



GAODENGXUEXIAOJIAOCAI

高等学校教材

# 橡胶及塑料加工工艺

华南理工大学等合编  
张 海 赵素合 主编

化学工业出版社

高等学校教材

# 橡胶及塑料加工工艺

华南理工大学等合编  
张 海 赵素合 主编

化学工业出版社  
·北 京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

橡胶及塑料加工工艺/张海 赵素合主编. —北京: 化学工业出版社, 1997. 11  
ISBN 7-5025-1865-7

I. 橡… II. 张… III. ①橡胶制品-生产工艺②塑料制品-生产工艺 IV. TQ3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 20555 号

---

高等学校教材  
**橡胶及塑料加工工艺**

华南理工大学等合编

张 海 赵素合 主编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 陈 静

封面设计: 宫 历

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

煤炭工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

\*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 25 字数 616 千字

1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5 000

ISBN 7-5025-1865-7/G·491

定 价: 25.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

## 前 言

《橡胶与塑料加工工艺》是为橡胶与塑料加工机械专业本科学生编写的一本专业基础教材。根据加工机械专业学生学习的需要和机械设计工作者的工作特点,本教材主要讲授橡胶与塑料基本加工过程的原理和工艺。为了让学生更好掌握这些知识,在开始讲授聚合物加工工艺之前,简要介绍了高分子化合物的物理化学基础——橡胶与塑料材料及其配合剂的品种及其性质。在本书最后还附有橡胶胶料和塑料的测试原理与方法。因此,本书除适合橡胶与塑料加工机械专业的本科生学习外,也适用于高聚物加工工艺类的大专班及各类培训班做为教材使用,同时,对于从事聚合物加工工艺的工作者了解工艺过程及其原理也有一定的参考价值。

本教材由华南理工大学、北京化工大学和青岛化工学院分章编写。其中绪论、第二、第四章及附录的一至四项为青岛化工学院的安宏夫副教授编写;第一、第七章为北京化工大学赵素合副教授编写;第三章为华南理工大学赵良知讲师编写;第五、第六章为华南理工大学陈可娟副教授编写;第八章及附录的五、六项为华南理工大学易玉华老师编写。全书由华南理工大学张海教授和北京化工大学赵素合副教授主编,广东工业大学周彦豪主审。但由于作者水平有限,教材中遗漏和错误处在所难免,望读者惠予批评指正。

编 者

1996年12月



# 目 录

绪论	1
第一章 高聚物加工基础理论	8
第一节 高分子链的结构	9
一、高聚物的结构层次	9
二、高分子链的近程结构	10
(一) 高分子链的化学组成	10
(二) 单体单元的键合	10
(三) 高分子的构型	12
(四) 高分子链的键合形状	13
三、高分子链的远程结构	14
(一) 分子量和分子量分布	14
(二) 高分子链的柔性	18
习题与思考题	22
第二节 高分子的聚集态结构	22
一、高聚物分子间的作用力及表征	22
(一) 分子间作用力的主要类型	22
(二) 分子间作用力的表征	23
二、聚集态与相态	23
(一) 聚集态	24
(二) 相态	24
(三) 高分子的聚集态	24
三、高聚物的结晶态	25
(一) 结晶结构的基本概念	25
(二) 高聚物的结晶形态	27
(三) 结晶结构模型	28
(四) 结晶度	30
(五) 结晶高聚物的性能	30
四、高聚物的非晶态	31
(一) 非晶态高聚物的结构模型	31
(二) 非晶态高聚物的性能	32
五、高聚物的取向	33
(一) 取向与解取向的概念	33
(二) 取向度	33
(三) 取向机理	34
(四) 取向对高聚物性能的影响	35

习题与思考题 .....	36
第三节 高聚物的分子运动和热转变 .....	36
一、高分子热运动的特点 .....	36
(一) 运动单元的多重性 .....	36
(二) 高分子运动对时间的依赖性 .....	36
(三) 高分子运动对温度的依赖性 .....	37
二、高聚物的力学状态 .....	37
(一) 非结晶性高聚物的力学状态 .....	37
(二) 结晶性高聚物的力学状态 .....	39
(三) 交联高聚物的力学状态 .....	39
(四) 影响温度-形变曲线的因素 .....	40
三、非晶态高聚物的玻璃态及玻璃化转变 .....	41
(一) 玻璃态的特征 .....	41
(二) 玻璃化转变理论 .....	41
(三) 影响玻璃化温度的因素 .....	42
四、结晶高聚物的热转变 .....	45
(一) 生成结晶的条件 .....	45
(二) 结晶高聚物的熔融 .....	48
习题与思考题 .....	50
第四节 高聚物的弹性和力学松弛现象 .....	51
一、应力与应变 .....	51
(一) 张应力与应变 .....	51
(二) 剪切应力与应变 .....	52
(三) 均匀压缩的应力与应变 .....	52
二、弹性的基本概念 .....	53
(一) 普弹形变及弹性模量 .....	53
(二) 高弹形变 .....	53
三、力学松弛现象 .....	54
(一) 静态力学松弛 .....	55
(二) 动态力学松弛 .....	61
四、时温等效原理 .....	65
习题与思考题 .....	65
第五节 高聚物的屈服、断裂和强度 .....	66
一、高聚物的拉伸特性 .....	66
(一) 玻璃态高聚物的应力-应变曲线 .....	66
(二) 晶态高聚物的应力-应变曲线 .....	68
(三) 取向高聚物的应力-应变曲线 .....	69
(四) 高聚物应力-应变曲线的类型综述 .....	69
二、高聚物的屈服 .....	70
(一) 银纹屈服 .....	70

(二) 剪切屈服 .....	71
三、高聚物的断裂及强度 .....	71
(一) 脆性断裂和韧性断裂 .....	71
(二) 高聚物的理论强度和实际强度 .....	72
(三) 影响高聚物强度的因素 .....	73
习题与思考题 .....	75
第六节 高聚物的流变性质 .....	75
一、高聚物粘流态的主要特征 .....	75
(一) 流动机理是分段移动 .....	75
(二) 粘度大, 流动困难 .....	76
(三) 流动中伴随有高弹形变 .....	76
二、高聚物的流动性 .....	76
(一) 流动形式 .....	76
(二) 流体类型及其流动特征 .....	77
(三) 流动性的其他表征方法 .....	80
(四) 影响高聚物粘度——流动性的因素 .....	82
三、高聚物流动中的弹性表现 .....	87
(一) 高聚物熔体的弹性流变效应 .....	87
(二) 影响高聚物熔体弹性的因素 .....	91
习题与思考题 .....	92
第七节 高聚物的热物理性质 .....	92
一、体积特性 .....	92
(一) 基本概念 .....	92
(二) 摩尔体积的计算方法 .....	93
二、热膨胀 .....	94
(一) 热膨胀系数 .....	94
(二) 受热时的尺寸变化 .....	95
(三) 希姆哈-波义耳 (Simha-Boyer) 热膨胀模型 .....	95
三、热容 .....	96
(一) 定义 .....	96
(二) 高聚物的比热容 .....	97
四、导热性 .....	100
(一) 定义 .....	100
(二) 传热机理 .....	100
(三) 温度的影响 .....	100
五、导温系数 .....	102
习题与思考题 .....	103
<b>第二章 橡胶及塑料制品的原材料与配方</b> .....	104
第一节 生胶、再生胶及硫化胶粉 .....	104
一、天然橡胶 .....	104

(一) 天然橡胶的来源	104
(二) 天然橡胶的生胶品种	104
(三) 天然橡胶的组成、结构、性质和用途	105
二、合成橡胶	107
(一) 丁苯橡胶	108
(二) 顺丁橡胶	108
(三) 异戊橡胶	109
(四) 乙丙橡胶	109
(五) 氯丁橡胶	111
(六) 丁基橡胶	112
(七) 丁腈橡胶	113
(八) 氯磺化聚乙烯橡胶	113
(九) 其他合成橡胶	114
三、粉末橡胶、液体橡胶、热塑性橡胶	116
四、再生胶	118
五、硫化胶胶粉	119
第二节 塑料树脂的种类、特性和用途	120
(一) 聚乙烯	120
(二) 聚丙烯	121
(三) 聚氯乙烯	122
(四) 聚苯乙烯和 ABS 树脂	123
(五) 酚醛树脂	123
(六) 聚酰胺	124
(七) 聚酯树脂	124
第三节 配合剂	125
一、配合剂的作用	125
二、橡胶用配合剂的种类与主要作用	125
(一) 硫化剂	126
(二) 硫化促进剂	128
(三) 硫化活性剂	134
(四) 防焦剂	134
(五) 防老剂	134
(六) 补强填充剂	136
(七) 软化、增塑剂	139
(八) 着色及其他专用配合剂	140
三、塑料添加剂的种类与作用	140
(一) 稳定剂	140
(二) 增塑剂与增韧剂	142
(三) 填充剂与增强剂	143
(四) 润滑剂与脱模剂	144



(五) 交联剂	145
(六) 偶联剂	146
(七) 着色剂	146
(八) 发泡剂	147
(九) 阻燃剂和消烟剂	147
(十) 抗静电剂	147
四、橡胶与塑料助剂的发展	148
(一) 橡胶助剂的发展方向	148
(二) 塑料助剂的开发趋势	149
第三节 配方简介	150
一、橡胶配方	150
二、塑料的配料工艺	151
(一) 粉料和粒料的配制	151
(二) 溶液的配制	151
(三) 糊的配制	151
第四节 纤维与金属材料	152
一、橡胶与塑料制品常用的纤维种类及特性	152
二、橡胶与塑料制品常用的纤维纺织物种类	154
三、金属材料	155
习题与思考题	156
<b>第三章 橡胶的混炼与塑料的塑化</b>	158
第一节 开炼机与密炼机简介	158
一、开炼机	158
(一) 结构简介	158
(二) 用途与类型	159
(三) 规格表示和技术特征	159
(四) 工作原理	159
二、密炼机	163
(一) 基本结构与传动形式	163
(二) 用途与分类	163
(三) 规格与技术特征	164
(四) 工作原理	164
第二节 混炼与塑化原理	166
一、塑炼理论	166
(一) 塑炼目的	166
(二) 塑炼原理	167
二、橡胶的混炼	171
(一) 混炼胶的结构	172
(二) 混炼过程	173
(三) 混炼中的几个问题	173

(四) 橡胶在密炼机中的变形与流动	175
三、塑料的混合与塑化原理	177
第三节 橡胶的塑炼和混炼工艺	178
一、塑炼工艺	178
(一) 准备工艺	178
(二) 开炼机塑炼	179
(三) 密炼机塑炼	181
二、混炼工艺	183
(一) 开炼机的混炼工艺	183
(二) 密炼机的混炼工艺	187
第四节 塑料的混合与塑化工艺	191
一、塑料的混合工艺	191
(一) 预加工与称量	191
(二) 物料的混合	192
二、塑料的塑化工艺	192
(一) 开放式炼塑机的塑化工艺	192
(二) 密炼机的塑化工艺	193
第五节 混炼胶与塑化料的质量检查	193
一、混炼胶胶料的质量检查	193
二、混合与塑化料的质量检查	194
习题与思考题	195
第四章 压延工艺	196
第一节 压延设备及压延原理	196
一、压延机的类型与构造	196
二、压延原理	198
(一) 压延时胶料的塑性流动和变形	198
(二) 压延时胶料的延伸变形	198
(三) 胶料在压延机辊筒上的受力状态和流速分布	199
(四) 辊筒的挠度影响及其补偿	200
(五) 胶料压延后的收缩变形和压延效应	201
第二节 压延准备工艺	201
一、胶料的热炼与供胶	201
二、纺织物干燥	203
三、尼龙、聚酯帘线的热伸张处理	203
第三节 压延工艺	206
一、胶片压延	206
(一) 压片	206
(二) 贴合	210
(三) 压型	211
二、纺织物挂胶	211

(一) 贴胶	211
(二) 压力贴胶	212
(三) 擦胶	212
三、钢丝帘布的压延	215
四、压延半成品厚度的检测控制	216
(一) 压延厚度的检测方法	216
(二) 压延厚度的自动控制	217
五、塑料的压延成型	219
(一) 软质 PVC 薄膜的压延成型工艺	219
(二) 硬质 PVC 片材的压延成型工艺	221
(三) PVC 人造革的压延成型工艺	222
(四) 干式 PU 人造革的压延成型工艺	224
(五) 湿式 PU 人造革的压延成型工艺	225
(六) PE 泡沫人造革的压延成型工艺	226
(七) 橡塑尼龙帆布革的压延成型工艺	226
(八) 影响塑料压延质量的因素	227
(九) 塑料压延成型工艺的发展	230
习题与思考题	231
<b>第五章 橡胶与塑料的挤出</b>	233
第一节 挤出机	233
一、塑料挤出机	233
(一) 机筒	233
(二) 螺杆	234
(三) 传动系统	237
(四) 加料装置	237
(五) 过滤器	238
(六) 机头和口模	238
二、橡胶挤出机	238
(一) 挤出机结构	238
(二) 挤出机的选用	241
第二节 挤出过程原理	242
一、塑料挤出	242
(一) 固体输送理论	242
(二) 熔融理论	243
(三) 熔体输送理论	246
二、橡胶挤出	249
三、机头口型内物料的挤出	250
(一) 物料在机头内的流动	250
(二) 物料在口型中的流动状态和挤出变形	251
(三) 口型尺寸选择原则	251

第三节 橡胶制品的挤出工艺	252
一、热喂料挤出工艺	252
(一) 胶料热炼和供胶	252
(二) 挤出操作中的主要工艺条件	252
(三) 挤出工艺过程	253
二、冷喂料挤出	258
第四节 塑料制品的挤出工艺	258
一、吹塑薄膜工艺	258
(一) 吹塑薄膜工艺方法概述	258
(二) 影响吹塑薄膜主要工艺因素	259
(三) 吹塑薄膜主要设备	260
二、板材、管材、异型材挤出	260
(一) 聚乙烯板、片材挤出	261
(二) 聚丙烯板材挤出	262
三、硬管、软管和异型材的挤出	263
(一) 硬管、软管的挤出成型	263
(二) 异型材的挤出	265
四、低发泡挤出	268
(一) 低发泡挤出成型工艺	268
(二) 低发泡挤出成型设备特征	269
(三) 低发泡挤出成型工艺影响因素	269
(四) 低发泡挤出工艺	270
习题与思考题	272
<b>第六章 塑料与橡胶注射成型</b>	273
第一节 注射机及模具	273
一、注射机结构	273
(一) 注射装置	273
(二) 合模装置	275
二、注射机分类和技术参数	277
(一) 分类	277
(二) 主要技术参数	277
三、模具	281
(一) 模具的基本结构	281
(二) 模具、注射机的大小选型	282
第二节 塑料注射成型原理及工艺过程	282
一、塑料注射成型原理	282
(一) 注射成型原理	282
(二) 注射成型过程温度及压力的变化	283
二、注射成型工艺过程	284
(一) 成型前的准备	284



(二) 注射成型过程	285
(三) 制品的后处理与回料的利用	285
三、工艺条件对制品质量的影响	286
(一) 温度	286
(二) 注射压力	288
(三) 成型周期	288
四、新型注射成型工艺	289
(一) 注射吹塑成型	289
(二) 注射拉伸吹塑成型	290
(三) 共注射成型	292
(四) 反应注射成型	294
第三节 橡胶注射成型原理及工艺过程	295
一、橡胶注射成型过程	295
二、橡胶注射成型原理	296
三、橡胶注射过程行为特征	297
(一) 流变性能	297
(二) 热物理性能	297
(三) 硫化性能	298
四、橡胶注射成型工艺条件	299
(一) 螺杆转速	299
(二) 注射速度	300
(三) 注射压力	300
(四) 喷嘴直径	300
(五) 温度	300
(六) 硫化条件	301
(七) 胶料条件	301
五、防振橡胶注射工艺实例	302
(一) 材料	302
(二) 注射工艺条件	302
(三) 模具	302
六、热塑性弹性体的注射成型	303
(一) 原材料	303
(二) 成型工艺条件	303
(三) 热塑性弹性体椅垫注射实例	303
习题与思考题	304
第七章 橡胶和塑料的硫化及交联	305
第一节 橡胶的硫化	305
一、橡胶在硫化过程中的结构及性能变化	305
二、硫化历程	306
(一) 焦烧阶段	306

(二) 热硫化阶段·····	306
(三) 平坦硫化阶段·····	306
(四) 过硫化阶段·····	306
· 三、硫化工艺条件·····	307
(一) 正硫化及正硫化时间的概念·····	307
(二) 正硫化时间的测定方法·····	307
第二节 硫化条件的选取及确定·····	309
一、硫化压力·····	309
二、硫化温度和硫化时间·····	310
三、硫化效应及其应用·····	311
第三节 硫化介质及硫化热效应·····	314
一、硫化介质·····	314
二、硫化热效应及热平衡·····	316
(一) 硫化热效应·····	316
(二) 硫化热平衡·····	316
第四节 硫化方法·····	316
一、室温硫化法·····	316
二、冷硫化法·····	316
三、热硫化法·····	316
(一) 直接硫化法·····	317
(二) 间接硫化法·····	317
(三) 加压硫化法·····	318
四、连续硫化法·····	323
第五节 硫化制品的质量检测·····	327
一、硫化制品的表观检测·····	327
二、成品性能的检测·····	327
第六节 塑料的交联·····	328
一、热固性塑料的交联·····	328
(一) 酚醛树脂的交联·····	329
(二) 氨基树脂的交联·····	331
(三) 环氧树脂的交联·····	332
(四) 不饱和聚酯树脂的交联·····	333
(五) 聚氨酯的交联·····	334
二、热塑性塑料的交联·····	337
(一) 聚烯烃的交联·····	337
(二) 交联聚烯烃的生产及应用·····	339
习题与思考题·····	340
<b>第八章 其他成型工艺·····</b>	<b>342</b>
第一节 铸塑·····	342
一、静态浇铸·····	342

二、嵌铸	344
三、离心浇铸	344
四、搪塑	345
五、流延铸塑	345
第二节 回转成型	347
一、回转成型原理及工艺过程	347
二、回转成型工艺的控制	348
三、回转成型模具	349
四、小型回转成型制品的生产	350
五、大型中空制品的生产	350
第三节 热成型	351
一、热成型的基本方法	351
二、热成型用塑料	355
三、热成型的设备	356
四、模具	358
五、成型工艺	358
第四节 塑料的涂层与印刷	359
一、塑料涂层	359
(一) 布(或纸)基的涂层工艺	359
(二) 金属材料的涂覆	361
二、塑料的印刷	363
第五节 塑料镀膜	367
一、化学镀膜	367
(一) 表面粗化处理	367
(二) 表面敏化活化处理	367
(三) 导电层的沉积	367
(四) 电镀	368
二、真空镀膜	368
习题与思考题	370
附录 橡胶与塑料加工性能的测定方法	371
一、可塑度的测定	371
二、门尼粘度和门尼焦烧	373
三、胶料硫化特性的测定——圆盘振荡硫化仪法	375
四、综合工艺性能的测定	379
五、熔体流动速率的测定	381
六、毛细管流变仪	383

# 绪 论

## 一、橡胶与塑料工业在国民经济中的地位和作用

橡胶和塑料都是现代国民经济与科技领域中不可缺少的高分子材料，用途十分广泛，不仅能满足人们的日常生活、医疗卫生和文体生活等各方面的需要，还能满足工农业生产、交通运输、电子通讯和航空航天等各个领域的技术要求。橡胶和塑料可以制造出工作温度在 $-100\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围，深度真空和超高压条件、耐腐蚀性介质、耐辐射、耐紫外线和臭氧、阻燃隔热、消音减震、绝缘导电、耐动态疲劳、具有磁性和生物功能等各种要求的制品，可代替钢铁等金属、木材、玻璃和陶瓷使用，但不能被其他材料所取代。对国民经济与现代高科技领域的发展具有决定性的作用。橡胶、塑料工业的发展决定着并反映了国民经济和现代高科技领域的整体发展水平。

橡胶和塑料广泛用于制造各种日常生活用品，如雨衣、雨鞋、雨伞、胶鞋、凉鞋、拖鞋和塑料容器等；各种医用胶管和瓶塞、塑料药瓶和包装材料、一次性使用的塑料输液管和注射器、输血胶管、人体橡胶器官和假肢配件等。

各种车辆和飞机用轮胎都必须用橡胶制造；飞机、船舶和机车、汽车用各种橡胶或塑料配件和防护、装饰材料也都必须采用专门的橡胶和塑料制造，例如大型船舶需要几万件橡胶制品，重型飞机也需要上万件橡胶配件，汽车则需要各种橡胶管，带和耐油、耐热密封配件。塑料在汽车上的用量比例正在逐年增长，预计到20世纪末将会达到汽车车身质量的20%，如塑料燃油箱、汽车底板、座椅、方向盘、内装饰板、保险杠等；新型轿车甚至整体车身壳体都采用工程塑料与纤维复合材料制成，汽车工业的发展和各种交通运输工业都离不开橡胶和塑料，以及其他的高分子材料。

工矿企业使用的各种耐磨阻燃性输送带、传动带、胶管、胶辊和机器配件，也必须采用橡胶、塑料或与其并用的复合高分子材料制成。

建筑业中的各种防水卷材、防水密封材料、门窗异型材料、涂饰防护材料、消音减震与隔热保温材料等，都要采用橡胶或塑料制造。

橡胶和塑料广泛用于电线、电缆的绝缘层和护套、家用电器塑料壳体、桥梁码头的缓冲减震橡胶制品、农用输水管材和塑料薄膜等。

军工、航空和航天工业上必须使用各种特种橡胶和塑料配件，以及防护、密封与粘接材料，有些则属于高性能、多功能材料和制品。对于减轻质量、提高速度、节省燃料意义重大。离开橡胶和塑料工业，现代国民经济的各个部门和高科技领域就不可能生存，更不可能发展。反过来，也正是这些领域的发展需求才促进了橡胶和塑料工业的迅速发展。

## 二、橡胶、塑料工业与科技的发展历史与现状

### （一）发展历史与现状

橡胶、塑料工业的发展都是伴随着高分子科学与技术的发展而兴起的年轻工业。橡胶工业只有近200年的发展历史；塑料工业的发展历史就更短，但是，它们的共同特点就是发展速度都相当快。

纵观橡胶与塑料工业的发展历史，大致可以分为两个不同的发展阶段，即天然高分子时



期与合成高分子时期,前一时期人们的注意力主要放在天然高分子材料的采集、加工、研究和利用方面,后一时期则重点转向对高分子材料的化学合成方法,以及加工和利用方面的研究。这与整个高分子科学的发展历史阶段划分是一致的。

### 1. 天然高分子的研究和利用时期

自古以来,人类便早已懂得利用棉、麻、丝等天然纤维高分子材料为自己的生产和生活服务,中国早在商朝时期蚕丝业已极为发达,后来通过著名的丝绸之路传入了西亚和欧洲;东汉时代之前已发明了造纸技术,为人类文明史做出了重大贡献。

15世纪以前,南美洲人早已发现并利用天然橡胶制造各种生活用橡胶制品,但直到19世纪初橡胶传到欧洲之后,才逐渐发展为工业化生产。1826年 Hancock 发明了开放式炼胶机,成为世界上第一台橡胶工业加工设备,奠定了橡胶的工业加工基础,直到现在仍然是橡胶工业生产重点加工设备之一,其基本构造和工作原理并没有发生根本变化。1839年橡胶硫化方法的发现,又为橡胶的真正大规模工业化生产开辟了道路,使得此后的橡胶工业有了突飞猛进的发展,1916年发明的密闭式炼胶机主要用于橡胶与炭黑的混合加工,它和开放式炼胶机一起已成为现代橡胶、塑料工业不可缺少的主要设备。

但是,20世纪初以前,高分子科学和技术的主要任务还是从事对天然橡胶和天然纤维的研究和利用。因而可以称这一时期为天然高分子时期。

### 2. 合成高分子发展与应用时期

自从1907年世界上第一个小型合成酚醛树脂厂建成投产开始,人类便已进入了合成高分子时代。但是,直到20世纪30年代以后,高分子合成材料才进入了真正的工业发展时期,无论科学研究,还是工业化生产,其开发重点都转向了合成高分子材料方面,至80年代以前的这段时间,是合成高分子材料发展的兴盛时期,人们利用各种低分子化合物作为原料单体,采用各种不同的化学聚合反应方法,合成出了橡胶、塑料和纤维等各种各样的高分子材料,如先后实现工业化生产的橡胶有丁钠橡胶(1932年)、氯丁橡胶(1932年)、丁腈橡胶(1935年)、丁苯橡胶(1937年)、丁基橡胶(1940~1942年);塑料有酚醛树脂(1907)、聚氯乙烯(PVC, 1927年)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(皆为1930~1940年);纤维材料有聚酰胺纤维(尼龙-66, 1938年)、聚丙烯腈纤维(1950年)、聚酯纤维(PET, 1953年)、聚丙烯纤维(PP, 1957年)。

而复合高分子材料、工程塑料和其他特殊的高分子材料则是从40年代开始出现的。工程塑料工业是50年代中期至60年代才建立起来,如聚碳酸酯(1957年)、聚酰亚胺(1964年)和聚砜(1965年)的出现就标志着工程塑料工业的建立。50年代又相继投产的聚丙烯腈纤维(1950年)、聚酯纤维(1953年)和聚丙烯纤维(1957年),其产量增长一直很快。50年代中期研究用定向聚合方法成功地合成出工业产品,有规立构橡胶,如顺式聚丁二烯橡胶(BR)、顺式聚异戊二烯橡胶(IR)和乙丙橡胶(EPDM),这些橡胶的分子结构与已往的合成橡胶相比,更加受到控制。上述各种橡胶基本上都能适应现有的橡胶工艺。

60~70年代,高分子材料又有两项导致全新加工方法的研究成果:一项是主要起源于聚氨酯橡胶开发的液体橡胶加工工艺,这种工艺与现有橡胶工业中的传统加工方法几乎没有共同之处。另一项是热塑性弹性体(TPE)的开发。尽管TPE的加工工艺主要来源于塑料工业,例如充入大量增塑剂的PVC大概可以看作是TPE的前身;60年代推出的离子聚合物,其分子链之间通过热消性的离子键进行交联,如某些聚氨酯类橡胶和羧基化二烯烃类橡胶都是这样;还有一类嵌段共聚物等都属于热塑性弹性体,它们的共同特点是室温下呈橡胶弹性,表

现出硫化胶的特性，高温下呈塑性流动状态，可以加工成型。

与此同时，由于化学反应动力学、化学热力学和结构化学的研究，逐步建立了高分子聚合化学的各种反应理论，又进一步推动了高分子合成工业的发展，60年代开始出现了一大批主链带有芳、杂环结构的高分子和梯形高分子，如聚苯、聚苯醚和聚酰亚胺等新型的耐热高分子。自1962年起，全世界合成橡胶的产量已超过了天然橡胶，加工技术也有了突飞猛进的发展；尤其特种合成橡胶的生产、加工和应用更是有了长足的发展。据预测，通用型特种合成橡胶，如乙丙橡胶（EPDM）、丁基橡胶（IIR）、氯丁橡胶（CR）、丁腈橡胶（NBR）等今后还将以每年递增3.3%的速度发展，1977年增长到200万t/a。产量较小的特种合成橡胶，如硅橡胶（MQ）、氟橡胶（FPM）、丙烯酸酯橡胶（ACM）、氯醚橡胶（CO）、聚硫橡胶（T）等，预计年增长率为5.5%，主要为满足汽车工业发展的需求。合成橡胶在整个橡胶中的比例将占63%。

70年代开始，为提高现有橡胶和塑料的性能，扩大应用范围，又采用各种方法对已有的高分子聚合物进行改性，如大分子的接枝聚合改性和嵌段聚合改性等化学改性方法；聚合物的共混改性，如橡胶弹性体共混改性、橡胶与塑料之间的共混改性（橡胶增韧塑料，塑料增强橡胶）等，以及橡胶、塑料各自的填充、增强和增塑等其他改性方法，都取得了显著的效果，例如塑料改性的结果已使通用型热塑性塑料与工程塑料之间的界限开始模糊；橡胶与塑料的机械共混型热塑性弹性体已成为弹性体材料研究开发的重点课题之一，这为高分子复合合金材料的发展开辟了广阔的前景。目前世界范围内TPE的增长速度为6%，已成为弹性体材料中的重要品种之一。用于热塑性塑料抗冲击改性的聚合物型添加剂在PVC抗冲击异型窗材中和乙丙橡胶改性PP制造汽车构件方面的开发应用效果极好；在建筑工业和汽车工业中，特别是长寿命模塑件和取代传统材料减重方面的应用，正在进一步开发之中，通过对聚烯烃进行交联而提高其耐热性能也是一种比较有效的改性途径。

近十几年来，分子设计在高分子材料科学与工程研究中的应用开发速度也相当迅速，尤其是在功能高分子、生物医学高分子、自然降解高分子及特种高分子材料的开发中被广泛采用。随着计算机技术的发展，借助于微机的记忆、判断和逻辑推理功能进行分子设计也已取得了一定的进展，如ABS树脂的合成与合成天然橡胶的开发应用便是这方面的成功范例之一。

各种高分子复合材料，主要是纤维增强的复合结构材料，如碳纤维、硼纤维和芳香族聚酰胺（Kevlar）纤维增强的树脂复合材料，也已由60年代开发之初，因价格昂贵，主要用于航空、航天领域，而转向大规模民用开发方向发展，例如可代替钢材用于汽车的车身、受力构件、汽车底盘、悬挂结构、传动轴、发动机的许多内部构件和机架等，以及工业设备、高速机床、机器人、自行车、运动器材和娱乐用品等。

## （二）橡胶、塑料工业与科技的发展趋势

对于高分子科学的今后发展趋势，有人认为可能是生物高分子的发展时期。在这期间：一方面继续对原有的高分子材料开发新的用途，如建筑和包装材料的新用途，并对原有的生产和加工技术继续改进。为宇航技术的需要探索开发耐高温、高强度及高模量的新材料；另一方面，为工、农业生产和医学上的特殊需要，向功能高分子、生物化学高分子方面开拓发展，如生物膜、高分子催化剂、半导体、超导体，医用生物构件（假牙、仿生血管及心瓣）等。此外在探索生命起源、控制遗传机理等领域，生物高分子的研究已与生物和遗传工程结合在一起，成为一个十分重要的科学领域，并且正向高分子材料的分子设计方向发展。

但是，由于预测在2000年以前基本上不会再有新型的合成橡胶和塑料材料商品化，故继

续对现有的各种聚合物进行改性仍是目前和今后一段时间内对高分子材料进行开发和应用研究的主要任务。预计到 2000 年世界热塑性弹性体的年产量将会达到 110 万 t, 其中占优势的品种是苯乙烯嵌段共聚物 (SBS), 将占 TPE 市场总量的 44%。其次是聚烯烃类热塑性弹性体 (TPO), 占 29%, 聚氨酯类热塑性弹性体 (TPU) 占 13%, 聚酯类 (PET) 热塑性弹性体占 5%, 其他类占 9%。从 TPE 的发展趋势看, 主要是致力于提高聚烯烃类和苯乙烯类通用热塑性弹性体的性能, 以及推出使用互溶的各种聚合物合金型和采用动态硫化技术的新型热塑性弹性体。

在橡胶和塑料工业中, 今后的任务除了继续扩大和完善新的聚合物高分子材料品种之外, 对各种添加剂继续向低毒、高效和非污染的方向发展。另外是积极开发橡胶配合剂的造粒和复配技术, 特别是正在大力开发加工型助剂, 如分散剂、均匀剂、增塑剂、脱模剂、抗硫化返原剂、增粘剂、塑解剂、阻燃剂和防焦剂等, 以改善胶料的工艺加工性能, 节约能耗、提高产品质量、满足高速加工设备和高效加工工艺的要求, 并减少环境污染、提高配料的准确性和发挥助剂的协同效能。

### 三、橡胶和塑料制品的种类及一般加工过程

#### (一) 橡胶制品种类及加工过程

橡胶制品的品种和规格有几万种之多, 按结构和用途分为几大类。

##### 1. 轮胎类制品

轮胎又分实心轮胎和空心轮胎两大类。实心轮胎由环状橡胶固着于金属轮辋上构成, 仅适于童车和起重车辆、载货拖车和装卸车、电瓶车等低速、高负荷车。

空心轮胎又称充气轮胎, 是由多层橡胶与帘线构成的复合结构环形空心胶囊, 固着于轮辋上, 内充压缩空气, 因而具有很高的弹性和行驶舒适性能。广泛用于自行车、汽车、拖拉机、电车、工程车辆和飞机等交通运输工具, 因而又可分为乘用和载重汽车轮胎、拖拉机轮胎、工程车辆轮胎、自行车胎、力车胎和飞机轮胎等许多品种。

按轮胎内部帘线的排列结构不同, 空心轮胎又分为普通结构轮胎和子午线轮胎两类。子午线轮胎适于高速行驶车辆使用, 如轿车和乘用车辆。

##### 2. 胶带制品

胶带分为运输带和传动带两类。

运输带又叫输送带, 是用于皮带输送机中起承载和运送物料作用的橡胶与纤维、金属复合制品。皮带输送机在农业、工矿企业和交通运输业中广泛用于输送各种固体块状和粉粒状物料或成件物品, 能连续化、高效率、大倾角运输, 操作安全, 使用简便, 维修容易, 运费低廉, 并能缩短运输距离, 降低工程造价, 节省人力物力。

橡胶运输带种类很多, 分为普通运输带、花纹运输带、挡边运输带、U 型运输带、减层运输带、无层 (全弹性体) 运输带、特种骨架材料运输带、特殊性能运输带和其他结构运输带九种类型。其中: 普通运输带是采用挂胶帆布作带芯的叠层式或叠包式多层型织物运输带; 特种骨架材料运输带又分钢丝绳运输带、钢缆牵引运输带; 其他结构运输带包括载人运输带、记忆运输带、弯行运输带、筒状运输带和凸缘夹钢丝绳运输带。

传动带是用于传递动力的。按结构又分为平型传动带、V 带和齿型同步传动带。

V 带又分为普通 V 带、齿形 V 带、宽 V 带、窄 V 带、小角度 V 带, 大角度 V 带、活络 V 带、冲孔 V 带、重叠 V 带、钢丝 V 带, 联组 V 带、双环绳 V 带和汽车 V 带。

##### 3. 胶管制品

胶管是用于输送固体、液体和气体的圆型断面空心橡胶制品，按结构不同分为全胶管、夹布胶管、编织胶管、缠绕胶管、针织胶管和其他胶管。按用途可分为汽车刹车胶管、火车制动胶管、农业灌溉用吸排水胶管、石油勘探胶管、输油胶管。工业用耐热蒸汽胶管、耐酸碱腐蚀性胶管、各种医用胶管和食品胶管等，用途极为广泛。

#### 4. 胶鞋制品

胶鞋的种类很多，按用途可分为三类，即①民用类：轻便鞋、旅游鞋、橡塑凉鞋、胶底棉鞋和轻便靴等；②劳保鞋：军用胶鞋、耐酸碱胶鞋、工矿靴和绝缘胶鞋等；③文体用鞋类：足球鞋、运动鞋、篮、排球鞋等。

按胶鞋的结构可分为布面胶鞋，如男女便鞋、解放鞋、球鞋、低压绝缘鞋等；胶面胶鞋，如长、短筒靴、工矿靴、耐酸碱靴、高压绝缘靴等；化学鞋如旅游鞋、运动鞋、防寒鞋、老年健身鞋和便鞋、凉鞋等。

#### 5. 工业橡胶制品

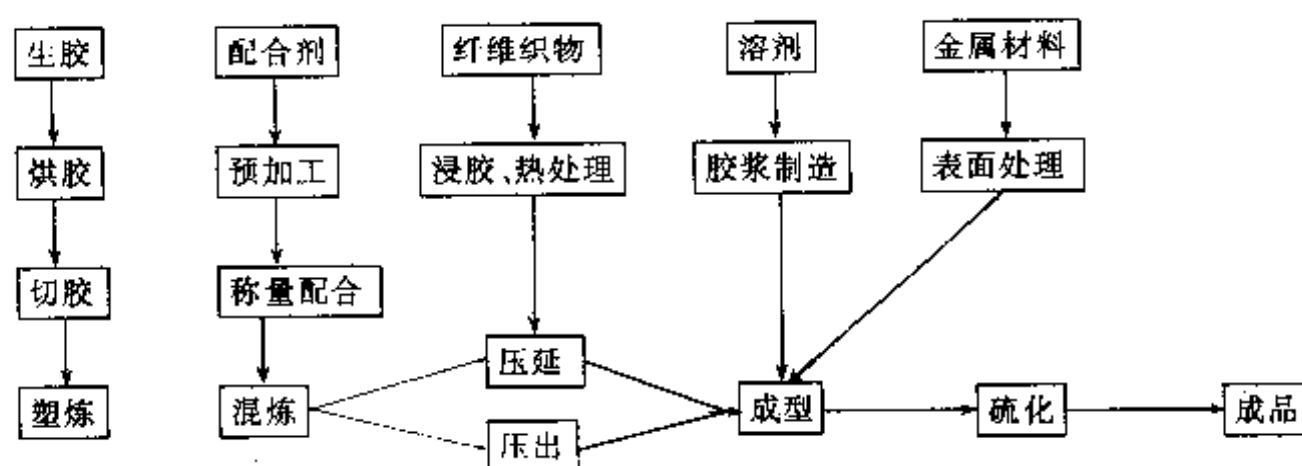
工业橡胶制品俗称橡胶杂品，是指除轮胎、胶管、胶带之外，用于工业、国防、交通运输、医疗卫生事业等方面的机械设备、仪器仪表、车辆、船舶和飞机、宇航运载工具等所必需的橡胶制品或配件，种类极为繁杂，大致上可分为两大类：模型制品和非模型制品。

模型制品是采用金属模具进行模压硫化的制品，包括密封减震制品，如各种耐油耐水密封圈、密封垫、储油隔膜、防水防护罩、桥梁和铁路轨枕垫、码头护舷、隔音橡胶配件、空气弹簧、机械设备及仪器缓冲座垫、绝缘隔热制品、医疗卫生制品和胶辊胶板等。

非模型制品主要是胶布和胶布制品，又分为防护类胶布及其制品和工业用胶布及其制品。防护类胶布及制品如生活用胶布、蓬布、垫布、潜水服、生产衣、下水衣和雨衣，还有耐油、耐化学药品、耐热、耐燃、绝缘、防毒、防射线等各种胶布。

工业用胶布制品有各类橡皮船、救生筏、飞艇、浮桥、浮筒、充气房屋、水坝、导风筒气囊、水囊等。

橡胶制品的种类不同，其具体生产工艺各不一样，但它们的基本生产工艺过程可以概括为如下图所示。但应指出，并非所有制品都一定必需图示的全部过程。具体依制品而定，但以轮胎制品流程最为复杂。



橡胶制品生产基本工艺过程示意图

#### (二) 塑料制品的分类及其一般加工过程

塑料制品种类庞杂，分类方法也很多，若按成型方法和产品结构可分为压缩模塑制品、传递模塑制品、热塑性塑料泡沫结构制品、吹塑制品、热成型制品、无废料成型制品、旋转成型制品、锻造模塑制品、挤出成型制品、增强和层压制品等。

按原料不同可分为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂和氨基塑料制品。



按制品几何形状和用途又可分为塑料管、塑料薄膜、塑料板材和片材、塑料丝、塑料带、塑料袋、人造革、塑料建材、泡沫塑料、塑料容器、塑料鞋、电线、电缆、塑料工业零部件、日用塑料制品、工艺美术塑料制品和文教体育用塑料制品等。

塑料管有聚乙烯塑料管（又分为普通管、煤气管、农用暗管、复合管、钙塑管、LLDPE管）、聚丙烯管（又分普通管、给水硬PVC管、PVC钙塑管、普通软PVC管、织物增强PVC水龙带或称维塑管、PVC夹网管、波纹管、低发泡PVC管、缠绕管、弹簧管和防静电管）、其他热塑性塑料管和热固性塑料管等。

塑料薄膜有PE薄膜（普通、重包装、大棚、地面覆盖、热收缩包装、防滑、流延平膜、气垫膜、拟低膜、LLDPE吹塑超薄薄膜、压延薄膜等）、PP薄膜（吹塑包装、挤出流延、双向拉伸薄膜）、PVC薄膜和其他塑料薄膜、塑料板材及片材有PE、PP、PVC板材和片材、其他热塑性塑料板材及片材、热固性塑料板材等。

人造革（如直接涂刮法PVC人造革和泡沫人造革、间接涂刮法人造革、压延法和挤出法、圆网涂布法人造革）和其他人造革（干式、湿式PU、PU/PVC复合、PE、PA人造革、橡塑-尼龙帆布革）。

塑料丝、网、带、袋（PE、PVC、PA、PP单丝、PP扁丝、PVC发丝、PP、PVC打包带和捆扎绳、PVC运输带和绝缘带）、塑料挤出网和PE挤出发泡网、塑料蒸煮袋、自封带、PE、PP包装袋、HDPE、LDPE购货袋、塑料水泥包装袋。

塑料容器，中空容器如吹塑桶、挤出和注射吹塑瓶、挤出-拉伸吹塑瓶、注射-拉伸吹塑瓶、挤出-吹塑大型中空容器、旋转成型容器、复合中空容器、塑料周转箱、瓦楞箱和衣箱等。

塑料鞋和鞋底：PVC全塑凉鞋、雨鞋、矿工鞋、注塑发泡凉鞋、塑料底仿草鞋、发泡拖鞋、PVC鞋底等及其他塑料鞋（PE发泡底凉鞋、拖鞋、布鞋；PU发泡底凉鞋、拖鞋、皮鞋；SBS底旅游、凉、布鞋）。

泡沫塑料及其制品，软质如：PE卷材和座垫、PVC软质、PU软质及其复合材料；硬质PE救生衣，游泳圈，PS、PU及PU保温套管。

各种建材材料，如：压延PVC地板革、挤出压延PVC地板革、涂刮法PVC地板革、圆网涂布法PVC地板革、辊涂法PVC地板革；PVC地板砖、塑料地毯、赤泥和粉煤灰填充PVC地板砖、塑料壁纸、屋顶材料，如防水卷材、PE泡沫天花板、PVC阻燃天花板；门、窗及其他异型材料和制品，如楼梯扶手、踏脚板、隔墙、屏风、落水槽、地板条和组装塑料家俱等；塑料卫生洁具，如塑料整体卫生间、人造大理石卫生洁具和石材。

塑料电线、电缆，如电缆料（PE、PP、PVC）、塑料电线、电缆（PVC、交联PE）。

某些工业用塑料制品：①化工设备（硬PVC、手糊成型玻璃钢、缠绕成型玻璃钢等设备）；②塑料密封材料（PVC、PTFE及其他密封垫片，PP密封条）；③电工制品（酚醛塑料、氨基塑料和不饱和聚酯等电工制品）；④增强热固性塑料工业零部件（玻璃纤维增强酚醛及环氧、不饱和聚酯、石棉纤维增强和金属纤维增强酚醛塑料零部件）；⑤热塑性塑料工业零部件（PVC注塑管件、阀门、焊条、增强PP工业零部件、浇铸尼龙零部件、MS共聚树脂注塑高透明度工程零件）。

日用、工艺美术及其他塑料制品，如聚烯烃、苯乙烯类头梳、皂盆、茶盘；塑料暖瓶壳；无毒PVC糕点盒、洗衣板；密胺塑料餐具；PE切菜板；家俱塑料装饰条、塑料窗纱、充气玩具、球；PVC检查手套、珠光玻璃钮扣、有机玻璃工艺品、PVC抽纱台布、碳纤维增强塑料羽毛球拍杆、一次性注射器、印刷、烫金、电镀塑料制品、医用PTFE膨体制品、宫颈细

胞自采器等。

塑料制品生产的一般加工过程为：

塑料的配制→塑料成型→机械加工→修饰→装配

塑料的准备

塑料制品生产中，只有极少数聚合物可单独使用，一般都必须与其他添加剂混合配料后才能进行成型加工。工业用于成型的塑料有粉料、粒料、溶液和分散体等多种，这些都是由塑料树脂添加各种助剂后混合而成，其中以粉料和粒料使用较多，溶液和分散体只用于流延法薄膜、某些铸塑产品和涂层类制品。

粉、粒料的配制主要分两个阶段，即粉料的配制过程和物料的塑化过程。粉料的配制过程包括原料的准备和原料的混合两步。原料的准备主要有原料的预处理、称量和输送。原料的混合只是一种简单混合，将称量好的原料依据聚合物、稳定剂、色料、填料、润滑剂等顺序加入混合设备中混合而成，故粉料的制备工艺流程可表示如下：

树脂  
助剂 } → 预处理 → 称量 → 输送 → 初混合 → 粉料

粒料的制备是利用制备好的粉料，经过一步塑化和造粒而成，其工艺过程如下：

粉料 → 塑化（或塑炼） → 粒化 → 粒料

塑炼或塑化是借助机械剪切力和摩擦生热使聚合物熔化，剪切混合而驱除挥发物，并破碎其中的凝胶粒子，使混合更均匀。塑炼后再经粉碎或切碎制成粒料以备成型。具体成型方法依塑料制品不同而异，最常用的塑料成型方法有：挤出、注塑、压延、模压等等。

#### 四、本课程的内容及学习要求

橡胶与塑料加工工艺学是研究聚合物加工与应用的学科，主要内容包括三部分，第一部分是高聚物加工的基础理论，主要是高分子物理的基础理论部分；第二部分是橡胶与塑料制品的原材料和配方组成；第三部分是橡胶与塑料制品的一般加工过程和原理。

通过本课程的学习，应理解并掌握高分子结构、组成、分子运动的特点及其对聚合物材料加工与使用性能的影响；橡胶与塑料在分子结构和性能上的主要差异；橡胶与塑料制品的主要种类及其所需聚合物和其他主要原材料的种类和作用，常用原材料品种、结构和组成，主要特性和性能；一般了解橡胶制品配方的基本组成，表示方法与换算关系，以及塑料原料的配制方法；掌握橡胶、塑料制品的一般成型加工过程、工艺方法和典型（重点）设备，加工原理和影响因素，以及加工过程和产品质量的检测控制方法。

由于橡胶和塑料等高分子材料在分子结构和性能上的特点，其工艺加工的流动方式和条件，更与普通低分子材料有着本质上的不同，如流动粘度、形变方式、热效应及热稳定性等等，都有自己的特殊性，只有全面深入地认识并掌握这些特点，才能做到有的放矢、合理地进行高分子材料加工机械的研究设计工作，从各方面满足和适应高分子材料加工性能和质量上的需要，为高分子加工业的科学技术发展提供廉价、适用、高效、节能的新型设备，适应并推动高分子材料加工工业技术的发展。橡胶与塑料加工工艺正是为满足从事高分子材料加工机械专业技术工作对高分子材料加工基础理论知识的需求而设立的一门专业课程，它与高分子材料加工机械的设计有着极为密切的关系。

另外，从橡胶与塑料工业的发展历史也可以看出，工艺加工技术上的任何一项重大改革或发展，总是伴随着更先进的新型加工设备的诞生，新设备的出现，不仅保证了新加工技术工艺的实现，并大大促进工艺加工技术的迅速发展。

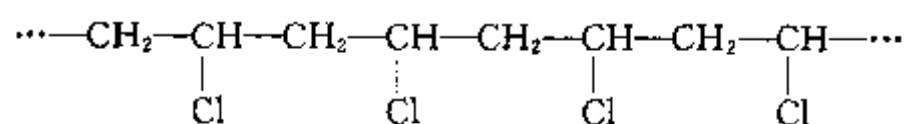
# 第一章 高聚物加工基础理论

高聚物，也称高分子化合物，它是人们在日常生活中经常用到的物质。如米面、蔬菜、水果、鱼肉、棉、毛、麻丝、皮革、天然橡胶等均为天然高分子物质。而常用的合成塑料、合成橡胶、合成纤维则为合成高分子物质。之所以称其为高分子化合物是相对于水、盐、糖之类的低分子物质而言。低分子物质的分子量只有几十、几百；而高分子物质的分子量却有几万、几十万、甚至上千万之高，如表 1-1 所示。因此，简单地说高分子化合物就是分子量极大的一类化合物。但要准确地说达到多大分子量才是高分子，并无一定标准。一般而言，如果化合物的物理、化学性质不因其分子量稍有不同而变化，那么该化合物就叫高分子。

表 1-1 一些高分子和低分子化合物的分子量

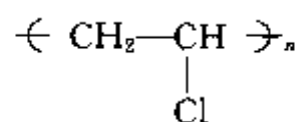
物 质	分 子 量	物 质	分 子 量
水	18	淀粉	$10^4 \sim 8 \times 10^4$
氧	32	果胶	$2.7 \times 10^4$
乙醇	46	天然纤维	$2.0 \times 10^6$
醋酸	60	涤纶	$1.5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$
葡萄糖	198.09	天然橡胶	$3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$
蔗糖	342.50	聚氯乙烯	$5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$

常用的高分子化合物，分子量虽然高达  $10^4 \sim 10^7$ ，构成大分子的原子数多达  $10^3 \sim 10^6$  个，但是大分子链的结构并不复杂，它是由许多相同的或不同的结构单元通过共价键重复连接而成。如聚氯乙烯的分子式为：



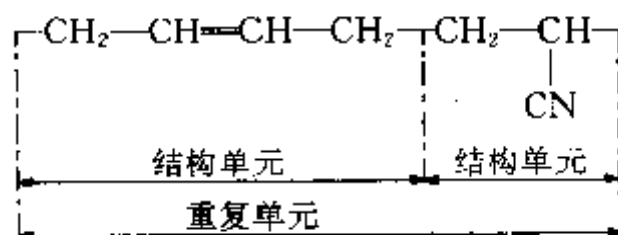
它是由小分子的氯乙烯经聚合反应而制成的高分子，若把  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  看作聚氯乙烯大分子

中的一个重复结构单元，则聚氯乙烯可简写为

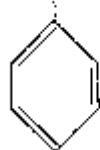


一般，把能构成这种重复结构单元的低分子物称为单体，如上例的氯乙烯；相应组成的大分子物称为聚合物，如上例的聚氯乙烯。大分子中重复出现的最小结构单元称为链节，如上式中圆括号中的内容。重复出现的最小结构单元的数目（链节数）称为聚合度，如上式中的  $n$ 。所以聚合度也是衡量高分子大小的一个指标。

当聚合物是由两种以上的单体构成的共聚物时，依单体连接的方式不同可分为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物。交替共聚物的重复单元由两个或两个以上的结构单元交替键接组成。如交替丁腈橡胶的结构式为：



对于单体单元（结构单元）无规排列的无规共聚物，人们很难指出它的重复结构单元，如丁苯橡胶的结构式为  $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_x[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_y$ ，它只能代表该共聚物的大致



结构，其真正结构要通过测试才能确定。至于嵌段和接枝共聚物则要通过化学计量和测试等手段共同确定其结构式。

分子量很大或分子链很长是高聚物最根本的特点，加之不同的化学结构及分子间的作用力，使高聚物的品种繁多，性能千差万别。有的柔软富有弹性、有的坚韧强度很大、有的具有特殊功能、有的可抽丝、有的可制成薄膜、有的可在短时间内制成各种形状的制品等。优异的使用性能和良好的加工性能使高聚物材料在所使用材料中所占的比例逐年上升。

高聚物的性能与结构密切相关，这是高分子化学及物理研究的内容，也是高聚物加工基础理论。概括起来有三部分内容。第一认识高聚物的结构，包括单个大分子的结构和聚集态结构，这是很重要的，因为结构对性能的影响起着决定性的作用。第二研究高分子的分子运动及性能。一方面，高聚物的物理性能是大分子运动的宏观表现。例如：机械力场作用下的分子运动，表现为高聚物的力学性能；热力场作用下的分子运动，表现为高聚物的热性能；分子力场作用下的分子运动，表现为高聚物的溶液性质等等。另一方面，搞清结构又是了解分子运动的基础。研究高聚物的结构，了解分子内和分子间相互作用的本质，就能了解分子运动的实质，从而建立起微观结构与宏观性能之间的联系。第三研究高聚物的填充和共混改性，即所谓的织态结构。织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素，本书着重讨论前两部分内容。

研究上述内容可掌握现有高聚物的性能规律，并能正确选用高聚物，同时对合理的选择各类高聚物的加工方法、设备及加工工艺条件有非常重要的指导意义。

## 第一节 高分子链的结构

聚合物是由大分子组成的，聚合物的性能和用途直接与分子链的化学组成及分子链上各个原子、基团或结构单元的排列有关。要了解聚合物的特性，必须首先了解分子链的结构特征。

### 一、高聚物的结构层次

所谓高聚物的结构，是指组成高分子的不同尺度的结构单元在空间的排列，它包括高分子的链结构和聚集态结构。

高分子的链结构又称一级结构，它表明一个分子链中原子或基团的几何排列情况。它又可分为近程结构和远程结构。近程结构即第一层次结构，是指单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构（构型）；远程结构即第二层次结构，是指单个高分子的大小和在空间所存在的各种形态（构象）。

聚集态结构又称为二级结构，是指高分子整体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、

取向态结构、液晶态结构和织态结构。前四者是描述高分子聚集体中分子间是如何堆砌的，又称第三层次结构、织态结构为高层次结构，它是不同分子间或者高分子与添加剂分子间的排列或堆砌结构。

高分子的链结构是反映高分子各种特性的最主要的结构层次，它直接影响高聚物的某些特性。例如：熔点、密度、溶解性、粘度、粘附性等。聚集态结构则是决定聚合物材料使用性能的主要因素。

高聚物结构层次状况见图 1-1 中。

## 二、高分子链的近程结构

### (一) 高分子链的化学组成

高分子链是由许多结构单元或链节重复连接构成的。故链节的化学结构就是高分子链的主要化学结构。按主链结构的化学组成，高聚物可分为三大类。

#### 1. 碳链高分子

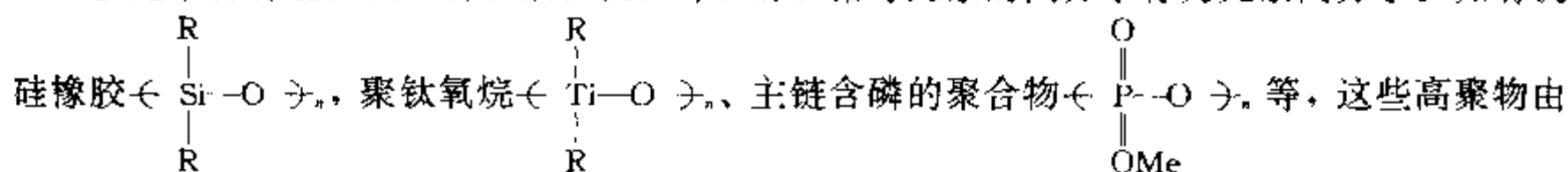
这种高分子的主链全部由以共价键相连接的碳原子组成。如聚苯乙烯、丁苯橡胶、聚丙烯腈，顺丁橡胶等。它们大多通过加聚反应制得，这类高聚物不易水解，较易成型加工，主要缺点是容易燃烧，耐热性较差，容易老化。

#### 2. 杂链高分子

杂链高分子主链中除含有碳原子外，还有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接组成。常见的有聚酰胺、聚氨酯、聚甲醛、聚砜等，这类高聚物是通过缩聚反应或开环聚合制得。由于主链带有极性基团，所以易水解，但这类高聚物耐热性好，强度高。

#### 3. 元素高分子

主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、砷、锑、锆等元素的高分子称为元素高分子。如有机



于兼具无机物与有机物的化学结构，故既具有较高的耐热性和耐寒性，又具有较好的弹性、塑性和可溶性，是合成耐高温材料的重要方向。

### (二) 单体单元的键合

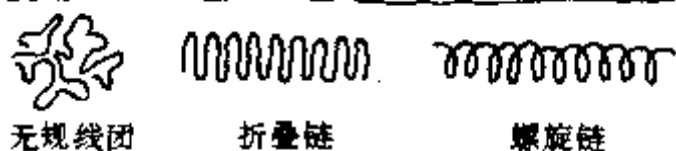
高分子链是由许多单体通过聚合反应而彼此连接而成，在缩聚和开环聚合反应中，单体是以确定的方式连接在一起的。但在加聚反应过程中，单体的连接方式就不那么简单了。

#### 1. 单烯类单体的键合

对于单烯类高分子，如聚乙烯  $\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$ ，由于单体具有对称结构，故单体的连接方式只有一种； $\alpha$ -烯烃的分子为非对称结构，单体单元的键合会出现不同的几种方式。以氯乙烯  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$  分子为例，如果把  $-\text{CH}-$  端看作头，而  $-\text{CH}_2-$  端看作尾时，在聚氯乙烯分子链中

可能出现的连接方式就有“头-头”、“尾-尾”及“头-尾”之分：

第二层次结构



第三层次结构

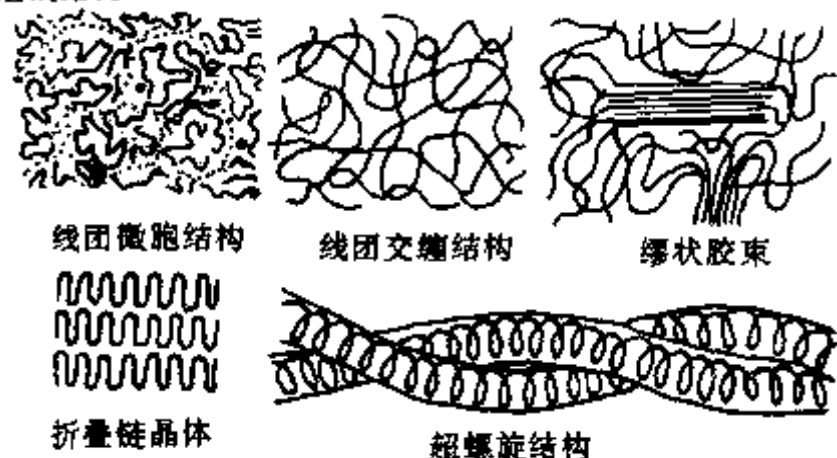
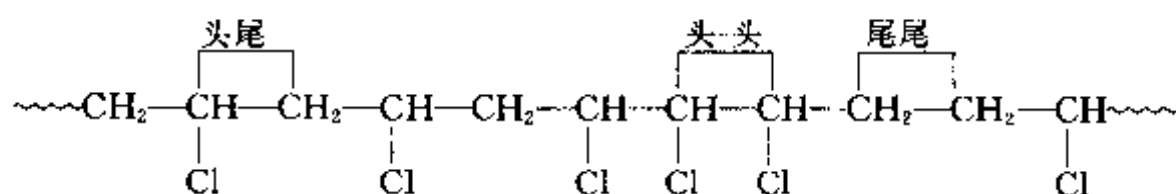


图 1-1 高聚物的结构层次示意图



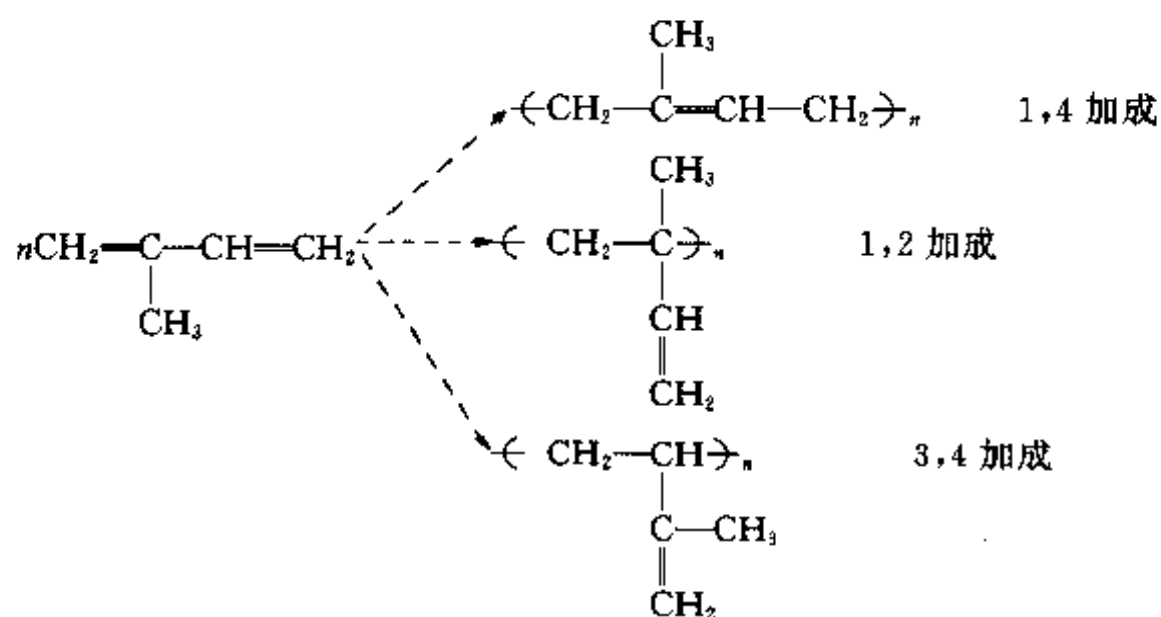
如果聚氯乙烯分子链中的单体链节都是“头-头”连接时，也可以看作都是“尾-尾”连接的。

通常，单烯类分子在聚合过程中多采取“头-尾”键接方式，但也含有少量的“头-头”或“尾-尾”键接方式。在以自由基聚合的聚氯乙烯中“头-头”结构含量占 1.5%，而聚偏氯乙烯中“头-头”结构的含量高达 10%~12%，个别高聚物中这种不规则比例更高。

不规则的“头-头”结构，由于相邻取代基的排斥作用使分子链中形成弱的化学键，这不仅影响高聚物的力学性能及耐热性，而且使聚集态中的分子链不能规整排列，结晶高聚物的结晶度降低，热稳定性下降。

## 2. 双烯类单体的键合

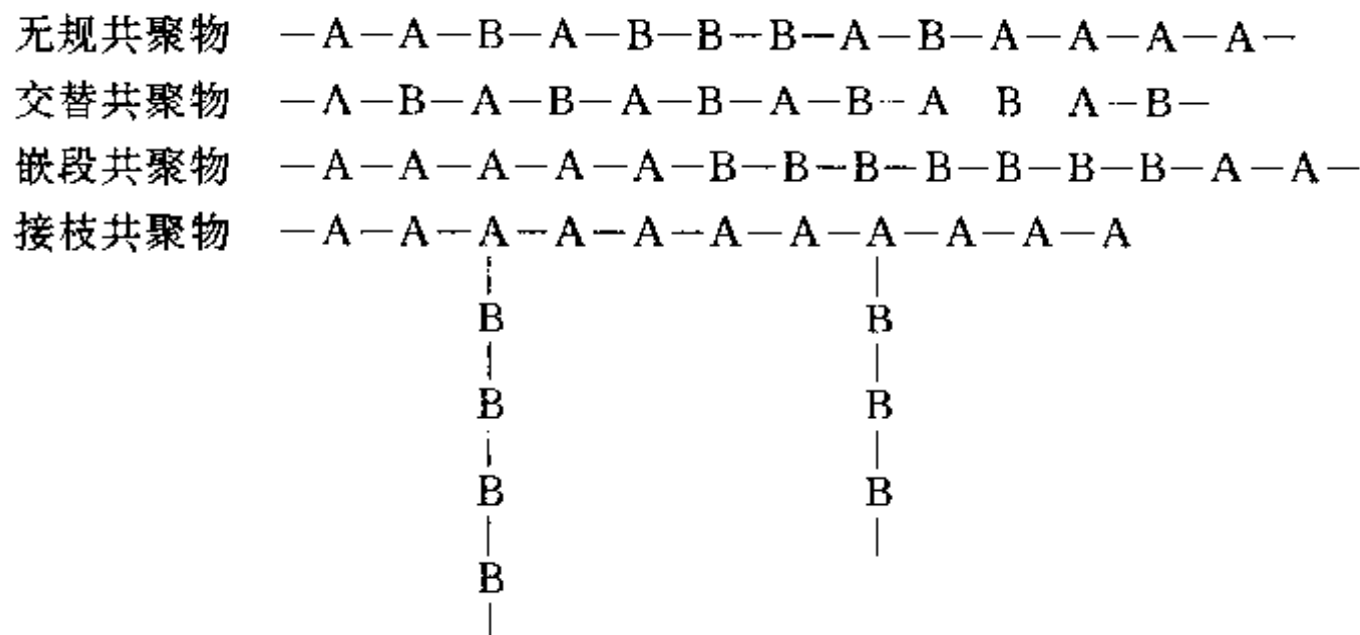
双烯类单体单元的键合结构更复杂，如异戊二烯聚合过程中，有 1,2-加成、3,4-加成和 1,4 加成之区别：



在这三种加成方式中，仍有“头-尾”、“头-头”、“尾-尾”的键合问题，但一般以“头-尾”键合为主。个别高聚物，如自由基聚合的氯丁橡胶，1,4-加成产物中“头-头”键合的含量达 30%。

