

УДК 541.64:539.3

РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ¹

© 1998 г. Т. В. Белина, М. И. Кнуниц, Е. Л. Акопян, А. Н. Крючков

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 28.08.97 г.
Принята в печать 02.12.97 г.

Исследованы особенности высокотемпературного измельчения смесей гранул аморфно-кристаллических полимеров. Показано, что при измельчении смесей в специальном температурном режиме, когда перед измельчением только низкоплавкие компоненты смеси переводятся в расплав, разрушение высокоплавких компонентов не происходит. Предложен способ разделения смесей гранул полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Метод высокотемпературного измельчения термопластов активно развивается в настоящее время. Известно, что он позволяет измельчать как гомополимеры (ПЭНП [1], ПП [2]), так и смеси полимеров, таких как ПЭВП–ПП, ПЭНП–ПП [3, 4], ПЭНП–ПС и другие.

Существенным параметром при высокотемпературном измельчении гомополимеров и смесей полимеров является температурный режим измельчения. Считают [5], что измельчение происходит при сдвиговом воздействии на полимер при температуре, близкой к температуре его кристаллизации.

Как правило, измельчение двухкомпонентных смесей аморфно-кристаллических полимеров проводили после того, как в расплав были переведены оба компонента смеси, затем смесь охлаждали до температуры кристаллизации низкоплавкого компонента. В работе [4] приведены данные по получению порошковых материалов на основе смесей ПП–ПЭНП, изготовленных предварительным смешением компонентов в смесителе типа "Бенбери". Измельчение смесей осуществляли после предварительного прогревания при 140 и 180°C. В обоих случаях получали порошки, мелкие и крупные фракции которых имели одинаковый состав, совпадающий с исходным составом смеси. В этой же работе была сделана попытка измельчить смеси гранул ПП и ПЭНП в тех же температурных режимах. Авто-

ры отмечают, что в обоих случаях (при $T = 130$ и 180°C) образуются достаточно однородные порошки. Однако компонентный состав различных фракций исходных порошков не приведен.

Данные о разрушении многослойных ламированных пленок типа ПЭНП–ПП–ПЭНП при воздействии давления и деформации сдвига в широком температурном интервале представлены в работе [6]. Авторы указывают на то, что в интервале предплавления ПЭНП сначала начинается разрушение слоев ПЭНП, а затем трещины прорастают в слое ПП, приводя к разрушению образца при крайне низких деформациях, близких к деформациям разрушения ПЭНП в этом температурном диапазоне.

Было показано [7], что при измельчении смеси ПЭНП–ПП во время охлаждения при достаточно высоком содержании ПП (более 50%) на кривой зависимости момента вращения роторов пластографа от температуры наблюдается наличие двух пиков, соответствующих кристаллизации ПЭНП и ПП. Авторы сделали вывод, что температура начала интенсивного измельчения двухфазной системы близка к температуре кристаллизации того компонента, который в данных условиях образует непрерывную фазу смесевого композита. По-видимому, в зависимости от температурных условий и концентрации компонентов смеси измельчение может обусловлено разрушением как фазы ПП, так и фазы ПЭНП.

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

Таблица 1. Фракционный состав порошков смеси ПЭНП-ПП

Содержание ПП в смеси, %	Режим измельчения	Количество порошка на ситах (%) при размере сит, мм							
		<0.1	0.1–0.2	0.2–0.4	0.4–0.63	0.63–0.8	0.8–1.0	1.0–2.5	>2.5
10	1	0	0	33.0	42.2	5.3	4.6	5.4	9.5
20	1	4.8	9.2	20.5	19.0	10.9	4.5	17.3	13.8
30	1	0	6.7	29.6	18.4	3.3	4.1	9.6	28.3
50	1	2.1	7.1	14.9	9.6	4.2	2.7	19.0	40.5
50	2	1.0	3.5	1.4	29.1	19.8	14.9	30.3	0
70	1	2.8	2.1	10.3	6.7	1.0	3.5	21.6	52.0
80	1	0.7	1.6	4.3	6.9	3.9	5.4	48.7	28.4

Авторы статьи [8] указывают на возможность измельчения металлической фольги (алюминий, медь, латунь, сталь) в матрице ПЭНП методом высокотемпературного измельчения. Однако подтверждение этих данных найти не удалось, а попытки авторов настоящей работы повторить эксперимент на оборудовании с более мягкими режимами измельчения не привели к измельчению металла.

Таким образом, в настоящий момент остается неясным, что происходит при измельчении смеси, когда один из ее компонентов находится в твердом состоянии: изменяются ли его размеры

или остаются неизменными. Это и привело к постановке данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные полимеры ПЭНП (марка 15803-20, $T_{пл} = 107^{\circ}\text{C}$), ПП (марка 210030, $T_{пл} = 166^{\circ}\text{C}$), ПА-6 (марка 210, $T_{пл} = 217^{\circ}\text{C}$).

Исследовали смеси ПЭНП-ПП (содержание ПП 10, 20, 30, 50, 70 и 80 мас.%) и ПЭНП-ПП-ПА-6 (массовое соотношение компонентов 1 : 1 : 1).

