

6. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТЕХНОЛОГИИ СМЕШЕНИЯ

В основе получения многих видов полимерных материалов лежит процесс смешения.



Основные стадии процессов смешения

1. *Подготовка полимера и НП.*

- полимер и НП – при необходимости сушка
- НП – рассев для уменьшения количества агрегатов

2. *Дозирование компонентов в заданном порядке*

•**Объемное:** Необходимо учитывать насыпную плотность дозируемых компонентов. Производительность шнековых дозаторов пропорциональна насыпной плотности порошков и гранул.

•**Весовое:** при точном дозировании малых количеств добавок

3. *Собственно смешение*

4. *Придание товарной формы готовому материалу (гранулирование)*²

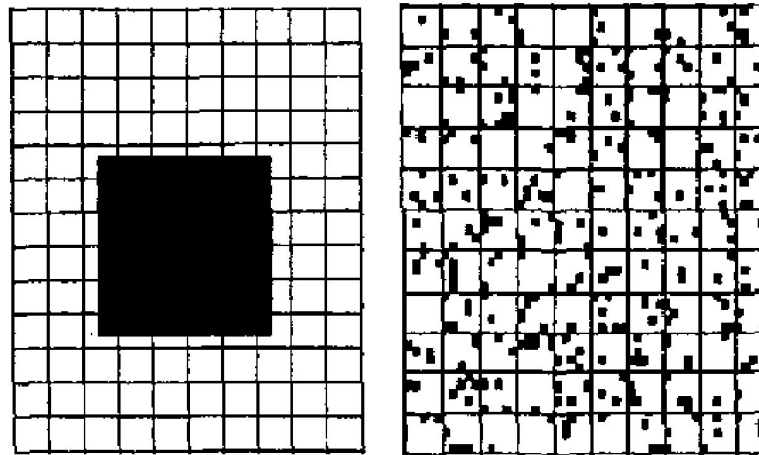
Сушка

Для сушки порошков и гранул применяют вакуум-сушилки

периодического действия.
(полочные, барабанные)

непрерывного действия.
(шнековые, ленточные, сушилки с кипящим слоем.)

Смешение — это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы путем перемещения исходных компонентов в объеме смесительного аппарата по сложным траекториям, с образованием системы, характеризующейся статистически случайным распределением компонентов.



Теория ламинарного смешения

Режим течения жидкостей характеризуется величиной критерия

$$Re = v \cdot d \cdot \rho / \mu$$

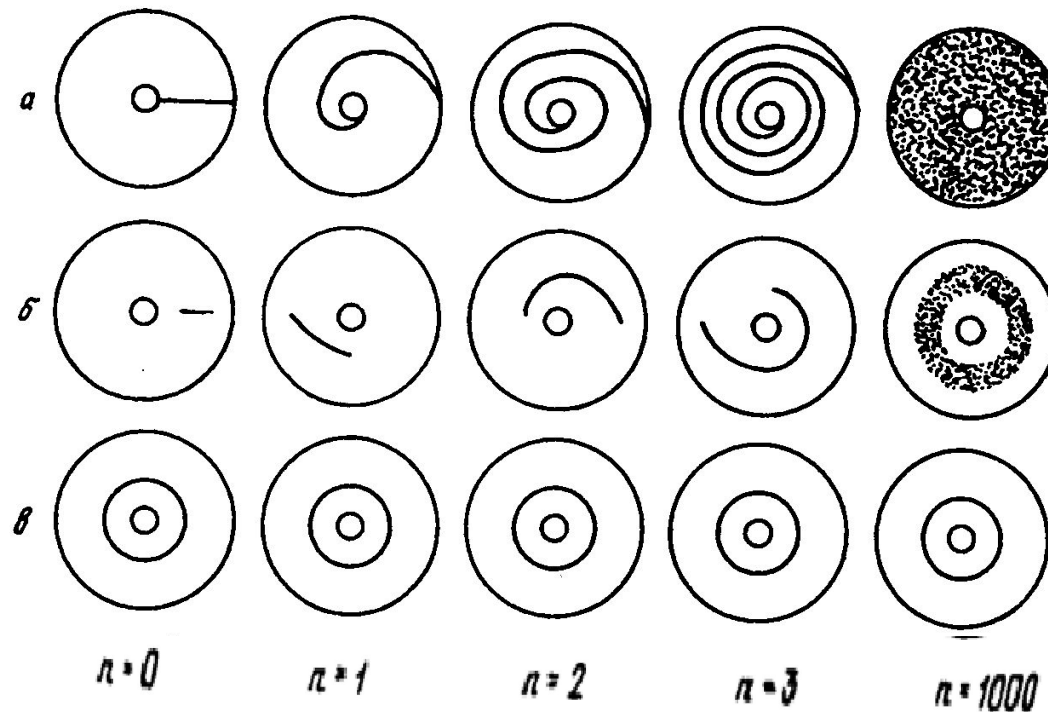
При **Re = 2320 течение** из ламинарного переходит в турбулентный режим.

Для полимеров этот переход может гипотетически произойти при скорости течения большей, чем скорость ураганного ветра ($\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$; $d = 0,01 \text{ м}$; $\mu = 10^2 - 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с}$).

Механизм ламинарного смешения состоит в увеличении поверхности раздела контактирующих жидких фаз

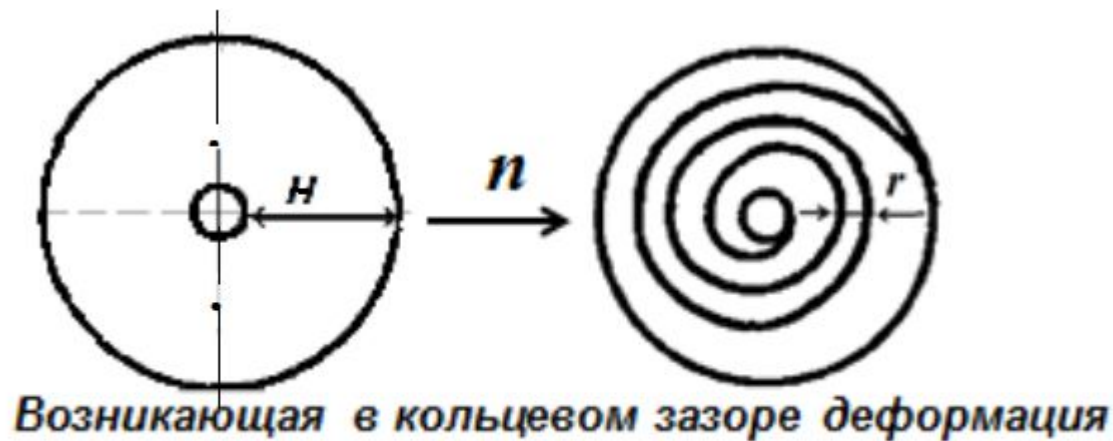
Ламинарное смешение в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами (“идеальный” смеситель).

Начальная ориентация компонентов и общая деформация сдвига определяют степень смешения (a , b , v)

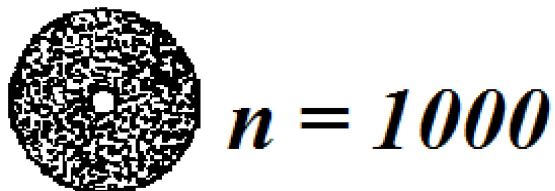


Смешение неэффективно, если вводимый компонент расположен вдоль направления сдвига.

В реальных смесителях направление перемещения материала непрерывно меняется.



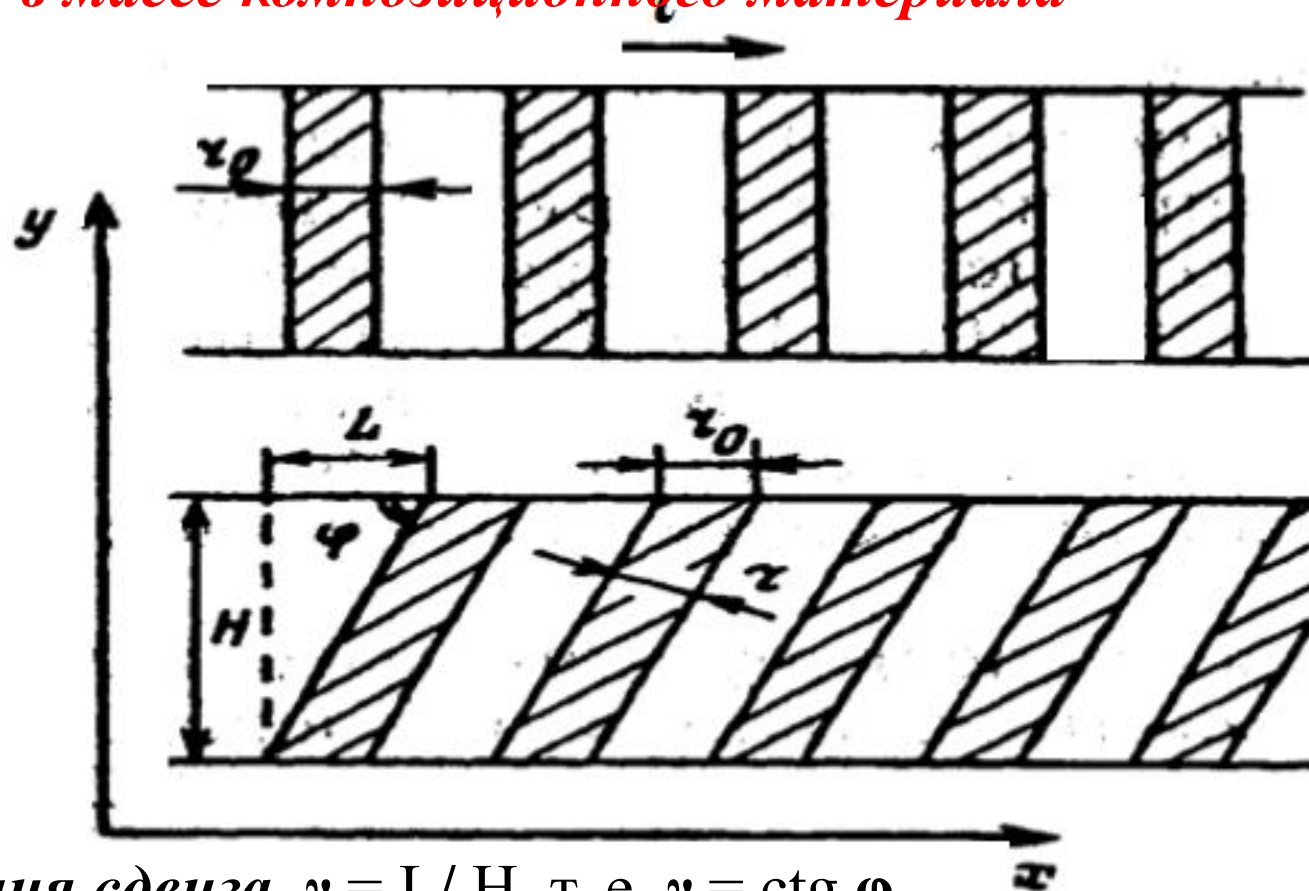
$$\gamma = \mathbf{H}/(n + 1) \mathbf{H}/n$$



Мера однородности системы – расстояние между полосами r .

В случае «а» (предыд. рисунок) при количестве оборотов $n = 1000$ расстояние между частицами технического углерода вдоль полосы становится сопоставимым с величиной r , т.е. однородность смеси высокая.

Схема утонения полос диспергируемого компонента процессе деформации сдвига в плоском зазоре между параллельными пластинами в массе композиционного материала



- Деформация сдвига $\gamma = L / H$, т. е. $\gamma = \text{ctg } \varphi$.
- Но при больших γ (и малых φ) $\sin \varphi \approx \text{tg } \varphi$
- Из рисунка видно, что $r/r_0 = \sin \varphi$, следовательно, при большой деформации сдвига $r = r_0 \text{tg } \varphi = r_0 / \gamma$

Эффект смешения определяется только величиной суммарной деформации сдвига.

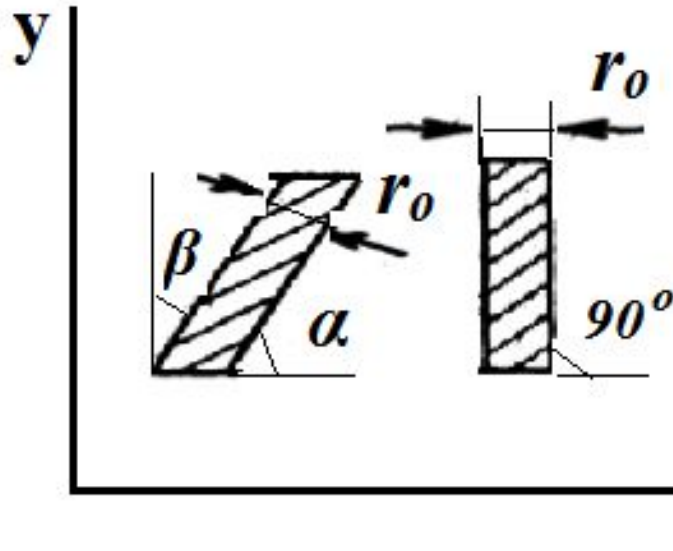
Деформация сдвига

$$\gamma = \dot{\gamma} * t$$

Эффект смешения определяется **необратимой** (вязкой, пластической) деформацией сдвига.

Чем больше эластичность (**упругость**) расплава, тем **большие** деформации необходимы для достижения **такого же** увеличения поверхности раздела фаз, т. е. для достижения **одинаковой степени смешения.**

Если в объеме толщина пластины диспергируемого вещества r_0 , ориентирована она в матрице полимера под углами α и β относительно



то расчетное значение степени утонения пластины:

$$r = r_0 / \sqrt{1 - 2\gamma \cos \alpha \cos \beta + \gamma^2 \cos^2 \alpha}.$$

(Угол $\alpha \equiv$ углу φ)

Если пластина $\perp$ направлению сдвига (см. рисунок), то $\cos \alpha = 1$ (нормаль вдоль оси X), а $\cos \beta = 0$.

Тогда:

$$r = \frac{r_0}{1 + \gamma^2} = \frac{r_0}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha}} = r_0 \sin \alpha$$

С деформацией сдвига γ средняя ширина полос (r) связана соотношением :

$$r = (r_0 / \gamma * q) (\eta_1 / \eta_2)$$

где r_0 - начальная ширина полос; q - объемное содержание диспергируемой фазы; η_1 и η_2 - вязкость дисперсионной среды и дисперсной фазы.

