

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ¹

© 1997 г. М. И. Кнуянц, Е. Л. Акопян, Т. В. Белина, С. А. Першин, А. Н. Крючков

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук

117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 22.10.96 г.

Принята в печать 21.11.96 г.

Исследовано высокотемпературное измельчение модельного полимера на основе ПЭВП и ПЭ-воска. Установлено, что введение низкомолекулярных фракций в материал резко повышает его способность к измельчению. Показано, что на процесс измельчения наряду с деформационно-прочностными характеристиками существенное влияние оказывает коэффициент трения материала. Подтверждено, что высокотемпературное измельчение можно рассматривать как последовательный процесс разрушения материала.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 15 лет широко развивается метод высокотемпературного (упруго-деформационного) измельчения полимеров, который позволяет получать тонкодисперсные порошки при сдвиговом деформировании ряда термопластов и смесей полимеров в области температур вблизи фазового перехода (криSTALLизации). Данным способом были получены порошки из ПЭНП [1], ПП [2, 3] и ПЭВП [4], порошки с наибольшей дисперсностью – из ПЭНП. При измельчении ПП порошки были с довольно крупными частицами. При измельчении ПЭВП удавалось получить лишь волокнистый материал из сильно деформированных частиц длиной от 100 мкм до 2 мм. Высокодисперсные порошки получали также при измельчении смесей полимеров, таких как ПЭВП–ПП, ПЭНП–ПП [5], ПЭНП–ПС и т.д.

Высокотемпературное разрушение объясняют [6] гетерогенным строением материала, подвергаемого измельчению. При этом под гетерогенностью можно понимать для смесей полимеров фазовые неоднородности, а для аморфно-кристаллических гомополимеров наличие кристаллической и аморфной фаз.

Высокотемпературное разрушение ПЭНП связывают со значительным падением деформационно-прочностных характеристик полимера в температурной области его предплавления [7].

Степень падения предельных деформаций ПЭНП связана с наличием в полимере низкомолекулярных фракций. Показано, что при удалении низкомолекулярных фракций предельные удлинения ПЭНП увеличиваются в 2–3 раза. Однако влияние низкомолекулярных фракций на процесс измельчения полимеров однозначно не выяснено.

Цель настоящей работы – исследование влияния низкомолекулярных фракций на процесс высокотемпературного измельчения ПЭВП в специально приготовленных смесях ПЭВП–полиэтиленовый воск (ПВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали смеси на основе ПЭВП (марка 27773) и ПВ-300 с содержанием воска 1, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20, 25, 40 мас. %. Смеси получали на лабораторном одношnekовом экструдере ЭИ-32 при 160°C. Смеси с малым содержанием ПВ (до 10%) получали разбавлением предварительно полученного концентрата (ПЭВП : ПВ = 80 : 20). Смеси с содержанием ПВ более 10% также вторично пропускали через экструдер для того, чтобы создать одинаковые условия смешения для всей серии образцов.

Температуру плавления $T_{\text{пп}}$, фазовую структуру и гомогенность смесей исследовали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 16 град/мин.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09599а).

ММР компонентов определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Millipore"; параметры ММР даны ниже.

	ПВ-300	ПВ-277
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	102	131
M_n	1249	10361
M_w	5100	75116
M_z	13064	331274
M_{z+1}	22542	700948
M_w/M_n	4.08	7.25

Порошки смесей получали также на экструдере ЭЙ-32, оснащенном специальной измельчающей головкой роторного типа [6] при температуре расплава 160°C и температуре на выходе измельчающей головки 50°C.

Удельную площадь поверхности порошков определяли на приборе "Газометр ГХ-1", используя смесь Не-Аг, содержащую 20% Аг. Для полученных порошков она составляла порядка 0.7–1.5 м²/г. Ввиду того, что измерение малых поверхностей на указанном приборе сопряжено с большими ошибками, мы провели эксперименты, используя различные навески порошка. Оказалось, что площадь поверхности порошка прямо пропорциональна его навеске. Таким образом, используя данную методику, можно достаточно надежно проследить влияние добавок воска на относительное изменение удельной поверхности материала. Форму и внешний вид порошков контролировали также с помощью оптического микроскопа МБС-9 при увеличении от 8 до 56.

