

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И МАТРИЦЫ
НА ТЕХНОЛОГИЮ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ПОЛИФТОРЭТИЛЕНА**

А.Ф. Будник*, П.В. Руденко*, М.В. Бурмистр**

**Сумский государственный университет*

***Украинский государственный химико–технологический университет,
г. Днепропетровск*

В статье раскрыта роль и показано место технологических процессов смешения компонентов композиции на основе политетрафторэтилена в технологии получения композитного материала. Описана сущность процесса и принцип его оценки для получения композита с требуемыми эксплуатационными свойствами. Обоснован выбор типа смесителя и направление дальнейших исследований по созданию управляемой технологии композитного материала на основе политетрафторэтилена.

Уникальный комплекс превосходных физико–механических, электрических, термических, химических, антиадгезионных, антикоррозионных свойств, высокая морозостойкость и исключительная инертность к агрессивным средам политетрафторэтилена (фторопласта–4) обусловил его широкое применение в химической, электро–и радиотехнической, авиационной, машиностроительной и судостроительной, медицинской, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности.

Однако политетрафторэтилен в «чистом» виде, зачастую, не обладает требуемым наличием потребительских свойств (имеет большой коэффициент линейного теплового расширения, ползучесть под нагрузкой, невысокую теплопроводность, недостаточную твердость, низкую износостойкость и т. д.)

Повышение эксплуатационных свойств изделий из фторопласта–4 возможно путем модификации его различными минеральными и органическими наполнителями. Наибольшее распространение получили наполнители, которые технологичны при переработки, недороги и имеют достаточную сырьевую базу.

Особенности реологических свойств фторполимеров и их композитов требуют нетрадиционных подходов к методам их переработки и подготовки [1], поэтому процессы технологии композитных материалов на основе политетрафторэтилена и обеспечивающее оборудование в значительной степени отличаются от переработки широко известных термопластов [2].

Патентно–литературный обзор по технологии композитных материалов с матрицей из политетрафторэтилена позволяет констатировать узкий круг книг, каталогов, справочников, статей по этой теме в сравнении с другими видами термопластов [3]. Кроме того, в этих публикациях отражены главным образом свойства фторполимеров и их композиций, их применение и вскользь упоминаются некоторые виды технологического оборудования. Технологии же переработки фторопластов, и особенно их композиций, в изделия, как и соответствующему технологическому оборудованию для их производства, уделено недостаточно внимания.

Поэтому назрела настоятельная необходимость в разработке и описании технологических процессов получения композитов на основе политетрафторэтилена и создания управляемой технологии путем обоснованного выбора необходимого технологического оборудования и создания математической модели зависимости свойств композитного

материала от термодинамических условий работы технологического оборудования.

В технологии производства композитных материалов на основе фторопласта-4 существует два основных способа получения композиции (смеси полимера с наполнителями). Это «мокрый» способ производства – смешивание наполнителей с раствором или суспензий фторопласта-4 в органической или в воздушной среде с последующим осаждением, сушкой и дроблением и сухое смешивание наполнителей требуемых размеров с порошком фторопласта-4. Наиболее простым, производительным и наименее энергоёмким является «сухой» способ смешивания компонентов композиции. Реализация метода «сухого» смешения стала возможной после разработки оборудования для получения тонкомолотого порошка фторопласта-4 (ПТФЭ) [4].

В общем случае технологический процесс получения фторполимерной композиции и заготовок из неё включает в себя следующие стадии:

- подготовка фторопласта-4;
- подготовка наполнителей;
- тихходное смешение компонентов композиции;
- подготовка композиции;
- прессование заготовок материала;
- спекание заготовок;
- термическая обработка заготовок.

Первоначальная структура наполненного материала на основе политетрафторэтилена закладывается на стадии смешения компонентов композиции. Основным условием получения гомогенной смеси является диспергирование порошкообразных компонентов и создание турбулизации потока для обеспечения оптимальных условий равномерного распределения компонентов смеси. В зависимости от условий смешения могут быть получены композиционные материалы, в значительной степени различающиеся по физико-механическим и фрикционным свойствам, что объясняется различным характером взаимодействия между смешиваемыми компонентами.