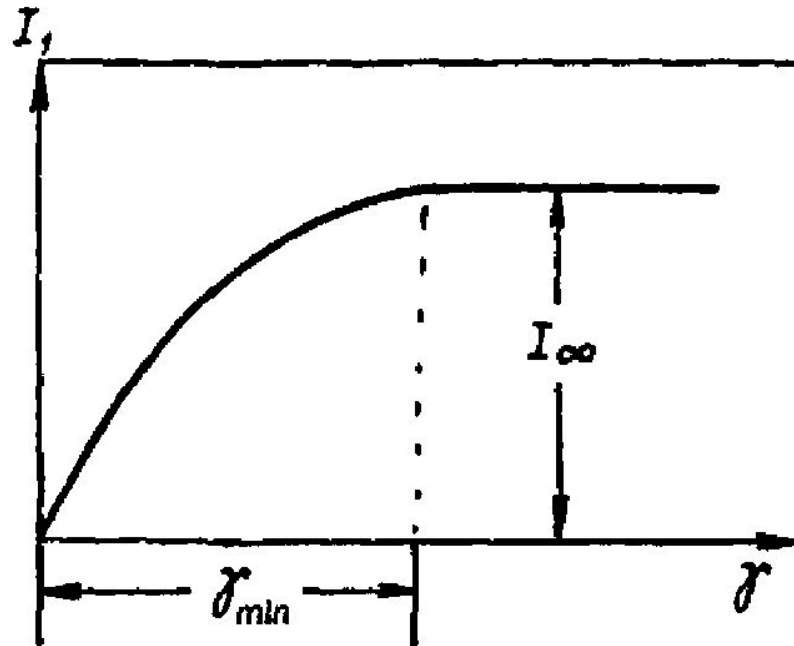
Задавая критерий смешения (I), можно рассчитать минимальное значение деформации сдвига ($\gamma_{\text{мин}}$) для его достижения в смеси с учетом вязкости исходных компонентов:

$$\gamma_{\text{мин}} = \frac{2,1\eta_2}{q\eta_1} \sqrt[3]{I / q(q-1)}$$

Т. о. при введен **рской фазы (от**
доли до нескольких процентов), оптимальное значение
деформации сдвига существенно возрастает. Достижение
хорошего качества смешения требует большого времени.

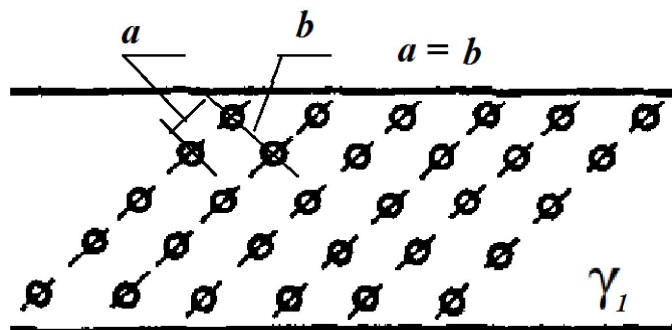
В промышленных смесителях $\gamma_{min} = 800 \div 3000$.

Хорошее качество смеси достигается при суммарной необратимой деформации сдвига $\gamma_{min} = 800 \div 1300$ в закрытых смесителях (типа Бенбери) и $\gamma_{min} = 2100 \div 2200$ на вальцах.



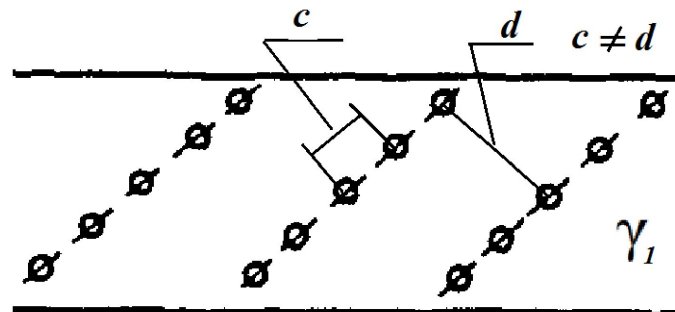
Смешение с малым количеством добавки

Содержание добавки **> 5%**



достигается однородное смешение

Содержание добавки **< 5%**
(красители, стабилизаторы, отвердители)



смесь неоднородна

$$r_0/r = \gamma q$$

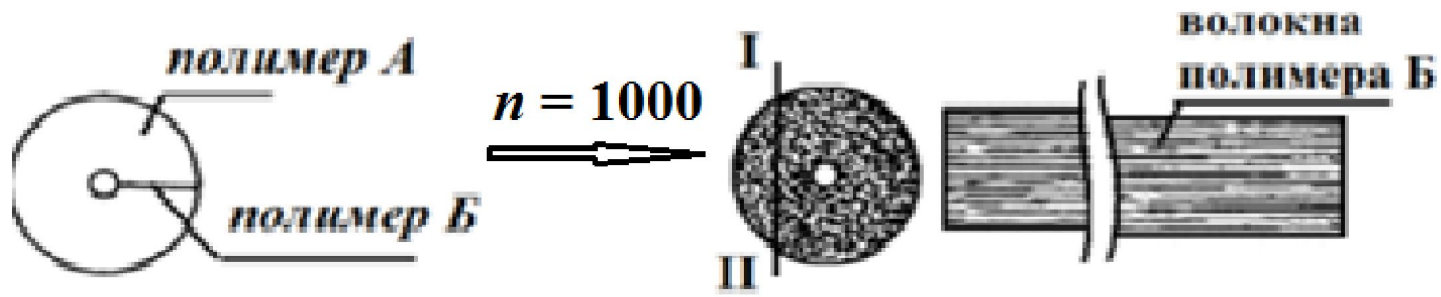
При $\gamma = \text{const}$ чем меньше q , тем меньше r_0/r .

Для достижения однородного смешения при малом содержании добавки необходима большая деформация сдвига.

Выход: применение концентратов добавок (30 – 80 масс.%) в том же полимере. Расчетное количество концентрата вводят в исходный полимер, получая его равномерное окрашивание.

Смешение полимеров

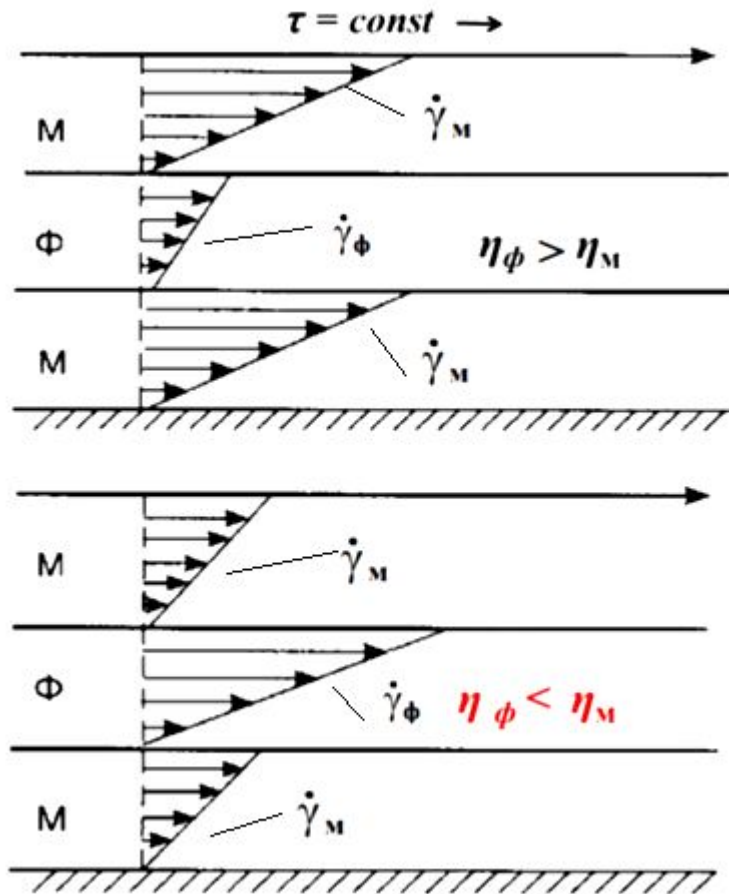
При идеальном ламинарном смешении :



Темная полоса - ненаполненный полимер другой химической природы, благодаря несовместимости «темного» и «светлого» полимеров в идеальном ламинарном смесителе получили бы длинные нити диспергируемого полимера.

В реальных смесителях: Полимеры в подавляющем большинстве пар, нерастворимы друг в друге, однако, их *смеси являются дисперсиями частиц, а не волокон одного полимера в матрице другого.*

Смешение полимеров в ламинарном режиме



2 механизма образования полимер-полимерных дисперсий при ламинарном смешении

Полимер-матрица M (его больше)
Полимер-фаза Φ

$$\frac{\eta_{\Phi}}{\eta_M} = \mu$$

$\tau = const$ по сечению всех слоев

$$\tau_M = \tau_{\Phi} \rightarrow \eta_M \dot{\gamma}_M = \eta_{\Phi} \dot{\gamma}_{\Phi} \rightarrow \eta_M / \eta_{\Phi} = \dot{\gamma}_M / \dot{\gamma}_{\Phi}$$

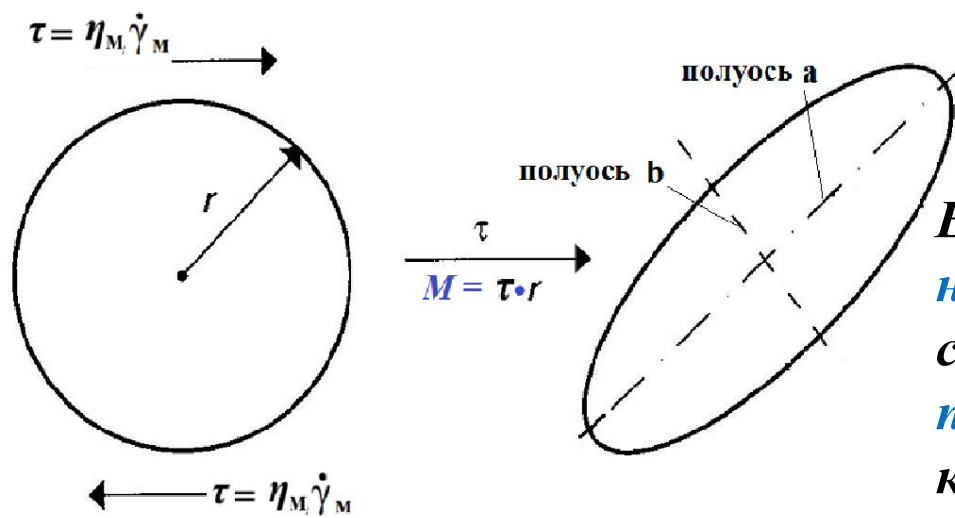
Т.е. слой с большей вязкостью движется медленнее.

Для создания наибольшей деформации Φ ее вязкость должна быть ниже вязкости M .

$$\eta_{\Phi} < \eta_M$$

1 - разрушение вытянутых капель диспергируемого полимера при изменении направления сдвига

2 - переход нитевидной структуры смеси полимеров в капельную в результате гидродинамической неустойчивости жидких нитей



Число Вебера $We = \gamma^* r^* \eta / \sigma_{1,2}$

Если **преобладает межфазное натяжение** (знаменатель), то сферическая капля под действием сдвига превращается в эллипсоид, главная ось которого расположена под углом 45° к направлению сдвига.

$\gamma \downarrow$ при $\uparrow$ межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$
 $\gamma \uparrow$ при $\uparrow$ деформирующего напряжения τ

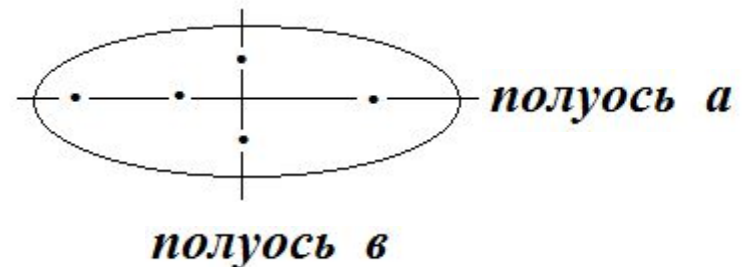
M - деформирующий момент
 очень большой (η_M высокая)
 $\sigma_{1,2}$ - межфазное натяжение малое

Деформация
 эллипса $D = (a - b) / (a + b)$

$$D = \frac{\eta_M \cdot \gamma}{\sigma_{1,2}} \cdot \frac{19\mu + 16}{16\mu + 16}$$

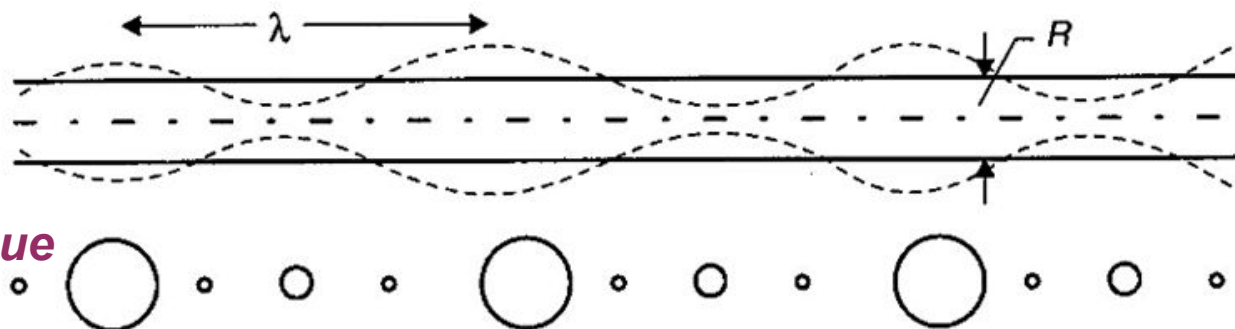
капиллярн. соотнош.
 коэффиц. вязкостей

Если **преобладают вязкие силы**, то
 ° **главная ось эллипсоида совпадает с направлением сдвига**. Это наиболее характерно для расплавов смесей полимеров

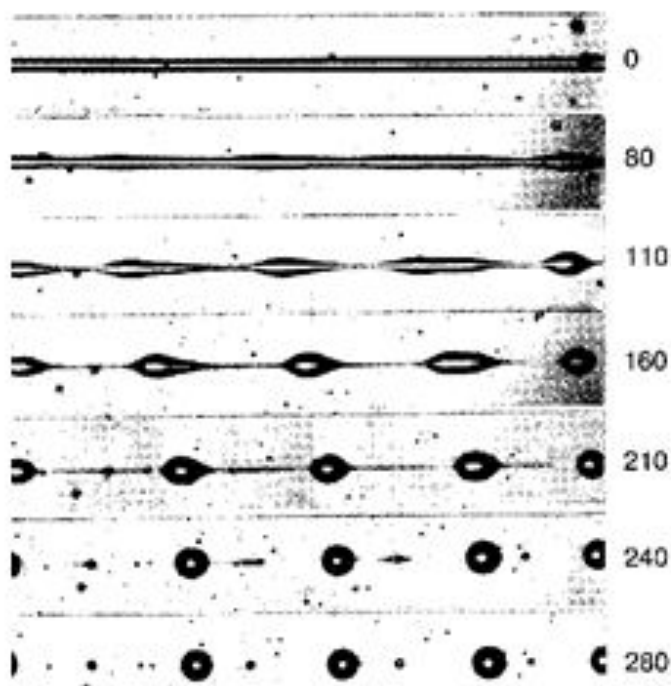


В момент прекращения деформации жидкого цилиндра возникает стоячая волна с длиной волны λ .