## 3. 共聚物单体的键接方式

两种或两种以上单体进行共聚，由于合成工艺及单体活性不同，可有以下几种共聚物（以单体 A 和单体 B 共聚为例）：



这四种共聚物分子链的微观结构不同，性能也就有很大的差异。在无规共聚物的分子链



中，两种单体无规则排列，造成分子链的不均一性。交替共聚物的分子链节是均匀的，而嵌段共聚物和接枝共聚物，则由聚合物 A 包围聚合物 B，或相反，由聚合物 B 包围聚合物 A，造成聚集态上的不均一性。由于结构不同，共聚物呈现出不同的物理-力学性质。例如，①聚乙烯、聚丙烯均为塑料，而乙烯-丙烯无规共聚物当丙烯含量较高时则呈橡胶性质，称为乙丙橡胶；而乙烯、丙烯嵌段共聚物由于还保留各段的结晶性，呈塑料性质。②75%丁二烯和 25%苯乙烯的无规共聚物为丁苯橡胶；20%的丁二烯与苯乙烯接枝共聚物为韧性很好的“耐冲击聚苯乙烯”；丁二烯与苯乙烯组成的三嵌段共聚物，即每一高分子的中间部分是聚顺丁二烯，链两端是聚苯乙烯，得到所谓“热塑性弹性体”。③聚氯乙烯的低温性能很差，容易发脆，若将丁二烯气体注入聚氯乙烯粉末中，再用  $\text{Co}^{60}$  辐照，丁二烯就像树枝一样接在氯乙烯主链上。这种产品柔软耐低温，在  $-30^{\circ}\text{C}$  时其强度比通常聚氯乙烯高 50 倍以上。

综上所述，改变共聚物的组成和结构，可在一定范围内提高和改善共聚物材料的性能，合成出具有特殊性能的高聚物材料。

### (三) 高分子的构型

构型是指分子中各原子在空间的相对位置和排列。这种化学结构是稳定的，要改变高分子的构型必须经过化学键的断裂。

高分子链的构型包括几何异构和旋光异构。

#### 1. 旋光异构

旋光异构是由于一个碳原子与四个不同的原子或基团相连时，引起分子的不对称性而造成的。这个碳原子称为不对称碳原子。例如结构单元为  $\left[ \text{CH}_2 - \overset{*}{\underset{\text{X}}{\text{CH}}} \right]_n$  型的高分子，在每一个

结构单元中有一个不对称碳原子  $\text{C}^*$ ，每一个链节就有两种旋光异构体，如图 1-2。

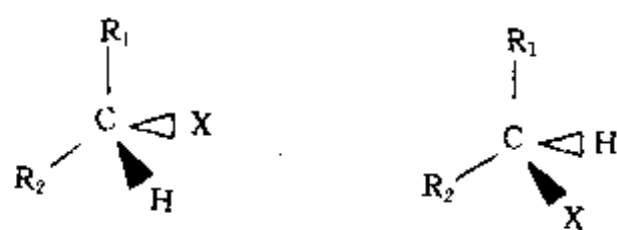


图 1-2 旋光异构示意图

它们在分子中有三种键接方式，如果在保持键角  $109^{\circ}28'$  的情况下，将  $\text{C}-\text{C}$  主链拉伸放在一个平面上，则呈锯齿形，H 和 X 分别处于平面的两侧。当某取代基（例如 X）在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构体单元完全无规键接时，称为无规立构；当某取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子链全部由一种旋光异构单元键接而成，则称全同立构；某取代基相间地分布于主链平面的两侧或者说两种旋光异构单元交替键接，称为间同立构。

这种取代的乙烯类高分子的三种立体构型如图 1-3 所示。

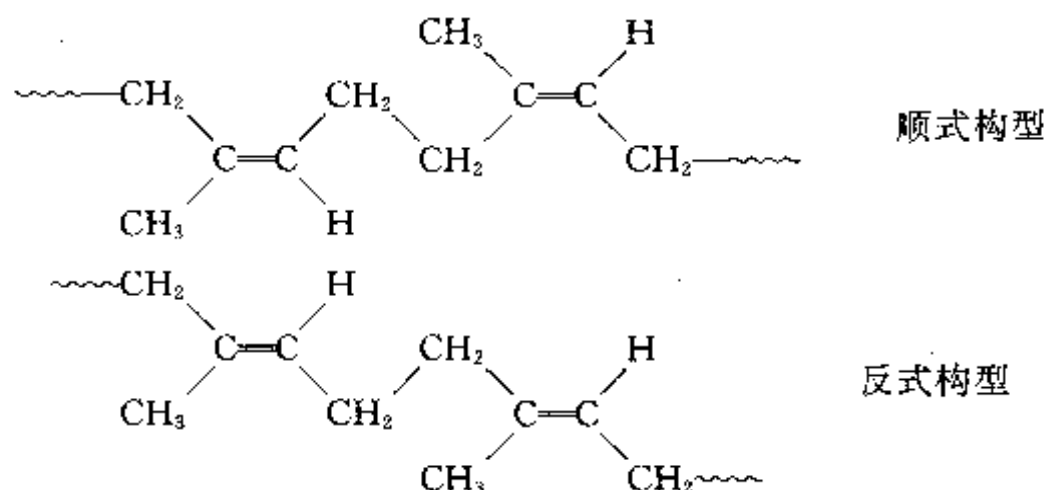
对小分子物质来说，不同的空间构型常有不同的旋光性。高分子链虽然含有许多不对称碳原子，但由于内消旋和外消旋作用<sup>①</sup>，即使空间规整性很好的高聚物，也没有旋光性。

高分子链的立构规整性对高聚物的性能有很大影响。等规立构高分子由于取代基在空间的规则排列，分子的规整性好，大部分能够结晶，所以它们的强度、密度和软化温度都较高，在一般条件下，在溶剂中不易溶解。例如等规聚丙烯的熔点达  $175^{\circ}\text{C}$ ，性坚韧，可以纺丝，称为“丙纶”，亦可制成塑料制品；而无规聚丙烯是一种强度很低，有粘性的类似橡胶的物质。目前常用来与碳酸钙混合制成降低塑料成本的改性剂。

① 含不对称碳原子的大分子链中的两种异构体（即左旋体和右旋体）间会在分子内或分子间发生消旋光作用，称内或外消旋作用。

## 2. 几何异构

当大分子链上存在双键时, 形成双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转, 否则将会破坏双键中的  $\pi$  键。当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时, 即可形成顺、反两种异构体, 称为几何异构体。当双键上两碳原子所带的体积大的取代基位于双键的同一侧时, 为顺式构型; 位于异侧时, 为反式构型。以 1, 4 加成的异戊二烯为例:



天然橡胶就是顺式-1, 4 加成的聚异戊二烯结构, 而古塔坡胶是反式-1, 4 加成的聚异戊二烯。前者是橡胶, 有很好的弹性, 常温下为非晶态; 后者常温下是硬韧状物, 处于晶态, 是一种塑料。

### (四) 高分子链的键合形状

由于聚合反应的复杂性, 单体键合成大分子链的几何形状有三种, 即线型、支链型和网型 (或体型) 结构。

#### 1. 线型高分子

线型高分子的整条分子犹如一条又细又长的线, 即可卷曲成团, 也可比较舒展, 这取决于高分子链的柔性及外部条件, 如溶剂作用及受力情况等。多数烯类单体的聚合产物与双官能团单体的缩聚产物为线型高分子, 如各种橡胶、大多数的纤维、塑料等。

由于线型高分子间无化学键, 所以线型高聚物可完全溶解, 加热易软化或熔融, 熔体粘度低, 易于流动变形与成型加工。如生胶可溶于溶剂做成胶浆, 可与各种配合剂浸润、混合、制造半成品; 塑料可进行注塑、吹塑成型; 纤维可以抽丝等。

#### 2. 支链型高分子

在聚合反应过程中, 如果链分子在二维空间键合增长, 则可生成支链型高聚物、支链的形状有星型、梳型、无规支链型等几种, 如图 1-4 所示。

与线形大分子相比, 带短支链的高聚物更易溶解与熔融。因大分子有短支链, 分子间距大, 所以溶解度高于线型高聚物。由于支链引起结构的不均匀性, 使大分子难以形成紧密地堆砌和规整排列, 分子间作用力低, 因此支链对高聚物的强度等物理机械性能有不良影响。例如线型结构的高密度聚乙烯, 强度高、硬度高, 可做管、棒、板、绳等制品。带有短支链结构的低密度聚乙烯硬度低, 韧性高, 可制造柔软的薄膜、奶瓶等。两种聚乙烯的性能如表 1-

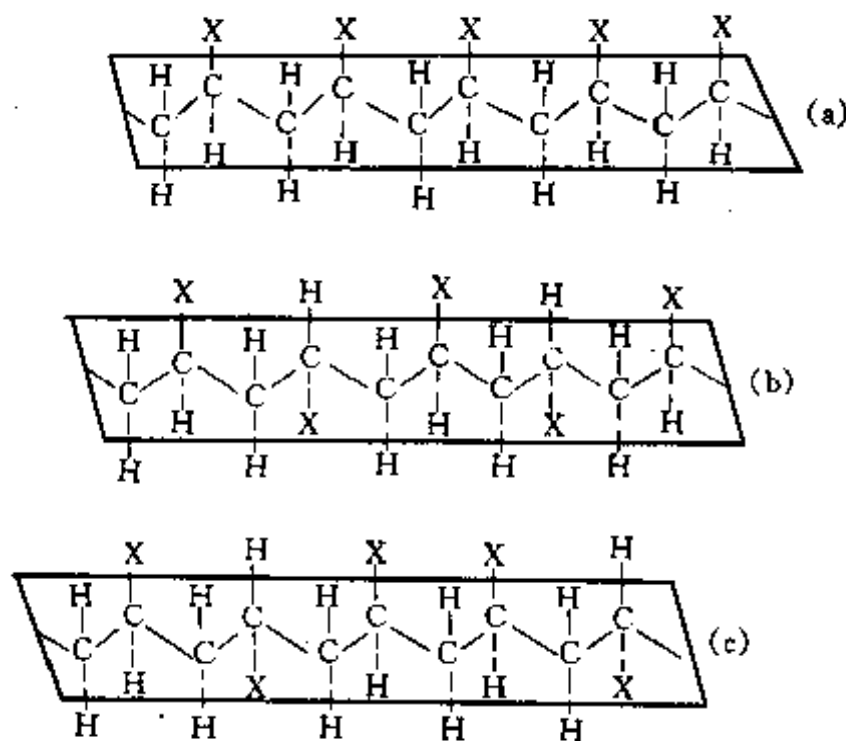


图 1-3 乙烯类高分子的三种立体异构  
(a) 全同立构; (b) 间同立构; (c) 无规立构

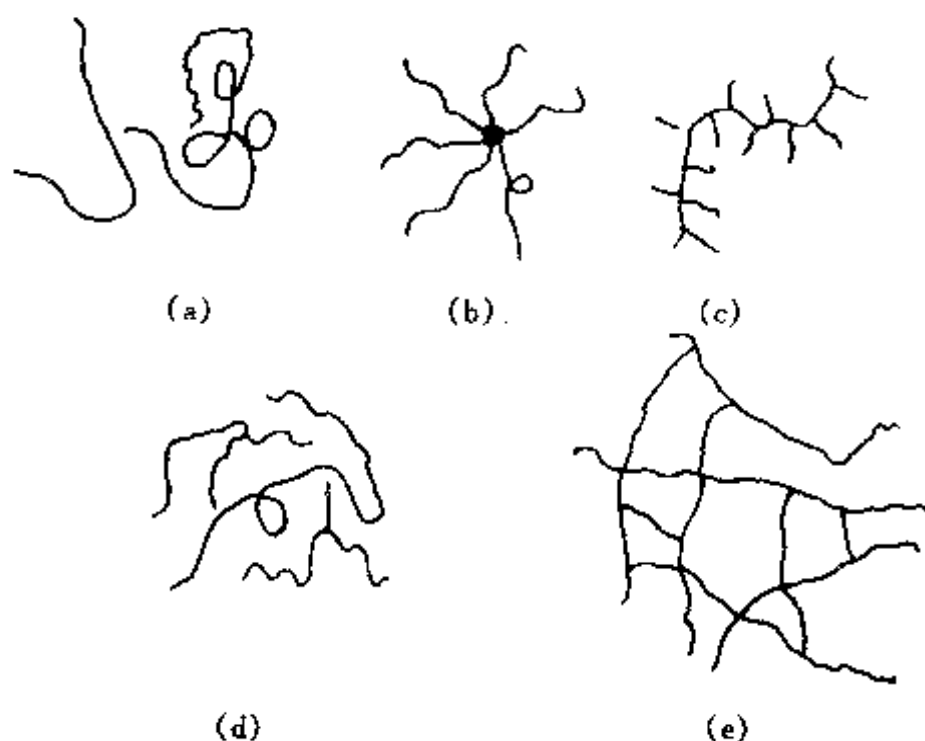


图 1-4 高分子链的几何形状

(a) 线型大分子；(b)，(c)，(d) 分别为星型、梳型、无规支链大分子；(e) 为交联高分子

解也不熔融，只能溶胀。基于这一特点，交联结构高聚物的成型只能在形成交联结构之前，一经形成交联结构，制品的形状就不能改变。交联也给高聚物带来了许多性能上的改善，如硫化胶受热不发粘，拉伸强度、回弹率、定伸应力等性能明显提高；交联后的塑料也可大幅度提高其耐高温、耐溶剂、尺寸稳定及强度等性能。

表 1-2 不同品种聚乙烯性能比较

项 目	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	项 目	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯
结构	支链型	线型	拉伸强度/MPa	6.9~15	21~36
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.91~0.94	0.95~0.97	伸长率/%	90~800	50~100
结晶度/%	60~70	95	最高使用温度/℃	80~100	120
熔点/℃	105	137			

近些年来又推出一种新型的网络聚合物，称为互穿网络聚合物。两种不同的单体各自聚合形成的网络互相贯穿，称为互穿网络聚合物 (IPN)。另外，当一线型聚合物在另一聚合物网络形成时均匀分散于其中，宏观上成为一整体，称为半互穿聚合物网络 (Semi-IPN)。IPN 与半 IPN 是共混高聚物的一个新的分支，80 年代得到迅速发展，已制备出多种综合性能优异的改性材料。

### 三、高分子链的远程结构

高分子链的远程结构包括三个方面：一是高分子的大小，即分子量和分子量分布；二是高分子在空间的形态，即高分子的柔性。

#### (一) 分子量和分子量分布

分子的大小对物质的影响很大。甲烷、乙烷、丙烷等烷烃，随着碳原子数的增加逐渐由气体到液体、固体，密度、沸点、熔点也随碳原子数的增加而提高。高聚物的强度、弹性、粘度、挤出物的膨胀率等性能均与高聚物的分子量有关，所以研究分子量可对高聚物原材料的选用和加工工艺条件的制定提供科学根据。

低分子物质的分子量低，分子量固定。高聚物的分子量有两个特点：分子量大，高达 $10^4 \sim$

2 所示。此外，支链型高聚物大分子上有叔碳原子，所以其化学反应活性高，热稳定性差，易结构化，宏观上表现为高聚物易老化变硬、变脆，或热氧化裂解，大分子断裂（或龟裂）。

### 3. 交联型高分子

高分子链之间由支链通过化学键连接成的三维空间网状大分子称为交联型大分子，如图 1-4 (e) 所示。

橡胶的硫化过程就是分子链的交联过程。通过加入交联剂或辐射等方法可使聚烯烃塑料形成交联结构；用含多官能团的单体（或称交联剂）与环氧、酚醛、碳链活端基等预聚体反应生成网状大分子。交联高聚物通常整块高聚物就是一个分子，因此，交联高分子不能溶

$10^7$ ；分子量大小不等，即分子量具有多分散性。因此，高聚物的分子量只具有统计平均的意义。高聚物的分子量均为平均分子量。

### 1. 分子量

设某高聚物的质量为  $W$ ，总摩尔数为  $N$ 。经分级测定得知，分子量为  $M_1$  的有  $N_1$  摩尔，其质量为  $W_1$ ，摩尔分数为  $N_1$ ，质量分数为  $W_1$ ；分子量为  $M_2$  的有  $N_2$  个摩尔，质量为  $W_2$ ，摩尔分数为  $N_2$ ，质量分数为  $W_2$ ……，分子量为  $M_i$  的有  $N_i$  个摩尔，质量为  $W_i$ ，摩尔分数为  $N_i$ ，质量分数为  $W_i$ 。根据不同的统计平均方法，常用的有下列四种平均分子量。

(1) 数均分子量 按摩尔数统计平均的分子量，定义为：

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \cdots + N_i M_i}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i N_i M_i$$

数均分子量的测定方法很多，有端基分析法，沸点升高法，冰点降低法、膜渗透压法和气相渗透压法等。它们都是依据溶液的依数性原理测定。

(2) 重均分子量 按质量统计平均的分子量，定义为：

$$\bar{M}_w = \frac{W_1 M_1 + W_2 M_2 + \cdots + W_i M_i}{W_1 + W_2 + \cdots + W_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \sum_i W_i M_i$$

重均分子量是不同分子量按质量分数贡献所得之平均分子量。由此可见，分子量越大的分子对重均分子量的贡献越大。测定方法有光散射法、X 射线小角散射法、凝胶渗透色谱法 (GPC) 等。

(3) Z 均分子量 Z 均分子量为按  $Z_i = W_i M_i$  量统计平均的分子量，定义为：

$$\begin{aligned} \bar{M}_z &= \frac{Z_1 M_1 + Z_2 M_2 + \cdots + Z_i M_i}{Z_1 + Z_2 + \cdots + Z_i} \\ &= \frac{N_1 M_1^3 + N_2 M_2^3 + \cdots + N_i M_i^3}{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + \cdots + N_i M_i^2} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} \end{aligned}$$

测定 Z 均分子量的方法有超速离心沉降平衡法、GPC 等方法。这个平均方法与高分子链的体积大小有关。

(4) 粘均分子量 利用粘度法测得的平均分子量。计算公式是依据高聚物溶于适宜溶剂中时，它的特性粘度  $[\eta]$  和分子量间存在的关系式  $[\eta] = K [\bar{M}]^\alpha$  推导出的。

$$\bar{M}_\eta = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

$\alpha$  为高分子-溶剂相互作用参数， $\alpha=1$  时  $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$ ，当  $\alpha=-1$  时， $\bar{M}_\eta = \bar{M}_n$ 。一般情况， $0.5 < \alpha < 1$ 。

**例 1** 现有一橡胶试样含 300mol 大分子，其中 100mol 的分子量是  $10^4$ ，100mol 的分子量是  $10^5$ ，100mol 的分子量是  $10^6$ ，计算平均分子量 ( $\alpha=0.5$ )。

$$\bar{M}_n = \frac{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6}{100 + 100 + 100} = 3.7 \times 10^5$$

$$\overline{M}_w = \frac{100 \times (10^4)^2 + 100 \times (10^5)^2 + 100 \times (10^6)^2}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} = 9.1 \times 10^5$$

$$\overline{M}_z = \frac{100 \times (10^4)^3 + 100 \times (10^5)^3 + 100 \times (10^6)^3}{100 \times (10^4)^2 + 100 \times (10^5)^2 + 100 \times (10^6)^2} = 9.9 \times 10^5$$

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{100 \times (10^4)^{\frac{3}{2}} + 100 \times (10^5)^{\frac{3}{2}} + 100 \times (10^6)^{\frac{3}{2}}}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} \right]^2 = 8.7 \times 10^5$$

若橡胶试样中 300mol 大分子的分子量相同, 则四种平均分子量相同, 即  $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v = \overline{M}_z$ ; 而分子量为多分散时  $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ 。实际上, 除了少数几种天然蛋白质和由阴离子引发聚合的高聚物外, 一般高聚物均具有多分散性。

**例 2** 有化学组成相同的 A、B 两块橡胶, 橡胶 A 中分子量为  $2.5 \times 10^6$  的分子有 2mol, 分子量为  $10^4$  的有 500mol; 橡胶 B 中, 分子量为  $6 \times 10^4$  的分子有 100mol,  $10^4$  的 400mol。计算  $\overline{M}_n$  及  $\overline{M}_w$ 。

经计算两胶的  $\overline{M}_n$  均为  $2 \times 10^4$ ; A 胶的  $\overline{M}_w$  为  $1.255 \times 10^6$ , B 胶的  $\overline{M}_w$  为  $4 \times 10^4$ 。高聚物的性能与分子量密切相关, A、B 两种试样的数均分子量是相等的, 但实际的加工性能、物理机械性能往往完全不同。而按重均分子量计算, 就能反映出这种差别。所以重均分子量更接近于实际, 更有实用价值。

## 2. 分子量分布

从平均分子量的讨论中已经看出, 由于高聚物分子大小总是不完全一样的, 而且因统计平均的方法不同, 所得平均分子量也不一样。因此严格来讲, 即使知道了平均分子量, 也不能用它来确切地表示高聚物的性质。因为两高聚物试样的平均分子量相同, 其中各种大小分子的数目并不相等。仅用平均分子量的概念, 难以充分解释高聚物的分子量与性能之间的关系。因此, 还要考虑分子量的多分散性, 即分子量分布问题。一般常用分子量分布宽度指数与分布曲线表征高聚物分子量的多分散性。

(1) 分子量分布宽度指数 常用  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  的比值表征高聚物分子量分布宽度, 称为分子量分布宽度指数 (简称为分子量分布指数)。因为  $\overline{M}_w$  总是大于  $\overline{M}_n$ , 只有当分子大小完全相同时,  $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ 。因此,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$  为单分散,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n > 1$  为多分散。比值越大, 分子量分布越宽; 比值越接近于 1, 分布越窄。分子量分布与聚合反应机理和聚合实施方法等有关。如乳聚高温丁苯橡胶因有许多凝胶和大量支化结构,  $\overline{M}_w$  高, 所以  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  约为 7.5, 而乳聚低温丁苯橡胶  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  较低为 4~6, 阴离子溶液聚合的丁苯胶  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  仅为 1.5~2.0。

(2) 分子量分布曲线 高聚物分子量多分散性的最完善的表征方法是分子量分布曲线。从分子量分布曲线可以十分清楚地看出各种分子量组分在试样中的相对含量及分布状态。为了得到试样的分子量分布曲线, 必须对试样按分子量不同进行分级, 并分别测出每一级分的平均分子量和质量 (见表 1-3)。用累积质量分数  $I_M$  对  $M_i$  作图, 得到累积重量阶梯曲线。将各阶梯曲线的中点连成一条光滑曲线, 即为累积质量分布曲线或积分分布曲线, 如图 1-5(a)。将积分分布曲线进行图解微分, 即得微分分布曲线如图 1-5(b)。

常用的为微分分布曲线。一般讲微分分布曲线陡而窄, 表明试样的分子量分散性小或分布窄, 曲线矮而宽, 分子量的分散性大或分布宽。

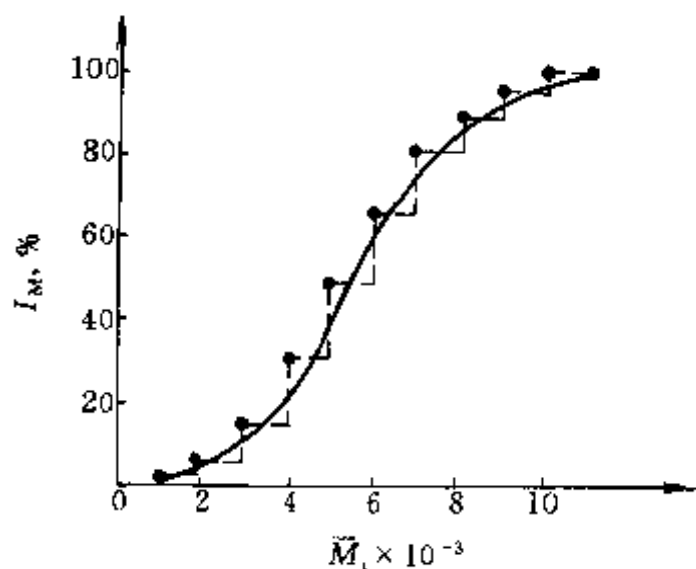
3. 分子量及分子量分布对高聚物性能的影响 平均分子量的大小及其分布状况对高聚物性能有重要影响。

(1) 对物理机械性能的影响 高聚物的分子量只有达到某数值后才能表现出一定的物理

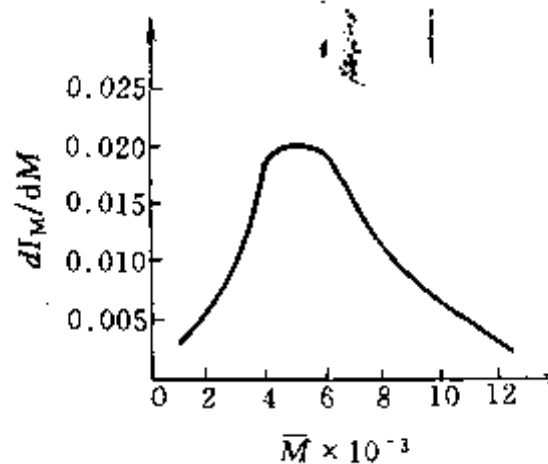
机械性能,如液体橡胶分子量为  $2.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ , 常温下是流动的液体, 强度不大, 只有通过扩链、交联后方可成为具有机械强度的弹性体。随分子量的增加, 大分子柔性增加, 缠结点增多, 同时大分子间作用力提高, 因此强度、弹性、变形性能逐渐提高。当分子量大到一定程度后, 分子量再增加, 除其他性能继续增加外, 机械强度变化不大, 如图 1-6, 图 1-7 所示。

表 1-3 某高聚物试样分级数据

级分数	质量分数 $W_i, \%$	累积质量分数 $I_M, \%$	分子量 $M_i$	级分数	质量分数 $W_i, \%$	累积质量分数 $I_M, \%$	分子量 $M_i$
12	1	1	$1 \times 10^3$	6	13.5	80	$7 \times 10^3$
11	4	5	$2 \times 10^3$	5	9	89	$8 \times 10^3$
10	9	14	$3 \times 10^3$	4	5.5	94.5	$9 \times 10^3$
9	15	29	$4 \times 10^3$	3	3	97.5	$1 \times 10^4$
8	20	49	$5 \times 10^3$	2	2	99.5	$1.1 \times 10^4$
7	17.5	66.5	$6 \times 10^3$	1	0.5	100	$1.2 \times 10^4$



(a)



(b)

图 1-5 积分分布及微分分布曲线

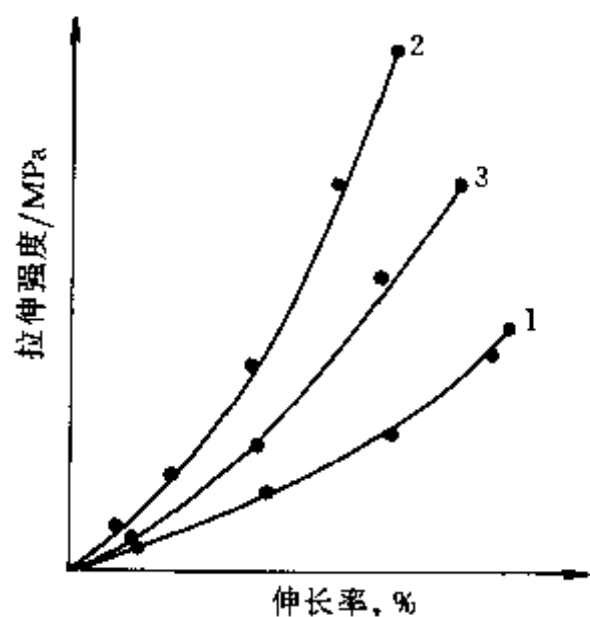


图 1-6 丁苯橡胶分子量与其强度间关系

1—低分子量级分; 2—高分子量级分;  
3—高低分子量混合级分

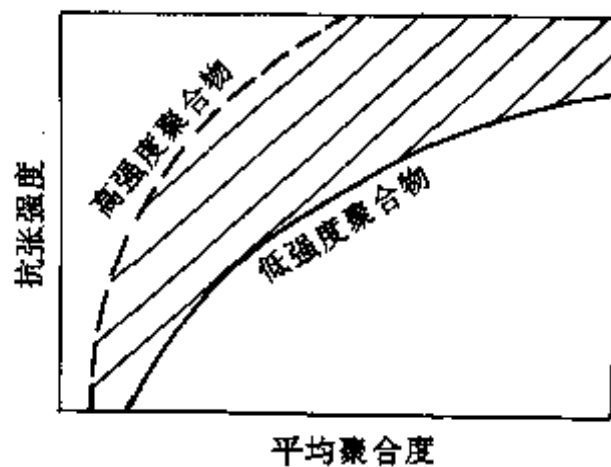


图 1-7 高分子化合物抗张强度与聚合度的关系



图 1-7 表明了各类聚合物的强度与平均聚合度的关系。图中上限为高强度聚合物,如聚酰胺类聚合物,下限为某些聚烯烃类聚合物,橡胶类聚合物大多数介于中间。在聚合度较低时,强度一般随聚合度增加而提高,此后变化减缓,当聚合度达一定程度后,分子量的增加,几乎不再影响强度。只要高聚物的分子量能满足性能要求,分子量分布对物理机械性能的影响较小。

(2) 对加工性能的影响 高聚物成型加工一般是在粘流态下进行,如橡胶挤出、塑料注塑、纤维抽丝。高聚物的分子量高,大分子间粘滞阻力大,粘度大,流动时所需温度要高。加工温度高,则高聚物易老化、降解,混合胶料易焦烧。高粘度高聚物往往加工难,如塑料不易充满模,纤维抽丝困难,橡胶压出产品不光滑、破边等。所以在保证高聚物物理机械性能的基础上,适当降低分子量有利于改善加工性能。如天然橡胶加工前需要根据产品性能及工艺要求进行塑炼。

分子量分布宽的高聚物由于低分子量级分的内增塑作用,在较低的温度下便具有良好的流动性。但分子量分布也不宜过宽,因低分子量级分过多橡胶混炼时易粘辊。大分子量级分会使塑料在挤出,吹塑时易结块,纤维抽丝时易堵塞抽丝孔。通常橡胶分子量应高且分布要适当宽,纤维分子量应低些且分布窄,塑料分子量依据产品要求变动范围较大,但以窄分布为宜。

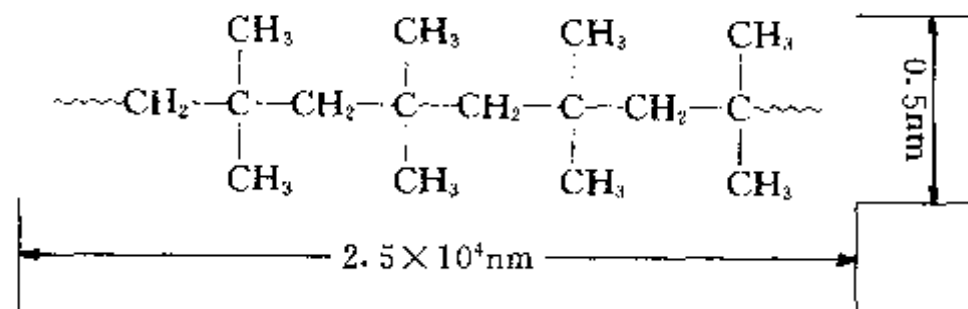
高聚物的分子量和分子量分布又可作为加工过程中各种工艺条件选择的依据,例如:加工温度的选择、成型压力的确定以及加工速度的调节等。

## (二) 高分子链的柔性

高聚物有许多优异的性能,尤其具有高弹性。例如:橡皮筋在很小的外力下,可以伸长几倍甚至几十倍,外力去掉后很快回复到原来的长度。这样大的弹性称之为高弹性,这是低分子物质所没有的特性。有些塑料有很好的韧性,不怕摔碰,也是由于有一定的弹性。这一特性是由于高分子的长链结构和链上各个单键的内旋转所引起的。

### 1. 高分子链的构象

线型高聚物是又细又长的分子。以分子量为  $5.6 \times 10^6$  的聚异丁烯为例,如果将其分子拉直,它的长度为  $2.5 \times 10^4 \text{ nm}$ ,而直径为  $0.5 \text{ nm}$ ,长径比为  $5 \times 10^4$ 。这就相当于一根直径为  $1 \text{ mm}$ ,长度为  $50 \text{ m}$  的钢丝。在没有外力作用下,这样一根钢丝不可能呈直线型伸展状态,而总是带有自然弯曲的倾向,有时甚至会卷曲起来乱作一团。实际上,高分子的长链不但有钢丝长径比的悬殊性造成的几何卷曲,而且分子内的各个“环节”在不断的运动,各个化学键



和各个原子也在不停地转动和振动。所以高分子链的形状不但是弯弯曲曲或卷曲成无规线团状,而且是瞬息万变的。这种特性称为高分子的柔性(或柔顺性)。

使高分子具有柔性的最根本的原因是大分子内单键的内旋转。大分子链中含有大量的  $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  等单键,单键是由  $\sigma$  电子组成的  $\sigma$  键,电子云分布具有轴对称性。因此,以  $\sigma$  键相连的两个原子可以相对旋转(称内旋转)而不影响其电子云的分布。由于单键

的内旋转而产生的分子中原子在空间的几何排布状态称为构象。假如碳原子上不带有H原子及其他取代基时，C—C的内旋转应该是完全自由的，就是说在旋转过程中没有位阻效应。当然旋转时各个键的键角将保持不变。C—C键的键角为 $109^{\circ}28'$ ，如图1-8所示。如果将高分子链中第一个碳-碳键( $\sigma_1$ )固定在Z轴上，则第二个碳-碳键( $\sigma_2$ )只要保持键角不变，可以有很多位置，即由于 $\sigma_1$ 的内旋转(自转)，带动 $\sigma_2$ 跟着旋转(公转)， $\sigma_2$ 的轨迹将形成一个圆锥面，以致 $c_3$ 可以出现在圆锥体底面圆周的任何位置上。当 $\sigma_1$ 键和 $\sigma_2$ 键固定后，由于 $\sigma_2$ 的自旋又会带动 $\sigma_3$ 绕 $\sigma_2$ 公转，形成另一个圆锥，使 $c_4$ 出现在其底面圆周的任意位置上。当 $\sigma_2$ 和 $\sigma_3$ 键同时内旋转时， $c_4$ 在空间的位置更换余地就更大了。一个高分子链中含有许多单键，每个单键都能内旋转，因此很容易想象，高分子在空间的形态有无穷多个，即构象数无穷多个。

实际上，内旋转完全自由的单键是不存在的，因为单键的键合原子上总要带有其他原子或基团，当这些原子或基团充分接近时，原子的外层电子云之间将产生排斥力，使之不能接近，致使许多构象是难以实现的。加之高分子链间的相互作用也限制了构象的自由变换。因此必须讨论高分子链的内旋转阻力和柔顺性问题。

## 2. 高分子链的内旋转阻力及柔顺性

大分子链上单键的内旋转总会受到阻碍，旋转时需要消耗一定的能量，即内旋转要克服一定的位垒方可完成。

首先以最简单的乙烷分子为例，来分析内旋转过程能量的变化。图1-9是乙烷分子的内旋转位能曲线。

由于乙烷分子中C—C键的构象取决于每个碳上三个等同氢原子的相对位置，所以有三个相等的能量极大值和三个相等的能量极小值，但仅有两种可能的构象：反式交错构象与顺式重叠构象。反式交错结构与顺式重叠结构间的位能差称为“位垒”，位垒就是分子从一种内旋异构体转到另一种内旋异构体所需的能量，乙烷的内旋转位垒( $U_0$ )为 $11.7\text{kJ/mol}$ 。一般热运动的能量仅为 $2.5\text{kJ/mol}$ ，所以乙烷处于反式交错构象的几率远较顺式重叠构象大。

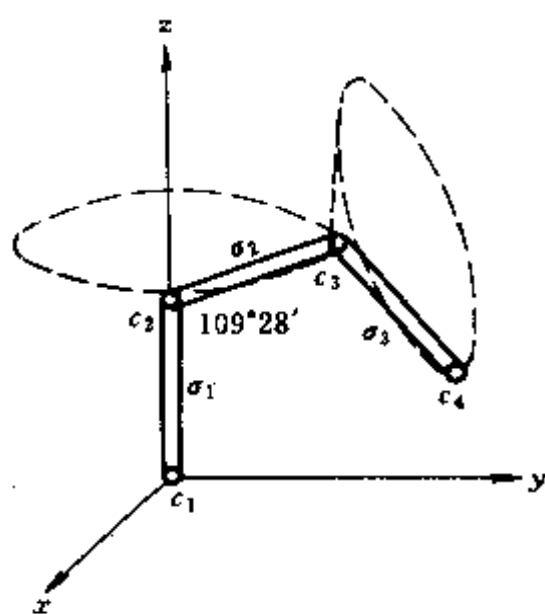


图 1-8 高分子链的内旋转

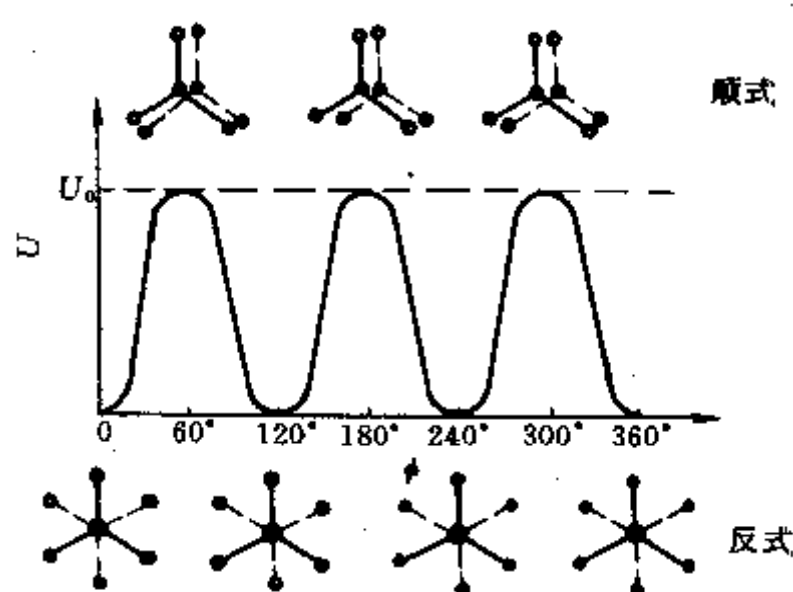


图 1-9 乙烷分子的内旋转位能曲线

当乙烷中的氢原子被其他基团取代后，其分子的内旋转位能的变化就复杂了。以1,2-二氯乙烷分子为例，其内旋转的位能变化曲线如图1-10所示。当内旋转角 $\varphi=0^{\circ}$ 时， $C_1$ 与 $C_2$ 上的氯原子处于相反位置，距离最远，相互斥力最小，位能最低，称为反式交错构象； $\varphi$ 角为 $120^{\circ}$ 和 $240^{\circ}$ 时为旁式交错构象，其内旋转位能稍高； $\varphi$ 角为 $60^{\circ}$ 和 $300^{\circ}$ 时，氯原子与氢原子重叠，称为偏式重叠构象，分子的位能较高；当 $\varphi$ 为 $180^{\circ}$ 时，为顺式重叠构象，此时的内旋转位能最

高,从内旋转内能大小可知,1,2-二氯乙烷以反式交错构象最稳定,而顺式重叠构象最不稳定。

分子结构不同,内旋转位垒也不同。表1-4列出了各种单键的内旋转位垒值。由表可知,若碳原子上的氢被甲基或卤素取代,则势能增大,取代基团越多,位垒越大;如果分子中含有双键或叁键,与之相邻的单键更易内旋转,即势垒降低; $C-O$ ,  $C-N$ ,  $C-S$ ,  $C-Si$  单键比  $C-C$  单键更易内旋转。

表 1-4 某些化合物的内旋转势垒

化 合 物	分 子 式	单 键	内旋转势垒 kJ/mol
乙烷	$CH_3-CH_3$	$C-C$	11.7
丙烷	$CH_3-C_2H_5$	$C-C$	14.2
异丁烷	$CH_3-CH(CH_3)_2$	$C-C$	16.3
异戊烷	$CH_3-C(CH_3)_3$	$C-C$	18.4
丙烯	$CH_3-CH=CH_2$	$C-C$	8.2
二甲基乙炔	$CH_3-C\equiv C$	$C-C$	<8.2
1,2-二氯乙烷	$CH_2Cl-CH_2Cl$	$C-C$	20.9
三氯乙烷	$CH_3-CHCl_2$	$C-C$	$15.5 \pm 1.9$
甲醇	$CH_3-OH$	$C-O$	7.1
甲硫醇	$CH_3-SH$	$C-S$	4.4
甲胺	$CH_3-NH_2$	$C-N$	7.9
甲基硅烷	$CH_3-SiH_3$	$C-Si$	7.1

上述这些小分子内旋转活化能的数据,对高分子来说,有重要的参考价值。高分子材料的化学组成、分子间作用力、分子结构等均影响到高分子链中单键的内旋转能力,也就影响到高分子链的柔顺性大小或构象数的多少。

所谓高分子链的柔顺性,正是高分子链能够改变其构象的性质。内旋转的单键数目越多,内旋转受阻越小,构象数越多,柔顺性越好。

### 3. 影响高分子链柔顺性因素

(1) 主链结构 若主链全部由单键组成,则一般链的柔顺性好。如:聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶、丁基橡胶等。但是,不同的单键,柔顺性也不同,其顺序如下:  $-Si-O->-C-N->-C-O->-C-$

$C-$ 。该顺序取决于各个单键的键长、键角及原子间的相互作用力的大小。例如:聚酯、聚酰胺、聚氨酯、硅橡胶等聚合物均较柔顺。

主链上含有非共轭双键的高聚物柔顺性较好。双键本身虽不能内旋转,但由于组成双键的碳原子上少了一个侧基,并加大了键角,使双键相邻的单键更容易内旋转,位垒降低,柔顺性大。如1,4-聚丁二烯,1,4-聚异戊二烯等高聚物柔顺性好,常温下作为橡胶材料。

主链上含有共轭双键的高分子,如聚乙炔  $(-CH=CH-CH=CH-)$ , 聚苯  $(-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-)$  等由于共轭体系不能内旋转,呈刚性。

主链上含有一定数量的芳环,杂环结构的聚合物,刚性较大,如纤维素、芳香尼龙等。

(2) 取代基 取代基的体积、极性、数量、对称性均对大分子链的柔顺性有影响。

取代基的体积大,单键内旋转空间位阻大,大分子链柔顺性差。如丁苯胶的柔顺性较天

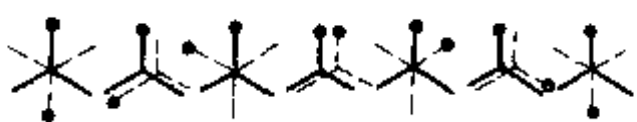
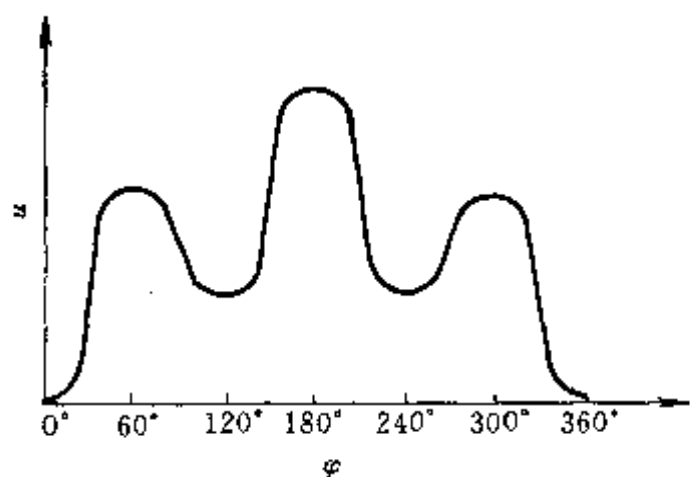


图 1-10 1,2-二氯乙烷的内旋转位能曲线

然橡胶小, 后者的柔顺性又比顺丁橡胶小。

取代基的极性大, 分子内或分子间的相互作用力大, 分子链内旋转受阻严重, 柔顺性差。如柔顺性: 聚丙烯腈 < 聚氯乙烯 < 聚丙烯。

取代基数目多, 非键合原子数目多, 斥力大, 单键内旋转阻力大, 柔顺性差。如氯丁橡胶的柔顺性高于聚氯乙烯。

取代基对称排列, 分子的偶极矩减小, 内旋转较容易, 柔顺性好。如聚偏二氯乙烯的柔顺性大于聚氯乙烯。

(3) 支化、交联 大分子链上的短支链结构破坏了大分子规整性, 结晶能力降低, 又因分子间距大, 分子间作用力低, 分子链的柔顺性较好, 长的柔性支链因具有较多的构象, 使大分子链在空间的形态增加, 分子链柔顺性提高。如低密度聚乙烯柔顺性高于高密度聚乙烯。若支链过多过长, 阻碍单键内旋转时, 柔顺性下降。

对于交联结构, 当交联密度不大时, 如含硫 2%~3% 的硫化胶, 对链的柔顺性影响不大; 当交联密度很高时, 如含硫 30% 以上, 则大大影响链的柔顺性。

(4) 分子链的长短 分子链越长, 单键数目越多, 大分子链的构象数目越多, 链的柔顺性就越好。

(5) 分子链的规整性 分子结构越规整, 结晶能力越强, 高分子一旦结晶, 链的柔顺性就表现不出来。例如聚乙烯很容易结晶, 所以其具有塑料的性质。

(6) 外界条件 温度及外力作用速度对高聚物的柔顺性也有重要影响。

温度升高, 分子热运动能量增加, 内旋转变易, 构象数增加, 柔顺性好。

外力作用慢, 大分子链有足够的时间克服大分子位垒, 改变构象, 柔顺性容易显示; 外力作用速度快, 分子链来不及通过内旋转而改变构象, 柔顺性体现不出来, 分子链则呈刚性。

#### 4. 高分子链柔顺性的表征

(1) 链段的概念 一条高分子链可看作一根摆动着的绳子, 是由许多可动的小段联接而成。可以推想, 大分子链的第一个键对与其相邻近的键在空间所取的位置有约束作用, 但随键的增多, 约束作用减弱, 至  $i+1$  个键后, 大分子主链的原子在空间可取的位置与第一个键完全无关。即大分子链可以看作由许多包括  $i$  个键的链段组成。这些链段自由连接, 各自具有相对的运动独立性。所谓链段是从高分子链中划分出来的能够独立运动的最小单元。显然, 分子链越柔顺, 分子内或分子间相互牵制越小, 组成链段的单键数目就越少, 链段越短, 大分子链的链段数就越多。反之, 则链段长, 甚至某些刚性的大分子链段与大分子链同长。

链段具有随机性, 某一瞬间数个单键组成一个链段, 另一瞬间可能分属不同的链段。链段的长度也不是固定不变的。与外界条件密切相关, 如, 温度升高链段缩短, 外力作用速度快, 链段则长。

可用高分子稀溶液的蒸汽压降低法及测定不同分子量高分子的温度-形变曲线法求得链段的大小。前者称为热力学链段长度, 后者称为动力学链段长度。

(2) 均方末端距 末端距是指一条大分子链两端点之间的直线距离, 用  $h$  表示, 如图1-11

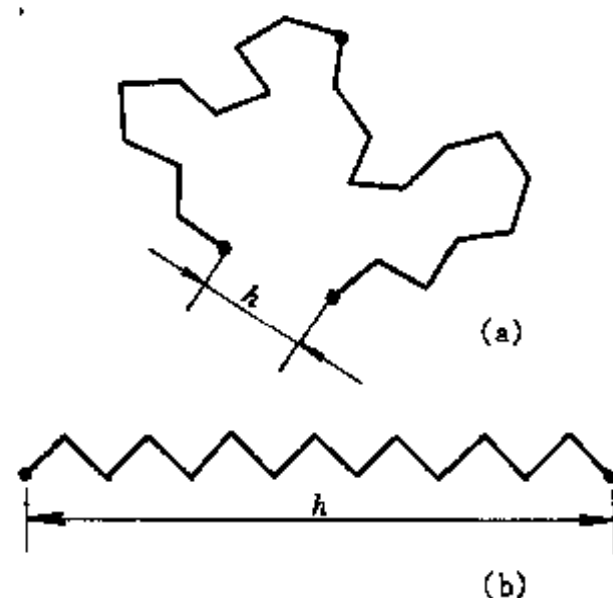


图 1-11 高分子链的末端距  
(a) 卷曲状; (b) 伸展状

所示。

对于同一种高分子链，当分子量一定时，卷曲分子的末端距短，相应的链越柔顺；而伸直分子的末端距长，链的柔顺性差。因此用末端距的大小便能表示大分子链的柔顺性的高低。

由于热运动，一个分子链末端两原子间的距离即末端距是不断变化的，也就是说大分子链没有固定的形状，因此，要表示分子链尺寸大小只能用平均值。

$\vec{h}$  是一个矢量，用  $\vec{h}$  表示， $\vec{h}$  在各个方向取向的几率是相等的，因此  $\vec{h}$  的平均值应等于零。这样就无法表示高分子的柔顺性，但  $\vec{h}$  的平方的平均值却不等于零，所以可用均方末端距 ( $\overline{h^2}$ ) 来表示高分子链的柔顺性。均方末端距是指各种不同大小的末端距的平方的平均值，该值可由理论计算得出，也能用实验方法测出。

### 习题与思考题

1. 高聚物结构有哪些层次？各层次研究的内容是什么？
2. 试分析线型、支化型、交联型大分子的结构和性能特点。
3. 何谓高分子的构型？试写出聚丙烯，1, 4-聚异戊二烯可能的构型？
4. 何谓高分子的构象？何谓高分子链的柔顺性？论述影响柔顺性的因素。
5. 有两块高分子化合物 A 和 B，A 中分子量为  $2 \times 10^5$  的分子数为 2mol， $10^5$  的分子数为 100mol， $3 \times 10^4$  的有 50mol；B 中分子量为  $5 \times 10^4$  的分子数有 80mol， $10^5$  的有 6mol， $4 \times 10^4$  的有 47mol。求两块高聚物各自的  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 、 $\overline{M}_z$  及  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ，并指出哪一种高聚物的分子量分布宽？
6. 通过 C—C 单键的内旋转能否将间同聚丙烯变为全同聚丙烯？为什么？
7. 何谓高分子的链段？如何理解链段越长分子链刚性越大？

## 第二节 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构是指高分子链之间的排列和堆砌结构，也称为超分子结构。

高分子的链结构是决定高聚物基本性质的主要因素，而高分子的聚集态结构是决定高分子材料及其制品性能的重要因素。因此，了解高分子聚集态结构的特征、形成条件及其与材料性能之间的关系，目的在于科学地选择成型方法及设备，合理地控制加工工艺条件，有效地进行材料设计。

高分子的聚集态结构是由许多大分子通过分子间的相互作用形成的。因此，在讨论高分子的聚集态结构之前，必须先了解大分子之间的相互作用力。

### 一、高聚物分子间的作用力及表征

#### (一) 分子间作用力的主要类型

分子间的作用力包括范德华力（静电力、诱导力和色散力）和氢键。

静电力是极性分子间永久偶极形成的吸引力，其作用能量为 12.6~20.9kJ/mol；诱导力是极性分子的永久偶极在其他分子上引起的诱导偶极之间的相互作用力，存在于极性分子与极性分子之间或极性分子与非极性分子之间，作用能为 6~12kJ/mol；色散力是分子瞬时偶极间的相互作用力，存在于一切分子之间，作用能为 0.8~8.4kJ/mol。以上三种力统称为范德华力，是一种永远存在于分子间的力，它没有方向性和饱和性，作用范围很小，作用能比化学键能少 1~2 个数量级。

氢键是极性很强的 X—H 键上的氢原子与另外一个键上电负性很大的 Y 原子上的孤对



电子相互吸引而形成的一种键 ( $X-H\cdots Y$ ), 氢键具有饱和性和方向性。从这点看, 氢键与化学键相似, 可是其键能比化学键小得多, 与范德华力的数量级相同, 键能为  $20.9\sim 41.9\text{kJ/mol}$ 。氢键的强弱决定于  $X$ 、 $Y$  的电负性的大小和  $Y$  的半径,  $X$ 、 $Y$  的电负性越强,  $Y$  的半径越小, 则氢键越强。氢键强弱的变化顺序如下:



凡具有分子间氢键的高聚物, 一般都具有较高的机械强度和耐热性。如聚氨酯橡胶、尼龙及纤维素等。

## (二) 分子间作用力的表征

高聚物分子间作用力的大小应是各种相互作用力所作贡献总和的反映。一般, 常用内聚能和内聚能密度来表征。

内聚能定义为: 克服分子间作用力, 把  $1\text{mol}$  液体或固体分子移到其分子引力范围之外所需要的能量。根据热力学第一定律, 有:

$$\Delta E = \Delta H_v - P\Delta V$$

式中  $\Delta E$  —— 内聚能,  $\text{J/mol}$ ;

$\Delta H_v$  —— 摩尔蒸发热,  $\text{J/mol}$ ;

$P\Delta V$  —— 转化为气体所做的膨胀功,  $\text{J/mol}$ 。

内聚能密度  $CED$  (Cohesive Energy Density) 是单位体积的内聚能, 单位为  $\text{J/cm}^3$ 。

$$CED = \frac{\Delta E}{V}$$

式中  $V$  —— 摩尔体积。

对于低分子物, 其内聚能近似等于恒容蒸发热或升华热, 直接通过热力学数据计算即可。高聚物分子间次价键键能 (分子间力总和) 远大于主链主价键 (化学键) 键能, 因此不能气化, 因而不能直接测定其内聚能。只能用与低分子溶剂相互比较的方法来间接估算。例如, 测定高聚物在各种溶剂中的溶液粘度, 溶剂对高聚物溶解能力越好, 溶液粘度越大。所以, 可将溶液粘度最大的那种溶剂的内聚能密度当作该种高聚物的内聚能密度。又如, 测定交联高聚物在各种溶剂中的平衡溶胀度, 出现最大溶胀度时的相应溶剂的内聚能密度即为该高聚物的内聚能密度。

表 1-5 为常用不同结构高聚物的内聚能密度, 可以看出, 内聚能密度小于  $280\text{J/mol}$  者, 大分子基本上是非极性的或弱极性的, 分子链柔顺, 可作橡胶; 内聚能密度大于  $400\text{J/mol}$  者, 分子上有强极性基团, 或分子间可产生氢键, 具有较高的机械强度, 大多数可作为纤维使用; 内聚能密度居中者, 多为塑料。上述界线并不绝对, 如聚乙烯内聚能密度很低, 但室温下易结晶, 只可作塑料。丁腈橡胶大分子有强极性基团  $-CN$ , 内聚能密度偏高, 但大分子没有结晶能力, 又有提供柔性的孤立双键, 是具有良好的弹性的橡胶。

表 1-5 一些高聚物的内聚能密度

高聚物	CED/ ( $\text{J/cm}^3$ )	高聚物	CED/ ( $\text{J/cm}^3$ )	高聚物	CED/ ( $\text{J/cm}^3$ )
丁基橡胶	272	氯丁橡胶	361	聚氯乙烯	381
顺丁橡胶	276	丁腈橡胶	371~379	聚对苯二甲酸乙二酯	477
丁苯橡胶	276	聚乙烯	260	尼龙-66	755
天然橡胶	281	聚苯乙烯	306	聚丙烯腈	992

## 二、聚集态与相态



物质按其分子运动的形式和力学特征可分为气体、液体和固体三种聚集形态；若按组成物质的微观质点（原子、离子及分子）堆砌排列的有序性分，又可分为气相、液相和晶相三种热力学相态。

### （一）聚集态

#### 1. 气体

气体物质的分子间距离大，彼此的吸引力小，分子能自由运动并能充满整个空间。宏观表现出能够流动、扩散，没有固定的形状和体积，密度很小，可被压缩等特性。

2. 固体 固体物质的分子堆砌紧密，彼此吸引力大而不能自由地运动，只能在一定的范围内以一定的频率振动、转动和摆动。表现出不能流动，扩散极慢，有固定的形状和体积，难以被压缩，有一定的强度与硬度等特性。

3. 液体 液体物质的分子运动形式介于气体和固体之间。其分子除了能转动和摆动之外，还能相对移动，表现出有一定的体积而无固定的形状。因分子间距小而难于被压缩，但能流动和扩散。

一般的物质都可以以固体、液体或气体的状态存在，所不同的是各种状态所具有的能量有所差异。冰加热可变为水，水继续加热则成为蒸汽。冰的融化热为  $336\text{J/g}$ ，水的汽化热为  $2263\text{J/g}$ ，这种转化所需的能量，一般汽化热大大超过融化热，并且与分子量的大小有关。由于高分子化合物的分子量很大，气化所需的能量就非常巨大，在远未能克服分子间作用力而发生气化前，大分子早已发生热分解。因此高聚物不能变成气体，只有固体和液体两种聚集态。

### （二）相态

#### 1. 气相

属于气相的物质，分子的堆砌排列方式完全是无规紊乱的，即近程无序远程也无序，其宏观性能表现与气态一致。

#### 2. 液相

液相物质的分子排列是近程有序，而远程无序的，近程有序是指在每一个质点的周围都有一定数目的质点近邻取向，但这种近程结构存在的时间很短，一般情况下约为  $10^{-10} \sim 10^{-8}\text{s}$ 。所以，在液相中具有瞬时变化的动态结构，存在着瞬时有序的分子集群。具有宏观各向同性。

#### 3. 晶相

晶相物质的分子在三维空间呈周期性排列，即不仅近程有序而且远程也有序。具有宏观各向异性。

高聚物没有气体状态，也就不存在气相了，但高聚物存在液相和晶相两种相态，液相在聚合物中通常叫非晶相，也有人称为无定形相。

物质的气体状态与气相是一致的。固体物质却由于分子排列的方式不同而有晶相固体物质（如冰、雪花、冰糖等）和液相的固体物质（如无机玻璃）之分。液体物质也有液相及液晶之分。液晶是一种晶相液体物质，它能流动犹如液体一样，但分子的排列又是类似晶相的结构，具有各向异性。

物质的聚集态和相态是两个不同的概念。相态是热力学概念，相态的转变，必伴有压力、体积、温度、内能及熵等热力学函数的突变。而聚集态是指物质宏观力学状态而言，聚集态的转变不一定有热力学函数的突变，但必有膨胀系数、比热和密度的突变。这种转变是与相变有本质不同的力学状态的转变。

### (三) 高分子的聚集态

高分子的聚集态都是以固体的或液体形态存在。处于固态的高聚物，又有晶态和非晶态之分。因为长而柔顺的高分子链在聚集体系中互相交织缠结，很难形成完整的晶体，多数结晶高聚物都是晶相和非晶相共存体系，如一定条件下，天然橡胶、氯丁橡胶能生成部分结晶体。非晶态高聚物（即无定形态），具有液相结构，在不同的条件下可呈现玻璃态、高弹态和粘流态三种不同的力学状态。玻璃态高聚物宏观形态为固体；粘流态高聚物宏观形态为粘稠的流体；而高弹态高聚物兼具固体和液体的双重特性，为弹性固体，如常温下的橡胶。按链段能够象低分子液体分子那样比较自由地运动而言，橡胶是液体；而从整个分子链重心不易相对位移，材料能保持一定的形状和较大的强度而论，橡胶又是固体。

此外，高聚物长链大分子具有明显的几何不对称性，高聚物经拉伸后可呈现出低分子所没有的取向态。

讨论高聚物的聚集态结构一般按分子的堆砌排列方式分类，然后扩展到高聚物的宏观形态和性能。总之，高聚物的聚集态有结晶态、非晶态（无定型态）和取向态。

### 三、高聚物的结晶态

#### (一) 结晶结构的基本概念

##### 1. 晶胞与晶系

物质内部质点在三维空间呈周期性排列时，该物质为晶体。低分子的质点可为原子、分子、离子。如小分子 NaCl 是离子晶体。高分子的质点则是一个或几个结构单元。

点阵与晶胞是晶体的基本结构。无限多的、相同的几何点周期性的集合称为点阵。几何点以等距离排列在一条直线上构成直线点阵；直线点阵等距离排列在一个平面上，构成平面点阵；平面点阵等距离排列在空间，构成空间点阵。在空间点阵中的点中放入物质的质点，即构成物质的晶体结构。在晶体结构中划分出一个个大小和形状完全相同的平行六面体，以代表晶体结构的基本重复单位，这种三维空间中具有周期性排列的最小单位称为晶胞，如图1-12所示。

通常用六个参数来表示晶胞的大小及形状，这六个参数是三个晶轴长度  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和三个晶轴间的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。按晶胞的类型可构成七大晶系，如表 1-6 所示。

在高聚物晶体中，由于长链分子造成的各向异性而不存在立方晶系，晶体类型与大分子结构、结晶条件有关，一种高聚物在不同的结晶条件下可以形成几种不同的晶型。如聚乙烯的稳定晶型是斜方晶系，若拉伸或辊压时则可形成单斜或三斜晶系；顺丁橡胶是单斜晶系。

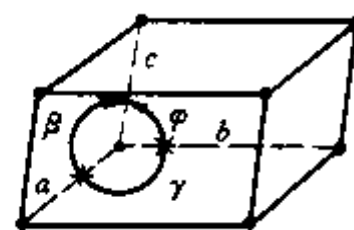
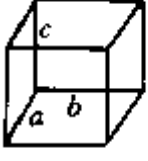


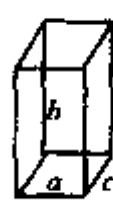


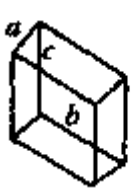


图 1-12 晶胞结构

表 1-6 七个晶系及晶胞参数

晶 型	晶 系	晶 胞 参 数
	立 方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	斜 方	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

晶 型	晶 系	晶 胞 参 数
	六 方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
	四 方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	菱 方 (三方)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
	单 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
	三 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

晶胞上的质点是大分子中的一个或几个结构单元，在晶胞中大分子采取以主链中心轴与晶胞主轴（ $c$  轴）方向平行的方式排列，所以  $c$  轴方向原子以主价键相接， $a$  轴与  $b$  轴方向大分子依靠次价键相互吸引堆砌。

## 2. 高分子链在晶体中的构象

高分子链在晶体中总是取位能最低的构象。若分子链上无取代基或取代基体积较小时为反式平面锯齿形的构象，如聚乙烯、氯丁橡胶、聚乙烯醇等。图 1-13 (a) 为聚乙烯分子链在结晶中的平面锯齿形构象。若分子链上含有较大侧基或强极性取代基时，为了减少链间位阻及相邻取代基的排斥作用，取代基互相以一定的角度错开，形成螺旋形构象，图 1-13 (b) 为全同聚丙烯的螺旋构象示意图。

不管高分子链采取哪种构象，它们在晶体中紧密堆砌时，分子链都只能采取以主链中心轴互相平行的排列方式。图 1-14 是聚乙烯平面锯齿形构象的分子链在晶胞中的排布状态，其晶胞的三个晶轴长分别为： $a=0.736\text{nm}$ ， $b=0.492\text{nm}$ ， $c=0.253\text{nm}$ ，三个夹角： $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

