

高
分
子
译
丛

聚氯乙烯加工

上海化工厂主编

第 一 輯

上海市科学技术编译馆

高分子译丛
聚 氯 乙 烯 加 工

第 一 輯
上海化工厂主編

*

上海市科学技术編译館出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售
商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印張 6 8/32 字数 187,000
1965 年 1 月第 1 版 1965 年 1 月第 1 次印刷
印数 1—5,500

編 号 : 66 · 249
定 价 : 0.85 元

目 录

混和的原理	1
輕质聚氯乙烯多孔塑料的配料(I)	33
在托布上用压延与后发泡法制得的聚氯乙烯多孔塑料	
輕质聚氯乙烯多孔塑料的配料(II)	47
聚氯乙烯溶胶多孔塑料	
高温应用的聚氯乙烯配方	60
如何控制聚氯乙烯的性质	68
在极限温度下聚氯乙烯使用的增塑剂	76
澆鑄泡沫人造革的新技术	93
挤压法制塑料网	101
改进吹塑薄膜挤压条件	111
流变学与模子設計	122
高剪切毛细管流变仪	147
增塑剂含量对聚氯乙烯配比电性能的影响	158
軟聚氯乙烯的戶外耐久性	168
硬聚氯乙烯板的天然及人工老化	182

混和的原理

E. G. Fisher, E. D. Chaffin

在塑料工业的发展过程中,曾未加修改地搬用了橡胶、涂料、烘焙、及其他工业中的某些混和技术,同时也采用了另一些适合其物料和配方技术所特殊需要的技术。在选择过程中减少了可应用在塑料中混和方法的数目,但与本文篇幅对比仍感过多。另外,需要混和的物料种类及其物理状态的多种多样,也使情况复杂化。所以,本文将只涉及较为为人熟悉、又不很特殊的,能使不同物料——如填料、潤滑剂、增塑剂、染料及顏料等——与現有聚合物一起混合的设备。

作为一个操作过程,混和对塑料工业的重要性是很明显的,但这方面的技术文献却非常有限。在这少量的資料中,主要工作是由少数研究人員其中很少是塑料工业中的研究者^[1,2,3]所做的。他們的基础工作,使技术人員有可能更准确地估定设备的操作效率、单位時間內的特性能力、单位重量所需的功率及其他許多因素,并且能将这些数字与操作方法及物料联系起来。这样,可以用科学的选择来支持傳統方法和經驗。

在塑料工业中,混和是一种操作方法。在这方法中,塑料配制物的两种或两种以上不同的組分互相結合而达到所要求的均匀度。对理想的理論混和系統來說,應該有可能从基本組分的性质、物理状态和其他因素,以及系統的几何形狀来准确地推测出最后混合物的质量和均匀度。但由于許多可变因素,并且由于混和和分散效率会显著地受操作技术上微小的差异与操作过程中物理状态的很小变化的影响,理想混和极少达到。此外,为达到所需均匀度,常需使用两种或两种以上不同混合系統的組合,例如:生产聚氯乙烯混炼物料(配合物)时,先后使用螺帶混和器,密炼机,双輥滾压机或挤压机。

在塑料工业中所用的混和方法,也涉及易于結块的粒状物(如炭黑、二氧化鈦等)在热塑性塑料熔融物中的均匀分散問題。在这样的系統中,混和效率很大程度上取决于局部粘度及剪切率等,而这些因素又很受干

