

УДК 621.926

**М. А. Киркор, канд. техн. наук, В. А. Шуляк, д-р техн. наук, проф.,
А. В. Евдокимов, А. Г. Смусенок**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены конструкции и описаны принципы работы измельчителей для получения тонкодисперсных порошков полимерных материалов. Получены новые экспериментальные данные по измельчению полимерных материалов. Результаты измельчения с замораживанием в жидком азоте и без охлаждения в воздушной среде приведены в сравнении для разных конструкций измельчителей. Экспериментальные данные обработаны в удобной для инженерных расчетов форме критериальных уравнений, описывающих зависимость степени измельчения от безразмерного критерия подобия Архимеда.

В настоящее время полимерные порошки находят все более широкое применение в народном хозяйстве. Эти порошки могут использоваться в качестве антифрикционных, антикоррозионных и декоративных покрытий на детали, работающие в условиях повышенного трения или агрессивности среды, в качестве основы клея-расплава для мебельной, обувной и швейной промышленности, для склейки изделий технического назначения, для восковых покрытий бумаги и картона и т. д. Например, одним из перспективных направлений, обеспечивающих повышение эффективности работы уплотнений и узлов трения и шлицевых соединений, является нанесение на их рабочие поверхности полимерных покрытий в виде тонких полимерных пленок [1].

Как правило, исходный полимерный материал получают в виде гранул (например, по техническим условиям сэвилена производится в виде гранул с размерами 2–5 мм в любом направлении), которые не могут быть использованы в технологиях, основанных на тонкодисперсных порошках. Получение таких порошков сопряжено с определенными трудностями. Полимеры выдерживают большие относительные удлинения: под действием внешнего давления полимер течет и механическое усилие легко переходит во внутреннюю энергию. Поэтому разработка новых методов измельчения и нового оборудования для их реализации является актуальной

научно-технической задачей.

С целью изучения закономерностей протекания процесса измельчения полимерных материалов на кафедре «Прикладная механика» Могилевского государственного университета продовольствия были разработаны новые и модифицированы известные мельницы для тонкого помола, а также выполнены серии экспериментов по получению тонкодисперсных порошков из сэвилена, полиэфирной смолы, полиэтилентерефталата (ПЭТ) с различными температурами плавления (ПЭТ 85 и ПЭТ 105, с температурой плавления 85 и 105 °С соответственно), с применением жидкого азота и без него.

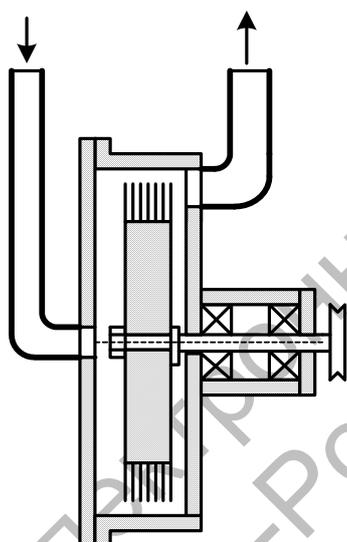
Конструктивные схемы лабораторных измельчителей представлены на рис. 1. Ножевая мельница (рис. 1, а) состоит из корпуса, внутри которого соосно смонтирован ротор, состоящий из набора дисков, между которыми шарнирно установлены ножи. Подача исходного материала осуществляется через центральный патрубок, закрепленный на фронтальной крышке. Измельчение осуществляется путем удара и среза частиц полимерного материала быстровращающимися роторными ножами. Разгрузка частиц измельченного порошкового материала осуществляется пневмотранспортом из периферийной зоны мельницы через верхний патрубок. Отделение частиц готового продукта от

воздуха осуществляется в отдельно установленном циклонном пылеуловителе.

