

〔苏〕B.B. 鲍格达诺夫 等著

聚合物混合工艺原理

轻工业出版社

82.3/5
813
C.2

聚合物混合工艺原理

[苏] B. B. 鲍格达诺夫等著

吴社龙译

陈耀庭校

3k218.103

烃加工出版社

内 容 提 要

本书综述了近年来在创立聚合物混合物和复合材料制备工艺原理方面的研究成果。本书以混合过程中所形成的材料结构和性能及其材料性能的定量描述和预测为重点,同时介绍了采用机械振荡和电磁波评价混合质量的方法,并举例说明了这些基本原理在聚合物混合工艺过程中的应用。本书的目的在于,以混合为例,利用系统方法的原理,解决新型和现有塑料和弹性体制品制造工艺过程中提高效率的问题。

本书适于从事聚合物化学和物理领域的研究人员、研制聚合物复合材料的科技工作者及化工院校教师 and 研究生参考,也适合于高分子材料加工行业的广大工程技术人员阅读参考。

В. В. Богданов 等

Основы Технологии Смещения Полимеров

Издательство Ленинградского

Университета, 1984

聚合物混合工艺原理

[苏]В. В. 鲍格达诺夫等著

吴 祉 龙 译

陈 耀 庭 校

轻工业出版社出版

同兴印刷厂排版

同兴印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 65/8印张 149千字 印1—3500

1989年4月北京第1版 1989年5月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-061-8/TQ·048 定价: 2.60元

前 言

强化和优化混合过程是聚合物材料工业的基本问题之一，这是因为它是制品制造过程最繁重和最费时的阶段。为提高混合物质量、降低其制造费用和改善劳动条件，就必须强化和优化这一过程。聚合物性能的多样性决定了低粘性材料湍流混合和高粘性聚合物层流混合的特点，也决定了以相互化学作用的粉状组分混合时的一系列特征，从而向研究者提出了众多而复杂的任务。聚合物加工工艺方面的专家们正在完成这些任务。要有效地解决这些任务，可以将他们所得到的结果，进一步采用其他化工领域中已确立的过程控制理论和优化理论来验证，用研制出的新型主要设备和辅助设备进行试验，在设计的企业中进行评价等。目前化工专家们传统的专业分工正在改变，这些分工具有本质不同的新的形式。因此，用狭窄的专业方法来研究化工过程就显得不太有效了。

系统方法，作为有些特殊的和统一的方法，目前已成为研究复杂现象和过程的主要方法。系统研究的特点不仅取决于分析方法的复杂化（在某种意义上这些方法可以简化），而且也取决于提出的研究客体的新原理和研究者全部工作的新方向。这个方向最普遍的形式是力求建立客体的整体图象。必须强调指出，系统研究法本身不能解决，也不可能解决具体的科学任务。它是方法学的综合，并在综合过程中解决科学地认识运动、科学任务性质变化和科学任务所提出的总方向等问题^[1]。

本书是列宁格勒大学弹性体加工化学及工艺教研室的集体著作。它试图以混合为例，利用系统方法的原理，以解决新的和现有塑料和弹性体制品制造工艺过程中提高效率的问题。作者并不打算把所研究的过程作为一个复杂的控制系统进行分析（不象在建立化学-工艺过程数学模拟自动化系统时所作的那样^[2]）。他们工作的目标是为了制定扩大的研究计划和拟定较为完整、全面解决混合工艺任务的基本步骤和方向，而这些任务服从于一个唯一的目标——制得具有所要求的综合性能的材料。

本书共有七章。前六章根据系统分析原理，专门研究混合工艺的理论概念和方法学概念。第七章举例说明本方法用于解决各类聚合物混合工艺强化问题的可能性。

作者怀着感谢的心情准备接受读者的指正和建议。

目 录

前言

第一章 分析混合工艺的系统方法.....	1
1.1 聚合物混合的基本概念、工艺问题及其以系统方法原理 为基础解决的可能性.....	1
1.2 混合是化工体系	5
1.3 理论研究和试验研究的结构	20
第二章 混合过程的实验研究方法.....	25
2.1 研究客体	25
2.2 聚合物流变特性和热物理特性的测定	28
2.3 聚合物复合物形成过程的定性分析	34
2.4 聚合物体系结构的研究	37
2.5 力化学转化的研究	40
2.6 试验室装置	41
2.7 混合质量的检验	45
第三章 混合过程的一般规律性.....	51
3.1 混合作用及用以确定混合效率的混合质量的准数 ...	51
3.2 聚合物多相混合物结构和性能形成过程的特点	56
3.3 聚合物中的力化学转化	65
第四章 混合过程的定性分析.....	73
4.1 聚合物复合物在间歇混合过程中的形成	73
4.2 聚合物复合物在连续式混合过程中的形成	79