物份粒子結構的影响。所以，广泛的实际試驗常是确定混和系統成效的唯一方法。

“混和”这个常用名称是指許多应用不同基本技术的操作方法，其中包括：掺和、研磨、捏和、分散、輥磨等等。为了弄清这些名称，提出以下簡短的定义：

掺和 是一个通用名称，表示两种或更多的物份，进行物理混杂，而在混杂过程中不显著地改变各物份物理状态的操作方法。

研磨 通过涂敷和拭抹作用来达到混和目的。也可以达成磨碎作用，减小粒子尺寸，因而产生分散体。

捏和 指連續地压縮并反复迭合物料层所达成的混和。

分散 当在混和过程中，有一种或更多物份的粒子被磨細时，这样的混和方法叫做分散。

輥磨 是一个不常用的名称，指同时进行拭抹作用与滚动运动，也可作为分散操作。

另外，由 Bolen 及 Colwell^[4] 所定出并加以說明的两个名称也要提一下：

强力混和 是当混和程度取决于混和系統中的剪切量时所用的混和名称。

广延混和 是混和程度取决于混和系統中的流动程度或新表面的形成时所用的名称。在所有的强力混和中也发生广延混和，但在广延混和中却很少有强力混和。

根据以上定义，滚压机、密炼机及挤压机等的混和作用都属强力混和，而螺带混和器和滚轉混和器等则属广延混和。强力混和的主要作用是使混和物中分散物份的粒子变小。

关于混和理論方面，近几年来有几篇重要的論文发表^[5,6]，在某种程度上已澄清一些問題。

Lacey^[7]曾用粒形组分 A 和 B 的混和物为例，研究它們在理想的完全混和中，当相互比例不同时，在空間的可能分布。图 1 表明当組分的相对差增加时，在同一混和物中，取出两个不同地位試样时其完全相同的机就会大为减小。此外，即使混和达到平衡，要使取出样品中仍含有混和前

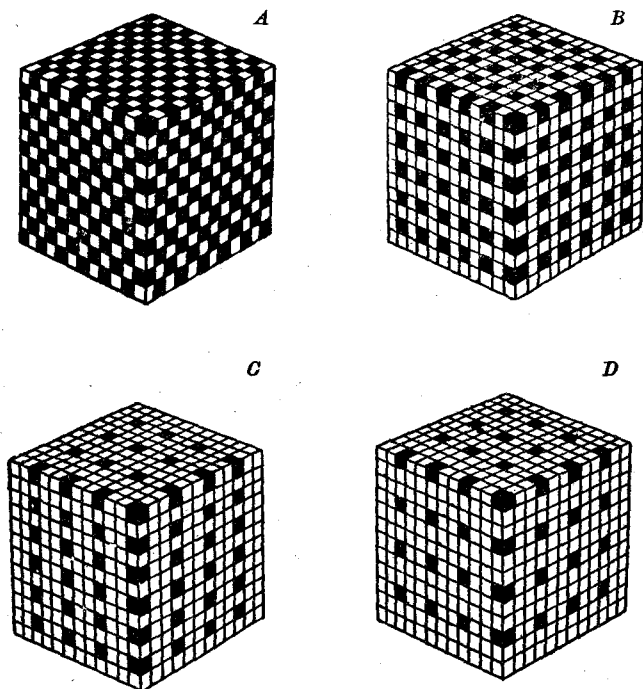


图1 表示两种物料以越来越大的比例相混和时，
其有規則排列情形的图解

A 与 B 原来比例的可能性也更小。也可以看出，得到一个代表性样品的机会，随粒子的减小而增加；也随样品量的减小而减小。如果要在很不均匀的混和物中，取出少量样品，当然可以设想，只能取到主要组分。

上面所提到的“平衡”情况，是指混和操作的最后阶段，此时无规的分布已多少取得有规则的构型，如图2所示。达到平衡所需的时间，称为“混和时间”。

发展混和的基础理论的主要问题之一是难于定量地说明混和或分散程度。实际上很难得到理论的理想混合物，即使以理论上理想混合物（由

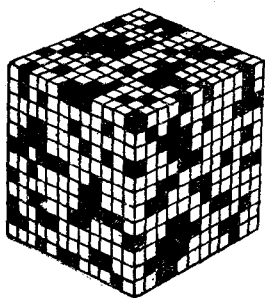


图2 混和两种理想物
份所得的“无規”平
衡的示意图

一定大小并均匀的粒子构成) 中的有規則排列, 来作定量說明, 最后所能得到的, 也不过是粒子的无規分布。对混和及混和过程的理論研究, 特别是粒形系, 通常只是基于統計方法的描述^[8,9,10]。