Силу трения измеряли на специально разработанной приставке к испытательной машине 2038-0.05. Применение стандартных установок было затруднено необходимостью термостатирования образцов и их разрушением при проведении высокотемпературных испытаний вследствие низкой прочности. Установка представляла собой наклонную плоскость, изготовленную из стали толщиной 0.5 мм, на которой укрепляли пластинку исследуемого материала размером 70 × 30 × 0.3 мм. По пластинке скользил бруск металла, на котором также была укреплена пластина исследуемого материала. Для изучения трения при повышенных температурах была изготовлена термостабилизирующая ячейка, позволяющая поддерживать температуру с точностью до 0.5 град без градиента по высоте. Силу трения определяли в условных единицах как полуразность нагрузок на силоизмерительную ячейку при движении бруска с закрепленным материалом вверх и вниз по наклонной плоскости.

Механические характеристики смесей определяли на испытательной машине 2038-0.05 при скорости растяжения 20 мм/мин. Температурные испытания проводили в термостабилизирующей ячей-

ке, используемой при определении силы трения. Образцы для испытаний в виде двусторонних лопаток с шириной рабочей части 5, длиной 30 и толщиной 0.3 мм вырезали из пластин, отпрессованных при 160°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы работы [8] утверждают, что в области малых содержаний воска смеси воска с ПЭ совместимы по аморфной фазе, причем концентрационные области образования совместимых систем определяются молекулярными массами ПЭ и воска. При исследовании фазовой структуры смесей ПЭВП-ПВ-300 калориметрическим методом нами показано, что при содержании ПВ до 20% на графике зависимости теплоемкости от температуры имеется один пик плавления, соответствующий температуре плавления ПЭВП (134°C). При содержании воска 25% и более на кривых появляется дополнительное плечо, совпадающее с плавлением воска (102°C). Таким образом смеси ПЭВП-ПВ с содержанием воска до 20% можно рассматривать как гомогенные. Образование гетерогенных смесей и выделение ПВ в отдельную фазу происходит при его содержании более 20%. Полученные результаты являются весьма существенными, поскольку, как отмечалось выше, фазовая неоднородность может оказывать значительное влияние на процесс высокотемпературного измельчения полимеров.

Исследование порошков смесей ПЭВП-ПВ различного состава, полученных путем высокотемпературного измельчения, методами оптической и электронной микроскопии показало, что в широком интервале концентраций компонентов порошки состоят из частиц вытянутой неправильной формы с развитой поверхностью. Значительных различий в структуре и форме частиц порошков при изменении концентрации ПВ не обнаружено.

Для характеристики порошков смесей различного состава был выбран способ измерения удельной поверхности.

Как правило, одного метода исследования недостаточно для полного описания порошков. Однако в настоящем случае метод измерения удельной площади поверхности, по-видимому, является наиболее информативным по некоторым причинам. Во-первых, энергию, затраченную на измельчение, принято связывать с величиной вновь образованной поверхности материала. Авторы настоящей работы полагают, что процесс высокотемпературного измельчения полимеров есть процесс накопления трещин, который и приводит к образованию порошка. Во-вторых, известно, что частицы термопластичного порошка, полученного методом высокотемпературного измельчения,

имеют крайне развитую поверхность [4]. Поэтому исследование линейных размеров порошка (в том числе и ситовой анализ) не только не дает полезную информацию, но и может запутать картину, так как действительная поверхность порошков значительно превышает вычисленную из линейных размеров.

Зависимость удельной площади поверхности порошка от содержания ПВ в смеси имеет ярко выраженный экстремальный характер (рис. 1). Максимум площади поверхности порошка соответствует содержанию ПВ 20%, т.е. его максимальной концентрации, при которой смесь еще можно рассматривать как гомогенную.

Отметим, что аналогичная зависимость была получена ранее при измельчении смесей изотактического ПП с атактическим полипропиленом (АПП) [3]. Зависимость удельной поверхности порошка от состава смеси также проходила через максимум, который наблюдался при концентрациях АПП около 3%.

Ранее способность материала к высокотемпературному измельчению объясняли падением его деформационно-прочностных характеристик в области температуры измельчения. Поэтому нами были изучены деформационно-прочностные свойства смесей ПЭВП-ПВ при повышенных температурах.