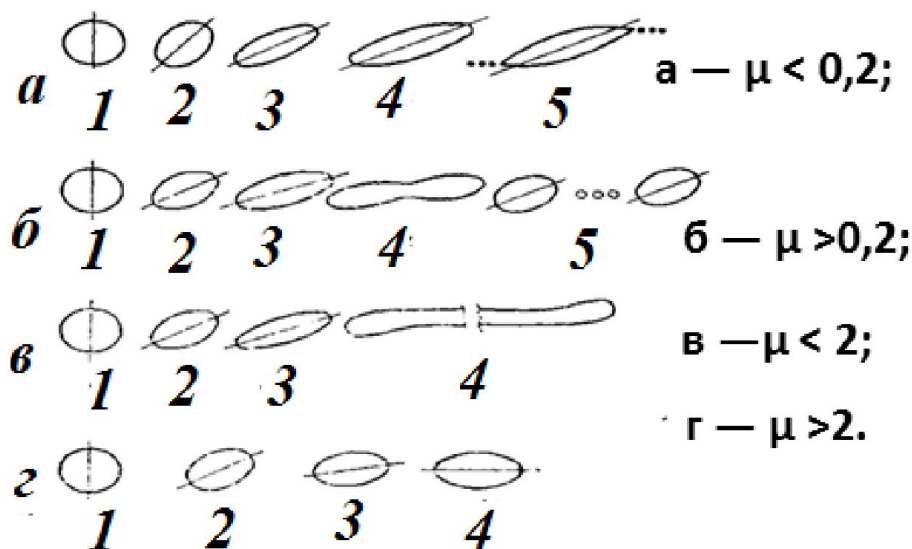
Колебания
затухают,
если $\lambda < 2\pi R$



Если $\lambda > 2\pi R$ – разрушение
перетяжек,
образуются капли



Время смещения, с



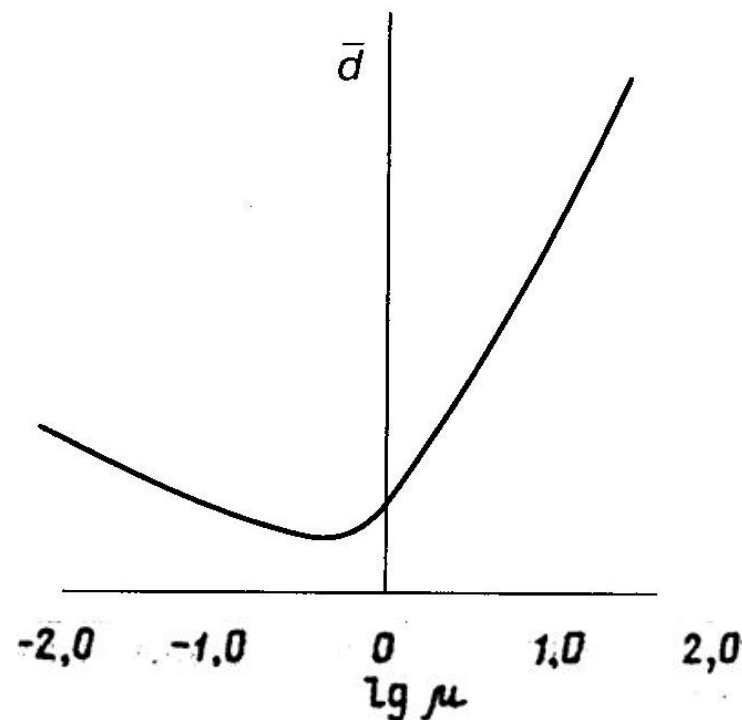
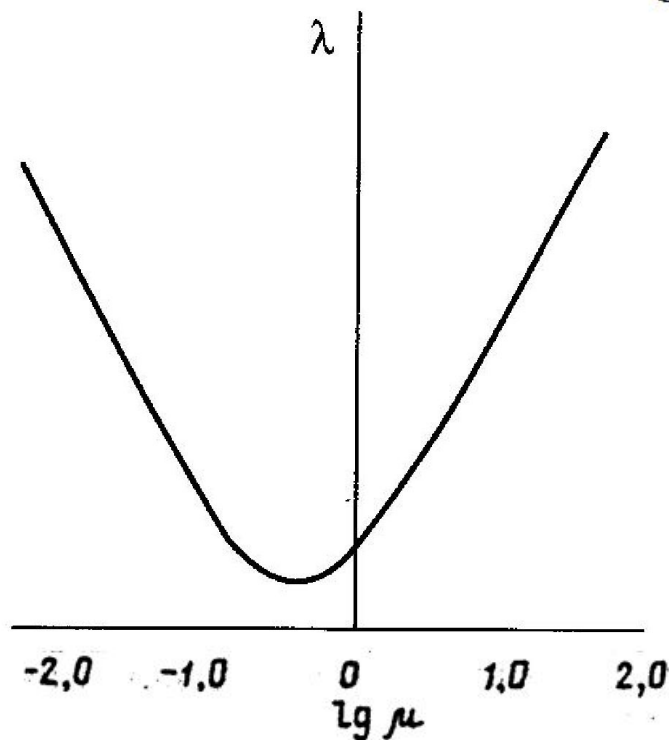
Расчет: $\lambda = f(\mu)$

$\lambda_{\min}$ при $\mu \rightarrow 1$

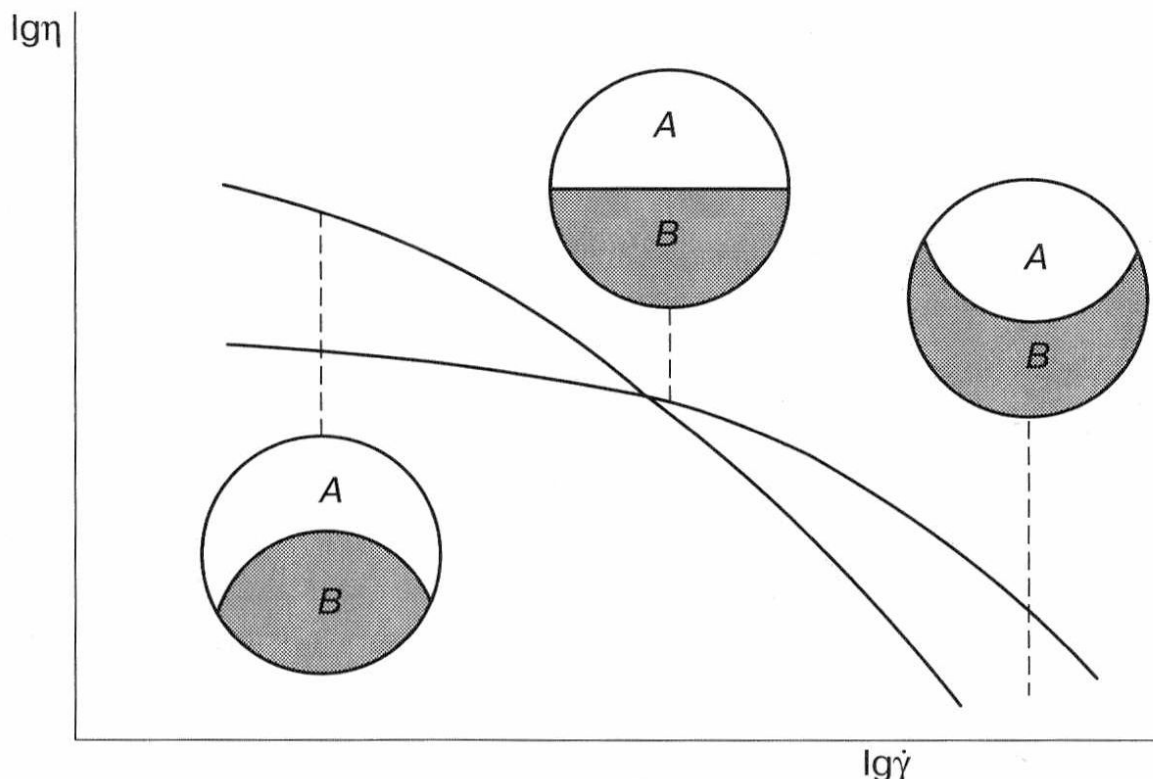
Эксперимент: $d = f(\mu)$

$d_{\min}$ при $\mu \rightarrow 1$

$\lg \mu \rightarrow 0$



При малом различии в упругости расплавов разные пары полимеров могут быть описаны единой кривой или единой зависимостью числа Вебера от соотношения вязкостей: $We = 4 \mu^{\pm 0,84}$, где «плюс» соответствует $\mu > 1$, а «минус» соответствует $\mu < 1$.



В условиях, когда вязкости расплавов «А» и «В» равны, фазовая граница в слоевом потоке расплавов в канале плоская.

При изменении соотношения вязкостей текущих расплавов граница искривляется так, что маловязкий полимер как бы охватывает, «инкапсулирует» более вязкий поток, что уменьшает сопротивление течению потока в целом.

При смешении полимеров важен порядок введения компонентов:

Наилучшее смешение достигается при введении маловязкого полимера в более вязкий, если не может быть обеспечено **равенство вязкостей в условиях**

получи
Если, $\eta_m \neq \eta_f$, или $\eta_m \gg \eta_f$, или $\eta_m \ll \eta_f$,

то надо:

регулировать η введением *селективных пластификаторов*, концентрирующихся *в высоковязком* полимере;

или

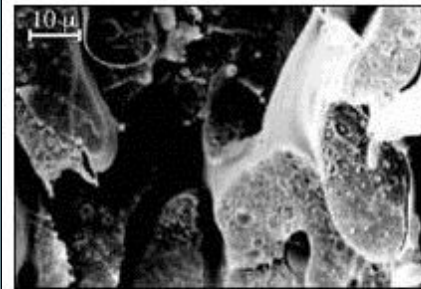
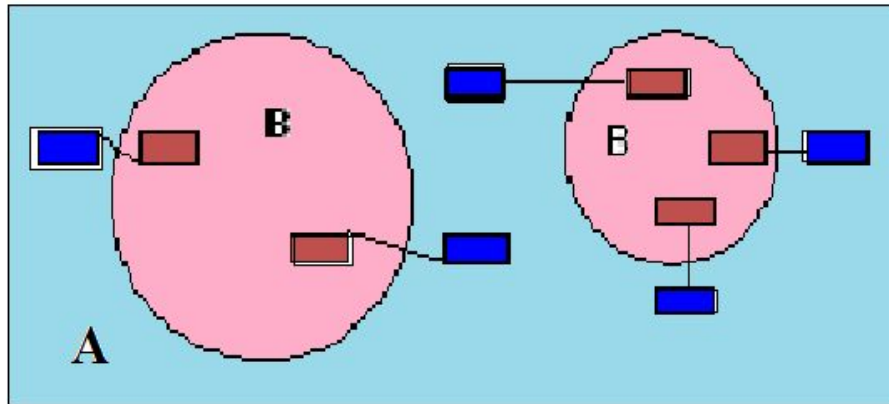
регулировать η введением *наполнителей в маловязкий* полимер.

Если результат не достигнут, то смешение ведут, **постепенно добавляя маловязкий полимер к более вязкому**, даже если маловязкий полимер преобладает в смеси

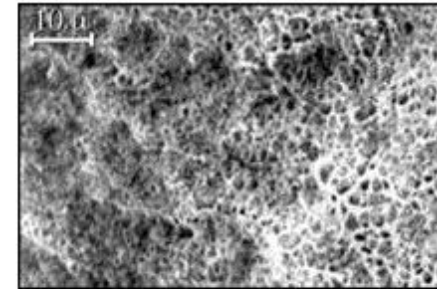
Повышение эффективности диспергирования введением межфазных добавок

Межфазные добавки (компатибилизаторы), увеличивая взаимодействие в МФС улучшают диспергирование полимеров при смешении в расплаве.

Межфазные добавки – привитые и блок-сополимеры.