除开形成的混合物(或分散物)的定量說明以外, 在能对混和方法作准确的理論上的估定以前, 还必须充分掌握有关物份性质的知識。

在固/固混和中, 混和时间及效率受到組分的比重差、起始和終了的粒子大小与形状、它們的相互比例和加入速度等影响。有时混和作用所产生的感应电荷, 及混和过程中所加入的能量, 也是影响因素。

在固/液混合物中, 除以上所提者外, 还有表面張力、粘度、可湿性、和剪应力/剪切率等特性的影响。剪切率的大小也是一項最重要的因素, 因为剪切力先得到二向度的表面平衡, 然后在整个混和过程中变为完全的平衡状态。

以上簡略地提出发展基础混和理論时所遇到的一些困难。在目前情况下, 还不可能得到許多所需知識; 在一个时期內混和似乎还将处于主要依靠实际經驗, 可能时才借理論考虑的情况。

混和器构造

根据要处理物料的性质及有关操作方法的类型, 混和设备一般包括各种不同机器, 其中每种都能在不同程度成功地用于許多混和操作。

对于液/液系, 主要的要求是一只容器, 其中有攪拌器, 并且可装置或不装加热或冷却的夹套。

当待混和液体呈稠厚的或膏状时, 对功率及设备牢固性的要求就大为提高。也因为攪拌器对膏状物料所造成的攪动大多是很局部的, 所以需要行星式攪拌器, 或嚙合部件, 也可能使用刮板。

当混和在塑料配合上常遇到的类橡胶物料时, 要求使用結構非常牢

固的、很有力的設備。属于这一类的有：兩輥滾压机、各种式样的密炼机和螺杆挤压机，各該設備将在以后詳細說明。

自由流动的干燥粉料的混和器通常具輕型結構；由于塑料工业中所用的粉料大部分性质与液体类似，許多同类型的混和器对固、液体两种用途都可以应用。粘性粉料则需要較重型的結構，并須备有行星式运动的攪拌器，或許多平行的、相嚙合的攪拌器和刮板。水平的螺带掺和器（也可称混和器）、球磨机、滾轉器及扇式混和器等一般主要是用作干粉混合的，但也常成功地用在液体混和或液/固系統上。

液/固和許多固/固混和操作（依照定义，应更正确地称为分散操作），根据要处理物料的特性，要求的机器类型范围很广。如前所說，分散过程总包含一种或更多固体物份粒子的破碎。此点在液/固系統中，可用兩輥或三輥机研磨达到；在固/固系統中，可用輥磨、球磨等达到。分散体也可以靠高速磨擦或顆粒間冲击而得到，如密炼机及“流化”混和器。分散体还可以从大多数产生高剪力的重負荷机器中制得。分散用的机器通常需要牢固的結構并且每单位生产量要耗費較高的功率。每种类型在以后分别讲述。

塑料工业中所用的混和器可能要用耐腐蝕材料制造，而且常要备有加热或冷却装置。有时也可能要对混合物应用真空脫气，或者要排除揮发性物份；混和室和攪拌器必須設計得能消除死点，以求能簡便有效地清除顏色和改变成分。混和室卸料也必須完全而迅速。

