эффективен и для измельчения других полимеров в виде концентрированных растворов. К сожалению, использование органических растворителей значительно усложняет процесс и делает продукт более дорогим.

Добавки жестких наполнителей к полимерам в процессе измельчения вызывают ускоренный износ сдвиговых элементов экструдеров и роторных измельчителей. Поэтому основное внимание было удалено другим технологическим приемам, не связанным с удорожанием технологии.

Наибольший интерес вызвала возможность использовать упругодеформационный метод высокотемпературного измельчения для переработки в порошки полимерных смесей. Этому вопросу посвящено много публикаций [27, 30, 35, 37 - 39]. Вначале была исследована роль ПЭНП в различных полимерных смесях, исходя из представления о том, что ПЭНП может инициировать образование порошков из других полимеров. Были исследованы

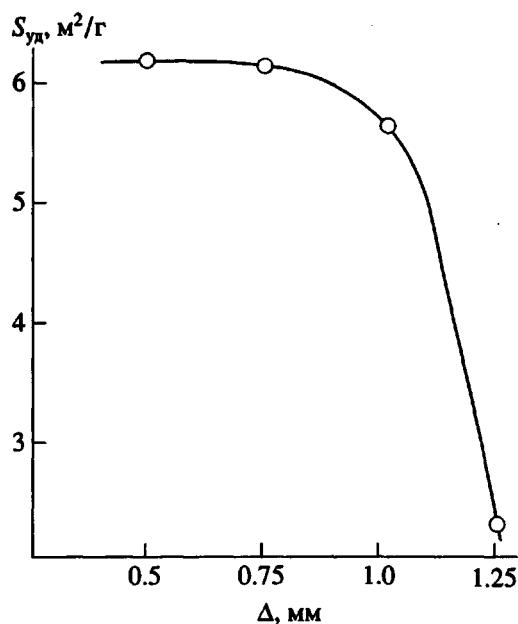


Рис. 8. Зависимость удельной поверхности порошка ПЭНП с индексом расплава 7.0 от ширины транспортного канала между корпусом и ротором диспергатора "РОДАН" [28].

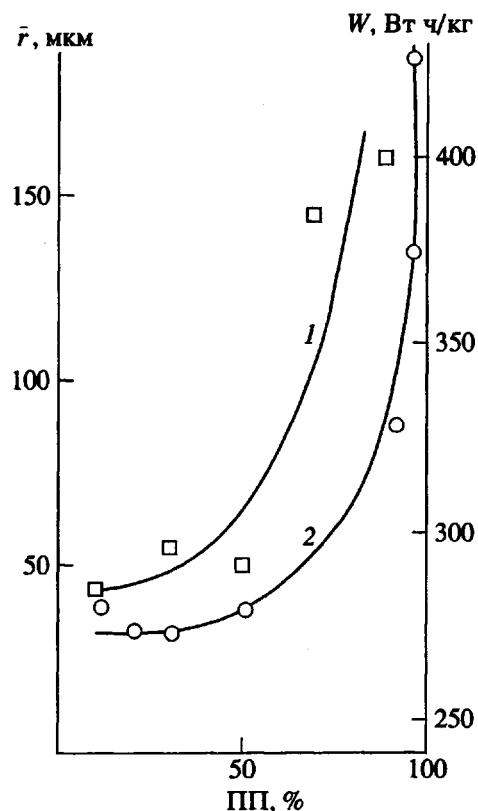


Рис. 9. Зависимости удельных энергозатрат (1) на порошкообразование и среднего размера частиц (2) порошков, полученных из смеси ПП-ПЭНП, от ее состава [30].

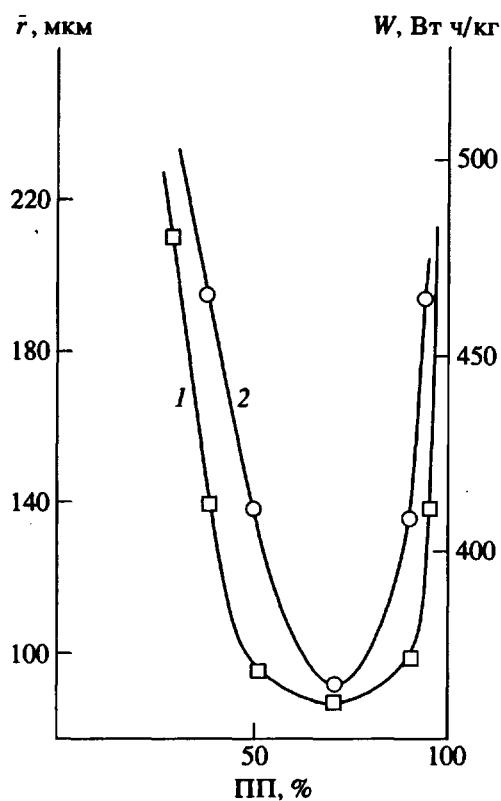


Рис. 10. Зависимости удельных энергозатрат (1) на порошкообразование и среднего размера частиц (2) порошков, полученных из смеси ПП-ПЭВП, от ее состава [30].