4.3混合过程定量描述方法的选择	87
第五章 混合过程的定量描述	90
5.1用流体动力学方法描述混合过程力学	90
5.2用相似论描述混合过程的力学	98
5.3用流变模型预测多相聚合物混合物的性能	110
第六章 混合质量的评价方法	124
6.1用机械振荡和电磁波法评价混合质量	124
6.2超声波检测	125
6.3介电检验法	134
6.4机械光谱法	141
第七章 工艺条件的强化和混合设备结构的完善	145
7.1以高分子聚合物为基础制备复合物的间歇式 混合	145
7.2以低分子聚合物为基料制备复合物	172
7.3用化学上相互作用的粘性组分制备复合物	176
7.4以聚合物混合物为基料制备复合物	186
参考文献	

第一章 分析混合工艺的系统方法

1.1 聚合物混合的基本概念、工艺问题及其以系统方法原理为基础解决的可能性

混合，几乎在聚合物加工的所有过程中都在不同程度地进行。它是制品生产工艺的必要步骤，且在很大程度上决定着制品的使用性能。混合过程的用途多种多样，它能保证两种不混合的液体、固体实现简单的物理混合，或者分散在液体和气体中，改变被混合组分的物理状态——溶解、结晶、熔化、吸收，以及控制和加速化学反应。

在实际工作中进行混合的对象有液状的（制备溶液、乳液、悬浮液）、粉末状的（将聚合物粒料与填充剂、着色剂混合，将切小的橡胶与工业用炭黑混合），高粘度的聚合物（在炼胶机内制备混炼胶，在挤出机内制备热塑性复合材料等），而加入到上述聚合物的助剂可以是气体、液体或固体粒子。因此，混合方法是非常多样的。

由于一种组分可以向另一介质扩散，因此不施加任何的外部强制作用就可以发生混合，但这对粘度高，在混合过程中扩散又最小的聚合物材料来说不具代表性。因此聚合物的混合是在混合设备工作机构引起的外部作用下进行的。

按过程的特点分，混合过程可分为间歇混合和连续混合。间歇混合时，所有被混组分同时或依次加入到聚合物中，而聚合物则多次通过混合设备的工作机构。此时，混合过程要一直进行到混合物质量达到要求为止。连续混合时，混合物

通过混合机工作腔一次即可达到规定的质量。

混合对制备给定性能的材料，具有广阔的前景。通过控制混合过程可以不改变聚合物的化学性质，仅仅改变其结构，就可使制品的抗张强度和抗冲韧性提高数倍，以改善其使用性能。

借助于不同性质的机械力而进行的聚合物混合过程是一种复杂的物理-化学过程，在许多情况下会导致化学变化。在辊式开炼机、螺杆挤出机和转子式混炼机加工聚合物时的力化学过程是由于机械剪切作用所引起的；在超声波场混合时，则是由于液体和固体介质中的超声波振荡引起的，液体介质中的电击水力冲击等也都可能引起力化学过程。

根据上述混合特点的简单介绍就可得出混合理论及其实践任务具有多样性和复杂性这一结论^[3-6]。其中最重要的任务有：

- 创立研究混合过程的方法论原理；
- 建立和完善分析混合过程的方法；
- 发展关于发生的物理-化学现象本质的概念；
- 创立定量描述混合过程的模型；
- 强化和优化制备聚合物复合物的现有工艺过程；
- 创立新的有效的混合方法；
- 建立和完善检测混合物质量的方法。

下面，我们简单地分析一下上述每个方向的内容。

创立研究混合过程的方法论原理，须以解决对研究总方向的认识问题，提出对待被研究客体的原则、确定研究者全部工作的方向为前提。这样，才有可能明确地规定被研究客体和现象的范围、研究顺序以及选择过程的分析方法。适用于研究混合这一复杂过程的方法学原理，正如下面将要指出