混和器的类型

由于接受了其他工业中积累的混和操作的经验和技术，以及鉴于塑料工业中所处理的許多物料物理状态各不相同，范围又广闊，所以現用的混和器类型很多，每种都有特殊的优点。

为在本文中滿意地說明这样多种設備，对混和器类型作一些归併和分类殆不可缺。因此，以下进行最广泛意义的分类，而不准备对某一特殊类型，詳細地加以区别。

混合系統可以簡易地分为間歇混和与連續混和两大类，两者的区别已由名称上清楚表明。

就塑料工业的目前情况来说，間歇混和法更为重要，因为工业上用的大部分塑料配合物，或是完全由某些間歇法生产，或是在生产过程中用一种或多种的間歇混和方法。大部分为人熟悉的混和器，如螺带掺和器、滾压机、球磨机、密炼机、滾轉机等均为間歇操作；还有最新的高速强力混和器及生产聚氯乙烯，干粉料的特殊设备，也是如此。

間歇操作的缺点是：人工劳动量大，每批产品之間缺少一致性，頻繁的称量組成使物料有造成誤差的可能，以及有沾污物料的“危險”。其突出的优点是投資低和操作灵活性大。

在連續混和法中，混合物的物份从某个位置以正确的比例，連續投送到混合系統中，而得到的混合物連續地从另一部位排出。这种方法如操作确当很少需要照顾，而产品不致于象在間歇法中那样有质量不均或质量問題。但另一方面，連續混和设备需要小心的和熟练的維護，并且价格昂贵。此外，連續混和法缺少伸縮性，并且只适合固定产品大批生产。虽然有这些缺点，目前仍有采用連續混和代替間歇混和的显著趋向。塑料工业中最为人熟悉的連續混和器是具有各种形式的螺杆挤压機。

間歇法和連續法結合应用，在塑料工业中也日漸普及。聚乙烯和聚氯乙烯配合物的生产，近来也时常是先在密炼机中間歇混和，然后再在适当的螺杆挤压機中进行連續挤压。增塑聚氯乙烯配合物的連續生产，或由間歇法制得的干粉料直接連續挤压为成品。是另一例子。

干粉掺和物(簡称干粉料)

“干粉掺和物”的名称有些使人困惑，起初是指聚氯乙烯树脂和增塑剂的經不完全塑炼、干而能自由流动的細粒混合物。通过热量、加热过的增塑剂、有正确顆粒形式的树脂及正确的混和技术，增塑剂可被树脂顆粒吸收，不生胶化而成为适合直接加到其他设备中去的干的粉料。所以，在这方面，“干”这个名目是特指增塑剂不再以“湿”的形式存在粉料中。不巧干粉掺和物这个名称，也常被用来表示一般“干燥性”从来不成問題的混合物：如聚乙烯的干着色料，或聚苯乙烯粒子和不加增塑的聚氯乙烯混合粉料等。

增塑的(即軟的)聚氯乙烯干粉料可以成功地用許多种混和器制造，

增塑剂吸收时所必需的热量可由外部供給,如有夹套的螺带混和器;也可以靠摩擦发生,如高速轉动混和器。所要采用的混和设备常常取决于干粉料的最終用途。例如,倘若要求产物直接挤压成聚氯乙烯型材,粉料就必须要有自由流动、均匀、良好冷却并且完全干燥,以避免产生架桥以及其他挤压上的困难。但是,倘若粉料是預备送到密炼机或直接到滾压机去的話,那么未經冷却、质量較差的干粉料也已經够好了。

在聚氯乙烯干粉料制造問題中的一个影响混和器設計的問題,是制成的粉料由混和设备中放出时,温度較高(有 100°C 或 100°C 以上)。如果粉料在此温度下,放入大貯料容器中,热量将不会从物料中散去,从而发生自分解及变色。

鉴于这样,通常将剛制好的、热的干粉料卸入第二个混和室,在室內可以继续攪拌,直到温度降到安全度数为止;与此同时,第二批干粉的混和,在第一室中开始。第二混和室可以是完全分开的螺带掺和器;或者为了操作便利,两个混和器也可以造成一个整体。

現在有不少这样的复合设备供应,在許多情况下,也装有可加热增塑剂的容器、泵、及定时循环加料、放料的自动装置。这些双室混和器的一个优点是减少每室的循环时间,因而能增加整个系統的总产量。