смеси различного состава на основе ПЭНП-ПП, ПЭНП-ПЭВП, ПЭНП-ПС, ПЭНП-ПК и другие. Особенности поведения смеси ПЭНП-ПП представлены на рис. 9. Уже небольшие добавки ПЭНП улучшили процесс порошкообразования. При увеличении содержания ПЭНП в смеси показатели процесса (размер частиц порошка, распределение по размерам, удельная поверхность частиц, удельный расход энергии) плавно приближались к таковым для чистого ПЭНП, и его роль в механизме измельчения была очевидна. Однако важно заметить, что при проведении процесса измельчения смеси путем охлаждения расплава в смесителе пластографа "Брабандер" в периодическом режиме были зафиксированы два пика на кривой зависимости крутящего момента роторов от продолжительности эксперимента (температуры).

Первый пик соответствовал кристаллизации ПП ( $139^{\circ}\text{C}$ ); второй – кристаллизации ПЭ ( $90 - 97^{\circ}\text{C}$ ). Это означает, что процесс соизмельчения происходит в два этапа.

На рис. 10 приведены зависимости средних размеров частиц порошков и удельных энергозатрат на измельчение, проводимое на роторном

измельчителе при переработке смеси расплавов ПП и ПЭВП в режиме охлаждения.

Оба полимера в отдельности с трудом поддаются упругодеформационному измельчению. Их смеси при соотношении, близком к 1 : 1, демонстрируют хорошую способность к измельчению, причем наблюдаемый минимум удельных энергозатрат и соответствующий ему минимум средних размеров порошка близки к показателям, полученным при измельчении ПЭНП.

И в этом случае эксперименты в пластографе "Брабандер" показали наличие двух пиков на кривой зависимости крутящего момента от температуры, соответствующих раздельной кристаллизации ПП и ПЭНП. В то же время частицы порошка имели одинаковый состав, т.е. порошкообразование сопровождалось эффективным перемешиванием компонентов.

В теории дробления твердых материалов минимуму размеров частиц порошка соответствует максимум расхода энергии. В случае упругодеформационного измельчения разгадку наблюданного феномена (обратной зависимости!) следует искать в зависимости прочности и деформируемости смеси взаимнерастворимых полимеров от состава смеси и ее структуры.

В работах [5, 38, 39] были исследованы деформационные свойства трехслойных пленок ПЭНП-ПП-ПЭНП и ПЭНП-медная фольга-ПЭНП. Трехслойную пленку подвергали одноосному изотермическому растяжению в интервале  $20 - 140^{\circ}\text{C}$ . Эту же пленку, а также пленку с медной фольгой деформировали на наковальнях Бриджмена в том же интервале температур. При растяжении внешние слои, состоящие из ПЭНП, ослабляют внутренний слой, ускоряя его разрушение. При температурах выше  $80^{\circ}\text{C}$  деформируемость трехслойной пленки становится в ~8 раз ниже, чем пленки из ПП в тех же условиях. Разрушение медной фольги на наковальнях Бриджмена также зависело от контакта с пленками ПЭ. В этом случае разрушение фольги происходило при меньшем угле поворота наковальни.

Последний результат коррелировал с разрушением медной фольги при ее пропускании через роторный измельчитель вместе с ПЭНП в режиме измельчения последнего [38].

Одно из возможных объяснений заключается в том, что микротрещины, возникающие в слоях ПЭ при сдвиговой деформации, способны проникать в слои других материалов (не только полимерных!) и способствовать их разрушению. В работах [38, 40, 41] отмечается влияние ПЭНП при его измельчении на такие наполнители, как волокна, бумага, сажа, графит и т.п. Все эти материалы подвергаются дополнительному измельчению и гомогенизации.

Изучено также измельчение и соизмельчение различных полимерных композитов совместно с