的那样，不可能在传统的研究方法基础上建立，而应通过吸收系统分析原理来建立。

建立和完善混合过程的分析方法，包括开发新的方法，完善现有的方法，以及采用从前未使用过但可能给出有关被研究客体有效信息的方法。

发展有关所发生的物理-化学现象本质的概念，与发现新的和解释已知的物理-化学现象，确定它们在实现预定目标中的作用有关，也与为建立各种混合过程的普遍规律和特殊规律来总结现有的概念有关。本研究方向的主要内容，是建立关于混合过程的定性规律。这不仅仅是混合过程总理论不可分割的一部分，而且也为建立混合过程定量描述创造了必要的前提。

聚合物混合理论的中心环节，是在混合作用值、判断混合质量的统计学准数和所得材料的性能之间建立定量的相互关系。因此，本研究方向的目标是混合作用的测定方法、过程和设备主要参数的计算方法、建立各类聚合物混合物和复合物性能的预测方法。

发展关于所发生的物理-化学现象本质的概念和建立过程定量描述模型，这两者构成了聚合物混合工艺的理论基础。

要强化和优化聚合物复合物现有制备工艺过程，前提是解决选择与最佳工艺条件有关的各种广泛的实际任务（这些实际任务是基于混合过程的定性和定量规律基础上的），研制新的混合设备、原有设备现代化和强化装备，建立工艺过程控制系统，使辅助工序机械化和自动化。

新的有效混合方法是建立在各种物理现象基础之上的，用传统的混合方法是不可能改善（或有效地）去解决一系列的实际任务。在这些工艺任务中，其中包括确定有效的材料

制备方法。在这些材料的各组分混合时还伴随着多种高速进行的过程（分解、固化、发泡），从而使各组分在加工区的停留时间受到一定限制，并使使用多种类型混合设备的可能性也大大减少。

建立和完善混合物质量检测方法，这首先与建立混合质量和复合物各种物理性能（如比电阻、超声波穿过速度、介电系数值等）之间的相互关系有关。这将为建立新的有效的材料质量评估方法提供可能性，也使设计多功能检测方法及其自动化成为可能。

分析表明，混合过程工艺的完善问题是一个综合性的研究课题，其各项任务属于不同的科学领域。这反映了现代科学发展的总方向。在现代科学中，研究综合性课题的比重及其作用正在增加，这既表现在综合性研究越来越广泛的发展上；又反映在提出和解决科学任务的方法由专业化方法向研究问题的方法的转变上。只有在可以使人们对按新的方法认出客体和勾划被研究事实的轮廓提出课题时，也就是实行目前研究复杂现象和过程的主要方法即系统方法时，才可能综合地解决提出的研究课题。

系统分析的最初目标^[1]，是“力求最大限度地全面考虑所有的输入和输出的客体特性，即把客体看成是系统研究法意义上的一个系统；明确地表现出用边缘学科解决控制问题的方法；以目标为课题、而不是以研究和开发的职能组织为课题来建立组织结构”。

系统分析的基础是用于解决任意体系任务的普遍原理，其中包括精密设计研究的目标；为实现此目标和确定解决任务的有效准则提出课题；制定扩大的研究计划，并指出解决问题的基本步骤和方向；按相互关联的阶段和可能的方向的

全部综合成比例地循序前进；按各阶段组织递次接近法和重复循环法研究；在解决主要课题时使用自上而下递降分析原理和自下而上递升综合原理等的方法^[7]。

系统研究法的起点是把被研究体系当作一个整体，即可理解为一个完整的事物，如果作为一个体系则包括与自己周围的环境。分解体系可了解体系的基元（最小的不能再分的体系成分），或者了解在本研究任务范围内如何最大限度地分解体系。

从上述观点出发，下面我们将混合作为化工体系进行研讨。

1.2 混合是化工体系

化工方面进行研究的总目标是高效生产。在混合过程中，能以最低的能耗（最经济）制得具有要求的综合性能的材料即可认为达到了此目标。由于要求的材料性能蕴藏在材料的组成内，所以混合的目标是尽可能的显现出这些性能来。针对混合的上述目标，有必要重新审查混合的经典定义：“混合是一个使添加剂呈有序分布的原始体系转变为呈无序随机统计分布体系的过程”^[4, 7]。现在，我们举数例来分析此定义的局限性。