干粉料一直是以間歇法生产的,但是,連續法的发展好象也很可能。

間歇混和器依照以前所讲的基本混和技术,可分为掺和、研磨、捏和、分散及輾磨等几类。

掺 和 器

掺和器的混和型式一般不对混合物施加大量剪切力,因此只应用于不需要高度机械能的低强度任务上。这种设备不能制得真正的分散体,其主要用途为掺混粒形或他种物料,而不改变它們的物理状态。

掺和器有多种类型,且物料流动型式和容量都不同。

螺带掺和器 基本构造是一个两端封閉的半圓底的槽,槽內部由可打开的、用絞鏈連接的頂盖与外部相通,也可以将頂盖取下而相通(見图 3)。槽外可装加热和/或冷却的夹套,攪拌器可有各种式样一般为螺旋带式的,其攪拌軸与槽长共一軸綫(見图 4)。操作时攪拌器轉动,引起物料

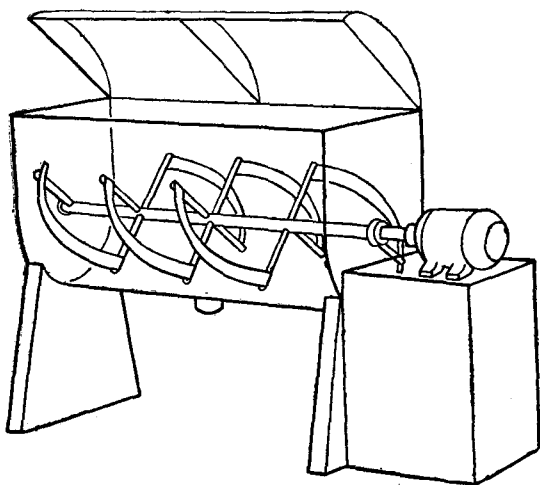


图 3 一种螺带掺和器的通常装置

的复杂运动,因而产生混和作用。搅拌器也传递少量剪切力,但这点无关紧要。对这样基本构造的改进包括:使用圆筒形槽子以消除死点;利用搅拌器作用从中部或两端迅速放料,以清理槽子;以及使槽子转 90° 以简化放料及清理。混合物中的液体组分用可控制的滴流或喷洒法注入。

螺带掺和器有多种用途,可以用于固/液及固/固混和,还可生产乳液、悬浮液;已制成多种类型及大小的掺和器,最大的可容数吨。不同的搅拌器设计可造成不同量的剪切及混和流动,以适合特定混合物;但各种情况说明:由传动送入的机械能,至少应比估计的最大需要量大 50%。

螺带混和器基本设计的发展包括图 5a 中的螺旋式掺和器,在此器中螺旋绕着圆锥体的周边转动,因此引起混合物垂直及水平两方向的流动,也清除了任何死点。简单的一种螺带混和器只有中央螺旋,而无行星式运动。如使用在空心圆柱形筒中转动的链或耙来代替螺旋,明显地产生一种混和作用(图 5b)。这是一种不同的技术,依靠耙将干物份作无规的分散。

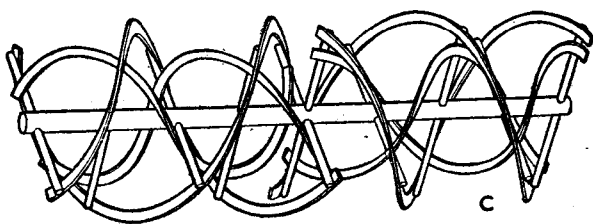
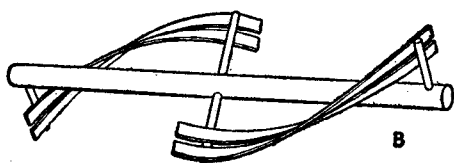
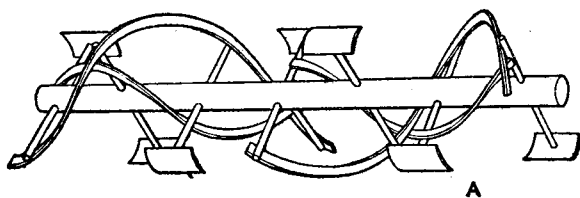