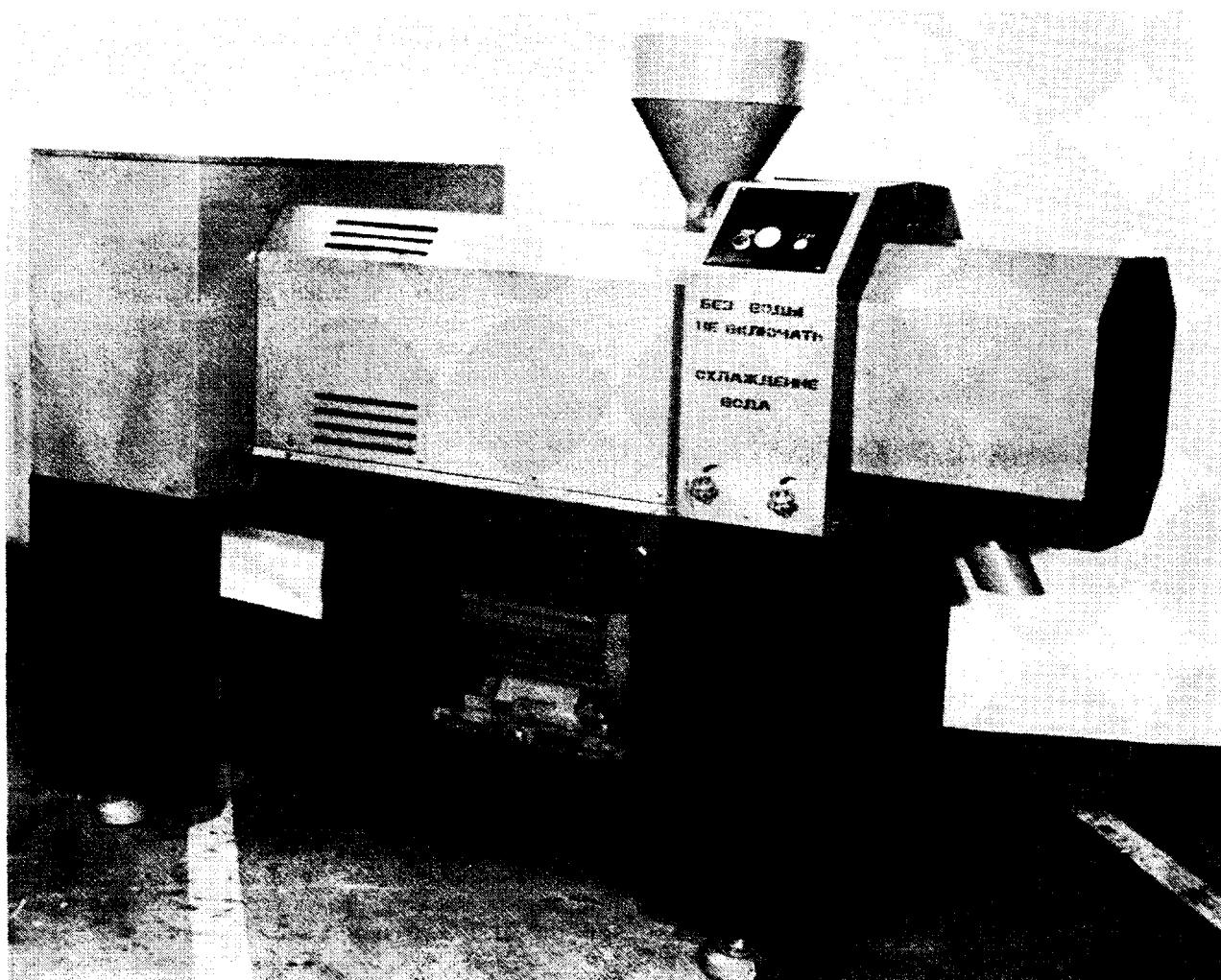


Рис. 11. Роторная установка "МИЛСТ" (фирма "Стимул", Москва), предназначенная для высокотемпературного измельчения резин и других полимеров.

термопластами, включая многослойные материалы типа линолеума, органопластики, искусственную кожу, ламинированную бумагу и т.п. Варьируя температуру измельчения от комнатной и выше, удавалось на роторном измельчителе и двухшнековом экструдере получать из этих материалов дисперсные порошки с размером частиц 100 - 500 мкм [42, 43].

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОРОШКИ

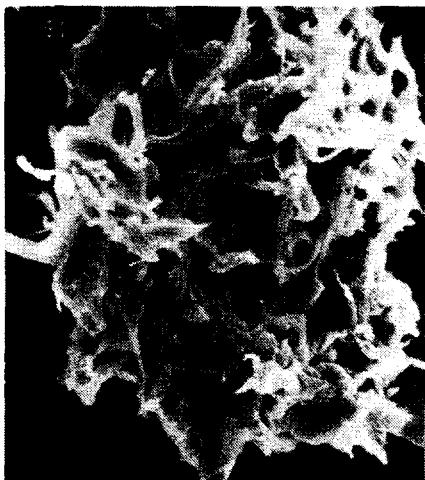
Рассмотренные выше механизмы упругодеформационного измельчения полимерных смесей, наполненных материалов и полимерных композитов открывают принципиально новые возможности для развития полимерной порошковой технологии. Как уже отмечалось, сейчас в мировой практике используют три основных способа получения полимерных порошков: переосаждение

из растворов для получения ультратонких порошков из термопластов, криогенное измельчение вязких пластиков, каучуков и резин, дробление при нормальной температуре с использованием комбинированного ударного, сдвигового воздействия, резания и истирания.

Все эти методы не позволяют направленно регулировать микроструктуру и морфологию получаемых порошков. При дроблении смесей полимеров, наполненных материалов и композитов процессы образования порошков носят статистический характер, и получаемая микроструктура частиц порошка полностью определяется структурой исходного материала.

Существует принципиальная возможность подвергать полученные порошки модификации путем поверхностной обработки, но это весьма дорогие и редко используемые процессы.

Упругодеформационный метод позволяет при измельчении двух- и многокомпонентных смесей



**Рис. 12.** Электронная микрофотография частицы порошка сшитого ПЭ с содержанием гель-фракции 80%. Измельчение в роторном диспергаторе при 80 - 90°C [58]. ×500.

полимеров благодаря последовательной кристаллизации компонентов при охлаждении расплава получать порошки со сложной микроструктурой и морфологией. Дополнительные возможности дает использование различных функциональных наполнителей, которые в зависимости от условий измельчения и состава полимерной смеси могут окклюдироваться полимером или, наоборот, располагаться на поверхности порошковых частиц. В случае использования электропроводящих наполнителей этот эффект позволяет получать материалы с аномально высокой или аномально низкой электропроводностью, необычными оптическими свойствами, высокой теплопроводностью, необычным сочетанием физических и механических свойств. Путем "соизмельчения" могут быть получены разнообразные порошки, включающие термопласти и трехмерные полимерные структуры. По существу это новое направление в порошковой технологии.

#### УПРУГОДЕФОРМАЦИОННОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ РЕЗИН

В отличие от термопластов у резин с ростом температуры не наблюдается четко выраженных фазовых переходов. Однако для рассматриваемого процесса высокотемпературного измельчения определенное значение приобретают другие особенности резины. Прежде всего, к ним следует отнести особенности температурной зависимости прочности, деформируемости и, следовательно, работы разрушения при сдвиговых деформациях, а также нерегулярность плотности сшивок по объему резины и наличие в ней частиц наполни-

теля. Прочность резин плавно уменьшается при повышении температуры; разрывное удлинение проходит через максимум в интервале 0 - 100°C. При температурах 100 - 160°C удельная работа механического разрушения снижается в несколько раз по сравнению с комнатной температурой. Уже первые опыты по измельчению модельных и технических резин в экструдере, а затем в роторном измельчителе дали положительные результаты: происходит образование порошка при сдвиговом воздействии; удельные затраты энергии снижаются при увеличении температуры симбатично с величиной удельной работы разрушения; выбор оптимальной температуры ограничен термодеструкцией резины. Параллельно выяснилось, что этот процесс легче управляем, чем процесс измельчения пластиков, так как не нужно плавить, а затем охлаждать материал и отводить тепло кристаллизации. Важно и то, что измельчение может происходить в достаточно широком интервале температур.

Процесс измельчения резин требует более низких напряжений сдвига и менее чувствителен к масштабным переходам при создании промышленного оборудования. Благодаря этому производительность экструдера при измельчении резин оказалась на порядок выше, чем при измельчении термопластов.

Однако специфичность механизма деформационного разрушения резин сказалась в том, что для большинства ее типов не удалось получить порошки с высоким содержанием фракции меньше 100 мкм. Зато измерения удельной поверхности показали, что она значительно выше, чем у криогенных порошков такого же размера.

Исследования механизма измельчения под воздействием напряжения сдвига показали [44 - 46], что при деформировании в сложнопрессованном состоянии в резине возникают различные объемные дефекты: искажения поверхности, спиральные трещины, вторичные микротрещины. При критическом для каждого типа резин значении напряженности сдвига и деформации происходит разрушение больших кусков на меньшие, которое носит ступенчатый характер.

Одной из причин би- и полимодальности распределения частиц порошка по размерам является неоднородная плотность сшивки в материале. Особенно это относится к шинной резине. Оказалось, что более плотная сетка соответствует более мелким частицам получаемого порошка. Если измельчение проводится при температурах выше 120 - 140°C, то частицы содержат ядро с повышенной плотностью сшивки, окруженное слоем с пониженным содержанием гель-фракции. Если измельчение проводят в интервале 80 - 120°C, частицы более однородны по составу. При 160 - 180°C содержание гель-фракции резко снижается, наблюдается интенсивная агломерация частиц.

Модельные эксперименты с вулканизатами, полученными на основе различных каучуков, показали, что природа эластомера значительно влияет на параметры получаемых порошков и степень протекания механо-химических реакций. Например, самые тонкие порошки удалось получить из вулканизированного этиленпропиленового каучука.

Введение различных модифицирующих добавок в резину может оказывать существенное влияние на протекание процесса измельчения. Этим процесс упругодеформационного измельчения принципиально отличается от процессов дробления.

Установлено, что добавка дисперсных минеральных наполнителей к резине в количестве 5 - 15% приводит к уменьшению размеров получаемых порошков и снижению удельных энергозатрат. В данном случае возможно получение порошков, в которых более 50% частиц имеет размер меньше 100 мкм. Минеральные наполнители вызывают охрупчивание резин и тем самым снижают величину удельной работы разрушения. К сожалению, этот эффект сопровождается усиленным износом сдвиговых элементов экструдера, так что практическая ценность такого приема вызывает сомнения.

Некоторые успехи были достигнуты при введении в резину поверхностно-активных веществ. Добавление серы или других ингредиентов вулканизации с целью увеличения плотности сшивки способствует более тонкому измельчению, но сопровождается удорожанием продукта.

Особое место занимает соизмельчение резин с добавками термопластов. По сути, это получение композиционных порошков, о которых говорилось выше. Особый эффект дает добавка ПЭНП. Даже весьма небольшие добавки оказывают заметное влияние на форму, характеристику поверхности получаемых частиц [47]. При добавлении 20 - 25% ПЭНП морфология частиц значительно меняется, а размер резиновых включений резко уменьшается.

В специальных экспериментах было показано, что смеси ПЭНП с каучуками эффективно соизмельчаются, образуя сложные морфологические структуры. Установлен факт механохимической прививки ПЭНП к каучуку [48, 49]. Однако при измельчении отходов резины добавка существенных количеств ПЭНП приводит к снижению производительности экструдера в 2 - 4 раза из-за увеличения тепловыделения в зоне измельчения.

Первые промышленные экструзионные установки для упругодеформационного измельчения технических отходов резин были запущены на основе различных двухшнековых экструдеров в 1983 г. Это было первое промышленное использование метода. В ходе эксплуатации

экструдеров с диаметрами шнеков 90 и 120 мм была достигнута высокая производительность (500 - 1000 кг/ч) при получении резиновых порошков со средним размером частиц 300 - 800 мкм. Удельные энергозатраты составили 120 - 160 кВт ч/т. Это в 5 - 6 раз ниже, чем расход энергии на дробильных вальцах, где основная масса получаемой крошки имеет размер 3 - 5 мм. Позднее для измельчения шинной резины были созданы специализированные промышленные установки.