Другим аппаратом для исследования процесса измельчения был выбран дисмембратор чешского производства (рис. 1, б), модифицированный нами под условия проведения опытов. Дисмембратор состоит из тороидального корпуса с центральным загрузочным патрубком, внутри которого смонтирован цилиндрический перфорированный барабан – сито- и дисковый пальцевый ротор. На стенках корпуса смонтированы неподвижные пальцы,

входящие в зазор между пальцами вращающегося ротора. Исходный материал подается внутрь помольной камеры и последовательно измельчается за счет удара и истирания между подвижными и неподвижными пальцами. Частицы готового продукта проходят через перфорацию в барабане и вместе с частью воздуха удаляются через нижнюю часть корпуса в рукавный фильтр.

а)



б)

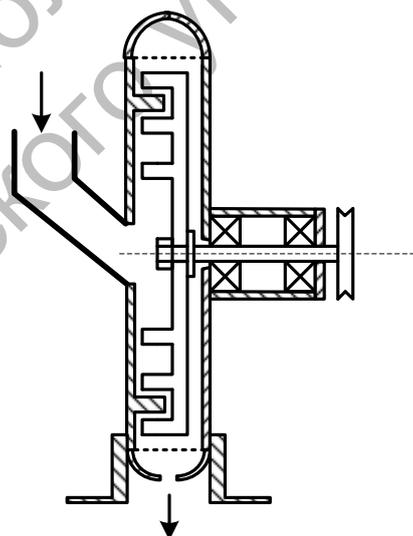


Рис. 1. Конструкции лабораторных мельниц

Экспериментальные исследования процесса измельчения полимерных материалов проводились в следующей последовательности: включался электродвигатель и посредством клиноременной передачи приводился во вращение рабочий орган мельницы. Частоту вращения ротора измельчителя определяли при помощи тахометра часового типа ТЧ 10 – Р с классом точности 1,0. При достижении рабочей

частоты вращения (для ножевой мельницы $n = 8600$ об/мин, для дисмембратора $n = 6500$ об/мин) начиналась подача в мельницу исходного материала. Готовый продукт отделялся от воздуха или паров холодильного агента, собирался в эксикаторе, после термостатирования проводился его дисперсный анализ. При криогенном измельчении с использованием сжиженного азота исходный про-

дукт перед измельчением замораживался в нем до температуры $-70...-80$ °С.

Проведение дисперсного анализа исходных полимерных гранул осуществляли методом микроскопии [2], причем измерения размеров частиц проводились при повороте шкалы окуляра каждый раз на один и тот же или на произвольный угол [3]. Для анализа использовался микроскоп фирмы «Юнимет» (Япония) модели «Юнион 7775». Измерение размеров частиц готового порошка осуществляли на седиментационном приборе серии LS 230 фирмы «Бекмен Коултер», позволяющем определять доли частиц каждого размера в полидисперсном материале и фиксирующем показания в цифровом формате на компьютере.

Одной из основных характеристик процесса измельчения является степень измельчения, которая определяется соотношением [4]

$$i = \frac{d}{d_0}, \quad (1)$$

где d и d_0 – средние эквивалентные диаметры частиц до и после измельчения соответственно, м.

Так как частицы исходных материалов имеют разные формы, то в качестве эквивалентного диаметра частиц до измельчения использовался диаметр равной по объему сферической частицы, т. е.

$$d_{эi} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}, \quad (2)$$

где V – объем частицы исходного материала, м³.

Для вычисления объемов частиц каждого из продуктов использовалась следующая формула:

– для криволинейных цилиндров ПЭТ и сэвилена

$$V = S \cdot l, \quad (3)$$

где S – площадь основания, м²; l – длина

частицы, м.

В основании частиц полиэфирной смолы и ПЭТ лежит вытянутый эллипс, площадь которого определяется формулой [5],

$$S = \pi \cdot a \cdot b, \quad (4)$$

где a и b – большая и меньшая полуоси эллипса, м.

После определения объема всех частиц выборки и диаметра каждой частицы $d_{эi}$ средний эквивалентный диаметр частиц исходного материала определялся по следующему соотношению:

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_{эi}}{n}, \quad (5)$$

где n – число измеренных частиц.