图4 用于螺带掺和机中的各种搅拌器

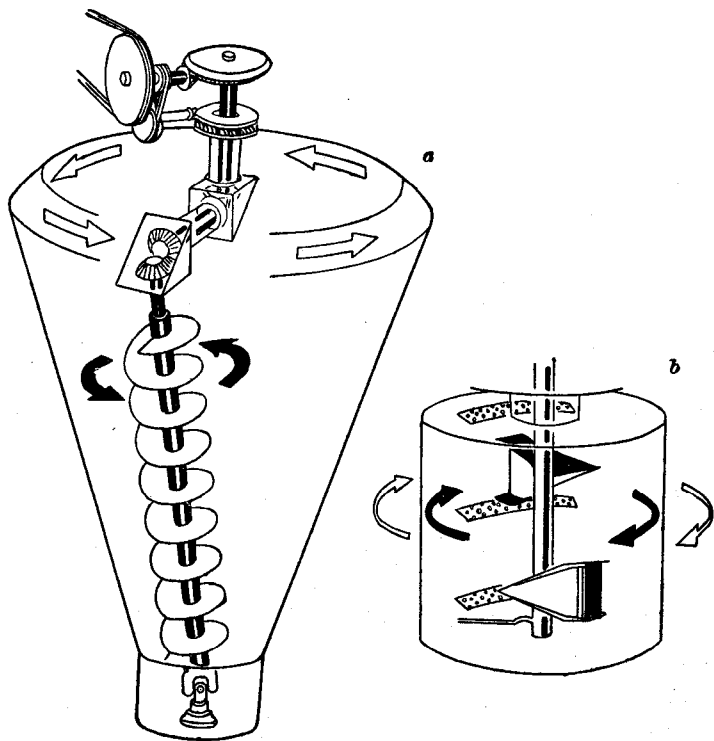


图 5 螺带掺和器的两种演变形式

(a) Nauta 式

(b) Lödige-Morton 式

滾轉混和器 基本上結構簡單，一般只用于干粉或粒子的摻和。此類摻和器容器的運動，使其中物料產生自由流動，也因而產生不被控制的摻和作用。設備中沒有剪切力，因而難于分散結塊。

較簡單的滾轉摻和器的式樣包括一或兩個轉動的容器。容器可以是標準的貯筒，軋緊在驅動裝置上；或是專門設計的，在轉動時可以加強物料湍動的容器（見圖 6）。為了要增加摻和效果，現在有很多構形的滾轉混和器供應（見圖 7）。轉動可以是簡單地繞兩端旋轉，或是複雜的多向