Комплектная установка на базе двухшнекового экструдера с повторным измельчением крупной фракции, отделяемой сепарированием, создана фирмой "Росполимер" в Москве. В качестве продукта фирма предлагает три фракции резинового порошка: меньше 250 мкм, 250 - 500 мкм, 500 - 1000 мкм. Металлокорд отделяют перед измельчением, текстильный корд удаляется в процессе измельчения.

Фирма "Берсдорфф" совместно с институтами Российской академии наук разработала свой вариант процесса измельчения шин, опираясь на патент [50]. Предварительно металлокорд и текстильный корд отделяются от резины на специальном каландре. В двухшнековом экструдере ZE-90 измельчение производят при 80 - 120°C, что полностью исключает вредные выбросы в атмосферу вследствие термодеструкции резины.

Фирмой запатентован [51] способ промежуточного охлаждения порошка резины водой вне экструдера в специальных спиральных вибродтранспортерах, из которых после сепарации тонкой фракции материал возвращается в соответствующие зоны экструдера. Конечные фракции порошка имеют размер менее 100 мкм и от 100 до 600 мкм.

В работе [52] описан эксперимент по сдвиговому деформационному измельчению резин на лабораторной установке, представляющей собой вальцы с независимым приводом каждого вала. При высоком коэффициенте трения (более 100 : 1) и температуре 100 - 120°C наблюдало тонкое измельчение резин. В этой установке время сдвигового воздействия значительно меньше, чем в экструдере, где используют 2 - 3 зоны сдвиговых элементов для предотвращения "проска" крупных частиц.

Фирма "Стимул" (Москва) освоила выпуск малогабаритных роторных измельчителей, на которых можно достичь производительности 35 - 40 кг/ч при измельчении резин (рис. 11).

В настоящее время в России, Узбекистане, на Украине работают промышленные экструзионные установки по измельчению производственных и потребительских отходов резин. Первая промышленная установка работает в ФРГ (г. Фергольц). Большое производство по лицензии "Росполимер"

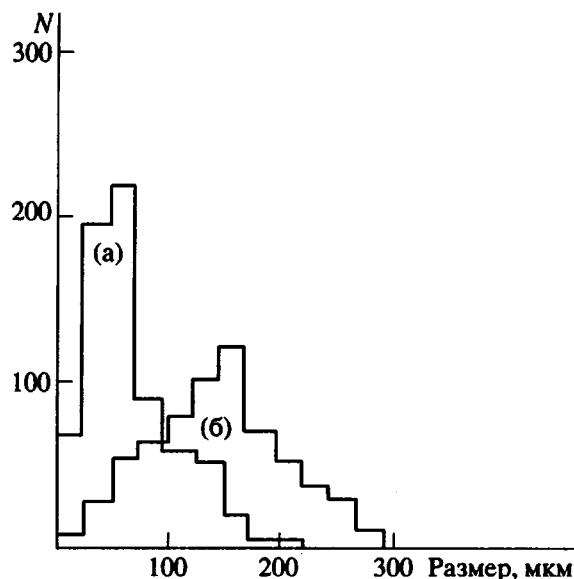


Рис. 13. Гранулометрический состав порошка сшитого ПЭ с содержанием гель-фракции 84%, полученного измельчением в роторном диспергаторе при 80 - 90 (а) и 140°C (б) [58].

создается в Китае. Обсуждается вопрос о строительстве подобных установок в США.

Еще недавно предметом дискуссий было сопоставление свойств регенерата и полученного криогенным методом резинового порошка при их использовании в качестве добавок к резиновым смесям [53 - 55]. Теперь же в связи с появлением на рынке резиновых порошков, полученных упругодеформационным методом, все более актуальным становится их сопоставление с криогенными порошками.

Как уже отмечалось выше, экструзионные порошки обладают большей удельной поверхностью, что обеспечивает большую реакционную способность. Кроме того, показано, что в резиновых смесях, где модуль Юнга дисперсионной среды выше, чем у добавленного экструзионного порошка, происходит деагломерация частиц последнего вплоть до размера 5 - 20 мкм при вальцевании.

При массовом производстве резиновых порошков из изношенных шин, мировые запасы которых составляют миллионы тонн и продолжают расти, все более важное значение будут иметь новые области использования этих полупродуктов. Максимальное возможное применение их в производстве новых шин едва ли превысит рубеж 20 - 25%. Оценки возможности использования порошков в резино-технической промышленности, резино-битумных смесях, автодорожных покрытиях, антикоррозионных пастах и т.п. показывают, что здесь существуют сравнительно небольшие резервы.

Нам представляется наиболее перспективным использование тонких резиновых порошков в производстве резинопластов – пластиков, наполненных резиновыми частицами. Технически возможно создать широкую гамму ударопрочных дешевых материалов, используя в качестве матриц ПЭ, ПП, ПВХ, ПС, полиуретаны, фенольные смолы и др. Комбинируя резиновые порошки с отходами пластиков, можно получить материалы типа искусственного дерева. Экструзионный метод соизмельчения открывает большие возможности для создания таких материалов.

### УПРУГОДЕФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ

Большинство пространственно сшитых полимеров не используют для повторной переработки. В виде тонкодисперсных порошков их можно добавлять в исходные продукты подобно тому, как это делается с резиновыми порошками. Метод упругодеформационного высокотемпературного измельчения позволяет переработать в тонкодисперсные порошки такие материалы, как сшитый ПЭ, полиуретаны (жесткие и эластичные), ПТФЭ, полиэфиры, пенопласти, многослойные полимерные пленки, покрытия и т.п. Отходы сшитого ПЭ в больших количествах накапливаются в кабельной промышленности. Разработке метода их тонкого измельчения и повторному использованию порошков в композициях посвящены работы [56 - 60]. Композиции с добавкой тонкодисперсного порошка сшитого полимера не уступают по свойствам исходному сшитому ПЭВП.

Форма частиц и рельеф их поверхности зависят от плотности поперечных связей в сшитом продукте. Микрофотография частицы порошка, полученной измельчением сшитого ПЭ, содержащего 80% геля, приведена на рис. 12. Смеси ПЭНП с добавкой порошка сшитого ПЭ при переработке давали прозрачные пленки с хорошиими деформационно-прочностными свойствами. Оптимум механических свойств был получен при высоком содержании порошка в смеси.

На рис. 13 представлен гранулометрический состав порошка, полученного при измельчении сшитого ПЭ с содержанием гель-фракции 84% в роторном измельчителе при двух значениях температуры.

Различные марки сшитых полиуретанов легко измельчались в роторном измельчителе при 140 - 160°C, образуя порошки со средним размером частиц 50 - 150 мкм.

ПТФЭ перерабатывают в изделия спеканием порошков. Отходы этого материала поддаются высокотемпературному упругодеформационному измельчению при 100 - 140°C.

## УПРУГОДЕФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Применение двухшнековых экструдеров и роторных диспергаторов для измельчения природных полимеров имеет существенные преимущества перед использованием другого оборудования. Деформирование сдвигом позволяет разрушить даже самые прочные молекулярные структуры, столь характерные для оболочек зерен, плодов, а также волокон растительного и животного происхождения. При этом возможно однородное измельчение различных по твердости частей и структур.

Известно, что у семян злаков, ягод и плодов основное количество витаминов и микроэлементов содержится в оболочках. Например, у клюквы до 80%, в оболочке и зародыше пшеницы до 70 - 95%. Все эти витамины и микроэлементы целесообразно использовать в питании, а для этого оболочки предварительно следует измельчить до размера частиц менее 200 - 400 мкм.

В работах [60, 61] в экструдере и диспергаторе удалось измельчить отруби пшеницы до размера 250 мкм. Процесс осуществляли при 30 - 40°C, чтобы избежать денатурации белков. Добавка диспергированных отрубей в обычную муку позволила существенно улучшить качества получаемого хлеба: он стал более ароматным и гораздо дольше сохранял свежесть.

Приготовление порошков для детского и лечебного питания производят путем сублимационной сушки свежих ягод и плодов с последующим тонким измельчением. Такие порошки полностью сохраняют весь комплекс витаминов и других полезных веществ. Применение диспергаторов позволяет получать из сухих ягод, плодов и овощей тонкие порошки при низких энергозатратах.

Отход производства хлопка – линт представляет собой легко слипающийся в виде волокон длиной 5 - 7 мм материал. Переработка линта в роторном диспергаторе позволяет получать однородный сыпучий продукт, который можно использовать для изготовления микроцеллюлозы и горючих составов [62].

Переработка в экструдерах грубых растительных кормов, в том числе соломы и веток, сопровождается не только их тонким измельчением, но и увеличением содержания сахаров за счет гидролиза. В результате питательность корма заметно увеличивается.

В настоящее время у нас в стране отходы натуральной кожи не используются. Только в обувной промышленности потери достигают 20 - 25% от общего потребления. В процессе упругодеформационного измельчения отходы любой кожи удается с относительно низкими энергоза-

тратами перевести в порошок с размером частиц 200 - 400 мкм. Один из путей его использования – введение порошка в ПВХ в количестве 20 - 25 мас. %. Из этой смеси можно получать искусственную кожу с хорошими прочностными и гигиеническими свойствами. Этот процесс был разработан Институтом авиационных материалов и фирмой "Стимул".

Измельчение шелухи подсолнечника и получение из нее строительных материалов, получение корма для птиц из маxового птичьего пера, изготовление порошковой приправы из отходов производства томатной пасты, получение муки из костей рыб, животных, панцирей крабов и др. – все это примеры успешного использования упругодеформационного метода.

В заключение остановимся на особенностях переработки отходов натурального шелка. На стадии размотки коконов более 30% материала теряется. Отходы представляют собой высококристаллические нити, состоящие из водорастворимого серцина во внешних слоях и фиброна в центральной части. Материал не плавится, и лишь с большим трудом поддается растворению.

В совместной работе ИХФ РАН и Ташкентского института текстильной и легкой промышленности была исследована возможность переработки отходов шелка в роторных диспергаторах. Когда шелк измельчали при 80 - 90°C с добавками ПЭНП [41, 63], производительность измельчения повышалась, длину волокон можно было уменьшить почти до 50 мкм, а их боковая поверхность оставалась достаточно гладкой и полностью сохранялись кристаллическая и двулучепреломляющие свойства волокон. Измельченный шелк в количестве до 30 мас. % вводили в расплав ПЭНП, получая композиты с высокой прочностью и жесткостью.