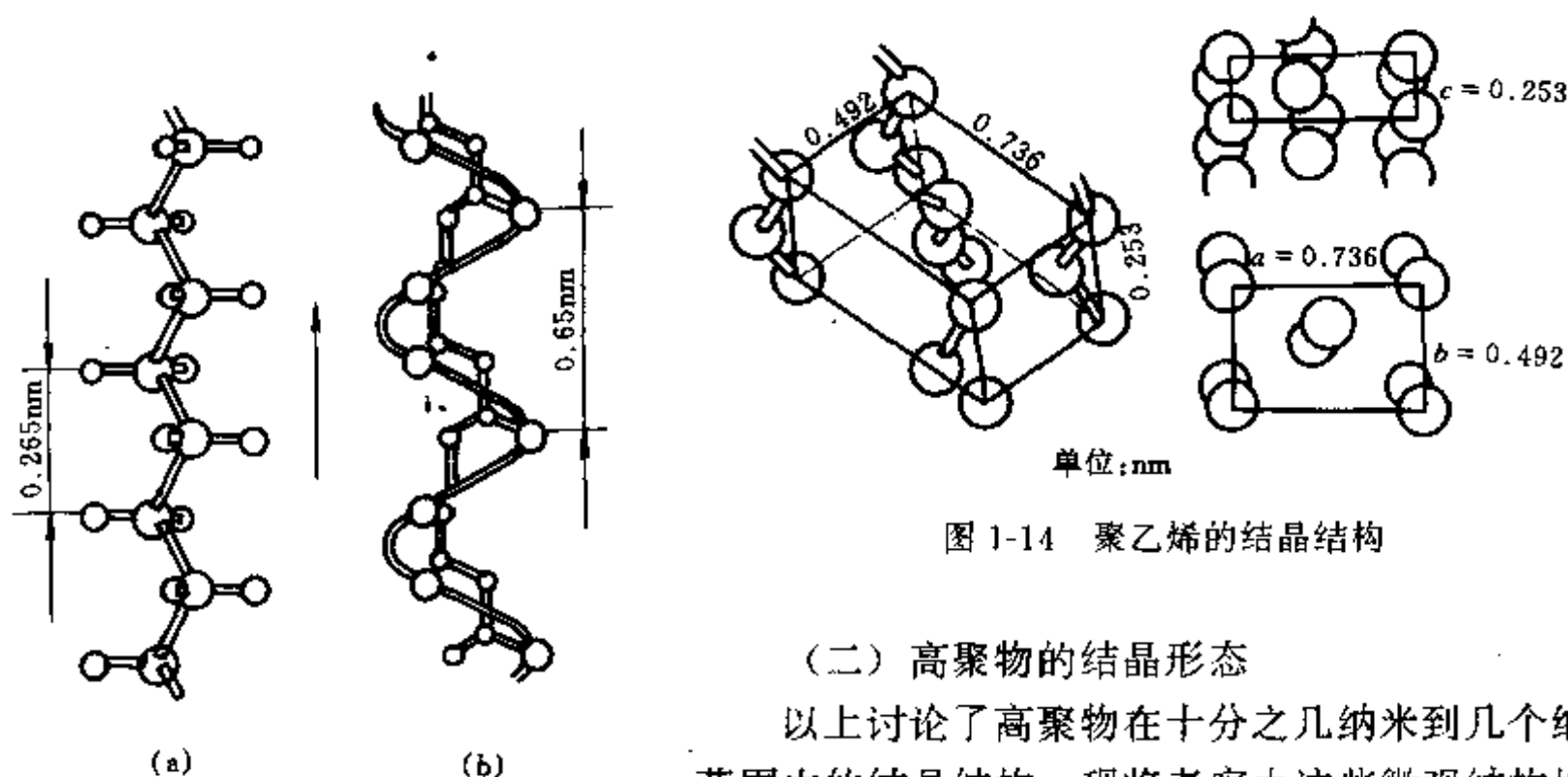


图 1-13 结晶高分子链的构象

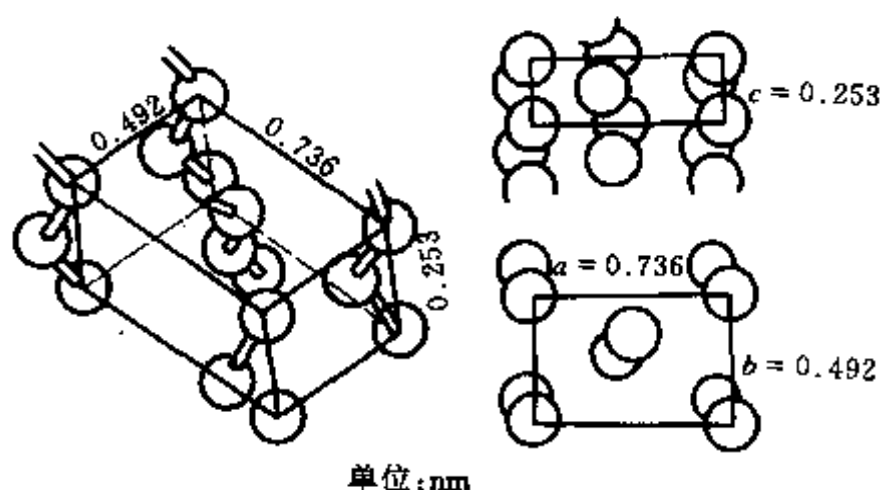


图 1-14 聚乙烯的结晶结构

## (二) 高聚物的结晶形态

以上讨论了高聚物在十分之几纳米到几个纳米范围内的结晶结构。现将考察由这些微观结构堆砌而成的晶体外形结晶形态, 其尺寸一般可达几十微米, 有时甚至可达几百微米。

影响晶体形态的因素是晶体生长的外部条件和晶体的内部结构。外部条件包括溶液的成分、晶体生长所处的温度、粘度、所受作用力的方式及作用力的大小等。

随着结晶条件的不同, 高聚物可以形成形态极不相同的晶体, 其中主要有单晶、球晶、串晶、柱晶、伸直链片晶和纤维晶等。

### 1. 单晶

单晶具有最完整的晶态结构, 单晶可由极稀的高分子溶液经缓慢结晶而形成, 也可以在较高的压力下 (约  $10^8 \text{ Pa}$ ) 由熔体结晶而成。单晶是有规则外形的薄片状晶体, 有菱形、六角形、四方形等, 厚度为  $10 \text{ nm}$  左右, 晶片厚度与分子量无关, 仅随结晶温度和热处理条件的变化而变化。电子衍射数据证明, 晶片中的分子链是垂直于晶面的。因此, 可以认为高分子链是折叠起来排列的, 称为折叠链晶片。

单晶片的形成过程是, 无规线团状的高分子链在极稀的溶液中 (或在力场作用下) 舒展伸直有序排列为链束, 为了减少表面能, 链束折叠成带, 折叠带规整堆积形成晶片, 见图 1-15。

### 2. 球晶

球晶是结晶高聚物中最常见的一种结晶形态。高聚物浓溶液或熔体冷却结晶时, 大多倾向于生成球晶结构, 它们呈圆球状, 是由许多径向发射的长条扭曲的晶片组成, 是多晶聚集体, 直径在  $5 \mu\text{m}$  至几毫米。通过偏光显微镜的观察, 可以看到球晶呈现出典型的黑十字消光图像, 见图 1-16。

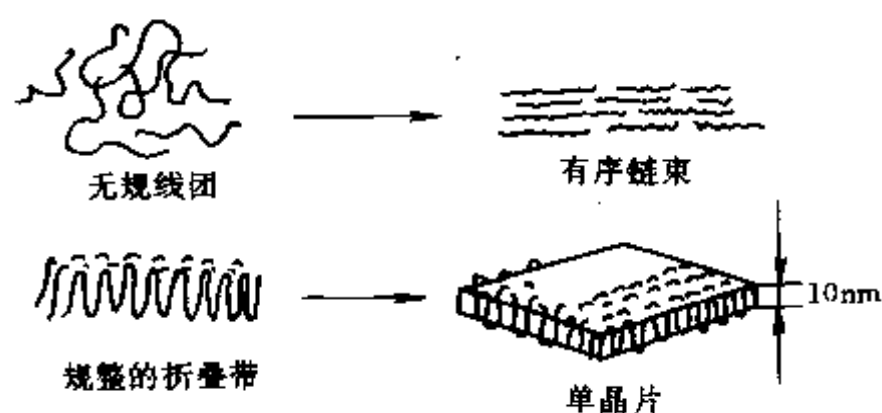


图 1-15 单晶形成过程示意图

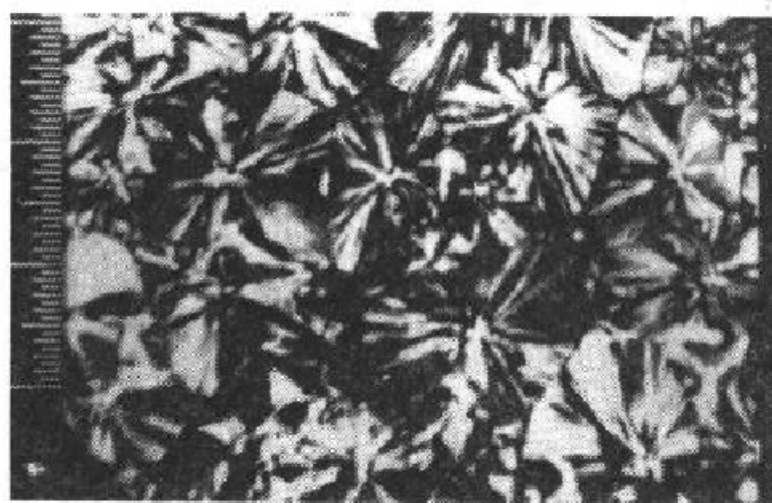


图 1-16 聚乙烯的球晶照片

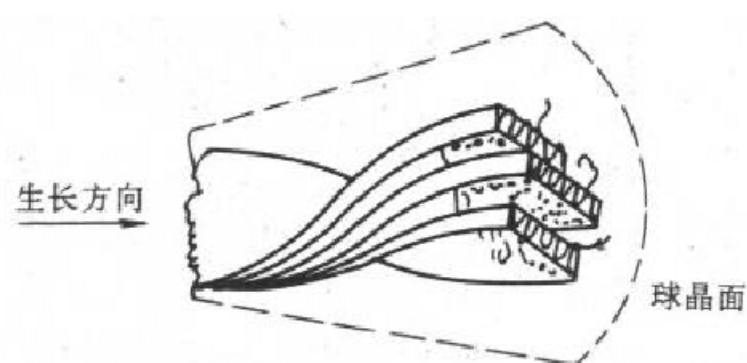


图 1-17 球晶径向生长示意图

球晶的生长过程是先有一个晶核，这个晶核可能是已形成的折叠链带，也可能是其他杂质，以晶核为中心，分子链折叠并同时向四面八方扭曲生长，长成许多扭转的长晶片，如图 1-17 所示。照此发展，即得球晶，直到与其他球晶相遇，终止生长。球晶晶片规整性不高，晶片有伸出的分子链段，其中一部分贯穿到相邻晶片折叠，也有的夹在晶片之间成为微丝状的连接链，晶片之间以及球晶之间是半晶态和非晶态。结晶高聚物中这种

种连接分子链使两相结构成为整体，并赋予高聚物一定的力学强度和韧性。

### 3. 伸直链晶片

高聚物在高温高压下结晶时，分子链完全伸展，平行规整排列在晶片中，晶片厚度与分子链的长度相等。

### 4. 纤维晶

聚合物溶液在流动时或在搅拌情况下结晶，以及聚合物熔体被拉伸或受到剪切力时，可得到由交错连接的分子链构成的纤维状晶体，称为纤维晶，其长度远超过分子链的长度。

### 5. 串晶

纯粹的折叠链晶片和伸直链晶片，是高聚物分别在常压和高压的极端情况下形成的。在实际高聚物成型过程中，当高聚物所受的应力不足以使高分子链完全伸直时，就会形成由两种结晶结构组成的串晶，其中心轴为纤维状晶体，周围生长着许多折叠链晶片。例如天然橡胶，氯丁橡胶、顺丁橡胶等在低温下自然结晶（冷冻结晶）有球晶出现。在剪切和拉伸应力场中，分子链由卷曲变伸展，也有结晶出现，结晶形态视应力场作用下高聚物分子链的伸长程度而定，伸长程度越高越接近伸直链晶体。

## （三）结晶结构模型

低分子晶体中的质点基本上都进入点阵，仅少数质点由于热运动引起晶格扭曲，但仍不失近程有序及远程有序。高聚物由于分子量大，分子量及结构具有多分散性，要长程有序地排列到晶格上是困难的。高分子链端造成的空间，以及由此产生的分子错位、结构单元构象的转变及大分子扭结造成的位置交换等均造成晶体的缺陷，成为非晶区。因此，高聚物晶体中既有晶相也有非晶相。关于高分子链在结晶中排列方式问题，至今尚存不同观点的争论。

由于实验条件的限制，所提出的各种模型多少存在一定的片面性，但这些模型可以对实验中观察到的一些现象加以解释，有助于了解高聚物结构与性能之间的关系。

### 1. 缨状链束模型

20 世纪 40 年代通过结晶高聚物的 X 射线图分析，以及所测晶区尺寸远小于分子链长度，提出缨状链束模型。认为结晶高聚物中，晶区与非晶区互相穿插，同时存在，在晶区中分子链互相平行排列形成规整结构，但晶区尺寸很小（10nm 左右），一条分子链可贯穿几个晶区与非晶区，在这种结构中晶区无序取向，非晶区分子链无序紊乱堆砌，如图 1-18 所示。这个模型可以解释结晶高聚物密度低于用晶胞参数计算值，但显然无法描述片晶和球晶的结构。随着电子显微镜技术的发展，使人们对高聚物的结晶结构有了进一步认识，该模逐渐被其他模型所取代。

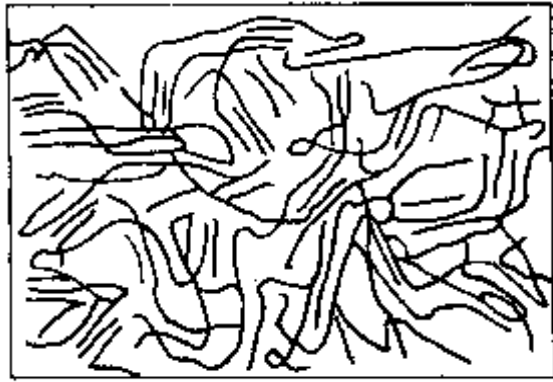


图 1-18 缨状链束模型

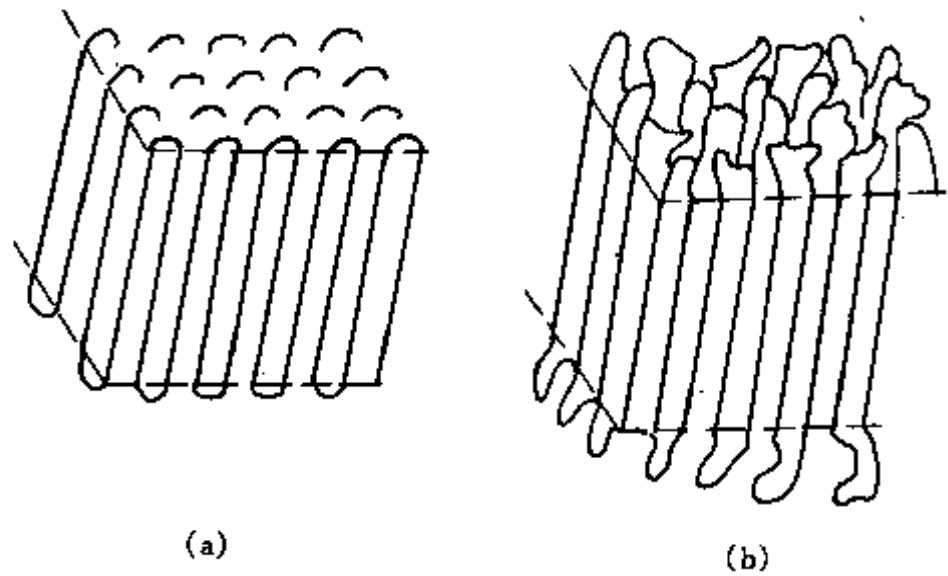


图 1-19 折叠链模型

(a) 近邻规整折叠；(b) 近邻松散折叠

### 2. 折叠链模型

从电镜照片测得单晶晶片厚度约 10nm，远小于分子链长（ $10^2 \sim 10^3$ nm 以上），电子衍射图证实高分子链垂直于晶片。依据以上实验事实 Keller 提出了规整折叠链模型，如图 1-19 (a) 所示，在晶体中高分子链可以很规则地折叠，但此模型无法解释晶体中的缺陷及晶片表面的结构松散问题。为此，他人又提出了松散折叠链模型及多层片晶跨折叠模型，如图 1-19 (b)、图 1-20 所示。

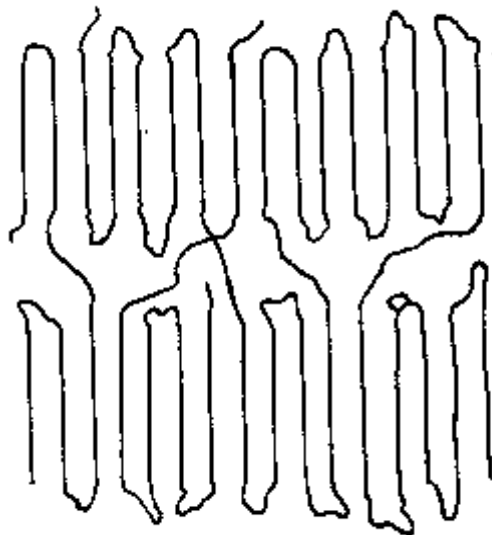


图 1-20 多层片晶折叠链

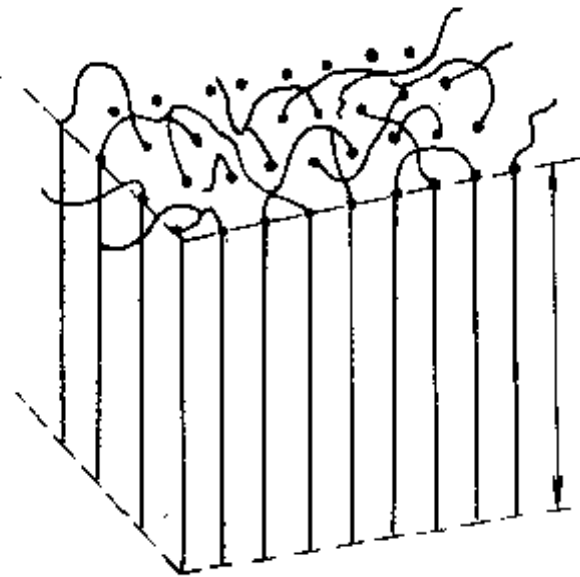


图 1-21 插线板模型



### 3. 插线板模型

Flory 从他的高分子无规线团形态的概念出发, 认为高聚物结晶时, 分子链作规整近邻折叠的可能性很小, 只能局部链段作必要调整, 分子链完全无规进入晶片, 相邻排列的两段分子链并不属同一根分子链。形成多晶片时, 一根分子链可以从一个晶片通过非晶区进入到另一个晶片, 若再回到厚晶片也不是邻近再进入。就一层晶片看, 在非晶区中的那段分子链, 如同接线板上的电线, 毫无规律, 也不紧凑。所以, 称此模型为插线板模型, 如图 1-21 所示。

#### (四) 结晶度

从以上讨论可知, 结晶高聚物通常为晶相和非晶相共存的非均相物质, 晶区含量的多少对高聚物性能影响很大。为了定量地描述这种两相的结构状态, 引入结晶度的概念。结晶度是指结晶高聚物中晶区部分所占的质量百分数  $X_{c,w}$  或体积百分数  $X_{c,v}$ 。橡胶分子链柔顺, 分子链长, 在很短的结晶时间内, 大分子很难规整堆砌, 结晶度为 20%~30%, 塑料与纤维可达 40%~90%。

$$X_{c,w} = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\%$$

$$X_{c,v} = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$$

式中  $W, V$ ——分别表示质量, kg, 体积,  $m^3$ ;

$c, a$ ——分别表示结晶、非结晶。

#### (五) 结晶高聚物的性能

结晶高聚物的结晶形态、结晶度及晶粒大小直接影响制品性能。

##### 1. 渗透性与耐热性

高聚物的渗透性是指低分子不断向大分子间隙扩散的过程。

结晶高聚物的密度高于非晶高聚物, 是因为晶区高聚物分子链规整紧密排列所致。而密实的结晶结构很难使低分子物质渗入并扩散。因此橡胶等高聚物结晶后, 抗透气性、耐酸碱腐蚀性、耐氧化及耐油性能均有所提高。

高聚物结晶后, 晶区分子链段不能运动, 分子间作用力增大, 因而提高了抵抗热破坏的能力; 结晶态是热力学的稳定体系, 解结晶需要吸收大量的热。因此结晶可以提高塑料纤维类高聚物的热变形温度, 即提高耐热性。

##### 2. 物理机械性能

结晶对高聚物性能的影响很大。结晶使链段活动空隙减少, 分子间力增大, 所以冲击强度降低, 拉伸强度、定伸应力与硬度增加。结晶对橡胶拉伸强度的影响尤为明显, 如表 1-7 所示。不同品种的橡胶在拉伸过程中能否结晶, 其强度相差甚大, 结晶后的橡胶总是贯穿着非

表 1-7 橡胶的强伸性能

胶 种	拉伸强度/MPa		扯断伸长率, %	
	未加补强剂	加补强剂	未加补强剂	加补强剂
氯丁橡胶	25~30	22~30	800~900	500~600
天然橡胶	20~30	25~34	700~850	550~650
丁基橡胶	15~20	10~22	700~800	650~750
丁苯橡胶	3.0~5.0	20~25	500~600	600~700
丁腈橡胶	3.0~4.5	25~30	500~700	500~600
聚硫橡胶	0.7~1	4~8	400~800	250~450

晶分子链，拉伸中，晶区承担应力，非晶区部分的链段和分子链构象的改变分散应力，宏观表现出高的拉伸强度，纯胶硫化胶便具有使用价值，所以称在拉伸过程中结晶的橡胶为自补强性橡胶，结晶度越高，自补强性越好，如氯丁橡胶的自补强性高于天然橡胶与丁基橡胶。

对于塑料制品，其拉伸强度和硬度也随结晶度的提高而增大，形变能力降低。此外，塑料制品的力学性能与晶粒尺寸密切相关，晶粒尺寸过大，聚集态的结构不均匀程度则高，受力时，易造成应力集中，使拉伸强度及冲击强度降低。

### 3. 光学性能及产品尺寸稳定性

非晶态高聚物一般都是透明的，如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）等均相物质。受光照射时，可见光在其内部的传播不发生光散射现象，因此可以直接透过，有机玻璃的透光率超过硅玻璃。结晶高聚物为两相共存的非均相体系，可见光照射后在其内部会发生折射和散射现象，使透光率大大降低。结晶度越高，晶粒尺寸越大，透光率就越低。但当晶粒尺寸小于可见光波的二分之一波长时，结晶不影响透光率。

在塑料制品的加工中，若冷却定型速度过快，使制品内、外层冷却速度不等，导致产品的结晶不完善，或各处结晶度、晶粒尺寸相差较大。该产品在使用过程中，在应力的作用下，其结晶度会继续增加，导致产品收缩变形。

## 四、高聚物的非晶态

### （一）非晶态高聚物的结构模型

关于非晶态高聚物的分子排列结构有两种观点：一种认为非晶结构是完全无序的；另一种则认为非晶结构是局部有序的。

#### 1. 无规线团模型

无规线团模型认为非晶高聚物中的每一根大分子都取无规线团的构象，高分子链间可以相互贯穿、缠结，整个高聚物是均相的，如图 1-22 所示。此模型是建立橡胶弹性理论的基础；可以解释非晶高聚物分别在本体和在溶液中进行交联反应时，其交联程度无明显差异这一事实；大分子在溶液与在本体中旋转半径相近的实验结果也支持了这一模型的存在。

#### 2. 两相球粒模型

两相球粒模型认为高聚物非晶态包含粒状物和粒间区两个部分。粒状物包括有序区和粒界区，有序区由按一定间距平行排列的分子链段组成，大小为  $2\sim 4\text{nm}$ ，周围为  $1\sim 2\text{nm}$  的粒界区，粒界区由折叠链弯曲部分、链段组成。粒间区则由无规线团状分子链、粒状物的连接分子链及低分子量分子组成，大小为  $1\sim 5\text{nm}$ ，如图 1-23 所示。这种模型可以解释高聚物结晶速度快及橡胶具有的弹性回缩力等问题。

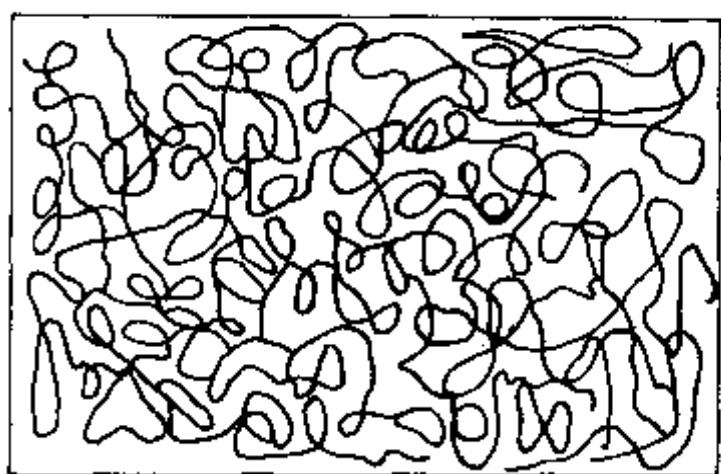


图 1-22 无规线团模型

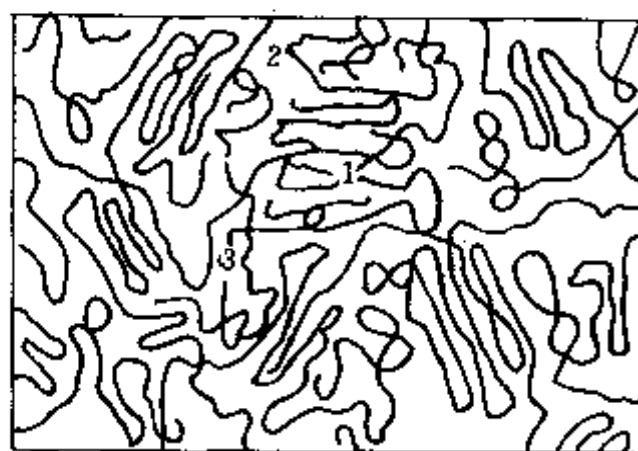


图 1-23 两相球粒模型

1—有序区；2—粒界区；3—粒间区

## (二) 非晶态高聚物的性能

由于非晶态高聚物分子排列的整体无规性,致使非晶态高聚物的力学、光学、热学等许多性能具有各向同性的特点,类似于液体的一些特征。尤其是处于高弹态的橡胶更具有许多液体的性质。

橡胶的泊松比  $\mu$  与液体相近,可以看作是\*\*不可压缩体\*\*。泊松比  $\mu$  又称为横向形变系数,为截面收缩率与轴向伸长率的绝对比值:

$$\mu = \frac{|\epsilon_1|}{|\epsilon|}$$

式中  $\epsilon_1$ ——横向形变率;

$\epsilon$ ——轴向形变率。

材料在变形过程中体积不变时,横向形变率与轴向形变率的比值  $\mu=0.5$ ;如果体积发生变化,则  $\mu<0.5$ 。各种材料的泊松比如表 1-8 所示。

表 1-8 各种材料的泊松比

材 料	固 体				液 体		轻质硫化胶
	玻 璃	钢	铸 铁	铝	水	烃 类	
$\mu$	0.25	0.25~0.33	0.23~0.27	0.32~0.36	约 0.5	约 0.5	0.49

从表 1-8 可见,固体材料的  $\mu$  值都比 0.5 小得多,所以在拉伸时体积增大,压缩时体积减小。液体的泊松比接近 0.5,所以形变中是\*\*不可压缩物质\*\*。橡胶的  $\mu$  值非常接近于液体,约为 0.49,形变时体积也几乎没有变化。有人做过精确的测定,证明橡胶在压缩时的体积变化如此之小,以致形变量达 200%~300%,甚至更大时,完全可看作是\*\*不可压缩的物体\*\*。只是在很高的压力下,橡胶才显示出微小的压缩性,其体积形变模量高达 2720MPa。

橡胶几乎是\*\*不可压缩\*\*这一概念是实际工作中不可忽略的重要原则。此原则在模具设计、防震橡胶制品的结构设计、估计橡胶的溶胀压力及热胀压力方面都十分重要。

橡胶的热胀系数与液体同数量级。任何物质在受热时,由于分子运动的加剧或原子、离子振动幅度的增大,体积会发生膨胀。体积随温度的变化通常用体胀系数  $\beta$  或线胀系数  $\alpha$  表示:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

式中  $L$ ——样品的长度;

$V$ ——样品的体积。

表 1-9 中各种材料的体积膨胀系数,从中可以看出,橡胶的体积膨胀系数介于强极性液体水和非极性有机液体之间,与液体同一数量级 ( $10^{-4}$ ),而比固体大一个数量级。这一特性可用于模具设计中定量估算胶料硫化时的收缩率。

表 1-9 各种材料的体积膨胀系数

材 料	固 体			液 体		橡 胶	
	钢	铝	玻 璃	水	乙 烷	天 然 胶	含 30%炭黑的硫化胶
$\beta/K^{-1}$	$3 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-5}$	$2 \sim 3 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$11 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$

橡胶的压力传递特性与液体相似。根据帕斯卡原理，加在封闭液体上的压强按原来的大小向各方向传递。橡胶与液体相似，某一部分所受的压力也能传递至各个方向，该特性可用于密封制品的自封设计。图 1-24 列举了管道橡胶密封的两种情况。为了保证有良好的密封性能，橡胶件与法兰接触界面处的摩擦力必须大于管子内部液体压力  $p_{液}$ 。摩擦力大小与正压力成正比，而界面处的正压力  $p_{挤}$  可通过压缩密封制件来产生。在图 1-24 (a) 的情况下，需将螺栓拧紧，但这种方法毕竟是有限的，在稍高的内压下就会发生泄漏。如果将橡胶密封件嵌入沟槽中〔见图 1-24 (b)〕，这样会由于压力的传递，产生附加挤压力  $p_{液}$ ， $p_{挤} + p_{液} > p_{液}$ ，形成了自动密封效果。

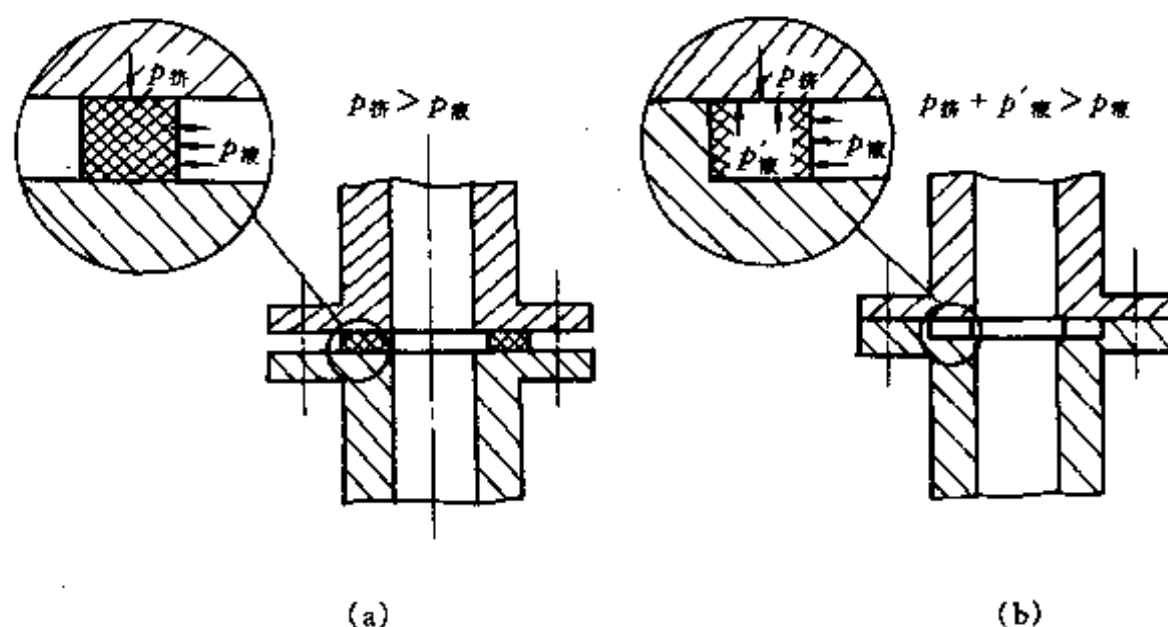


图 1-24 橡胶液体特性用于自封设计

其他如形变能力、导热系数与温度的关系，橡胶也与液体相似。这完全归因于高弹态的橡胶的分子链段运动及分子链的堆砌方式与液体分子相类似的特点。在成型加工理论方面，无论是混炼、压出、注射、溶解、溶胀还是粘合工艺，都可把橡胶看成液体来研究。

## 五、高聚物的取向

### (一) 取向与解取向的概念

高分子链具有高度的几何不对称性，在外力场作用下，高分子链沿外力场方向有序排列的现象称为高聚物的取向；由于高聚物的取向状态在热力学上是一种非平衡态，一旦外力场除去，分子的热运动将使有序结构自发地趋向无序化，这种取向了的分子趋向无规排列的过程叫解取向。

取向与结晶虽然都使高分子的排列有序，但不同的是取向只是一维或二维有序，是被动过程；而结晶是三维有序，是自发的，因为结晶时要释出热量而趋于稳定。

按照外力作用的方式，高分子材料的取向可分为单轴取向和双轴取向两大类。

单轴取向——材料只沿一个方向拉伸，高分子链或链段沿拉伸方向排列，如图 1-25 (a)。单轴取向中，高聚物长度增加，厚度和宽度减小。如合成纤维的纺丝过程：喷丝、拉伸即为单轴取向过程。

双轴取向——材料沿两个相互垂直的方向拉伸，高分子链或链段倾向于与拉伸平面平行排列，但在平面内分子的排列是无序的。如图 1-25 (b) 所示。双轴取向中高聚物的面积增加，厚度减小。如高聚物薄膜或板材的取向。

### (二) 取向度

为了比较材料的取向程度，引入了取向度的概念，它是取向材料结构特点的重要指标，也

是研究取向程度与材料性能关系的重要参数。

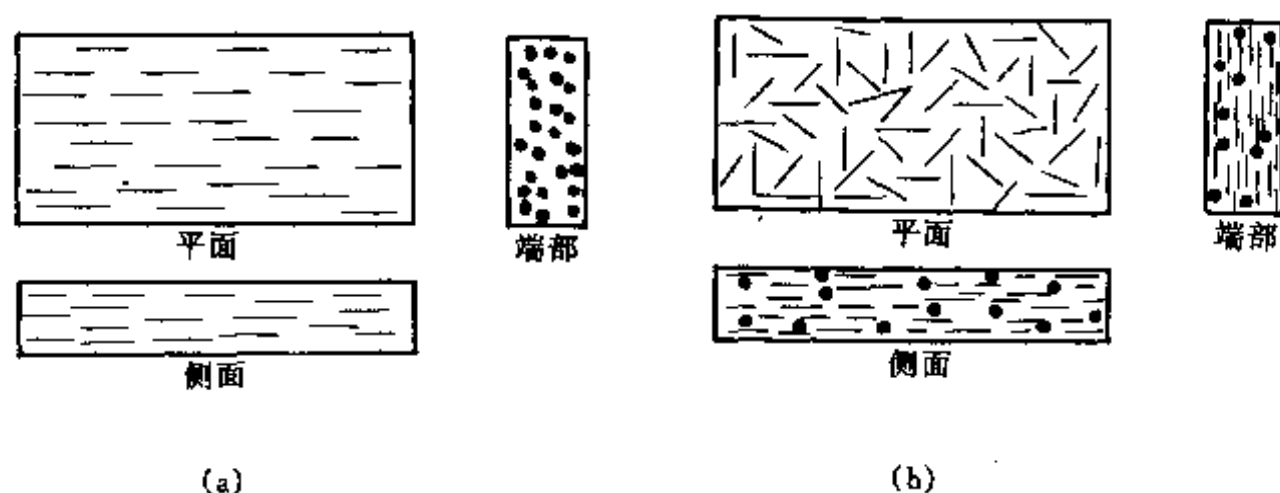


图 1-25 取向高聚物中分子链排列示意图

(a) 单轴取向; (b) 双轴取向

高聚物材料的取向度用取向函数  $f$  来表征:

$$f = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)$$

式中  $\theta$ ——分子链主轴方向与取向方向之间的夹角, 称为取向角。见图 1-26。

对于理想的单轴取向, 所有分子链都沿着取向方向平行排列, 平均取向角  $\bar{\theta} = 0$ ,  $\overline{\cos^2 \theta} = 1$ , 因此  $f = 1$ ; 对于完全未取向的材料,  $f = 0$ ,  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$ ,  $\bar{\theta} = 54^\circ 44'$ 。高聚物的取向度通常在 0~1 之间。

### (三) 取向机理

高分子有两种运动单元, 整链和链段, 因此, 非晶态高聚物可能有两类取向——链段取向和大分子链取向, 如图 1-27 所示。

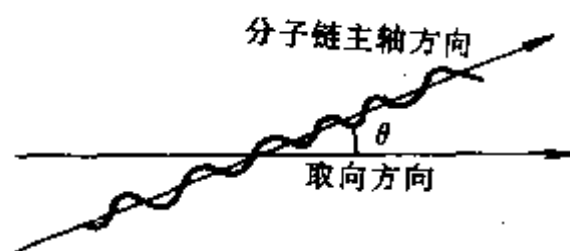


图 1-26 取向角  $\theta$  示意图

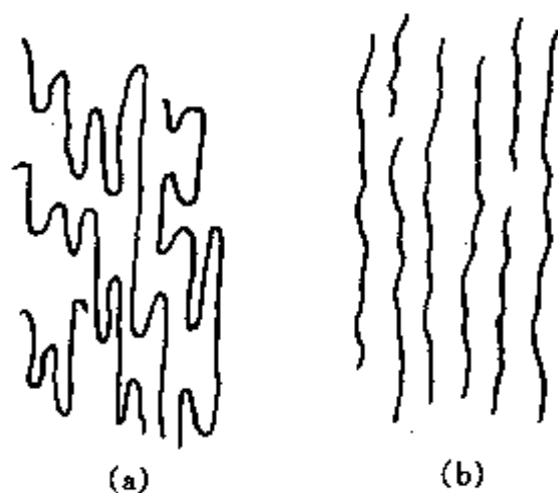


图 1-27 高分子取向示意图

(a) 链段取向; (b) 分子链取向

链段取向时, 链段沿外力场方向平行排列, 但整个分子链的排列可能是杂乱无章的; 分子链取向时, 整条大分子链沿外力方向平行排列, 但链段未必取向。

取向过程是链段运动的过程, 必须克服高聚物内部的粘滞阻力, 因而完成取向过程需要一定的时间。两种运动单元所受到的阻力大小不同, 因而两种取向过程的速度有快慢之分。在外力作用下, 将首先发生链段的取向, 然后才是整个分子的取向。高弹态时, 因粘滞阻力很大, 仅发生链段取向; 粘流态时, 因粘滞阻力降低, 才会产生大分子链取向。

从热力学角度讲, 取向是一种非平衡态, 解取向则是自发过程, 外力场使分子链取向, 一旦外力场除去, 大分子链发生解取向, 取向快者, 解取向也快, 所以一般是链段先解取向, 之后是整个分子链解取向。为了维持取向状态, 必须在高分子取向后使温度迅速降到其玻璃化温度以下, 使分子和链段的运动“冻结”起来。

对于结晶高聚物, 因有晶区和非晶区, 取向时, 非晶区发生链段、大分子取向; 晶区发生微晶取向, 即伴随着晶片倾斜、滑移过程, 原有折叠链晶片被拉伸破坏, 重排为取向的聚

集态，可以形成新的取向折叠链晶片、伸直链晶体（如图 1-28 所示）或由球晶转变为微纤结构等。高分子取向中发生的聚集态变化，取决于结晶高聚物的类型和取向条件（如温度、拉伸速率及拉伸倍数等）。

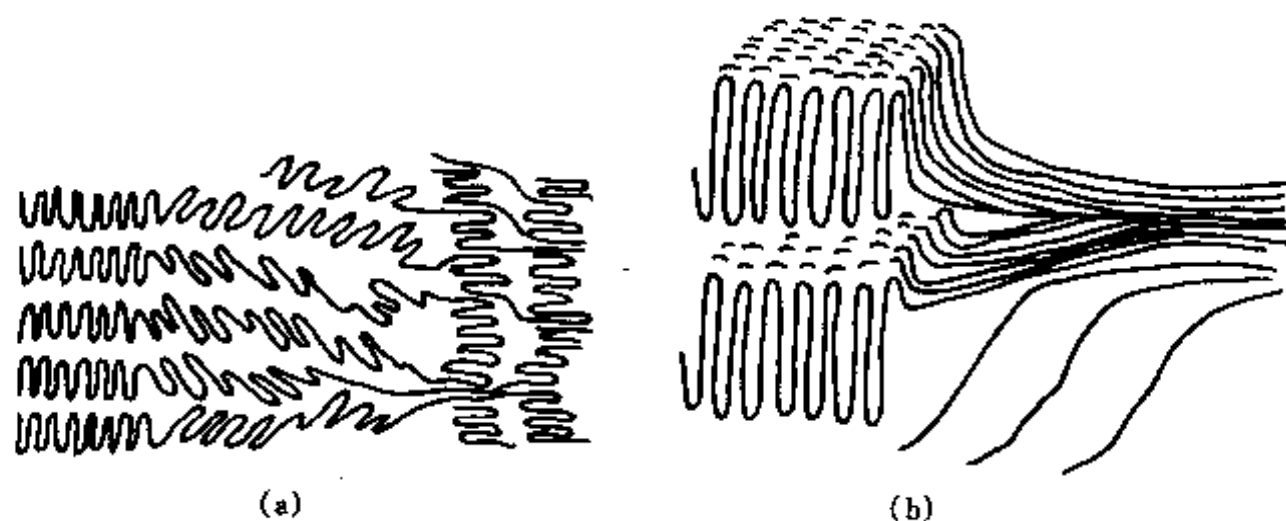


图 1-28 晶态高聚物拉伸取向时结构变化示意图

(a) 形成新的取向折叠链结晶；(b) 形成完全伸直链结晶

结晶高聚物的取向态比非晶高聚物的取向态较为稳定，因为这种稳定性是靠取向的晶粒来维持的，在晶格破坏之前，解取向是无法发生的。

#### (四) 取向对高聚物性能的影响

取向对高聚物的力学强度有显著的影响，尤其是拉伸强度。单轴取向后，与取向轴平行方向的拉伸强度大为增强，而与取向轴垂直方向的拉伸强度则有所减弱。例如，尼龙等合成纤维生产中广泛采用牵伸工艺来大幅度提高其拉伸强度，未拉伸前尼龙的强度为 68.9MPa，拉伸后可达 460.8~558.6MPa。目前，一些研究工作者正在利用拉伸取向以获得伸直链晶片为主的超高模量和超高强度的纤维。此外，与牵伸提高纤维取向度从而提高其拉伸强度的同时，断裂伸长率降低了很多，这使纤维的弹性太小，呈现脆性，受热时易收缩。橡胶工业中广泛采用尼龙等合成纤维做骨架材料，要求使用的纤维材料不但有高强度，还要有一定的尺寸稳定性，以防止高温硫化后制品产生收缩变形。所以需对纤维进行热定型处理。具体作法是在适当的温度下，用慢的取向过程使整个高分子链得到良好的取向，以达高强度，然后在很短的时间内用热空气和水蒸气吹一下使链段解取向，而大分子链还保持取向，这样处理过的纤维即可满足要求。

双轴取向改善了单轴取向时力学强度弱的缺点，使薄片或薄膜在平面内两个方向上都倾向于具有单轴取向的优良性质。与未取向材料相比，双轴取向的薄膜或薄片在平面的任何方向上均具有较高的拉伸强度。断裂伸长率和冲击强度，抗开裂能力也有所提高。

取向高聚物除具有上述力学上的各向异性外，还具有光学性质的各向异性和热传导的各向异性。当光线通过各向异性的物体时，将产生双折射现象。光线通过各向同性的物体时，则不产生双折射现象。无定形高聚物在未拉伸状态下是各向同性的，单向拉伸时，透明高聚物（如聚苯乙烯）产生光的双折射现象，即具有光学性质的各向异性。因此，常用光学双折射法测定高聚物的取向程度和种类。

取向的结晶高聚物具有热传导各向异性，而非结晶高聚物的取向样品对热传导各向同性。这可通过下述试验加以证明，在上述两种高聚物薄膜表面各涂一层石蜡，水平放置，然后用一小热源接近两薄膜下面，石蜡开始熔化，取向的结晶高聚物表面石蜡熔化区域呈椭圆形，而取向的非晶高聚物表面石蜡熔化区域呈圆形。究其原因，晶相高聚物取向，分子链远程有序，



在非常小的区域内也有高度有序的取向结构。而非晶高聚物取向后，分子链无远程有序，在非常小的区域内也无有序性，因此，热传导反映了非常小的结构单元的取向程度。

### 习题与思考题

1. 简述分子间作用力的类型及其表示方法。
2. 为什么说橡胶兼有液体和固体的双重性？
3. 何谓高分子的取向及结晶？它们有何不同？研究取向和结晶对高聚物加工有何实际意义？
4. 取向对高聚物材料的力学性能有什么影响？
5. 什么叫结晶度？结晶度的大小对高聚物性能有哪些影响？
6. LDPE 与 HDPE 的密度分别为  $925$  和  $970 \text{ kg/m}^3$ ，根据 PE 在结晶态和无定形态下密度分别为  $1000 \text{ kg/m}^3$  和  $850 \text{ kg/m}^3$ ，试计算上述两 PE 的结晶度。

### 第三节 高聚物的分子运动和热转变

高聚物结构与性能之间的关系是高分子加工理论的基本内容。由于结构是决定分子运动的内在条件，而性能是分子运动的宏观表现，所以，了解分子运动的规律可从本质上揭示高分子不同的结构与千变万化的性能之间的关系。例如，常温下的橡胶是弹性体，可用来作轮胎、减震制品等，但是，一旦温度降到  $-100^\circ\text{C}$  左右，便失去了弹性，变得像玻璃一样又硬又脆；又如有机玻璃室温是坚硬的固体，当加热到  $100^\circ\text{C}$  附近，变得像橡胶一样柔软而富有弹性。诸如此类的事实充分说明，对于同一种高聚物，如果所处的温度不同，那么分子运动状况就不相同，材料所表现出的宏观物理性质就不同。因此，通过学习分子热运动的规律，了解高分子在不同温度下所处的力学状态及热转变特性等，对于合理选用加工设备、材料、确定加工工艺条件及对高分子材料进行改性等都是非常重要的。

由于高聚物分子量很大，与小分子相比，它的分子运动及转变又有其独特之处。

#### 一、高分子热运动的特点

##### (一) 运动单元的多重性

从长链高分子结构角度来看，除了整个高分子主链可以运动之外，链内各个部分还可以有多重运动，如分子链上的侧基、支链、链节、链段等都可以产生相应的各种运动。

①整条高分子链的运动。这是高分子链质量中心的相对位移，主要发生在不可逆的流动变形过程中。

②链段运动。在分子链质量中心不变的情况下，一部分链段通过单键内旋转相对于另一部分链段运动，高分子链可反复伸展、卷曲。主要发生在可逆的高弹形变过程中。

③链节、支链、侧基等小尺寸单元的运动。

④原子在平衡位置附近的振动。

⑤晶区运动。晶格振动、晶型转变等。

高分子运动单元可按大小划分，整个大分子链称大运动单元，其他称为小运动单元。几种运动单元可以同时运动，也可能大的运动单元冻结，小的运动单元运动。温度越低，体系的能量越低，运动单元就越小。

##### (二) 高分子运动对时间的依赖性

在一定的温度和外场（力场、电场、磁场）作用下，高聚物从一种平衡态通过分子运动

过渡到另一种与外界条件相适应的新的平衡态总是需要时间的，这段时间称为松弛时间，这个过程称为松弛过程。这种现象即为高聚物分子运动对时间的依赖性。

高分子运动依赖于时间的原因在于整个分子链、链段、链节等运动单元的运动均需克服内摩擦阻力，即运动是不可能瞬时完成的。例如施加外力将橡皮拉长  $\Delta x$ ，然后除去外力， $\Delta x$  不能立即恢复到零。形变恢复过程开始时很快，以后越来越慢，如图 1-29 所示。若完全恢复将需要相当长的时间。高聚物运动单元具有多重性，分子量具有多分散性，当大小不等的运动单元运动时，所受的内摩擦阻力不同，松弛时间便长短不一，短的仅  $10^{-8}$ s，长的可达  $10^{-1} \sim 10^4$ s，甚至更长，所以高聚物的松弛时间具有宽分布的特征，可用松弛时间谱表示。高聚物的松弛过程是由多个松弛时间极不相同的运动单元而又同时进行松弛的过程组成。

### (三) 高分子运动对温度的依赖性

温度变化对于高聚物分子运动的影响非常显著。温度升高，一方面运动单元热运动能量提高，另一方面由于体积膨胀，分子间距增大，内摩擦阻力减小，松弛过程加快松弛时间缩短。根据实验，松弛时间 ( $\tau$ ) 与温度的关系为：

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$$

式中  $\tau_0$ ——常数，s；

$R$ ——气体常数，J/(K·mol)；

$T$ ——绝对温度，K；

$\Delta E$ ——松弛过程所需活化能，J/mol。

由上式看出，当温度上升时， $\tau$  减小，松弛过程加快，在很短时间内便可观察到分子的松弛现象。反之，温度下降， $\tau$  增大，同样的松弛过程需要在很长的时间才能观察到。由此可见，松弛过程既可在较高温度、较短时间内完成，又可在较低温度、较长时间内完成，即高分子的松弛遵循时温等效原理。

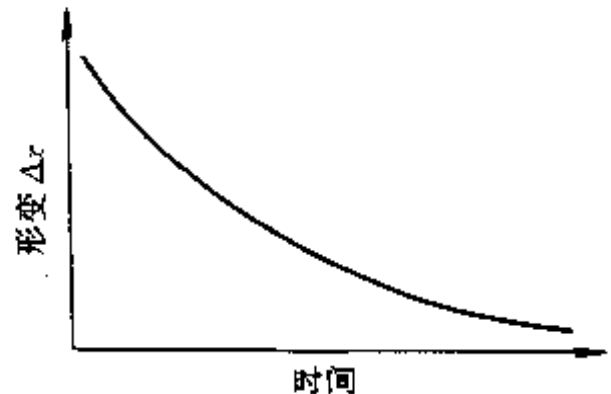


图 1-29 拉伸橡皮的回缩曲线

## 二、高聚物的力学状态

当温度由低到高在一定范围内变化时，高聚物可经历不同的力学状态，各自反映了不同的分子运动状况。用高聚物的温度-形变曲线可对这种变化过程作出直观の説明。

温度-形变曲线可以用以下方法测定：对尺寸一定的高聚物样品施以一定的负荷，然后以恒定的速度升温，测定样品形变量与温度间关系，所得曲线称为温度-形变曲线，也称为热-机械曲线。

高聚物的结构不同，温度-形变曲线也不一样，下面介绍非结晶性、结晶性和交联高聚物的温度-形变曲线。

### (一) 非结晶性高聚物的力学状态

凡是在任何条件下都不能结晶的高聚物称为非结晶性高聚物。例如丁苯橡胶、自由基聚合的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。这类高聚物的温度-形变曲线如图 1-30 所示。由图可见，整条曲线可明显分成五个区域，即玻璃态、高弹态、粘流态三个力学状态和玻璃化转变区与粘流转变区二个转变区。

在玻璃态下，由于温度较低，分子热运动的能量很低，不足以克服主链内旋转的位垒，即链段处于被“冻结”的状态，仅有分子键长、键角的变化。此状态下，高聚物的宏观力学性能表现为形变量很小，约为 0.1%~1%，难以用肉眼观察到，模量很高，约为  $10^3 \sim 10^4$  MPa。

应力与应变的关系服从虎克定律, 这种力学性能称普弹性。处于普弹形变状态的高聚物材料质硬如玻璃, 故称此区间的力学状态为玻璃态。常温下处于玻璃态的高聚物通常用作塑料, 如 PVC、PS、PMMA 等。

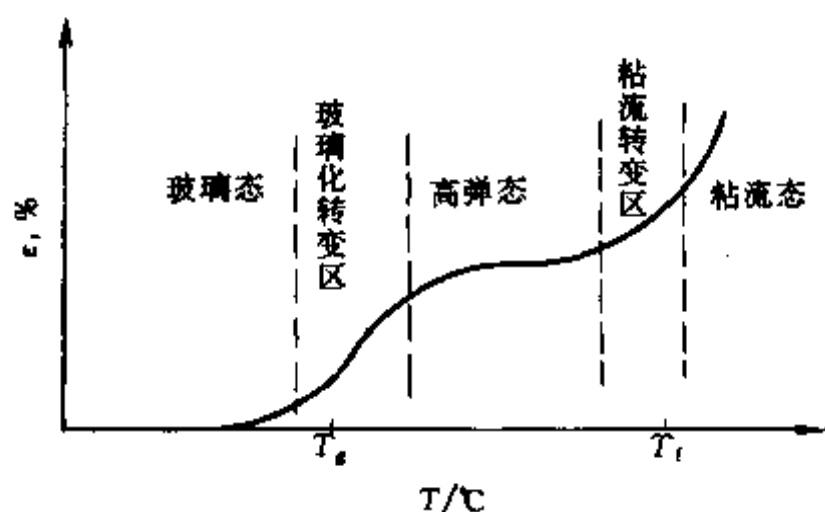


图 1-30 非结晶性高聚物的  
温度-形变曲线

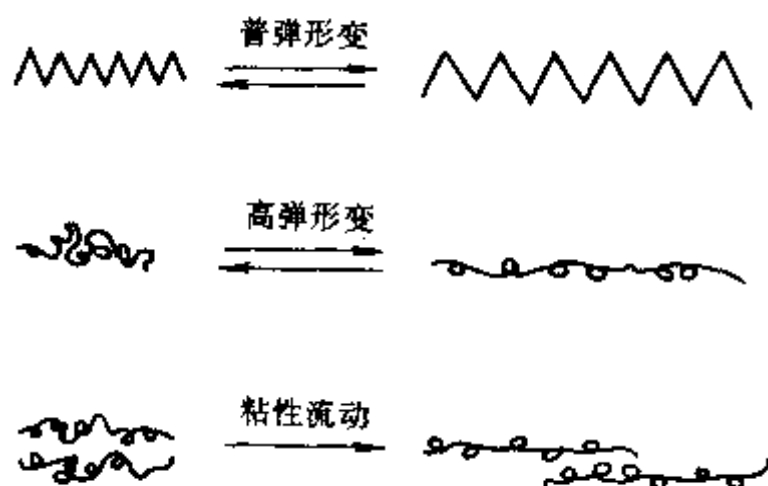


图 1-31 三种力学状态下高聚物的  
分子运动机理示意图

随着温度升高, 分子热运动能量增大, 虽然整个分子还不能运动, 但链段运动被激发, 其松弛时间缩短到和实验测量同一数量级, 高聚物达到玻璃化转变区。该区内材料形变迅速增大, 其他物性如比容、膨胀系数、模量、折光指数等也发生突变。转变区对应的温度称为玻璃化温度, 通常以  $T_g$  表示。由于高聚物的化学结构不同造成链段运动能力不同, 所以不同品种的高聚物的  $T_g$  也不同。 $T_g$  是高聚物材料的特征温度之一。此外对于同一种高聚物, 由于链段长度是一个统计平均值, 不同链段所处的环境也有所不同, 所以材料的玻璃化温度往往不是一个精确的温度点, 而是一个波动的温度范围。

温度高于  $T_g$  后, 链段全部解冻, 并且很容易进行构象改变, 在较小的外力作用下, 分子链就由卷曲变伸展, 外力除去, 大分子由伸展又变回卷曲状, 如图 1-31 所示。材料受力后宏观表现为形变量很大, 约 100%~1000%, 模量低, 约为  $10^{-1}$ ~10MPa。同时, 形变与时间有关, 具有松弛特性, 表现为可逆的高弹形变。这种力学性能称为高弹性, 具有高弹性的这一力学状态叫高弹态。在高弹态, 温度-形变曲线上出现平台, 这是由于随着温度升高, 一方面链段运动能力增加, 形变增大, 另一方面大分子链柔顺性增加, 卷曲程度增大, 两种因素共同作用的结果, 形变大小不随温度变化而变化。常温下处于高弹态的高聚物通常用作橡胶, 如天然橡胶、丁苯橡胶等。

当温度进一步升高, 整个大分子链质量中心移动的松弛时间与实验的观察时间处于同一数量级时, 高聚物在外力作用下开始发生粘性流动, 到达形变迅速增大的过渡区, 即粘流转变区, 这一转变区对应的温度称作粘流温度, 记作  $T_i$ 。

温度高于  $T_i$  后, 材料受力时形变量非常大, 模量很低, 约为  $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ MPa, 此时形变是不可逆的, 这种力学性能称为粘性 (或塑性), 具有粘性 (或塑性) 的这一力学状态称为粘流态。对于高分子材料加工, 如挤出、注射、压延等, 需在粘流态下进行。常温下处于粘流态的高聚物, 通常用作粘合剂、涂料等。

粘流态下的极限最高温度为分解温度, 记作  $T_d$ 。它是高聚物的降解温度。

从相态角度来看, 玻璃态、高弹态、粘流态均属液相, 因为分子间的相互排列均是无序的。它们之间的差别主要是变形能力不同, 这是力学状态上的差别。因此, 材料在玻璃态、高弹态、粘流态之间的转变均不是热力学相变,  $T_g$ 、 $T_i$  是力学状态转变温度, 而不是相转变温

度。

## (二) 结晶性高聚物的力学状态

凡是在一定条件下能够结晶的高聚物称为结晶性高聚物。按照成型工艺条件不同,绝大多数结晶性高聚物可处于晶态,也可以处于非晶态(可从熔体骤冷得到)。而处于晶态的高聚物其结晶程度也不相同,此外,它的分子量又有大有小。因此,结晶高聚物的温度-形变曲线可以呈现不同的类型。

### 1. 结晶性高聚物处于晶态

分子量不太大,结晶度大于40%的高聚物,微晶彼此衔接,形成贯穿整个材料的连续结晶相。结晶相承受的应力要比非晶相大得多,所以温度-形变曲线在温度到达其非晶部分的 $T_g$ 时不出现明显的转折,只有温度升高到 $T_m$ (熔点)时,由于克服了晶格能,晶格被破坏,晶体熔融,高分子链热运动加剧,于是进入粘流态(因 $T_m \geq T_f$ ),见图1-32曲线 $M_1$ 。如果高聚物的分子量很大,以致于 $T_f > T_m$ ,则晶区熔融后,材料未呈现粘流,链段可随着外力的施加(或撤除)而伸展(或卷缩),出现高弹态,直到温度进一步升高到 $T_f$ 以上,才进入粘流态,如图1-32曲线 $M_2$ 所示。

一般地说,高聚物处于高弹态不便于加工成型,而且加工温度过高又容易引起材料分解,使制品的质量降低,所以结晶高聚物的分子量通常应控制的低一些,其下限以满足机械强度的要求为宜。

### 2. 结晶性高聚物处于非晶态

多数结晶性高聚物由熔融状态骤冷(淬火)便可处于非晶态。这类非晶态高聚物与本质上不能结晶的非晶态高聚物不同,当以很慢的速度升温到 $T_g$ 后,链段有可能按照结晶结构的要求重新排列成较规则的晶体结构。采用慢速升温、间歇加载方法测出它们的温度-形变曲线如图1-33所示

对于分子量不太大的非晶态结晶性高聚物,如非晶态等规聚苯乙烯,温度低时处于玻璃态,温度达 $T_g$ 后,链段成为热运动单元,形变增大,同时链段又不断排入晶格呈现晶态,形变又减小,直至温度升高到熔点 $T_m$ ,晶体结构重新解体而进入粘流态,如图1-33曲线 $M_1$ 所示。如果分子量较大,粘流温度 $T_f$ 较高, $T_f > T_m$ ,那么到达 $T_m$ 以后,材料先进入高弹态,最后达 $T_f$ 时整个分子链运动进入粘流态,见图1-33曲线 $M_2$ 。

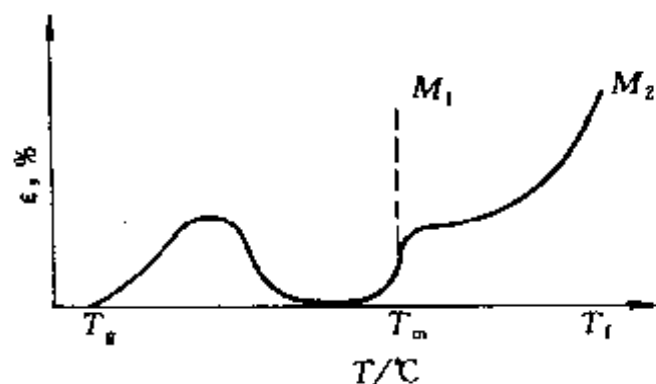


图1-33 结晶性高聚物处于非晶态时的温度-形变曲线

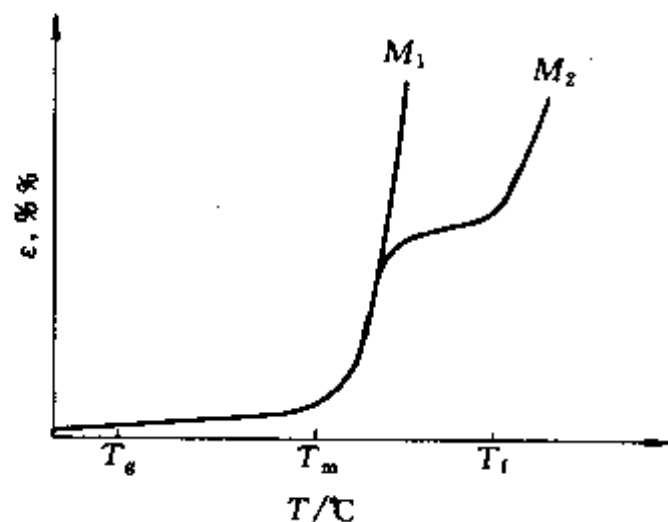


图1-32 结晶高聚物的温度-形变曲线

如果以很快的速度升温,那么温度升至 $T_g$ 时,链段来不及排列到晶格中,得到的温度-形变曲线与非结晶性高聚物的温度-形变曲线相同,不出现形变峰。

### (三) 交联高聚物的力学状态

橡胶等高聚物经硫化(交联)后,高分子链之间以化学键力结合,若不破坏化学键,分子间不能相对位移,所以不存在粘流态。高弹态的形变能力随交联度的提高而变差。当交联度增高至一定程度(如交联点间的分子量小于链段分子量)时,也不出现高弹态,见图1-34。

#### (四) 影响温度-形变曲线的因素

##### 1. 分子量及分子量分布

高聚物的结构相同时，其分子量对温度-形变曲线有较大的影响，如图 1-35 所示。

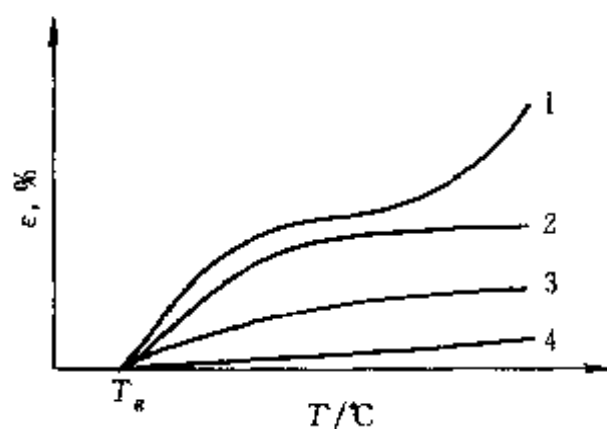


图 1-34 交联对高聚物温度-形变 ( $\epsilon$ ) 曲线的影响

1—未交联；2, 3, 4—交联度依次增大

当分子量小于或等于链段分子量时，高聚物仅出现玻璃态与粘流态， $T_g$  与  $T_f$  重合，并随分子量的增加， $T_g$  不断提高，如图 1-35 中曲线  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ ， $M_1 < M_2 < M_3$ ， $M_3$  为链段分子量， $T_{g1} < T_{g2} < T_{g3}$ 。

当分子量大于链段分子量时，高聚物呈现出力学三态，随分子量的增加， $T_g$  不变， $T_f$  逐渐提高，如图 1-35 中曲线  $M_4 \sim M_7$ ， $M_4 < M_5 < M_6 < M_7$ ， $T_{g4} = T_{g5} = T_{g6} = T_{g7} = T_{g3}$ ， $T_{f4} < T_{f5} < T_{f6} < T_{f7}$ 。

造成上述现象的主要原因是，分子链长度不够一个链段长时，运动单元只是整个分子，所以  $T_g$  与  $T_f$  重合，随着分子量的增加，分子解冻所需能量增加， $T_g$ （也即  $T_f$ ）不断提高。当分子量大于链段分子量时，则有整条分子链和链段两种运动单元，体现链段运动特征的高弹态出现。由于链段的大小主要取决于分子链的柔顺性和邻近分子间的相互影响，与整个分子链的长短关系不大，所以  $T_g$  不变。但是，随着分子量的增加，大分子间产生相对位移的内摩擦阻力增大， $T_f$  增高。可见，分子量增加，高弹区范围 ( $T_g \sim T_f$ ) 扩大，如果需要高聚物材料在相当宽的温度范围内具有高弹性，如橡胶，就要求有较高的分子量。但要注意，分子量过大， $T_f$  太高，一方面给成型加工造成困难，另一方面  $T_f$  易接近甚至超过材料的分解温度  $T_d$ ，制品质量降低。分子量对高聚物热转变温度的影响及不同温度下呈现的力学状态综合图示如图 1-36 所示。图中  $T_b$  为脆化温度。