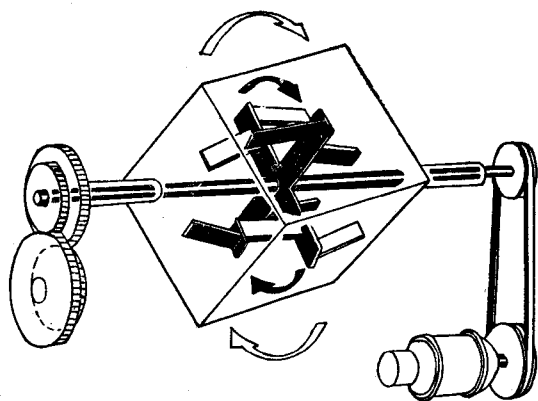


图 6 偏斜立方形滾轉混和器的一般裝置

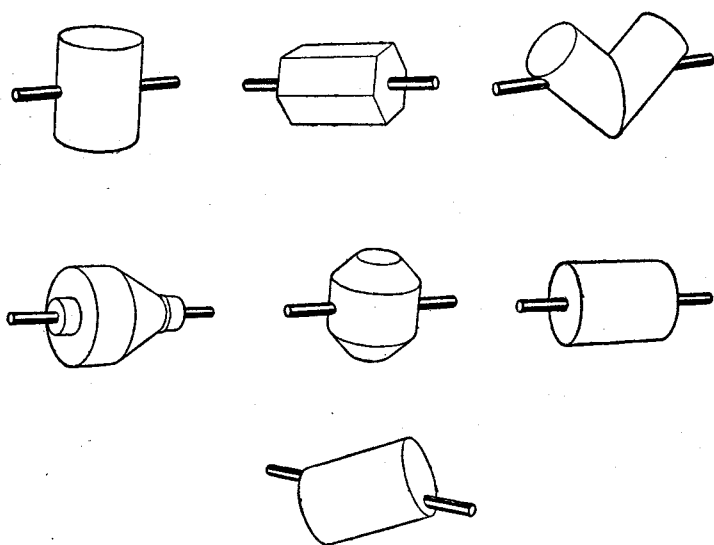


图 7 滾轉混和器容器的各种构型图

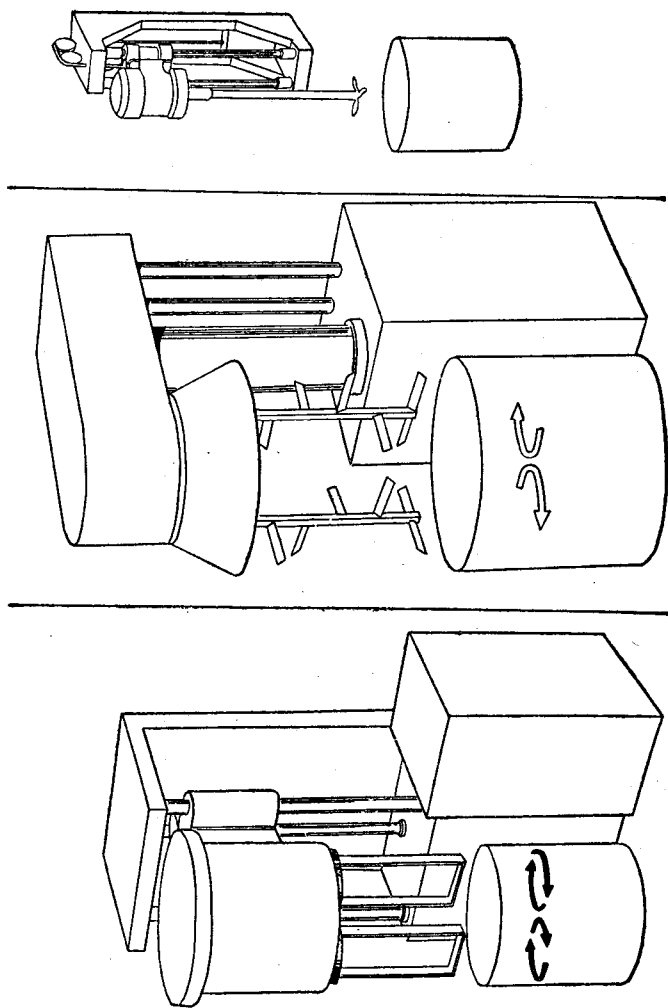


图 8 各种换罐式混和器的装置

运动。容器設計的改进包括加热和冷却装置，内部安装擋板以增加湍动，还有用冲击法分裂結块的。例如在有些机器中，用冲击輪或混和室内的破碎器来解决。

換罐式混和器 在这种混和器中，容器与攪拌器是两个分开的不同的单元；使用几个可以互换的容器，混和器的“空轉”時間就可減至最小限度。这种混和器主要用于制浆；在此用途上，已証明最有效率。基本設計有几种式样（图 8），但一般包括一个装有水平或垂直浆板的垂直攪拌器，用适宜的驅动电动机旋轉。浆板設計能保証容器內任何点都能完全混和，而全套攪拌装置可用机械或水力方法升起或降下，以便迅速移去（及放进）混和罐（譯注——即容器）。