Зависимости прочности и удлинения от концентрации ПВ в смеси, измеренные при 97°C (ниже температуры плавления ПВ) и 106°C (выше температуры плавления ПВ), приведены на рис. 2. Видно, что во всем интервале концентраций ПВ предельные характеристики материала падают.

Из сравнения рисунков 1 и 2 видно, что рост площади поверхности порошка смеси ПЭВП-ПВ при увеличении концентрации ПВ до 20% может быть связан с падением прочности и относительного удлинения смесей. Однако уменьшение площади поверхности порошков смесей при увеличении содержания ПВ выше 20% не согласуется с характером изменения деформационно-прочностных свойств материала. Таким образом, на способность материалов к высокотемпературному измельчению влияют и другие факторы.

Ранее нами была предложена математическая модель механизма высокотемпературного измельчения материала, в которой одним из существенных факторов является коэффициент трения [9]. Согласно этой модели, рост силы трения (коэффициента трения) приводит к увеличению дисперсности образующихся порошков.

Зависимость силы трения от содержания ПВ в смеси, измеренная при температуре 97°C, приведена на рис. 3. Она имеет экстремальный характер, при этом максимум на кривой соответствует содержанию ПВ 20%. Силу трения измеряли через различное количество циклов движения груза

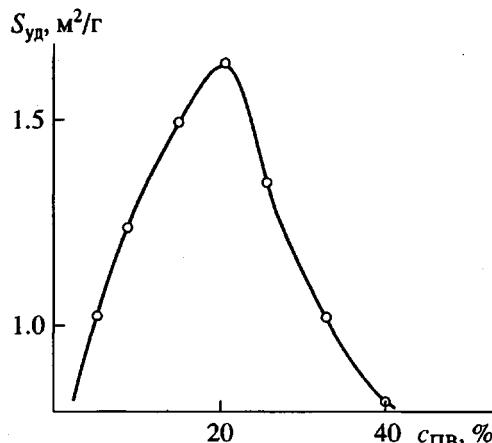


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ порошка смеси ПЭВП-ПВ от содержаний воска $c_{ПВ}$.

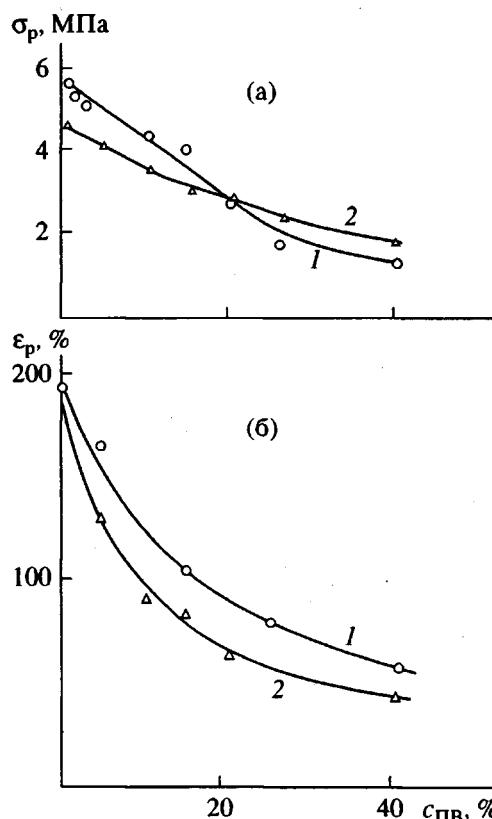


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности σ_p (а) и разрывного удлинения ϵ_p (б) от содержания ПВ. $T = 97$ (1) и 106°C (2).

вверх и вниз по наклонной плоскости. Из рисунка следует, что коэффициент трения падает с увеличением пути трения, но его характерная колокообразная зависимость от состава сохраняется. Аналогичные измерения были сделаны и при 106°C , однако полученные результаты имели