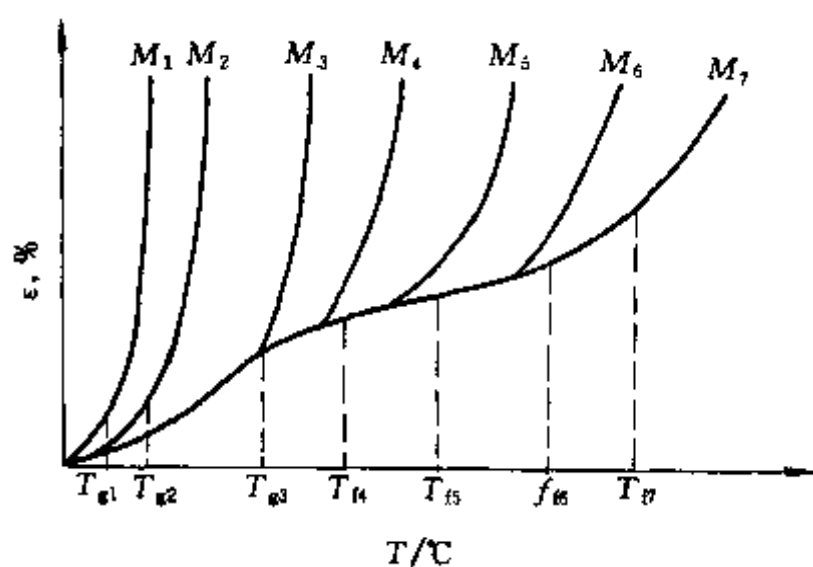


图 1-35 分子量对温度-形变曲线的影响， $M_1 \sim M_7$  分子量渐增

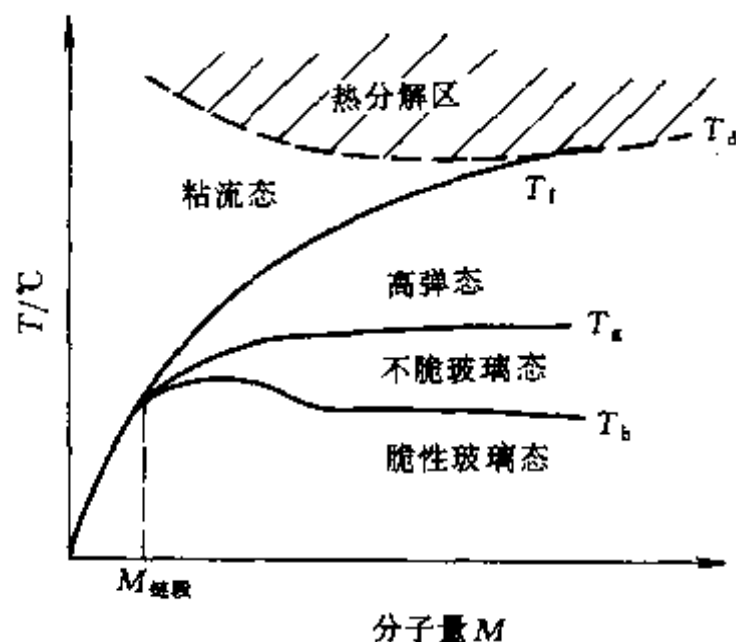


图 1-36 分子量对高聚物的热转变温度及力学三态的影响

分子量分布对粘流转变有较大影响。分布窄者，大分子间产生相对位移时，所需克服的内摩擦阻力基本相近，因此，粘流温度范围窄，粘流转变区曲线斜率上升较快。分布宽者，分子链长短相差较大，分子间产生相对位移的内摩擦阻力相差也较大，分子量低的在较低温度下就开始流动，分子量高的在较高温度下才流动，因而粘流转变温度范围宽，粘流转变区形变增加平缓，曲线斜率上升慢。由此可见，适当加宽分子量分布，可降低高分子材料的加工



温度。

## 2. 高聚物的性质

高聚物大分子的柔顺性对温度-形变曲线影响很大。分子量相同,柔顺性高者 $T_g$ 明显低于柔顺性差者,因而具有较宽的高弹态温度区间。柔顺性差,高分子的 $T_g$ 高, $T_g$ 与 $T_i$ 接近,高弹态的温度区间窄。倘若高聚物的分子链柔顺性好,分子量又高,因 $T_g$ 低而 $T_i$ 高,则其高弹态的温度区间便非常宽。这两种柔顺性不同的高聚物的温度-形变特性如图1-37中的曲线2、4所示,曲线3为柔顺性介于曲线2和曲线4之间的高聚物。曲线1、5为结晶性高聚物。

## 三、非晶态高聚物的玻璃态及玻璃化转变

### (一) 玻璃态的特征

在 $T_g$ 以下,高聚物处于玻璃态。高聚物大分子在玻璃态中的排列比低分子玻璃中分子排列的无序程度高,所以,高聚物玻璃态的许多性能与低分子玻璃态不同。高聚物进入玻璃态后,往往并不立即出现脆性,如有机玻璃就是典型的例子。有机玻璃拉伸时,形变可达100%~200%,外力去掉后,形变不能恢复,当加热至 $T_g$ 以上时,形变可回缩回去,显然这是一种弹性形变。因此把这种玻璃态聚合物在外力作用下出现的高弹现象叫强迫高弹现象。强迫高弹现象的产生是因为在玻璃态,被冻结了的链段间还留有一定的活动空间,即自由体积,在较大外力作用下,冻结的链段还可进行一定程度的构象调整,外力去掉后,被调整的链段构象也随之冻结,即产生强迫高弹形变。橡胶也有类似情况,例如丁腈橡胶的耐寒性较差,进入玻璃态后虽然变硬,但并不发脆,只有在更低的温度下才呈现脆性。高聚物出现脆性的温度叫脆化温度,用 $T_b$ 表示。据此,高聚物的玻璃态可分为两个区域, $T_b \sim T_g$ 之间为硬而不脆的玻璃态, $T_b$ 以下为硬而脆的玻璃态,参阅图1-36。

脆化温度比玻璃化温度低,它们之间的温度范围取决于大分子链的柔顺性。柔顺性差的刚性链分子, $T_g$ 与 $T_b$ 之间的温度范围宽;柔顺性好的大分子, $T_g$ 与 $T_b$ 很接近,有的几乎重合。例如天然橡胶的 $T_g$ 和 $T_b$ 相差就不大,因此,进入玻璃态后,立即呈现脆性玻璃态的特征。这是因为柔顺性高的大分子的链段短,短的链段被冻结前体积收缩得较多,堆砌比较紧密,链段的活动余地很少,所以,不易出现强迫高弹现象。

高聚物的脆化温度受外力作用速度影响较大,提高外力作用速率,会使 $T_b$ 大大提高。因此,在慢速作用下不脆的橡胶,在高速下就可能变脆。橡胶低温变脆的特性已在冷冻去边、废胶低温粉碎成胶粉等方面得到应用,获得了显著的社会及经济效益。

### (二) 玻璃化转变理论

目前,对于高聚物的玻璃化转变有两种理论解释,即热力学理论和自由体积理论。广为接受的为自由体积理论。

自由体积理论认为,物质(液体或固体)的总体积由两部分组成:一部分是由组成物质的分子所占据的体积,称为“占有体积”;另一部分是由分子间的间隙所占有的体积,称为“自由体积”,它们以大小不等的空穴无规分布在高聚物中,提供了分子的活动空间,使分子

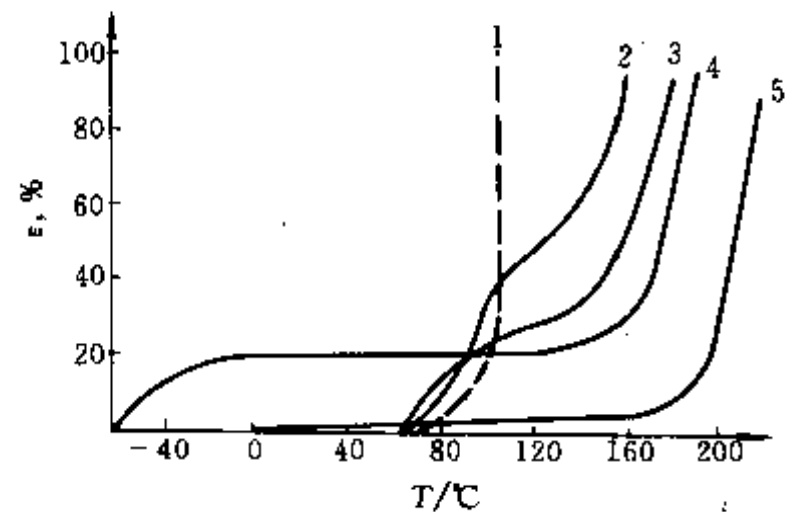


图1-37 几种高聚物的温度-形变曲线

1—聚乙烯; 2—聚苯乙烯; 3—聚氯乙烯;  
4—聚异丁烯; 5—聚酰胺



链可能通过转动和位移而调整构象。通常，当高聚物冷却时，自由体积逐渐缩小，到达玻璃化温度时，自由体积达到最低值，高聚物进入玻璃态。在玻璃态下，由于链段运动被“冻结”，自由体积也被冻结，并维持一恒定值。

高聚物自由体积随温度的变化，反映到高聚物的温度-比容曲线上，如图 1-38 所示。当温度低于  $T_g$  时，高聚物的体积随温度升高发生的膨胀仅仅是由于大分子振幅、键长等变化引起的正常分子的热膨胀，显然这种膨胀是较小的。而当温度高于  $T_g$  后，链段获得了足够的运动能量，所以，随着温度的升高，除了键长、振幅变化引起的膨胀外，还有自由体积本身的膨胀。因此，比容随温度增高而增大的速率明显高于玻璃态。高聚物由玻璃态到高弹态的温度-比容曲线发生转折，而转折点所对应的温度即为玻璃化温度。实际实验结果，曲线并不发生尖锐地转折，习惯是将两不同变化率的直线延长，取其延长线交点所对应的温度为  $T_g$ 。

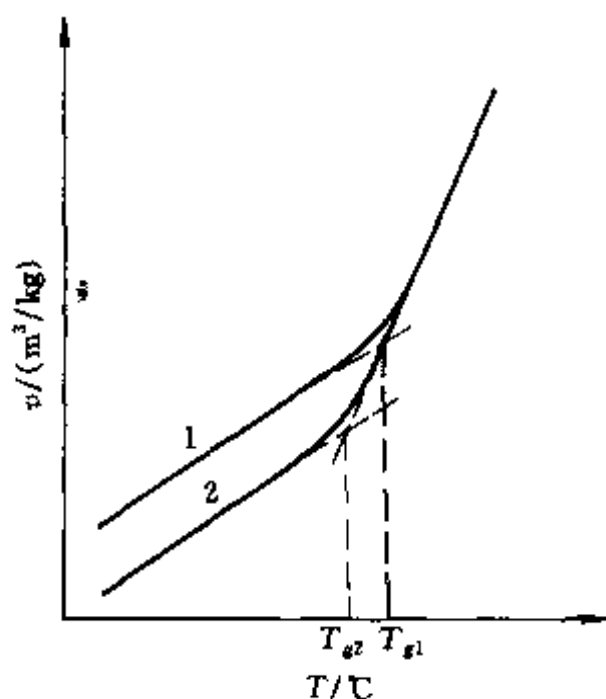


图 1-38 非晶高聚物的  
温度-比容曲线图

1—快速冷却；2—慢速冷却

高聚物的玻璃化转变过程是一个体积松弛过程。当高聚物由高弹态向玻璃态转变时，随温度降低，自由体积减小，分子链调整构象趋于紧密堆积，宏观表现为高聚物体积逐渐收缩。这要经过一段相当长的时间才能达到与某一温度（如  $T_g$ ）相对应的平衡体积，这就是体积松弛现象。这一现象表现在高聚物发生玻璃化转变时，与冷却（或加热）速度密切相关，如图 1-38 所示。如果冷却速度快，体系的粘度增加也快，链段过早地被冻结在还未来得及逸出的自由体积中，所以曲线在高比容下出现拐点， $T_g$  就高。相反，冷却速度慢，自由体积逸出量大，分子链紧密堆积，曲线在低比容下出现拐点， $T_g$  就低。若冷却速度足够慢，自由体积的减少和链段构象的调整能同步进行，这时曲线的拐点几乎消失，也就测不出  $T_g$ 。一般变温情况下，高聚物的体积变化速度总是落后于温度的变化速度，即玻璃化转变实际是体积松弛现象。这个问题对于塑料制品的成型工艺及性能有很大影响，若成型时的冷却速度太快，制品中不仅残存较大应力，而且存在较多的自由体积，存放过程中，自由体积就不断逸出，导致产品变形。

### （三）影响玻璃化温度的因素

玻璃化温度是高分子材料应用的重要温度界限之一，如： $T_g$  是橡胶使用的下限温度，若要提高其耐寒性，则要求橡胶的  $T_g$  越低越好。 $T_g$  是非晶塑料及纤维使用的上限温度，为了提高其耐热性，要求高聚物应有较高的  $T_g$ （结晶高聚物应有较高的熔点）。因此，研究高聚物的玻璃化温度及其影响因素，可指导高聚物的合成、选材及应用。

由于玻璃化转变是与分子运动有关的现象，而分子运动又与分子结构及外界条件密切相关，所以，凡是影响到高分子热运动能力的各种因素，就必然会影响到高聚物的  $T_g$ 。

#### 1. 大分子的化学结构


（1）主链结构 高分子链的柔顺性是决定高聚物  $T_g$  的最重要的因素。主链柔顺性越好，玻璃化温度越低。

大分子主链由饱和单键构成的高聚物，由于分子链可以绕单键进行内旋转，所以  $T_g$  都不高。不同单键中，内旋转位垒较小者， $T_g$  较低。

例如：

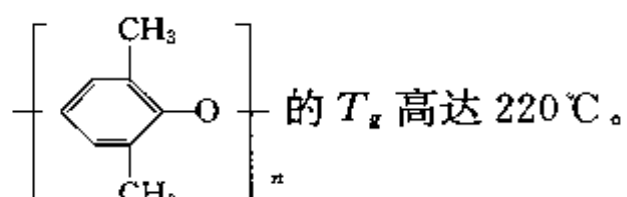
高聚物	聚二甲基硅氧烷	聚甲醛	聚乙烯
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(Si-O)}_n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{-(CH}_2\text{-O)}_n$	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$
$T_g/^\circ\text{C}$	-123	-83	-68

大分子主链中含有孤立双键的高聚物,虽然双键本身不能内旋转,但双键旁的 $\alpha$ 单键更易内旋转,所以 $T_g$ 都比较低。例如,二烯类橡胶都有较低的 $T_g$ 。

高聚物		$T_g/^\circ\text{C}$
顺丁橡胶	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n$	-105
天然橡胶	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)}_n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-73
丁苯橡胶	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m$ 	-60

若双键不是孤立双键而是共轭双键,如聚乙炔 $\text{-(C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C)}_n$ ,则分子链不能内旋转,刚性极大, $T_g$ 很高。

主链引入苯基、联苯基、萘基等芳杂环后,分子链刚性增加,故 $T_g$ 增高。例如,聚苯醚



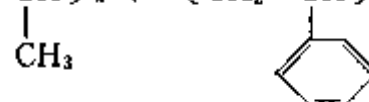
(2) 侧基结构 大分子链上的侧基极性高、体积大、数量多,大分子链的柔顺性低, $T_g$ 高。侧基特性对高聚物 $T_g$ 的影响如表1-10所示。

表 1-10 一些高聚物的玻璃化温度

高聚物	$T_g/^\circ\text{C}$	高聚物	$T_g/^\circ\text{C}$	高聚物	$T_g/^\circ\text{C}$
乙丙橡胶	-60	丙烯腈 31%~35%	-38	聚丙烯腈	104
氯丁橡胶	-42	丙烯腈 36%~40%	-22	丁基橡胶	-70℃
丁腈橡胶		聚乙烯(线型)	-68	聚氯乙烯	87
丙烯腈 24%以下	-50	聚丙烯(全同)	-10	聚偏二氯乙烯	-19
丙烯腈 25%~30%	-46	聚苯乙烯	100		

由表1-10可见,氯丁橡胶、丁腈橡胶的 $T_g$ 均比乙丙橡胶及前面提到的天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶高,这是因为侧基极性高所致。随极性侧基数量增多, $T_g$ 上升,如丁腈橡胶根据丙烯腈含量的不同有四个品种,丙烯腈含量增多, $T_g$ 增高。

侧基的体积大,分子链内旋转受阻碍程度大, $T_g$ 升高,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯的 $T_g$ 依次升高,这是因为三种高聚物〔即 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$ 、 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ 、 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ 〕的侧基



体积依次增大之故。

应当强调指出,侧基的存在并不总是使 $T_g$ 增大的。例如,侧基在主链上的对称性对 $T_g$ 有很大影响,侧基分布对称, $T_g$ 低。丁基橡胶的 $T_g$ 为 $-70^\circ\text{C}$ ,低于全同聚丙烯的 $T_g$ ,聚偏二氯乙烯的 $T_g$ 低于聚氯乙烯。

## 2. 分子量

当高聚物的分子量在临界分子量（链段分子量）以下，随分子量增加， $T_g$  升高。当高聚物的分子量高于临界分子量后，分子量再增加，对  $T_g$  基本无影响。如图 1-39 所示。玻璃化温度是链段解冻所需温度。分子量高于链段分子量后，分子量再增加，只增加链段的数量，而不影响链段的大小，所以不会影响  $T_g$ 。

由于常用高聚物的分子量要比链段分子量大得多，所以分子量对  $T_g$  基本无影响。

## 3. 交联

当大分子交联点间的分子量远远大于链段分子量时，即交联密度很低，链段的运动基本不受交联键的影响，所以，交联对  $T_g$  影响不大。当交联密度提高后，交联键阻碍链段运动时， $T_g$  便随交联密度的提高而上升。掺用 30 多份硫黄的天然橡胶在硫化过程中结合硫量与其  $T_g$  的关系如图 1-40 所示。由图可见，当结合硫量在 2% 以下时，对天然橡胶的  $T_g$  影响不大。当结合硫量超过 8% 以后，随结合硫量的增加  $T_g$  很快上升。结合硫量达 30% 左右时， $T_g$  可高达 80~85℃。

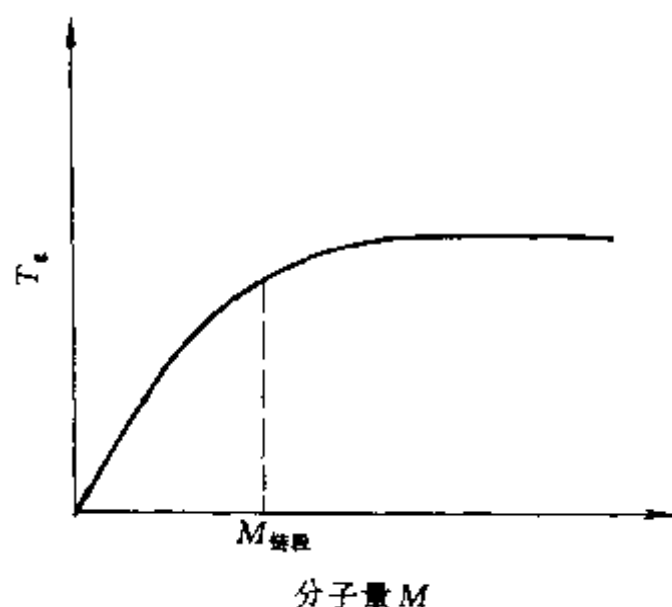


图 1-39 分子量对  $T_g$  的影响

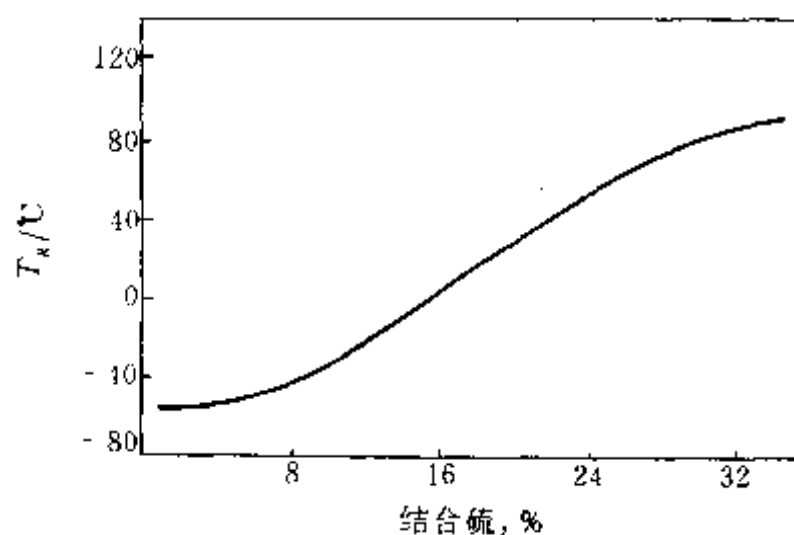


图 1-40 结合硫的天然橡胶与  $T_g$  的关系

## 4. 增塑剂

添加某些低分子组分使高聚物  $T_g$  下降的现象称为增塑作用，所加的低分子物质称增塑剂。由于增塑剂能渗入高聚物分子链之间，减弱了大分子间的相互作用力，因此  $T_g$  下降。例如，纯聚氯乙烯的  $T_g$  为 87℃，室温下为硬塑料，但加入 45% 邻苯二甲酸二丁酯后， $T_g$  可降至 -30℃，室温下呈类似橡胶的弹性体。

## 5. 作用力及其作用频率

不同的作用力方式对高聚物  $T_g$  的影响不同。张力可强迫链段沿张力方向运动，因此，在张力作用下，高聚物的  $T_g$  降低。如聚氯乙烯无张力时， $T_g = 78^\circ\text{C}$ ，张力为 19.6MPa 时， $T_g = 50^\circ\text{C}$ 。压力可使高聚物的自由体积减少，链段运动困难，只有继续提高温度，链段才能运动，所以  $T_g$  增高。如含硫量为 19.5% 的硫化天然橡胶，当压力为 0.1MPa 时， $T_g$  为 36℃，当压力增至 81.1MPa 时， $T_g$  为 45℃。

由于玻璃化转变是一个松弛过程，外力作用的速度不同将引起转变点的变化。外力作用频率高（或速度快），链段运动跟不上外力的作用速度， $T_g$  升高。相反，外力作用频率低，则  $T_g$  低。此问题具有重要的实际意义，如当设计快速着陆的飞机轮胎配方时，必须考虑外力作用速度对橡胶  $T_g$  的影响，若使用频率超出设计条件时，轮胎变硬脆，易断裂爆破而出现危险。

## 6. 升、降温速度

快速冷却得到的  $T_g$  比缓慢冷却得到的  $T_g$  来得高 (图 1-38)。这是由于玻璃化温度是链段运动的松弛时间与观察时间相当时的温度。一方面, 温度降低, 体系粘度迅速增大, 链段运动的松弛时间迅速增加; 另一方面, 冷却速率决定了观察时间, 冷却越快, 观察时间越短, 要求产生玻璃化转变时高分子链段运动的松弛时间也越短。所以, 升 (降) 温速度快, 测得的  $T_g$  高。通常, 升 (降) 温速度提高 10 倍, 测得的  $T_g$  高  $3^\circ\text{C}$ 。通常测定  $T_g$  采用的升温速度为  $1\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

#### 7. 共聚与共混

共聚对  $T_g$  的影响取决于共聚方法 (无规、交替接枝或嵌段)、共聚组成及共聚单体的化学结构。

无规共聚物, 由于两种单体在大分子链上无规排布, 不能分别形成各自的链段, 故只能出现一个  $T_g$ 。交替共聚物可以看作是由两种单体组成一个单体单元的均聚物, 也只能一个  $T_g$ 。接枝和嵌段共聚物, 存在一个  $T_g$  还是两个  $T_g$ , 取决于两种均聚物的相容性。当两组分完全达到热力学相容时, 只出现一个  $T_g$ ; 若不能相容时, 两组分分别形成各自独立运动的链段, 故可显示两个  $T_g$ 。通常这两个  $T_g$  接近, 但又不完全等于两组分各自均聚物的  $T_g$ 。

大多数共混物是宏观均相而微观相分离, 是非均相体系, 一般存在两个  $T_g$ 。若共混物为完全互溶的均相体系, 则存在一个  $T_g$ 。

#### 四、结晶高聚物的热转变

高聚物按其能否结晶可分成两大类: 结晶性和非结晶性高聚物。

非结晶性高聚物温度降至  $T_g$  以下, 链段运动冻结, 进入玻璃态。但此时分子排列并非远程有序, 仍然是无序的, 称为过冷液体。所以, 玻璃化转变不是相变而是松弛过程。结晶性高聚物处于非晶态时, 情况也是这样。

对于晶态高聚物 (结晶性高聚物处于晶态), 分子排列达到了远程有序。由晶态转变为熔融态的过程是在平衡条件下进行的, 属于热力学相变, 故称之为结晶高聚物的主转变。

##### (一) 生成结晶的条件

高聚物结晶的必要条件是大分子结构的对称性和规整性, 这是影响高聚物结晶能力的主要结构因素。此外, 结晶还需要提供充分条件——温度和时间。

##### 1. 高分子的结构与结晶能力

(1) 链的对称性和规整性 高分子链的结构越简单, 对称性越高, 规整性越好, 越容易规则排列形成高度有序的晶格。

例如, 聚乙烯与聚四氟乙烯, 结构简单, 对称又规整, 所以非常容易结晶, 结晶度可达 95%, 无法得到完全非晶态的样品。而一般结晶高聚物的结晶度仅 50% 左右。

再如, 自由基聚合的无规立构聚氯乙烯  $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n$ , 由于氯原子的引入破坏了大分子链的对称性和规整性, 应属非结晶性高聚物范畴。但是, 由于氯原子的极性较大, 分子链上相邻的氯原子相互排斥且彼此错开排列, 形成近似于间同立构的结构, 所以有微弱的结晶能力,

使其具有很低的结晶度。聚偏二氯乙烯  $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}\right)_n$  的分子链的对称性比聚氯乙烯高, 所以结

晶能力比聚氯乙烯强, 偏二氯乙烯与近 20% 的氯乙烯共聚物的结晶度达 50%~60%。无规立构的聚丙烯属于非结晶性高聚物, 但是聚异丁烯 (丁基橡胶) 却属于结晶性高聚物, 特别是

在拉伸条件下容易结晶，这同样是由于其分子链具有较高的对称性之故。

对于双烯类高聚物，例如丁苯橡胶、丁腈橡胶是无规共聚物，分子链规整性受到破坏，完全不能结晶。天然橡胶、氯丁橡胶的分子链规整性好，都比较容易结晶。天然橡胶和氯丁橡胶还有顺式、反式之分，如图 1-41 所示。反式结构比顺式结构更规则、更紧凑些，结晶也更容易，结晶度也更大些。

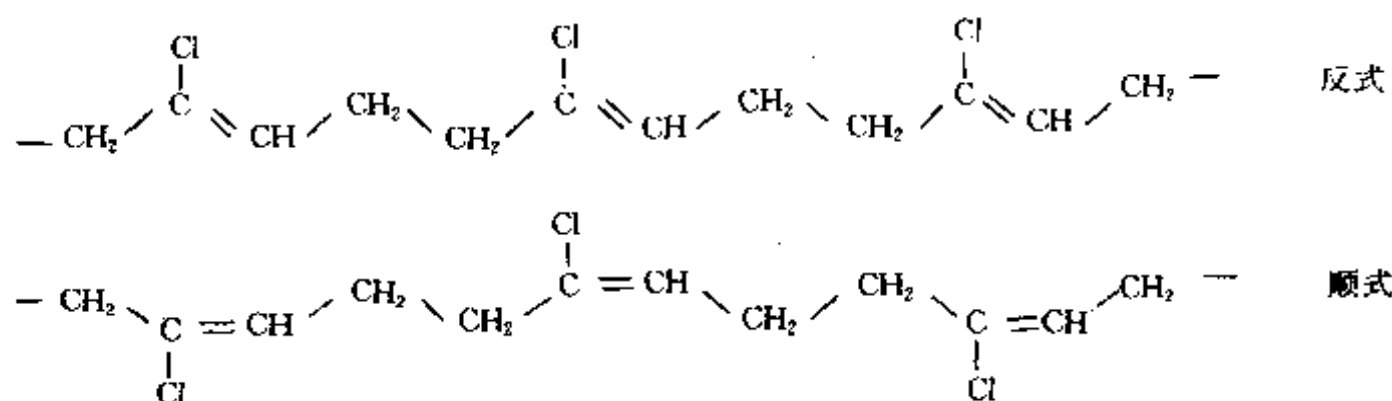


图 1-41 氯丁橡胶顺反结构示意图

(2) 适当的柔顺性和分子间作用力 聚合物结晶时，要通过链段的运动使高分子向晶核表面扩散和排列，所以链的柔顺性较好，结晶能力就较强。如聚乙烯的结晶能力很强，而主链上含较多苯环的聚碳酸酯，由于分子链的运动能力太差，通常情况下很不容易结晶。但是，柔顺性太大时，分子链虽然容易排入晶格，但也容易从晶格上脱落，所以实际上也不能结晶。如聚二甲基硅氧烷就是由于链的柔顺性太大而实际不能结晶的一例。

适当的分子间作用力，有利于巩固已形成的结晶结构。如尼龙 6、尼龙 66 等，借助于氢键所形成的结晶结构相当稳定，最大结晶度可达 50%。但当分子间作用力过大时，链的内旋转困难，阻碍了分子运动，结晶能力减弱。如聚丙烯腈分子链带有强极性、体积大的腈基 ( $-\text{CN}$ )，内旋转极困难，它虽然还属于结晶性高聚物，但结晶却很困难。

(3) 共聚物的结晶能力 无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性，从而使结晶能力降低。如果两种共聚单元的均聚物均具结晶能力，且它们的晶型相同时，这种共聚物是可以结晶的，通常，晶胞参数要随共聚物组成而变化。若各均聚物晶型不同时，共聚物能否结晶，主要决定于共聚物中不同结构单元所占的比例。当一种组分占优势时，该共聚物是可以结晶的，含量少的组分作为结晶缺陷存在。当两组分配比较接近时，结晶能力大大减弱，如乙丙共聚物就是如此，丙烯含量达 25% 左右时，产物便不能结晶而成为乙丙橡胶。

嵌段共聚物的各个嵌段基本上保持着相对的独立性，其中能结晶的嵌段将形成自己的晶区。如聚酯-丁二烯-聚酯嵌段共聚物，聚酯仍可较好的结晶，形成微晶区，起到物理交联作用，而聚丁二烯段在室温下可以有很高的弹性，使共聚物成为一种良好的热塑性弹性体。

(4) 交联 高聚物经交联后，因大分子的对称性、规整性降低，所以结晶能力与结晶度均下降。但一般交联密度低，如软质硫化胶，这种影响不明显。随交联密度的增加，上述影响越来越明显，直至不能结晶，如硬质橡胶无晶态结构。对于结晶能力强的高聚物，即便是低度交联，也会使大分子的结晶能力有较大程度降低。如氯丁橡胶硫化前 32℃ 就开始结晶，-5℃ 结晶速度最快；而硫化后 21℃ 才开始结晶，-10℃ 左右结晶速度最快。

## 2. 外界条件

(1) 时间和温度 大分子结构的对称性、规整性及适宜的柔顺性提供了生成结晶的可能性，但并不充分。生成结晶的充分条件是时间和温度。结晶过程是大分子链由无规堆砌向三维空间有序排列的过程，这个过程需要一定的时间。该时间的长短取决于分子链运动能力

的大小及形成结晶结构的稳定性,即结晶速度的高低。通常,规定将结晶进行到最终结晶程度的一半时所需时间的倒数 $t_{\frac{1}{2}}^{-1}$ ,作为实验温度下的结晶速度。 $t_{\frac{1}{2}}^{-1}$ 越小,结晶速度越低,结晶所需时间越长。

结晶速度与温度有关,温度的高低对结晶速度的影响很大。天然橡胶结晶速度与温度的关系如图 1-42 所示。在 $-25^{\circ}\text{C}$ 左右时,天然橡胶的结晶速度最大。 $5^{\circ}\text{C}$ 以上,天然橡胶不能结晶。在降温过程中,开始结晶速度增加,但后来经过一极大值而下降。低于 $-50^{\circ}\text{C}$ 后,天然橡胶也不能再结晶。对于其他高聚物,尽管结晶速度变化的温度范围各不相同,但是它们的变化趋势是相同的,即均呈单峰形,而且结晶温度范围都在其玻璃化温度及熔点之间,在某一适当温度下将出现结晶速度的极大值。其原因可以这样解释:高聚物的结晶过程也像低分子一样包含两个过程。第一个过程是先形成热力学稳定的晶核,叫晶核生成过程。然后高分子链进一步堆砌到晶核上使晶体增长,第二个过程叫晶体增长过程。结晶速度取决于这两个速度的加和。成核过程涉及到晶核的生成和稳定,是一个热力学问题,故靠近熔点,生成的晶核易被剧烈的分子热运动所破坏,成核速度极慢,结晶速度极小。随温度降低,成核速度加快,结晶速度增加,所以在熔点与结晶速度极大值的温度范围内,晶核生成速度是结晶总速度的控制步骤;晶体增长取决于链段向晶核扩散和规整堆砌速度,是一个动力学的问题,故靠近 $T_g$ ,链段运动的能力大大降低,晶体生长速度极慢,结晶速度也极小。随温度增高,链段运动的能力增强,结晶速度增加,所以在 $T_g$ 与结晶速度达极大值的温度范围内,晶体增长速度是结晶总速度的控制步骤。结晶温度接近 $T_g$ 或熔点时,结晶总速度基本为零。当在某一温度下,晶核生成速度和晶体增长速度相匹配达一最佳值时,结晶总速度达极大值。实验表明,聚合物在温度约等于其熔点的 $0.8\sim 0.85$ 时,结晶速度最大。计算时需用绝对温度。一些橡胶结晶的基本参数如表 1-11 所示。

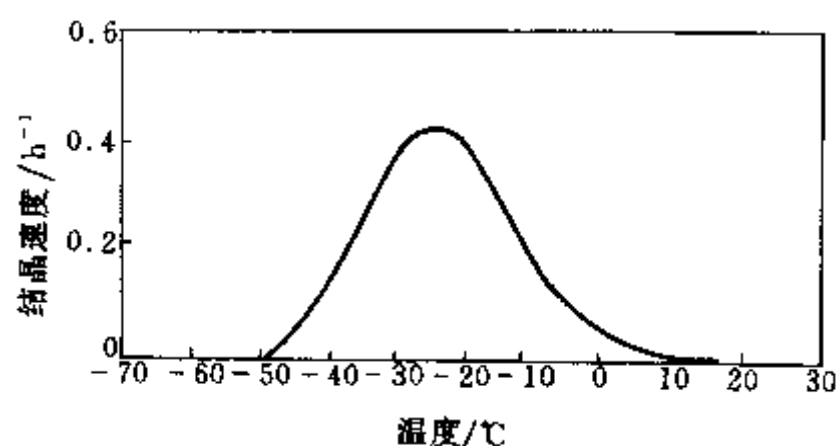


图 1-42 天然橡胶结晶速度与温度的关系

表 1-11 一些橡胶结晶的基本参数

胶 种	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{始}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{终}}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
天然橡胶	-25	+5	-40	28
顺丁橡胶	-55	-20	-80	—
氯丁橡胶	-10	+32	-30	80
丁基橡胶	-40	-20	-50	128
硅橡胶	-80	-30	-110	
聚氨酯橡胶	-5~-10	+50	-40	

注:  $T_{\max}$ ——结晶速度最快时的温度;

$T_{\text{始}}$ 、 $T_{\text{终}}$ ——结晶开始和结晶终了的温度;

$T_m$ ——熔点时的温度。

(2) 拉力 拉力可强制大分子链高度取向,有序程度增加,这不仅促使高聚物结晶,而且大大提高其结晶速度,同时也改变了其结晶形态。例如天然橡胶在室温下不结晶,在 $0^{\circ}\text{C}$ 结



晶也需数百小时,但将其拉伸,几秒钟内即可结晶。这就是硫化天然橡胶抗张强度高的原因之一。常将拉伸结晶现象称为橡胶的“自补强”性能。

再如涤纶(聚对苯二甲酸乙二酯)自然结晶时,温度低于 90℃就很难发生,但在 80℃一经拉伸就立即结晶,比自然结晶时的速度快 1000 倍,而且结晶结构比较完善。涤纶纤维生产中也正是在 80~100℃之间进行二次拉伸以获得高强度和高耐热性。

## (二) 结晶高聚物的熔融

### 1. 熔限和熔点

物质由结晶状态转变为液态的过程称为熔融。按照热力学的定义,这种转变是一级相变,即转变温度与保持平衡的两相的相对数量无关。

高分子晶体的熔融与低分子晶体的熔融本质上是相同的,都属于热力学一级相转变过程。但是,两者的熔融过程是有差异的。低分子晶体的熔融温度范围很窄,只有 0.2℃左右,整个熔融过程中,体系的温度几乎保持不变。而高聚物晶体却边熔融边升温,整个熔融过程发生在一个较宽的温度范围内,这一温度范围称为熔限。结晶全部熔化的温度定为高聚物的熔点( $T_m$ )。

结晶高聚物的熔融过程之所以具有较宽的熔限主要归因于其晶体结构的不完善性和两相(晶相和非晶相)共存的结构特征。结晶温度对天然橡胶的熔限和熔点的影响如图 1-43 所示。

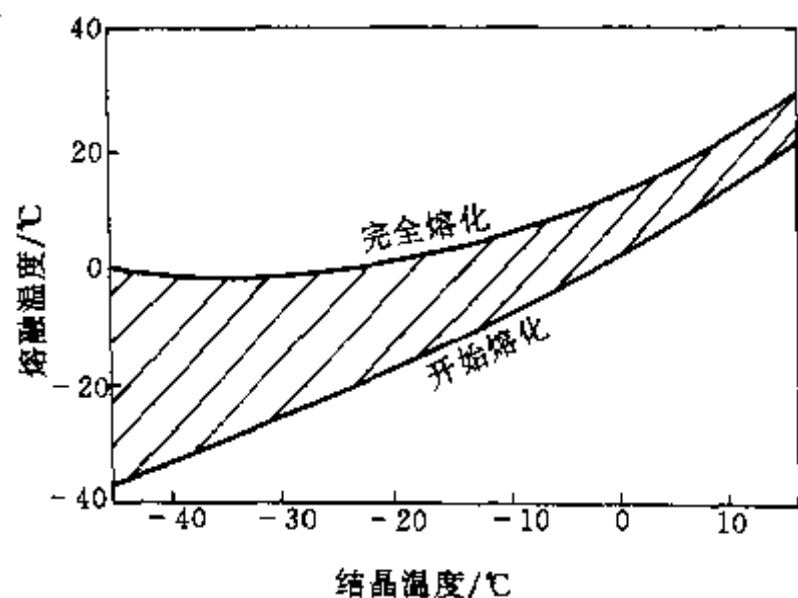


图 1-43 天然橡胶的熔融温度与结晶温度的关系

由图可见,结晶温度越低,熔点也越低,熔限越宽。这是因为结晶温度低,链段运动能力差,使分子链不能充分地调整构象,结晶结构不完善,晶体形态差异较大,晶相与非晶相界面间由于链段的相互牵制作用使内应力也高,因而在较低的温度下就开始熔化,结构形态差异较大的晶体共存状态使熔限宽。结晶温度高,分子链来得及相调整和规整排列,两相间内应力小,结晶结构较完善,晶体形态差异小,所以形成的结晶高聚物的熔点高,熔限窄。

### 2. 影响高聚物熔点的因素

结晶高聚物的熔点为其重要的性能参数,对于塑料、纤维等高聚物而言,也是其耐热性的指标。熔点总是高于玻璃化温度,因此,结

晶高聚物总比同类无定形高聚物的耐热性好。可见促使高聚物结晶,提高  $T_m$ ,是提高高聚物耐热性的手段之一。

#### (1) 分子结构对 $T_m$ 的影响 包括以下几方面。

a. 分子间作用力。增加高分子链间的相互作用力,即在主链或侧基上引入极性基团或氢键,晶格间的吸引能增大,从而可提高  $T_m$ 。例如,大分子主链上含有酰胺基—CONH—,酰亚胺基—CONCO—,氨基甲酸酯—NHCOO—,脲—NH—CO—NH—;侧基含有羟基—OH,胺基—NH<sub>2</sub>,腈基—CN,硝基—NO<sub>2</sub>等。这些基团对分子间作用力的贡献都比次甲基—CH<sub>2</sub>—大,所以含有上述各基团的高聚物的熔点都较高,如表 1-12 所示。

b. 分子链的刚性。由于刚性分子链的运动能力较差,结晶时,排入晶格较难,从晶格上解脱下来也难,故大分子链刚性增加, $T_m$  提高。通过在主链上引入共轭双键、芳环、杂环,或

表 1-12 分子间作用力对高聚物  $T_m$  的影响

高聚物	结构单元	$T_m/^\circ\text{C}$	高聚物	结构单元	$T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	137	聚己内酰胺	$\text{-(NH(CH}_2\text{)}_5\text{CO)}_n\text{-}$	225
聚偏二氯乙烯	$\text{-(CH}_2\text{-}\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}\text{)}_n\text{-}$	198	聚丙烯腈	$\text{-(CH}_2\text{-}\overset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{)}_n\text{-}$	317

在侧基上引入庞大而刚性基团，均可达到提高熔点之目的。如聚乙烯 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 的  $T_m$  为  $137^\circ\text{C}$  而聚对二甲苯 $\text{-(CH}_2\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 的  $T_m$  高达  $530^\circ\text{C}$ ；尼龙-66 $\text{-(NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO)}_n\text{-}$   $T_m$  为  $265^\circ\text{C}$ ，而芳香尼龙 $\text{-(NH}_2\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-NHCO-C}_6\text{H}_4\text{-CO)}_n\text{-}$ 的  $T_m$  为  $430^\circ\text{C}$ 。

c. 分子链的对称性和规整性。增加主链的对称性和规整性，可使分子在晶体中排列的更为紧密，故熔点高。例如，分子结构高度对称。分子链刚硬如棒的聚四氟乙烯的熔点高达  $327^\circ\text{C}$ 。因此常被用来作仪表设备的耐热垫圈（片）。通常对于二烯类高聚物，反式高聚物比顺式高聚物的熔点高些，如反式聚异戊二烯（杜仲胶）， $T_m$  为  $74^\circ\text{C}$ ，而顺式聚异戊二烯， $T_m$  仅为  $28^\circ\text{C}$ 。一些高聚物的熔点如表 1-13 所示。

表 1-13 一些聚合物的熔点

高聚物	$T_m/^\circ\text{C}$	高聚物	$T_m/^\circ\text{C}$	高聚物	$T_m/^\circ\text{C}$
聚异戊二烯（顺式）	28	聚甲基丙烯酸甲酯（全同）	160	尼龙-6	215
聚异戊二烯（反式）	74	聚偏二氯乙烯	198	尼龙-66	265
聚异丁烯	128	聚四氟乙烯	327	聚碳酸酯	230
聚乙烯	137	聚丙烯腈	317	聚甲醛	175
等规聚丙烯	176	涤纶	267	聚苯硫醚	350
等规聚苯乙烯	240				

(2) 分子量对  $T_m$  的影响 对同一种高聚物而言，熔点随分子量的增加而增加。这是因为分子量增大，减小了链末端效应，晶体的缺陷降低， $T_m$  提高。当分子量高达某一临界值时，链末端效应可忽略不计，熔点即与分子量无关。

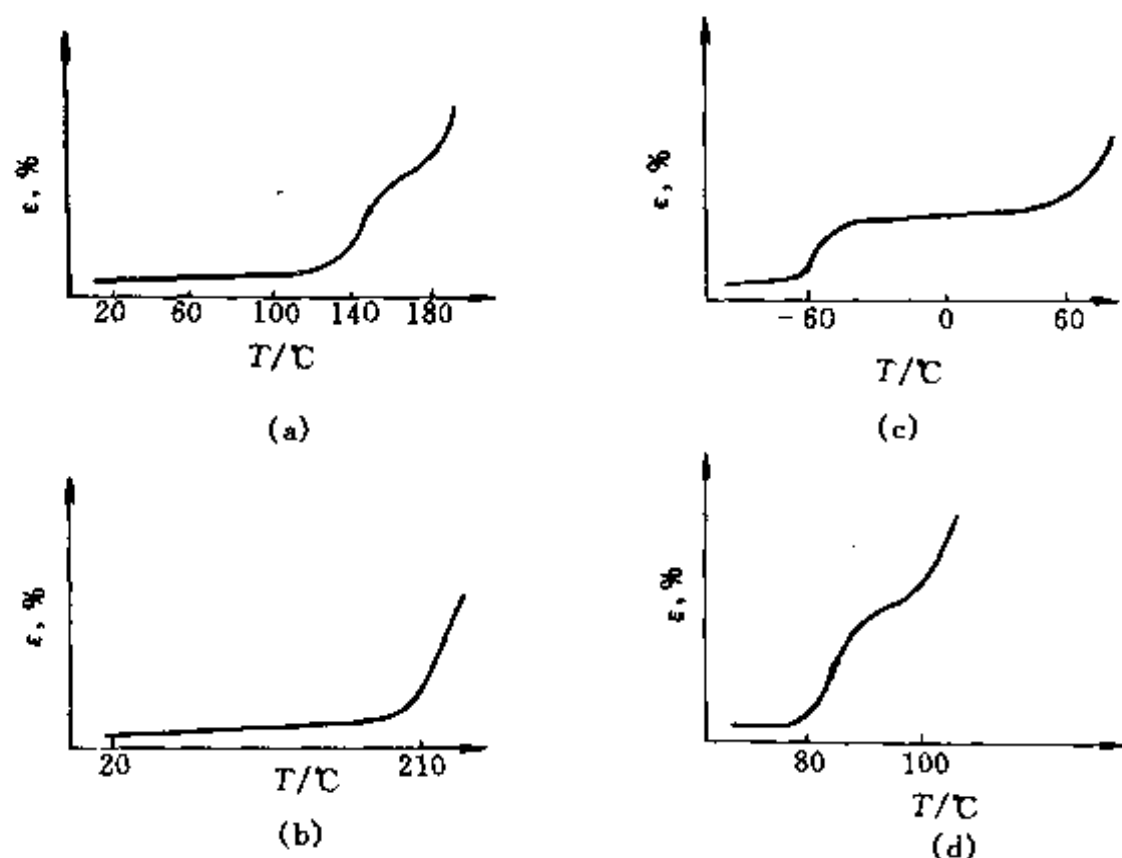
(3) “杂质”的影响 结晶高聚物中掺入少量的增塑剂、防老剂，或者结晶高聚物的单体与少量的另一种单体共聚时，因结晶结构的完善程度受到破坏，所以， $T_m$  降低。如聚偏二氯乙烯的  $T_m$  为  $198^\circ\text{C}$ ，而偏二氯乙烯与近 20% 的氯乙烯共聚物的  $T_m$  降为  $140^\circ\text{C}$ 。

(4) 结晶温度 结晶温度越高， $T_m$  越高，参阅图 1-43。

综上所述，仅从结晶角度看，提高高聚物耐热性的途径有，①选择合适的单体及适当的聚合方法（如定向聚合等），使高聚物的分子链具有高度的对称性、规整性，较高的刚性及较大的分子间作用。②提高结晶温度，选用对完善结晶结构有利的配方组分，减少杂质。此外，还有其它途径，如进行交联，如辐射交联的 PE，其耐热性可提高到  $250^\circ\text{C}$ ，超过 PE 的熔点；通过复合，如尼龙 66 用 30% 玻璃纤维复合增强后，热变形温度由  $80^\circ\text{C}$  提高到  $250^\circ\text{C}$  以上（ $1.82\text{MPa}$ ）；要提高橡胶的耐热性，应从提高其化学键的键能着手，如硅橡胶可在  $200^\circ\text{C}$  长期使用，而天然橡胶的长期使用温度最高仅为  $100^\circ\text{C}$ ，这是因为 Si—O 键的键能大于 C—C 键的键能。

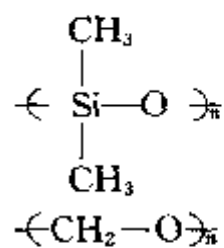
## 习题与思考题

1. 试述高聚物分子热运动的主要特点。
2. 天然橡胶的松弛活化能为  $1.05\text{kJ/mol}$  (结构单元), 试估计一块天然橡胶由  $27^\circ\text{C}$  升温到  $127^\circ\text{C}$  时, 其松弛时间缩短的百分数?
3. 为什么观察高分子的松弛现象时, 升高温度与延长观察时间是等效的?
4. 画出非结晶性、结晶性及交联高聚物的温度-形变曲线。标出力学状态及相应的转变温度。解释各力学状态的分子运动特点。
5. 指出下列高分子材料的使用温度范围: 非结晶性塑料、结晶性热塑性塑料、硫化橡胶。
6. 假定从实验中得到的一些高聚物的温度-形变曲线如下图所示。试问它们各适宜作什么材料 (如塑料、纤维、橡胶)? 为什么?

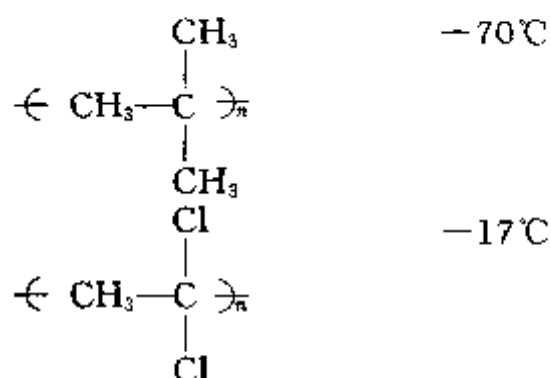


题6图

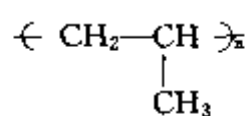
7. 试论述影响高分子玻璃化转变温度的因素。
8. (1) 解释下列高聚物  $T_g$  高低次序的原因:



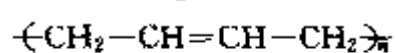
$T_g$   
 $-120^\circ\text{C}$   
 $-83^\circ\text{C}$



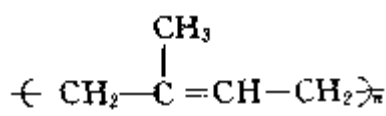
- (2) 预计下列高聚物  $T_g$  的高低次序:



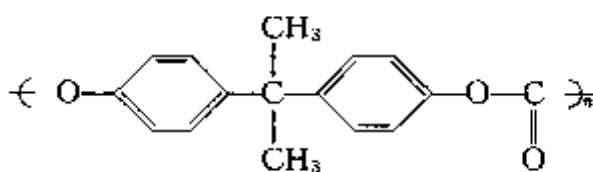
聚丙烯



1,4-聚丁二烯



1,4-聚异戊二烯



聚碳酸酯

9. 何谓高聚物的熔点与熔限？它们与结晶温度有何关系？并以图示。  
10. 提高结晶性高聚物耐热性的途径有哪些？

#### 第四节 高聚物的弹性和力学松弛现象

作为结构材料使用的高聚物，必然会受到应力的作用，这就要求它具有良好的力学性能。材料的力学性能通常可分为形变性能和断裂性能两类。形变性能又可分为弹性、粘性和粘弹性，断裂性能包括强度和韧性。

实际材料存在两种弹性：普弹性和高弹性。普弹性为大应力作用下材料分子中键长键角变化引起的小形变，形变瞬时完成，除去外力后，形变立即恢复。陶瓷、金属及玻璃态或结晶态高聚物在小形变时具有这种弹性。高弹性为小应力作用下由于高分子链段运动而产生的很大的可逆形变。理想的高弹形变，应力与应变同普弹形变相同，是瞬间达平衡的。粘性则是由于外力作用下分子的质心发生相对位移的形变，这种形变随时间线性增加，具有不可逆性。

橡胶具有高弹性，但它并不是理想的高弹性材料，往往表现出粘弹体的特征。例如：外力作用在交联橡胶上，普弹形变瞬间完成，高弹形变缓慢发展；外力除去后，弹性形变随时间延长而逐渐恢复。上述形变的发展及恢复过程包含着可逆的弹性形变和与时间有关的粘性形变的结合，称之为粘弹性。粘弹性的产生是由于分子间内摩擦作用使弹性形变的发展和恢复进程受阻而推迟表现的结果。对于高分子材料，由于其链段间内摩擦作用致使构象改变需要时间，所以粘弹特征更为显著。就粘弹特性的广义来讲，它主要表征材料发生可逆形变及形变随时间发展的特性，并不管是否真发生粘性流动。

为了合理地选择和使用高分子材料，正确控制其成型加工条件，必须全面掌握高聚物力学性能的一般规律及其与结构间的关系。本节讨论高聚物的高弹、粘弹性质及其力学松弛现象。

##### 一、应力与应变

为了便于讨论高聚物的高弹性和力学松弛，首先介绍一些与力和变形有关的概念。

当材料受到外力作用而所处的条件却使其不能产生惯性移动时，它的几何形状和尺寸将发生变化，这种变化称为应变（%）。材料发生宏观变形时，其内部分子间及分子内各原子间的相对位置和距离就要发生变化，使原子间或分子间原有的引力平衡受到破坏，因而将产生一种恢复平衡的力，这种力简称附加内力，可用来抵抗外力。当达平衡状态时，附加内力和外力大小相等，方向相反。定义单位面积上的附加内力为应力（ $\text{N/m}^2$ ）。

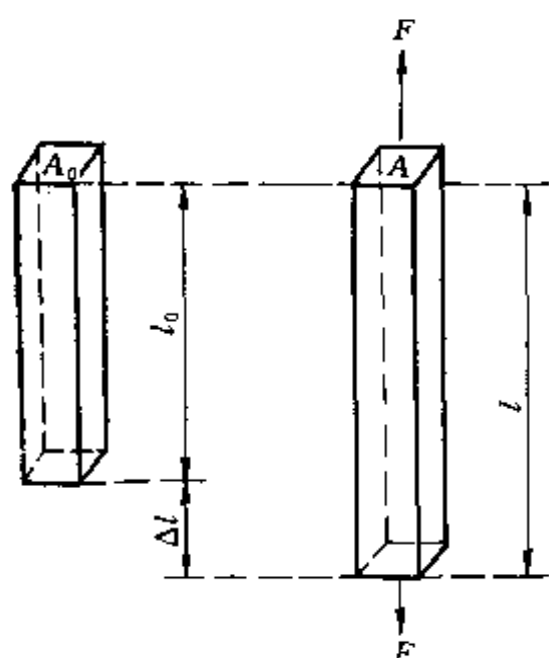
材料受力的方式不同，发生的形变方式也不同。对于各向同性的材料来讲，有下列三种基本类型。

##### （一）张应力与应变

在简单拉伸情况下，横截面积为  $A_0$  的高聚物试样在纵轴方向受到一对平衡的单向拉力  $F$  的作用，如图 1-44 所示。若形变量很小，可认为形变前后横截面积不变，试样单位面积上承受的拉力为张应力，如式（1-1）：

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1-1)$$

张应力的这种定义在工程上已被广泛应用,因而又称为习用应力。如橡胶检测中的抗张强度、定伸应力就是按上式计算的。当试样发生较大形变时,试样横截面积将发生较大变化,这时习用应力就会与真实应力发生较大的偏差,正确计算张应力应该以真实截面积  $A$  代替  $A_0$ ,得到的应力称为真实张应力  $\sigma'$ :



$$\sigma' = \frac{F}{A}$$

试样伸张较小时,单位长度的伸长量称为张应变。如试样的原始长度为  $l_0$ ,变形后的长度为  $l$ ,则张应变  $\epsilon$  为:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1-2)$$

张应变也称为习用应变。如橡胶检测中的伸长率就由式(1-2)计算。相对真实张应力,也有真实张应变。如果试样在某一时刻长度从  $l_i$  变到  $l_i + dl_i$ ,则真实张应变为:

$$\epsilon' = \int_{l_0}^l \frac{dl_i}{l_i} = L_0 \frac{l}{l_0}$$

该计算方法在实际生产中很少用。

图 1-44 简单拉伸示意图

## (二) 剪切应力与应变

在简单剪切的情况下,试样受到的是与截面相平行的剪切力,其力不作用在同一直线上、大小相等而方向相反的两个力,见图 1-45。剪切应力为单位剪切面上承受的剪切力,如式(1-3):

$$\tau = \frac{F}{A_0} \quad (1-3)$$

在剪切力作用下,试样将发生偏斜,切应变  $\gamma$  定义为剪切位移量  $S$  与剪切面之间距离  $d$  的比值,即剪切角  $\theta$  的正切值。

$$\gamma = \frac{S}{d} = \tan \theta \quad (1-4)$$

当剪切形变足够小时,  $\gamma = \theta$ 。

## (三) 均匀压缩的应力与应变

在均匀压缩(流体静压)的情况下,试样受到围压力  $P$  的作用,发生体积变形,从初始体积  $V_0$  缩小为  $V_0 - \Delta V$ ,如图 1-46 所示。试样的均匀压缩应变(体积应变)  $\Delta$  定义为单位体积的体积减小:

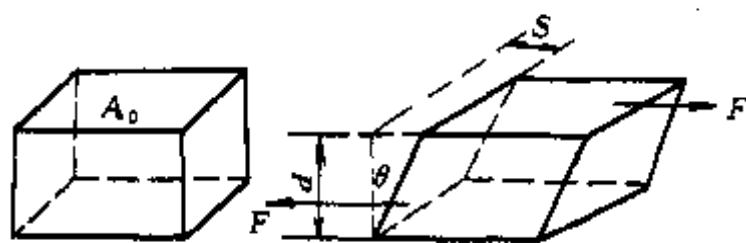


图 1-45 简单剪切示意图

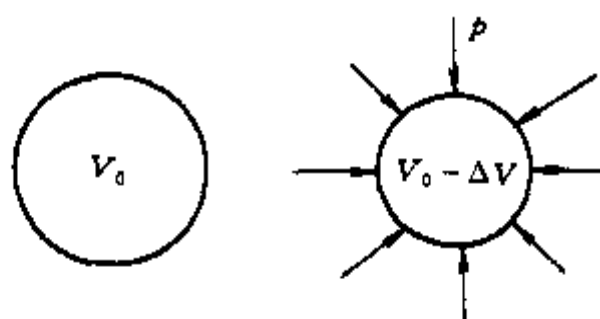


图 1-46 均匀流体静压缩示意图

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V} \quad (1-5)$$

试样所受的围压应力与其所受的静压力大小相等，方向相反。

## 二、弹性的基本概念

所谓弹性是指物体反抗外力变形，并在外力消除后恢复原状的能力。弹性形变分为普弹形变和高弹形变两类。这是两类性质完全不同的弹性形变。

### (一) 普弹形变及弹性模量

就广义来讲，普弹形变是由于物质中的粒子（如分子、原子或离子）之间距离发生变化引起的小形变。这是一种在分子引力范围内，由于外力迫使物质内能变化引起的弹性形变。例如金属或其他晶体中的粒子均按一定的次序排列于晶格中，粒子间存在一定的相互作用并处于平衡状态。当受到外力作用时，粒子间距离改变，平衡破坏，晶体粒子间产生一种反抗改变距离、恢复原来平衡的反作用力，这种力则表现为晶体的弹性。引起晶体形变所作的功，消耗于克服粒子间的相互作用力上，结果使晶体内能增加。消除外力后，晶体位置恢复原状，内能也随之减少，恢复到本来的大小。高聚物分子键长、键角的变化引起的形变也为普弹形变。

对于发生普弹形变的理想弹性固体，应力与应变的关系服从虎克定律，即应力与应变成正比，比例常数为弹性模量：

$$\text{弹性模量} = \frac{\text{应力}}{\text{应变}}$$

可见弹性模量是发生单位应变时所需的应力，它表征材料抵抗变形能力的大小，模量愈大，愈不容易变形，材料刚性愈大。

对于拉伸、剪切、围压等三种受力方式，相应有三种不同的模量：

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta l/l_0} \quad (1-6)$$

$$G = \frac{\tau}{\nu} = \frac{F/A_0}{S/d} = \frac{F}{A_0 \tan \theta} \quad (1-7)$$

$$B = \frac{P}{\Delta} = \frac{P}{\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)} = \frac{PV_0}{\Delta V} \quad (1-8)$$

式中  $E$ ——杨氏模量；

$G$ ——剪切模量；

$B$ ——体积模量。

可以看出，应变都是无量纲量，因而弹性模量的单位与应力相同。

对于各向同性的材料而言，通过弹性力学的数学推导可得出上述三种模量之间的关系：

$$E = 2G(1+\nu) = 3B(1-2\nu) \quad (1-9)$$

式中  $\nu$ ——泊松比。

大多数材料的  $\nu$  值在 0.2~0.5 之间。这样：

$$E = 2G[1 + (0.2 \sim 0.5)] \approx (2.5 \sim 3.0) G$$

橡胶的  $\nu$  值为 0.49，则其  $E$  值约为  $G$  值的 3 倍。由此可见，采用剪切受力方式来加工橡胶，可以大大节省能量的消耗。式 (1-9) 表明，体积模量比拉伸模量大， $\nu$  接近 0.5 时， $B$  值高至无穷大，表征材料具有不可压缩性。 $\nu$  是反映材料性质的重要参数。

### (二) 高弹形变



橡胶材料具有高弹性，在较小的外力作用下就能显示出高度的变形能力，而在除去外力后，又能恢复原来的形状。橡胶的高弹性是链段运动产生的，所以其与晶体或金属的普弹性有本质的不同。

橡胶在未拉伸前，分子链处于平衡状态，大多数呈无规的卷曲形状。当两端受力拉伸后，则卷曲的分子沿外力方向伸直、取向，这时橡胶的体积不变，仅有分子排列的形状和熵值改变。熵的大小表征分子链无序性的大小。随着拉伸的进行，分子链取向，有序性增加，熵值减小。但分子的热运动总力图破坏大分子的取向，维持其卷曲形状，结果便产生一种抗拒伸长的力，即弹力。除去外力后，弹力使大分子很快解取向，恢复到卷曲状态，熵值增大。由此可见橡胶高弹形变过程中内能不变，而是熵的变化，所以有人将橡胶的高弹性称为熵弹性。

橡胶高弹形变的主要特点有以下几点。

①弹性模量小，形变大。表 1-14 列举了橡胶和其他材料的弹性模量。

表 1-14 一些材料的弹性模量

材 料	$E/(\text{N/m}^2)$	材 料	$E/(\text{N/m}^2)$	材 料	$E/(\text{N/m}^2)$
钢	$1.96 \times 10^9$	尼龙-66	$0.47 \times 10^8$	有机玻璃	$0.34 \times 10^8$
铜	$0.98 \times 10^9$	聚苯乙烯	$0.25 \times 10^8$	石英玻璃	$0.79 \times 10^9$
蚕丝	$1.64 \times 10^8$	聚乙烯	$0.2 \times 10^8$	橡胶	$0.2 \sim 1.0 \times 10^7$

由表 1-14 可见，橡胶的弹性模量是钢的数万分之一。一般金属的弹性形变量不超过 1%，而橡胶的高弹形变可高达 1000%。大部分聚合物材料的弹性模量总是比金属的小得多，聚合物材料中较硬的塑料，如有机玻璃之类的模量也为软金属的几十~几百分之一。

②弹性模量随温度的增加而上升。一般金属在温度升高时，由于粒子间的相互平衡距离增大，作用力减小，形变容易，模量降低。而橡胶弹性模量却随温度的上升而呈正比例的增大，这是由于大分子的混乱运动随温度增高而加剧，从而发生宏观形变所需克服的阻力增大（即熵弹性增高）所致。

③高弹形变的热效应与普弹形变相反。橡胶拉伸时放热，回缩时吸热。金属被拉伸时由于内能增加，需要消耗能量，试样温度会下降。回缩时内能降低，体系放出能量，试样温度升高。橡胶拉伸时由于分子链排列变得比较规整，熵值下降，内能不变，外部所做的功以热的形式散发出来，所以拉伸时放热。此外，天然橡胶拉伸时会结晶，结晶过程也是放热的，同时分子间的内摩擦也会产生一部分热量，因而橡胶拉伸时有明显的放热现象。

④形变需要时间，具有明显的粘弹性。图 1-47 比较了普弹形变及高弹形变随时间变化的情况。如普弹形变见图 1-47 (a)，一旦试样受到外力作用后，在瞬间  $t_1$  立即可以达到最大的平衡值  $\epsilon_\infty$ ，经一定时间（在  $t_2$  处），外力消除后又能立即恢复原状。高弹形变不同（见图 1-47b），在  $t_1$  受到外力作用后，需经过一定时间，在  $t_1'$  时才能渐渐达到最大的平衡形变量  $\epsilon_\infty$ ，而在  $t_2$  处除去外力后，又需经过一段时间，至  $t_2'$  时才能渐渐恢复到原状。橡胶的高弹形变需要时间这一特性体现了其粘弹性的本质所在，直接影响到橡胶的加工性能和使用性能。

### 三、力学松弛现象

在外力作用下，高聚物材料的形变行为介于弹性材料和粘性材料之间，这种行为反映了固体的弹性和液体的粘性两者的组合，因而高聚物材料属于典型的粘弹性材料，橡胶的高粘性和高弹性尤为突出。

作为粘弹性材料的高聚物，在加工和使用中要反复经受力、形变、温度、时间等多个因素的作用，这就要研究高聚物的力学性能在各种外界条件下的变化规律，以利指导加工并预

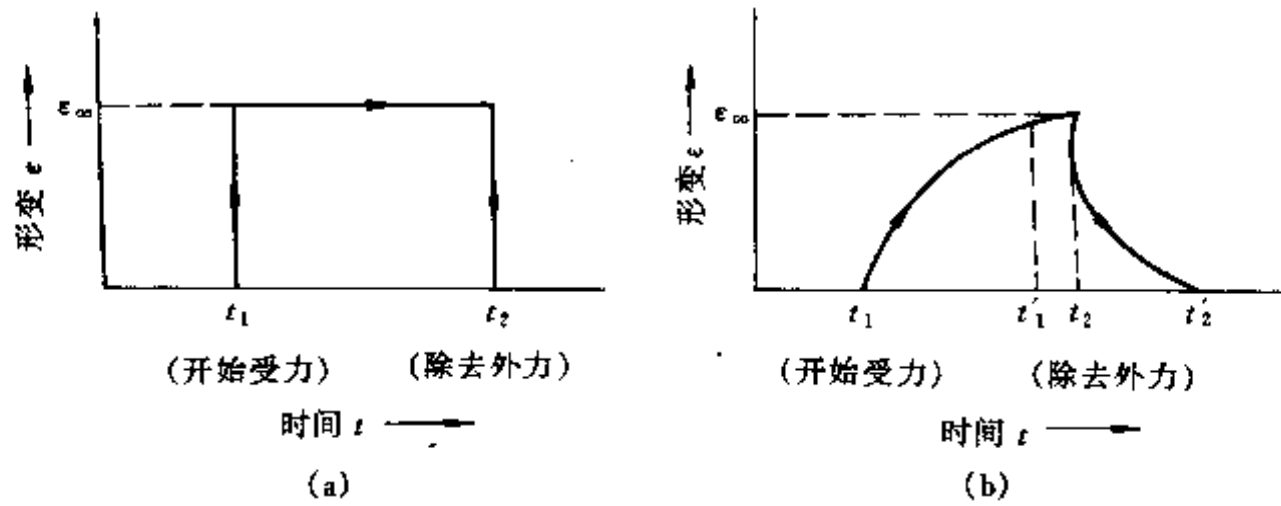


图 1-47 形变与时间的关系

(a) 普弹形变; (b) 高弹形变

测制品的使用寿命。

高聚物材料的力学性质随时间的变化统称为力学松弛。根据外力作用的情况不同，可以表现出不同的力学松弛现象。下面从静态力学松弛和动态力学松弛两个方面作进一步讨论。

### (一) 静态力学松弛

#### 1. 蠕变

在一定温度下，当作用力一定时，形变随时间的增长而增加的现象称为蠕变。如：公共汽车停放在柏油马路上，时间长久后会使得路面慢慢形成凹陷；硬聚氯乙烯电缆套管在架空情况下，会愈来愈弯曲；聚氯乙烯雨衣在钉子上挂久了会下坠变形。这些都是常见的蠕变现象。