Предварительно готовили сухие смеси гранул полимеров, размером 4–6 мм, а затем измельчали их на двушнековом экструдере "Berstorff ZE-40" при скорости вращения шнеков 100 об/мин. Температурный режим измельчения выбирали так, чтобы последовательно переводить в расплав компоненты смесей. Таким образом, для смесей ПЭНП-ПП были выбраны два режима измельчения, при которых максимальная температура прогревания составляла 140°C (выше температуры плавления ПЭНП, но ниже температуры плавления ПП) (режим 1) и 180°C (выше температуры плавления ПП) (режим 2). Для смеси ПЭНП-ПП-ПА максимальные температуры нагревания составляли 115°C (выше температуры плавления ПЭНП, но ниже температуры плавления ПП и ПА) (режим 1), 180°C (выше температуры плавления ПП, но ниже температуры плавления ПА) (режим 2) и 240°C (выше температуры плавления ПА) (режим 3).

Фракционный состав порошков определяли просеиванием через стандартный набор сит.

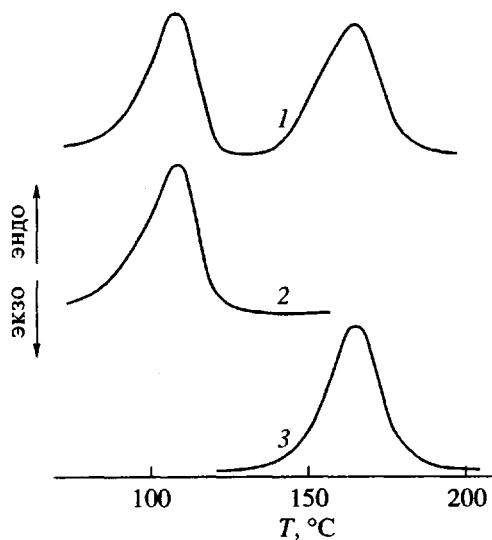


Рис. 1. Характерные зависимости теплоемкости от температуры для порошков смеси ПЭНП : ПП = 50 : 50, полученных в режиме 2 (1) и 1 (2, 3); размер фракции <0.8 (2) и >2.5 мм (3).

Таблица 2. Содержание компонентов смеси ПЭНП–ПП по фракциям порошка (порошки получены в режиме 1)

Содержание ПП в смеси, %	Содержание ПЭНП во фракции >2.5 мм, %	Содержание ПП во фракции 0.2–0.63 мм, %
20	3.2	3.0
30	3.0	1.0
50	0.9	0
70	0	3.0
80	1.0	8.0

Наличие и содержание компонентов смеси в каждой фракции находили из термограмм, полученных при втором прогревании образцов на дифференциальном сканирующем калориметре DCM-2M при скорости 16 град/мин. Содержание компонентов в смеси определяли по отношению площадей пиков плавления компонентов смеси к площадям пиков исходных полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измельчение смесей ПЭНП–ПП

При измельчении смесей ПЭНП–ПП в двух режимах при всех концентрациях ПП были получены дисперсные продукты. Фракционный состав порошков представлен в табл. 1. Данные по измельчению в режиме 2 приведены только для одного состава смеси, поскольку диспергирование таких смесей достаточно хорошо изучено [4].

Подробное исследование содержания компонентов смеси по фракциям полученных порошков было проведено на смеси ПЭНП–ПП. Характерные зависимости теплоемкости от температуры для этой смеси приведены на рис. 1. Для

порошков, полученных в режиме 2, характерно наличие двух пиков плавления, соответствующих пикам плавления ПЭНП и ПП; при этом содержание компонентов по фракциям соответствует содержанию компонентов в исходной смеси. Порошки, полученные в режиме 1, показывают существенно отличающиеся результаты. Во фракциях порошка до 0.8 мм содержится практически чистый ПЭНП, во фракциях больше 2.5 мм – практически чистый ПП, а в промежуточных фракциях на кривых ДСК присутствуют пики плавления как ПЭНП, так и ПП. Учитывая данные по фракционному составу порошков, можно утверждать, что при измельчении в режиме 1 происходит обогащение мелких фракций порошка легкоплавким компонентом, а крупных фракций – высокоплавким. Простой классификацией порошка по размерам с помощью сит удается выделить 76% практически чистого ПЭНП и 81% практически чистого ПП. Данные по содержанию компонентов смеси для всех составов смеси ПЭНП–ПП приведены в табл. 2. Видно, что содержание ПЭНП в крупных фракциях порошка, как и содержание ПП в мелких фракциях порошка, незначительно. Таким образом, в условиях высокотемпературного измельчения можно разделить смесь гранул ПЭНП и ПП, выбрав максимальную температуру прогревания смеси ниже $T_{\text{пл}} \text{ ПП}$ и отделив необходимые фракции порошка.

Измельчение смеси ПЭНП–ПП–ПА

При измельчении смесей ПЭНП–ПП–ПА (1 : 1 : 1) во всех трех режимах были получены дисперсные продукты. Результаты фракционного анализа полученных смесей приведены в табл. 3.