Смешение (совмещение) рецептурного количества матрицы – политетрафторэтилена и наполнителей для получения композиционного состава осуществляется в смесителях различных конструкций. Существует значительное количество типов и разновидностей смешивающих устройств, но в случае получения композиций на основе ПТФЭ наиболее оправданным выявился технологический процесс сухого смешивания волокнистых, порошкообразных, гибридных наполнителей с матрицей на соответствующем смесительном оборудовании.

Очевидно, что обоснованно выбрать технологический процесс смешения представится возможным лишь в том случае, когда будет получено его математическое описание и обоснован выбор типа оборудования и режимов технологического процесса, позволяющего управлять эксплуатационными характеристиками создаваемого композита на стадии проектирования состава и формирования структуры.

Отмечая несомненную важность этого процесса в технологической цепочке получения композита на основе ПТФЭ, укажем, что существует возможность термодинамического воздействия на процессы, проходящие при смешении. При обоснованном термодинамическом подходе и практической реализации такое воздействие позволит существенно активизировать технологический процесс смешения за счет более активного протекания физико-химических взаимодействий, инициируемых кинетикой процессов под влиянием технологических параметров.

В процессе сухого смешения в результате многократного соударения частиц полимера и наполнителя между собой и о стенки смесителя

происходит интенсивное выделение теплоты, что приводит, в свою очередь, к агломерации частиц полимера и обуславливает наличие в такой смеси комков ПТЭФ, покрытых дисперсным наполнителем. Высокая концентрация воздушнодисперсного потока частиц, высокая температура, достигающая 200 °С, и недостаточная теплопроводность смеси не создают условий для разрушения скомковавшихся агрегатов. Это приводит к неравномерному распределению частиц наполнителя в полимере, а недостаточно высокая энергия взаимодействия частиц не обеспечивает условий измельчения и активации наполнителя и исключает возможность протекания механохимических процессов между наполнителем и полимером. Композиции, полученные таким способом, обладают средним относительным удлинением и прочностными показателями.

Смешение — это механический процесс, целью которого является превращение исходной системы, характеризующейся упорядоченным распределением компонентов смеси, в систему, характеризующуюся неупорядоченным, статистически случайным распределением. В результате процесса смешения в смесителе происходит взаимное перемещение частиц разных компонентов, расположенных до перемешивания отдельно или находящихся в неоднородно внедренном состоянии.

При идеальном процессе смешения можно получить такую смесь, для которой в любой ее точке к каждой частичке одного из компонентов примыкают частицы других компонентов в количествах, определяемых заданным соотношением компонентов. Так, если смешиваются три компонента, массы которых относятся как целые числа $p : d : m$, то в любом малом объеме, взятом в произвольной точке, массы после идеального смешения тоже должны относиться как $p : d : m$. Однако такое идеализированное расположение частиц в действительности не соблюдается, так как слишком велико число факторов, влияющих на их взаимные перемещения, от которых в конечном результате зависит степень смешения. Эти факторы можно разделить на три группы:

1) методы смешения (распыление, пересыпание, перелопачивание, сдвиг, наслаивание компонентов, псевдооживление и др.);

2) конструктивные особенности смесителей и их режимы работы (степень заполнения, скорость и характер циркуляции материала внутри смесителя, конструкция перемешивающего органа и частота его вращения);

3) физико-механические характеристики смеси компонентов (сыпучесть компонентов, их зерновой состав, объемные массы, коэффициент внутреннего трения и т. д.).

Смешение широко применяют в самых разнообразных отраслях промышленности, в том числе в технологии производства и переработки полимерных композитных на основе ПТФЭ материалов.

Компонент смеси, концентрация которого выше остальных, называется основным в отличие от другого компонента, называемого ключевым или распределяемым.

При изучении процессов смешения приходится сталкиваться с понятием эффективности смешения, которое связано с однородностью смеси. Кроме того, применяют термин «предельная частица». Это — наименьшая частица ключевого компонента, получаемая в результате процесса смешения.

