

УДК 541(183+64):539.3

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТОВ¹

© 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, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 22.10.96 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Исследованы особенности высокотемпературного измельчения смесей на основе ПП. При измельчении смесей на основе ПП и стеклобисера удельная поверхность получаемого порошка увеличивается с ростом размера включения. На размер порошка решающее влияние оказывает трение на границе полимер–полимер.

К настоящему времени опубликовано большое количество статей, посвященных процессу высокотемпературного измельчения термопластов. Этим методом можно получать порошки как из некоторых гомополимеров (ПЭНП [1] и ПП [2]), так и практически любых смесей полимеров [3, 4], которые индивидуально не поддаются измельчению.

Измельчение ПЭНП и ПП происходит в области фазового перехода (кристаллизации), т.е. когда возникает фазовая неоднородность материала [2, 5]. Мы полагаем, что только наличие фазовой неоднородности позволяет осуществлять измельчение смесей неизмельчаемых полимеров. Тогда состояние межфазной границы и размер гетерофазы должны оказывать влияние на высокотемпературное измельчение.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния жесткой гетерофазы на высокотемпературное множественное разрушение полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили смеси на основе ПП марки 210030 с узкими фракциями стеклобисера: 0–50, 50–63, 63–100, 100–160, 160–200 мкм. Выбор ПП обусловлен тем, что в процессе его измельчения образуется крупный порошок (~500 мкм), поэтому любое изменение дисперсности порошка в сторону уменьшения или увеличения должно быть хорошо заметно.

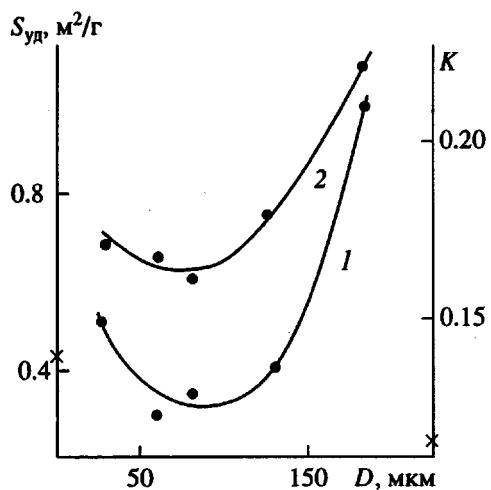
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32666а).

Смешение проводили на одношnekовом экструдере с отношением длины червяка к диаметру, равным 13. Были получены смеси ПП с различными фракциями стеклобисера при одинаковой объемной концентрации наполнителя (гетерофазы) – 5%. При такой концентрации включений возмущения, вносимые гетерофазной частицей, практически не распространяются на область другой частицы. Чистый ПП и его смеси измельчали по методике [2], поддерживая на выходе зоны измельчения температуру 50–60°C.

Площадь поверхности порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона из аргоно-гелиевой смеси (концентрация аргона 20%) на приборе ГХ-1. Удельная поверхность полученных порошков составляла величины порядка 0,5 м²/г. Возможность применения использованной методики для порошков со сравнительно небольшой удельной поверхностью обоснована в работе [5]. Необходимо, однако, отметить, что истинные значения площади поверхности порошков могут отличаться от получаемых по применяемой методике.

Коэффициент трения определяли на испытательной машине МПГ-1. На подвижной части машины укрепляли пластину толщиной 1,5–2 мм, а на неподвижной – три бруска сечением 4 × 5 мм. Образцы испытывали при нагрузке 10 Н, относительной скорости скольжения образцов 200 мм/мин и медленном сканировании по температуре (0,5 град/мин).

Деформационные испытания проводили на машине 2038Р-005 при скорости растяжения 20 мм/мин. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с рабочей частью 35 × 5 мм



Зависимость коэффициента трения K пары полимер–полимер (1) и удельной поверхности $S_{уд}$ порошков смеси ПП и стеклобисера (2) от размера D стеклобисера. Крестиками показаны значения для чистого ПП.

и толщиной 2 мм, которые изучали при температуре измельчения полипропилена (125°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что образцы растягивались с образованием шейки; естественная степень вытяжки ~ 4 , предел текучести $\sigma_t = 5.5 \text{ МПа}$ и предел пластичности $\sigma_{pl} = 4.2 \text{ МПа}$. Единственное выпадающее значение σ_t наблюдается для композиции при размере частиц стеклобисера менее 50 мкм, и оно составляет 6.5 МПа. При дальнейшем деформировании ПП отслаивается от

Механические характеристики полипропилена и смесей полипропилена с 5% стеклобисера в зависимости от размеров частиц наполнителя D (125°C)

$D, \text{мкм}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\sigma_t, \text{МПа}$	$\sigma_{pl}, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$
-	11.3	5.5	4.2	2800
<50	8.3	6.5	4.2	2000
50-63	8.2	5.4	4.2	2100
63-100	7.4	5.6	4.2	1800
100-160	8.8	5.2	4.2	2200
160-200	9.5	5.6	4.2	1900

стеклобисера и образуются поры веретенообразной формы. Разрывное удлинение ϵ_p для наполненного ПП составляет 2800%, а для наполненного незначительно варьируется вблизи 2000% (таблица).

Данные по коэффициенту трения K пары полимер–полимер представлены на рисунке. Для всех композиций наблюдали монотонное увеличение K с повышением температуры. Наибольший коэффициент трения соответствует размеру включений 160–200 мкм. При уменьшении размера включений K уменьшается, достигая минимума при 50 мкм и далее несколько возрастает.

Результаты измерения удельной поверхности порошков $S_{уд}$ в зависимости от размера включения D приведены на рисунке. Видно, что $S_{уд}$ порошков, полученных из смесей, существенно превышает $S_{уд}$ порошка ПП и растет с увеличением размера наполнителя. Сравнение $S_{уд}$ и K показывает, что эти величины изменяются подобным образом. В частности экстремальному значению K (при размере частиц 50–63 мкм) соответствует минимальная площадь поверхности ПП порошка. Однако образцам с максимальными значениями σ_t (частицы наполнителя меньше 50 мкм), σ_p (ПП без наполнителя и с наполнителем размером 160–200 мкм) и ϵ_p (ПП без наполнителя) соответствуют отнюдь не минимальные значения $S_{уд}$.

По-видимому, размер жестких включений, не оказывающих значительного влияния на деформационно-прочностные характеристики материала, является важным фактором, влияющим на коэффициент трения, и таким образом определяет размер порошка, получаемого при высокотемпературном измельчении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enikolopian N.S., Akopian E.L., Nikol'skii V.G. // Makromol. Chem., Suppl. 1984. № 6. P. 316.
2. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Кнуниянц М.И., Карцовник В.И., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
3. Хачатрян А.М. Дис. ... канд. хим. наук. Ленинакан: Филиал Ереванского политехн. ин-та, 1986.
4. Кнуниянц М.И., Дорфман И.Я., Крючков А.Н., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1409.
5. Кнуниянц М.И., Акопян Е.Л., Белина Т.В., Першин С.А., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 899.

The Effect of Rigid Disperse Phase on High-Temperature Grinding of Thermoplasts

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, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—High-temperature grinding of the PP based compositions was studied. On the grinding of a polymer–glass bead mixture, the specific surface area of the powder increases with the size of beads. The dimensions of the powder obtained is primarily governed by friction at the polymer–polymer boundaries.