1



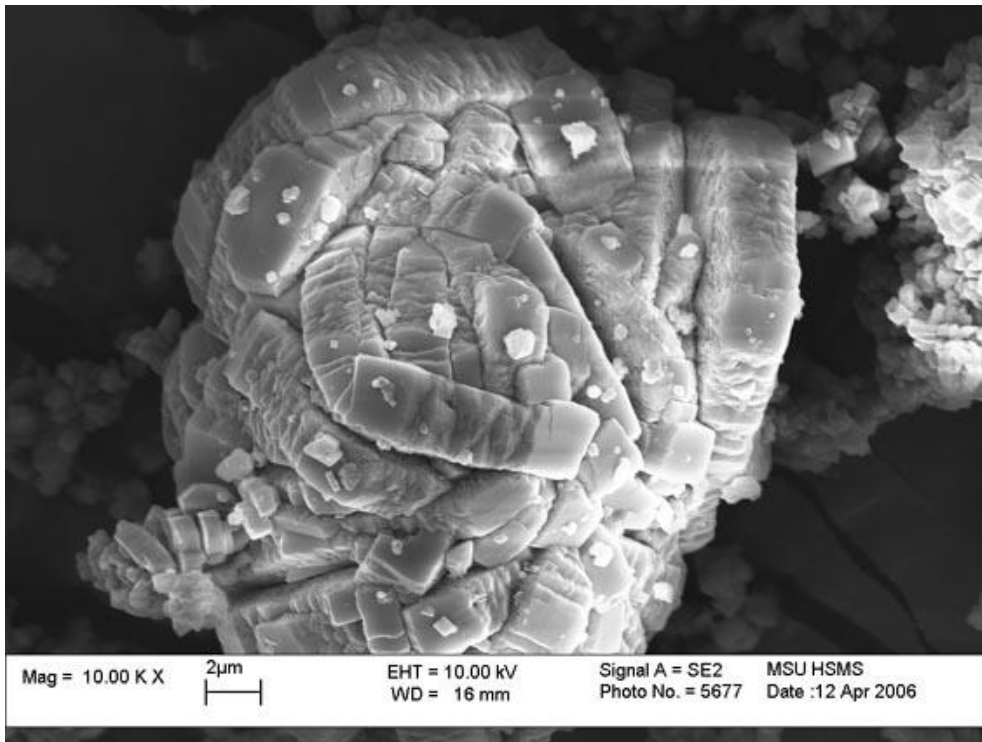
2

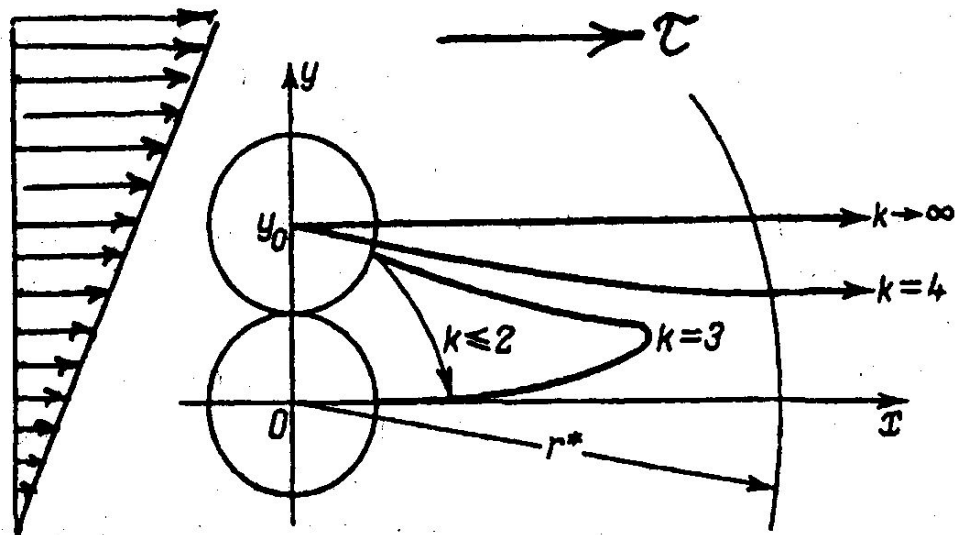
Часть молекулы компатибилизатора совместимая с матрицей А (■) и дисперсной фазой В (■)

Диспергирующее смешение

- Задача диспергирующего смешения – разрушить агрегаты и статистически равномерно распределить составляющие их частицы по объему полимера.

Агломерат частиц порошка гидроксида алюминия. Частицы в агломерате связаны адсорбционными силами





Агломерат из 2 частиц ориентирован перпендикулярно направлению сдвига. Верхняя частица движется быстрее, чем нижняя (см. эпюру скоростей)

Схема, поясняющая механизм диспергирующего смешения

Два варианта разрушения агрегата:

1) преодоление сил сцепления, распад агрегата, после чего верхняя частица обгоняет нижнюю – элементарный акт диспергирующего смешения осуществился; $K \rightarrow \infty$;

2) силы сцепления в агрегате велики, сила сдвига не может разрушить агрегат, который, поворачиваясь, целиком ориентируется вдоль направления сдвига и движется в общем потоке расплава – диспергирующего смешения нет. $K = 0$

Коэффициент разделения агрегата $k = 6\pi * R * \tau / F$,

где R - радиус частицы; τ - напряжение сдвига; F - сила взаимодействия между частицами).

Если F велика ($k = 3$), то верхняя частица, даже оторвавшись от агрегата, затем, несколько продвинувшись к линии движения нижней частицы, агрегируется с ней вновь.

Только при $k > 4$ идет необратимый распад агрегатов.

Распад агрегатов идет тем эффективнее:

чем выше вязкость среды (выше τ и k),

чем ниже температура расплава (рост вязкости);

чем меньше зазор, в котором идет смешение

чем выше скорость вращения ротора смесителя;

Введение ПАВ и других веществ, **ослабляющих связи** в агрегатах

Создание концентратов наполнителей (пигментов) при очень прочной связи в агрегатах .

Частое изменение направления сдвига в смесительном оборудовании.

Смешение порошков

- Смешение сыпучих материалов основано на изменении направления и скорости перемещения массы.
- Эффективность их тем больше, чем меньше различаются сыпучие компоненты по плотности, размеру и форме частиц.

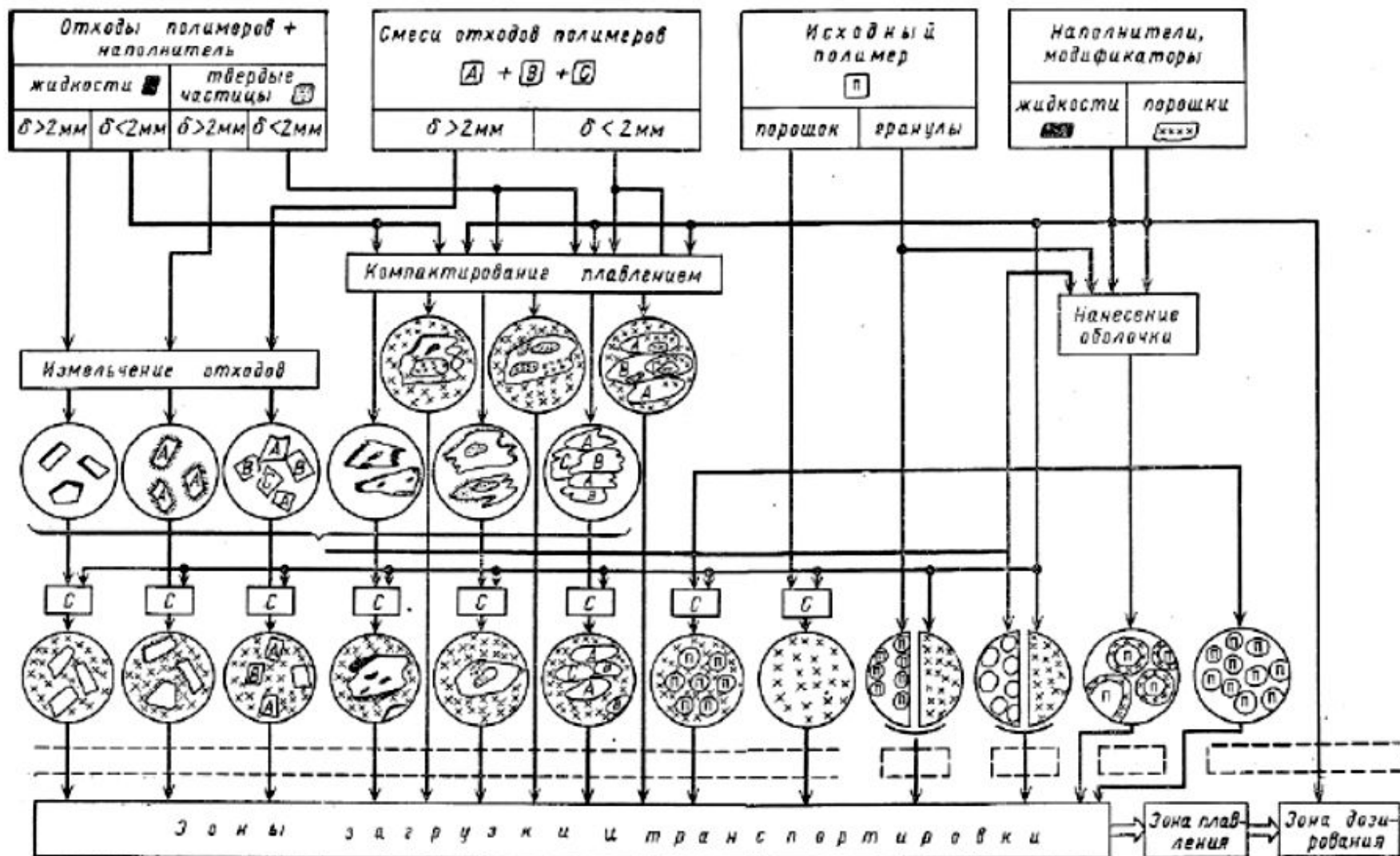
Оценка качества смешения

Конечная **однородная смесь** характеризуется **статистически случайным распределением компонентов**.

$$P(x) = \frac{N!}{b!(N-b)!} q^b (1-q)^{N-b},$$

где - q доля диспергируемого вещества во всем объеме смеси

Для оценки качества смешения обычно определяют среднее содержание введенных ингредиентов и отклонение содержания в микрообъемах смеси (взятых пробах) от среднего. .



ИНДЕКСЫ СМЕШЕНИЯ.

$$I_1 = \sigma^2/s^2, \text{ Соотношение квадратов идеальной и реальной дисперсий}$$

Реальная дисперсия

$$S^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M x_i^2 - \frac{1}{M(M-1)} \left(\sum_{i=1}^M x_i \right)^2,$$

или
$$S^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (X_i - \bar{X})^2$$

где M – число проб, X_i – концентрация частиц в i -той пробе.

Генеральная (идеальная) дисперсия распределения определяется по формуле: $\sigma^2 = q(1-q)/N$,

где N – число проб (сумма частиц в пробе); q – доля частиц диспергируемой фазы в объеме смеси;

Критерий Лейси $I_2 = (\sigma_0^2 - S^2)/(\sigma_0^2 - \sigma^2),$

где $\sigma_0^2 = q(1-q),$ т.е. генеральная дисперсия при наименьшей пробе, когда число частиц в пробе $N = 1.$

Также можно рассчитать интенсивность разделения:

$$I_3 = \frac{S^2}{\sigma_0^2}$$

и коэффициент неоднородности:

$$I_4 = \frac{S}{q}.$$

Идеальная смесь: $I_1 = 1; \quad I_2 = 1; \quad I_3 = 0; \quad I_4 = 1.$

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СМЕШЕНИЯ

Применяемые в настоящее время смесители для полимерных материалов можно классифицировать следующим образом:

по конструктивному признаку — смесители барабанные без перемешивания устройств и с перемешивающими устройствами (сюда относятся и планетарные смесители), смесители с быстроходными роторами (в том числе центробежные) и с тихоходными роторами, смесители-пластикаторы непрерывного действия, червячные (с одним или несколькими червяками) и дисковые (бесчервячные), валковые и статические смесители;

по физическому состоянию исходных компонентов — смесители для сыпучих материалов (без изменения физического состояния), жидкостей, а также для смешения в режиме пластикации (с изменением в процессе смешения агрегатного состояния смеси);

по характеру протекания процесса смешения — смесители периодического и непрерывного действия;

по частоте вращения перемешивающего устройства
— смесители
тихоходные и быстроходные;
по механизму процесса смешения — смесители
конвективного, диффузионного и конвективно-диффузионного
смешения;
по режиму протекания процесса смешения' — смесители
турбулентного и ламинарного смешения;
по способу воздействия на смесь — смесители
гравитационные, центробежные, сдвиговые, продуваемые;
по способу управления — смесители с ручным,
полуавтоматическим и автоматическим управлением.

При классификации смесителей определяющим является конструктивный признак, хотя на практике каждый из перечисленных выше признаков можно использовать для классификации

Смешение порошков

Эффективность смешения зависит от близости *плотностей, размеров частиц и формы частиц.*

- аппараты кипящего слоя
- аппараты типа «пьяная бочка»
- шнековые смесители

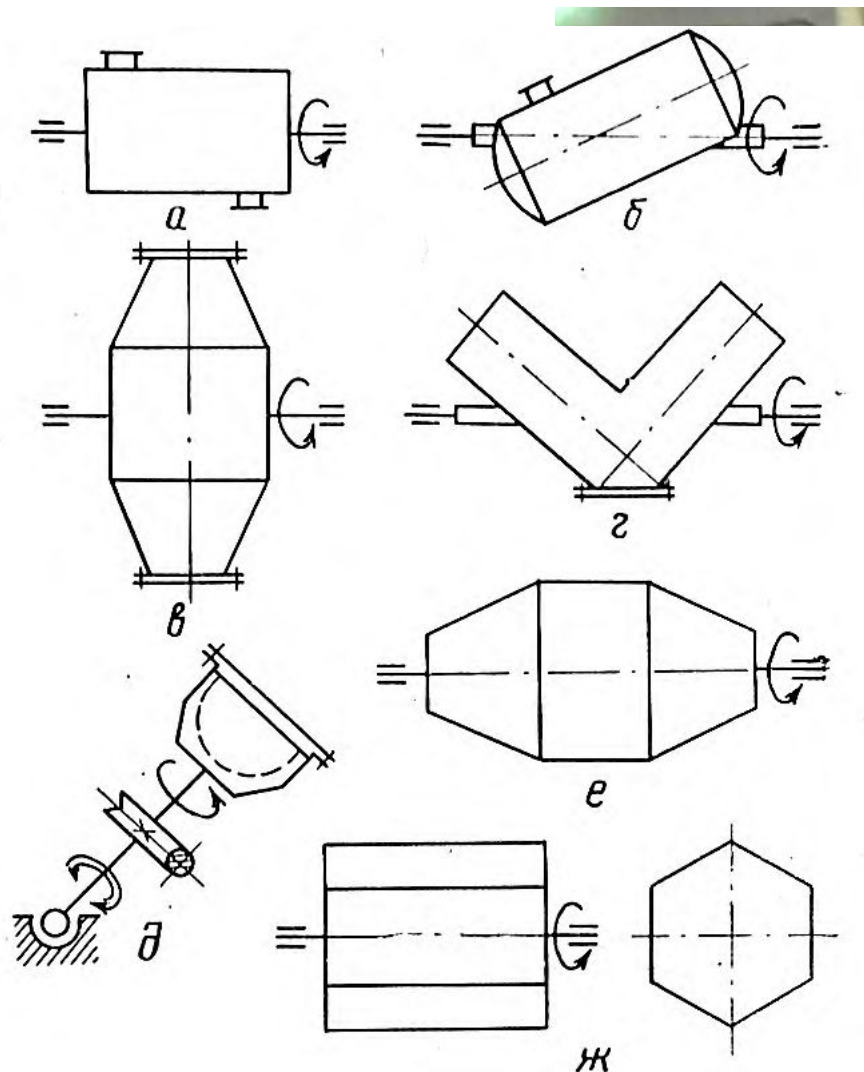
Смешение маловязких сред

Для получения клеев, мастик, пластизолов - смесители с Z-образными или Σ -образными лопастями.