Различают два основных вида процессов смешения — периодический и непрерывный. Периодический процесс смешения характеризуется тем, что все перемешиваемые компоненты одновременно (или в определенной последовательности) вводятся в некоторый замкнутый объем, и процесс смешения продолжается до тех пор, пока не будет достигнута

необходимая степень однородности распределения компонентов, а непрерывный процесс смешения — это процесс, в котором заданная степень однородности распределения достигается за время одного прохода смешиваемого материала через рабочую полость смесителя.

В зависимости от механизма процесса различают простое и диспергирующее смешение. Простым смешением называют процесс, в результате которого возрастает случайность пространственного распределения предельных частиц без изменения их размеров. При этом под увеличением однородности распределения предельных частиц понимают увеличение вероятности их появления в отобранной пробе. Диспергирующим смешением называют процесс, в результате которого уменьшаются размеры предельных частиц, а также увеличивается статистический беспорядок в их распределении.

Большей частью современные критерии оценки качества смеси (степень смешения) основаны на методах статистического анализа. В двухкомпонентной или условно двухкомпонентной смеси, которой является композиция ПТФЭ и углеволокна, случайной величиной является содержание ключевого компонента в ее микрообъемах. Эту величину можно полностью охарактеризовать, если известны закон ее распределения; математическое ожидание M (среднее значение); генеральная дисперсия σ^2 или среднее квадратическое отклонение S .

Для оценки процесса смешения из общей смеси отбирали ряд одинаковых проб, объем которых весьма мал по сравнению с объемом исследуемой системы. В процессе смешения доля частиц ключевого компонента в различных пробах изменяется.

Рассмотрим случай, когда проба содержит n_c частиц (основного и ключевого компонентов), в том числе b предельных частиц ключевого компонента, а доля его в общем объеме смеси равна p . Допустим, что в результате анализа отобранных проб получена следующая картина распределения ключевого компонента: для X_1 вероятность $p(X_1)$; для X_2 — $p(X_2)$; для X_3 — $p(X_3)$; здесь X_i — относительное количество частиц ключевого компонента в i -й пробе; $p(X_i)$ — вероятность появления X_i -го количества частиц ключевого компонента. Если смесь случайная, то распределение вероятности подчиняется биномиальному закону.

Функция $p(X_i)$ и есть закон распределения случайной величины X_i . Тогда вероятность того, что в отобранной пробе содержится точно $X = b/n_c$ частиц ключевого компонента, описывается следующим выражением:

$$P(X_i) = \left(\frac{n_c!}{b!(n_c - b)!} \right) p^b (1 - p)^{n_c - b}.$$

Если расхождение концентрации в пробах соответствует закону биномиального распределения, то генеральную дисперсию (среднее значение квадрата отклонения случайной величины от ее среднего значения) распределения случайной величины X_i определяют по формуле

$$\sigma^2 = \frac{p(1 - p)}{n_c}.$$

Таким образом, для определения гомогенности смеси необходимо анализировать отобранные смеси и определить, подчиняется ли распределение ключевого компонента биномиальному закону. Если такое соответствие наблюдается, то рассматриваемую смесь можно считать гомогенной. Однако для определения гомогенности смеси по этому методу необходимо отобрать достаточно большое число проб. Поэтому для анализа процесса смешения сыпучих материалов распределение

ключевого компонента можно выразить через среднее значение и статистическую дисперсию.

Среднее значение \bar{X} концентрации ключевого компонента смеси для N проб

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i,$$

где X_i — концентрация ключевого компонента в i -й пробе.

При этом среднее значение \bar{X} не должно сильно отличаться от p — доли частиц ключевого компонента в общем объеме смеси.

Если эти две величины значительно отличаются одна от другой, то для данной системы метод отбора проб не пригоден.

Статистическую дисперсию рассчитываем без использования: средней концентрации \bar{X} :

$$\overline{S^2} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N X_i^2 - \frac{1}{N(N-1)} \left(\sum_{i=1}^N X_i \right)^2.$$

Величина статистической (выборочной или фактической) дисперсии S^2 , полученная экспериментально,

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2.$$

Характер распределения частиц ключевого компонента можно определить, используя статистический критерий Пирсона, основанный на сравнении величин s^2 и σ^2 . Если отношение s^2/σ^2 близко к единице, то изменение концентрации в пробах соответствует закону биномиального распределения и рассматриваемая смесь является случайной.