由两种橡胶组成并含有填充剂的复合物，对其要求的综合机械性能只有填充剂在相间最佳分布情况下才能得到保证。这里，最佳分布的概念不同于均匀分布，因为对每种橡胶而言，填充剂含量为某一值时才能获得最大补强效果。正是填充剂在相间的定向分布，在体系中建立起这样一种微观多相程度，使它既能为应力松弛保证最有利的条件，又能有效地阻碍破坏性裂缝的增长，从而共同导致强度性能和耐疲

劳性能的提高。因此,在本情况下认为获得添加剂呈无序的、随机统计分布的体系就是混合的最终目标, 这是不合理的。

众所周知, 塑料的机械性能在很大程度上取决于制品生产过程中生成的超分子结构的形状和大小。超分子结构形成的最急剧的过程发生在聚合物由熔融态向高弹态转变的瞬间。影响结构形成过程的各种因素之中, 无论在晶核生成阶段, 还是在晶体生长阶段, 力学作用都有重要的意义^[8]。在这种情况下, 混合的任务是制备结构均匀的材料。为了使很粘的不易结晶的熔融物固化, 采用混合机型结晶器不是偶然的,

因为使用这种类型的结晶器可使单组分聚合物体系得到均匀的结构。这种单组分聚合物体系由于在球晶、纤维元和其它超分子结构基元之间存在着界面, 所以也是多相体系。因此混合的概念应当扩展到

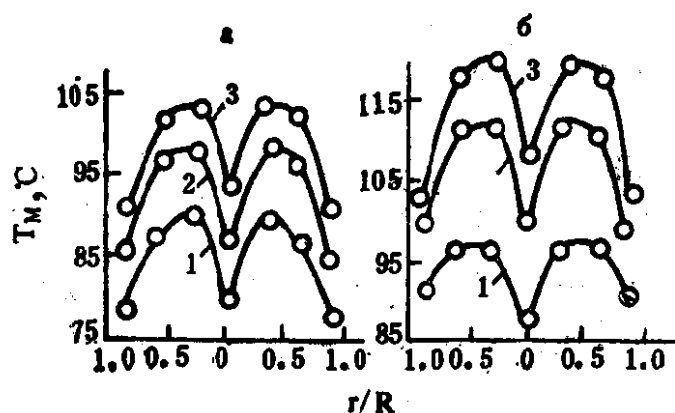


图 1.1 螺杆挤出机机筒出口处胶料温度的径向分布曲线图 (螺杆几何形状简单, 无剪切区和混合区, 且转数不同)

a—“热”喂料; b—“冷”喂料; 1— $n=0.25$ 秒⁻¹; 2— $n=0.45$ 秒⁻¹; 3— $n=0.66$ 秒⁻¹

制备结构均一的材料。

图1.1所示为挤出机机筒出口处混合物料流横截面上温度的分布曲线^[9]。在本情况下, 恰恰是温度分布的特性对材质有决定性影响, 应讨论的不是“添加剂的分布”, 而是温度的均匀性, 而且需要查明关于力的均匀性与温度均匀性这二

者的相互关系问题。

对结构均一的单组分材料来说，也有温度均化的问题。在这种情况下，混合的作用仅仅是为了形成均匀的温度场。还可举出一些其它例子说明混合的目的仅仅局限于使体系任一点的物理性能和化学性能达到均一性，例如两种互溶液体的混合过程等。从这个意义上讲，所有挤出设备均属于连续化生产体系，是制备热均一熔体的机器。在广泛应用的注射工艺过程中，也会遇到混合过程。所以从出现挤出和注射设备之时起，为保证制得在力学上和温度上均一的复合物，对混合机结构和工艺规范的研究从未停止过。

尽管这些例子对通常用几种组分混合法制取复合材料的工艺不是代表性的，但它们也说明了混合过程经典定义的局限性。

最后需要明确，混合是一个过程。化工过程分为物理过程（不改变物质的分子组成）和化学过程（改变被加工物质的分子组成）^[10]。混合是各种不同过程的总和。这就是机器的工作机构将能量传递给材料，并在能的作用下产生物理和化学过程（例如，填充剂在聚合物母体中的分散作用，材料的机械解聚等等）。组分的加入过程，成品和最终产品的排出过程，以及质量的检测和调节过程可划分成数类。这些过程的共同点是在聚合物体系中发生连续的和有规律的变化，从而使体系产生新的性能。也就是说，这些过程服从于唯一的目标，即将一组组分转变成具有预定性能的材料。

这样的分析可赋予混合过程更广义的定义。聚合物的混合是定向制备多相（或均相）体系的各个过程的总和，而各个过程的目标是保证材料在最低耗费下最大可能地显现出其组成的宝贵性能。