通过单轴拉伸试验可以观察这种现象。取一条塑炼胶条和一条硫化胶条，然后挂上一定重量的重物，记录胶条的形变随时间的变化，如图 1-48 所示。塑炼胶条的形变会随时间逐渐增大，而硫化胶条形变增大到一定程度后就不再继续增大。对于线型结构的塑炼胶，在长时间外力作用下的蠕变现象是分子链构象改变及分子间相互位移的结果。当橡胶条受到外力作用时，分子链内部键长键角立刻发生变化，这种形变是很小而且瞬时的，称其为普弹形变部分。随时间延长，分子链克服了分子间内摩擦力的影响，通过链段运动使卷曲的分子逐渐伸展开来，产生高弹形变，同时有的分子可能发生位移，导致不可逆的塑性形变，故形变随

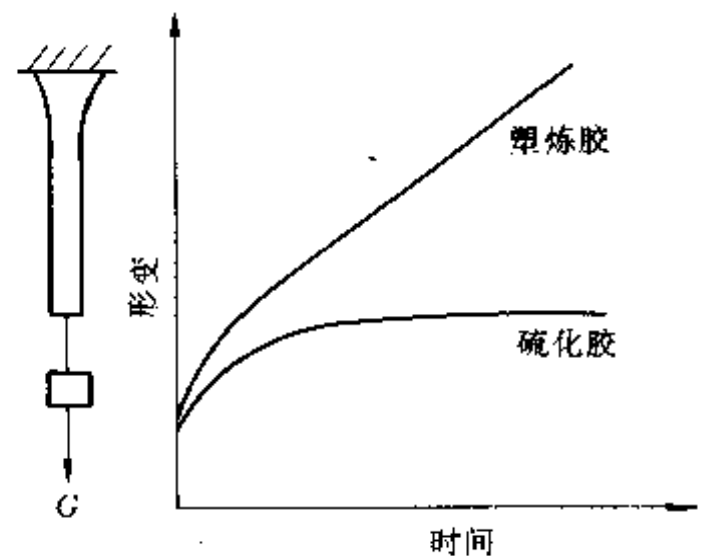


图 1-48 蠕变实验及蠕变曲线

时间不断增大，形变量很大。而对于硫化橡胶条，因分子间有化学键合，限制了分子间的相互位移，无塑性形变，所以普弹形变与高弹形变达平衡值后，形变不随时间而发展。

在蠕变过程中，若将外力除去，线型结构的塑炼胶普弹形变即刻恢复，高弹形变缓慢恢复，最终留下塑性形变，即永久变形。而硫化橡胶仅有普弹和高弹形变，形变最终能回复至零，不存在永久形变。所以，交联是解决线型高弹态高聚物蠕变大的关键措施。

#### 2. 应力松弛

在一定的温度和恒定的形变下，维持该形变所需的应力随时间而减少的现象。如：拉伸一条未硫化的橡胶带至一定长度，并保持该长度不变，随着时间的延长，橡胶带的回弹力会逐渐减小；法兰上的橡胶密封圈，最初密封性能很好，但经过一段时间后，便出现渗漏现象。

这些都是应力松弛现象。

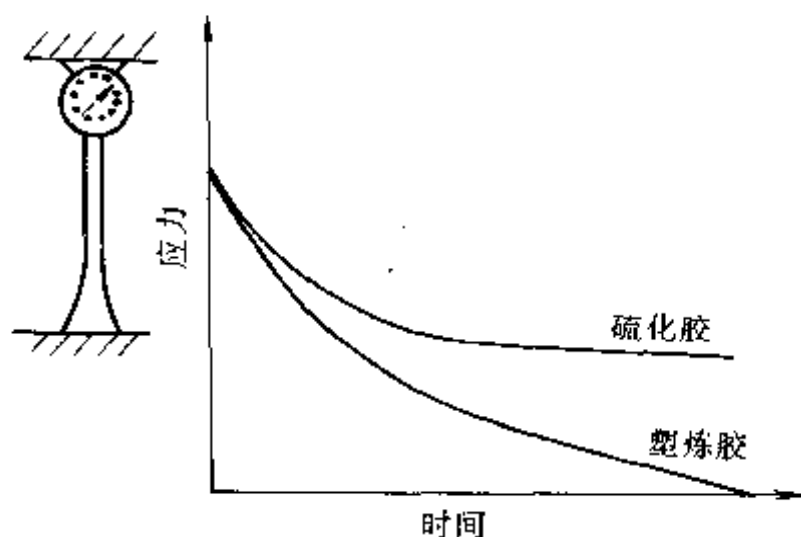


图 1-49 应力松弛实验及曲线

观察应力松弛的实验装置和所得的应力松弛曲线如图 1-49 所示。由图可见，在保持恒定应变的条件下，应力随时间而衰减，塑炼胶可以衰减至零。而硫化胶衰减到一平衡值后，应力基本不变。

线型高聚物（如塑炼胶）产生应力松弛的原因是因为在外力作用下，橡胶突然产生一恒定应变，缠结在一起的高分子链束被迫沿外力方向伸直，因而产生与外力相抗衡的内力。随着时间的延长，分子链的热运动使缠结点解脱，分子链间产生滑移，调整分子的

构象，逐渐恢复其卷曲原状，内力逐渐消除，外力逐步衰减至零。对于交联高聚物（如硫化胶），因为分子链之间不能产生相对位移，所以应力只能衰减至一平衡值而不能松弛到零。

无论是蠕变或应力松弛以及橡胶拉伸后的缓慢收缩过程，都属于高聚物的力学松弛现象，这是高聚物的重要特性。所谓松弛，广义地讲是指材料的分子构象从不平衡态向平衡态的过渡过程。这个过程所需要的时间称为松弛时间。

### 3. 力学松弛模型

为了深入了解高聚物的松弛特性，可以采用某种模型系统来表示其粘弹形变过程。常用的为由弹簧和粘壶两种单元组成的力学模型，它能比较真实地再现实际材料的粘弹响应。

理想弹性体的力学性质服从虎克定律：

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (1-10)$$

应力与应变成正比，与时间无关。可以用一弹簧来描述，如图 1-50 (a)。

普通液体的力学性质服从牛顿粘流定律：

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \quad (1-11)$$

式中  $\sigma$ ——液体所受的应力；

$\eta$ ——液体的粘度；

$\frac{d\epsilon}{dt}$ ——应变随时间的变化率。

应变速率与应力成正比，可用一个粘壶来表征，如图 1-50(b)。

高聚物的力学松弛现象，可以通过上述弹簧和粘壶的各种组合得到定量的宏观描述。

(1) Maxwell 模型 将弹性模量为  $E$  的弹簧与粘度为  $\eta$  的粘壶串联，即为 Maxwell 模型，该模型可模拟应力松弛过程，如图 1-51 (a) 所示。

当模型一端受力  $\sigma$  而被拉伸至定长时，弹簧首先被拉开，而粘壶来不及运动，此时，体系处于应力紧张的不平衡态。随后在弹簧回缩力作用下，粘壶再随时间而渐渐拉开，从而放松

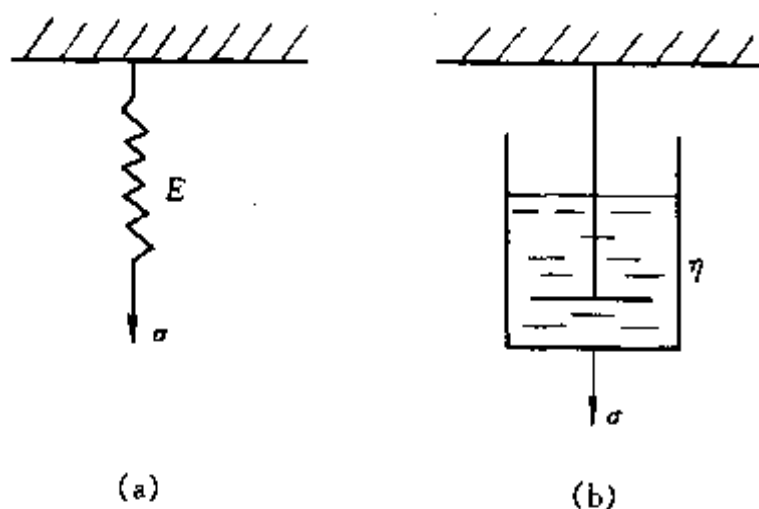


图 1-50 理想弹性体的弹簧模型  
(a) 和牛顿流体粘壶模型 (b)

弹簧，应力  $\sigma$  也逐渐减小，直至下降到零。这就类似于应力松弛过程。

在模型中，当模型受到拉伸应力  $\sigma$  时，弹簧和粘壶也受到同样的应力，而模型的总形变  $\epsilon$  则为弹簧和粘壶两者形变量之和。即：

$$\sigma = \sigma_{\text{弹}} = \sigma_{\text{粘}}$$

$$\epsilon = \epsilon_{\text{弹}} + \epsilon_{\text{粘}}$$

将形变对时间求导数得：

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_{\text{弹}}}{dt} + \frac{d\epsilon_{\text{粘}}}{dt}$$

由于

$$\sigma_{\text{弹}} = \sigma = E \cdot \epsilon_{\text{弹}}$$

$$\sigma_{\text{粘}} = \sigma = \eta \cdot \frac{d\epsilon_{\text{粘}}}{dt}$$

则

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

在观察应力松弛过程中，总形变量固定不变，所以  $\frac{d\epsilon}{dt} = 0$ ，得：

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt$$

令

$$\tau = \frac{\eta}{E}$$

则

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dt}{\tau}$$

积分，并利用边界条件  $t=0$  时， $\sigma=\sigma_0$ ，得：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1-12)$$

式中  $\tau = \frac{\eta}{E}$ ，定义为松弛时间，它是材料的粘度和弹性模量的比值，这也说明松弛时间的产生是由于粘性和弹性同时存在引起的。从另一方面看，当  $t=\tau$  时，则  $\sigma = \frac{1}{e} \cdot \sigma_0$ 。换句话说，松弛时间  $\tau$  的物理意义为应力降低到初始应力  $\sigma_0$  的  $\frac{1}{e}$  时所需的时间

图 1-51 (b) 为 Maxwell 模型应力松弛曲线图。应力与时间的关系服从指数函数规律，即

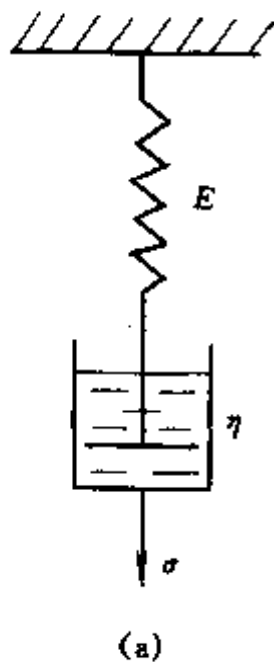


图 1-51 (a) Maxwell 模型

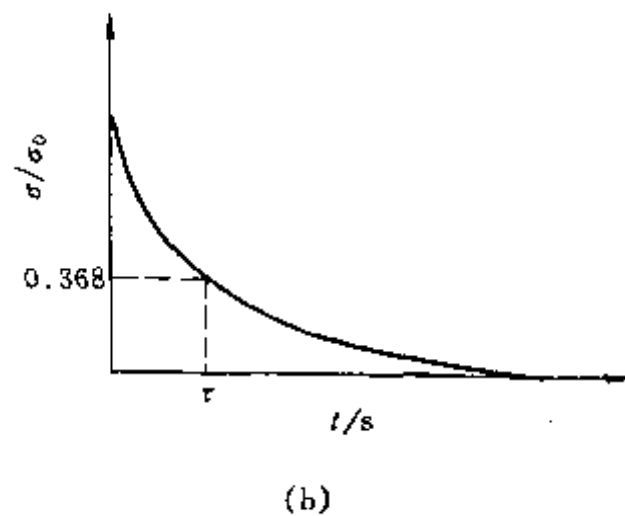


图 1-51 (b) Maxwell 模型应力松弛曲线

开始应力下降很快, 然后渐渐变慢, 这与实验结果大致上是相似的。在应力比  $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{e} = 0.3679$  处相应的时间即为松弛时间  $\tau_0$ 。 $\tau$  越长, 该模型越接近理想弹性体。

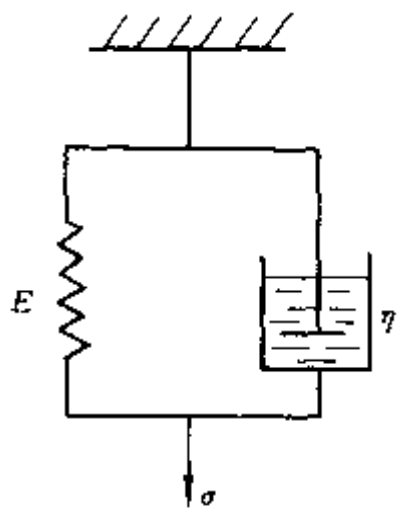


图 1-52 Kelvin 模型

(2) Kelvin 模型 将弹簧和粘壶并联是另一种组合方式, 如图 1-52 所示, 称为 kelvin 模型或 Voigt 模型。该模型不留永久形变, 从而可以描述交联聚合物的蠕变过程。

施力瞬间, 由于粘壶的粘滞作用使并联的弹簧不能迅速伸张, 模型如刚性材料。随时间发展, 粘壶逐渐拉开产生形变, 与此同时, 弹簧也逐渐被拉开, 模型形变随时间逐渐发展。达一定形变后, 去掉外力, 弹簧的回缩力克服粘壶的粘滞作用使形变逐渐减小, 最后恢复到原始状态。

在 kelvin 模型中, 作用在模型上的应力由弹簧和粘壶共同承担, 而弹簧与粘壶的位移是相同的, 并且与模型的总形变相同, 即:

$$\epsilon_{\text{弹}} = \epsilon_{\text{粘}} = \epsilon$$

$$\sigma = \sigma_{\text{弹}} + \sigma_{\text{粘}}$$

代入虎克定律和牛顿粘流定律, 则:

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}$$

或写成

$$\frac{d\epsilon}{(\sigma - E\epsilon)} = \frac{dt}{\eta}$$

积分, 代入边界条件:  $t=0$  时,  $\epsilon=0$  ( $\sigma$  为常量), 得:

$$-\ln \frac{\sigma - E\epsilon}{\sigma} = \frac{E}{\eta} t$$

令

$$\frac{\eta}{E} = \tau$$

则

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-t/\tau})$$

由于应力恒定,

$$\sigma = \sigma_0$$

则得

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1-13)$$

$\tau = \frac{\eta}{E}$ , 常称为推迟时间,  $\tau$  是形变推迟发生的函数。当  $t \rightarrow \infty$  时, 平衡形变值用  $\epsilon_\infty$  表示:

$$\epsilon_\infty = \frac{\sigma_0}{E}$$

则 式可改写为:

$$\epsilon = \epsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau})$$

当  $t = \tau$  时,  $\epsilon = \epsilon_\infty (1 - \frac{1}{e}) = 0.632\epsilon_\infty$ 。由此可见, 推迟时间的物理意义是指形变达平衡形变量 (即最大形变量) 的 63.2% 时所需时间。与松弛时间相反, 推迟时间越短, 试样越类似于理想弹性体。

Kelvin 模型的蠕变曲线如图 1-53 所示。

(3) 四元件模型 Maxwell 模型可描述粘弹性固体的应力松弛, 即相当于描述大分子的普弹形变、构象调整及分子间的滑移过程。Kelvin 模型适用于交联高聚物的蠕变, 即类似于受阻的高弹形变的发展过程。因此, 两个模型都不能全面描述高聚物粘弹性的一般行为。而采

用两个模型的串联组合，即四元件模型较适合于实际情况，如图 1-54 所示。

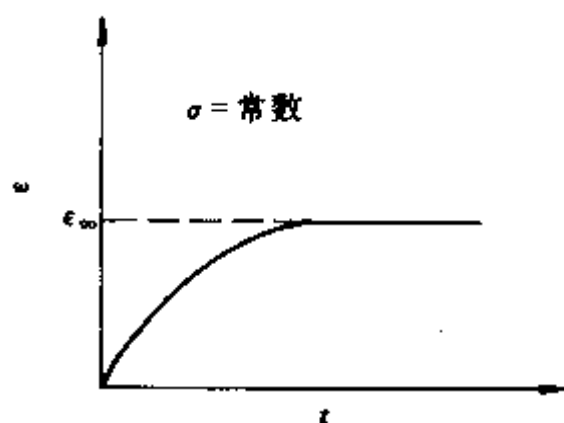


图 1-53 Kelvin 模型的蠕变曲线

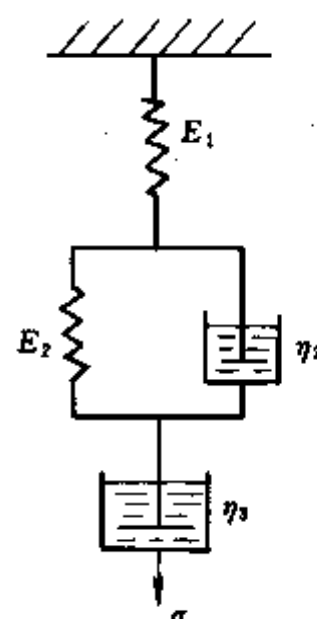


图 1-54 四元件模型

四元件模型中，形变由三部分组成：第一部分是弹簧  $E_1$  产生的普弹形变，是瞬间完成的，相当于分子链中键长、键角变化引起的普弹形变；第二部分是  $E_2$  和  $\eta_2$  的并联模型，相当于链段运动引起的高弹形变；第三部分是粘壶  $\eta_3$  产生的不可逆的塑性流动，相当于分子链的相互位移。这样，总形变  $\epsilon_{\text{总}}$  应为上述三种形变之和：

$$\epsilon_{\text{总}} = \epsilon_{\text{弹}} + \epsilon_{\text{高}} + \epsilon_{\text{粘}}$$

将  $\epsilon_{\text{弹}}$ 、 $\epsilon_{\text{高}}$ 、 $\epsilon_{\text{粘}}$  用相应的公式代入，则得：

$$\epsilon_{\text{总}} = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta} t \quad (1-14)$$

四元件模型的蠕变曲线如图 1-55 所示。参看模型图 1-54 可知，拉伸瞬间，弹簧  $E_1$  立即被拉长，其形变量为  $\epsilon_1$ 。随即开始蠕变，蠕变由第二部分并联元件和第三部分粘壶元件的形变加和组成。若沿蠕变曲线作切线与纵坐标相交，将除  $\epsilon_1$  以外的剩余形变分成  $\epsilon_2$  和  $\epsilon_3$  两部分。因为粘壶形变  $\epsilon_3$  服从牛顿粘流定律，为一直线，所以，所作的切线正好是粘壶元件的形变线。留下部分则是 Kelvin 蠕变曲线。在  $t_1$  时除去负荷，弹簧  $E_1$  立即恢复到原来的位置， $E_2$  缓慢恢复到原位。可是无法使粘壶  $\eta_3$  恢复原状，从而留下永久变形。这样， $\epsilon_1$  为普弹形变， $\epsilon_2$  为高弹形变， $\epsilon_3$  为永久形变。

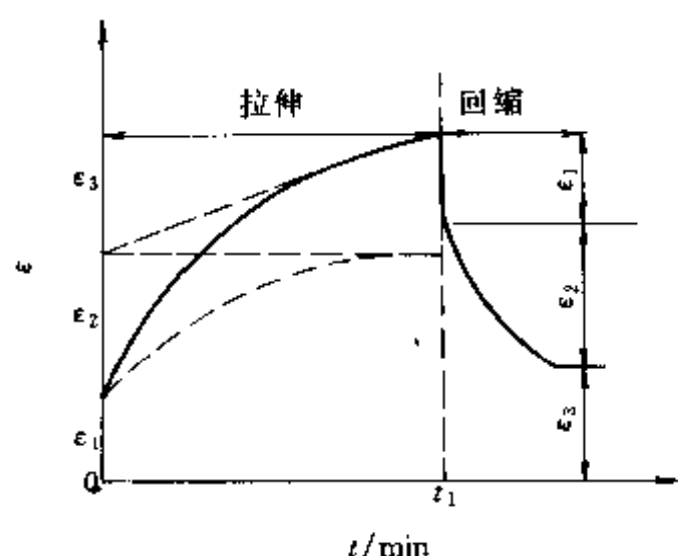


图 1-55 四元件模型的蠕变曲线

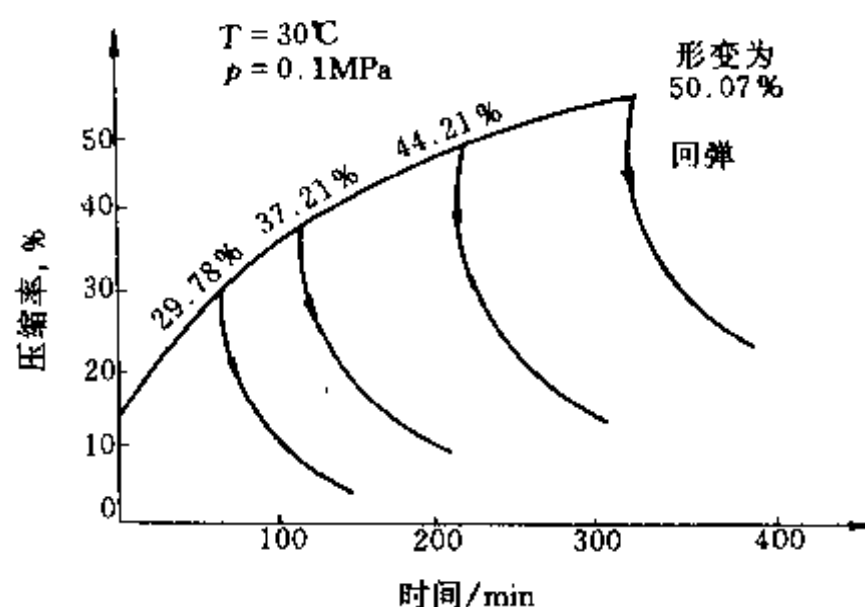


图 1-56 天然橡胶压缩蠕变和回弹曲线

图 1-56 是天然橡胶在恒应力下压缩变形随时间的变化曲线。其形状基本上与四元件模型



一致, 这说明以上所采用的力学模型所表现的蠕变行为与实际高聚物相近, 它对于了解理想的粘弹性起了一定作用。但实际高聚物由于结构单元运动的复杂性, 其力学松弛过程远不只是一个松弛时间, 而是一个分布很宽的连续谱, 故需采用多元件组合的力学模型来模拟。

#### 4. 影响蠕变及应力松弛的因素

蠕变和应力松弛均产生于分子链的运动, 因此, 任何使分子及其链段运动困难的因素都会使高聚物的应力松弛速度减慢 (即松弛时间延长), 抗蠕变能力提高。

(1) 分子结构 不同结构的高分子, 其力学松弛特性存在很大差异。一般是分子链柔顺性低, 分子间作用力强或具有高度结晶能力的高聚物的应力松弛速度慢, 抗蠕变能力强。如图 1-57、图 1-58 所示。聚砷、聚碳酸酯抗蠕变能力很好, 可作为工程塑料; 高密度 (低压) 聚乙烯、晶态聚丙烯因应力松弛速度慢, 可制做硬度很高的管材、板材; 聚异丁烯的应力松弛速度快, 常温处于高弹态, 做橡胶制品。

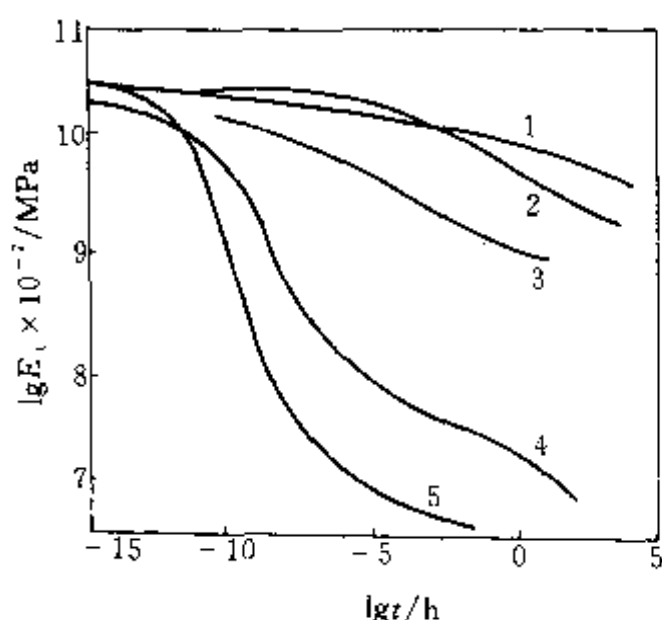


图 1-57 几种高聚物的应力松弛曲线

1—晶态聚丙烯; 2—低压聚乙烯; 3—高压聚乙烯;  
4—非晶态聚丙烯; 5—聚异丁烯

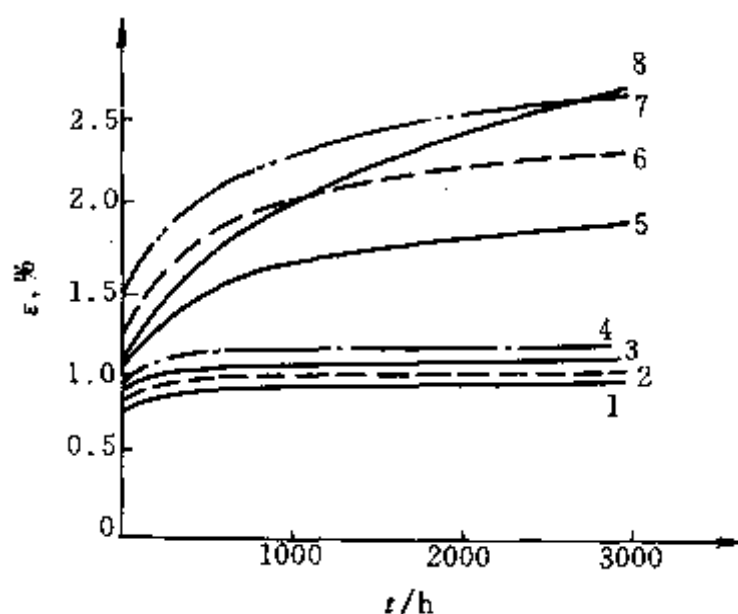


图 1-58 几种高聚物的蠕变曲线 ( $T=23^{\circ}\text{C}$ )

1—聚砷; 2—聚苯醚; 3—聚碳酸酯;  
4—改性聚苯醚; 5—ABS (耐热级);  
6—聚甲醛; 7—尼龙; 8—ABS

高聚物产生交联后, 大分子链间的化学键合阻碍了分子的运动, 力学松弛速度减慢, 而且应力只能松弛到一定值, 蠕变发展到某一平衡值, 如图 1-48、图 1-49 所示。

(2) 温度 当外界温度远低于高聚物的  $T_g$  时, 高聚物的粘滞阻力很大, 链段运动能力很弱, 不易觉察到应力松弛与蠕变。当温度高达  $T_g$  后, 随温度的增高, 链段热运动能力增强, 应力松弛与蠕变速度明显增加。图 1-59 为硫化橡胶在不同温度下的蠕变曲线, 随温度降低, 胶料达平衡形变值  $D_{\infty}$  所需的时间延长。图 1-60 为高聚物在不同力学状态下的应力松弛曲线, 可以看出玻璃态时应力松弛慢, 而处于高弹态和粘流态时应力松弛渐快。

这个问题对实际生产有重要的理论指导意义。如为加快橡胶在开炼机上的塑炼效果, 必须设法使橡胶在开炼机滚轧时, 应力来不及松弛, 使分子链断裂, 故采用低温操作。又如, 为使塑料制品消除应力, 尺寸稳定, 往往对产品进行退火处理。尤其对分子链刚硬的聚砷、聚碳酸酯制品更为重要。

(3) 外力作用速度 作用于高聚物的外力速度, 实质上是指外力作用于高聚物时间的长短。若速度很快, 以至作用时间小于应力松弛时间, 应力来不及松弛; 若速度很慢, 外力作用时间大于应力松弛时间, 在外力作用时间内应力即可消除。只有外力作用时间基本接近或等于应力松弛时间, 可觉察到较明显的应力松弛现象。这个问题对高聚物的加工也很重要。例

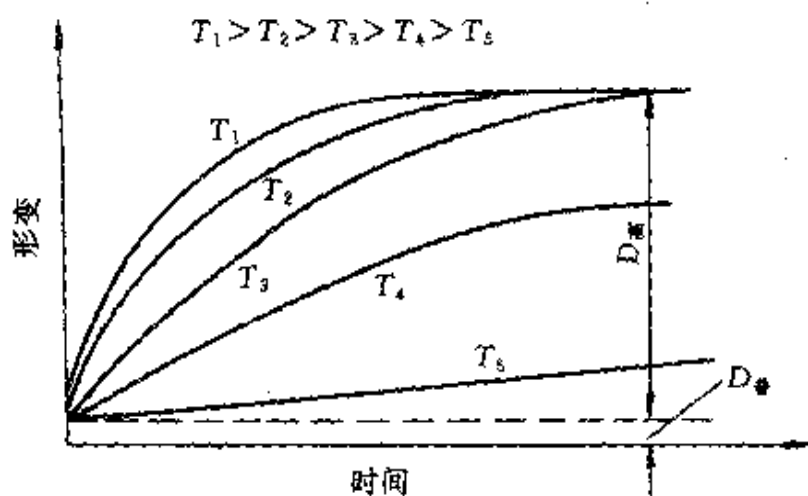


图 1-59 不同温度下硫化胶的蠕变曲线

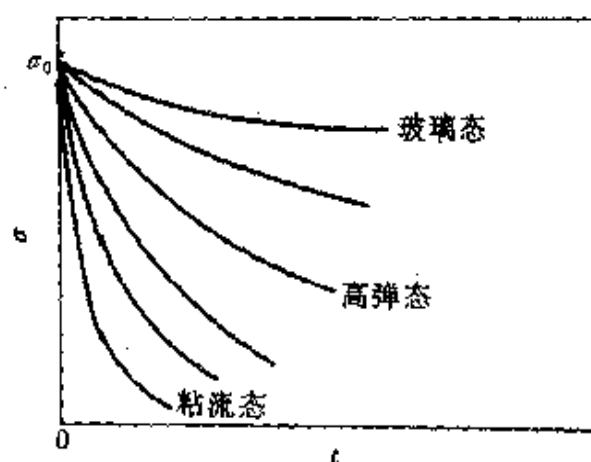


图 1-60 不同温度下高聚物的应力松弛曲线

如，快速密炼，加快密炼机转子的转速，不仅提高了单位时间内胶料捏炼的次数，而且在较高的外力作用速度下，由于分子链来不及松弛，链的相对移动和链段的运动都相对减少了，从而使分子链的断裂机会增加，提高了塑炼效果。

## (二) 动态力学松弛

### 1. 滞后和内耗现象

高聚物作为结构材料，在实际应用时，往往会受到交变应力（应力大小呈周期性变化）的作用。例如轮胎、传送皮带、塑料齿轮和消振器等，它们都是在交变应力作用的场合使用的。因此，研究橡胶等高聚物材料的粘弹性或力学松弛特性在交变应力作用下的特征及表现，对制品的设计，加工及应用更有实际意义。

如果将硫化天然胶试条用拉力机在恒温下慢慢拉伸，然后又慢慢回缩，使橡胶经受周期性的拉伸和压缩应力，其应力-应变曲线如图 1-61 所示。拉伸时的曲线 OAB 和回缩时的曲线 BCO 不重合，这是由于链段运动受阻于内摩擦阻力，应变跟不上应力之故。若应变完全跟得上应力的变化，则拉伸与回缩曲线重合，如图 1-61 中的虚线所表示的理想曲线。在拉伸过程中，当应力为  $\sigma_1$  时，在理想状况下，应该有一相应的平衡应变值  $\epsilon_1$ ，但实际测得的为  $\epsilon'_1$ ， $\epsilon'_1$  小于  $\epsilon_1$ ，这就是由于形变需要时间，而当时还来不及发展到  $\epsilon_1$  所致，表现为形变落后于应力。在回缩过程中，当应力递减到  $\sigma_2$  时，应变理应回缩到  $\epsilon_2$ ，可实际仅回缩到  $\epsilon'_2$ ，它比  $\epsilon_2$  要大，即来不及回缩到平衡应变值  $\epsilon_2$ ，形变仍然落后于应力。在交变应力作用下形变落后于应力的现象称为滞后现象。滞后现象会引起内耗使橡胶的温度上升。

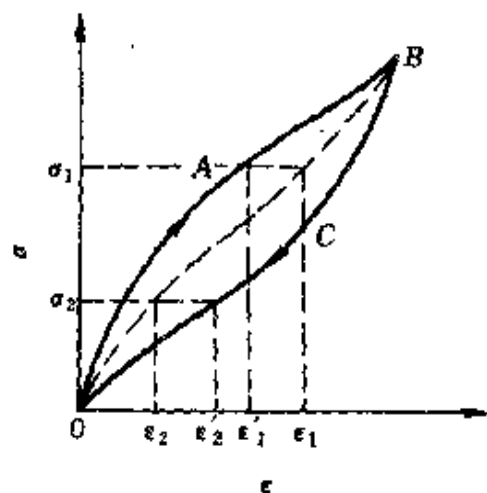


图 1-61 硫化橡胶拉伸和回缩时的应力-应变曲线

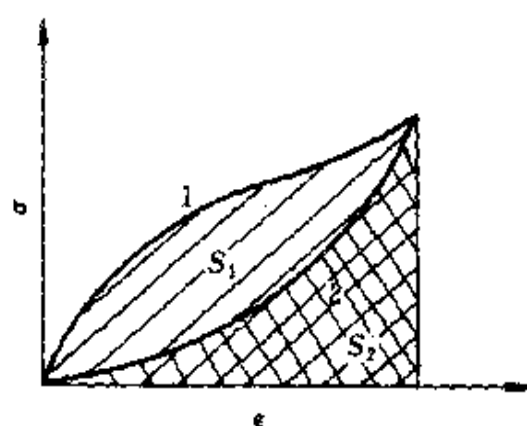


图 1-62 硫化胶的内耗

在图 1-62 中, 拉伸橡胶时是外力对它做功, 其大小为曲线 1 下面所包含的面积 ( $A_{\text{拉}} = S_1 + S_2$ ), 也就是橡胶吸收外界的能量; 橡胶回缩时将对外做功, 其值为曲线 2 下面所包围的面积 (即  $A_{\text{回}} = S_2$ ), 也就是橡胶向外界释放能量。从图可见, 这两部分能量是不相等的, 其差值即为消耗于克服分子间的内摩擦力并变为热量而损耗的功。其大小即为两面积之差, 即面积  $S_1$ 。橡胶及其高分子材料在形变过程中, 一部分弹性能转变为热能损耗的现象称为内耗。

橡胶试样在每一个拉伸-回缩循环中的内耗 ( $\Delta W$ ) 可通过式 (1-15) 积分计算:

$$\Delta W = \oint_{OABCO} \sigma d\epsilon = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta \quad (1-15)$$

式中  $\sigma_0, \epsilon_0$ ——分别为应力, 应变的幅值;

$\delta$ ——为应变落后于应力的角度。

橡胶胶料在密炼机中的反复捏炼升温及在挤出机螺杆中的挤压升温, 主要是由内耗引起的。此外, 在交变应力作用下使用, 由于内耗, 橡胶制品的温度也会急速上升, 从而加速橡胶制品的老化及损坏。例如时速为 60km/h 行驶的汽车, 大约相当于每秒受 10 次的交变应力, 生热量很大, 轮胎内部温度可上升到 100℃ 以上, 从而引起脱层、爆破等许多不良后果。但是另一方面, 也可以利用内耗的特性, 将内耗较大的胶料使用到隔音、防震、抗冲击制品上, 用它来吸收音频及振动可以得到比较理想的效果。

## 2. 动态力学性能

橡胶类高分子材料在周期性外力作用下, 由于有滞后, 便会产生相应的内耗, 从而对材料的加工及其制品的使用影响甚大。高聚物的动态力学性能则是其在周期性外力作用下, 产生周期性变形时, 应力、应变之间的关系及损耗值的大小, 从而得出弹性模量、损耗模量及损耗角正切值等动态参数, 用以评判各种高聚物的动态力学响应。

周期性正弦交变应力作用下的形变是最简单的动态形变。测定橡胶在周期性正弦交变应力作用下的形变表明, 形变也是滞后于应力的, 并产生一定的相位差  $\delta$ , 这可用图 1-63 表示。如果应力变化服从正弦定律, 则形变也服从正弦变化, 但落后一个相位  $\delta$ 。

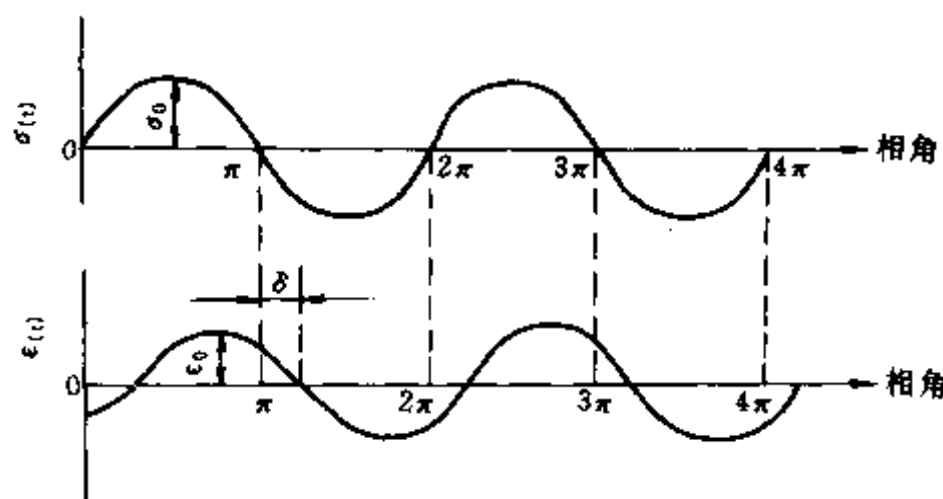


图 1-63 应力和应变间的相位差

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0 \sin \omega t \\ \epsilon = \epsilon_0 \sin (\omega t - \delta) \end{cases} \quad (1-16)$$

式中  $\sigma_0, \epsilon_0$ ——应力和应变的最大振幅;

$\omega$ ——角频率, 弧度/s;

$t$ ——时间, s;

$\delta$ ——应力-应变间的相位差。

若以应变为零时作为时间的起点, 应力变化比应变领先一个相位角  $\delta$ , 则:

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta) \\ \epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t \end{cases} \quad (1-17)$$

其中应力表达式可展开成:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (1-18)$$

由式 (1-18) 可见, 应力由两部分组成: ①与应变同相位的应力, 即  $\sigma_0 \cos \delta \sin \omega t$ , 这是弹性形变的主动力; ②与应变相位差 90° 的应力, 即  $\sigma_0 \sin \delta \cos \omega t$ , 由于该应力所对应的形变是粘性形变, 所以必将消耗于克服摩擦阻力上。如果定义  $E'$  为同相的应力与应变最大振幅的比值,

$E''$  为相差  $90^\circ$  的应力与应变最大振幅的比值, 则:

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (1-19)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (1-20)$$

应力的表达式为:

$$\sigma = E' \epsilon_0 \sin \omega t + E'' \epsilon_0 \cos \omega t \quad (1-21)$$

因此, 模量也应该包括弹性和损耗两个部分, 该模量的表达式正好符合数学上的复数形式, 即

$$E^* = E' + iE'' \quad (1-22)$$

式中  $i = \sqrt{-1}$ ;

$E'$  —— 实数模量, 或称储能模量, 它反应材料形变时能量储存的大小即回弹能力;

$E''$  —— 虚数模量, 或称损耗模量, 它反应材料形变时能量损耗的大小。

由式 (1-19) 和式 (1-20) 可得:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1-23)$$

$\tan \delta$  称为阻尼因子或损耗角正切。如果  $\delta = 0$ , 作用力完全有效地作用于高分子的弹性形变; 如果  $\delta = \frac{\pi}{2}$ , 作用力完全用于克服高分子材料的粘性阻力 (内摩擦)。实验中通常用  $\tan \delta$  来表示能量损耗的大小。

在动态粘弹实验中, 正弦变化的应力和应变也可用复数形式表示。

$$\begin{cases} \sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t} \\ \epsilon^* = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \end{cases} \quad (1-24)$$

则复合模量  $E^*$  为:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} e^{i\delta}$$

利用欧拉公式  $e^{i\delta} = \cos \delta + i \sin \delta$ , 则:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta = E' + iE''$$

$E'$ 、 $E''$  的定义及物理意义同式 (1-22)。

在一般情况下, 动态模量 (又称绝对模量) 可计算为:

$$E = |E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

因为通常  $E'' \leq E'$ , 所以也常用  $E'$  作为材料的动态模量。

对于其他的动态力学参数如剪切模量  $G$ 、剪切粘度  $\eta$  等也可以用复数形式来表示:

$$G^* = G' + iG'' \quad (1-25)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (1-26)$$

式中  $G^*$  —— 复合剪切模量;

$\eta^*$  —— 复合剪切粘度。

下面具体计算一下在周期形变中胶料的生热量。

对于角频率为  $\omega$  的周期形变来说, 每单位时间的振动数为  $\nu$ , 则  $\omega = 2\pi\nu$ , 每形变一个周期所需的时间  $T = 1/\nu = 2\pi/\omega$ 。

每一周期形变所作的功  $\Delta W$ , 即周期形变的内耗, 为:

$$\Delta W = \int_0^T \sigma \cdot d\epsilon$$

将式 (1-16) 代入, 则:

$$\Delta W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma_0 \sin \omega t d[\epsilon_0 \sin(\omega t - \delta)] = \sigma_0 \epsilon_0 \omega \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos(\omega t - \delta) dt$$

将上式积分, 并应用公式:

$$\begin{aligned} \cos(\omega t - \delta) &= \cos \omega t \cos \delta + \sin \omega t \sin \delta \\ \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos \omega t \cdot dt &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi/\omega} \sin 2\omega t \cdot dt = 0 \\ \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega t \cdot dt &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi/\omega} (1 - \cos 2\omega t) dt = \frac{\pi}{\omega} \end{aligned}$$

可得:

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta$$

这正是前面得到的 (1-15) 式。

### 3. 影响动态力学松弛的因素

(1) 分子结构 力学损耗的大小与高聚物本身的结构有关。对于柔性链高分子, 一般分子极性高, 取代基数目多, 取代基体积大的高聚物的内耗较大。例如顺丁橡胶的内耗比较小, 因为它的分子链上无取代基团, 链段运动的内摩擦阻力较小; 丁苯橡胶和丁腈橡胶的内耗较大, 因为丁苯橡胶有庞大的侧苯基, 丁腈橡胶有极性较强的侧氰基, 内摩擦阻力较大; 丁基橡胶的侧甲基虽比苯基小, 极性也比氰基弱, 但侧基的数目比丁苯、丁腈胶多, 所以内耗比这两胶种还要大。内耗大的橡胶, 回弹性较差。刚性高分子较柔性高分子滞后轻, 内耗低, 这是因为柔性大分子呈无规卷曲线团状, 分子链间缠结多, 粘度高。刚性大分子卷曲和缠结不明显, 大分子的活动能力差, 在同样力场中形变小之故。

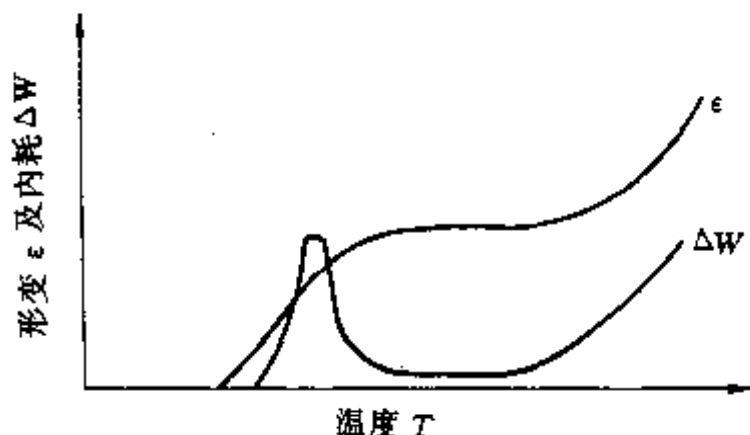


图 1-64 不同温度下的力学损耗及形变变化图

(2) 温度 依据式 (1-15) 可知, 在每一个动态循环中, 所放出的热量  $\Delta W$  与  $\sigma_0$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\sin \delta$  成正比。当  $\sigma_0$  为一常数时, 内耗主要与  $\epsilon_0$  和  $\sin \delta$  有关。由于在不同的温度下, 分子的热运动状态不同, 在同样的交变应力作用下, 将有不同的  $\epsilon_0$  和  $\delta$ , 从而导致力学损耗的不同。

当温度较低, 高聚物处于玻璃态时, 由于形变很小, 内耗很低; 当温度较高, 处于高弹态时, 形变虽然很大, 但应力与应变的相位差很小, 即  $\sin \delta$  很小, 内耗也很低; 当温度处于

高聚物的玻璃化转变区时, 形变已相当可观, 滞后现象又明显, 这时内耗很高, 出现一极大值; 当温度高至高分子材料出现粘流时, 内耗又开始急剧升高, 如图 1-64 所示。在许多文献中, 形变量用模量  $E$  来代替, 而损耗通过损耗角正切  $\tan \delta$  表示, 因为此值可以用动态模量仪直接测定, 所得图形如图 1-65 所示。图 1-65 上图是模量随温度的变化。由于在整个测定的温度范围内, 模量变化很大, 因此采用对数坐标。图 1-65 是  $\tan \delta$  随温度的变化。出现最高峰处即为玻璃化转变温度  $T_g$ 。不过此处所得的  $T_g$  为动态玻璃化温度, 比一般温度-形变曲线上所得的  $T_g$  要高出  $5 \sim 10^\circ\text{C}$ , 有时甚至高达  $25^\circ\text{C}$ 。但是这种动态测定的温度更接近于实际。

(3) 频率 外力作用频率对天然橡胶硫化胶动态力学性能的影响如图 1-66 所示。频率很

低时, 高分子的链段运动完全跟得上外力的变化, 内耗小 (即  $\tan \delta$ ,  $G''$  低), 剪切弹性模量  $G'$  低, 橡胶呈高弹态。当频率很高时, 链段运动完全跟不上外力的变化, 内耗也很小, 但剪切弹性模量很高, 橡胶呈刚性, 表现出玻璃态的力学性质。只有在高频和低频的中间区域, 链段运动有些跟不上外力的变化, 故内耗在该频率范围内出现一个极大值, 橡胶的粘弹性表现得十分显著。此时, 橡胶可对冲击波、振动波达到最高的减震效果。

频率越高, 动态制件单位时间的生热量越大。将每一周期的损耗 ( $\Delta W$ ) 乘以单位时间的振动数 ( $\nu$ ) 可得单位时间、单位体积材料的生热量  $\Delta H$ 。振动数:

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}$$

$$\Delta H = \Delta W \cdot \nu = \frac{\Delta W}{T} = \frac{1}{2} \omega \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta \quad (1-27)$$

由式 (1-20), 得:  $E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$

代入式 (1-27), 得:

$$\frac{\Delta W}{T} = \frac{1}{2} \omega E'' \epsilon_0^2 \quad (1-28)$$

#### 四、时温等效原理

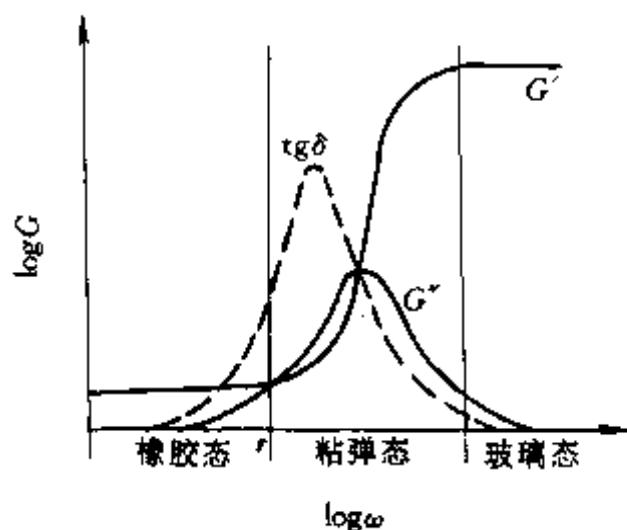


图 1-66 频率对天然硫化胶动态力学性能的影响

时温等效原理常用来指导高聚物加工工艺条件的选取和估算制品的使用寿命。例如, 在高聚物加工中, 为达到同一分子运动状态, 可在高速短时间内达到, 也可在低速长时间内完成, 从而在选择工艺条件时常讲高温配高速, 低温配低速。再如, 许多高聚物工程制件一般在室温下应用, 要预计其实际寿命, 若在实际使用中测量, 将需要相当长的时间, 可利用时温等效原理, 先测量该材料在高温下的力学松弛数据, 然后借助数学工具, 找出等效性的转换因子  $a_T$  (即 WLF 方程), 最后换算成所需的低温下的数据, 从而可预测使用寿命。

#### 习题与思考题

1. 何谓高弹性? 高弹性有哪些特点?

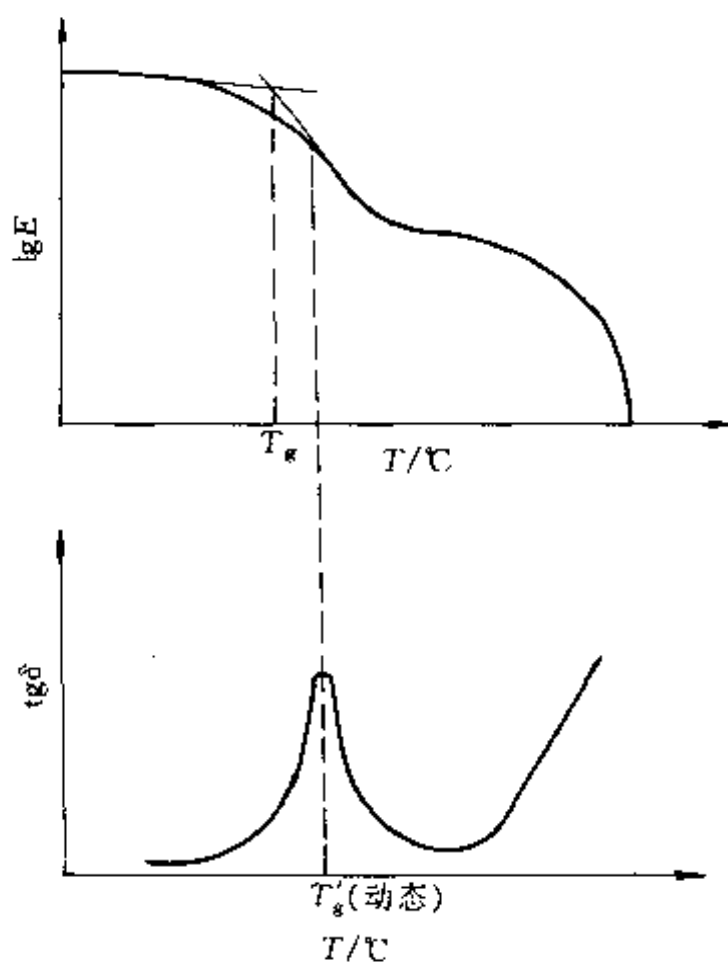


图 1-65 弹性模量  $E$  及损耗角正切  $\tan \delta$  随温度的变化

从高分子的力学松弛特性已经知道, 要使高分子链段具有足够大的活动性, 从而使高聚物表现出高弹形变, 或者要使整个分子链能够移动而显示出粘性流动, 都需要一定的时间 (用松弛时间衡量)。温度升高, 松弛时间可以缩短。因此, 同一个力学松弛现象, 既可在较高的温度下, 较短的时间内观察到, 也可以在较低的温度较长的时间内观察到。因此升高温度与延长时间对大分子运动是等效的, 对高聚物的粘弹行为也是等效的。这就是时温等效原理。



2. 为什么将橡胶等高分子材料称为粘弹体?
3. 何谓蠕变? 用什么方法可提高高聚物的抗蠕变能力?
4. 何谓应力松弛? 线型高聚物产生应力松弛的原因有哪些?

5. 用橡胶作两根管子接口法兰的密封垫圈。假设该橡胶的力学松弛特性可用 Maxwell 模型来描述, 已知密封圈的压缩形变为 0.2, 初始模量为  $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ , 若橡胶的应力松弛时间为 300 天, 管内流体的压力为  $0.3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ , 试问用多少天后接口处将发生泄漏?

6. 何谓滞后现象和力学损耗? 影响因素有哪些?

7. 画出线型高聚物的弹性模量-温度、损耗正切-温度曲线, 标出高聚物的力学状态, 并解释其分子运动特点。

8. 为什么观察高聚物的力学松弛现象时, 升高温度与延长观察时间是等效的?

## 第五节 高聚物的屈服、断裂和强度

高聚物在较小外力作用下表现的主要是弹性力学性能。在较大外力的持续作用或强大外力的短期作用下, 材料将发生大形变直至宏观破坏或断裂, 对这种破坏或断裂的抵抗能力称为强度。强度是固体高分子材料使用性能的重要指标。为了有效地和经济地利用高分子材料或对高分子材料进行改性, 有必要全面了解高聚物在受力-形变-屈服-断裂全过程的力学表现及物理本质。

### 一、高聚物的拉伸特性

在拉力试验机上, 哑铃状试样, 如图 1-67 所示, 沿纵轴方向以均匀的速率被拉伸, 直到断裂为止。试验时, 测量加于试样上的载荷 ( $F$ ) 和相应标线间长度的改变量 ( $\Delta l = l - l_0$ )。如果试样的初始截面积为  $A_0$ , 标距为  $l_0$ , 那么应力和应变分别表示为:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

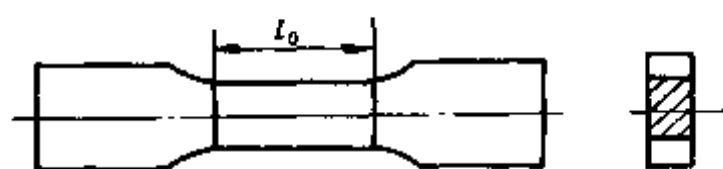


图 1-67 拉伸试样示意图

从而可以绘出应力-应变曲线。从该曲线可以得到一系列评价材料力学性能的指标, 如拉伸强度、断裂伸长率。屈服应力及屈服伸长率等。同时, 从应力-应变曲线还可判断高聚物材料的强弱、软硬、脆韧, 也可以粗略地估计高聚物所处的状态及拉伸取向过程。

#### (一) 玻璃态高聚物的应力-应变曲线

##### 1. 特征及分析

典型的玻璃态高聚物试样的拉伸应力-应变曲线如图 1-68 所示。

首先给出图中曲线上几点的定义。在 A 点之前, 应力-应变关系服从虎克定律, 所以 A 点为弹性极限点, 也称比例极限。 $\sigma_A$  为弹性强度极限,  $\epsilon_A$  为弹性伸长率极限。Y 点称为屈服点, 经过此点后, 应力不再增加, 材料仍能继续发生一定的伸长。 $\sigma_Y$  为屈服强度,  $\epsilon_Y$  为屈服伸长率。曲线的最后一段表明增加应变需要增大应力, 直至试样断裂,  $t$  点为断裂点,  $\sigma_t$  为断裂强度 (也称扯断强度),  $\epsilon_t$  为断裂伸长率。所谓断裂能, 系指应力-应变曲线下的面积。

在拉伸过程中, 高分子链的运动分别经历三种状况: 材料在弹性极限 A 之前的形变是大

分子中键长和键角的改变引起的普弹形变；当应力超过弹性极限后，应力-应变之间不再保持线性关系，表明大分子间结构出现松动。当外力达屈服应力时，便产生了链段的运动，此时卷曲的分子链沿拉伸方向伸展，出现较大的应变，而应力几乎不变或先降低后不变。这区域出现的大形变称为强迫高弹形变。因为这部分形变在解除外力并升高温度至  $T_g$  以上时可恢复，相当于在玻璃态外力强迫高分子链段产生的高弹形变；在应力的持续作用下，从大量的分子链段取向运动过渡到整条分子链的取向排列，链间发生相对位移并重新形成了更多的物理结点，材料的强度进一步提高。此时应变变化不大，应力急剧增高，直至断裂，称为“应变硬化”。这阶段的形变是不可逆的，产生永久变形。

## 2. 影响因素

(1) 温度及拉伸速率 同一高聚物在不同温度下的应力-应变曲线形状也不同，如图 1-69 所示。当温度很低时 ( $T \ll T_g$ )，应力随应变成正比地增加，最后应变不到 10% 就发生断裂 (如图中曲线 1 所示)；当温度略为升高以后，应力-应变曲线上出现了屈服点 Y。应力在 Y 点处达到极大值。过了 Y 点，应力反而降低，试样应变增大，但由于温度仍然较低，如继续拉伸，试样便发生断裂，总应变也没有超过 20% (如曲线 2)；如果温度继续升高到  $T_g$  以下几十度范围内时，呈现出前面讨论的玻璃态高聚物典型的应力-应变曲线，如曲线 3 所示。屈服点之后，试样在不增加外力或外力增加不大的情况下，能发生很大的形变 (甚至可能有百分之几百)，在最后阶段，曲线又出现明显的上升，直到最后断裂；当温度升高到  $T_g$  以上时，试样进入高弹态，在不大的应力作用下，便可发展高弹形变 (呈现一段较长的平台)，直到试样断裂前，曲线才出现一段急剧的上升，如曲线 4，这是橡胶的典型的应力-应变曲线。

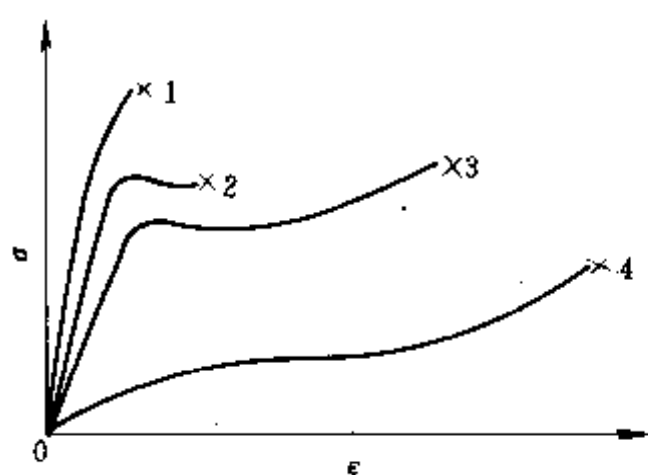


图 1-69 非晶态高聚物在不同温度下的应力-应变曲线

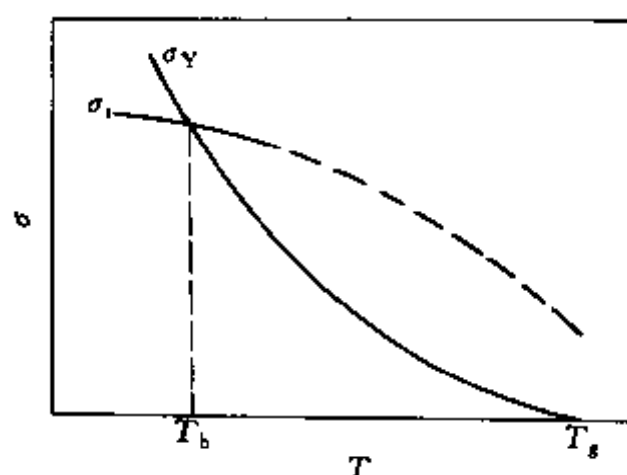


图 1-70 非晶高聚物的  $\sigma_Y$  与  $\sigma_t$  对温度的依赖性

总之，温度升高，材料逐渐变得软而韧，断裂强度下降，断裂伸长率增加；温度降低，材料逐步转向硬而脆，断裂强度增加，断裂伸长率减小。

如前所述，温度降低，高聚物的松弛时间延长，大分子不易产生运动， $\sigma_Y$  随温度的降低而增高。此外， $\sigma_t$  也随温度的降低而增大。 $\sigma_Y$  和  $\sigma_t$  与温度的关系如图 1-70 所示。两条曲线在脆化温度  $T_b$  处相交， $T_b$  把高聚物的玻璃态分为受迫高弹态 (不脆玻璃态) 和脆性玻璃态两部

分。非晶态高聚物只有处于  $T_b$  与  $T_g$  之间的温度范围内,才能在外力作用下产生强迫高弹形变。而强迫高弹性又是塑料具有韧性的原因,因此,  $T_b$  又是塑料使用的下限温度。 $T_b$  以下,高聚物的脆性几乎使之失去使用价值。

同一高聚物在一定温度,不同拉伸速率下的应力-应变曲线如图 1-71 所示。随着拉伸速率的提高,高聚物的屈服应力和拉伸强度都相应提高。所以,增加拉伸速率和降低温度对应力-应变性质的影响是等效的。其中屈服应力对应变速率具有更大的依赖性。非晶态高聚物在  $T_b$  与  $T_g$  之间进行拉伸,如果拉伸速率过大,也可能因屈服应力急剧增大而在屈服点前发生断裂。

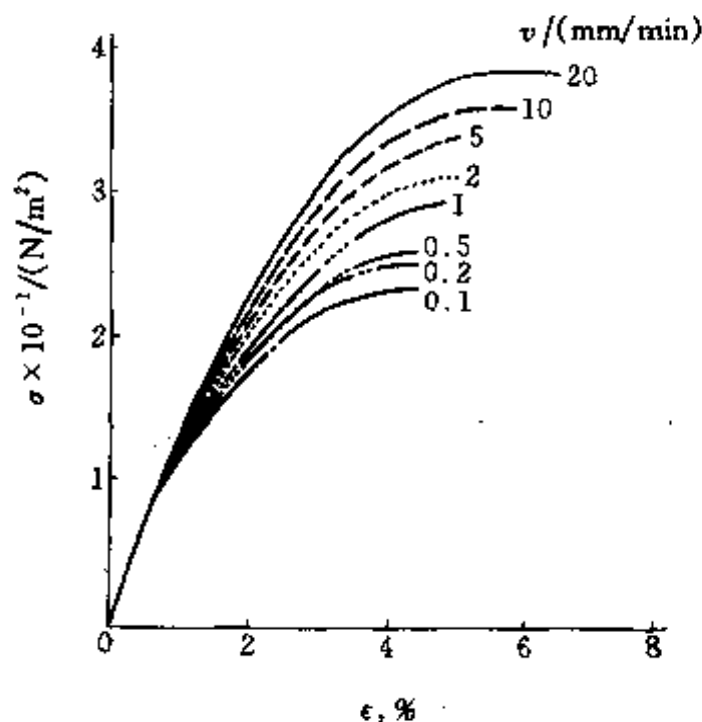


图 1-71 不同拉伸速率下的应力-应变曲线 (到屈服点为止)

所以,在某一温度下,只有适当的拉伸速率,玻璃态高聚物的强迫高弹形变才能充分地体现出来。

(2) 分子结构 产生强迫高弹性的必要条件是高聚物具有可运动的链段,但是强迫高弹性又不同于一般的高弹性。后者要求高分子链柔顺性好,而前者则要求高分子链不能太柔顺。因为柔顺性很高的链冷却成玻璃态时分子链之间堆砌得很紧密,要使链段能够运动需要很大的外力,甚至超过材料的强度。也就是说,柔性很大的分子链,在玻璃态时是脆性的。 $T_b$  与  $T_g$  很接近,如天然橡胶的  $T_b$  与  $T_g$  几乎分不出来。如果高分子链的刚性较大,冷却成玻璃态时分子链之间堆砌松散,链段在外力作用下较易运动,故较易表现出强迫高弹性, $T_b$  与  $T_g$  间隔较大,如聚碳酸酯,由于其主链中所含的碳酸酯基团的运动,使  $T_b$  变得很低,  $\Delta T$  为  $249^\circ\text{C}$ ,所以它具有