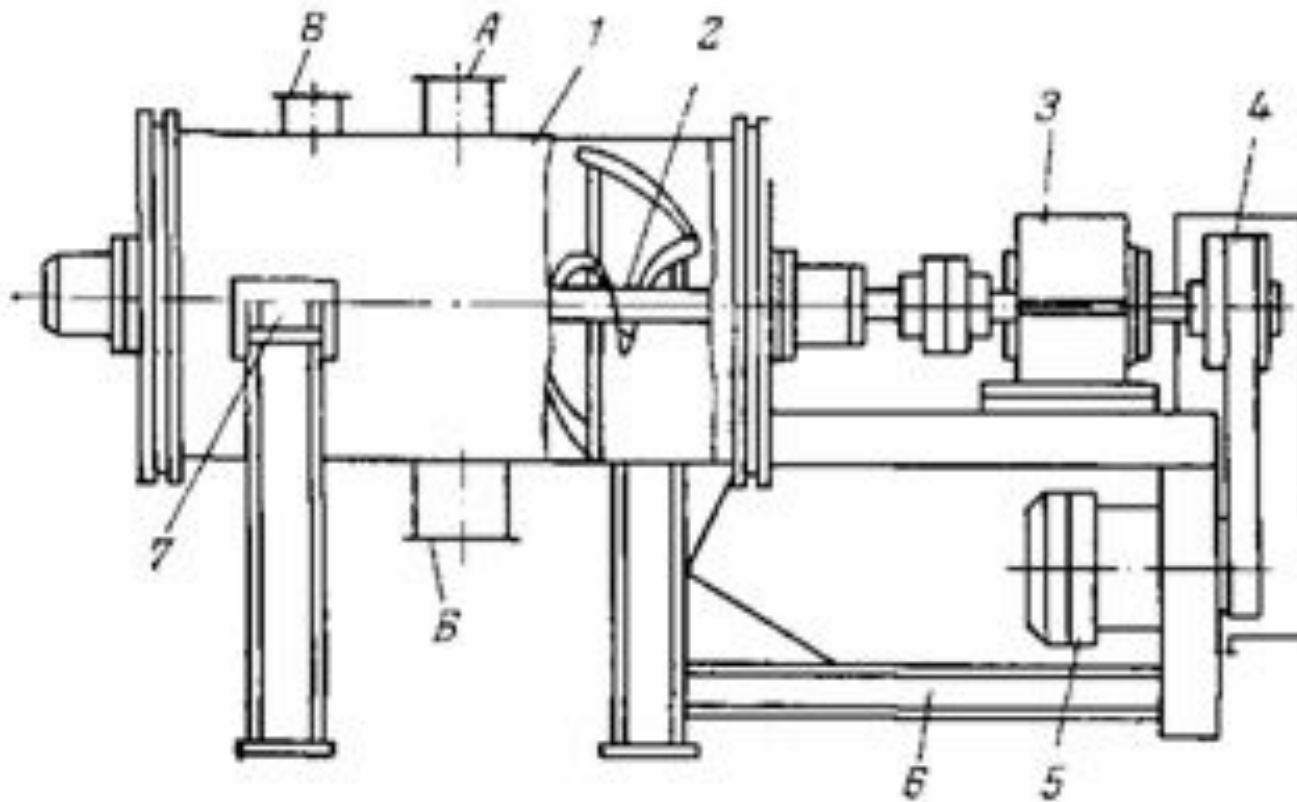
При вязкости жидких сред от 0,5 до 500 Па*с может применяться турбулентное смешение в лопастных смесителях.

Смешение расплавов полимеров и введение ингредиентов

- в смесителях периодического действия: вальцы, в смесителях Бенбери
- в смесителях непрерывного действия



Смесители типа «пьяная бочка»



Барабанный смеситель с ленточной мешалкой

При вращении системы лопастей с определенной скоростью ($V = 5 - 8$ м/с) в среде сыпучего материала последний переходит в псевдоожиженное состояние, весьма сходное с тем, в котором находится слой при продувании через него газа.

ВАЛКОВЫЕ СМЕСИТЕЛИ

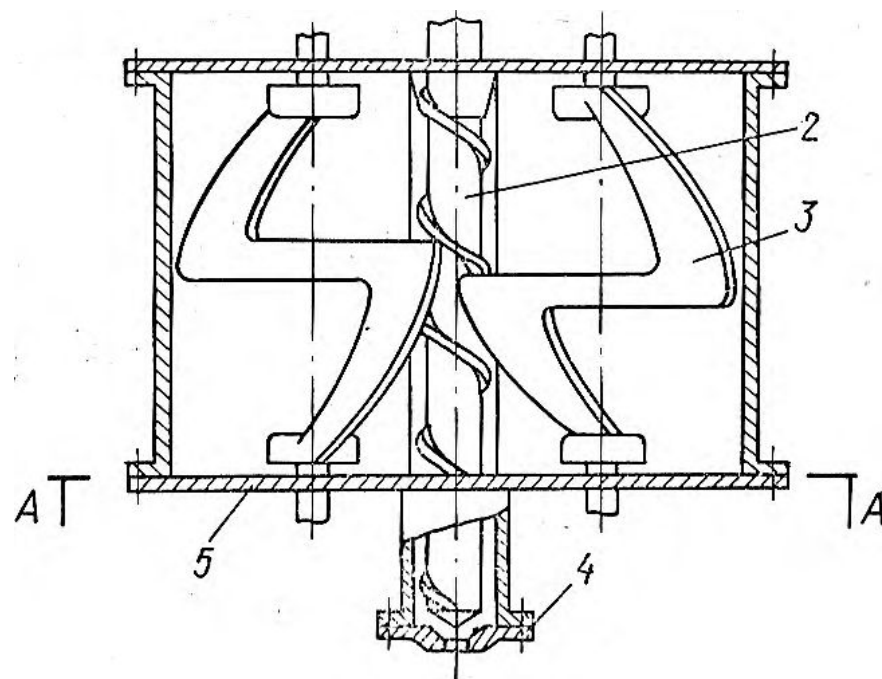
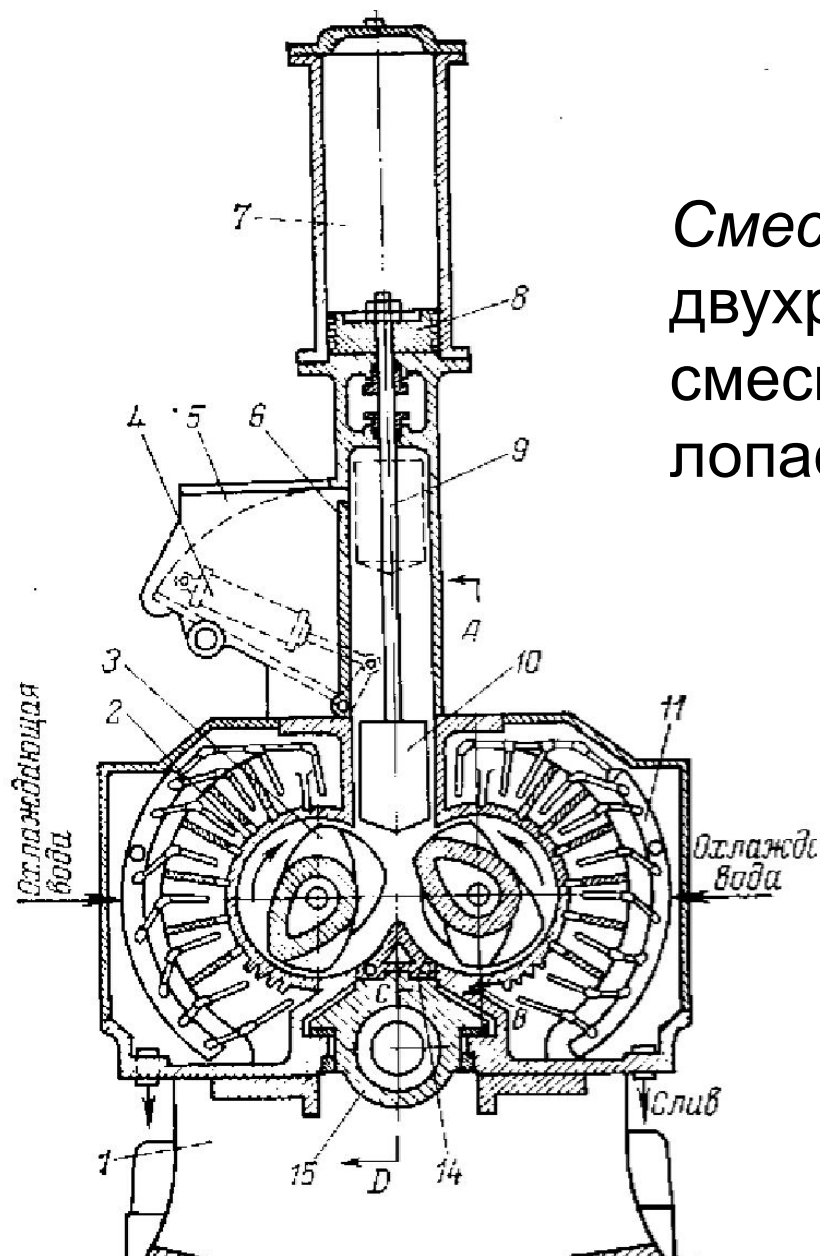


Предельное качество смешения на вальцах, соответствующее величине $I = 0,68$, достигается при суммарной деформации $\sim 2500 - 2600$. Дальнейшее увеличение Суммарной деформации не приводит к заметному улучшению качества смешения, вызывая некоторое снижение физико-механических свойств продукта.

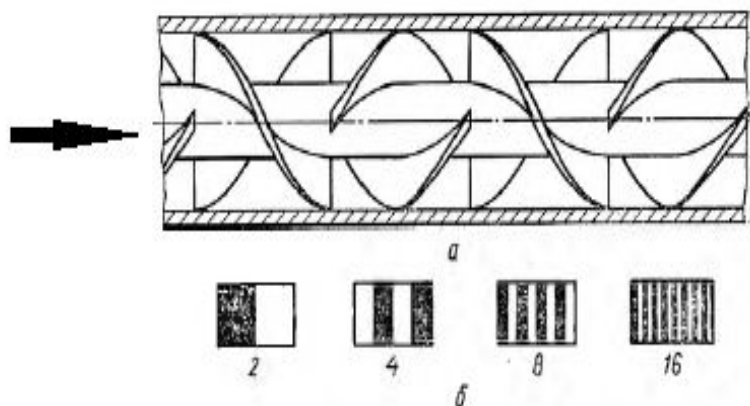
Лопастные смесители

*Смеситель Бенбери -
двухроторный
смеситель с Z-образными
лопастями*

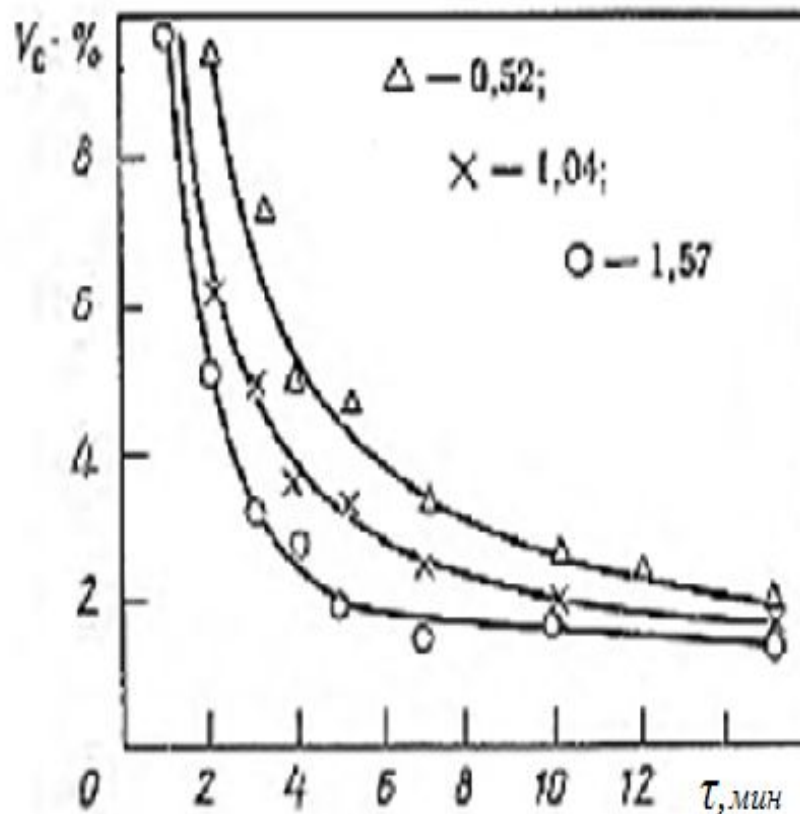
*Смеситель с
реверсивным*



Статические смесители



Схемы статического смесителя (а) и деления потока (б). Цифры означают число слоев



Зависимость коэффициента неоднородности смеси от времени смешения при различных скоростях сдвига (с^{-1})

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО СМЕШЕНИЯ.

Корпуса и червяки машин, предназначенных для изготовления наполненных термопластов, смесей полимеров изготавливают из сборных, взаимозаменяемых элементов и покрывают износостойкими сплавами.