В результате измерений было установлено, что диаметр частиц до измельчения составляет: 3,52 мм для сэвилена, 3,68 мм для ПЭТ, 4 мм для полиамида (округлые частицы, близкие к сферической форме) и 2,53 мм для полиэфирной смолы.

При определении размеров частиц готового продукта методом микроскопии эквивалентный диаметр определяли как для частиц неправильной формы, т. е. как среднегеометрический из двух характерных размеров

$$d_{0i} = \sqrt{l^2 + c^2}. \quad (6)$$

Средний размер частиц готового продукта определялся как [6]

$$d_0 = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot d_{0i}}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad (7)$$

где m_i – доля частиц с размером d_{0i} .

При определении размеров частиц седиментационным методом эквивалентный размер частиц определялся

автоматически с помощью компьютерной программы, поставляемой вместе с прибором.

Для графического изображения фракционного состава полидисперсных порошковых материалов используются дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц по размерам. Так как в основу сравнения частиц по размерам положен «ситовой анализ», то интегральные функции распределения часто называют кривыми полных остатков $R(d)$ и кривыми полных проходов $D(d)$. Значения интегральной функции $R(d)$ соответствуют массовой доле частиц порошка, имеющих размер, больше данного d . Значение же интегральной функции $D(d)$ показывает массовую долю частиц в порошке с размером, меньше данного d .

Для математического описания интегральных кривых полученного полидисперсного порошка в настоящее время применяется множество законов распределения. Предыдущие исследования [7] показали, что наиболее точно, при минимуме определяемых параметров, на всем интервале размеров частиц их распределение описывает закон Розина-Раммлера [8], который имеет вид:

$$R(d) = \exp(-B \cdot d_0^N), \quad (8)$$

где B и N – эмпирические константы.

Эти константы определяются соотношениями

$$N = \frac{\ln(\ln(1/R_1)/\ln(1/R_2))}{\ln(d_{01}/d_{02})}; \quad (9)$$

$$B = \frac{1}{d_{01}^N} \ln \frac{1}{R_1}, \quad (10)$$

где R_1, R_2 – значения ординат интегральной функции в двух точках кривой; d_{01}, d_{02} – значения абсцисс в тех же точках.

Зависимость (8) адекватно описывает опытные точки $R_i(d_i)$ или сглаживающие их кривые $R(d)$ в широком диапазоне

размеров частиц при рациональном выборе значений пар $R_1 - d_{01}, R_2 - d_{02}$. Они должны быть сосредоточены в той области распределения, которую необходимо наиболее точно описать. Для описания всей кривой гранулометрического состава $R(d)$ рекомендуется использовать значения на отрезке, близком к прямой линии $R_1 = 0,65 - 0,8$ и $R_2 = 0,1 - 0,25$ [2, 8].

На основании исследований фракционного состава, полученных после измельчения полимерных порошков, были построены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам, которые представлены на рис. 2 и 3.

По полученным данным были построены интегральные кривые распределения частиц по размерам. При описании этих кривых в качестве параметров R_1 и R_2 принимались $R_1 = 0,75$ и $R_2 = 0,25$. Для этих параметров определялись соответствующие значения d_{01} и d_{02} , а затем по соотношениям (8), (9) и (10) определялись значения эмпирических констант B и N . Корреляция между экспериментальными и расчетными данными представлена на рис. 4.

Результаты обработки интегральных кривых распределения частиц по размерам для каждого продукта приведены в табл. 1.

Анализ табл. 1 показывает, что достигаемая степень измельчения сравнима для двух типов мельниц, несмотря на разные конструктивные решения и свойства исходных полимеров. Также очевидно, что при высокоскоростном ударе или срезе удается измельчать полимерные материалы как с азотом, так и без него. Наиболее плохо измельчаются материалы с большей ударной вязкостью, обладающие большей температурой плавления и длиной молекулярной цепочки.

На рис. 5 представлены результаты сравнения степени измельчения по среднему эквивалентному размеру частиц всей фракции для различных полимеров по плотности.