必须强调指出，定向形成非均相体系的各过程是相互关联的。例如，正在制备的混合物的温度降低，可能是检测混合质量时所发现的填充剂分散度低造成的结果。这将使体系中的剪切应力增加，且同时还会招致机械降解过程，加剧和导致材料中发生不希望的变化。这个极其简单的例子也说明了对混合采取系统分析方法的必要性。

任何系统研究的出发点，如上所述，都是对被研究体系完整性的认识。同样，如果作为一个体系与自己周围的环境对立起来，也可把体系看成是一个整体。向体系引入这种或那种标记，是研究者本人的事。所以，我们在下面将尽力向体系引入对达到最终目标，即得到给定性能的材料有影响的最重要因素。

假设混合是化工体系，同时向该体系引入与之发生交换作用的那部分介质（即原料组分），并经能量作用及将其传递给各组分的手段得到目的产品和副产品。在这样分析情况下，应把混合看成是一个封闭系统，它完全服从热力学第二定律。根据此定律，广义的体系理论奠基人Л.Фон Берталанфи提出的概念，完全适用于大多数混合过程。此概念认为，体系中的物理-化学现象总进程是向增加熵、消除差异和达到最小有序态的方向进行^[11]。

下面，我们把体系分解成几个比较大的相互联系的部分，即分体系（可以详细说明其中的每个分体系），和建立体系的一级拓朴结构。混合作为化工体系的一级拓朴结构见示意图1。

现在，我们研究如何规定体系的范围及其分解的合理性。

《各组分准备方法及其手段的总和》分体系。 混合的

准备工作是复合物制备过程的第一个大阶段，它包括组成的制度、原料性能的分析 and 准备作业^[12]。此分体系的总结构见示意图2。

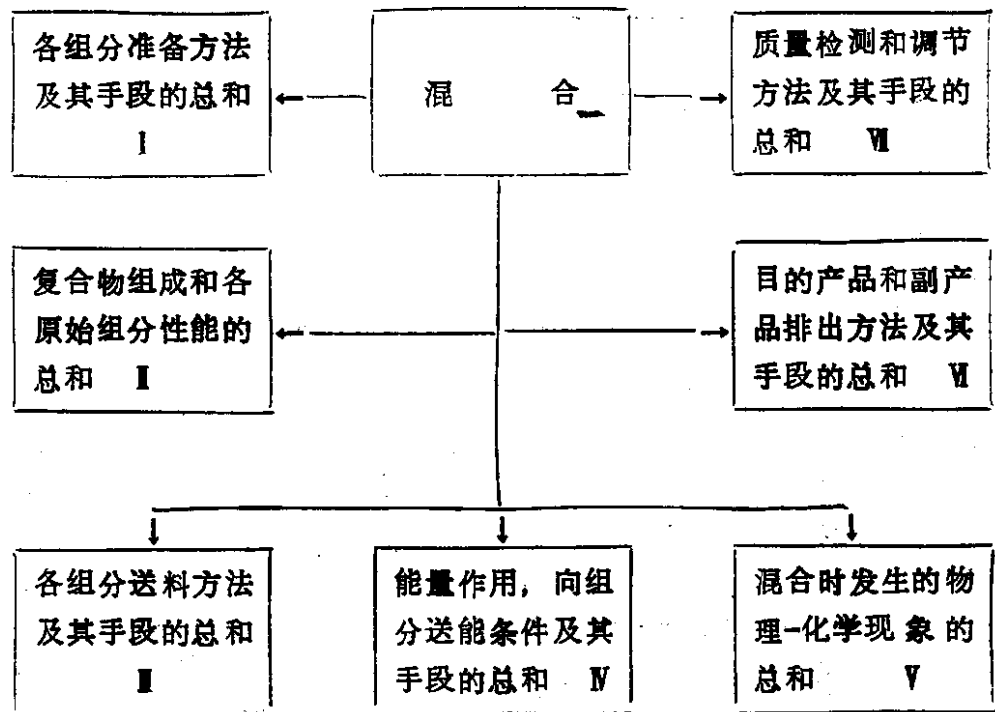


图 1 混合体系的一级拓朴结构示意图

复合物组成的制定，包括两个相互联系的阶段，即定性组成的制定（即选择最好的原始组分）和定量组成的制定（即选定各组分的最优配比）。正是这个阶段为未来的材料具备某些有益性能奠定了基础，而这些性能的显现程度则取决于混合过程的有效性。制定复合物组成的原则是一个专门的研究领域。尽管严格来说，开发混合工艺时在许多情况下需要调整材料的组成，但在以后的讨论中，我们将认为作为研究客体的复合物组成总是最宜的。在混合时，聚合物材料的热物理性质对导热强度，流变性质对生热都有极大的影响。然而这些性质都取决于材料的组成，所以改进组成是降低混合机内生热的有效途径。