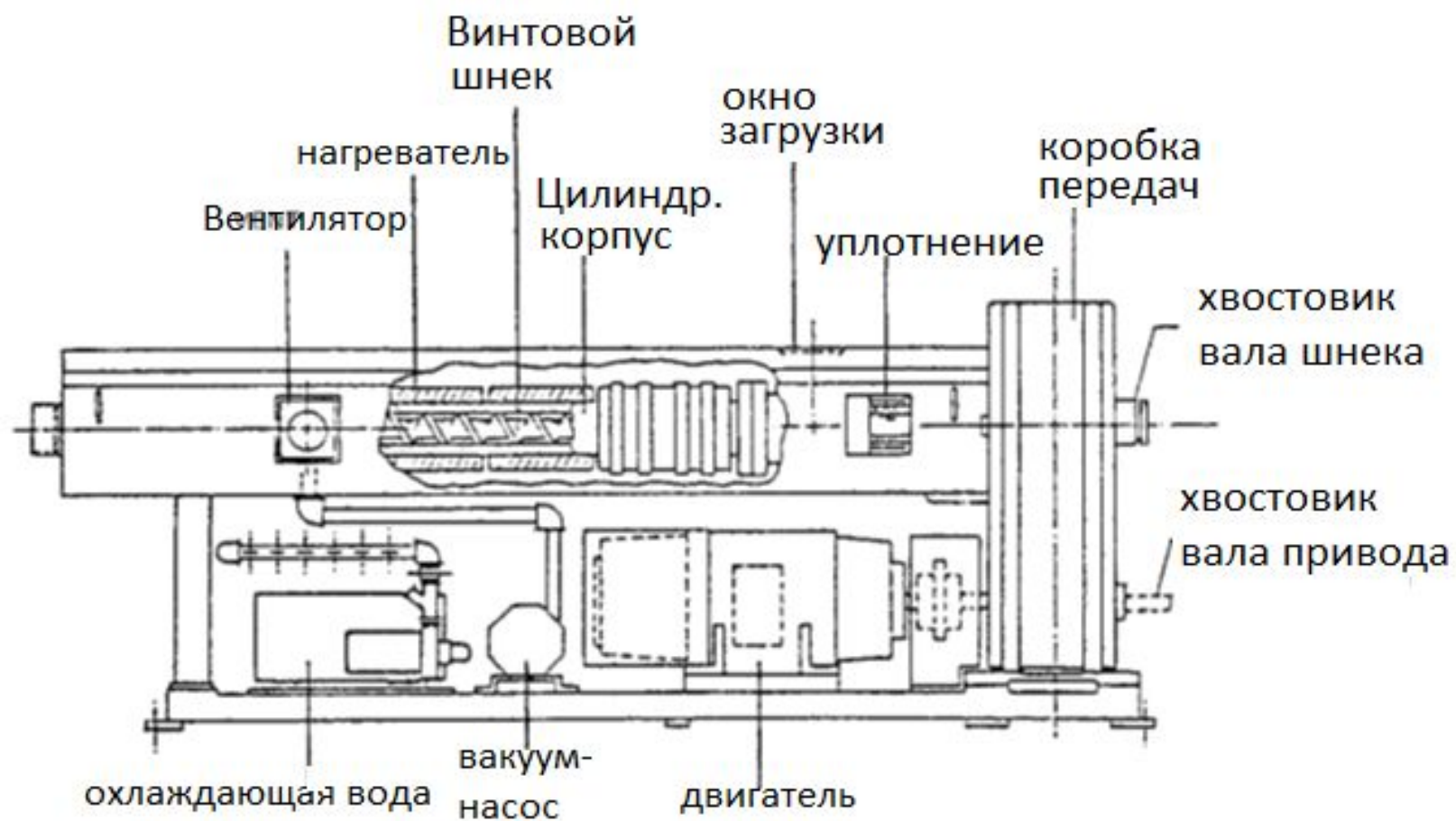
Винтовой канал червяка в **зоне загрузки** должен иметь **повышенный свободный объем** поскольку поступает материал с низкой насыпной плотностью.

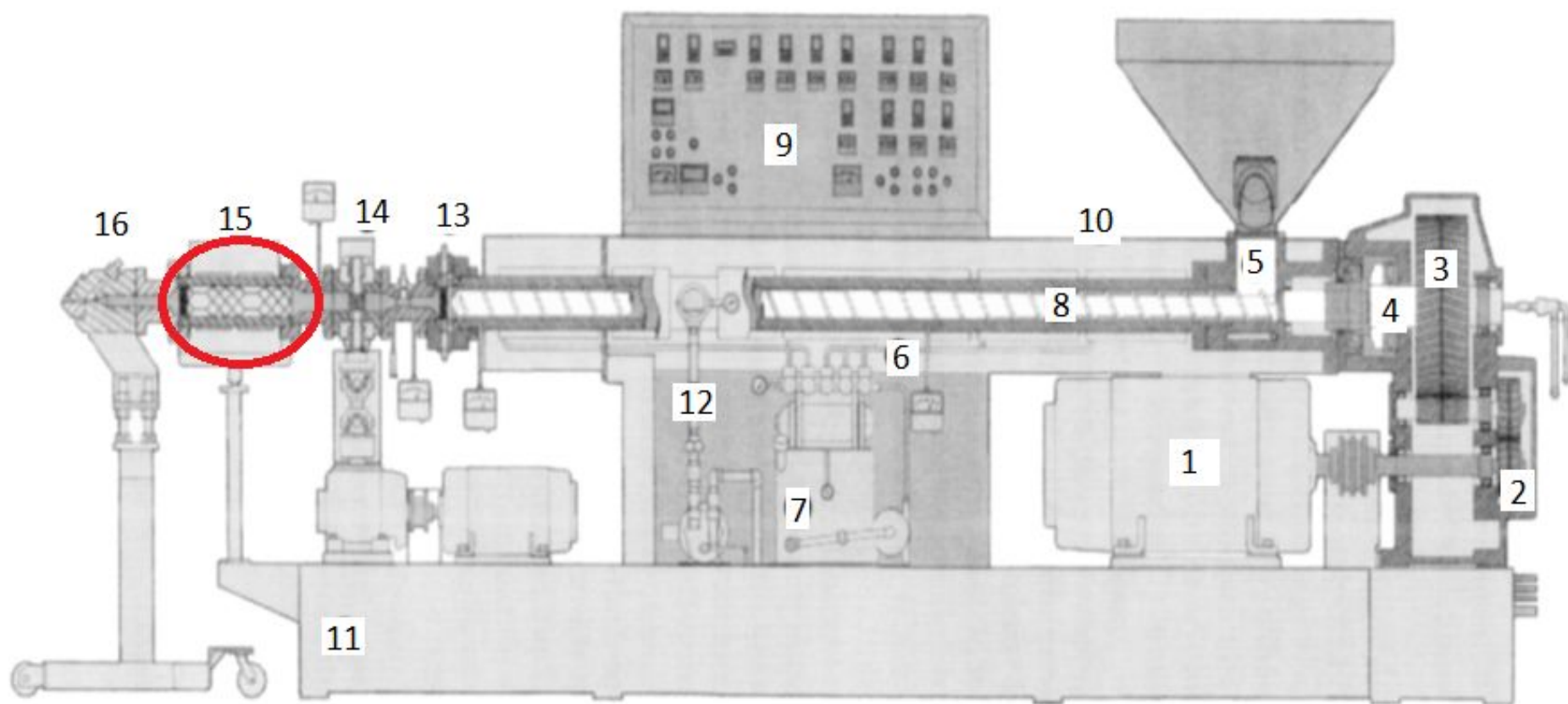
В зоне плавления (пластикации) экструдера наряду с **транспортными элементами** устанавливают также и **смесительные**. Благодаря этому повышается тепловыделение за счет внутреннего трения и сокращается длина зоны плавления. В конце этой зоны может размещаться регулируемое дросселирующее устройство, которое способствует лучшему заполнению червяка.

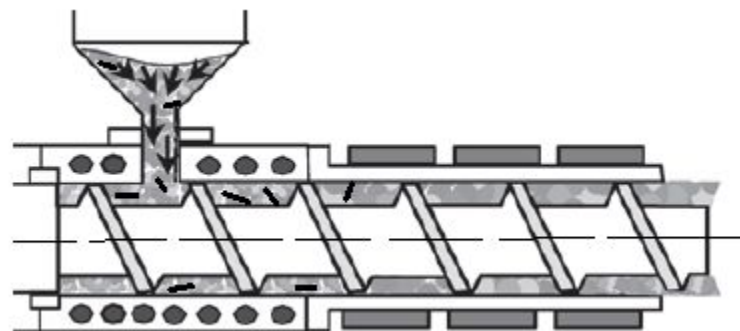
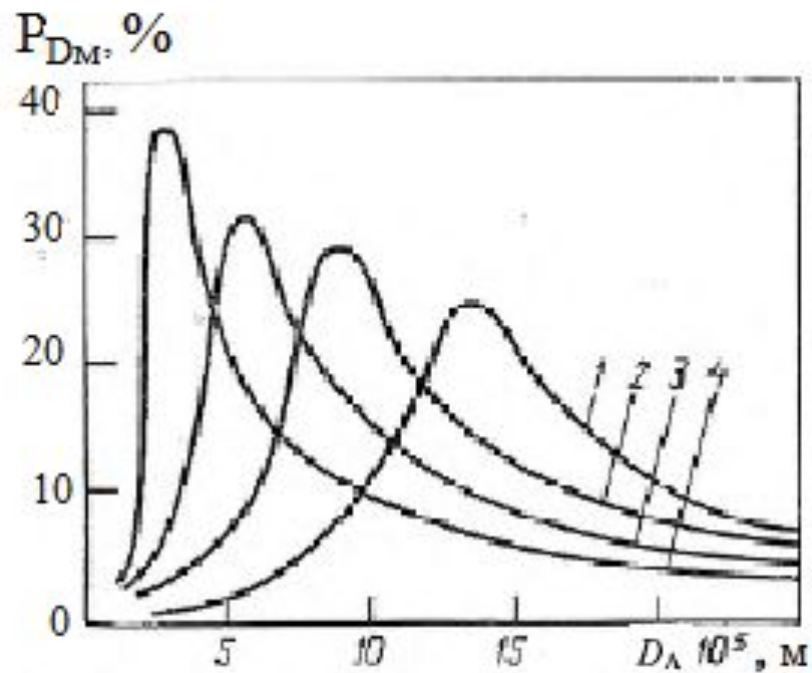
Наполнители полностью или частично могут подаваться в зону загрузки вместе с полимером, **но в большинстве случаев их, дозирование ведут в зону пластикации.** При этом не только **снижается износ оборудования**, но и **улучшается диспергирование**, уменьшается агломерация частиц дисперсных наполнителей, таких, например, как технический углерод.

В зоне дозирования для удаления летучих компонентов расплав **подвергается вакуум-дегазации** при остаточных давлениях до 5 Па.

Комплексные технологические линии для производства наполненных термопластичных материалов включают наряду со смесительным оборудованием устройства непрерывного дозирования материалов и грануляции готовой композиции.

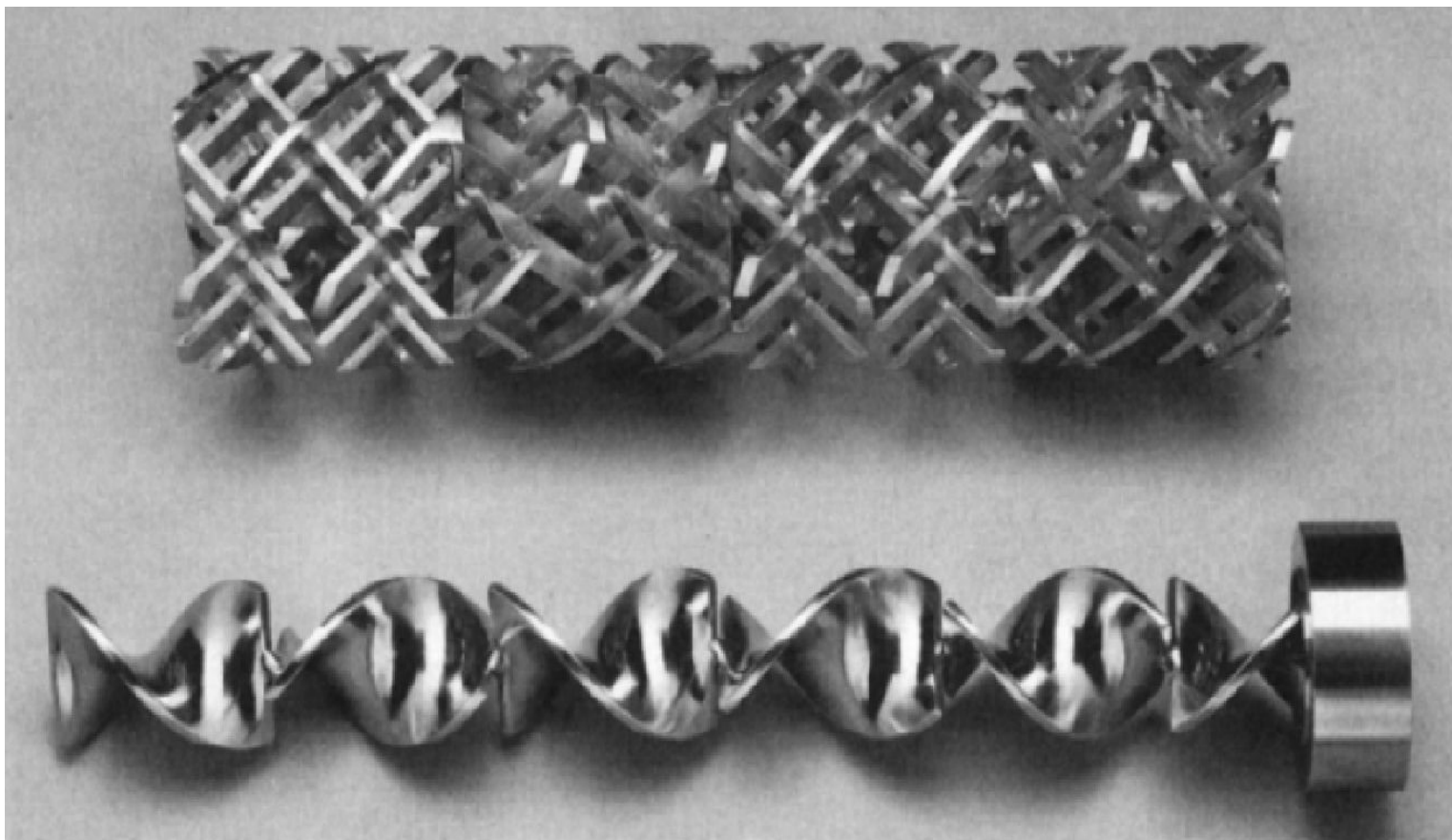






Изменение кривых распределения размеров агломератов (D_A) по длине червяка (P_{DM} - доля частиц).
 ПВХ + 30 масс.% мела; n : 1- 14; 2 - 16; 4 - 20

n - порядковый номер витка червяка



***Два типа статических
смесителей***

Корпуса и червяки 2-х шнековых экструдеров, предназначенных для изготовления наполненных термопластов, смесей полимеров изготавливают из сборных, взаимозаменяемых элементов и покрывают износостойкими сплавами.