По кривым ДСК было определено содержание компонентов смеси по отдельным фракциям порошка (табл. 4). Видно, что при измельчении в режиме 1, т.е. когда T_{max} ниже температуры плавления ПП и ПА, ПЭНП находится только в мелких фракциях порошка; ПП и ПА находятся в

Таблица 3. Фракционный состав порошков смеси ПЭНП–ПП–ПА (1 : 1 : 1)

Режим измельчения	Количество порошка на ситах (%) при размере сит, мм							
	<0.1	0.1–0.2	0.2–0.4	0.4–0.63	0.63–0.8	0.8–1.0	1.0–2.5	>2.5
1	2.8	4.7	9.7	7.1	1.7	5.1	5.1	63.9
2	1.2	5.1	12.2	16.1	4.0	8.7	18.3	34.3
3	3.1	1.6	18.8	28.0	8.1	19.5	20.9	0

Таблица 4. Содержание компонентов смеси ПЭНП-ПП-ПА по фракциям порошка

Режим измельчения	Содержание фракций*, %		
	ПП	ПЭНП	ПА
1	45/0	0/100	55/0
2	0/47	0/53	100/0
3**	35/33	33/32	32/35

* В числителе – для фракции размером более 2.5 мм, в знаменателе – для фракции размером 0.1–0.2 мм.

** В числителе – для фракции размером 1–2.5 мм.

крупных фракциях порошка. При измельчении в режиме 2 ($T_{пл}$ ПП < T_{max} < $T_{пл}$ ПА) в мелких фракциях порошка находятся ПЭНП и ПП, а ПА выделяется в крупные фракции порошка. При измельчении в режиме 3 (T_{max} > $T_{пл}$ ПА) компоненты смеси распределены по всем фракциям порошка в соотношении, соответствующем исходному составу смеси.

Заметим, что отличие состава самых мелких и крупных фракций от идеального (например: режим 1, фракция 2.5 – соотношение ПП : ПА = = 45 : 55, а не 50 : 50 или режим 2, фракция 0.1–0.2 – соотношение ПП : ПЭНП = 47 : 53, а не 50 : 50) вызвано незначительным обогащением промежуточных фракций одним из компонентов. Это, по всей видимости, происходит как из-за неидеальности смещения компонентов смеси, так и из-за частичного абразивного измельчения не переведенных в расплав компонентов.

Аналогичные результаты по разделению многокомпонентных смесей полимеров были получены на смесях ПЭНП-ПП-полибутилентерефталат, ПЭНП-ПП-ПВХ и смеси, приближенной по составу к смеси полимерных бытовых отходов на основе ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПЭТФ, ПВХ, ПС и ПК.

Таким образом при воздействии на смесь гранул полимеров деформации сдвига в интервале температур кристаллизации компонента смеси, предварительно переведенного в расплав, происходит его измельчение. Второй компонент смеси, находящийся при этих температурных условиях в твердом состоянии, не измельчается. Наличие в промежуточных фракциях порошка незначительного количества высокоплавкого компонента смеси, по-видимому, можно объяснить тем, что при трении полимера о стенки оборудования происходит его истирание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе результаты свидетельствуют о том, что состав порошков, полученных из гранул смесей полимеров методом высокотемпературного измельчения, существенно зависит от температурных условий проведения процесса. Если максимальная температура выбрана таким образом, что все компоненты смеси предварительно переводятся в расплав, то происходит обычное при данном способе соизмельчение смеси. Образующиеся порошки характеризуются равномерным распределение компонентов смеси по всем фракциям порошка. Если в расплав переводят один из компонентов двухкомпонентной смеси гранул полимеров, то получаются порошки, мелкие фракции которых содержат только низкоплавкий компонент смеси, а крупные – высокоплавкий. При этом изменение размера высокоплавкого компонента, если и происходит, то только из-за непосредственного контакта с измельчающим оборудованием, а его минимальный размер соответствует минимальному зазору в измельчителе. Аналогичная ситуация наблюдается и для многокомпонентных смесей гранул полимеров. Таким образом, метод высокотемпературного измельчения позволяет разделять смеси гранул полимеров на отдельные компоненты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
2. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Куняняц М.И., Карцовник В.И., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
3. Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2403.
4. Хачатрян А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Лениннакан: Филиал Ереванского политехн. ин-та им. К. Маркса, 1986.
5. Акопян Е.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 1993.
6. Хачатрян А.М., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Подымай Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 466.
7. Ениколопян Н.С., Фридман М.Л., Кармилов А.Ю., Ветшева А.С., Фридман Б.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 134.
8. Ениколопян Н.С., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Лядовская Е.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 126.

Separation of Multicomponent Polymer Mixtures by High Temperature Grinding**T. V. Belina, M. I. Knunyants, E. L. Akopyan, and A. N. Kryuchkov***Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The peculiarities of high temperature grinding of semi-crystalline polymers pellet mixtures were studied. It was demonstrated that during the grinding of mixtures under special temperature conditions, where prior to grinding only components with low melting points were melted, the components with high melting points remained unground. The procedure for the separation of polymer pellet mixtures was suggested.