Однако в большинстве случаев решающее значение с точки зрения пригодности смеси имеет не характер распределения ключевого компонента (случайный или неслучайный), а степень отклонения имеющегося распределения от случайного или, иначе говоря, степень смешения.

Предлагаются различные критерии оценки качества смеси, причем наиболее распространенные из них основаны на использовании статистических величин. Однородность смеси характеризуется величиной [4]

$$M = 1 - \frac{s^2 - \sigma^2}{s_0^2 - \sigma^2},$$

где $\sigma_0^2 = p(1-p)$ — дисперсия совершенно несмешанной системы.

По мере приближения смеси к случайной статистическая дисперсия S^2 приближается к предельному минимальному значению σ^2 . Поэтому величина

$$M = \frac{\sigma^2}{s^2}$$

также применима как мера степени смешения.

Среднее квадратическое отклонение, равное квадратному корню из величины дисперсии, также используют для определения качества смеси:

$$M = \frac{\sigma}{s}.$$

Наибольшее распространение в качестве критерия качества смеси получил коэффициент неоднородности (вариации), предложенный А.М. Ластовцевым,

$$V_c = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}.$$

Обычно при анализах смеси определяют не число частиц ключевого компонента в пробах, а его концентрацию C_i в них, что значительно упрощает эксперименты. В этом случае формула, приведенная выше, преобразуется

$$V_c = \frac{100}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2},$$

где C_i — концентрация ключевого компонента в i -й пробе; \bar{C} — среднее арифметическое значений концентрации ключевого компонента в пробах, %; N — число проанализированных проб.

Величина V_c при определенных условиях зависит от массы анализируемых проб. Это объясняется тем, что среднее квадратическое отклонение соотношения компонентов в самих пробах даже при идеальном их смешении зависит от числа составляющих их частиц. Отбираемые на анализ пробы, по которым выполняют статистическую оценку качества смеси, должны быть представительными, т. е. иметь такую массу, чтобы случайные отклонения в них соотношения компонентов не затушевывали общую картину распределения вещества по объему контролируемой смеси.

Чем меньше масса проб, тем точнее можно охарактеризовать качество смеси. Однако нельзя беспредельно уменьшать массу пробы, даже если имеются совершенные методы ее анализа, так как может наступить такой момент, когда избыток или недостаток в пробе одного из компонентов, исчисляемый одной или несколькими его частицами, существенно сказывается на величине C_i , а в конечном счете и на величине V_c .

Ю. И. Макаров [5] рекомендует следующие формулы для расчета минимально допустимой массы проб G_{min} :

– для некоммутирующихся сыпучих материалов

$$G_{min} = \frac{10^4 \pi d^3 \rho}{C_0 + 1,5C_0} \approx \frac{1,26 \cdot 10^4 \bar{d}^3 \rho}{C_0};$$

– для коммутирующихся –

$$G_{min} \approx \frac{1,26 \cdot 10^4 \bar{d}_k^3 \bar{\rho}_n}{C_0},$$

здесь C_0 — заданная концентрация ключевого компонента, %; \bar{d} — среднее арифметическое значений диаметра частиц ключевого компонента, см; ρ — плотность материала частиц, г/см³; d — диаметр идеализированных частиц сферической формы, см; \bar{d}_k — среднее арифметическое диаметров комков, см; $\bar{\rho}_n$ — средняя арифметическая насыпная плотность, г/см³.

При определении массы проб G во избежание ошибок необходимо соблюдать условие $G \geq G_{min}$. Минимально допустимая масса проб для тонкодисперсных материалов имеет весьма небольшую величину, поэтому

допустимую массу проб определяем с учетом необходимой точности анализа и погрешностей измерительной аппаратуры.