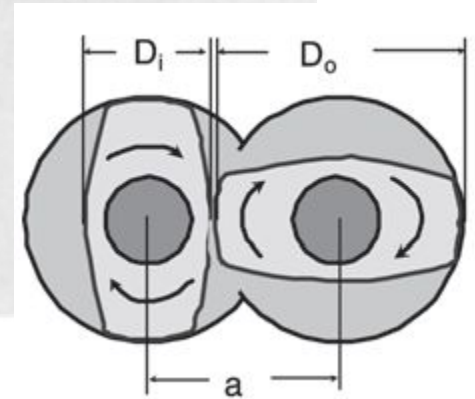
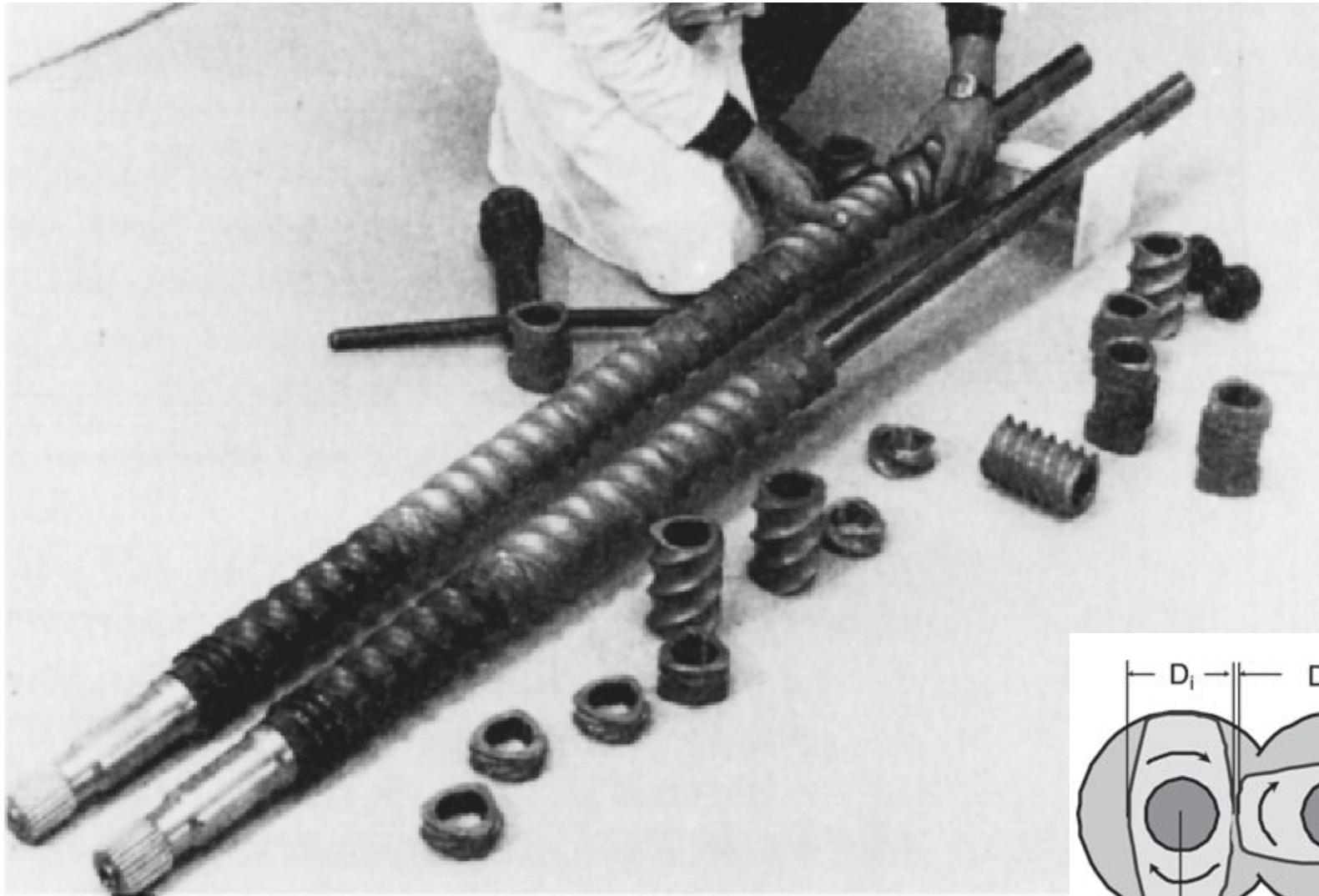
Винтовой канал червяка в **зоне загрузки** должен иметь **повышенный свободный объем** поскольку поступает материал с низкой насыпной плотностью.

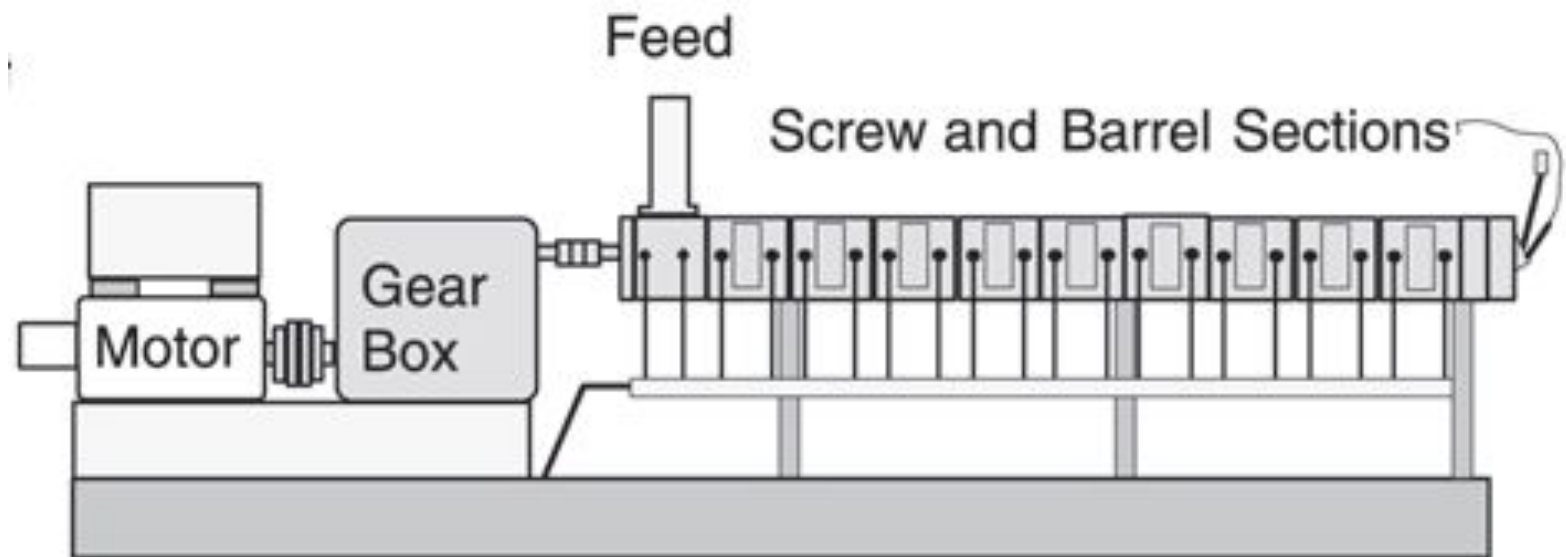
В зоне плавления (пластикации) экструдера наряду с **транспортными элементами** устанавливают также и **смесительные**. Благодаря этому повышается тепловыделение за счет внутреннего трения и сокращается длина зоны плавления. В конце этой зоны может размещаться регулируемое дросселирующее устройство, которое способствует лучшему заполнению червяка.

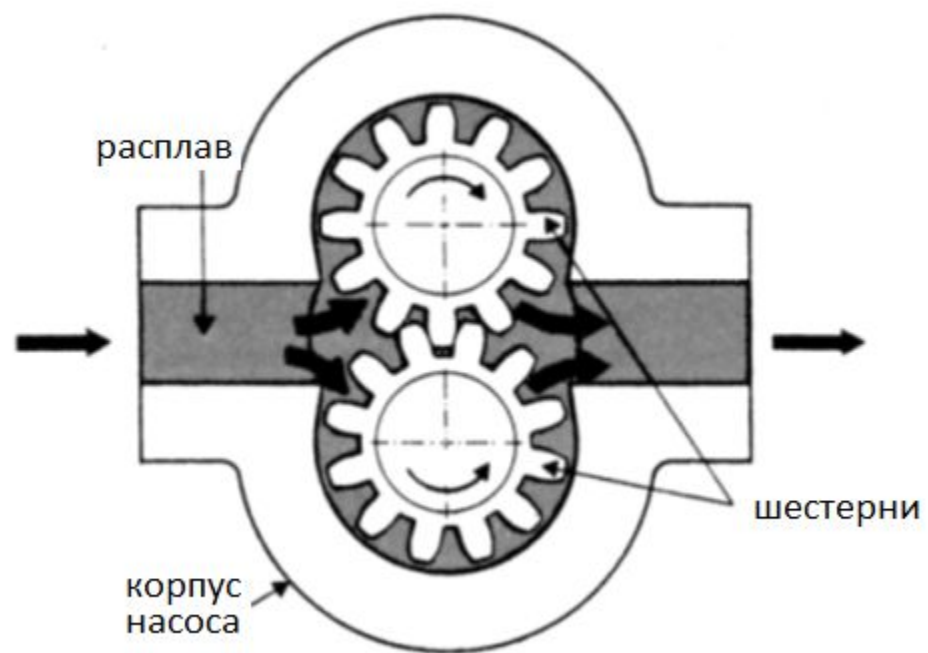
Наполнители полностью или частично могут подаваться в зону загрузки вместе с полимером, **но в большинстве случаев, их дозирование ведут в зону пластикации.** При этом не только **снижается износ оборудования**, но и **улучшается диспергирование**, уменьшается агломерация частиц дисперсных наполнителей, таких, например, как технический углерод, сохраняется длина стекловолокна (УВ, БВ).

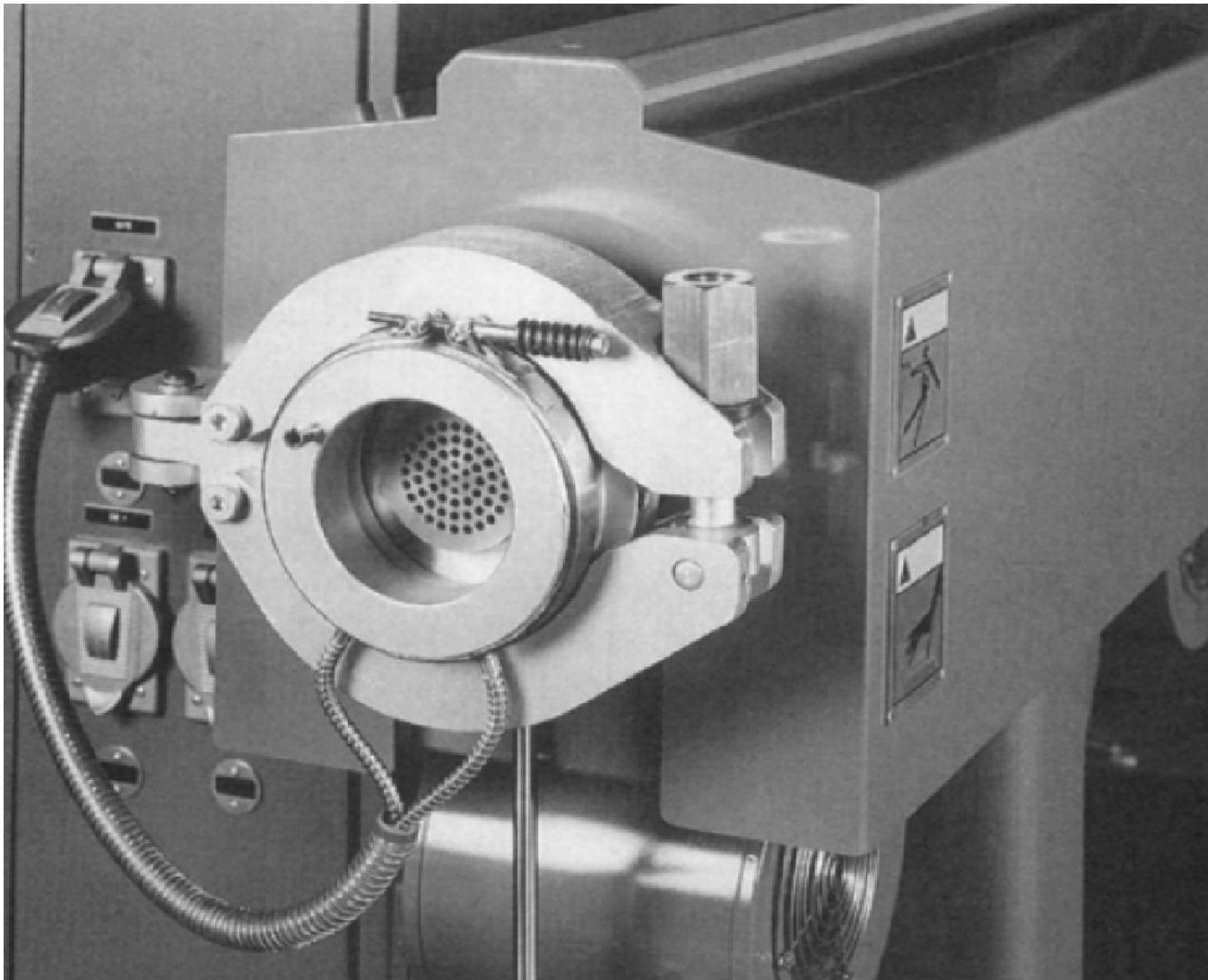
В зоне дозирования для удаления летучих компонентов расплав **подвергается вакуум-дегазации** при остаточных давлениях до 5 Па.