在制备非聚合物型高填充复合物，和将小剂量配合剂在

聚合物母体中分散时,以及形成聚合物-聚合物型复合物的相结构过程中,为赋予材料所需要的性能,大幅度调整组分配比对混合起着决定性的作用。

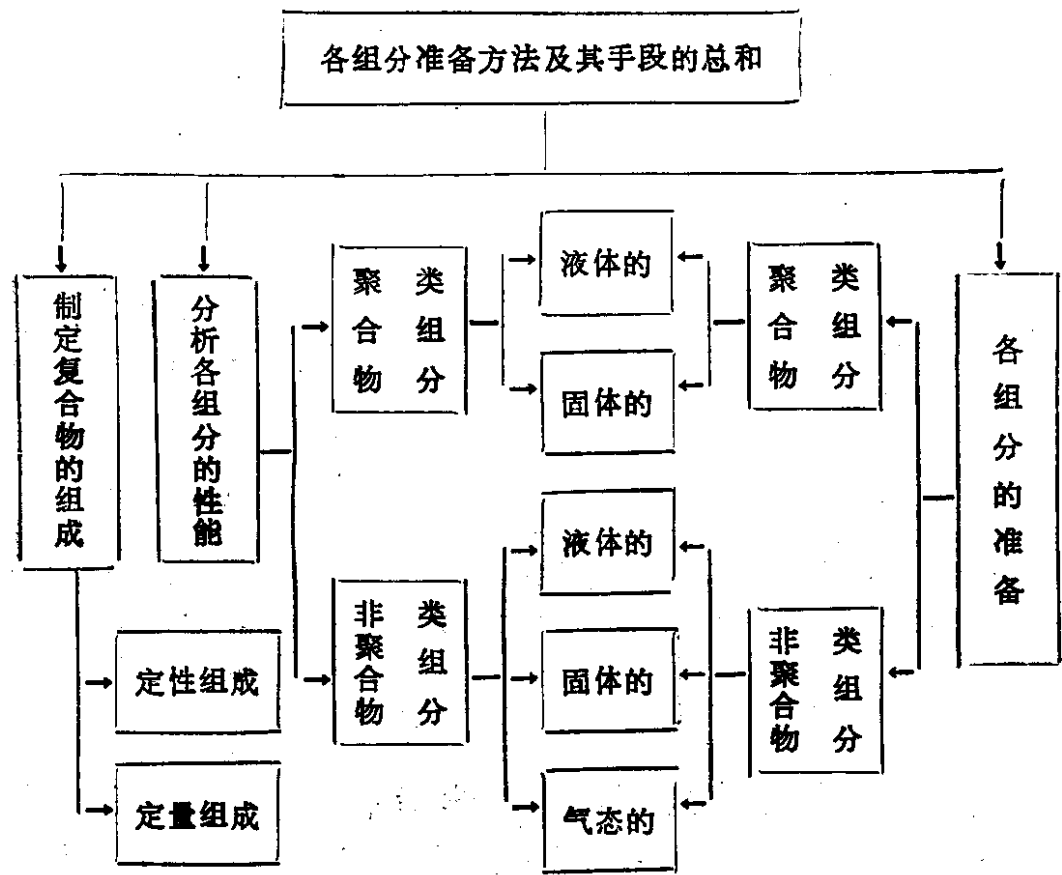


图 2

组分性质分析是范围很广的一系列试验方法和手段,要根据具体条件选用。例如,为了定量描述混合过程,必须测定材料的流变性质和热物理性质。

组分准备的方法和手段取决于组分的类型(聚合物、非聚合物型填充剂)及其聚集态。橡胶解结晶过程和粒状配合剂过筛之类的作业可作为例子。运输、装料和定量加料作业也属于准备作业。在许多情况下,上述过程相互有关,而且有时不但相似又可互相换用,以致无论在功能上还是在设计上难于区别。