有很好的韧性、刚度和强度。但是,如果高分子链的刚性太大,虽然链的堆砌更为疏松,但链段本身在外力作用下运动很困难,故  $T_b$  与  $T_g$  也很接近。例如,聚苯乙烯的  $\Delta T$  为  $10^\circ\text{C}$ ,常温下呈脆性。

## (二) 晶态高聚物的应力-应变曲线

晶态高聚物一般都包含有晶区和非晶区两部分,因此,晶态高聚物的冷拉形变包括晶区和非晶区两部分。

典型的未取向晶态高聚物在单轴拉伸时的应力-应变曲线如图 1-72 所示。它比非晶态高聚物的拉伸曲线具有更为明显的转折,整个曲线甚至可视为三条直线组成。

第一阶段为拉伸初期,应力随应变很快地线性增加,符合虎克定律,它代表普弹形变。应力达屈服点 Y 后,随应变发展,应力有一下降,即出现“应变软化”。试样截面积也突然变得不均匀,出现一个或几个“细颈”,由此进入第二阶段。应变增加,应力不变。这是因为应力增大到屈服点后,晶体之间的非晶部分首先发生形变,同时由于外力所做的功部分转化为热,使结晶部分熔融,链段发生运动并沿外力方向取向。如果在这个温度下聚合物的结晶速率足够大,沿外力方向取向后的链段能够重新排入晶格而发生重结晶,成为取向的晶态高聚物或纤维晶。出现细颈后,细颈部分试样的宽、厚减小,故负荷稍下降。由于细颈部分分子链排列规整,可以承受更大的力,因而细颈不再变形,而是在细颈两端发展,使细颈部分不断扩展,非细颈部分逐渐缩小,直至整个试样完全变成细颈为止。第三阶段,对细颈试样继续拉

伸, 应力又随应变而急剧增大, 出现应变硬化, 最后导致试样断裂。

广泛应用的结晶高聚物如尼龙、聚酯、聚甲醛、聚丙烯、高密度聚乙烯、全同聚苯乙烯等在  $T_m$  以下适当温度和拉伸速度下, 均可得到图 1-72 所示的应力-应变曲线。

许多试验结果表明, 降低温度、提高拉伸速度同样可使结晶高聚物的屈服强度增高, 断裂伸长率减小。结晶结构越完整, 球晶尺寸越小, 拉伸过程中分子链的取向、重结晶越完整。

从以上讨论可以看出, 结晶高聚物的拉伸与非晶高聚物的拉伸之间有许多相似之处。两种拉伸过程都经历了普弹形变、屈服成颈、应变软化、发展大形变及应变硬化等阶段。拉伸的最后阶段, 材料都呈现出强烈的各向异性。断裂前的大形变在室温时都不能自发回复, 而加热后都能大部分回复, 因而, 本质上两种拉伸过程造成的大形变都是高弹形变。另一方面两种拉伸过程又是有差别的, 它们可冷拉的温度范围不同, 非晶态高聚物的冷拉区间是  $T_g$  至  $T_g + 100^\circ\text{C}$ , 而结晶态高聚物为  $T_g \sim T_m$ 。晶态高聚物的拉伸过程比非晶态高聚物拉伸过程复杂得多的后者只发生分子链的取向, 而前者包含结晶破坏、取向和重结晶过程。

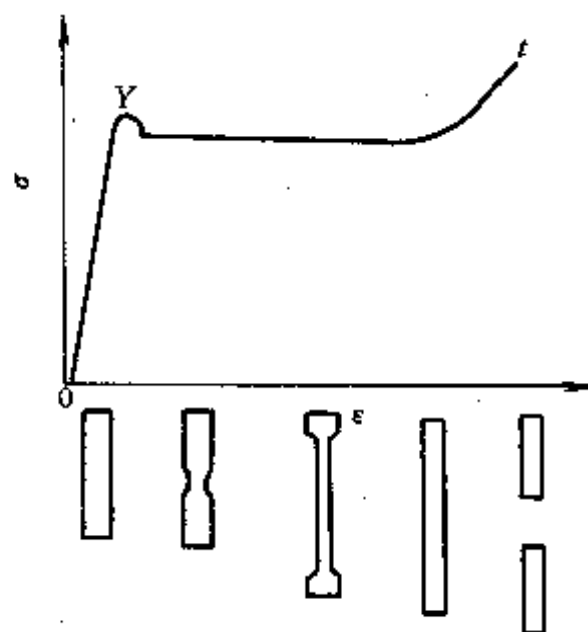


图 1-72 结晶高聚物拉伸过程应力-应变曲线及试样外形变化示意图

### (三) 取向高聚物的应力-应变曲线

已取向的非晶态及晶态高聚物的应力-应变曲线均表现出各向异性。沿取向方向拉伸试样, 若原来取向程度已较高, 非晶态高聚物的应力-应变曲线可能不再出现屈服伸长, 晶态高聚物也不出现细颈, 伸长率小, 拉伸强度高; 沿垂直取向方向拉伸时, 若在拉伸过程中非晶态试样的分子链可再重新取向, 晶态试样可重新边取向边结晶, 则断裂伸长率及拉伸强度均较大。若拉伸时, 非晶态材料的强迫高弹形变不能发生, 晶态材料的强度低于重结晶应力, 则表现出脆性断裂, 强度较低, 伸长小。

### (四) 高聚物应力-应变曲线的类型综述

由于高聚物的品种繁多, 它们在室温时及通常的拉伸速度下应力-应变曲线可能呈现复杂的情况, 按拉伸过程中屈服点的表现、伸长率大小及其断裂情况, Carswell 和 Nason 将其大致分为五种类型, 见图 1-73。

软而弱代表的是一种低模量, 低拉伸强度及中等断裂伸长率的材料, 如柔软的高分子凝胶及分子量低的聚合物等。

软而韧的材料特征是: 模量低, 屈服点低, 平台较宽, 伸长率很大 (20%~1000%), 断裂强度较高。硫化橡胶、软聚氯乙烯等属于这类材料。

硬而脆的材料特征是: 具有较高的模量和断裂强度, 伸长率小, 无屈服点。如聚苯乙烯、有机玻璃、酚醛树脂等属于此类。

硬而强的材料特征是: 弹性模量高, 拉伸强度也高, 其断裂伸长率约 5%, 断裂发生在屈服点附近。如硬聚氯乙烯、芳香尼龙, 高分子量聚苯乙烯、玻璃纤维增强热固性塑料等刚硬而耐高温材料属于此类。

硬而韧的高聚物多为抗冲击性很好的工程塑料, 如尼龙、聚甲醛聚碳酸酯、聚酰亚胺等,

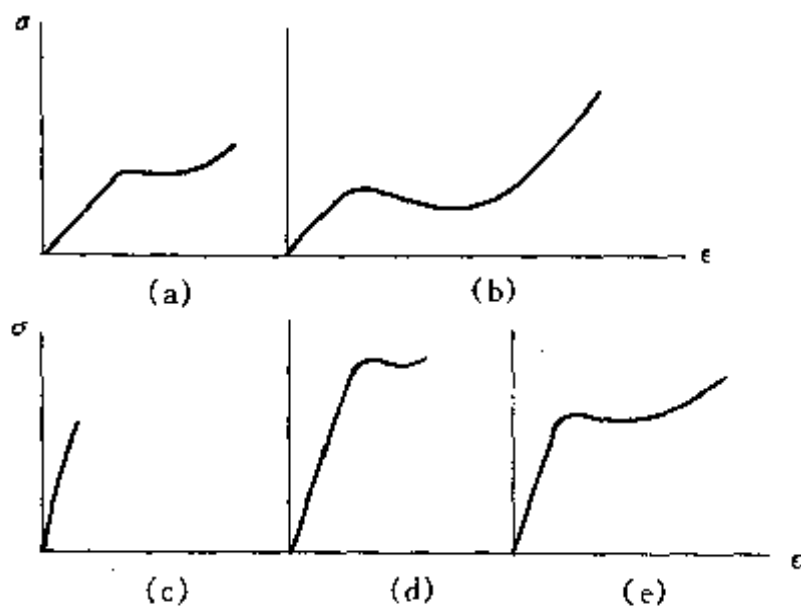


图 1-73 高聚物应力-应变曲线类型  
(a) 软而弱; (b) 软而韧; (c) 硬而脆;  
(d) 硬而强; (e) 硬而韧

屈服形式,一种是银纹屈服,另一种为剪切屈服,这两种屈服过程都表现为不均匀的局部形变。有些高聚物的屈服形式主要是银纹化的结果,有些则主要归结于剪切形变。也有些高聚物在一定条件下同时存在二种屈服形式。

#### (一) 银纹屈服

在拉伸应力作用下,高聚物中某些薄弱部位,如划痕、小空隙、灰尘微粒及分子结构的不均匀处,由于应力高度集中而产生的空化条纹状形变区,称之为银纹。银纹大多发生于玻璃态高聚物中,如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚砒等。但也可以出现在结晶高聚物如聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛中,甚至在一些热固性树脂如环氧酚醛树脂中也已观察到。在透明的玻璃态高聚物中,这些空化条纹状形变区的平面强烈地反射可见光,并且由于形变区内银纹往往非常稠密,则材料表面可形成一片银色的闪光,因此习惯上称为银纹,相应的开裂现象称为银纹化现象。

由图 1-74 塑料银纹的简单示意图可以看到,银纹平面垂直于拉伸应力,银纹体中有许多小的空穴,空穴与空穴之间是高分子链构成的微纤,简称系带高分子链。这些微纤把银纹体的两个面连接起来,并沿外力方向取向。银纹与裂缝不同,银纹体由微纤和空穴两个部分构成。银纹体中高聚物的体积分数约为 40%~60%,也就是说,银纹的平均密度为本体的 40%~60%。而裂缝的两个表面间完全是空穴,其密度为零。此外,银纹具有可逆性,在压力下或在  $T_g$  以上退火时,银纹能回缩或消失。

银纹对高聚物的力学性能影响很大,银纹在外力作用下若得不到抑制,进一步发展会成为破坏性的裂纹,即裂缝,导致材料的脆性断裂。因此,银纹化和材料的断裂现象密切相关,从这一点看,银纹是断裂的先导。另一方面,银纹的大量形成又是吸收能量的过程,倘若银纹的发展得以控制,使其不至于发展成裂缝,则银纹化过程又是实现材料屈服提高韧性的一种形式。例如,聚苯乙烯产生银纹的临界应力和应变很小,易产生银纹,但很难形成稳定的

这类材料具有很高的模量和屈服强度,拉伸强度高,断裂伸长率大。

高聚物材料的受力情况不同,其性能表现也不尽相同。应力-应变试验可在拉应力下进行也可在压缩应力下进行,有些材料在拉伸试验中显脆性,但在压缩试样中有屈服现象和延展性。

## 二、高聚物的屈服

发生了弹性形变的高分子材料在应力持续增大并超过弹性极限时,可能发生两种现象:脆性断裂或屈服并随之出现大形变。在前一种情况下,材料是脆性的,后一种情况是韧性的。因此,讨论高聚物的屈服现象对其应用及改性具有实际意义。玻璃态高聚物存在两种可能的屈

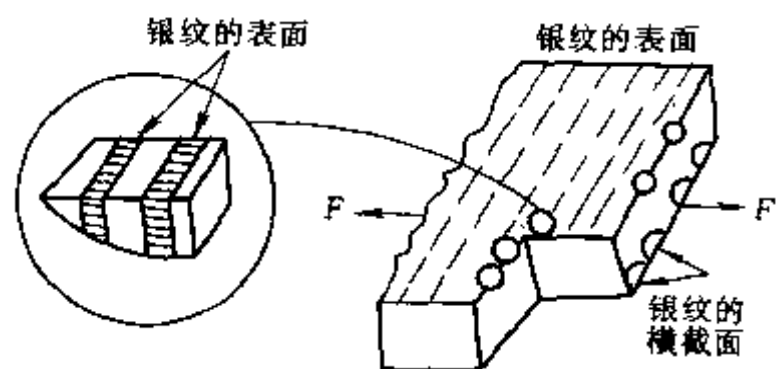


图 1-74 塑料银纹的简单示意图



银纹结构，银纹的进一步发展必将导致其脆性断裂。以橡胶微粒为分散相的抗冲击聚苯乙烯，则是利用易生成银纹并能防止其生长和断裂的结构特点而提高其韧性的成功实例。

## （二）剪切屈服

高聚物实现局部屈服形变的另一种机理是剪切屈服。所谓剪切屈服是指高聚物在拉伸或压缩力作用下，在与负荷方向成  $45^\circ$  的截面上会产生最大的剪切应力，从而引发高分子链沿最大剪切面方向产生滑动形变，材料形状扭变的现象。

一般，韧性材料拉伸时，斜截面上产生的最大切应力首先达到材料的抗剪强度，因此试样上首先出现与拉伸方向成  $45^\circ$  角的剪切滑移变形带，称为剪切带，相当于材料屈服。进一步拉伸时，变形带中由于大分子链的高度取向使强度提高，暂时不再发生进一步变形，而变形带的边缘则进一步发生剪切变形。同时，倾角为  $135^\circ$  的斜截面上也要发生剪切滑移变形，因而，试样逐渐生成对称的细颈，如图 1-75 所示。通常非晶态高聚物的细颈发展不完全，而结晶高聚物细颈可扩展到整个试样。

对于脆性材料，情况则不同。在最大切应力达到抗剪强度之前，张应力已超过材料的拉伸强度，因此，试样来不及发生屈服就断裂了。发生脆性断裂时，试样的断面与拉伸方向相垂直。

剪切屈服和银纹屈服是高聚物在力场中常见的两种屈服现象。比较起来，剪切屈服是一种没有明显体积变化的形状扭变，而银纹屈服却伴随着空化过程，具有明显的体积变化。此外，剪切屈服不仅在外加剪切力作用下能够发生，而且拉伸应力、压缩应力也能引起。而银纹屈服只能在拉伸应力作用下才能产生。

在拉伸力场中，高聚物是产生银纹还是剪切带，这取决于材料的结构、温度、应力及应变速率等因素。在一定的条件下，银纹化和剪切带的形成可能同时发生，它们之间可能发生相互作用，这种相互作用对材料的断裂行为有相当大影响。银纹与剪切带的相互作用可以有几种形式，一种是银纹与剪切带相遇而停止，因为在剪切带内分子链有高度取向；另一种是可能在银纹尖端的高应力引发剪切带，也使银纹停止，从而材料韧性明显增强。

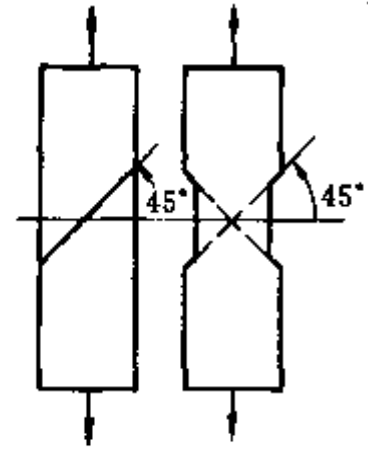


图 1-75 屈服试样的剪切变形带和细颈

## 三、高聚物的断裂及强度

高聚物材料在各种使用条件下所表现出的强度和对抗破坏的能力是其力学性能的重要方面。因此，研究高聚物的断裂类型、断裂形态、断裂机理和影响强度的因素是十分重要的。

### （一）脆性断裂和韧性断裂

从实用观点来看，高聚物材料的最大优点之一是它们内在的韧性，即这种材料在断裂前能吸收大量的能量。但高聚物内在的韧性不是总能表现出来的。由于加载方式、温度、形变速率、制件的形状和尺寸的改变等都会使高聚物材料的韧性变坏，甚至以脆性形式断裂。而材料的脆性断裂，在工程上是应尽量避免的。

关于材料的脆性和韧性，从应力-应变曲线的形状即可看出。脆性在本质上总是与材料的弹性响应相关联。断裂前试样的形变是均匀的，一旦产生裂缝，裂缝的尖端便产生应力集中，致使试样裂缝沿垂直于应力方向的平面迅速发展为脆性断裂。断裂试样不显示有明显的推迟形变，即无链段运动，相应的应力-应变关系是线性的或者微微有些非线性，脆性断裂的应变值低于 5%，且断裂所需的能量也低。而所谓韧性，是指高聚物拉伸过程中有明显的屈服和颈缩现象，即发生较大的形变。这个形变沿试样长度方向上可以是不均匀的，如果发生断裂，试



样断面常常显示有外延的形变，形变不立即回复，其应力-应变关系是非线性的，消耗的断裂能很大。在这许多特征中，断裂面的形状和断裂能是区别脆性和韧性断裂最主要的指标。

通常，当高聚物材料发生脆性断裂时，其断裂面较光滑；韧性断裂时，由于分子间滑移，断裂面较为粗糙，有凸凹不平的丝状物；还有的断裂表面介于这两者之间。如图 1-76 所示。聚苯乙烯、有机玻璃等在常温下拉伸表现为脆性断裂，橡胶一般为韧性断裂。

对于高分子材料、脆性和韧性还极大地依赖于实验条件，主要是温度和测试速率（应变速率）。在恒定应变速率下的应力-应变曲线随温度而变化，断裂可由低温的脆性形变变为高温的韧性形变。应变速率的影响与温度正相反。

## (二) 高聚物的理论强度和实际强度

高聚物的强度，取决于断裂时结构的变化。从分子结构的角度来看，高聚物之所以具有抵抗外力破坏的能力，主要靠分子内的化学键合力和分子间的范德华力和氢键。摒弃其他各种复杂的影响因素，可以计算出高聚物的理论强度。

把高聚物断裂的微观过程简化归结为三种情况，如图 1-77 所示。

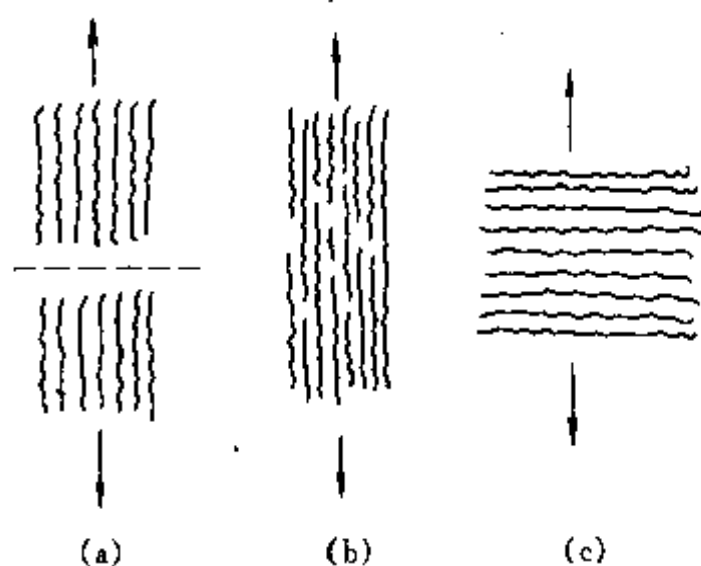


图 1-77 高聚物断裂的微观过程示意图

(a) 化学键破坏；(b) 分子间滑脱；  
(c) 范德华力或氢键破坏

如果是第二种情况，分子间滑脱断裂。这就必须使分子间的氢键或范德华力全部破坏。对于分子间有氢键的高聚物，如聚乙烯醇、聚酰胺等，总的摩尔内聚能为  $3360 \sim 5040 \text{ kJ/mol}$ ，比共价键的键能 ( $336 \text{ kJ/mol}$ ) 大 10 倍以上。即使分子间没有氢键，只有范德华力，如聚乙烯、聚丁二烯等，总的摩尔内聚能也比共价键的键能大好几倍，所以，断裂完全是由于分子间的滑脱也是不可能的。

如果是第三种情况，分子垂直于受力方向排列。断裂时是部分氢键或范德华力的破坏。根据氢键及范德华力的离解能和作用范围，可以计算出拉断一个氢键及一个范德华键需要的力，从而得到理论强度值分别为  $490 \text{ MPa}$  和  $98 \text{ MPa}$ 。这个数值与实际测定的高度取向的纤维的强度在同一数量级内。

根据以上分析可以得出如下结论：通常实际高聚物的拉伸强度远远低于理论强度，这是

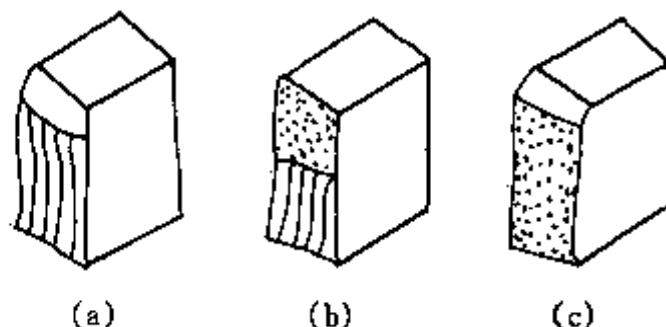


图 1-76 不同类型的断裂表面  
(a) 脆性；(b) 中间状态；(c) 塑性

如果高分子链的排列方向与受力方向一致，则断裂时可能是化学键的断裂，也可能是分子间的滑脱；如果分子链的排列方向与受力方向垂直，则断裂时可能是范德华力或氢键的破坏。下面从理论上分析一下以上三种情况的拉伸强度。

如果是第一种情况，高聚物的断裂是拉断所有的链。先从键能数据出发粗略计算破坏一根化学键所需要的力，再根据高聚物的结构特点算出每平方厘米截面上高分子链的数目，即可求得理论强度。例如按共价键的键能和聚乙烯晶胞数据推算所得的晶态聚乙烯的理论强度为  $14700 \text{ MPa}$ 。实际上，即使高度取向的结晶高聚物，它的拉伸强度也仅为这个理论值的几十分之一。

因为实际高聚物的结构达不到理论假设那样完全规整的水平。事实上高聚物不可能完全取向，也不可能使分子链在同一截面上同时断裂。特别是由于高聚物材料结构上的缺陷引起应力集中，致使材料在应力集中处首先破坏，结果整个材料在比预计数值小得多的应力下断裂。由于聚合物的实际强度与分子间的键能在数量级上相同，因此设想破坏的可能机理是：首先，未取向部分的氢键或范德华力发生破坏，随后由于应力集中，导致取向的主链中某些化学键的断裂，最终引起材料的破坏。

另一方面，高聚物理论强度与实际强度之间的巨大差别说明，提高高聚物的实际强度有很大的潜力。材料强度提高了，就可减少制件的重量和体积，并拓宽其应用领域，这对于工程技术，特别是尖端技术是有巨大意义的。为此，讨论影响高聚物强度的因素是重要的。

### (三) 影响高聚物强度的因素

#### 1. 高聚物的结构

(1) 高分子链的结构 前已分析，高分子材料的强度上限取决于主链化学键合力和分子链间的作用力。所以，增加高分子的极性或形成氢键可以使其强度提高。例如，高密度聚乙烯的拉伸强度只有 21.6~38.2MPa，聚氯乙烯因有极性基团，拉伸强度为 49MPa，尼龙 610 有氢键，拉伸强度为 58.8MPa。在某些例子中，极性基团或氢键的密度越大，则强度越高，如尼龙 66 的拉伸强度比尼龙 610 还大，达 81.3MPa。如果极性基团过密或取代基团过大，阻碍链段的活动以致不能实现强迫高弹性，则材料的拉伸强度虽然有所提高，但呈现脆性。

主链含有芳杂环的高聚物，其强度和模量都比脂肪族的高。因此，新型的工程塑料大都是主链含芳杂环的。例如，芳香尼龙的强度和模量比普通尼龙高，聚苯醚比脂肪族聚醚高，双酚 A 聚碳酸酯比脂肪族聚碳酸酯高。侧基为芳杂环时，强度和模量也较高。例如，聚苯乙烯的强度和模量比聚乙烯高。

高分子链的支化程度增加，分子之间的距离增加，作用力减小，拉伸强度降低。例如，低密度聚乙烯由于支化度高，故其拉伸强度比高密度聚乙烯低，当然，后者的结晶度高也是另一个重要原因。

适度的交联可以有效地增加分子链间的联系，使分子链不易发生相对滑移。随着交联度的增加，断裂伸长率减少，拉伸强度增高。例如，聚乙烯交联后，拉伸强度可提高一倍。橡胶经交联后，强力和伸长率方可达使用要求。但交联密度达一定程度后，再增加交联密度，拉伸强度反而降低。这是因为过度的交联严重地降低了链段的活动能力，妨碍了网链的取向和结晶，同时网链不能均匀承载，应力易集中于局部网链上，使有效网链数减少。这种承载的不均匀性，随交联度增高而加剧，强度随之下降。

(2) 结晶和取向 晶态中的微晶与物理交联相似。结晶度增加，聚合物的拉伸强度，抗弯强度、屈服强度、硬度和弹性模量均有提高。例如，等规聚丙烯中的无规结构含量增加，其结晶度下降，拉伸和抗弯强度也随之下降。然而，结晶度太高，材料将发脆。

球晶的结构对高聚物冲击强度的影响更大，如果聚合物在缓慢的冷却或退火过程中生成了大球晶，那么其冲击强度就要显著下降。而球晶是聚合物熔体结晶的主要形式，所以，成型加工温度、成核剂的加入及后处理条件等对结晶高聚物的机械性能影响很大。

此外，从晶体结构看，由伸直链组成的纤维状晶体，其抗拉性能较折叠链晶体优越得多。人们以较刚性的链或采用冷冻纺丝新工艺制成了高强度的合成纤维。如芳香尼龙制成的纤维比普通尼龙纤维的模量高 8 倍，强度高 2.5 倍；经高剪切急冷却工艺生产的聚乙烯纤维的强度比普通聚乙烯纤维高 4~5 倍。

对于取向来说,沿取向方向可以使材料的强度提高几倍甚至几十倍,这在合成纤维工业中是提高纤维强度的一个必不可少的措施。对于薄膜和板材,也可利用双轴取向来改善其性能,这是因为双轴取向后在长、宽两个方向上强度和模量都有提高,同时还可阻碍裂缝向纵深发展。

(3) 应力集中物 如果材料中存在缺陷即应力集中物,包括裂缝、空隙、缺口、银纹和杂质等,受力时,缺陷附近局部范围内的应力急剧增加,远远超过应力的平均值(可达平均应力的几十到几百倍),形成应力集中,它将严重地降低材料的强度。

各种缺陷在高聚物加工成型中是相当普遍存在的。例如,加工中由于混炼不匀或塑化不足造成微小气泡等;生产过程中,也常常混进一些杂质等;更难避免的是,在成型过程中,由于制件表里冷却速度不同而使制件内部产生内应力,进而形成细小的银纹甚至裂缝。

## 2. 外界条件

高聚物是一种粘弹性材料,它的破坏过程也是一种松弛过程。因此,外力作用速度与温度对高聚物的强度有显著的影响。在恒温拉伸试验中,如果拉伸速度很快,链段的运动跟不上外力的作用速度,高聚物的破坏行为呈脆性断裂,断裂伸长率低,拉伸强度高。当拉伸速度很慢,链段运动的松弛时间与外力作用速度相适应时,塑料等高聚物断裂前会发生屈服,出现强迫高弹形变;橡胶则呈现出高弹性的特征。材料的断裂伸长率高,拉伸强度低。反之,拉伸速度加快,高聚物的断裂伸长率降低,屈服强度和断裂强度将增高。

此外,在拉伸试验中,降低温度和提高拉伸速度的效果是相似的,参阅表 1-15。

表 1-15 天然橡胶生胶不同拉伸速度和温度下的拉伸特征

温度 ℃	拉 伸 速 度				温度 ℃	拉 伸 速 度			
	每秒 3%		每秒 14%			每秒 3%		每秒 14%	
	拉伸强度 MPa	伸长率 %	拉伸强度 MPa	伸长率 %		拉伸强度 MPa	伸长率 %	拉伸强度 MPa	伸长率 %
-185	50.3	0	57.8	0	40	0.4	1100	1.1	1140
0	4.1	1070	6.9	1000	60	0.3	1900	0.7	2000
20	1.0	1020	2.5	1280	80	0.2	500	0.3	1920

## 3. 配方成分

(1) 增塑剂 增塑剂的加入,对一般高聚物来说起了稀释作用,减小了高分子链之间的作用力,因而拉伸强度降低,强度的降低值与增塑剂的加入量约成正比。另一方面,由于增塑剂使链段运动容易进行,故在一定范围内随着增塑剂含量的增加,材料的冲击强度提高。

(2) 填充补强剂 为了提高高聚物材料的力学性能并降低成本,往往要在聚合物基体中加入一定量的填充补强剂。填充补强剂多为粉状填料,也有相当量的纤维材料及其他填料等。

填充补强剂可明显改善高聚物的强力性能,尤其是可大幅度提高非结晶橡胶的强度。例如,在硅橡胶中加入胶体二氧化硅,其拉伸强度可提高 40 倍。丁苯橡胶用炭黑补强后,拉伸强度可提高 10 倍。

结晶性橡胶使用填充补强剂后,由于填充补强剂颗粒起到了隔离大分子的作用,妨碍了橡胶大分子的规整排列与结晶,强度性能提高不大。例如,结晶性天然橡胶,添加 20% (体积) 的胶体炭黑后,拉伸强度仅提高 1.6 倍。

填充补强剂对橡胶的补强作用,可用填料粒子的表面效应来解释。即填充补强剂粒子的活性表面较强烈地吸附橡胶大分子链,通常一个粒子表面上能连结数条分子链,形成链间的

化学和物理交联。吸附了分子链的这种粒子能起均匀分布负荷作用，从而起到增强作用。填料的补强效果取决于填料粒子和分子链间的亲和性，两者界面上的亲和性越好，结合力越大，补强作用就越明显。在实际应用中，常采用一定的化学处理或加入偶联剂等方法增强填料的表面活性。

粉状填料对橡胶类弹性体的补强很明显，但对玻璃态及高结晶度的硬性高聚物则作用不大，甚至会降低某些性能，如断裂伸长率、冲击强度等。只有当硬性高聚物材料与填料结合较好时，才能使拉伸强度有所增加。

纤维填料也大量应用于各种高聚物，如环氧树脂、不饱和聚酯树脂，酚醛树脂与玻璃纤维或其他织物复合的“玻璃钢”，各种短纤维增强的热塑性塑料和橡胶。它们在力学强度、刚度、耐疲劳、耐蠕变及耐热性等方面都得到显著的提高。例如，环氧玻璃钢的比强度甚至超过了高级合金钢。用玻璃短纤维增强的热塑性塑料，其拉伸、抗压、抗弯强度一般可提高100%~300%。加入10份芳纶短纤维的丁苯橡胶-天然橡胶共混胶料比未填充共混体的屈服强度提高30倍，而屈服点伸长率从26%降至10%，硬度从38升至70（邵尔A）。

纤维增强高聚物的原因是依靠其复合作用。即利用纤维的高强度以承受应力，利用高聚物的分子运动及其与纤维的粘接性以传递应力。

### 习题与思考题

1. 画出非晶态与结晶态高聚物拉伸时的典型的应力-应变曲线，指出各曲线上的特征点，并从分子结构及运动观点分析其异同点。
2. 何谓脆性断裂？何谓韧性断裂？两者的断裂机理主要是什么？
3. 如何应用应力-应变曲线来判断高聚物材料的性能？并以图说明。
4. 为什么高聚物的实际强度比理论强度低？
5. 影响高聚物拉伸强度的因素有哪些？生产应用中，常采取哪些措施提高高聚物的拉伸强度？

## 第六节 高聚物的流变性质

流变性质是指物质流动与变形的性能及其行为表现。研究物质的流动与变形及造成物质流变的各种因素之间关系的科学称为流变学。高聚物流变学是其主要分支，它的内容涉及到高聚物流体（高聚物的溶液及熔体）和固体。这里主要讨论高聚物熔体的流变性质。

当温度处于流动温度  $T_f$ （或熔点  $T_m$ ）与分解温度  $T_d$  之间时，高聚物呈现粘流态，成为熔体。高聚物熔体的主要力学特性就是流动性，即在外力作用下，不仅表现出粘性流动（不可逆形变），而且表现出弹性形变（可逆形变）。

绝大多数的线型高聚物的成型加工都要加热到粘流态下进行，因此，从理论上搞清高聚物熔体的流动和变形规律，这将对合成新型高聚物材料、配方设计、成型方法及工艺条件的选取、机械及模具设计等都具有指导意义。目前高聚物流变学已成为高聚物成型加工的重要的理论基础。

### 一、高聚物粘流态的主要特征

#### （一）流动机理是分段移动

小分子液体的流动可以用简单的孔穴模型来说明：液体中存在着许多孔穴，它与小分子尺寸相当。当无外力时，分子热运动无规跃迁，和孔穴不断交换位置，发生分子的扩散运动；

外力存在时,分子沿外力方向从优跃迁,从而实现流动。高聚物流动则不同,研究结果表明,高分子的流动不是整个分子的迁移,而是通过链段的相继跃迁,导致分子链重心沿外力方向移动,从而实现流动。

大分子流动机理的有力证据,是粘流活化能随分子量变化的关系,如图 1-78 所示。

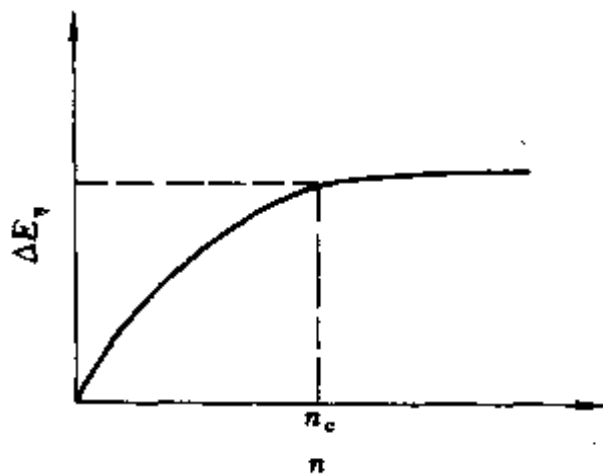


图 1-78 流动活化能 ( $\Delta E_f$ ) 与碳链中碳原子数 ( $n$ ) 的关系, ( $n_c = 20 \sim 30$ )

粘流活化能  $\Delta E_f$  是运动单元向孔穴跃迁克服周围分子的作用所需要的能量。由图 1-78 可见,当分子量在某一临界值以下时,随分子量增大,  $\Delta E_f$  增高,即跃迁单元体积增大,跃迁能量增高;当分子量大到临界值(相当于链段分子量)以上时,  $\Delta E_f$  达到一个极限值,与分子量无关了。从而说明,高聚物的流动单元不是整个大分子而是链段。高分子的流动是通过链段的相继跃迁来实现的。

### (二) 粘度大,流动困难

流体流动阻力的大小以粘度值表征。高聚物熔体的粘度比小分子液体大得多,如塑炼天然胶的粘度可达  $10^4 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,而水在室温下的粘度仅为  $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

原因在于高分子链很长,熔体内部能形成一种似网状的缠结结构,这种缠结是通过分子间力或几何位相物理结点形成。在一定的温度和外力作用下,可发生“解缠结”,导致分子链相对位移而流动。由于大分子流动需克服分子的热运动和“缠结”作用,故高聚物的粘度大,流动困难。

### (三) 流动中伴随有高弹形变

高分子链在自由状态下一一般是卷曲的,但在外力作用下而流动时,分子链不仅发生相对位移,而且分子链不可避免地要沿外力方向有所伸展,发生构象变化,产生高弹形变。这部分高弹形变是可逆的,外力消除后,高分子链又卷曲起来。因而,高聚物在流动中的总形变不仅有真实流动——塑性形变,而且还伴随有非真实流动——高弹形变。

## 二、高聚物的流动性

### (一) 流动形式

#### 1. 层流与湍流

按雷诺准数 ( $Re$ ) 大小可将流体的流动形式分为层流和湍流两种。 $Re \leq 2300$  者为层流,  $Re \geq 4000$  者为湍流,  $Re$  在  $2300 \sim 4000$  时为过渡区,可能为层流,也可能为湍流。所谓层流是指流体各点速度稳定,且都向着流动方向。湍流则指流体各点的速度除了向着流动的主要方向外,尚有其他方向的分量,且流速不稳定。由于高聚物的粘度大,流速低,在一般加工中,  $Re \ll 1$  (约为  $10^{-5} \sim 10^{-2}$ ),不易产生湍流。生产上应设法控制在层流,但有时由于切应力过大,可能出现弹性湍流,压出物表面会破裂或出现不规则形变。

#### 2. 剪切流动和拉伸流动

按作用方式或按流谱的不同,可将流动形式分为剪切流动和拉伸流动。流谱是流场中质点运动速度的分布。能产生横向的速度梯度场(即流体的速度方向与速度的变化方向相垂直)的流动,称为剪切流动;能产生纵向的速度梯度场(即流体的速度方向与速度的变化方向相平行)的流动,称为拉伸流动,如图 1-79 所示。

剪切流动按其流动的边界条件可进一步划分其流谱:由运动边界所造成的流动,称为库



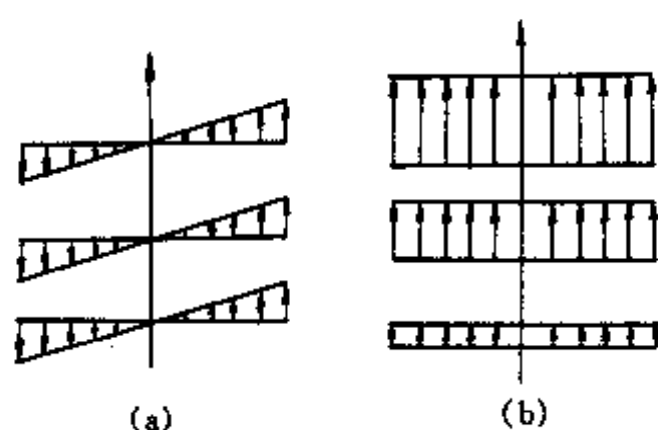


图 1-79 剪切 (a) 和拉伸 (b)  
速度梯度场

爱特流动 (Couette flow); 而边界相对静止, 由压力梯度产生的流动, 称为泊肃叶流动 (Poiseuille flow)。典型的库爱特流动, 如由运动的平面、圆柱面、锥面带动的流动, 都具有这一类流谱, 这种库爱特流动又叫拖动流。通过壁面相对静的管道中的泊肃叶流动, 是由流体静压差引起的流动, 因此, 又叫压力流。

合成纤维的抽丝成型是典型的拉伸流动过程。高聚物熔体在挤出机机头的收敛流道中的流动既有剪切流动, 也伴随有拉伸流动。

## (二) 流体类型及其流动特征

### 1. 牛顿流体及牛顿粘度定律

凡是流动规律符合牛顿粘度定律的流体, 称为牛顿型流体。现考察层流状态下, 流体中一对平行液层的流动情况, 如图 1-80 所示。

当两面积为  $A$  的流体液层以不同速度沿  $x$  轴向前平移时, 两层流体间将产生剪切力  $F$ , 这种剪切力是由分子间相互作用而产生的。相应剪切应力  $\tau$ , 即垂直于  $Y$  轴的单位面积液层所受的力, 为:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1-29)$$

流体产生的剪切形变速率  $\dot{\gamma}$ , 或者通常称为剪切速率 (或速度梯度) 的定义为:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dY} = \frac{d}{dY} \left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dY} \left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \quad (1-30)$$

对于牛顿流体,  $\tau$  与  $\dot{\gamma}$  的关系为:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1-31)$$

式 (1-31) 称为牛顿粘度定律。它叙述为: 当剪切应力  $\tau$  作用于两层相距为  $dy$  的平行液层而以相对速度  $dv$  移动时, 则剪切应力  $\tau$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  成正比。

$\eta$  为比例常数, 其数值反映了分子间内摩擦的大小, 故亦称剪切粘度或牛顿粘度。在 CGS 制中, 粘度的单位用 [泊] 或 [厘泊] (即百分之一泊) 来表示。

$$1 \text{ 泊} = \frac{\text{达因} \cdot \text{秒}}{\text{厘米}^2} = \frac{\text{克}}{\text{厘米} \cdot \text{秒}}$$

根据国际单位制 (SI), 粘度单位改用 [帕·秒],  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

$$1 \text{ 帕} \cdot \text{秒} = 1 \frac{\text{牛顿} \cdot \text{秒}}{\text{米}^2} = 10 \text{ 泊}$$

表征剪切应力与剪切速度之间关系的曲线 ( $\tau \sim \dot{\gamma}$  曲线) 称为流动曲线。牛顿流体的流动曲线如图 1-81 所示。

由图 1-81 可见, 牛顿流体的流动曲线是通过原点的直线, 该直线与  $\dot{\gamma}$  轴夹角  $\theta$  的正切值是流体的牛顿粘度值:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{tg} \theta$$

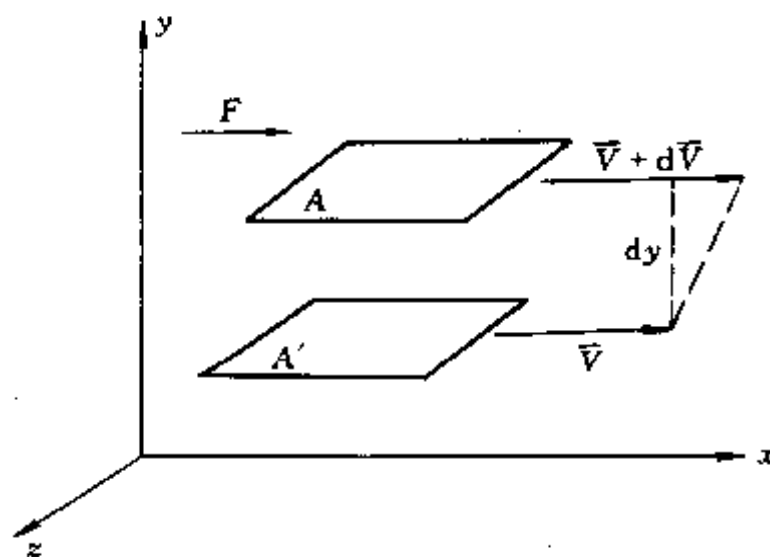


图 1-80 两层流体的流动示意图



牛顿流体的粘度在一定的温度下为一常数，它与流体的性质有关。

虽然大多数粘流态聚合物不属于牛顿型流体，但也有少数可看作是牛顿流体。有些聚合物，如聚碳酸酯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物等，在一定条件下，可作为牛顿流体来处理。

## 2. 非牛顿型流体及其流动方程式

凡是流动时不服从牛顿粘度定律的流体都称为非牛顿型流体，其流动时的剪切应力与剪切速率不成正比，亦即其粘度不是常数而是变量。

(1) 非牛顿型流体的类型 对于非牛顿流体，由于难以找到反映其本质的解析形式的流变方程，故总是由它们的流动曲线来对其流动性能作出基本的判定。

非牛顿流体的主要类型有粘性系统流体，如宾汉姆流体、假塑性流体和胀塑性流体，如图 1-82 所示；有时间依赖性系统流体，如触变体和震凝体；还有粘弹体，因粘弹体的特征前已述及，因此仅介绍前两系统流体。

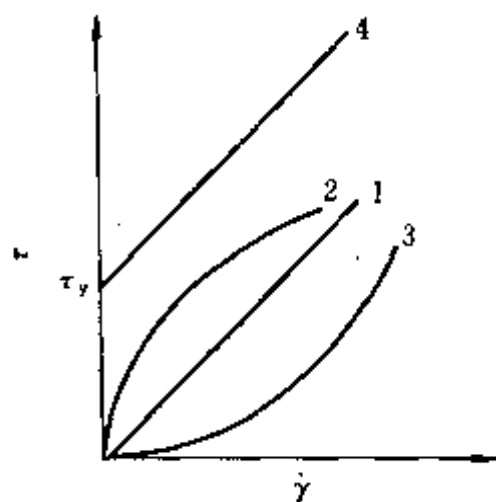


图 1-82 几种流体的流动曲线

1—牛顿流体；2—假塑性流体；

3—胀塑性流体；4—宾汉姆流体

a. 宾汉姆流体。这种流体受外力时，切应力小于一定值不发生流动，即  $\dot{\gamma}=0$ ；当切应力大于屈服应力  $\tau_y$  后，产生牛顿型流动（如图 1-82 曲线 4）。它与牛顿流体的区别就是需要一个启动剪切应力——屈服剪切应力  $\tau_y$ ，才能使流体产生流动。这是因为超过  $\tau_y$  方能破坏静止时形成的三维空间结构而实现流动。宾汉姆流体的流动行为可用式 (1-32) 描述：

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \quad (1-32)$$

属于或近似于宾汉姆流体的有牙膏、油漆、润滑油、钻探用的泥浆、聚合物在良溶剂中的浓溶液和凝胶性糊塑料等。

b. 假塑性流体 它是非牛顿流体中最常见、最重要的一种。流动曲线弯向剪切速率坐标轴（图 1-82 中曲线 2）。其特点是随剪切速率的增加，剪切应力增加的速率有所降低，即切粘度随切应力、切变速率的增大而降低，故称之为“切力变稀流体”。属于此类的有橡胶、大多数热塑性塑料和高聚物溶液等。

c. 假塑性流体 该种流体的流动曲线弯向剪切应力坐标轴（图 1-82 中曲线 3）。其特点是随剪切速率的增加，剪切应力增加的速率增大，即切粘度随切应力、剪切速率的增大而上升，故称之为“切力增稠流体”。属于这类流体的有涂料，固体物含量高的悬浮液，淀粉糊、树脂浓度高的乳液聚合的聚氯乙烯-增塑剂糊状体系等。

d. 与时间有依赖性的流体 该种流体的特点是剪切速度不仅依赖于所施加切应力的大小，而且还依赖于切应力施加的时间长短。这类非牛顿流体有两种类型：触变性流体和震凝性流体。凡是在恒温和恒定的剪切速率下，切应力随时间而递减（也即粘度随时间而降低）的流体，称为触变性流体，如油墨、高分子浓溶液、胶冻、炭黑混炼胶等；凡是在恒温和恒定的剪切速率下，切应力随时间而递增（即粘度随时间而递增）的流体，称为震凝性流体。由此可见，震凝性流体与触变性流体正相反。某些工业淤浆、石膏等表现出震凝性流体的特征。

通常认为触变与震凝这两种与时间有关的效应是由流体内部物理或化学结构发生变化引起的。触变体在持续剪切过程中，有某种结构的破坏，使粘度随时间而减小，而震凝体则会

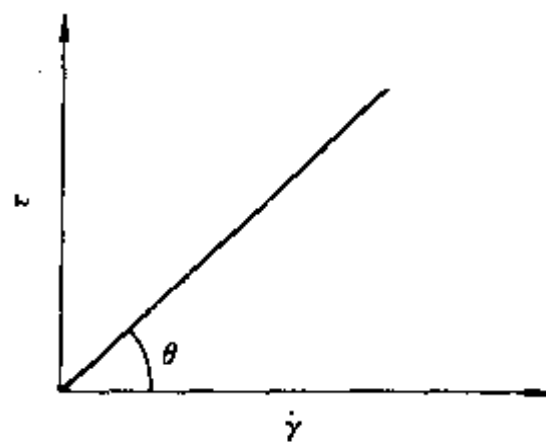


图 1-81 牛顿流体的流动曲线

在持续的剪切过程中伴随着某种结构的形成。一般触变体较为常见。所以近年来,人们对高聚物加工中的触变性及触变结构开展了一些研究工作,而震凝体的研究报道较为少见。

(2) 常用高聚物的流动曲线及表观粘度 流体的流动类型是典型化了的情况。实际上,同一高聚物在不同条件下,可以分别具有上述几种类型流体的流动行为。例如,在加工区域的剪切速率范围,大部分高聚物表现出假塑性流体的流动特征,而在极高或极低的剪切速率条件下,它们又会表现出牛顿型流体的流动特点。体现该行为的高聚物的流动曲线如图 1-83 所示。图中的流动曲线 OABC 包括三个区域:

OA——牛顿流动区。这时  $\dot{\gamma}$  很小,是一小段直线。粘度为常数;

AB——非牛顿流动区。一般高聚物加工在此区域进行。随着  $\dot{\gamma}$  的增大而呈现出一条向  $\dot{\gamma}$  轴弯曲的曲线。粘度随  $\dot{\gamma}$  的增大而降低;

BC——牛顿流动区。这时  $\dot{\gamma}$  很大,流动曲线又呈现出一条直线,粘度又为常数。一般实验做不到这一区域,因为远在到达该区域的  $\dot{\gamma}$  值之前,就出现了不稳定流动。

由于大部分高聚物在加工区域的粘度随  $\dot{\gamma}$  和  $\tau$  而变化,所以人们用流动曲线上某一点的  $\tau$  与  $\dot{\gamma}$  的比值来表示某一  $\dot{\gamma}$  值时的粘度,这种粘度称为“表观粘度”,以  $\eta_a$  表示:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1-33)$$

表观粘度是根据高聚物直观的流动情况测得的粘度值,之所以加上“表观”二字,是因为在高聚物熔体的流动中,流体的形变是不可逆形变(真正流动)和可逆形变(高弹形变)的总和,而粘度按理应该是对不可逆形变这部分而言,所以高聚物的表观粘度比真实粘度小。因此,用从流动中测得的剪切速率而求得的粘度,只有相对的意义,仅对流动性的好坏作一个相对的大体的比较,并不表示真实粘度,故称之为表观粘度。

从图 1-83 还可看出,当  $\dot{\gamma}$  很小时(OA 段),粘度较大,而且是一个定值,这个粘度称为“最大粘度”或“零切变速率粘度”或“零切粘度”,以  $\eta_0$  来表示。常用  $\eta_0$  作为聚合物粘度的标准,它是聚合物最大松弛时间的反映;当  $\dot{\gamma}$  很高时(BC 段),粘度较小,而且趋向于一个极限值,该值称之为无限大的切应力或剪切速率下( $\tau$  或  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ )的表观粘度,以  $\eta_\infty$  表示。如将曲线(BC 段)的切线延长,则与  $\tau$  轴相交,得一  $\tau$  值,似乎有屈服应力存在,这类似于上述宾汉姆塑性体,故也称假塑性体。

(3) 幂律方程 数年来,人们在建立更为符合实际的聚物流体的流变模型和反映应力与应变及应变速率关系的本构方程方面做了大量的探索性工作,提出了不少理论,但用的较广而且简便的仍为 1925 年由奥斯特瓦尔德-戴维尔-内廷(Ostwald-Dewaele-Natting)提出的经验方程-幂律方程;即剪切应力  $\tau$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  的  $n$  次方成正比:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1-34)$$

$K$  为流体的稠度,  $K$  值越大,流体越粘;  $n$  为流变指数(或流动指数)。  $K$  和  $n$  是材料系数。

幂律方程还可以改写成牛顿定律的形式:

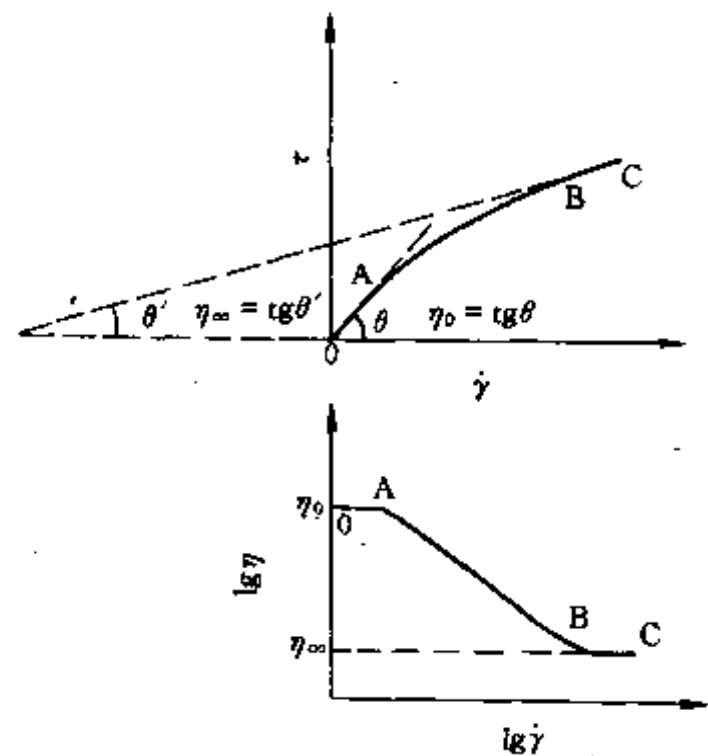


图 1-83 高聚物的流动曲线及粘度与剪切速率的关系

$$\tau = K\dot{\gamma}^n = (K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}) \dot{\gamma}$$

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1-35)$$

流变指数  $n$  可表示非牛顿流体与牛顿流体的差异程度。当  $n=1$  时,  $\tau=K\dot{\gamma}$ , 即符合牛顿粘度定律, 这时  $K$  与  $\eta$  相当, 流体为牛顿型流体; 当  $n<1$  时, 为切力变稀的假塑性流体; 当  $n>1$  时, 则属于切力增稠的胀塑性流体。因此, 人们常以  $n$  与 1 之差异作为流体非牛顿性的量度指标。对于假塑性流体,  $n$  越小, 偏离牛顿型越远, 粘度随  $\dot{\gamma}$  增大而降低越多, 即切力变稀特性越强。

对高聚物流变性能的研究表明,  $n$  值随  $\dot{\gamma}$  增大和温度降低而减小, 即非牛顿性越明显。如丁苯橡胶于  $100^\circ\text{C}$  条件下,  $\dot{\gamma}$  为  $3.54\text{s}^{-1}$  时,  $n=0.40$ ;  $\dot{\gamma}$  为  $35.4\text{s}^{-1}$  时,  $n=0.29$ 。又如聚乙烯在  $\dot{\gamma}=10^2\text{s}^{-1}$  条件下, 温度为  $108^\circ\text{C}$  时,  $n=0.32$ ; 温度为  $230^\circ\text{C}$  时,  $n=0.49$ 。

流变指数  $n$  随高聚物分子量分布加宽或变窄, 而相应地减小或增大。填充高聚物熔体的  $n$  值比不填充高聚物熔体的  $n$  值小。软化增塑剂的加入一般可使  $n$  值稍有增大。

流体的稠度  $K$  随温度升高而减小。稠度  $K$  与材料的性质有关。加入填充补强剂,  $K$  值增大; 加入软化增塑剂, 则  $K$  值减小。

一些橡胶及混炼胶在一定温度范围的  $K$  和  $n$  值如表 1-16 所示。

表 1-16 一些橡胶及混炼胶的  $K$  和  $n$  值

物 料	测定方法	温度范围 ℃	$K$ 值 MPa·s	$n$
天然橡胶胶料	毛细管粘度计	80~130	0.112~0.127	0.10~0.094
丁苯橡胶 SBR-1712	毛细管粘度计	80~130	0.023~0.05	0.2~0.4
丁苯 (SBR-1712) 混炼胶	毛细管粘度计	80~130	0.09~0.15	0.18~0.225
丁苯胶料 CKC-30APM-15 (含槽黑 40 份, 喷雾炭黑 20 份)	毛细管粘度计	50~90	0.094~0.22	0.23~0.3
丁腈胶料 CKH-40M (灯黑 20 份, 热裂炭黑 50 份)	毛细管粘度计	100	0.38	0.2
丁腈 (NBR-26) 硬胶料	毛细管粘度计	60~122	0.15~0.34	0.27
氯丁橡胶 W	毛细管粘度计	80~125	—	0.266~0.289
氯丁 (W) 胶料 (含 15~40 份高耐磨炭黑)	毛细管粘度计	100	—	0.125~0.245

### (三) 流动性的其他表征方法

在生产中衡量高聚物流动性好坏的参数除了表观粘度外, 还有熔体流动速率 (MFR)、门尼粘度、可塑度及拉伸粘度等。

#### 1. 熔体流动速率 (MFR)

熔体流动速率 (MFR) 又称为熔融指数, 该参数是由标准熔体流动速率测定仪测定, 主要用来表征热塑性塑料的流动性。

测定步骤是先将待测样品加入熔体流动速率测定仪料筒, 然后加热到一定温度, 使之完全熔化, 再加上一定负荷, 使高聚物熔体从仪器的标准口模中流出, 以一段时间 (一般以 10min 计) 流出的高聚物的质量 (g) 作为该高聚物的熔体流动速率 (MFR)。

由此可见, 对于同一种高聚物, MFR 值越大, 则说明其流动性越好; 反之, 则流动性越差。

应该指出, 对不同的 高聚物, 由于测定时所控制的 条件不同, 因此不能从 MFR 值的大小,

直接比较它们之间流动性的好坏。

## 2. 门尼粘度

橡胶工业中常用门尼粘度 (ML) 作为胶料流动性的指标。门尼粘度通常是在一定温度 (通常为  $100^{\circ}\text{C}$ ) 和一定的转子转速 ( $2\text{N}/\text{min}$ , 产生的  $\dot{\gamma}$  为  $1.57\text{s}^{-1}$ ) 条件下, 测定未硫化胶对转子的转动阻力。

门尼粘度常表示为  $\text{ML}_{1+4}^{100}$ , 即在  $100^{\circ}\text{C}$  下, 胶料预热  $1\text{min}$ , 转子旋转  $4\text{min}$  所测定的转矩值。一个门尼粘度值相当于  $0.083\text{N}\cdot\text{m}$  的转矩。

门尼粘度值越小, 流动性越好。

门尼粘度的测定仪器和方法见附录二。

## 3. 可塑度

在橡胶加工厂, 常用威氏可塑度  $P$  来表示胶料的流动性, 从而快速确定生胶的塑炼程度及评价胶料加工性能的好坏。

威氏可塑度是指试样在一定外力作用下产生压缩形变的大小和除去外力后保持形变的能力。测定  $P$  的  $\dot{\gamma}$  值较低, 约  $0.1\text{s}^{-1}$ 。

可塑度越高 ( $P=0\sim 1$ ), 胶料的流动性越好。

威氏可塑度的测定仪器及方法见附录一。

## 4. 拉伸粘度

前面讨论流体的流动形式时, 曾提到除有剪切流动外, 还有一种基本流动形式, 即拉伸流动。拉伸流动常发生在纤维纺丝 (单轴拉伸)、薄膜拉伸或吹塑 (双轴拉伸) 等生产过程中。通常凡是有流线收敛或发散的流动中均存在拉伸流动。如挤出机机头的入口或出口处; 开炼机、压延机的两辊的辊缝处; 注射充模过程; 密炼机的转子与混炼室壁间隙处等。

拉伸流动的特点请参阅图 1-79 (b)。

与剪切流动相似, 拉伸流动中, 用拉伸粘度来表征物料拉伸流动的难易程度。拉伸粘度的定义为:

$$\eta_e = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad (1-36)$$

式中  $\sigma$ ——拉伸应力;

$\dot{\epsilon}$ ——拉伸应变速率。

拉伸粘度  $\eta_e$  对拉伸应变速率有依赖性。在很低的  $\dot{\epsilon}$  下, 流体似牛顿流体,  $\eta_e$  为常数, 而且其值高于剪切粘度  $\eta$ 。对于单轴拉伸:

$$\eta_e = 3\eta \quad (1-37)$$

因为是特鲁顿首先报告了这个关系式, 所以, 拉伸粘度也称为特鲁顿粘度。对于双轴拉伸:

$$\eta_e = 6\eta \quad (1-38)$$

随着  $\dot{\epsilon}$  的进一步增大, 高聚物熔体的非牛顿性变得显著, 其  $\eta_e$  不再为常数, 随  $\dot{\epsilon}$  或  $\sigma$  的变化而变化。图 1-84 给出了三种典型的高聚物的  $\eta_e \sim \dot{\epsilon}$  ( $\sigma$ ) 的关系。

从图 1-84 可见, A 类高聚物随  $\dot{\epsilon}$  增高,  $\eta_e$  增大。如低密度聚乙烯、聚异丁烯、聚苯乙烯等属于此类; 另一类高聚物, 如 B 曲线所示,  $\eta_e$  与  $\dot{\epsilon}$  几乎无关, 如聚丙烯酸类树脂、尼龙、低聚合度的线型聚合物等属于此类; C 类高聚物的  $\eta_e$  随  $\dot{\epsilon}$  的增高而降低, 但下降的幅度远远小于  $\eta_e$  随  $\dot{\gamma}$  增高而降低的幅度。一般高聚合度的线型聚合物属此类, 如高密度聚乙烯、聚丙烯等。

由上述分析可见,在大应力的情况下,拉伸粘度比剪切粘度大一个甚至两个数量级,这可使某些加工过程(如纤维纺丝)变得容易稳定。

#### (四) 影响高聚物粘度——流动性的因素

高聚物的结构不同,其熔体的粘度(即流动性)也不同。对于一定结构的高聚物,粘度又随温度、剪切速率及切应力、压力、配方组成的变化而变化。因此,研究影响高聚物粘度的各种因素,对高聚物的成型加工具有重要意义。

##### 1. 高分子链的结构

高聚物流体的粘度来源于分子间内摩擦。分子间作用力小,大分子链的柔顺性高,分子链的相对位移容易,则流体的粘度低,流动性好。反之亦然。影响高分子链柔顺性的各种因素-主链组成、取代基、分子量及其分布、支化等直接影响流动性。

(1) 高分子链的极性 通常,极性高聚物的分子间作用力比非极性高聚物大,流动性差。也可以说分子量相当的高聚物,刚性链的粘度比柔性链的高。

例如:顺丁橡胶结构简单,取代基均为氢, $T_g$ 低( $-100^\circ\text{C}$ ),流动性很好,甚至在常温下也会由于自重而出现“冷流”,因此,在顺丁胶的运输过程中常出现挤破包装或溢流于地的现象。

天然胶与顺丁胶相比,较大的 $-\text{CH}_3$ 代替一个 $-\text{H}$ ,有碍链段运动, $T_g$ 为 $-72^\circ\text{C}$ ,流动性差些,这是天然橡胶不出现“冷流”的原因之一。

若高聚物分子链的刚性很强,极性较大,则其粘度高,加工困难如聚酰亚胺和其他芳环缩聚物。而聚有机硅氧烷和含有醚键的聚合物的粘度却特别低,如硅橡胶,其主链的 $-\text{Si}-\text{O}$ 键易内旋转,键角、键长大,而且分子链为螺旋结构,分子间作用力小, $T_g$ ( $-113^\circ\text{C}$ )很低,故其流动性好,易于加工。

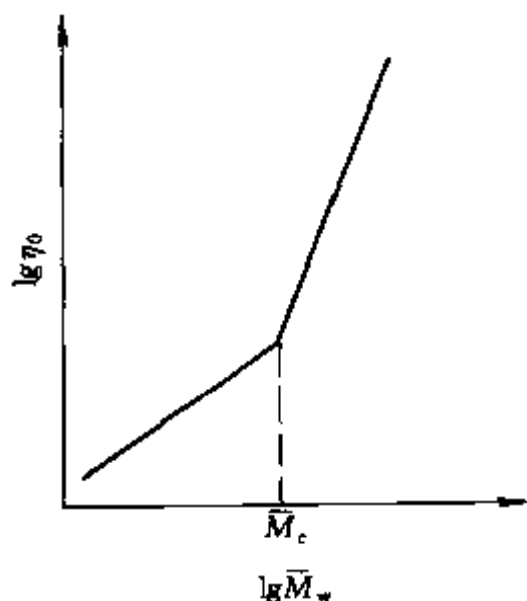


图 1-85 高聚物的  $\eta_0$  与  $M_w$  的关系

(2) 分子量 高聚物的流动实质上是分子链间发生了相对位移。高聚物的分子量增加,分子间作用力增大,故粘度增高,流动性变差。

研究表明,各种直链高聚物的重均分子量  $M_w$  与最大粘度  $\eta_0$  (零切粘度)的关系如图 1-85 所示。两者之间存在如下经验关系:

$$\text{当 } M_w < M_c \text{ 时, } \eta_0 = K_1 M_w^{1-1.6} \quad (1-39)$$

$$\text{当 } M_w > M_c \text{ 时, } \eta_0 = K_2 M_w^{3.4} \quad (1-40)$$

式中  $K_1$ 、 $K_2$  为经验常数;  $M_c$  为临界分子量。

$M_c$  是开始产生分子链缠结的最小分子量,所以称临界分子链。 $M_w < M_c$  时,分子链较短,无缠结点,大分子较易相对滑动,故  $\eta_0$  较小,符合 (1-39) 式;当  $M_w > M_c$  时,分子链较长,分子链间产生缠结,流动阻力大大增加,故  $\eta_0$  随  $M_w$  的增加而急剧增大,符合 (1-40) 式的关系。

不同结构的高聚物的  $M_c$  不同,一般在  $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$  之间波动。如聚乙烯为 4000;尼龙 6 为 5000;天然橡胶为 10000;丁基橡胶为 16000;顺丁橡胶为 6000;硅橡胶约为 30000;