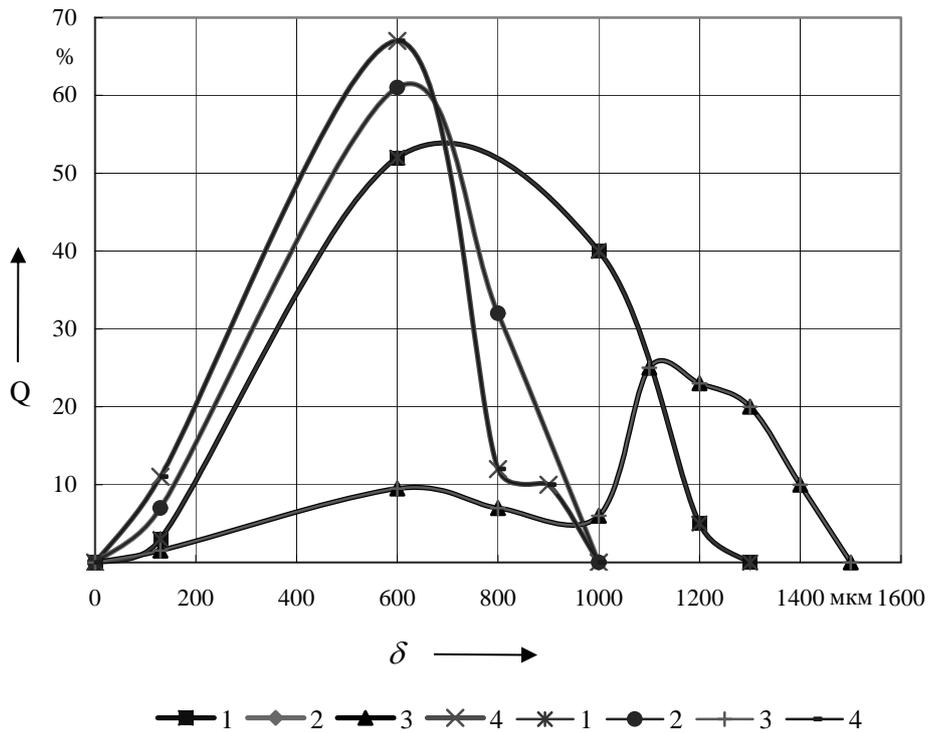


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам после измельчения на дис-мембраторе с применением жидкого азота: 1 – сэвилен; 2 – ПЭТ 85; 3 – ПЭТ 105; 4 – полиэфирная смола

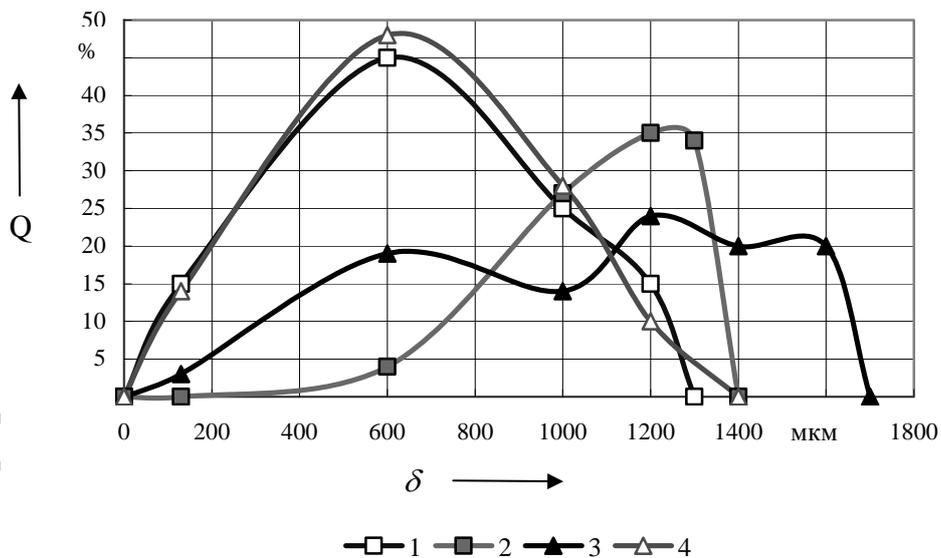


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам после измельчения на ножевой мельнице: 1 – сэвилен с азотом; 2 – сэвилен без азота; 3 – полиамид без азота; 4 – полиамид с азотом