Комплексные технологические линии для производства наполненных термопластичных материалов включают наряду со смесительным









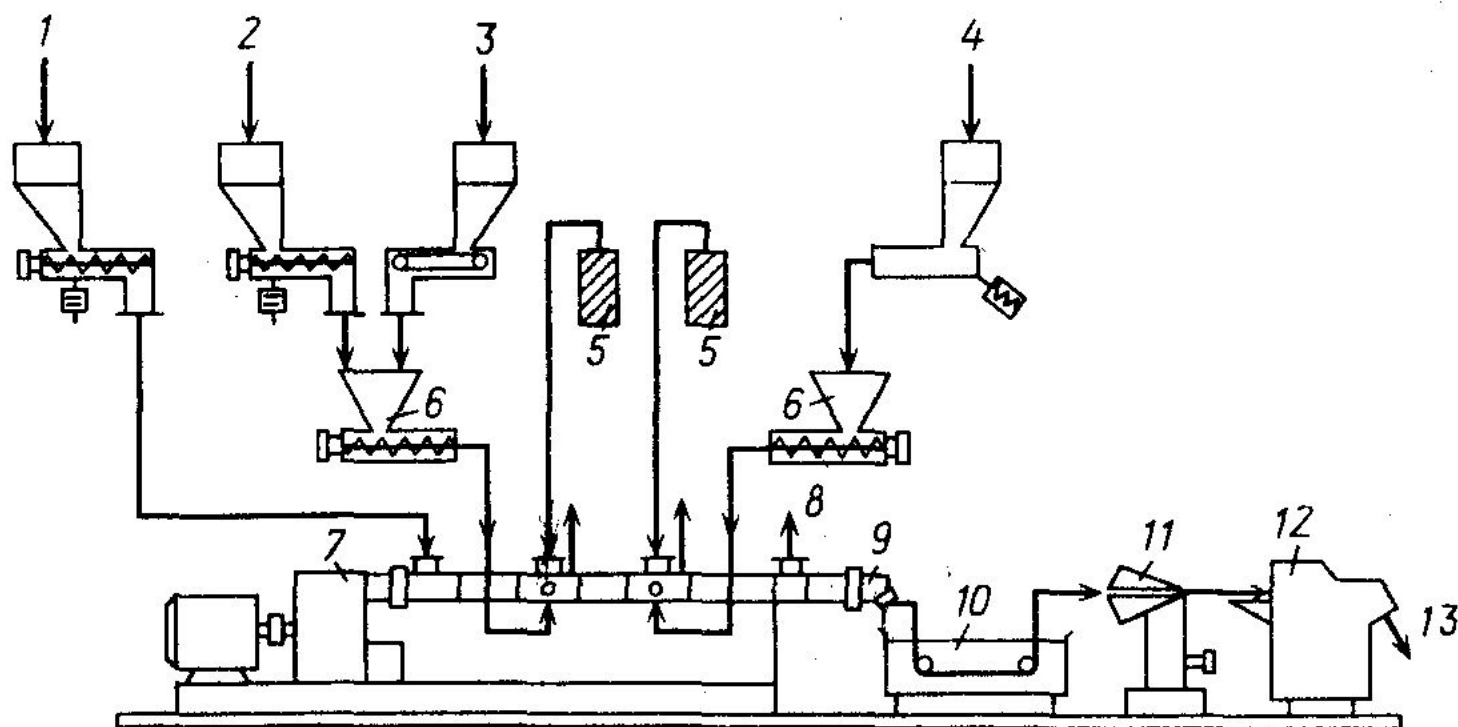


Рис. 9. Схема универсальной технологической линии наполнения, армирования, окрашивания, смешения термопластов (фирма „Вернер и Пфляйдерер“):

1 — полимер А, полимер Б, добавки; 2 — наполнители; 3, 4 — рубленая стеклянная нить; 5 — бобины стеклоровинга; 6 — двухчервячное загрузочное устройство; 7 — двухчервячный смеситель; 8 — устройства для дегазации; 9 — головка для стренговой грануляции; 10 — водяная ванна; 11 — обдувочное устройство; 12 — гранулятор; 13 — выход гранулята

Для дозирования применяют весовые ленточные или червячные дозаторы с электронной системой управления. При этом **погрешность дозирования составляет 0,25—1,0 % (для объемных дозаторов - 2-4 %).**

Гранулы полимеров могут дозироваться различными транспортными системами: вибрационными, спиральными и винтовыми червяками, ленточными весами.

Высокодисперсные материалы, **склонные к „зависанию”, дозируют двухчервячными питателями**, жестко присоединенными к боковому вводу корпуса экструдера, для этих целей рекомендуют также использовать дозаторы типа „шлюзовых”].

Для рубленого **стекловолокна** используют **ленточные весовые дозаторы** в сочетании с **принудительными червячными** питателями.

Введение в композиции **жидких добавок или расплавов** (например, восков) осуществляют **путем впрыскивания их под давлением** в расплав полимера с помощью **дозирующих насосов**.

Грануляцию расплава композиций проводят двумя способами: стренговым и резкой на головке.

Стренговый способ осуществляется путем пропускания экструдированных жгутов через охлаждающую водяную ванну и последующей резки охлажденных стренг на грануляторе с вращающейся фрезой.

Для стренговой грануляции характерны большие потери материала при запуске установки и из-за обрыва стренг в процессе работы.

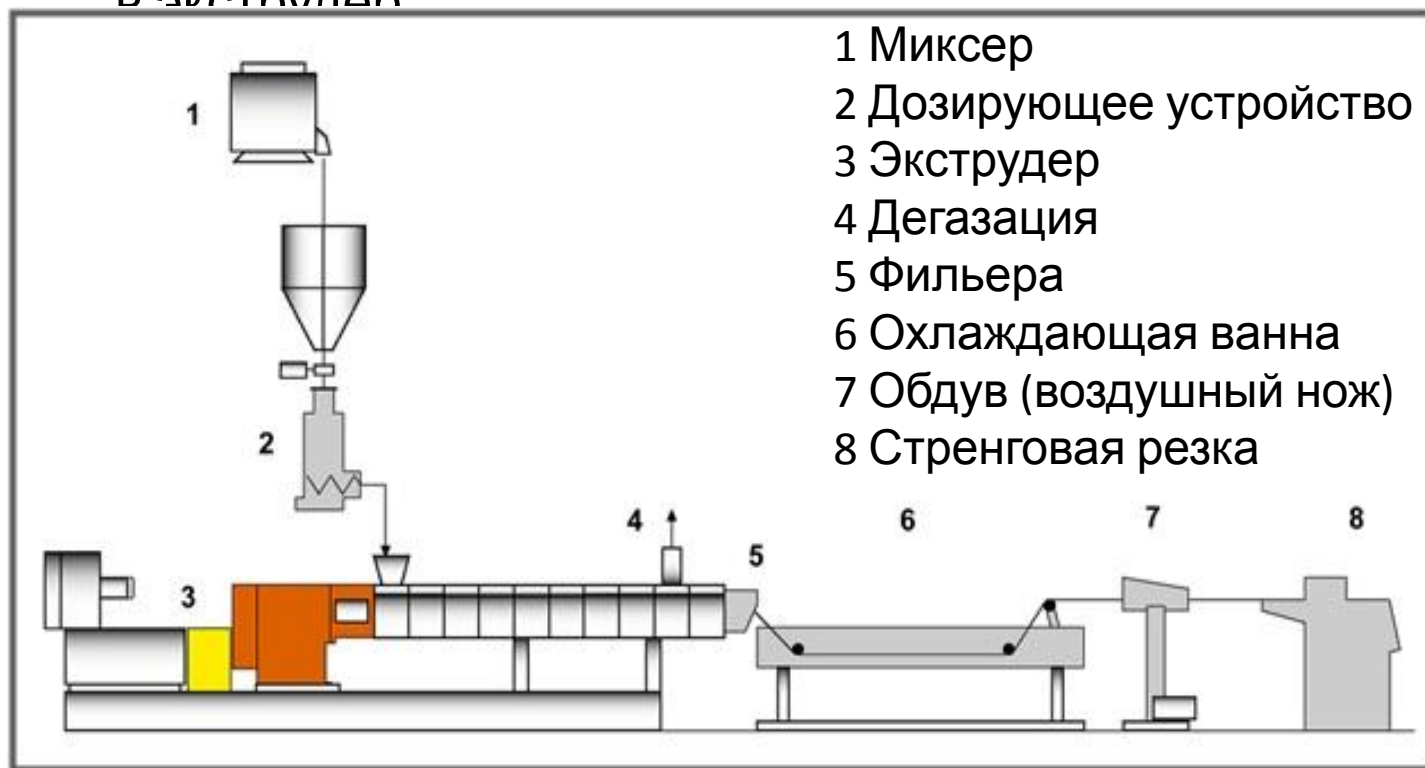
Резка на головке проводится путем срезания выдавливаемого через фильеры расплава материала непосредственно на головке экструдера вращающимися ножами (водно-кольцевая или подводная грануляция).

Грануляция на головке приводит к быстрому выходу из строя ножей и головки экструдера из-за сильного абразивного износа.

Компоновка экструзионно-смесительных линий для изготовления наполненных термопластичных материалов определяется в каждом конкретном случае рецептурно-технологическими особенностями производимых композиций.

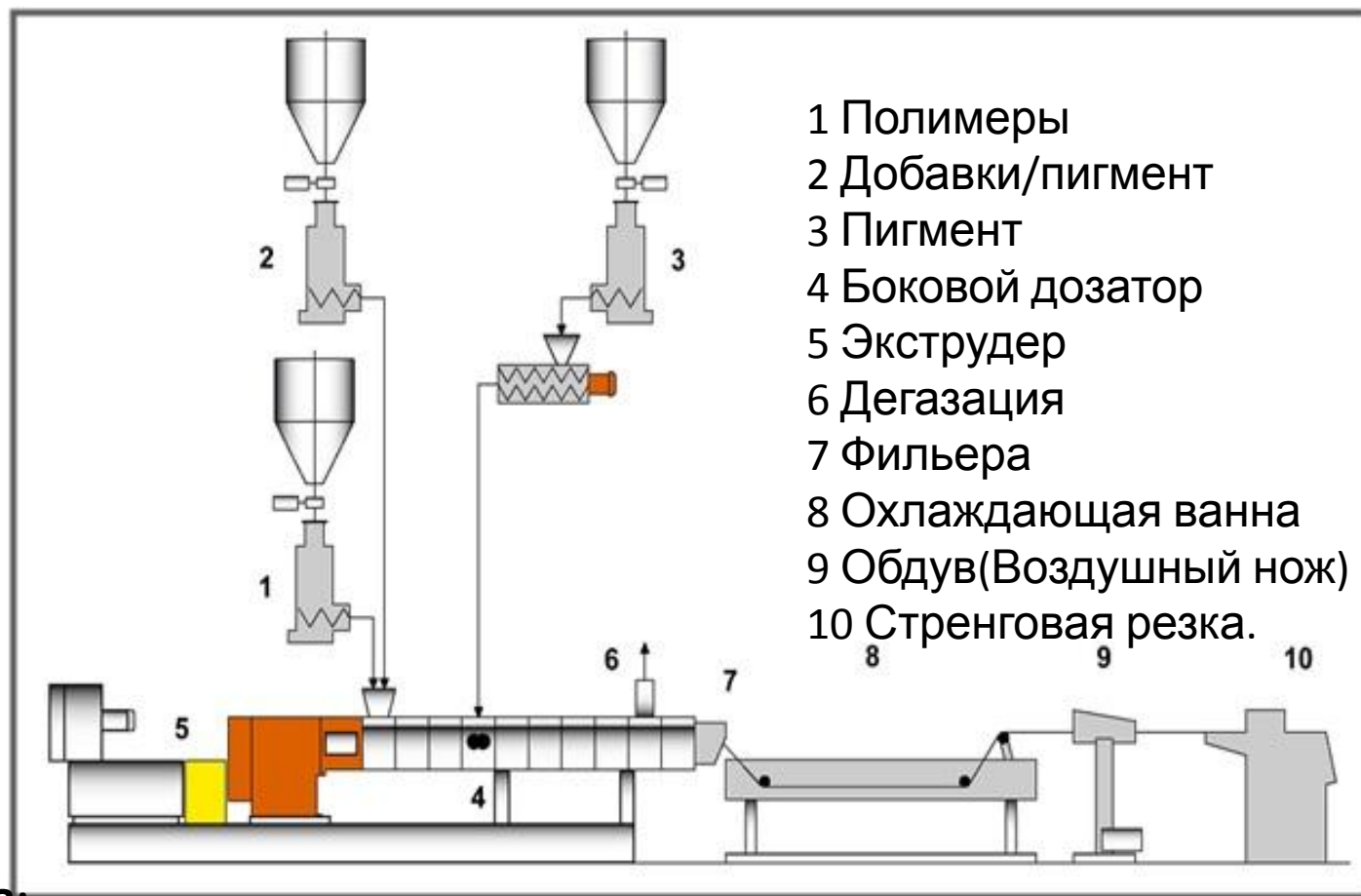


Изготовление суперконцентрата красителей (мастербатча) с предварительным смешением. В этом случае краситель/модифицирующее вещество смешивается с полимером в миксере, а затем подается в экструдер



- Цена оборудования ниже, чем с раздельным введением
- Простая конструкция
- Легко моется при переходе с цвета на цвет, с рецептуры на рецептуру
- Высокие касательные напряжения к порошковым материалам в первых зонах экструдера

Раздельное введение добавок при изготовлении суперконцентрата красителей



Преимущества:

- Хорошее решение для больших производственных объемов
- Меньше транспортных операций
- Снижение абразивных воздействий на материальный цилиндр и шнеки
- Высокий процент наполнения
- Низкое энергопотребление

Наполнитель	Методом предварительного смешения	Раздельное введение
Белый мастербатч (CaCO₃, TiO₂)	50-70%	60-80%
Черный мастербатч (Технический углерод)	10-40%	20-50%
Цветные мастербатчи (органические пигменты)	20-40%	40-60%
Неорганические пигменты	40-60%	50-80%