Установлено [64], что переработка в диспергаторе волокон шелка вместе с кристаллогидратами солей некоторых металлов сопровождается разрушением кристаллической структуры обоих компонент, в результате чего образуется высококонцентрированный раствор шелка, затвердевающий при температуре ниже 70 - 100°C. В работе получены растворы с содержанием шелка до 55 мас. % и низким содержанием воды – всего 5 - 10 мас. %. Такие твердые растворы хорошо смешиваются с дополнительным количеством воды и могут быть использованы для формования вторичных шелковых волокон. Наряду с этим было показано, что вводя в диспергатор смесь из кристаллогидрата, волокон шелка и волокон полиакрилонитрила, можно получить раствор этих полимеров, используемый для формования бинарных волокон шелк-полиакрилонитрил.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 15 лет, прошедших с момента открытия высокотемпературного упругодеформационного измельчения полимеров, этот метод занял прочное место среди других методов получения полимерных порошков. Очевидно, что он обладает рядом преимуществ, среди которых относительно низкий расход энергии, развитая поверхность получаемых порошков, возможность получать композиционные порошки с заданной структурой частиц. Поскольку твердофазное измельчение сопровождается механохимическими эффектами, метод открывает широкие возможности по совмещению процессов измельчения и химической модификации порошков в одном аппарате. Большие перспективы метода для утилизации и повторного использования отходов пластиков, резин, композитов уже осознаны в промышленности.

Такие направления в использовании метода, как создание композиционных порошков с особыми физическими, электрическими, оптическими и другими свойствами, а также механохимическая модификация являются совершенно новыми и требуют детального изучения.

Первые установки, использующие новый метод, уже работают, но это не означает, что все научные и технические вопросы решены. Проблема теплоотвода и масштабного перехода к аппаратуре большой мощности является весьма важной для широкого применения метода в промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bouteville A.F.* // Recycling of Rubber Waste. UNIDO Report SI/yug/86/865. Vienna, 1987.
2. *Макаров В.М., Дроздовский В.Ф.* Использование амортизованных шин и отходов производства РТИ. Л.: Химия, 1986. С. 248.
3. *Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН ССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153.
4. *Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
5. *Хачатрян А.М., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Поддымай Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 466.
6. *Чеботаревский А.Э., Ениколопов Н.С., Никольский В.Г., Миронов Н.А., Панченков Г.М., Котлов И.М., Габутдинов М.С., Гильмьянов Ф.Г.* А. с. 1022735 ССР // Б. И. 1983. № 22. С. 15.
7. *Enikolopov N.S., Wolfson S.A., Nepomnjaschie A.I., Nikolskie V.G., Teleshov V.A., Filmakova V.A., Brinkman H., Pantzer E., Uhland E.* Deutsche Pat. 3332629. 1983.
8. *Enikolopov N.S., Wolfson S.A., Nepomnjaschie A.I., Nikolskie V.G., Teleshov V.A., Filmakova V.A.* Pat. 4607797 USA. 1986.
9. *Ениколопов Н.С., Никольский В.Г., Кармилов Ю.А., Непомнящий А.И., Бражников Е.М., Фильмакова Л.А., Хачатрян А.М.* А. с. 1213612 ССР // Б. И. 1993. № 41/42. С. 195.
10. *Enikolopian N.S., Akopian E.L., Nikolskii V.G.* // Makromol. Chem., Suppl. 1984. № 6. Р. 316.
11. *Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН ССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
12. *Ениколопов Н.С., Никольский В.Г., Исламов Б.Х., Ветшева А.С., Кармилов А.Ю., Миронов Н.А., Мухтасимов Ф.Н., Стырикович Н.М., Филиппов В.В., Красоткина И.А., Хачатрян А.М.* А. с. 1548188 ССР // Б. И. 1990. № 9. С. 107.
13. *Никольский В.Г., Стырикович Н.М., Филиппов В.В., Гнездилова Р.Б., Финкель Э.Э., Кечекьян А.С.* А. с. 1597284 ССР // Б. И. 1990. № 37. С. 36.
14. *Biedenkopf G.* // Kunststoffe und Gummi. 1966. В. 5. № 1. S. 11.
15. *Вильниц С.А., Гальперин Н.И., Каплунов Я.Н., Вапна Ю.М., Гуль В.Е.* // Регенерация и другие методы переработки старой резины. М.: Химия, 1966. С. 49.
16. *Schaub R.* // Kunststoffe. 1987. В. 3. № 6. S. 104.
17. *Steidl D.* // Chem. Ind. 1976. V. 28. № 11. P. 645.
18. *Biller E.* // Ernährungsindustrie. 1980. № 11. S. 26.
19. *Вильниц С.А., Вапна Ю.М.* // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1981. Т. 14. С. 127.
20. *Burford R., Pittobo M.* // J. Mater. Sci. Lett. 1983. V. 2. № 8. P. 422.
21. *Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Кечекьян А.С., Никольский В.Г., Стырикович Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2362.
22. *Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Никольский В.Г.* // Докл. АН ССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 889.
23. *Enikolopian N.S., Akopian E.L., Styrikovich N.M., Ketchekian A.S., Nikolskii V.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 6. P. 129.
24. *Berlin A.A., Wolfson S.A., Enikolopian N.S., Negmatov S.S.* Principles of Polymer Composites. Heidelberg: Springer Verlag, 1986. P. 125.
25. *Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Гай М.И., Акопян Е.Л., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН ССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 129.
26. *Ениколопян Н.С., Фридман М.Л.* // Докл. АН ССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 379.
27. *Ениколопян Н.С., Фридман М.Л., Кармилов А.Ю.* // Докл. АН ССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 134.
28. *Акопян Е.Л.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт синтетических полимерных материалов РАН, 1993.
29. *Ениколопов Н.С., Никольский В.Г., Бражников Е.М., Акопян Е.Л.* А. с. 1120587 ССР // Б. И. 1993. № 41/42. С. 195.

30. Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2403.
31. Рочер Дж.А., Рединг Ф.П. // Кристаллические полиолефины. М.: Химия, 1970. Т. 2. С. 242.
32. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. С. 357.
33. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. С. 448.
34. Wolpert V.M. Synthetic Polymers and Paper Industry. San. Franc. Publ., 1977. P. 264.
35. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
36. Малкин А.Я., Березовский А.В., Гудиленко М.Н., Андрианова Г.П. Рос. пат. Заявка 93-006229/05. 1993.
37. Ениколопян Н.С., Хачатрян А.М., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Платэ И.В., Федорова Е.А., Филиппов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2397.
38. Ениколопян Н.С., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Лядовская Е.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 126.
39. Хачатрян А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ленинград: Ленинградский филиал ЕрПИ, 1986.
40. Никольский В.Г., Исламов Б.Х., Красоткина А.И., Филиппов В.В. А. с. 1469293 СССР // Б. И. 1989. № 12. С. 183.
41. Исламов Б.Х. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Ташкентский госуниверситет, 1991.
42. Shutov F., Volfson S., Ivanov G. // Aiche 1992, Annual Meeting. Miami Beach, Fl. T-56 (187E).
43. Ениколопян Н.С., Абалихина Т.М., Прут Э.В., Балашова Е.А., Кнуниянц М.И., Потапов В.В. А. с. 1650662 СССР // Б. И. 1991. № 19. С. 97.
44. Дорфман И.Я., Крючков А.Н., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 141.
45. Крючков А.Н., Дорфман И.Я., Кнуниянц М.И., Прут Э.В. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 186.
46. Вольфсон С.А. // Изобретатель и рационализатор. 1984. № 1. С. 3.
47. Shutov F., Ivanov G., Arastoopour H., Volfson S. // Proc. of Am. Chem. Soc. PMSE. 1992. V. 67. P. 112.
48. Даниэлян В.Г., Тополкараев В.А., Чепель Л.А., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 4. С. 906.
49. Даниэлян В.Г., Тополкараев В.А., Чепель Л.А., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1986. Т. 18. № 2. С. 308.
50. Enikolopov N.S., Nepomnjaschie A.I., Filmakova V.A., Sherstnev P.P. Pat. 4607796 USA. 1986.
51. Hermann Berstorff. Deutsche Pat. 4128630. 1992.
52. Соловьев Е.М. // Каучук и резина. 1984. № 7. С. 42.
53. Grebenkina Z., Makarov V. // Inter. Polym. Sci. and Technol. 1974. V. 12. № 12. P. 2420.
54. Murtland W. // Elastom. 1981. V. 7. № 1. P. 13.
55. Murtland W. // Europ. Rubb. J. 1981. V. 163. № 5. P. 18.
56. Машинская Г.П., Александрова Л.Б., Кнебельман А.М., Кипнис Б.М. // Вестник Ноу-Хай. 1993. № 2. Вып. 1. С. 89.
57. Никольский В.Г., Стырикович Н.М., Филиппов В.В., Гнездилова Р.Б., Финкель Э.Э., Кечекьян А.С. А. с. 1606343 СССР // Б. И. 1990. № 42. С. 80.
58. Караджев А.К., Гнездилова Р.Б., Горьков Д.А., Кечекьян А.С., Никольский В.Г., Стырикович Н.М., Филиппов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 98.
59. Никольский В.Г., Караджев А.К., Филиппов В.В., Горьков Д.А., Стырикович Н.М., Кечекьян А.С., Гнездилова Р.Б., Финкель Э.Э. // Тр. II Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии. Обнинск, 1990. С. 188.
60. Караджев А.К. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
61. Геворкян М.О., Непомнящий А.И., Щербатенко В.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1403.
62. Бахрамов М.Б., Давранов Б.К., Мягкова Н.В., Сагатова Т.А. // Пути повышения эффективности использования вторичных полимерных ресурсов. Кишинев, 1989. С. 276.
63. Исламов Б.Х., Никольский В.Г., Мухтасимов Ф.Н. // Докл. АН УзССР. 1989. Т. 25. № 7. С. 43.
64. Исламов Б.Х., Красоткина И.А., Никольский В.Г. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по смесям полимеров. Казань, 1990. С. 69.

# Strain-Assisted Fracture and Grinding of Solid Polymeric Materials. Powder Technologies

S. A. Vol'fson and V. G. Nikol'skii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract –** The paper reviews experimental investigations in the elastic-strain-assisted grinding of various solid polymers (plastics, elastomers, and natural polymers) under conditions of the combined action of shear stresses, pressure, and elevated temperature. Various aspects of this method are considered in the context of its possible application for the obtaining of finely divided polymer powders and composite powder materials, and for the utilization of various waste products.

Сдано в набор 27.02.94 г.  
Офсетная печать Усл. печ. л. 20.0  
Тираж 723 экз.

Подписано к печати 14.05.94 г.  
Усл. кр.-отт. 147 тыс.  
Заказ 1196

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>  
Уч.-изд. л. 19.8  
Цена 200 р.