有些混和器中，浆板繞攪拌器軸旋轉，而軸本身又沿容器壁旋轉，这样多种运动可造成物料均匀混和，象“小馬”（pony）式混和器的攪拌器，还可以从罐的側边，擦拭下物料，以避免积存。

此类混和器中，一般沒有加热、冷却、和抽真空装置，重点放在容易而迅速地調換的罐子上。这类混和器在所能供应的机械能方面也有一定限制，因此只用于低至中等粘度糊浆的制备。这类設備的最大价值，在于用在常換顏色或配方的間歇生产上；用他种混和器可能在每次調換清理时，要耗費許多時間。

研 磨 机

这类混和器，包括的設備范围很广，其主要的的作用是粉碎混合物中的粒形物；可以有，也可以沒有一般的混和作用。“研磨”这个名称指許多类型的机器，其中大部分依靠一种或另一种磨碎作用，来达到所要求的磨細程度；在許多情形下，其所得的混和程度，和磨碎操作的混和程度，相差不多。

虽然象对混和一样，一般对研磨机不可能达到很明确的分类，但按照在整个操作中混和作用的重要性的大小来討論，还是方便的。

球磨机、管磨机、棒磨机及卵石磨机 这类研磨机的名称依照其所用磨碎方法而来。它們的混和作用已經改良，同时保持着磨碎效率。这类研磨机一般用于磨碎粒子，以及将磨細的粒子均匀分散在流体或其他介

质中。其碾磨效果依靠混和容器中許多硬质物件的碰撞冲击，及滑动摩擦来达到。

这类设备包括一形状合适的容器，其中放有鋼、木、磁、或其他物料所制的球、棒或管等可动物件；物件材料由过程及混合物的要求而定。容器中放入混合物料的各种物份，于是容器沿軸綫轉动，或做多向运动，使物件在器中滾上滾下。容器轉动速度很为重要，如果轉速太大，球或其他物件就被离心力頂在容器壁上不动；如轉速太小，球、棒等物件将只随容器轉很小角度，然后就滑下来。两种情形下，球都不能滾上滾下，因而大大减低磨碎及混和效率。球磨机的一般装置见图9。

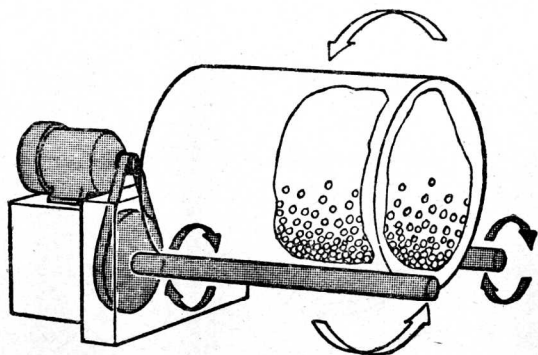


图9 球磨机原理简图

混和至要求時間后，放出混合物与研磨物件；然后用流出或其他方法使混合物与研磨介质分开。

这些研磨机的混和容器可以用金属、玻璃、磁或其他物料制造，其容量可适应由实验室用的最简单形式到工业用的很复杂设备。

塑料工业中，球磨机的主要应用为在聚合物或塑料溶胶中分散顏料及填料。这种设备的缺点是：需要从混合物中移去研磨物件，批与批之間清理困难，及容器壁逐步为研磨物件所磨損。

滾压机 此类机器包括在塑料工业中最为人熟悉及应用最广的一类研磨机——即滾压机。它具有两只（或更多）按水平向安装的对轉鋼輥，