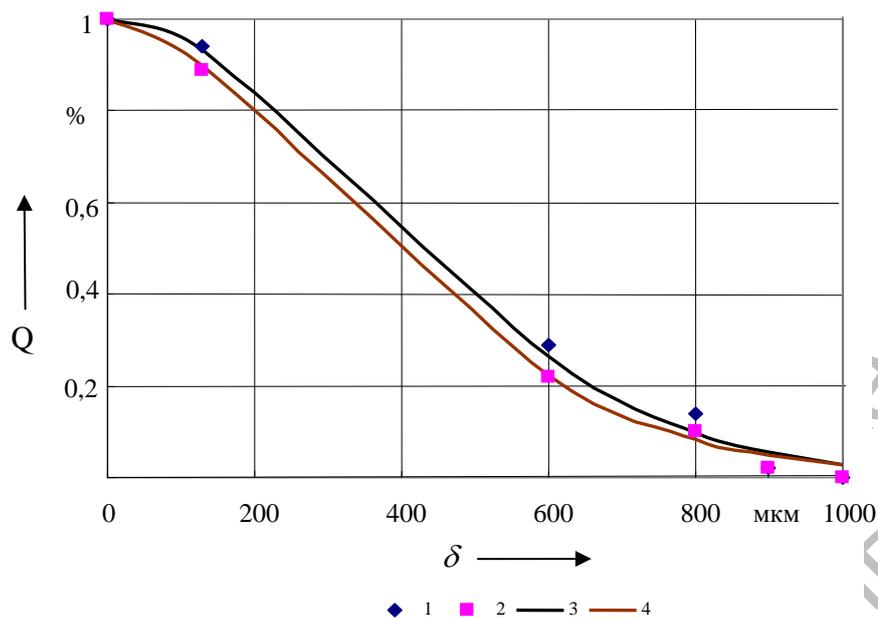


Рис. 4. Корреляция между экспериментальными и расчетными данными при измельчении полиэфирной смолы на дисмембраторе: 1 – эксперимент без азота; 2 – эксперимент с азотом; 3 – расчет без азота; 4 – расчет с азотом

Табл. 1. Значения эквивалентных диаметров d_0 , степени измельчения i и эмпирических констант B и N в соотношении (8) для полученных полидисперсных полимерных порошков

Продукт	Эквивалентный диаметр измельченной фракции d_0 , мкм	Степень измельчения i	Константа B	Константа N
Дисмембратор				
Сэвилен с азотом	776	4,54	$4,4 \cdot 10^{-6}$	1,9
ПЭТ 85 с азотом	631	5,83	$9,3 \cdot 10^{-6}$	1,84
ПЭТ 105 с азотом	1126	3,27	$3 \cdot 10^{-29}$	9,3
ПЭТ 105 без азота	1176	3,1	$2,16 \cdot 10^{-32}$	10,26
Полиэфирная смола с азотом	602	4,2	$2,34 \cdot 10^{-5}$	1,73
Полиэфирная смола без азота	644	3,9	$5,8 \cdot 10^{-6}$	1,93
Ножевая мельница				
Сэвилен с азотом	720	4,89	$4,4 \cdot 10^{-4}$	1,2
Сэвилен без азота	1156	3,04	$2,4 \cdot 10^{-7}$	2,05
Полиамид с азотом	706	5,67	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,35
Полиамид без азота	1146	3,49	$2,7 \cdot 10^{-10}$	3,2