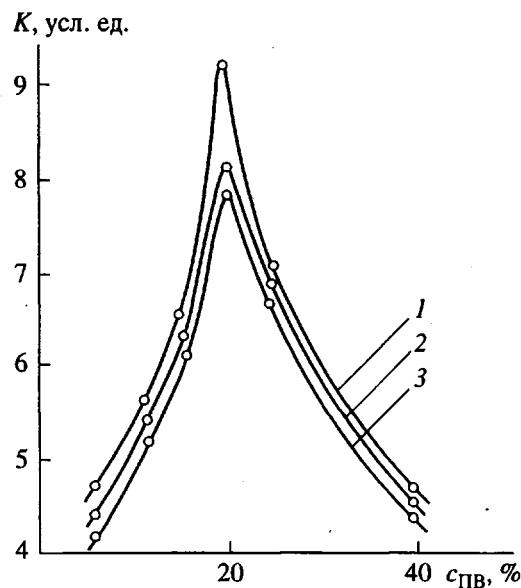


Рис. 3. Зависимость силы трения K при постоянной нормальной нагрузке (коэффициент трения) смеси ПЭВП-ПВ от содержания ПВ при 97°C. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют измерению коэффициента трения после второго, третьего и четвертого проходов.

большой разброс, поэтому в статье они не приведены.

Обращаясь к модели [9], можно заключить следующее: в процессе высокотемпературного (упруго-деформационного) измельчения существенную роль играет как снижение деформационно-прочностных характеристик, так и величина коэффициента трения. До момента резкого падения коэффициента трения уменьшение прочности и деформируемости оказывает решающее влияние на измельчение; при этом площадь поверхности порошка возрастает. Резкое уменьшение коэффициента трения после выхода ПВ в отдельную фазу компенсирует падение прочности и деформируемости смесей; при этом площадь поверхности порошка уменьшается.

Необходимо отметить, что сила трения для смеси, содержащей 40% ПВ, практически совпадает с силой трения для смеси, содержащей 5% ПВ; при этом деформационно-прочностные характеристики первой смеси значительно ниже, чем у второй. Следовало бы ожидать, что при измельчении смеси, содержащей 40% воска получится более мелкий порошок. Однако, как видно из рис. 1, удельные поверхности полученных порошков практически одинаковы.

При анализе результатов следует принимать во внимание высокую температуру порошкообразования, при которой, по-видимому, может происходить частичная агломерация и(или) уменьшение поверхности полученного порошка.

Такой процесс более вероятен при высоком содержании воска. Слипание происходит и при исследовании трения. На это, в частности, указывают большие "всплески" значения нагрузки на начальном этапе движения в экспериментах по измерению коэффициента трения. С этим также, вероятно, связаны и трудности в определении силы трения при 106°C.

Таким образом, введение низкомолекулярных фракций в ПЭ приводит к увеличению способности материала к измельчению. Представленные результаты показывают, что коэффициент трения играет существенную роль при реализации высокотемпературного измельчения.

Предложенная ранее математическая модель рассматривает высокотемпературное измельчение как процесс последовательного разрушения материала. Полученные в настоящей работе результаты являются еще одним аргументом в пользу правильности модели. В связи с этим высокотемпературное измельчение с большой степенью достоверности можно рассматривать как постадийный процесс, а не как процесс "взрывного" типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколопян Н.С. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
- Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Кнунианц М.И., Карцовник В.И., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
- Ерина Н.А., Кнунианц М.И. Частное сообщение.
- Вольфсон С.А., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1040.
- Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2403.
- Акопян Е.Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т синтетических полимерных материалов РАН, 1993.
- Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Кечекьян А.С., Никольский В.Г., Стырикович Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2362.
- Сирота А.Г., Пушкинский М.Д., Виноградов Е.Л., Гольдман А.Я., Ильченко П.А., Никольский В.Г., Миронов Н.А., Трофимова Т.И. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 695.
- Першин С.А., Ошмян В.Г., Кнунианц М.И., Кнунианц Н.Н., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 533.

The Effect of Low-Molecular-Weight Fractions on the High-Temperature Grinding of High-Density Polyethylene

M. I. Knunyants, E. L. Akopyan, T. V. Belina, S. A. Pershin, and A. N. Kryuchkov

Institute of Synthetic Polymeric Materials. Russian Academy of Sciences, Moscow, ul. Profsoyuznaya 70, 117393 Russia

Abstract—The high-temperature grinding of a model polymer based on a high-density polyethylene and a polyethylene wax was studied. It was found that introduction of low-molecular-weight fractions in the material sharply increases the ability of the material to grinding. It was shown that the friction coefficient of the material, together with the stress-strain characteristics has a significant influence on the grinding process. The results confirmed that the high-temperature grinding can be considered as a step-by-step destruction process.