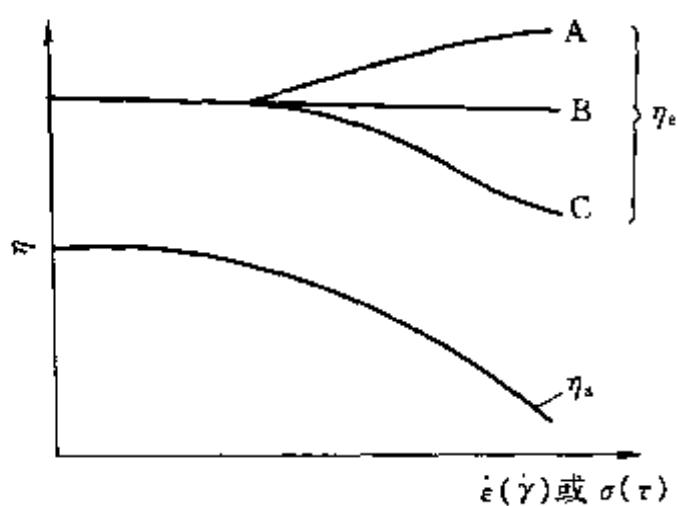


图 1-84  $\eta_e$  和  $\eta_a$  对应变速率的依赖性



有机玻璃为 30000；聚苯乙烯为 35000。由于一般橡胶的分子量均在  $10^5$  以上，故其  $\eta_0$  与  $M_w$  的关系符合式 (1-40)。

为了使高聚物的成型加工易于进行，在保证产品性能的基础上，分子量应低些。一般橡胶的分子量控制在 20~40 万，纤维 2~10 万；塑料则在纤维与橡胶之间。

(3) 分子量分布 分子量相同，但分子量分布不同的高聚物，其粘度随剪切速率变化的幅度是不相同的，如图 1-86 所示。

从图 1-86 可见，当剪切速率低时，分子量分布宽的胶样的粘度比分子量分布窄的高，但在高剪切速率条件下，分子量分布宽的反而比分布窄的小。这是因为分子量分布宽的高聚物中，有特长分子，也有较短分子。当剪切速率小时，特长分子形成的缠结结构多，故粘度较高。当剪切速率增大时，特长分子的形变大，短分子起内增塑作用，易于破坏特长分子链间的缠结结构，故粘度随剪切速率增大而下降幅度大，即“切力变稀”明显；而分子量相同且分子量分布窄的高聚物试样，必然特长的分子数目较少，体系的缠结作用不如分子量分布宽的大，故受剪切作用而解缠结的变化也不那么明显，即“切力变稀”效果不如分子量分布宽的大。由此可见，分子量分布宽的聚合物对剪切速率比较敏感，在高剪切速率下，粘度下降得多，加工比较容易。

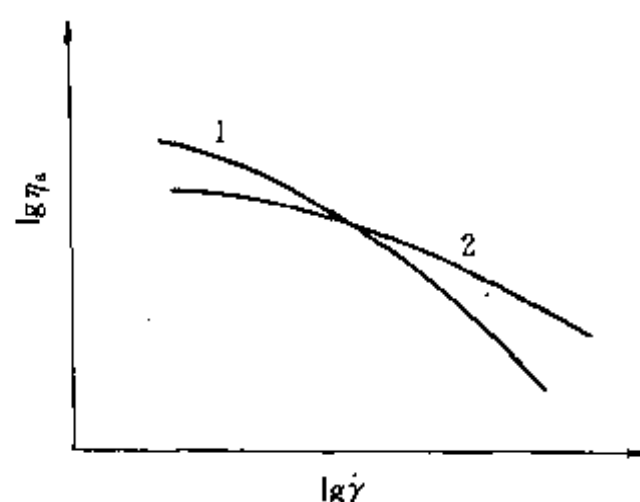


图 1-86 分子量分布不同对橡胶流动曲线的影响

1—分子量分布宽；2—分子量分布窄

高聚物在不同的加工方法中所承受的剪切速率范围如表 1-17 所示。

表 1-17 各种加工方法所对应的剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ )

加工方法	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	加工方法	$\dot{\gamma}/s^{-1}$
开炼机	$10 \sim 10^2$	压延过程	$10 \sim 10^2$
密炼机	$5 \times 10^2 \sim 10^3$	注射过程	$10^3 \sim 10^4$
压出过程	$10^2 \sim 10^3$		

表中数据说明，常用加工方法中剪切速率是较大的。因此，仅从加工性能方面考虑，希望橡胶的分子量分布适当宽些好。

(4) 支化 应当指出，分子量相同时，分子链是直链型还是带支链，支链的长度如何对粘度有很大影响。顺丁橡胶的零切粘度  $\eta_0$  与分子链支化的依赖关系如图 1-87 所示。

由图可见，支化对粘度的影响状况与支链的长短及数量有关。当分子量相同时，含短支链的高分子 ( $M_w$  较小) 的粘度比直链大分子的粘度低。因为短支链的存在，使大分子缠结的可能性减小，分子间距离增大，分子间作用力降低，且支链越多越短，该效应越明显，故粘度就越低，流动性越好。对于长支链 ( $M_w$  较大) 来说，支链大分子的粘度比直链分子的高。这是因为支链的长度超过了可以产生缠结的临界分子量  $M_c$ ，主链及支链均能形成缠结结构，故粘度大大增加。

由于短支链分子对降低物料粘度的效果很大，因此，在橡胶配方中有时掺入一些支化的或已经降解的低交联度的再生胶来改善胶料的加工性能。

## 2. 剪切速率及剪切应力

大多数高聚物熔体在加工区的剪切场中属于假塑性流体，高聚物的表观粘度随剪切速率



和切应力的增加而降低。顺丁橡胶的表观粘度与剪切速率的关系如图 1-88 所示。

由图 1-88 可见，顺丁橡胶表现出明显的切力变稀行为。这是因为大分子在流场中的变形与取向使流动阻力降低所致。也可以这样说，在流动过程中高分子链构象有变化，即与大分子松弛有关。在流动过程中，大分子链一面滑动取向，一面松弛收缩，或者已取向了的分子链只收缩了一部分，减少了收缩阻力，故粘度下降；同时，剪切速率增高，高分子链在取向过程中产生的弹性形变量相对增大，粘度降低；此外，当剪切速率增高时，分子链间的缠结点易解脱，也使粘度降低。

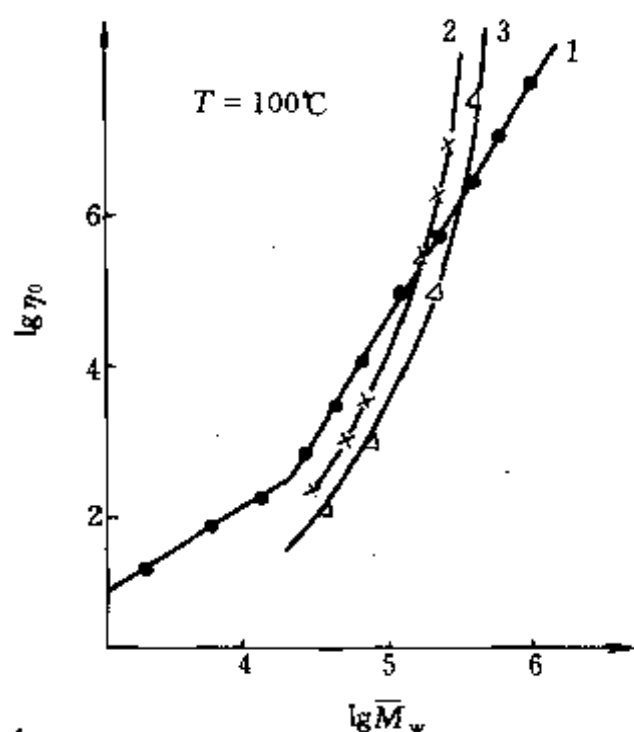


图 1-87 顺丁橡胶的  $\eta_0$  与分子支化的关系

1—直链；2—三支链；3—四支链

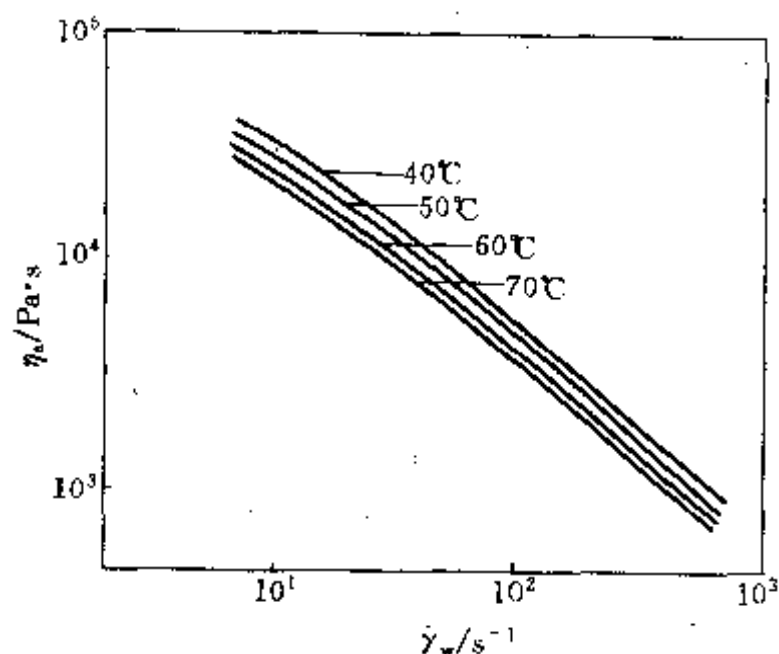


图 1-88 顺丁橡胶的表观粘度与剪切速率间的关系

高聚物的这种“粘度随剪切速率而降低”的特性常称为流变性。流变性对高聚物的加工过程有十分重要的意义。在炼胶、压延、压出、注射成型过程中，由于剪切速率高，因而高聚物的粘度低，流动性好。当流动停止时，即材料或半成品停放时 ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ )，则粘度变得很大，半成品有良好的挺性，不易变形。然而，剪切速率太高也有不利之处。例如，剪切速率太高

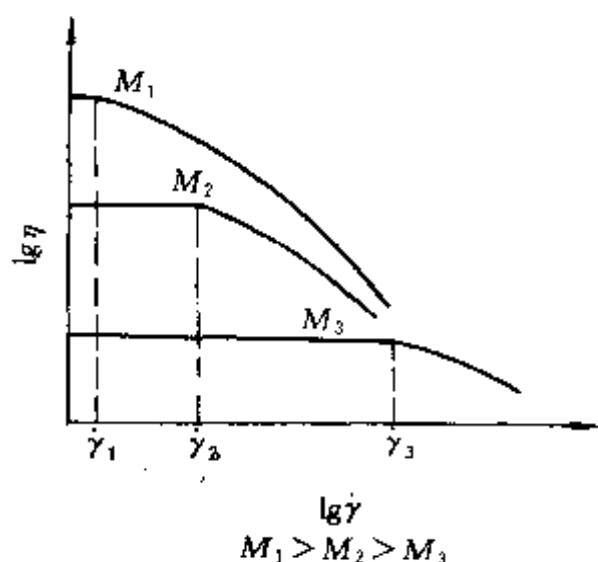


图 1-89 分子量对高聚物流变性的影响

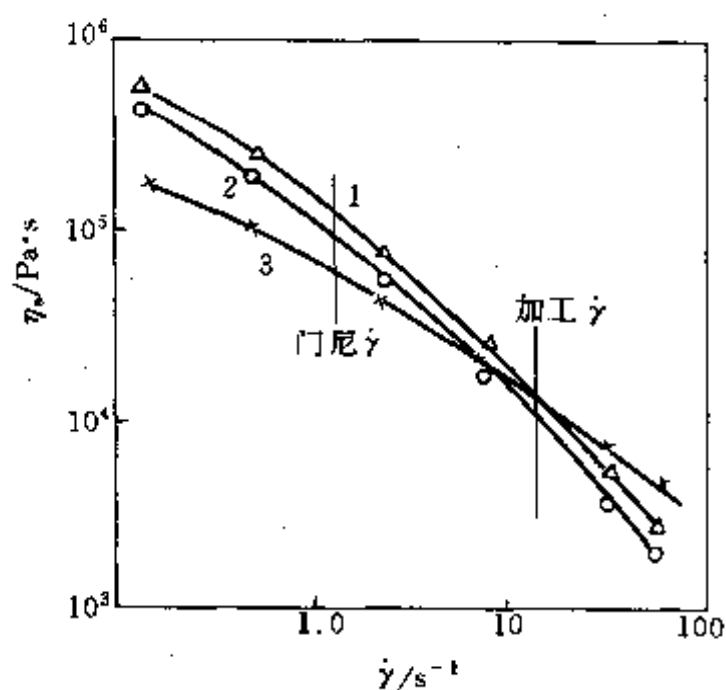


图 1-90 三种橡胶的流动曲线

1—天然橡胶；2—丁基橡胶；3—丁苯橡胶

时，分子链来不及松弛，压出半成品膨胀收缩率不均匀，往往表面不光滑。剪切速率太高，切

应力太大，纺织物擦胶时易被压破。

高聚物的流变性与许多因素有关。

高聚物的分子量与流变性的关系如图 1-89 所示。

从图 1-89 看出，分子量增高，出现非牛顿流动的剪切速率值降低，即  $M_1 > M_2 > M_3$ ，则  $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_2 < \dot{\gamma}_3$ 。也就是说，随分子量增高，流变性增强。

分子量分布增宽，高聚物的流变性增强，参阅图 1-86。

高聚物的品种不同，即链结构及化学组成不同，粘度随剪切速率下降的速度也不同。图 1-90 是天然橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶的流动曲线。由图可见，天然橡胶的粘度随剪切速率的增加而下降得最快，而丁苯橡胶比较慢。用门尼粘度计测出的粘度是天然橡胶  $>$  丁基橡胶  $>$  丁苯橡胶，但在实际加工条件下，则丁苯橡胶  $>$  天然橡胶  $>$  丁基橡胶，可见，一般柔顺性高的胶种，粘度对剪切速率的敏感性强，即流变性强。

粘度对剪切应力  $\tau$  的依赖性与其对剪切速率  $\dot{\gamma}$  的依赖性相似，切应力增大，粘度降低。

### 3. 温度

适当地控制加工温度是调节高聚物流动性的重要手段。一般规律是温度增高，粘度下降。这是因为温度升高，链段的活动能力增强，分子间距离增大，分子间作用力减小，流动性增强之故。

在较高的温度下，当  $T > T_g + 100^\circ\text{C}$  时，高聚物熔体的自由体积足够大，流体粘度的大小主要取决于高分子链本身的结构，即链段跃迁流动的能力。此时高聚物粘度与温度的关系可用低分子液体的  $\eta$ - $T$  关系式，即 Arrhenius 方程来描述。

$$\eta = Ae^{E/RT} \quad (1-41)$$

式中  $\eta$ ——流体的粘度；

$A$ ——与物质性质有关的常数；

$E$ ——粘流活化能，J/mol；

$R$ ——气体常数；

$T$ ——绝对温度，K。

将式 (1-40) 两边取对数，可得：

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1-42)$$

从式 (1-41) 可见，若以  $\ln \eta$  对  $\frac{1}{T}$  作图，则得一条直线，其斜率为  $E/R$ 。图 1-91 是一些高聚物的

$\lg \eta \sim \frac{1}{T}$  关系。可以看出，不同高聚物的表观粘度具有不同的温度敏感性。直线斜率较大者，其流活化能较高，即粘度对温度变化敏感。一般，分子链越刚硬，或分子间作用力越大，则温度敏感性越强，如聚碳酸酯、醋酸纤维等。因此，在加工过程中，可采用改变温度的方法调节刚性较大的高聚物的流动性。而柔顺性好的高分子，如聚乙烯、聚甲醛等，它们的流动活化能较小，表观粘度随温度的变化不大，故在加工中调节流动性时，单靠改变温度是不行的，需要改变剪切速率。

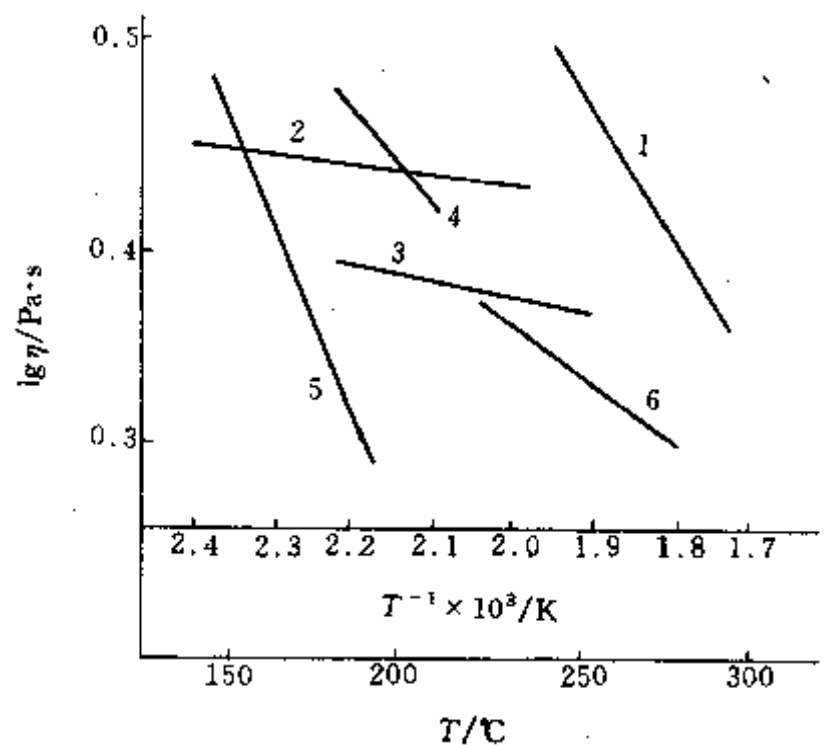


图 1-91 几种高聚物的粘度与温度的关系

1—聚碳酸酯 (4MPa)；2—聚乙烯 (4MPa)；

3—聚甲醛；4—聚甲基丙烯酸甲酯；

5—醋酸纤维 (4MPa)；6—尼龙 (1MPa)

图 1-92 (a) 与 (b) 分别是丁苯橡胶和天然橡胶在不同温度下的流动曲线。由图 (b) 看出, 在较高的剪切速率下, 三条曲线几乎合在一起, 说明天然橡胶在加工区受剪切速率作用, 虽然温度不同, 但粘度相近, 即温敏性不强, 因此该胶种加工性能平稳, 加工过程易控制。图 1-92 (a) 中的三条曲线在测定的剪切速率范围内近似平行, 说明丁苯橡胶的温敏性强, 因此, 其加工性能较天然橡胶差。

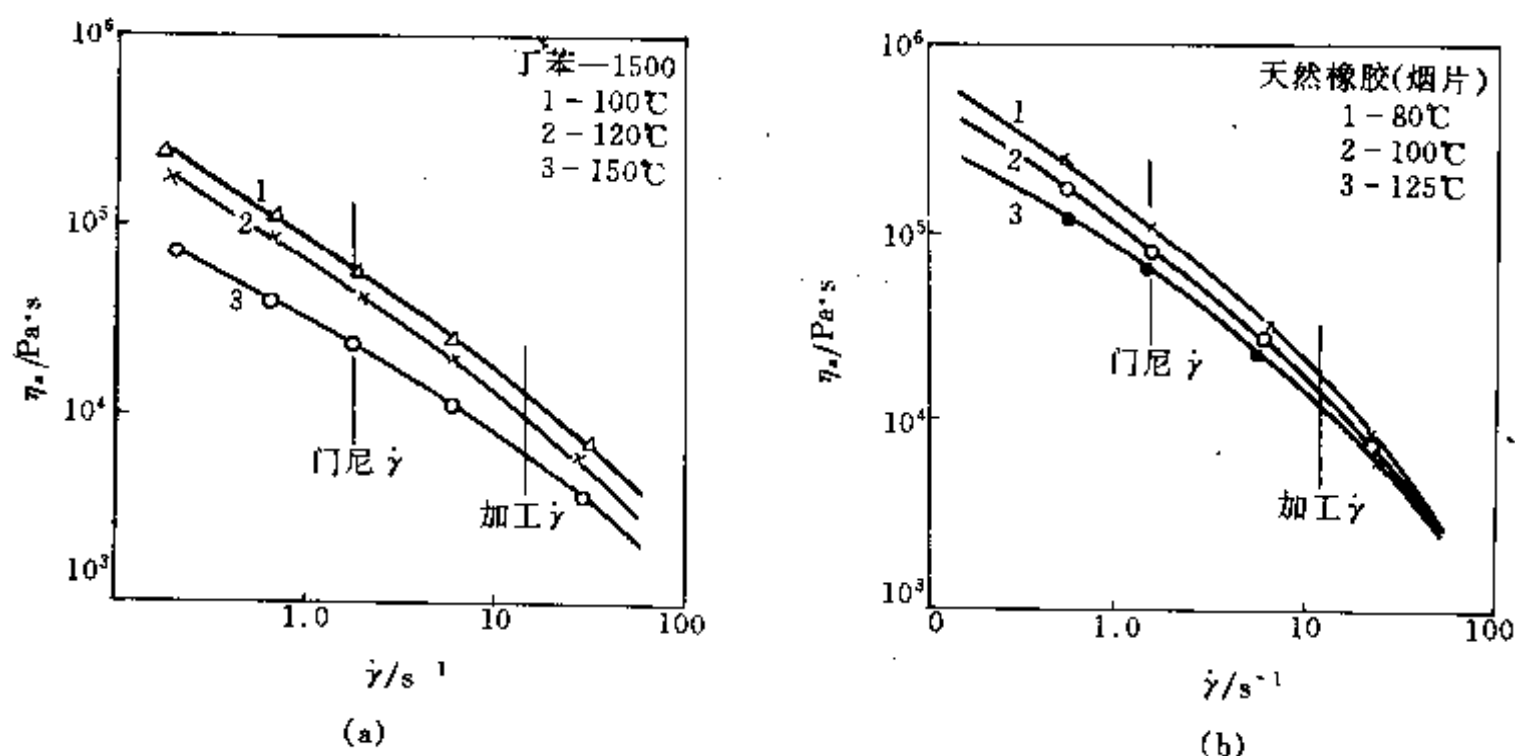


图 1-92 两胶种不同温度下的表观粘度与剪切速率关系曲线

橡胶与塑料、纤维相比, 因其大分子链的柔顺性较高, 流动活化能相应较低。一些高聚物的粘流活化能列于表 1-18。

表 1-18 一些高聚物的粘流活化能

高聚物	$E/(\text{kJ/mol})$	高聚物	$E/(\text{kJ/mol})$	高聚物	$E/(\text{kJ/mol})$
天然橡胶	1.05	丁苯橡胶	13.0	尼龙-6	60.7~66.9
丁基橡胶	1.05	丁腈橡胶	23.0	聚碳酸酯	105.0~125.0
氯丁橡胶	5.63	低密度聚乙烯	46.0~71.0	醋酸纤维	292.0

当温度在  $T_g$  到  $T_g+100^\circ\text{C}$  区间时, 由于高聚物的自由体积小, 链段跃迁不仅与链段本身的能力有关, 也与能否容纳链段的自由体积的大小有关, 因此, 高聚物粘度与温度的关系不能用 Arrhenius 方程描述。一般常用 Williams、Landel 和 Ferry 提出的经验关系式描述, 该式常称为 WLF 方程, 表示如下:

$$\lg\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right) = \frac{17.44}{51.6} \frac{(T-T_g)}{(T-T_g)} \quad (1-43)$$

式中  $\eta(T)$  —— 温度为  $T$  时的粘度;

$\eta(T_g)$  —— 玻璃化温度时的粘度。

计算时, 玻璃化温度  $T_g$  和选定温度  $T$  均用热力学温度 K 表示。

通过大量的实验证明, WLF 方程能相当精确地描述橡胶等非晶态高聚物在  $T_g \sim T_g+100^\circ\text{C}$  范围内粘度与温度间的关系。实验证实了在  $T_g$  温度下的聚合物的粘度, 不论它是橡胶还是塑料, 不论它是哪一个品种, 基本上都相同, 即  $\eta(T_g) = 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。这是因为在  $T_g$  温度下, 各种高聚物的自由体积分数基本相等之故。

为了扩大 WLF 方程的应用范围, 标准温度也不一定选用  $T_g$ , 而用某一温度  $T_s$ , 公式则写成:

$$\lg \eta(T) = \lg \eta(T_s) - \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (1-44)$$

这时必须测定温度为  $T_s$  时的粘度  $\eta(T_s)$ 。当  $T_s - T_g = 43^\circ\text{C}$  时,  $C_1 = 8.86$ ,  $C_2 = 101.6$ 。

#### 4. 时间

在一般概念中, 液体所处的外界条件不变, 其本身又无化学变化的情况下, 它的粘度似乎应该保持不变。但实际上许多高聚物的粘度是随时间而改变的, 即粘度除与分子量、温度、切应力和剪切速率有关外, 也依赖于时间。这里粘度随时间的变化涉及到所谓的“触变现象”。

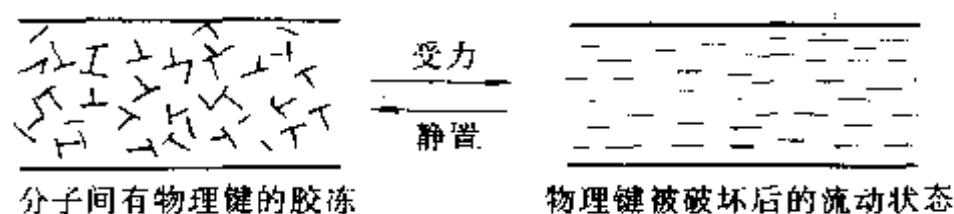


图 1-93 胶冻触变现象示意图

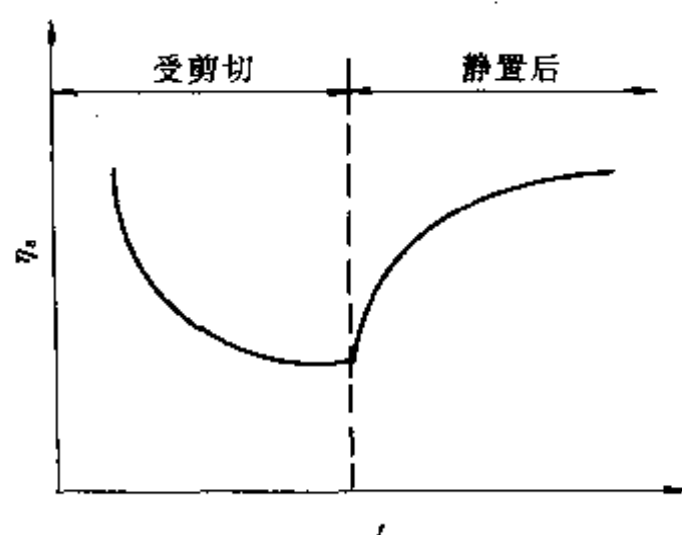


图 1-94 橡胶粘度随时间的变化

触变现象是指流体形变所需的外力随时间而减小的可逆现象。具有这种性质的物质就称为触变物质。胶冻是典型的触变物质, 在未受外力时不易流动, 受外力作用后流动性增加, 但静止后又可以逐渐恢复, 再变成胶冻。这种现象是可逆的, 一般认为这是由于分子间存在着物理键 (如静电吸引) 引起的, 见图 1-93。这种物理键在外力作用下可以被破坏, 从而使流动性随流动过程 (时间) 而增加, 但静置后, 物理键又可以逐渐形成, 这样, 粘度又随时间而增高。许多高聚物, 包括橡胶在内, 也具有触变性, 表现在粘度随时间的变化上 (见图 1-94)。橡胶塑炼后在停放过程中, 可塑度会随时间而下降, 特别是添加活性炭黑的胶料,

其触变现象表现得特别显著。炭黑在多数情况下, 与高聚物形成链珠状的空间网状结构, 从而提高了胶料的结构粘度。但在加工力场中, 炭黑-大分子链间的物理结点被破坏, 粘度随之降低。炭黑含量越多, 活性越高, 触变现象就越显著, 粘度随时间下降也愈大, 但是一旦消除外力, 粘度又会逐渐恢复。

#### 5. 配合剂

对聚合物粘度影响较大的配合剂主要有填充补强剂和软化增塑剂。

加入填充补强剂, 会明显使聚合物的粘度增高, 流动性变差。尤其是加入活性炭黑的橡胶。这是因为炭黑粒子细、结构性高、表面含有活性基团, 其与高聚物的亲合性极好, 高分子链易与炭黑粒子间形成化学或物理结点, 阻碍分子链的运动和滑移。一般情况下, 随填料用量增加、粒径减小; 表面活性增高, 高聚物粘度增大。

高聚物中加入软化增塑剂类小分子物质, 可增大分子间距离, 从而减小了分子间的作用力和流动阻力, 使高聚物的粘度降低。

### 三、高聚物流动中的弹性表现

#### (一) 高聚物熔体的弹性流变效应

高分子粘流过程中伴随着可逆的高弹形变。这是高聚物熔体区别于小分子流体的重要特点之一。由于高分子在粘流过程中构象发生了变化, 因此, 在外力作用下, 除表现出不可逆

形变即粘性流动外, 还会发生一定的可回复形变而表现出弹性。高聚物熔体的弹性流变效应主要有法向应力效应(包轴现象)、巴拉斯效应(挤出胀大)及熔体破裂现象。

### 1. 法向应力效应

法向应力效应(包轴现象)是韦森堡首先观察到的, 故又称为韦森堡效应。其现象是: 如用一转轴在液体中快速旋转, 高分子熔体或溶液与小分子液体的液面变化明显不同。低分子液体在转轴的作用下, 产生离心力, 使中间液面下降, 器壁处液面上升, 见图 1-95 (a); 高分子熔体或溶液在转轴作用下, 似产生向心力, 液面在转轴处是上升的, 在转轴上形成相当厚的包轴层见图 1-95 (b)。

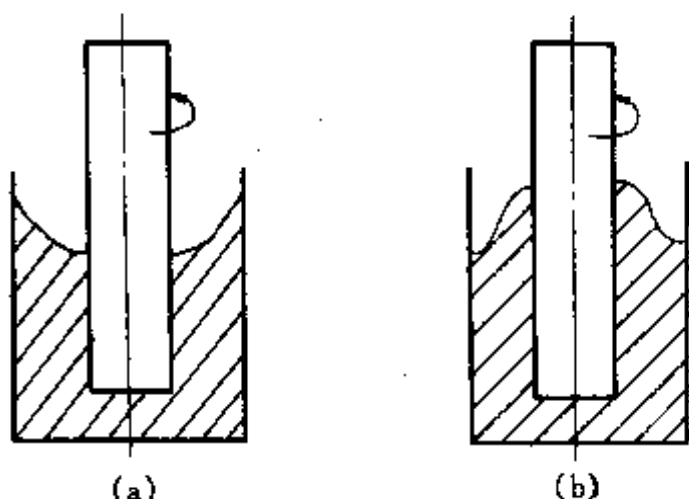


图 1-95 转轴转动时液面变化图

(a)低分子液体, (b)高分子熔体或溶液

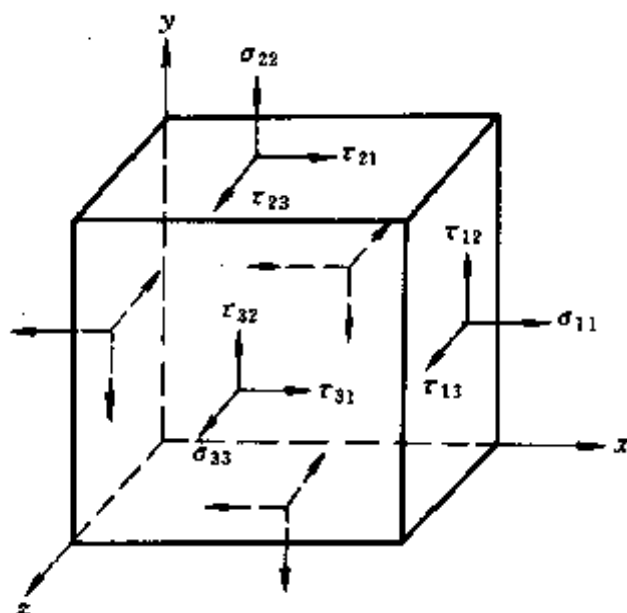


图 1-96 立方小体积元及应力分布

包轴现象是高分子熔体的弹性所引起的。由于靠近转轴表面的流体层的线速度较高, 高分子链被强烈的剪切作用拉伸取向缠绕在轴上, 距转轴越近的高分子拉伸取向程度越大。取向了的大分子有自发恢复到卷曲构象的倾向, 但该弹性形变受转轴的限制, 因此, 产生向内侧的张力。该张力向内作用强迫流体流向转轴, 熔体分子只好沿轴向上挤, 形成包轴层。研究表明, 高分子熔体或液体的包轴现象是由法向应力差引起的, 故称为法向应力效应。

高聚物熔体在外力作用下流动时, 其内部应力分布状态可用流体中某极小立方体积元上的应力分布来描述, 见图 1-96。

这种应力分布可用张量表示:

$$T = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1-45)$$

式中  $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ ——称为法向应力;

$\tau_{ij}$ ——剪切应力, 力学上已证明  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ 。

$\sigma_{11} - \sigma_{22} = N_1$  称第一法向应力差。

$\sigma_{22} - \sigma_{33} = N_2$  称第二法向应力差。

对于牛顿流体, 由于其各向同性, 在受剪切作用而流动时, 无法向应力差, 即  $\sigma_{11} - \sigma_{22} = 0$ ,  $\sigma_{22} - \sigma_{33} = 0$ 。

对于非牛顿流体, 如聚合物熔体, 由于其具有弹性, 在受剪切作用而流动时, 会“派生”出附加应力, 即产生拉伸应力和压应力, 因此造成三个主轴方向的应力不再相等, 产生法向应力差。一般情况下,  $\sigma_{11} - \sigma_{22} > 0$ ; 而  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$  很小, 接近于零或小于零。

第一法向应力差  $N_1$  随剪切速率的增加而增大,如图 1-97 所示。在低  $\dot{\gamma}$  区,  $N_1$  正比于  $\dot{\gamma}^2$ ; 在高  $\dot{\gamma}$  区,  $N_1$  值可以比施加的剪切应力还要大。所以转轴的速度越快,爬杆效应越显著。

## 2. 挤出胀大

挤出胀大现象又称为巴拉斯效应 (Barus effect) 是指橡胶等高聚物熔体挤出口型后,挤出物的尺寸及断面形状与口型不同的膨胀。例如挤出内胎时,胎胚直径大于口型直径;压出胎面时,断面厚度增加而胎面的长度缩小;挤出断面为方形或三角形的胶条,口型板的孔不能是方形或三角形,而且尺寸要小些等。这些都是高聚物粘弹性的表现。其本质是聚合物在挤出、压延等加工过程中,分子链来不及松弛所引起的,即在物料流动过程中,不仅有真实流动(不可逆的塑性形变),而且伴随有非真实流动即由构象引起的可逆的弹性形变。

挤出时之所以产生弹性形变,至少有两方面的原因。其一是入口效应,高聚物熔体在外力作用下,由大尺寸的机腔流入小尺寸的口模时,物料流速由小变大,整个入口区的流线收敛,在流动方向上产生速度梯度,因而高聚物的分子受到拉伸力而产生拉伸弹性形变。这部分形变一般在经过口型的时间还来不及完全松弛,那么出口型后,外力对分子链的作用消失,高分子链就会由受拉伸的伸展状态重新收缩成卷曲状态,发生出口膨胀。另一个原因是高聚物在机头及口型中流动时,由于剪切应力的作用,表现出法向应力效应,法向应力差所产生的弹性形变在出口型后恢复,因而挤出物断面尺寸胀大,见图 1-98。

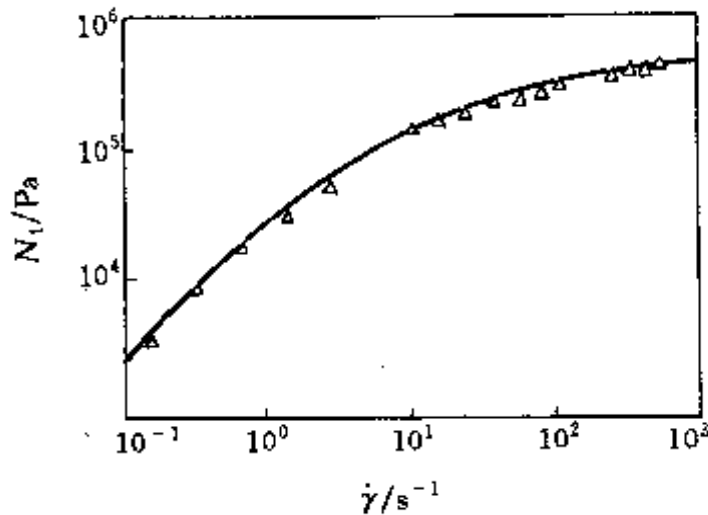


图 1-97 非牛顿流体的第一法向应力差  $N_1$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  的关系

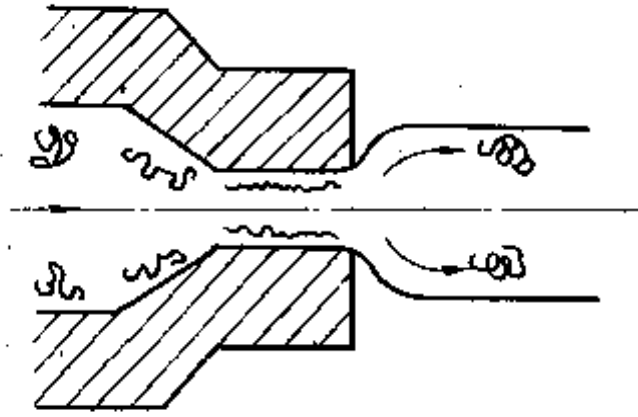


图 1-98 挤出胀大现象及其分子运动机理

挤出胀大现象常用挤出胀大比来表征,即在给定条件下,压出物的直径与口型直径之比值  $B$ :

$$B = \frac{\text{挤出物直径}}{\text{口型直径}}$$

挤出胀大现象对高聚物半成品及成品尺寸的确定有直接影响,设计口型(或模具)尺寸时,一定要充分考虑物料的膨胀程度,才能确保制品尺寸的准确性。

## 3. 不稳定流动——熔体破裂现象

(1) 现象及机理 高聚物熔体在挤出时,如果剪切速率过大超过一极限值时,从口型中出来的挤出物不再是光滑的,而会出现表面粗糙(鲨鱼皮现象)、波浪、竹节、螺旋型畸变,有时则会完全无规则破碎。这种现象称为不稳定流动或熔体破裂。聚丁二烯纯胶及其炭黑混炼胶在不同剪切速率下的挤出物外观及其熔体破裂现象如图 1-99 所示。

有多种原因造成熔体的不稳定流动,其中熔体弹性是一个主要原因。

对小分子,在达到较高的雷诺准数时,液体运动的动能超过克服粘滞阻力的流动能量时,



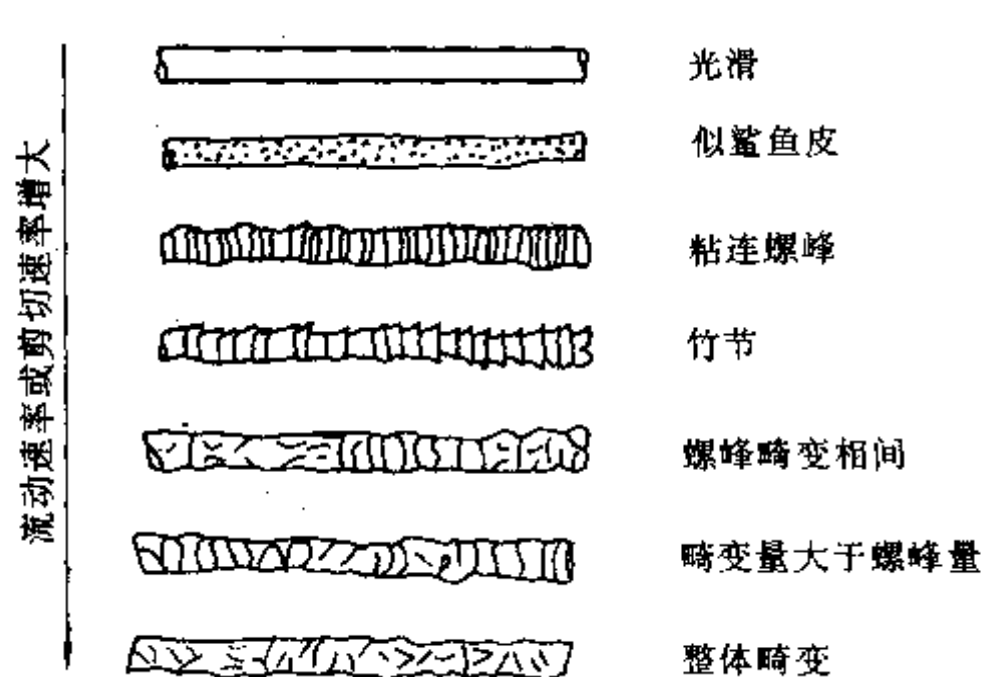


图 1-99 聚丁二烯纯胶及其炭黑混炼胶的熔体破裂示意图

则发生湍流；对于高分子熔体，粘度高，粘滞阻力大，在较高的剪切速率下，弹性形变增大，当弹性形变的储能达到或超过克服粘滞阻力的流动能量时，导致不稳定流动的发生。因此，把高聚物这种由弹性形变储能引起的湍流称为高弹湍流。

因为引起高聚物弹性形变剧烈增大的主要流动区域通常是口型入口处、口型流道的壁面处及口型出口处，所以普遍认为有入口破裂、管壁粘滑破裂及出口破裂三种机理。

入口破裂机理：聚合物流体在收敛流道的入口区，随剪切速率的增加，沿流动方向的拉伸速度梯度急剧增大，高分子的弹性形变相应快速增加至极限值，流体再也不能经受更大形变了，主流线暂时断开，入口区边部环流乘机而入，主料流与环流交替进入口型，不同形变历史的物料出口型后弹性恢复不均匀，挤出物产生破裂。低密度聚乙烯、丁苯橡胶等支化型聚合物的破裂属于这种破裂机理。

管壁粘滑破裂机理：该机理认为由于高聚物熔体与管壁间缺乏粘着性，在某一临界应力以上时，熔体产生滑动，同时释放出由于流经口型而吸收的过量能量。能量释放后以及由于滑动造成的“可能的温升”，使得熔体再度粘上。这种“粘-滑过程”使得具有不同形变历史的熔体段落交替组成挤出物，使其形成竹节状或螺峰与畸变交替状破裂表现。高密度聚乙烯、顺丁橡胶等线型聚合物的挤出破裂属这种机理。

出口破裂机理：一般认为鲨鱼皮状破裂产生于出口处。在无滑动的情况下，管壁上流体的速度为零，而一旦离开管口，边壁处流体的速度必须突然增加到与挤出物的线速度相一致，当此加速度过大时，造成流体分子的弹性形变达极限值导致熔体表观破裂。

基于上述破裂机理，可以得知，适当增大口型长径比，减小口型入口角，或采用二阶入口角的收敛流道，或在口型出口处进行局部加热，便可避免或减轻熔体破裂现象或破裂程度。

(2) 临界判据 研究挤出破裂的临界条件，即确定在剪切速率和剪切应力多大时将发生高弹湍流，对生产控制是十分重要的。从理论上讲，应该找出象雷诺准数一样的一个衡量准则。目前提出的有以下几种。

a. 韦森堡值 韦森堡值又称为“弹性雷诺数”。该准数将熔体破裂的条件与其分子本身的松弛时间和外界剪切速率关联起来：

$$N_w = \tau \cdot \dot{\gamma} \quad (1-46)$$

$$\tau = \eta / G$$

式中  $\tau$ ——松弛时间；

$\eta$ ——聚物熔体的粘度；

$G$ ——高聚熔体的剪切弹性模量。

当  $N_w < 1$  时，熔体为粘性流动，弹性形变很小； $N_w = 1 \sim 7$  时，熔体为稳态粘弹性流动； $N_w > 7$  时，发生高弹湍流，熔体破裂。

b. 临界粘度降 巴托斯 (Bartos) 在 1964 年提出了另一个衡量高聚物不稳定流动的临界

条件，即“临界粘度降”。其表述为：随剪切速率增大，当熔体粘度降至零切粘度的 0.025 倍时，则发生熔体破裂：

$$\frac{\eta_{mf}}{\eta_0} = 0.025$$

式中  $\eta_{mf}$ ——熔体破裂时的粘度。

对任何高聚物来说，只要知道  $\eta_0$ ，就可以求出  $\eta_{mf}$ 。

c. 临界剪切应力  $\tau_{mf}$  有人从最大剪切应力来考虑熔体破裂的临界条件。1963 年本博 (Benbow) 和拉姆 (Lamb) 指出，当  $\tau_{mf} = 1.25 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  时发生熔体破裂现象。

d. 熔体破裂指数  $N_{mf}$  1967 年巴蔡特 (Barnett) 指出，熔体破裂指数  $N_{mf}$  接近于  $10^6 \text{ N/m}^2$  时即发生熔体破裂：

$$N_{mf} = \eta_0 \cdot \dot{\gamma} / d \quad (1-47)$$

式中  $d$ ——分子量分布指数 ( $d = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ )。

由临界判据可知，通过合理地控制加工条件或适当改变胶料的性质（如：调节分子量分布的大小，加入填充补强剂或软化增塑剂），便可有效地防止高弹湍流的产生。

## (二) 影响高聚物熔体弹性的因素

高聚物的弹性形变是由链段运动引起的，而链段运动的能力，即松弛的快慢程度，由松弛时间  $\tau$  所决定。当  $\tau$  很小时，形变的观察时间  $t \gg \tau$ ，则形变以粘性流动为主；当  $\tau$  很大时， $t \ll \tau$ ，则弹性形变为主，弹性效应显著。

1. 分子量及分子量分布 分子量大，分子间作用力强，熔体粘度高，松弛时间长，弹性形变松弛得慢，则弹性效应就可明显地观察出来。挤出膨胀率高，熔体易破裂。分子量分布宽，则高分子量级分的松弛时间长，熔体的弹性表现则更明显。

### 2. 温度与剪切速率

温度升高，分子的活动能力增强，分子间距离增大，分子间作用力减小，大分子的松弛时间缩短，熔体膨胀收缩率减小，熔体破裂的临界剪切速率提高。

剪切速率增大，外力作用时间短，分子链来不及松弛，则弹性效应显著。如果剪切速率太大，以致于流道中的大分子链都来不及伸展，则弹性效应反而不太明显。

应该强调指出，温度与剪切速度（即加工机械的速度）虽然是两个外因条件，但实际上可看作一个因素。因为物料粘弹性的反映，在高温、短时间（高速）的结果与低温长时间（低速）的结果是一样的，提高温度可以节省时间，所以温度与时间是等效的。为获得表面光滑的挤出半成品及其准确的规格尺寸，可采用两种工艺方法：提高温度或者降低速度（即降低剪切速率）。

### 3. 流道的几何尺寸

高聚物熔体流经管道的几何形状对其弹性也有很大影响。例如，流道中有管径的突变，会导致不同位置的流速及应力分布情况不同，进而引起大小不同的弹性形变导致弹性湍流。若收敛流道由一阶入口角改为二阶入口角时，则弹性膨胀减小，不易出现熔体破裂。口型长径比 ( $L/D$ ) 增大，熔体在入口处由于流线收敛引起的弹性形变可在口型中充分松弛掉，带到口型外的弹性恢复量小，则挤出膨胀比 ( $B$ ) 减小，达一定  $L/D$  后， $B$  基本不变。

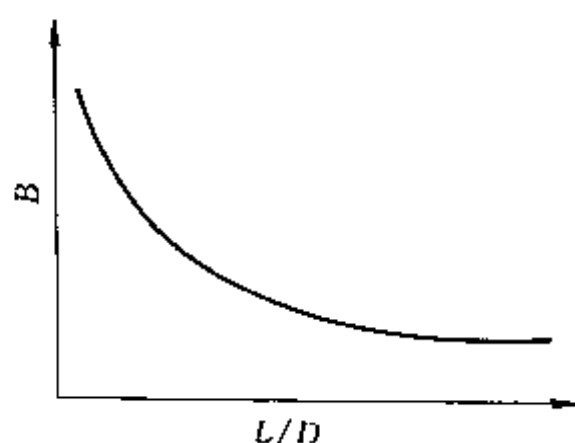
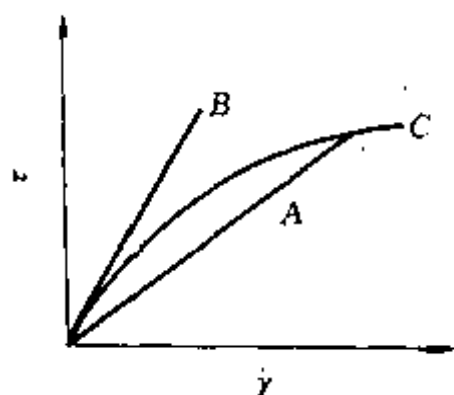


图 1-100 挤出胀大比 ( $B$ ) 与口型长径比 ( $L/D$ ) 间的关系

如图 1-100 所示。

### 习题与思考题

1. 与低分子相比, 高聚物的粘性流动有何特点?
2. 何谓牛顿型流体和非牛顿型流体? 非牛顿流体有哪些类型? 它们的主要特点是什么?
3. 何谓表观粘度? 试述大部分高聚物熔体为假塑性流体的理由。
4. 试说明下图中直线 A 与 B 斜率的物理意义。图中 C 曲线为某高聚物的流动曲线。
5. 简述影响高聚物流动性的因素, 并分析影响效果。
6. 何谓挤出胀大现象? 影响高聚物熔体挤出胀大的因素有哪些? 在生产工艺和机械设计上采取哪些措施以确保挤出成品及半成品尺寸的准确性?
7. 何谓熔体破裂? 叙述高聚物熔体破裂的原因和机理。在生产上应采取哪些措施避免出现熔体破裂现象?
8. 综合论述高聚物的流变性质与加工机械设计间的关系。



题 4 图

## 第七节 高聚物的热物理性质

高聚物的热物理性质对其加工过程极为重要。在确定合理的工艺条件, 提高产品的质量和保证加工设备的正常运转时, 都会遇到一系列有关热传递的问题。例如, 在开炼、密炼、压出、压延、硫化和注射过程中都要涉及到高聚物材料的冷却或加热问题, 而研究高聚物受热时的尺寸变化, 则对模具设计特别重要, 它可以保证制品冷却收缩向获得预期的尺寸。本节将分别介绍高聚物的基本热物理性质, 其中包括热膨胀、热容和导热性。

### 一、体积特性

为了深入了解高聚物热膨胀的一般规律, 首先必须弄清楚体积特性的基本概念和实质。

#### (一) 基本概念

常用的体积概念有密度、比容和摩尔体积。

比容  $v$  是指单位质量物质的体积, 而单位体积物质的质量称为密度, 以  $\rho$  表示, 它们互为倒数:

$$v \equiv \frac{1}{\rho}, \text{ m}^3/\text{kg} \text{ 或 } \text{cm}^3/\text{g}$$

摩尔体积  $V$  是指 1mol (摩尔) 物质的体积。

$$V \equiv M \cdot v \equiv \frac{M}{\rho}, \text{ m}^3/\text{mol} \quad (1-48)$$

式中  $M$ ——该物质的分子量。

实际中, 常用的摩尔体积有下列三种。

① 标准温度下的摩尔体积  $V(298\text{K})$ , 表示热力学温度为 298K, 即指室温 25℃ 下的摩尔体积。

② 零点摩尔体积  $V^\circ(0\text{K})$ , 指热力学温度 0K 时, 物质处于最稳定的浓缩相 (晶相) 时的摩尔体积, 即  $V^\circ(0\text{K}) = V_c(0\text{K})$ , 下角符号  $c$  表示结晶。

③范德华摩尔体积  $V_w$ ，它是指分子电子云作用所占的体积。根据近代物质结构理论，认为任何物质的体积均由分子本身的体积（即范德华体积）和自由体积（分子热运动所占的体积）所组成。自由体积受温度的影响。随温度升高，分子热运动加剧，自由体积增大，因而物体膨胀；反之，温度下降，自由体积减少。而范德华体积却不受温度的影响。在一般热运动能量作用下，其他分子不能“挤进”范德华体积所占的空间。过去推测，当温度降到 0K 时，分子热运动降到最低限度，似乎零点摩尔体积  $V^0(0K)$  应该接近范德华体积，但实验证明，它们并不相等，两者相差 1.3 倍， $V^0(0K) \approx 1.3V_w$ 。说明零点摩尔体积中除范德华体积外，还包含有少量自由体积。

## （二）摩尔体积的计算方法

各种无定形高聚物的摩尔体积，可以根据它们的化学结构，采用基团贡献加和法进行理论推算：


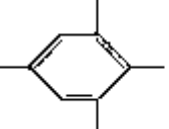
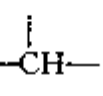
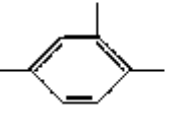
$$V_r(298K) = \sum_i V_i(298) \quad (1-49)$$

式中  $V_r(298K)$ ——无定形高聚物标准温度下的摩尔体积；

$V_i(298K)$ ——各化学基团在标准温度下的摩尔体积。

很早以前就有人提出采用基团加和法来计算有机液体的体积，后逐渐推广到高分子物质。从分子运动的观点来看，无定形高聚物处于高弹态（橡胶态）的结构特点与液体的特点完全相似，采用这种计算，可以获得相当精确可靠的结果。一般理论计算值与实测值误差不超过 1.5%。表 1-19 示出了各种化学基团的摩尔体积贡献，这些数据可用于高聚物高弹态时的体积  $V_r$  和玻璃态时的体积  $V_g$  的计算。

表 1-19 各种化学基团的摩尔体积 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) 贡献表  
(高弹态时用  $V_r$  值, 玻璃态时用  $V_g$  值)

基 团	$V_r$	$V_g$	基 团	$V_r$	$V_g$
二价键—CH <sub>2</sub> —	16.45	15.85	—CH=CH—	27.75	—
—CH(CH <sub>3</sub> )—	32.65	33.35	四价键 	4.75	4.6
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	50.35	52.4		—	56.3
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	61.4	65.5	三价键的 	9.85	9.45
—CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	74.5	82.15		—	59.5
—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )—	—	83.4	—CH=C—	20.0	—
—C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	—	104.1	单价键—CH <sub>3</sub>	23.9	22.8
—C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> —	—	87.8	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72.7	64.65
—CH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )—	—	100.15	—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	90.7	—
—CHF—	19.85	20.35	—F	10.9	10.0
—CHCl—	28.25	29.35	—Cl	19.9	18.4
—CH(CN)—	—	28.95	—CN	19.5	—
—O—	8.5	10.0	—OH	9.7	—
—CO—	—	13.4			
—COO—(普通酸和酯)	24.6	23.0			
—COO—(碳原子在主链中时)	21.0	18.25			
—O—CO—O—	—	31.4			
—CH(OH)—	—	19.15			
—CONH—	—	24.9			
—S—	15.0	17.8			

单位换算  $1\text{cm}^3/\text{mol} = 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$ 。

**计算举例** 试计算顺丁橡胶及氯丁橡胶在室温下的密度等于多少？

解：顺丁橡胶结构式为  $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ ，链节分子量为  $M=54.1$

基 团	数 量	$V_i$
$-CH_2-$	2	32.9
$-CH=CH-$	1	27.75

$\Sigma V_i = 60.65$ 。

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{54.1}{60.65} = 0.892 \text{ g/cm}^3$$

$$= 8.92 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$$

实测  $\rho$  也为 0.892，与之完全相符。

氯丁橡胶结构式为  $[-CH_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-]_n$ ，链节分子量  $M=78.5$

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{78.5}{71.3} = 1.11 \text{ g/cm}^3$$

$$= 1.11 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

实测氯丁橡胶密度为  $(1.21 \sim 1.25) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

基 团	数 量	$V_i$
$-CH_2-$	2	32.9
$-CH=\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{C}}-$	1	20.0
Cl	1	18.4

$\Sigma V_i = 71.3$ 。

实测氯丁橡胶的密度比计算值稍大，天然橡胶的情况也是如此 [计算值为  $9.0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ ，实测值为  $(9.1 \sim 9.3) \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ ]，这是由于氯丁胶和天然胶都有部分结晶存在，随结晶度的增高，它们的密度也增大的缘故。若知道结晶部分的比例，可通过下式换算：

$$\rho_{sc}/\rho_r \approx 1 + 0.13X_c$$

式中  $X_c$ ——结晶性橡胶的结晶度；

$\rho_{sc}$ ——部分结晶橡胶的密度；

$\rho_r$ ——非结晶橡胶的密度。

此外，大量的实验数据证明，范德华体积  $V_w$  与高弹态高聚物的摩尔体积  $V_r$ ，纯结晶高聚物的摩尔体积  $V_c$  及玻璃态高聚物的摩尔体积  $V_g$  都有一定的线性比例关系，可以通过下面的经验式来换算：

$$\frac{V_r(298)}{V_w} = 1.60$$

$$\frac{V_g(298)}{V_w} = 1.55 \quad (1-50)$$

$$\frac{V_c(298)}{V_w} = 1.435$$

这些公式的误差对  $V_r$  和  $V_g$  来说，平均不超过 3%，而对结晶聚合物的  $V_c$  值，误差稍大些，约为 6%。

## 二、热膨胀

### (一) 热膨胀系数

高聚物受热时的尺寸变化可用下述几种参数表示。

① 体积热膨胀系数  $\beta$ ，简称体胀系数：

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p K^{-1} \quad (1-51)$$

② 线热膨胀系数  $\alpha$ ，简称线胀系数：

$$\alpha \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p K^{-1} \quad (1-52)$$

③摩尔热胀系数  $E$ , 即摩尔体积随温度的变化:

$$E \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (1-53)$$

④密度温度系数  $q$ , 指密度随温度的变化:

$$q \equiv \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}) \quad (1-54)$$

它们可以通过下式换算:

$$\begin{aligned} \beta &= 3\alpha \\ E &= \beta V = \beta \frac{M}{\rho} \\ q &= -\beta \rho = -\frac{\beta}{V} \end{aligned} \quad (1-55)$$

(二) 受热时的尺寸变化

高聚物受热从  $T_0$  升至  $T$  时的体积变化, 在很宽的温度范围内均服从式 (1-55) 线性方程:

$$V(T) = V(T_0)(1 + \beta \cdot \Delta T) \quad (1-56)$$

式中  $V(T)$ 、 $V(T_0)$ ——温度为  $T$  和  $T_0$  时相应的体积 ( $\Delta T = T - T_0$ );

$\beta$  ——体胀系数。

线性尺寸的变化则用式 (1-56) 计算:

$$L(T) = L(T_0)(1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (1-57)$$

式中  $L(T)$ 、 $L(T_0)$ ——物体在温度  $T$  和  $T_0$  时的长度;

$\alpha$  ——线胀系数。

橡胶在高弹态时的  $\alpha$  和  $\beta$  值约为  $10^{-4} \text{K}^{-1}$ , 与液体为同一数量级, 比固体要高一个数量级。在玻璃化温度  $T_g$  时, 膨胀系数发生突变,  $\alpha$  和  $\beta$  值均下降到原高弹态时的  $1/5 \sim 1/6$ , 与普通固体材料相近。图 1-101 是典型的橡胶体积随温度变化的依赖关系图, 直线的斜率表示橡胶的热胀系数。

一般, 配合剂的热胀系数均较橡胶低, 所以橡胶配有配合剂之后热胀系数减小。混合胶料的热膨胀系数可按生胶和配合剂的含量根据加和原则计算。

高聚物分子链取向时, 垂直方向的线胀系数  $\alpha_{\perp}$  和平行方向的线胀系数  $\alpha_{\parallel}$  是不等的。通常部分结晶橡胶的热膨胀系数比完全不结晶橡胶的要低。总之, 一切降低形变性能的因素都会导致热胀系数的减小。

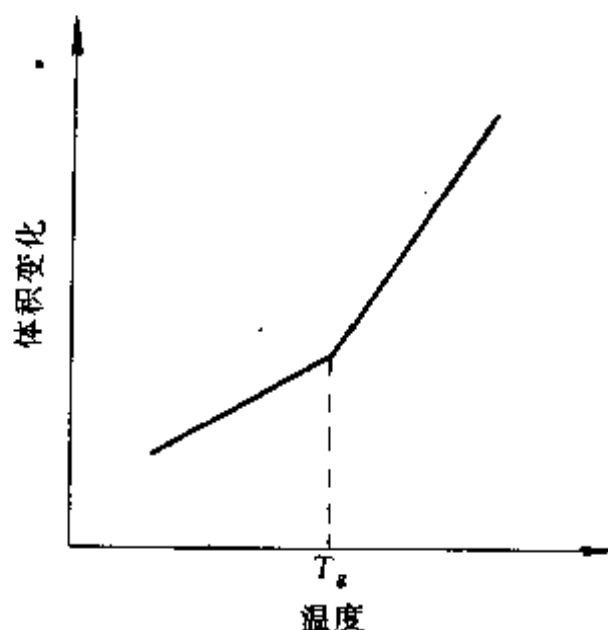


图 1-101 橡胶体积随温度的变化

(三) 希姆哈-波义耳 (Simha-Boyer) 热膨胀模型

1962 年希姆哈和波义耳提出了一种热膨胀模型, 这一模型虽然简单, 即能说明很多问题, 不仅适用于低分子物质, 也适用于高分子化合物 (参看图 1-102)。

现从熔融聚合物的冷却过程来分析结晶和非结晶性高聚物的收缩全过程。当温度下降时, 处于粘流态的高分子熔体 (或低分子液体) 的体积随温度的下降而逐渐收缩, 此时收缩率不变, 在  $V-T$  图中为一直线, 直线斜率即为热胀系数。当温度降到熔点  $T_m$  时, 可能发生两种情况: 一是发生结晶, 体积骤然收缩, 温度不变, 图中直线垂直下降, 结晶完毕后才继续随温度下降而收缩, 但收缩速度较液体时小, 这样一直收缩到  $0\text{K}$ , 此时的体积为  $V_c(0\text{K})$ 。另



一种情况是不发生结晶, 而生成过冷液体, 一般非结晶性高聚物属于这种情况。直到玻璃化温度  $T_g$ , 收缩率才发生变化。因为在  $T_g$  以下, 自由体积已经很小, 以至链段也不能自由运动, 这时的收缩率与晶体大致相同, 为一平行结晶体体收缩线的直线, 0K 时的体积用  $V_g(0K)$  表示。  $\Delta V_g(0K) = V_g(0K) - V_c(0K)$ 。

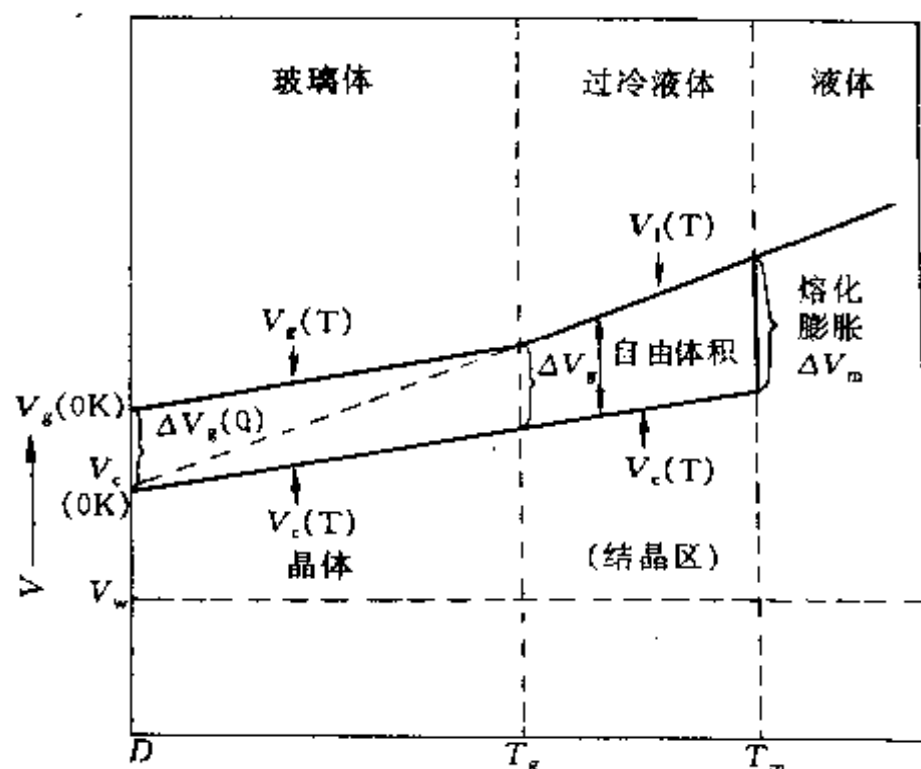


图 1-102 希姆哈-波义耳热膨胀模型图

根据希姆哈-波义耳热膨胀模型可以得到以下几点结论。

①  $\beta_l \gg \beta_g$  高弹态高聚物的热膨胀系数比玻璃态时要大得多, 这是因为高弹态的高聚物 (如常温下的橡胶) 具有典型的液体特性, 链段运动相当于液体分子的运动, 所以高弹态高聚物的体胀系数  $\beta_l$  等于液体的体胀系数  $\beta_l$ , 由图可见  $\beta_l \gg \beta_g$ , 则  $\beta_l \gg \beta_g$ 。

②  $\beta_g \approx \beta_c$  处于玻璃态时高聚物的体胀系数  $\beta_g$  与结晶体的体胀系数  $\beta_c$  大致相等, 两条线平行, 其斜率相同, 且  $\Delta V_g(0K) = \Delta V_g(T_g)$ 。

③  $V_c(0K) = V_l(0K)$  图中  $V_l(T)$  线的延长线 (用虚线表示) 与  $V_c(T)$  在热力学温度 0K 时相交一点, 这就是说, 如果液体 (或高弹态高聚物) 在冷却过程中不发生玻璃态转变的话, 则在 0K 时最紧凑的堆砌密度正好是结晶体在 0K 时的那种堆砌密度。

经实验结果的归纳, 表 1-20 列出一些有意义的经验公式。通过这些计算公式, 可以互相换算。例如, 知道了玻璃化温度或熔点即可算出高弹态 (液态) 或晶相时的热胀系数, 知道了高弹态时的热胀系数也可换算出玻璃态的热胀系数。

表 1-20 经验公式

	经验式	提出者及时间
1	$\beta_l - \beta_g \approx 5 \times 10^{-4} K^{-1}$	Tobolsky/Bueche, 1960/1962 年
2	$\beta_l T_g \approx 0.16$	Boyer 和 Spenser, 1944 年
3	$\beta_c T_m \approx 0.11$	Bondi, 1968 年
4	$(\beta_l - \beta_g) T_g \approx 0.115$	Simha 和 Boyer, 1962 年

### 三、热容

#### (一) 定义

热容是指某一物质温度升高  $1^\circ C$  所需的热量。1kg 物质温度升高  $1^\circ C$  所需的热量叫比热容, 通常用  $c$  表示。1mol 物质温度升高  $1^\circ C$  所需的热量叫摩尔热容, 用大写字母  $C$  表示。比热容和摩尔热容是在一定压力或一定体积下测定的, 分别在字母下角注明, 这样便可得到下面一系列表示热容的方法。

##### 1. 等容比热容 $c_v$

$$c_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v, \text{ J/ (kg} \cdot \text{K)} \quad (1-58)$$

式中  $Q$ ——单位物质温度变化  $\partial T$  时所需热量；

$T$ ——温度，K。

2. 等压比热容  $c_p$

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p, \text{ J/(kg} \cdot \text{K)} \quad (1-59)$$

3. 等容摩尔热容  $C_v$

$$C_v = M \cdot C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (1-60)$$

式中  $M$ ——物质的分子量；

$U$ ——单位摩尔物质的内能。

4. 等压摩尔热容  $C_p$

$$C_p = M \cdot C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left[ \frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right], \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (1-61)$$

式中  $H$ ——每摩尔物质的热焓。

在实际工作中最常用的是等压比热容  $C_p$  和等压摩尔热容  $C_p$ 。

## (二) 高聚物的比热容

在不发生化学反应的情况下，非晶态高聚物的比热容随温度增加而直线上升，在玻璃化转变温度处发生突变，如图 1-103 所示。

等压热容的大小取决于热焓随温度的变化  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ，而热焓  $H = U + pV$ ， $U$  为物体的内能。由于固体的内能随温度的变化比液体要大，所以在  $T_g$  以下时， $c_p$  上升的斜率比  $T_g$  以上时要大。从体积变化的贡献来看，虽然在高弹态时的体胀系数或玻璃态时的体胀系数可以看作与温度无关，各均为一恒定值。但高弹态的体胀系数比玻璃态时要大的多，因此，高弹态时的比热容-温度曲线位于图中的较高位置，在  $T_g$  处比热容发生突变。

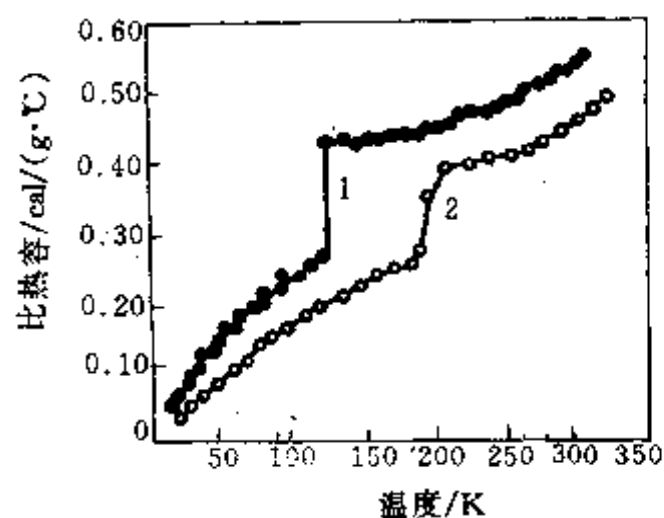


图 1-103 非晶态高聚物的比热容随温度的变化

1—氯丁橡胶；2—天然橡胶

1 cal = 4.18 J

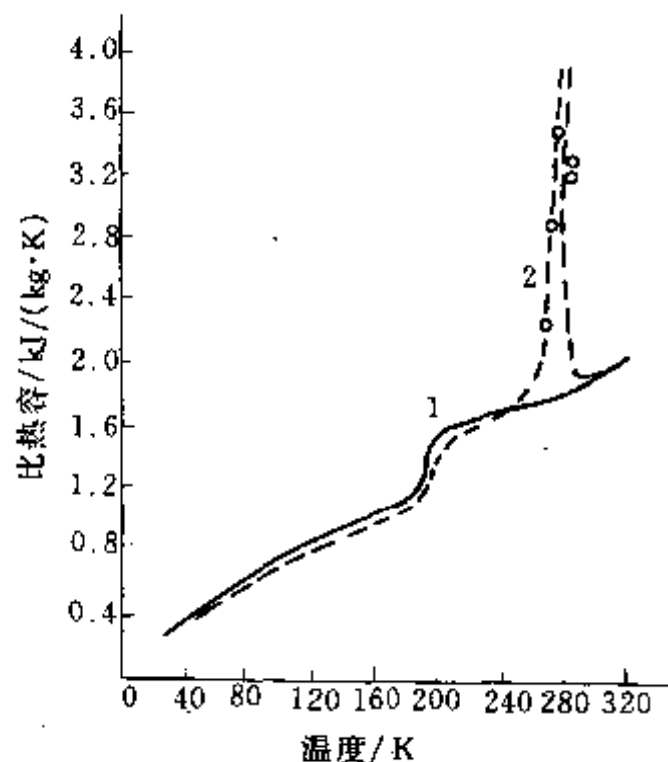


图 1-104 非晶相及结晶天然橡胶

比热容随温度的变化

1—非晶相天然橡胶；2—结晶天然橡胶

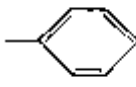
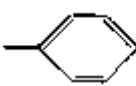
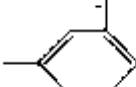
对于结晶材料，结晶熔化时，由于发生相变，在熔点  $T_m$  附近  $c_p \rightarrow \infty$ 。结晶高聚物也会发

生同样的变化。图 1-104 比较了非晶相天然胶和含有部分结晶的天然胶的比热容-温度曲线。在温度为 200K (即  $-73^{\circ}\text{C}$ ) 附近发生玻璃化转化时, 比热容曲线发生突变。含有部分结晶的天然橡胶在 317K ( $40^{\circ}\text{C}$ ) 时, 由于结晶熔化, 出现了  $c_p \rightarrow \infty$  的趋向。

温度的变化反映了高聚物的物理变化 (玻璃态转变) 或相变 (结晶) 时大分子链结构单元运动的特性, 所以可以用这种特性来确定高聚物的玻璃化温度  $T_g$  和熔点  $T_m$ 。

各种高聚物的比热容通常通过实测确定, 也可根据高聚物分子的化学组成, 利用基团贡献加和法进行计算。表 1-21 中示出了各种基团的摩尔热容贡献值。

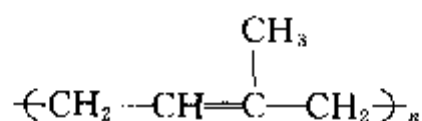
表 1-21 摩尔热容基团贡献 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ )单位:  $\text{J}/(\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 

基 团	$C_p^l$	$C_p^s$	基 团	$C_p^l$	$C_p^s$
$\text{CH}_3$	36.84	30.90	$-\text{I}-$	—	22.36
$-\text{CH}_2-$	30.40	25.33	$-\text{OH}$	44.80	16.96
$-\text{CH}-$	20.93	15.57	$-\text{SH}$	52.34	46.72
$-\text{C}-$	7.37	6.15	$-\text{NH}_2$	—	20.93
$-\text{CH}_2-$ (五环化合物)	26.38	19.89	$-\text{NH}-$	(31.82)	14.24
$-\text{CH}_2-$ (六环化合物)	26.38	17.96	$>\text{N}-$	(43.96)	17.08
$-\text{CH}-$ (芳环化合物)	22.19	15.41	$-\text{NO}_2$	—	41.87
$-\text{C}-$ (芳环化合物)	12.14	8.51	$-\text{CO}-$	52.75	23.03
$-\text{O}-$	35.59	16.83	$-\text{COO}-$	64.90	(46.05)
$-\text{S}-$	44.80	20.03	$-\text{COOH}$	98.81	(50.24)
$-\text{F}-$	(20.93)	(21.35)	$-\text{CONH}_2$	(90.02)	(38~54)
$-\text{Cl}-$	(39.77)	27.05	$-\text{SO}_2$	—	(50.24)
$-\text{Br}-$	—	26.29	$-\text{SN}$	—	(25.12)
				123.09	85.58
				11.30	78.71
				92.95	64.98

#### 计算举例:

试计算天然橡胶的比热容为多少?