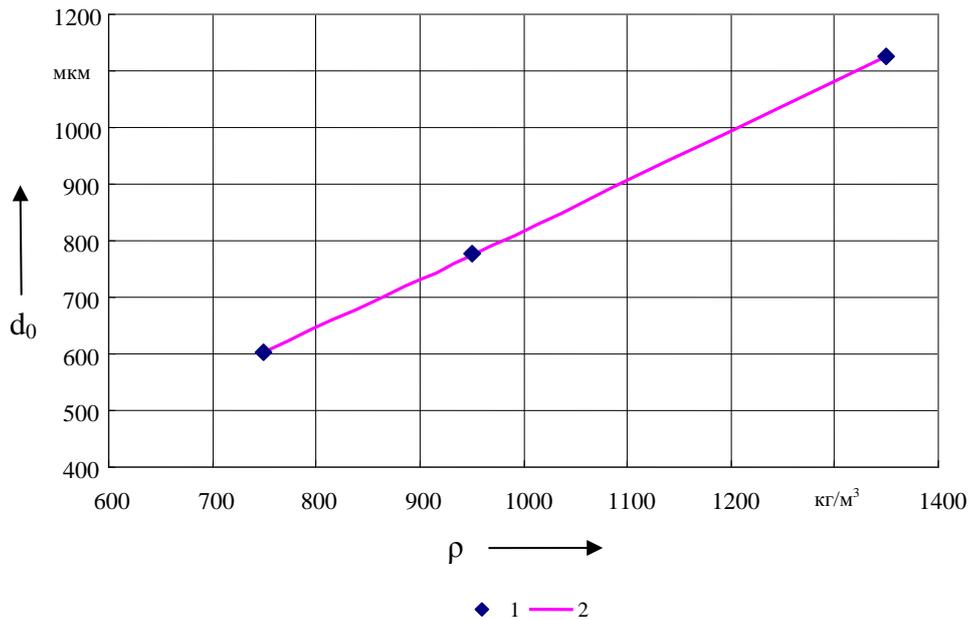


Рис. 5. Зависимость среднего размера частиц полученных порошков от их плотности: 1 – эксперимент; 2 – расчет по зависимости (11)

Из рис. 5 видно, что с увеличением плотности измельчаемого материала, которая косвенно характеризует плотность укладки молекул и энергию межмолекулярного взаимодействия, увеличивается и средний размер полученного полидисперсного порошка. В результате математической обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 5, была получена зависимость (11), связывающая плотность материала и средний размер частиц порошка

$$d_0 = 0,5257 \cdot \rho_c^{1,06} \quad (11)$$

Для получения зависимости степени измельчения от характеристик продукта в более обобщенном виде по формуле (12) определялись значения безразмерного критерия Архимеда для каждого из полученных порошков в отдельности. Этот критерий характеризует соотношение сил тяжести, подъемной силы и силы вязкостного трения, действующих на частицу дисперсного материала в потоке реальной среды.

$$Ar = \frac{g \cdot d_0^3 \cdot \rho \cdot (\rho_c - \rho)}{\mu^2}, \quad (12)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; ρ и ρ_c – плотность среды и частицы соответственно, кг/м³; μ – вязкость среды, Па·с.

На рис. 6 представлена зависимость степени измельчения сэвилена, полиэфирной смолы, ПЭТ 85 и ПЭТ 105 от критерия Архимеда.

Из рис. 6 следует, что с увеличением значения критерия Архимеда (с увеличением плотности измельчаемого продукта) уменьшается величина степени измельчения. Это свидетельствует о том, что для измельчения материалов с меньшей плотностью необходимо затрачивать меньшую энергию на их разрушение.

В результате математической обработки полученных данных (см. рис. 6) была получена зависимость, связывающая степень измельчения и критерий Архимеда