Смесители, применяемые в промышленности производства и переработки пластических масс и композитов, отличаются большим разнообразием, что затрудняет их классификацию. Это объясняется, с одной стороны, тем, что в начале развития рассматриваемой отрасли для смешения смол с другими компонентами (наполнителями, красителями, пластификаторами и т. д.) применяли смесительное оборудование, заимствованное из других отраслей промышленности (химической, строительной индустрии, пищевой промышленности и др.). С другой стороны, смешению подвергают материалы, отличающиеся гранулометрическим составом, плотностью, физическим состоянием и другими свойствами. И, наконец, смешение полимерных материалов часто сопровождается теплофизическими и химическими процессами — растворением, плавлением полимера, образованием химических связей и диспергированием. Кроме того, смешению подвергают различные системы (твердое вещество — твердое вещество, жидкость — жидкость и жидкость — твердое вещество). При этом часто в одном смесителе можно перемешивать вещества, имеющие одинаковое или различное физическое состояние.

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

- по конструктивному признаку;
- по физическому состоянию исходных компонентов;
- по характеру протекающего процесса смешения;
- по частоте вращения перемешивающего устройства;
- по механизму процесса смешения;
- по режиму протекания процесса смешения;
- по способу воздействия на смесь;
- по способу управления.

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

В первой серии экспериментальных исследований опыты проводились на физической лабораторной модели серийного смесителя СЦБ-400-ВКР. Диаметр рабочих органов (плоские ходовые лопасти с углом установки 20°) $D = 280$ мм, число оборотов ротора 200 – 2000 об/мин.

Исследовалась зависимость влияния числа оборотов ротора смесителя и времени смешения компонентов композиции на прочностные характеристики композиции политетрафторэтилена с углеродным волокном. В каждой серии испытаний изготавливали по 5 образцов и определяли среднее значение, которое и принимали за значимое. Результаты испытаний приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Зависимость свойств композиции FC-028 на основе политетрафторэтилена с углеродными волокнами от числа оборотов рабочих органов (время смешения 15 мин)

Номер опыта	Число оборотов ротора, об/мин	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность композита, кг/м ³
1	200	9,0	19,0	1700
2	500	11,2	22,0	1825
3	1000	14,1	30,0	1920
4	1500	14,8	40,2	1980
5	2000	14,6	60,0	1960

Показатель смешивания смеси (СС) у лучших показателей при этом составлял 0,65.

Таблица 2 – Зависимость свойств композиции FC–029 от времени смешения при числе оборотов $n = 1000$ об/мин.

Номер опыта	Время смешения, мин.	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность композита, кг/м ³
1	3	8,7	15,2	1600
2	5	10,2	18,6	1700
3	10	12,3	23,0	1850
4	15	14,1	28,0	1900
5	20	14,6	32,0	1950

Показатель смешивания смеси у лучших композиций (СС) при этом составлял 0,6.

Полученные композиции обладают невысокими эксплуатационными свойствами по сравнению с достигаемыми ТУ [7]. На наш взгляд, это связано с недостаточным диспергированием смешиваемой композиции (о чём говорит сравнительно низкий коэффициент смешивания смеси). Устранить этот недостаток представляется возможным построением математической модели работы смесителя и оценки влияния его термодинамических и конструктивных параметров на эксплуатационные характеристики композита.

SUMMARY

The work is an attempt to study the influence of blending technological processes and its quality on the technology of producing composites with a polytrifluoroethylene-based matrix and carbon fiber filler. The optimal type of the mixer was named and the dependence of the produced composite features on the technological characteristics of its operation got to be defined. Results of the experiment were electronically processed; thereafter certain mathematical relations were obtained.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пагачев А. К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. – Л.: Химия, 1987. – 168с.
2. Техника переработки пластмасс / Под. ред. Н. И. Басова и В. Броя.–М.: Химия, 1985.–528с.
3. Мікульонюк І.О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості // Хімічна промисловість України. – 2005. – №5. – С.30 – 39.
4. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов / Пер. с англ.; Под ред. Г.В. Виноградова. – М.: Госхимиздат, 1962. – 747 с.
5. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. – М.: Машиностроение, 1973. – 251 с.
6. Ким В.С., Скачнов В.В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
7. Технические условия ТУ 301 – 05 – 16 – 89. Заготовки из фторопластовой композиции. – Пермь, 1989.

А.Ф. Будник, канд. техн. наук, доц.

Сумский государственный университет

П.В. Руденко, зав. лаб.

Сумский государственный университет

М.В. Бурмистр, д-р хим. наук, проф.

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепрпетровск

Поступила в редакцию 26 февраля 2007 г.