$$i = 23,3Ar^{-0,17}. \quad (13)$$

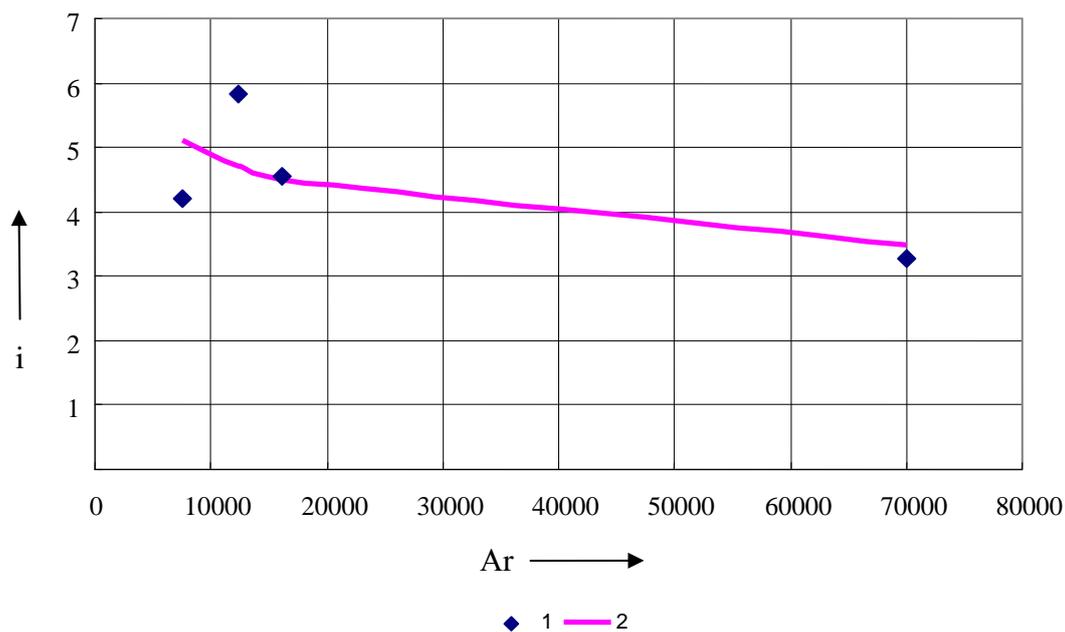


Рис. 6. Зависимость степени измельчения полимеров с охлаждением в жидком азоте на дисмембраторе от критерия Архимеда: 1 – эксперимент; 2 – расчет по зависимости (13)

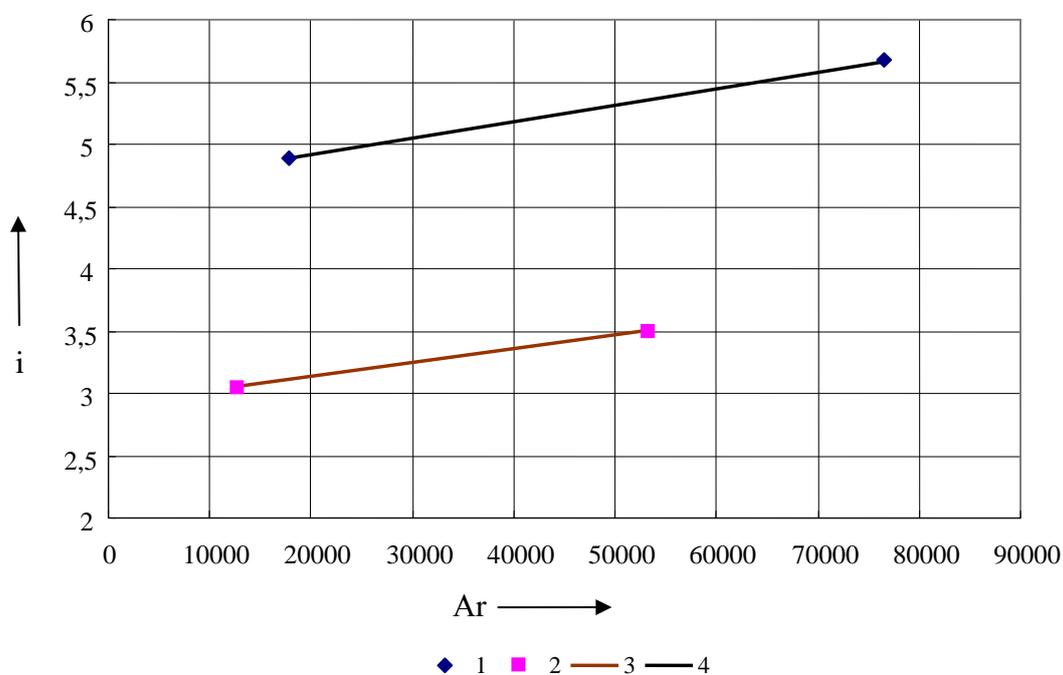


Рис. 7. Зависимость степени измельчения полиамида и сэвилена на ножевой мельнице от критерия Архимеда: 1 – эксперимент при измельчении с азотом; 2 – эксперимент при измельчении без азота; 3 – расчет по выражению (15); 4 – расчет по зависимости (14)

На рис. 7 представлены в графическом виде экспериментальные и расчетные данные по измельчению полиамида и сэвилена на ножевой мельнице.

Более высокие значения степени измельчения (см. рис. 7) соответствуют полиамиду, проявляющему большую хрупкость и меньшую ударную вязкость в сравнении с сэвиленом. При криогенном измельчении с азотом для двух продуктов достигается большая степень измельчения, чем при измельчении в среде проточного воздуха.

При обработке данных, представленных на рис. 7, были получены зависимости для описания связи степени измельчения при помоле на ножевой мельнице:

– для измельчения с азотом

$$i = 1,8Ar^{0,1}; \quad (14)$$

– для измельчения без азота

$$i = 1,22Ar^{0,097}. \quad (15)$$

Заключение

В заключении следует отметить, что в результате проведенных экспериментальных исследований выявлено влияние структурно-механических свойств полимерного материала на степень его измельчения в аппаратах ударно-истирающего и ударно-срезающего действия. Установлено, что измельчение с предварительным замораживанием материала до температур ниже температуры стеклования приводит к охрупчению полимера и его хорошей

измельчаемости. Показано, что при высокоскоростном ударе или срезе удается измельчать полимеры без предварительного охлаждения, причем величины степени измельчения как для дисмембратора, так и для ножевой мельницы сопоставимы между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Макушкин, А. П.** Полимеры в узлах трения и уплотнениях при низких температурах / А. П. Макушкин. – М. : Машиностроение, 1993. – 228 с.
2. **Градус, Л. Я.** Руководство по дисперсному анализу методом микроскопии / Л. Я. Градус. – М. : Химия, 1979 – 232 с.
3. Сравнительная оценка дисперсного состава кремнеземных сорбентов с помощью кондуктометрии, микроскопии и светорассеяния / Л.С. Литвинова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 4. – С. 758–762.
4. **Касаткин, А. Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – 8-е изд., перераб. – М. : Химия, 1971. – 784 с.
5. **Выгодский, М. Я.** Справочник по элементарной математике / М. Я. Выгодский. – М. : Наука, 1969. – 416 с.
6. **Коузов, П. А.** Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов. – Л. : Химия, 1987. – 264 с.
7. **Киркор, М. А.** Центробежная классификация пищевых полидисперсных материалов в аппарате роторного типа : дис. ...канд. техн. наук : 05.18.12 : защищена 01.03.06 : утв. 17.05.06 / Киркор Максим Александрович. – Могилев, 2006. – 148 с.
8. **Мизонов, В. Е.** Аэродинамическая классификация порошков / В. Е. Мизонов, С. Г. Ушаков. – М. : Химия, 1989. – 160 с.

Могилевский государственный университет продовольствия
Материал поступил 27.03.2007

**M. A. Kirkor, V. A. Shulyak,
A. V. Evdokimov, A.G. Smusenok**
**The research of process of crushing
of polymeric materials**
Mogilev State University of Food

Designs are resulted and principles of work of grinders for reception finedispersed powders of polymeric materials are described. New experimental data on crushing polymeric materials are received. Results of crushing with freezing in liquid nitrogen and without cooling in the air environment are resulted in comparison for different designs of grinders. Experimental data are processed in the form convenient for engineering calculations criterium the equations describing dependence of a degree of crushing from dimensionless criterion of similarity Archimed.