天然橡胶的结构式为:



分子量  $M=68$

$$c_p = \frac{\sum C_p^l}{M} = \frac{32.22}{68} = 1.99 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

实测为  $1.89 \sim 2.10 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

基 团	数 量	$C_p^l$
$-\text{CH}_2$	2	14.52
$-\text{CH}_3$	1	8.8
$=\text{CH}-$	1	5.1
$=\text{C}-$	1	3.8

这种计算可以用来计算各种非晶相高聚物和结晶高聚物的比热容。当计算结晶高聚物的比热容时采用表中  $C_p^s$  的数据, 对于部分结晶的高聚物, 可按所含结晶比例的多少推算。应该指出, 表中某些数据尚待修正, 如氯丁橡胶的计算误差就较大。

各种橡胶的  $C_p$  的经验数据参看表 1-22。

表 1-22 橡胶的热物理性质

胶 种	$\rho / (\text{kg/m}^3)$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$c_p / \text{kJ}/$ ( $\text{kg} \cdot \text{K}$ )	$\lambda \times 10^3 /$ [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ]	$\alpha \times 10^5 \text{m}^2/\text{s}$	体积膨胀系数	
					$\beta_1 (>T_g)$	$\beta_2 (<T_g)$
天然橡胶	920~980 (0.92~0.98)	1.89~2.1	1.47~1.62	80	2.25~2.35	0.64~0.8
顺丁橡胶	900~920 (0.90~0.92)	1.89	—	—	2.45	0.52
丁苯-30	940~1100 (0.94~1.10)	1.97	2.1	100	2.2~2.4	0.65~0.80
氯丁橡胶	1250~1300 (1.25~1.30)	2.18	1.76~1.97	65	1.72	0.61
丁腈-40	940~990 (0.94~0.99)	1.97	—	—	—	0.58
丁基橡胶	920~980 (0.92~0.98)	1.84~1.93	1.26~1.34	70	2.2	0.57
聚氨酯橡胶	860~ (0.86)	—	2.1	—	—	0.20

对于混合材料的比热，可以按照各组分的重量比例，通过加和原则进行计算：

$$c_{\text{混}} = c_1 W_1 + c_2 W_2 + \cdots + c_n W_n = \sum_{i=1}^n c_i W_i \quad (1-62)$$

式中  $W_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, n$ ) —— 各种高分子材料和配合剂的质量分数；

$c_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, n$ ) —— 各种高分子材料和配合剂的比热容。

表 1-23 中列出了各种常用配合剂及橡胶加工业所用的骨架材料帘子布的热物理常数。

表 1-23 各种常用配合剂的热物理性能

各种配合剂	$\rho / \text{g/cm}^3$	$c_p / [\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	$\lambda / [\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$
槽法炭黑	1.82~2.00	0.854	0.281
氧化锌	5.50~5.63	0.523	0.695
硫黄	2.00~2.03	0.733	0.05
白垩	2.68	0.842	0.352
滑石粉	2.70~2.89	0.875~0.879	0.243~0.373
高岭土	2.6	0.837	0.243~0.481
硫酸钡	4.26~4.35	0.477	0.327
氧化铁	4.70~5.07	0.670	0.54~0.553
氧化铅	9.25~9.40	0.218	0.214
立德粉	3.95	0.481	0.385~0.394
碳酸镁	2.23~3.0	1.269	—
帘子布	1.5	1.57	0.364
硬脂酸	0.85	1.675	—
石蜡	0.9	2.889	—
机油	~0.9	1.884	—

#### 四、导热性

##### (一) 定义

所谓导热性是指物体传递热能的能力。各种物质的导热能力是不同的，随物质的化学结构、聚集态、温度、压力等因素而改变。为了说明不同物质在不同条件下导热性能的差异，引入了导热系数的概念。导热系数是指当温度梯度为 1 时，该物质在单位时间内，单位面积上所能传递的热量，通常用符号  $\lambda$  来表示。单位用  $W/(m \cdot K)$ 。

##### (二) 传热机理

聚合物材料的传热机理，大多采用 P. 德拜 (Debye) 的固体传热声子模型来解释。根据这一模型认为：传热过程中不发生分子的传递，传热过程是一种能量在物质中依次逐层传递的过程。它是以声速、按量子形式一份份传递的，每份能量的大小与材料密度和比热成正比，这样：

$$\lambda = K c_v \rho U \bar{L} \quad (1-63)$$

式中  $K$ ——无量纲常数；

$\rho$ ——材料密度；

$c_v$ ——材料等容比热容；

$U$ ——弹性波（声子）传递速度；

$\bar{L}$ ——声子自由行程平均长度。

后来又有不少人提出了类似的方程：

$$\lambda \approx c_p \rho U L \quad (1-64)$$

这里  $L$  为两相邻等温层之间的分子间距离， $c_p$  是材料的等压比热。

1965 年 K. 爱尹尔曼 (Eierman) 从分子运动观点来讨论聚合物的传热机理，认为高聚物分子是一种键型不同的三维网格，即沿分子链方向是化学键，垂直方向是范德华力的物理键，沿分子链方向上的原子排列比垂直方向要规则紧凑的多，所以声子的逸散沿分子链方向也比垂直方向少得多，因而热阻抗也小得多。此模型解释了聚合物导热性的基本特征，归纳起来为下述几点：

①随分子量  $M$  的增加， $\lambda$  开始逐渐增高，然后渐渐趋于一稳定不变的常数。所以对高分子化合物来说， $\lambda$  与分子量无关。

②聚合物交联后，导热系数稍有增加，但增加不多，因为在交联度不太高时，分子链间物理键仍然是主要形式。

③取向对  $\lambda$  有较大影响。由于取向后分子链沿一定方向排列，则  $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$ 。根据这种导热性上显著的各向异性特点，在实际工作中可用它来测定高聚物分子的取向度。

从理论上推导， $\lambda_{\parallel}$  与  $\lambda_{\perp}$  有下述关系：

$$\frac{1}{\lambda_{\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{\perp}} = \frac{3}{\lambda} \quad (1-65)$$

式中  $\lambda_{\parallel}$ ——沿取向方向的导热系数；

$\lambda_{\perp}$ ——垂直取向方向的导热系数；

$\lambda$ ——该材料未取向（各向同性）时的导热系数。

式 (1-65) 与实测结果十分相符。

##### (三) 温度的影响

一般固体的导热系数随温度的上升而增加，液体的导热系数（除水和甘油外）随温度上

升而下降。高聚物在玻璃化温度  $T_g$  以下时具有固体的性质, 导热系数也随温度的上升而增加, 在  $T_g$  处出现一极大值, 各种非晶相高聚物都符合这一规律。

图 1-105 是天然橡胶的导热系数与温度的依赖关系图。

这种  $\lambda$  与  $T$  的依赖关系可以从 (1-64) 和 (1-65) 公式中看出。(1-64) 式中的  $K$ 、 $\bar{L}$  和式 (1-65) 中的  $L$  实际上是与温度无关的常数, 因此,  $\lambda$  主要取决于  $c_p$ 、 $\rho$  和  $u$  (参看图 1-106)。图 106 (a)、(b)、(c)、(d) 分别表明了导热系数  $\lambda$  比热  $c_p$ , 密度  $\rho$  及弹性波速度  $u$  随温度变化的依赖关系。 $\lambda$  随温度的变化是由这三条曲线变化加和的结果。在  $T_g$  以下,  $c_p$  上升较大,  $\rho$  和  $u$  下降都较小, 所以  $\lambda$  随温度的上升较大。但在  $T_g$  以上时, 非晶高聚物处于高弹态, 分子链段可以自由运动, 体积膨胀大,  $\rho$  和  $u$  很快下降, 而  $c_p$  随温度上升而增加的却不多, 其结果导致  $\lambda$  值随温度的上升而下降。

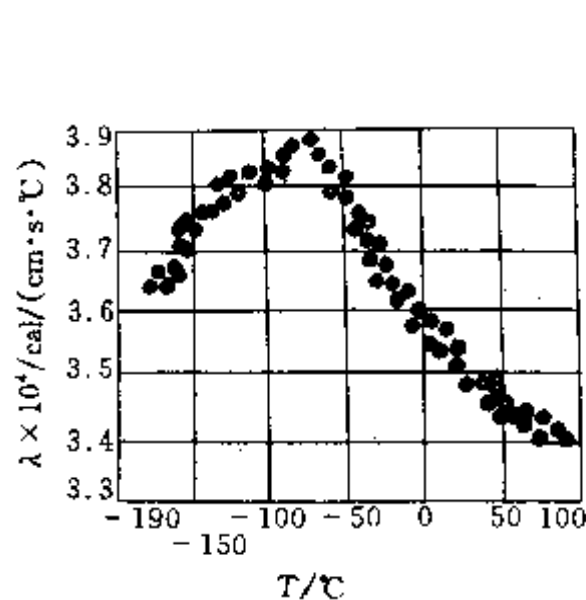


图 1-105 天然橡胶的导热系数与温度的关系

1 cal = 4.18 J

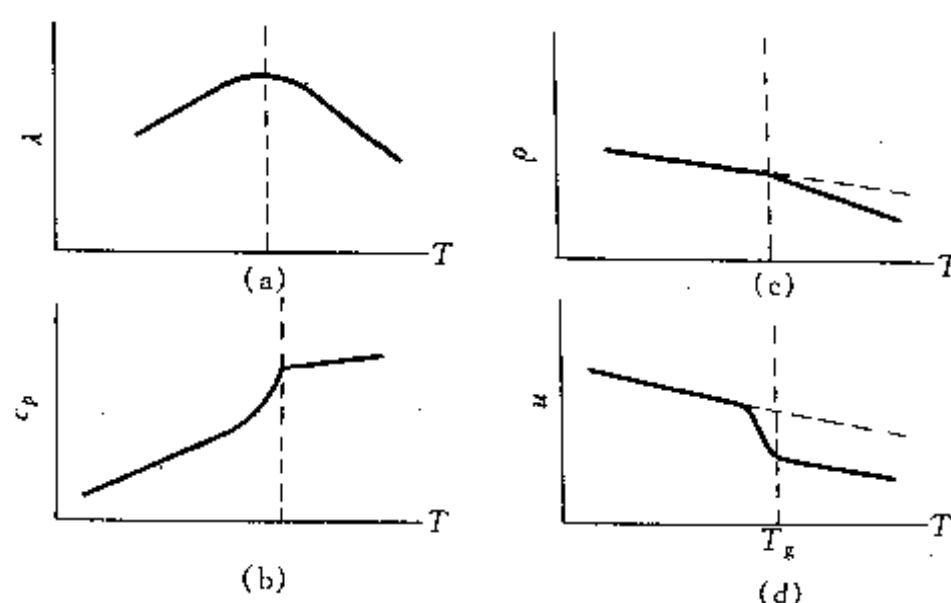


图 1-106 非晶态高聚物的几种物性参数与温度的关系

- (a) 导热系数  $\lambda$  随温度变化曲线;  
(b) 等压比热  $c_p$  随温度变化曲线;  
(c) 密度  $\rho$  随温度变化曲线;  
(d) 弹性波速度  $u$  随温度变化曲线。

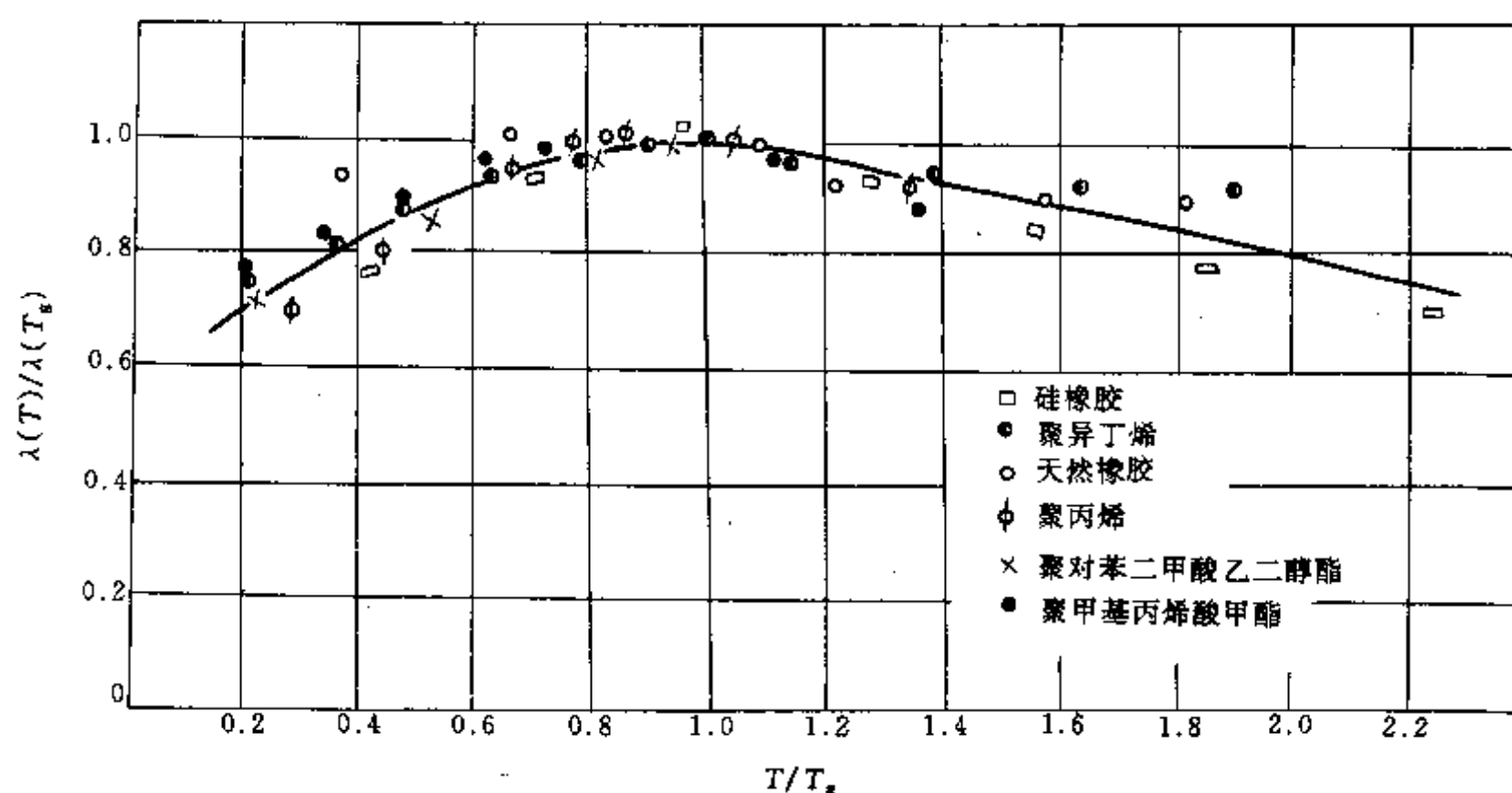


图 1-107 橡胶及其他非晶相高聚物的对比导热曲线



近年来发现,若取对比导热系数  $\lambda(T)/\lambda(T_g)$  与对比温度  $T/T_g$  作图,各种橡胶及非晶高聚物都在一条曲线上,如图 1-107 所示。虽然在  $T_g$  以上时,不同橡胶的对比导热系数有些波动而偏离曲线,但若在  $T_g$  以上以  $\lambda(T)/\lambda(T_g)$  与对比自由体积  $f(T)/f(T_g)$  作图则可完全落在一条线上。说明当温度由  $T_g$  上升到  $T$  时,聚集态结构相同的高聚物的对比导热系数相近。

### 五、导温系数

在高聚物的热物理性质中,还常用到导温系数这一参数。导温系数  $\alpha$  表示物体在冷却或加热时各部分温度趋向一致的能力。导温系数越大,在同样的外部加热或冷却条件下,物料内部各处的温差就越小。反之,  $\alpha$  越小,物体各部分的温差就越大。

$\alpha$  值的大小与导热系数成正比,与热容和密度成反比,其值可用下式计算:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \rho}, \text{ m}^2/\text{s} \quad (1-66)$$

式中  $\lambda$ ——导热系数;

$\rho$ ——材料密度;

$c_p$ ——材料的等压比热容。

表 1-20 列出了一些橡胶的导温系数。一般手册中往往仅列入密度  $\rho$ 、比热容  $c_p$  及导热系数  $\lambda$ , 而  $\alpha$  需按公式计算。

导温系数在确定高聚物加热过程中温度场的分布速度是很有价值的。在确定物料加热或

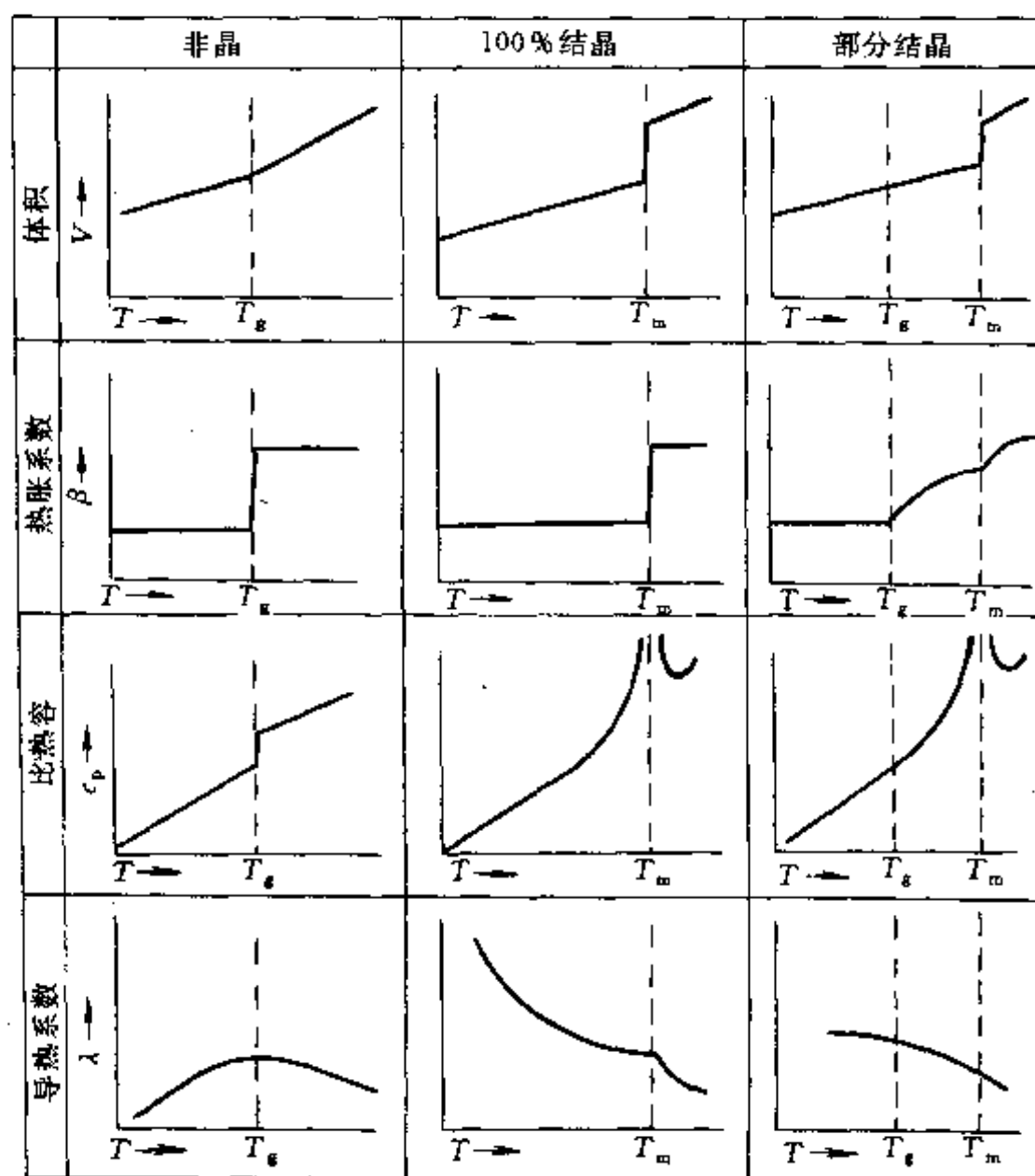


图 1-108 聚合物热物理性质随温度的变化

冷却所需时间时，也需要知道  $\alpha$  值。

材料的热物理性质与它们的分子结构密切相关。分子结构相同的材料，在热物理性质上具有共同的特性。对于非晶相聚合物，如丁苯橡胶、丁腈橡胶等，在玻璃化温度  $T_g$  时，会发生玻璃态转化，热物理性质也发生相应的变化。某些高聚物，如天然橡胶，氯丁橡胶、聚乙烯等，在一定条件下能生成部分结晶，这种部分结晶高聚物的热物理性质，综合了结晶聚合物和非晶聚合物两者的特点。非晶聚合物、100%结晶聚合物及部分结晶聚合物的热物理性质随温度的变化综合于图 1-108。

了解高聚物的热物理性质对机械设计是非常有必要的。它可以指导设计工作者合理地选择机械加工的流道的形状、尺寸及传热面，以确保不同结构的高聚物与相应的加工机械相匹配，优质、高效、低能耗地生产各种聚合物制品。

### 习题与思考题

1. 为什么说橡胶是热的不良导体？
2. 试计算顺丁橡胶处于高弹态时的比热。所需数据请查阅表 1-19。
3. 何谓比热？为什么高聚物高弹态的比热比玻璃态高？根据高分子材料的比热随温度的变化关系，计算传热量时如何选择比热？
4. 何谓导热系数？为什么非晶高聚物的  $\lambda$  随温度的变化规律在玻璃态和高弹态不同？
5. 试分析导热系数与哪些因素有关？

## 第二章 橡胶及塑料制品的原材料与配方

### 第一节 生胶、再生胶及硫化胶粉

#### 一、天然橡胶

##### (一) 天然橡胶的来源

天然橡胶 (Natural Rubber 缩写 NR) 是从自然界的植物中采集的一种高弹性物质。自然界中含有橡胶成分的植物有 2000 多种, 如生长在热带地区的橡胶树, 温带地区的银胶菊和寒带地区的橡胶草等。它们的根、茎、叶、果实等细胞组织和树皮中都含有橡胶成分, 其中以巴西橡胶树含胶最多, 胶质最好, 产量最高, 采集最容易, 目前世界天然橡胶总产量的 98% 以上来自巴西橡胶树。

巴西橡胶树适于生长在热带和亚热带的高温高湿地区, 原为巴西亚马逊河流域野生植物。1876 年开始移植于东南亚地区进行人工种植, 目前已发展成为全世界天然橡胶的集中产地。全世界天然橡胶总产量的 90% 以上产自东南亚地区, 主要是马来西亚、印度尼西亚、斯里兰卡和泰国; 其次是印度、中国南部、新加坡、菲律宾和越南等。因此, 工业上大量使用的天然橡胶主要来自人工栽培的巴西橡胶树。另外还有少量产自北美洲南部一带的银胶菊和中亚一带的橡胶草, 但采集比较麻烦。

巴西橡胶树的皮下有乳管, 在树干下部和根部的乳管最多, 如果斜切树皮切断乳管, 切口处会流出牛奶状乳白色液汁, 这就是胶乳。

每逢割胶季节, 割胶工人按照一定的割胶制度和割胶方法采集胶乳, 再经保护和加工, 制成浓缩胶乳和干固体橡胶。

巴西橡胶树从播种、育苗起到第一次割胶需要 5~7 年时间, 10~20 年为盛产期, 产量最大, 30 年后为衰老期, 逐渐失去经济价值, 需要重新种植。

##### (二) 天然橡胶的生胶品种

刚从树上流出的新鲜胶乳为近中性液体, 很容易发生腐败变质而凝固, 故必须立即加以保护处理和加工。通常是加入鲜胶乳量的 0.05%~0.1% 的氨水, 使用于制造干胶片的胶乳得以短期保存。对用于制造浓缩胶乳者, 氨水用量增加到鲜胶乳量的 0.06%~0.3%。

浓缩胶乳中的总固体物含量在 60% 以上, 主要用于乳胶制品。而绝大部分胶乳需经过进一步加工制成干胶, 这就是通常所说的各种天然生胶。

天然生胶的传统品种主要有烟胶片 (RSS), 绉胶片 (crepes), 风干胶片 (Air dried sheets), 颗粒胶 (granular or crumb rubber) ( $d=1\sim5\text{mm}$ ) 或标准胶, 这是新发展的大宗生胶品种。

##### 1. 烟片胶

烟片胶是天然橡胶中最具有代表性的生胶品种, 过去产量最高。它是以新鲜胶乳经凝固、压片、熏烟等加工制成的表面带菱形花纹的棕色胶片, 在国际上按外观质量共分为七个等级: 特级 (No. 1X RSS), 一级 (No. 1 RSS), 二级 (No. 2 RSS) …… , 五级 (No. 5 RSS) 和等外级, 其质量依次降低。

国产烟胶片按外观质量、化学成分及物理机械性能分为1\*、2\*……5\*级和等外级六个等级。

熏烟干燥的烟气中含有杂酚油,对橡胶有防老化和防腐作用,因此烟胶片综合性能好,保存期长,是天然橡胶中物理机械性能最好的品种,可用于轮胎和其他一般橡胶制品。

## 2. 绉片胶

绉片胶制造方法与烟片胶基本相同,只是干燥时用热空气而不用熏烟。绉片胶又分白绉片与褐绉片两大类,白绉片在胶乳凝固前还必须经过漂白。

白绉片颜色洁白,含杂质少,其物理机械性能比烟片胶稍差,成本更高,适于浅色和彩色制品。褐绉片质量更差,用于较低级制品。

国际上按外观质量将白绉片分为厚、薄两个品种各四个等级,即特级(No. 1 X)、一级(No. 1)、二级(No. 2)、三级(No. 3);将褐绉片也按厚、薄两个品种各分为三个等级(No. 1X, No. 2X, No. 3X)。

国内则按外观质量、化学成分、物理机械性能将白绉片分为特一级、一级、二级、三级四个等级;将褐绉片分为一级、二级、三级三个等级。

## 3. 风干胶片

风干胶片也以新鲜胶乳作原料,加入化学催干剂,用酸凝固,并经压片、风干、烘干等加工制成表面带菱形花纹的浅黄色胶片,颜色较浅,适于白色、浅色和彩色制品。

## 4. 颗粒胶或标准胶

颗粒胶或碎裂胶是60年代发展的天然生胶新品种,由马来西亚首先生产,并在天然橡胶生产国推广使用,成为天然橡胶生胶的最大宗产品,其产量超过了传统产品烟胶片,风干胶片和绉胶片产量之总和。中国颗粒胶产量约占天然胶总产量的70%以上。

颗粒胶粒子大小约1~5mm,使生胶干燥时间由胶片的4~50天缩短为2~8h,其生产周期大幅度缩短,产品质量也容易控制,生产的机械化程度较高。另外,颗粒胶按生胶的理化性能标准进行分级,更能合理区分和判别生胶的内在质量,故又叫标准天然橡胶。各个产胶国家都有自己的技术标准,如按马来西亚标准生产的称为马来西亚标准胶(SMR)。

标准天然橡胶的分级标准是以机械杂质含量和橡胶经 $140^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理以后的塑性保持率(PRI)作为重要的技术指标。PRI值大则橡胶的抗氧化老化性能好,而塑炼时可塑度增加速度较慢,反之亦然。

除上述品种以外,天然生胶还有两类品种的生胶,即:特制固体天然橡胶和改性天然橡胶及衍生物。

特制固体天然橡胶是采用某些特殊的方法将普通的天然橡胶制成具有某些特殊操作性能或理化性能的生胶品种,如恒粘度和低粘度橡胶,易操作橡胶,纯化天然橡胶,散粒天然橡胶,充油天然橡胶,炭黑共沉胶和粘土共沉胶。

天然橡胶改性及衍生物有难结晶橡胶、接枝橡胶、热塑性橡胶、环化橡胶、环氧化橡胶、液体橡胶、氯化橡胶和氢氯化橡胶,各具不同的操作和理化特性及用途。

## (三) 天然橡胶的组成、结构、性质和用途

### 1. 天然生胶的化学成分

天然橡胶的主要成分是橡胶烃,其次是含有少量非橡胶成分,如蛋白质、丙酮抽出物、灰分、水分等,如表2-1所示。各种生胶因制造方法不同,其含量各有差别。各种非橡胶成分的总含量范围一般在6%~9%,含量虽少,但对橡胶的加工和使用性能却有不可忽视的影响。

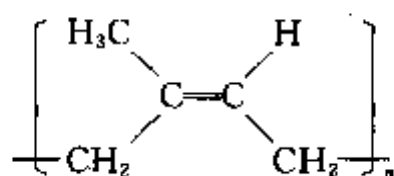
表 2-1 天然生胶的化学成分

组    分	烟胶片	风干胶片	颗粒胶	组    分	烟胶片	风干胶片	颗粒胶
橡胶烃, %	92.8	92.4	94.0	灰分, %	0.2	0.5	0.2
蛋白质, %	3.0	3.3	3.1	水分, %	0.3	0.4	0.3
丙酮抽出物, %	3.5	3.2	2.2				

水分过多易使生胶发霉, 硫化时产生气泡, 并降低电绝缘性能。1%以下的少量水分在加工时可以除掉。灰分主要是无机盐类, 其中的变价金属离子会加快橡胶的老化速度, 必须严格限制其含量。无机盐类的吸水性还会降低橡胶的电绝缘性能。蛋白质具有吸水性, 会影响橡胶的电绝缘性和耐水性, 但其分解出的胺类物质又是橡胶的硫化促进剂和天然防老剂。丙酮抽出物主要是一些高级脂肪酸类和类脂物, 是橡胶的天然增塑剂、防老剂和硫化促进剂, 对橡胶的塑炼、混炼和硫化过程起着良好的促进作用。

### 2. 天然橡胶的分子结构

科学研究已经证明, 天然橡胶 98%以上是顺式-1,4-聚异戊二烯构成的线型(链状)高分子化合物, 其重复结构单元为  $C_5H_8$ , 故天然橡胶的分子通式一般用  $-(C_5H_8)_n-$  表示, 其分子的化学结构式为:



式中  $n$  为聚合度, 其平均值约为 10000 左右, 分子量分布指数 ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) 在 2.8~10 之间, 分子量分布很宽。每个重复结构单元中都有一个双键, 分子结构中的不饱和程度很高, 每一个双键的碳原子上都有一个侧甲基 ( $-CH_3$ ), 这些都支配着天然橡胶的化学与物理性能。

### 3. 天然橡胶的性质

常温下天然橡胶具有高弹性, 弹性模量很小, 为 2~4MPa, 约为钢铁的 1/30000; 伸长率很大, 可达 1000%以上, 为钢铁的 300 倍; 在 0~100℃温度范围内的弹回率可达 50%~85%以上。随着温度的升高生胶会慢慢软化, 到 130~140℃时慢慢开始流动, 至 160℃以上变为粘流体, 200℃开始分解; 温度降低又慢慢变硬, 弹性减小, 0℃左右弹性大大减小, 至 -72℃以下进入玻璃化状态, 变为硬而脆的固体。

天然橡胶属于结晶性橡胶, 低温下和外力拉伸作用都会产生结晶, 自补强性大, 纯胶硫化胶拉伸强度可达 17~25MPa。

天然橡胶具有良好的耐屈挠疲劳性能, 动态滞后损失小, 生热量低, 并具有良好的气密性、防水性、电绝缘性和隔热性及耐寒性。

天然橡胶具有二烯类高分子化合物的一切化学反应特性, 如反应速度慢, 反应不完全、不均匀, 并具有多种反应并存的现象, 如氧化裂解反应和交联结构化反应并存等, 还能进行氢化、氢卤化及卤化等加成反应。但在各种化学反应中, 从工艺角度来看, 最重要的是氧化裂解反应和结构化反应, 前者是橡胶大分子的氧化裂解过程, 它是生胶进行塑炼加工的理论基础, 也是橡胶老化的重要原因; 后者是橡胶分子间发生化学交联, 形成空间网状结构的过程, 是橡胶硫化加工的理论基础。

总之, 天然橡胶的综合物理机械性能优于其他任何橡胶, 只是耐热氧老化性能和耐油类非极性溶剂溶胀性能不如其他橡胶。

另外，天然橡胶的加工工艺性能优于其他所有橡胶，如塑炼、混炼比较容易，配合剂易于混入和分散均匀，生热量少，压型收缩率小，成型粘着性好等。

#### 4. 天然橡胶的用途

天然橡胶具有最好的综合物理机械性能和工艺加工性能，是用途最广泛的通用橡胶品种，适用于制造各种轮胎（特别适用于制造载重量大的大型轮胎和卡车胎），也用于各种胶带、胶管和工业橡胶制品、医疗卫生制品及日常生活制品。总之，除了某些具有特殊性能要求的制品（如特别耐油、耐热、耐腐蚀、耐辐射、耐严寒的制品）以外，其他各种橡胶制品都可以用天然橡胶制造。故天然橡胶是用途最广泛的通用橡胶品种。

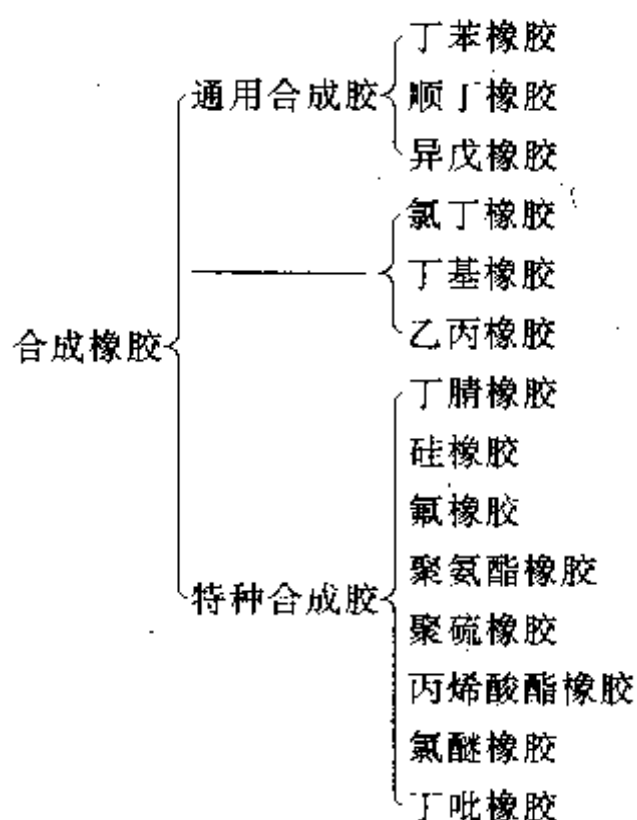
### 二、合成橡胶

合成橡胶（Synthetic rubber，缩写SR）是由某些低分子物质作为原料，经过各种化学反应制成的高分子弹性体物质。这些低分子原料化合物称为单体，大量使用的单体有乙烯、苯乙烯、丙烯、丙烯腈、异丁烯、丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯等。这些单体的主要来源有三个方面：一为石油和天然气；二为煤和石灰石；三为农林产品。

石油和天然气为单体来源不仅单体资源丰富，成本低廉，而且能够获得多种多样的单体。中国的石油和天然气资源非常丰富，对合成橡胶工业发展提供了十分有利的条件。

合成橡胶的种类很多，按其性能和用途分为通用合成橡胶及特种合成橡胶两大类。凡是性能与天然橡胶相同或接近，大多数物理机械性能和加工工艺性能较好，能广泛用于轮胎制品和其他大多数橡胶制品的合成橡胶，称为通用合成橡胶；而大多数性能较差，只有某一项或某几项物理机械性能特别优越，不能用于轮胎和一般橡胶制品，专门用于具有某些特殊性能要求的制品的合成橡胶称为特种合成橡胶。必须指出，通用合成橡胶与特种合成橡胶之间并没有严格的界限，有些原来属于特种用途的合成橡胶，随着加工性能和物理性能的不断改善，其用途不断扩大，已逐渐变为通用合成橡胶了，因此有些合成橡胶既是特种合成橡胶又是通用合成橡胶。

现有合成橡胶的品种和分类如下：



随着国民经济和现代科学技术的不断发展，对橡胶的需求量越来越大，对橡胶的使用性能要求也越来越苛刻，如高度的耐油性、耐化学腐蚀性、耐磨性、气密性、耐高温、耐严寒、耐辐射、耐燃烧等性能，天然橡胶都无法满足。因此，合成橡胶的出现和发展，不仅在数量

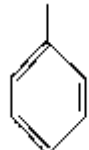


上,而且从质量都弥补了天然橡胶的不足,对促进和保证现代科学技术和国民经济的发展具有特别重大的意义。

下面仅就目前最常用的几种合成橡胶的主要性能和用途加以介绍。

### (一) 丁苯橡胶

丁苯橡胶 (Styrene-butadiene rubber, 缩写 SBR) 是丁二烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 和苯乙烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) 的共聚物。



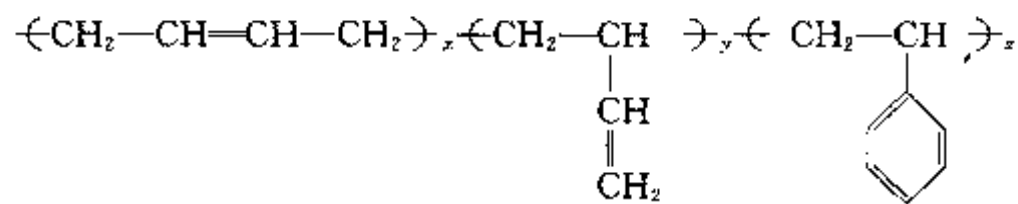
依据聚合方法不同分为乳聚丁苯橡胶和溶聚丁苯橡胶两大类。以乳聚丁苯胶产量最多。

乳聚丁苯橡胶根据聚合时苯乙烯单体的投料重量百分比不同分为丁苯-10、丁苯-30、丁苯-50 等品种,其中最常用的是丁苯-30,其分子结构中苯乙烯的质量含量为 23.5%。

按聚合温度不同,乳聚丁苯橡胶又分为高温丁苯橡胶 (50℃ 下聚合) 与低温丁苯橡胶 (5℃ 下聚合) 两大类,低温丁苯橡胶性能较好,产量大,应用广。

低温乳聚丁苯橡胶又分为充炭黑丁苯橡胶、充油丁苯橡胶和充油充炭黑丁苯橡胶等品种。国产苯乙烯含量为 30% 的低温乳聚软丁苯橡胶可以不必塑炼而直接进行混炼。

乳聚丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯两种单体的无规共聚物,其分子的化学结构式可表示如下:



乳聚丁苯橡胶分子中两种单体之间的结合顺序有多种形式并存;丁二烯的加成位置既有 1,4 加成又有 1,2 加成;1,4 加成中又有顺、反两种结构存在,故大分子的结构不规整,又无极性取代基,属于不能结晶的非极性橡胶。苯乙烯的存在降低了大分子链的不饱和程度;苯侧基体积庞大、丁二烯的侧乙烯基存在都使大分子链的柔顺性降低。

丁苯橡胶的不饱和程度比天然橡胶低,双链活性也比较低,故耐热耐老化性能比天然橡胶更好,硫化速度较慢,不易发生焦烧现象,硫化平坦性较好,不易过硫。其耐磨耗性、气密性、电绝缘性也比天然橡胶好。

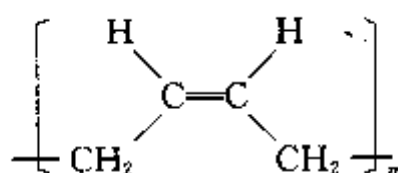
但是,丁苯橡胶的弹性、耐寒性较差,滞后损失大,纯胶硫化胶的强度低,耐屈挠龟裂性和抗裂口扩展性较差;胶料的工艺加工性能较差,表现在混炼时不易吃粉,生热升温快,压型收缩率大,成型粘着性差等,其优缺点随分子中苯乙烯含量比例的增大而表现更甚。

但是,由于丁苯橡胶的成本低廉,其物理机械性能和工艺加工性能之不足可以通过调整配方(如与天然橡胶并用)和工艺条件得到改善或克服,故丁苯橡胶是目前产量和消耗量最大的通用型合成橡胶。其中丁苯-30 在多数情况下可以部分代替或全部代替天然橡胶用于轮胎和其他一般的橡胶制品。

### (二) 顺丁橡胶

顺丁橡胶 (Butadiene rubber 缩写 SR) 是顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的简称,是丁二烯单体在专门的催化剂作用下通过溶液聚合制得的高分子弹性体。依据所用催化剂类型不同可分为钴型、镍型、钛型和锂型四种。依据顺式-1,4 结构含量的多少又可分为高顺式(含量在 96%~98%)、中顺式(含量在 85%~95%)和低顺式(含量在 32%~40%)三种。目前生产和使

用最多的是高顺式顺丁橡胶，其分子的化学结构可表示为：



其分子链结构规整，无侧基，非极性，属于结晶性橡胶；分子链非常柔顺，每个链节中都有一个双键，不饱和度较高，但分子量分布较窄，平均分子量也比天然橡胶小。

顺丁橡胶分子中的双键活性比天然胶低，故硫化反应速度较慢，介于天然橡胶和丁苯橡胶之间，耐热耐老化性能稍优于天然橡胶。

顺丁橡胶结晶温度比天然橡胶低，拉伸结晶速度也比天然橡胶慢，故纯胶硫化胶强度低，必须用碳黑进行补强。

顺丁橡胶的弹性和耐寒性优于天然橡胶（高顺式顺丁橡胶的玻璃化温度为 $-105^{\circ}\text{C}$ ），在通用橡胶中是最好的，且动态生热量少，滞后损失小，耐磨耗性能优异。

但生胶的冷流性大，不利于包装和贮存；硫化胶抗湿滑性差，耐撕裂性差，尤不耐裂口扩展，顺丁橡胶轮胎老化后产生崩花掉块现象。工艺加工性能较差，如开炼机混炼时胶料的包辊性差，密炼时胶料的自粘性和成团性差，压延压出时胶料的收缩率较大。

顺丁橡胶优异的弹性、耐寒性与耐磨性，原料来源丰富，价格低廉，其性能上的缺点又可以通过调整（如与天然橡胶并用）配方和工艺条件得到改善，故是目前合成橡胶中发展速度最快的通用合成橡胶品种，主要用于轮胎制品，在路面条件较差、环境温度很低、车速较高的情况下，可以显著地改善轮胎的耐磨耗性能，提高其使用寿命，还可广泛用于其他要求弹性、耐寒性和耐磨性高的橡胶制品，如胶带、胶管、胶辊、胶鞋等。目前顺丁橡胶的产量和消耗量在合成橡胶中居第二位，仅次于丁苯橡胶。

### （三）异戊橡胶

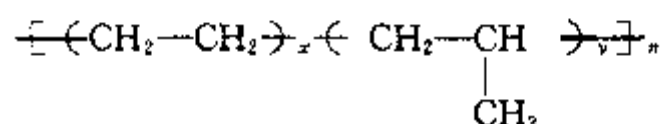
异戊橡胶（isoprene rubber 缩写 IR）是顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的简称，它是异戊二烯单体定向聚合的高分子弹性体，其分子的化学结构与天然橡胶相同，分子中顺式-1,4结构的含量依催化剂种类不同而异，用齐格勒型催化剂时，含量为97%，其他类型含量也都在92%以上，故异戊橡胶的性能与天然橡胶十分相近，又称为合成天然橡胶。但异戊橡胶的质量更均一，纯度更高，非橡胶成分与凝胶含量更少；硫化胶的耐水性、电绝缘性和耐老化性能比天然橡胶更好。配方相同时，异戊橡胶硫化胶的拉伸强度、耐撕裂强度和硬度、定伸应力比天然橡胶略低。硫化速度稍慢，因此必须适当增加促进剂的用量。

异戊橡胶的用途与天然橡胶大致相同，一切使用天然橡胶的制品几乎都可以用异戊橡胶代替，是现有合成橡胶中综合物理机械性能最好的一种通用橡胶，只是因单体来源困难，成本高而限制了它的发展和应用。

### （四）乙丙橡胶

乙丙橡胶是以乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ）和丙烯（ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）为主要单体的定向共聚高分子弹性体，包括二元乙丙橡胶（EPM）和三元乙丙橡胶（EPDM）两类。

二元乙丙橡胶是由乙烯和丙烯两种单体共聚而成（ethylene-propylene copolymer，缩写 EPM），其分子的结构式可表示为：

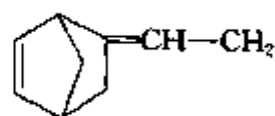


由于分子结构完全饱和，不能用硫黄体系进行硫化，只能用过氧化物硫化。

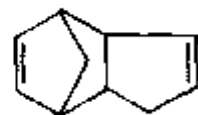
三元乙丙橡胶是在二元乙丙橡胶的分子结构中引入少量二烯烃类第三单体制得的低不饱和性三元共聚物 (ethylene-propylene-diene copolymer)。

三元乙丙橡胶使用的第三单体种类主要有三种：

乙叉降冰片烯 (ENB)：



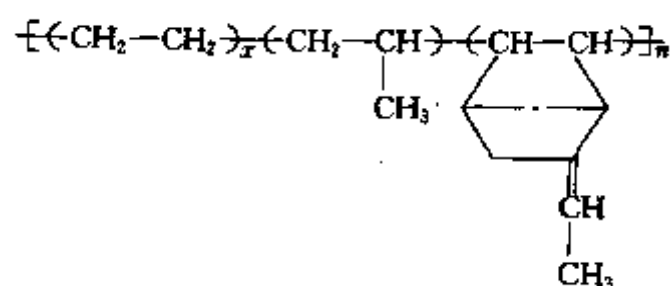
双环戊二烯 (DCPD)：



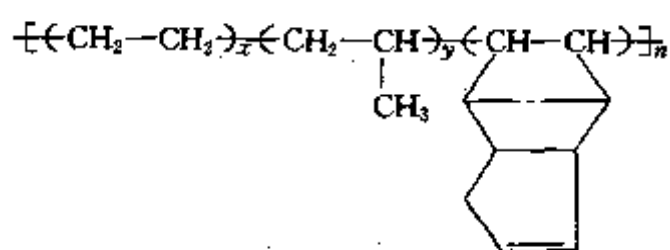
1, 4-己二烯 (HD)： $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

三元乙丙橡胶分子中第三单体的含量很少，只有 2%~5%。依第三单体种类不同，三元乙丙橡胶又分为三种，其分子结构式可分别表示为：

E 型 (乙叉型)：



D 型 (双环型)：



H 型 (己二烯型)：  $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_x \left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \right]_y \left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2) \right]_z$

可以看出乙烯与丙烯共聚结构不规整，不能结晶；大分子主链上无双键，呈饱和状态，三元乙丙胶虽引入了不饱和基团，但双键不在主链上，活性也较低，对主链性质无多大影响；分子链中没有极性取代基团，空间位阻小，分子链比较柔顺。故乙丙橡胶在性能上具有一系列特点。

①乙丙橡胶具有极好的化学稳定性，是现有通用橡胶中最好的，表现在以下几个方面。

耐热氧化性能好。乙丙橡胶在 150℃ 条件下可以长期工作，间歇工作温度可达 200℃，其物理机械性能变化缓慢。

耐臭氧老化性能特别好。在臭氧浓度为  $10^{-4}$  的环境条件下，乙丙橡胶经 2430h 仍不龟裂，而耐臭氧老化性能较好的丁基橡胶经过 534h 便产生较大的裂口，氯丁橡胶则只有 46h；在臭氧浓度为 30% 时，氯丁橡胶只需 7min 即有裂纹产生，而乙丙橡胶经 1h 后仍无变化。

耐天候老化性能好。乙丙橡胶在日光下曝晒 3 年不见裂纹。丁苯橡胶只经 5 天即出现裂口，70 天断裂，天然橡胶 150 天就出现大裂口。

耐化学腐蚀性能好。乙丙橡胶对各种极性的化学药品和酸、碱有较大的抗耐性，长时间接触后其性能变化不大。

②乙丙橡胶具有良好的弹性，回弹率可达 50%~60%，仅次于顺丁橡胶和天然橡胶，而且在低温下的弹性保持性较好，-57℃ 才变硬，-77℃ 变脆。

③乙丙橡胶的电绝缘性能优良，尤其是耐电晕性能极好，优于丁基橡胶，可达 2 个月以

上。而丁基橡胶一般不超过 2h。加之乙丙橡胶的吸水性小，故浸水后的电绝缘性能也很好。耐热水和水蒸气性能亦很好。

但乙丙橡胶的硫化速度太慢。二元乙丙橡胶不能用硫黄进行硫化，使其应用受到限制。三元乙丙橡胶虽引入了少量不饱和基团，可用硫黄硫化，但硫化速度仍旧很慢，难以与二烯烃类橡胶并用，其中 E 型三元乙丙橡胶的硫化速度相对是最快的，但也难以与二烯烃类橡胶并用。

乙丙橡胶纯胶硫化胶强度低，必须用炭黑及其他填料补强后才具有使用价值。

乙丙橡胶的工艺加工性能不好，开炼机混炼包辊性很差，操作困难；密炼机混炼时炭黑的分散困难，必须采用逆混方法才能保证混合质量；胶料的自粘性和互粘性都很差，成型时粘合困难。对油类非极性溶剂的抗耐性差。

乙丙橡胶是制造耐热输送带、蒸汽胶管和耐化学品腐蚀的密封制品的良好材料，也极适于桥梁码头缓冲及减震器材，各种防水材料，轨道枕垫和各种胶板、护套等，又是电线、电缆的良好绝缘材料，特别适用于高、中压电缆。还可制造各种汽车配件和各种海绵。

另外，乙丙橡胶单体来源丰富，成本低廉，是一种极有前途的合成橡胶。

#### (五) 氯丁橡胶

氯丁橡胶 (chloroprene or neoprene rubber 缩写 CR) 是 2-氯-1,3-丁二烯的乳液聚合物，其分子的化学结构式为：

$$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$$

氯丁橡胶的类型有三种，G 型、W 型和专用型。

G 型又称硫黄调节型，其聚合温度一般为 40℃，用硫黄作分子量的调节剂，秋兰姆 (TETD) 作稳定剂，故分子结构中含有硫黄和秋兰姆，其中最常用的为 GN-A 型氯丁橡胶。国产通用型氯丁橡胶即属此类，其物理机械性能良好，尤其是弹性和抗撕裂性能在氯丁橡胶中比较突出。硫化速度快，单纯使用金属氧化物即可进行硫化。但储存稳定性差，加工时容易发生焦烧和粘辊现象。国产胶新的型号表示为 CR-12 型。

W 型又称非硫调节型。聚合时用硫醇化合物作分子量调节剂，故分子中不含硫黄，国产为 54-1 型或 CR-2322 型，其生胶的贮存稳定性较 G 型好，加工时不易粘辊和发生焦烧。硫化胶耐热性和抗压缩变形性良好，但结晶性较大，硫化速度慢，必须同时采用金属氧化物和促进剂 NA-22 才能硫化。

粘接型氯丁胶是氯丁橡胶最重要的专用橡胶品种，相当于国产 CR-2442 型氯丁橡胶，具有结晶速度快，结晶度高的特点。

氯丁橡胶分子结构中反式-1,4 加成结构含量在 80% 以上，大分子呈规整的线型结构；分子的不饱和程度高，但双键碳原子上的极性氯原子既降低了双键的化学活性，又增加了分子之间的作用力和结晶性，使氯丁橡胶具有一系列优良特性。

氯丁橡胶的强伸性能与天然橡胶相近。拉伸结晶，属自补强性橡胶。纯胶硫化胶拉伸强度可达 27.5MPa，断裂伸长率可达 800%。

耐老化性能优良，其耐热老化性，耐臭氧老化性和耐天候老化性在通用橡胶中仅次于乙丙橡胶和丁基橡胶。耐热性能与丁腈胶相当。

耐燃烧性能优异，在通用橡胶中最好。不延燃，断绝火源即自行熄灭。

耐油类非极性溶剂性能优良，仅次于丁腈橡胶，优于其他通用橡胶。

耐化学腐蚀性能也很好，除强氧化性酸以外，一般酸碱介质几乎没有影响。

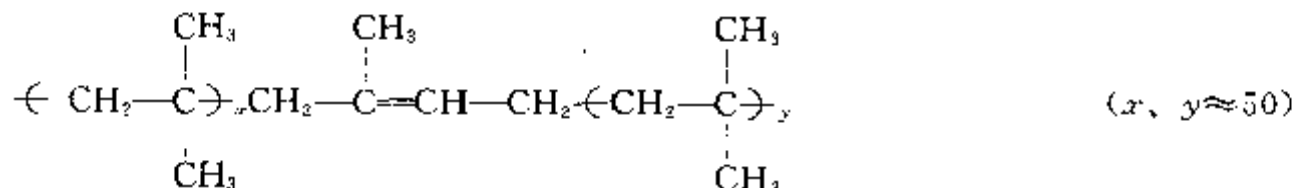
粘合性能良好,尤适于常温粘接。初粘力大,粘接强度高,适用范围广泛,工艺操作简便。

但氯丁橡胶的贮存稳定性差,一般在贮存中易硬化变质。通用型氯丁橡胶在 30℃ 下贮存时间不能超过 10 个月。W 型氯丁橡胶可贮存 40 个月之久。氯丁橡胶的电绝缘性能较差,加工性能对温度变化敏感,混炼温度在 70~90℃ 范围内容易粘辊,故塑混炼温度控制在 70℃ 以下为宜,而压延温度在 90℃ 以上为宜。氯丁橡胶的耐寒性能较差。密度大于其他橡胶,为 1.25。

由于氯丁橡胶的综合物理机械性能较好,并具有耐燃、耐热、耐腐蚀和耐油等优良性能和良好的粘合性能,故既是特种用途的合成橡胶,又是很好的通用橡胶,广泛用于各种橡胶制品,如轮胎的胎侧,耐热耐燃输送带,耐油耐化学腐蚀的胶管,耐腐蚀容器衬里,汽车和拖拉机配件,胶板和胶辊,电线电缆外包皮和门窗密封胶条等。也是各种氯丁橡胶胶粘剂的重要原料。

#### (六) 丁基橡胶

丁基橡胶(缩写 IIR)是异丁烯( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )与少量异戊二烯(0.5%~3%)(摩尔)于低温溶液聚合的高分子弹性体。其分子的化学结构式为:



丁基橡胶通常按其不饱和程度分为五类,不饱和度分别为 0.6%~1.0%、1.1%~1.5%、1.6%~2.0%、2.1%~2.5%、2.6%~3.3% (摩尔)。也可按生胶的门尼粘度大小和所用防老剂类型分类。

丁基橡胶为线型大分子,结构规整,无极性取代基,属于结晶性非极性橡胶。大分子主链饱和程度高,每个链节上有两个侧甲基,空间位阻大,分子结构紧密,其空间结构呈螺旋状,分子链具有一定的柔顺性。丁基橡胶具有一系列独特性能。

气密性非常好,在所有橡胶中是最好的。在常温下的空气透过系数为  $0.2 \times 10^{-8} \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{m})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,约为天然橡胶的 1/20,顺丁橡胶的 1/30,丁苯橡胶的 1/8,乙丙橡胶的 1/13。

化学稳定性很高。其耐热老化性能,耐臭氧老化性能,耐天候老化性能和耐酸碱腐蚀性能在通用橡胶中仅次于乙丙橡胶,优于其他橡胶。适当配合的丁基胶料硫化胶经 120℃ × 144h 热空气老化后,其伸长率变化不大,拉伸强度仍可保持 70% 以上;树脂硫化的丁基橡胶经 170℃ × 144h 老化后的强伸性能仅下降一半左右,耐热极限可达 200℃。丁基橡胶制品长时间暴露于日光和空气中,其性能变化很小。抗臭氧老化性能比天然橡胶好 10 倍以上。丁基橡胶对除了强氧化性浓酸以外的酸碱及氧化还原溶液有极好的抗耐性,能耐稀的和中等浓度的硫酸和硝酸腐蚀。电绝缘性能和抗电晕性能优于其他一般合成橡胶,仅次于乙丙橡胶。

丁基橡胶拉伸结晶,纯胶硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率较高。低温下不易结晶,耐寒性能较好。缓冲减震性能好(-30~50℃)。

但丁基橡胶滞后现象和滞后损失较大,常温下弹性较差,永久变形大。

丁基橡胶可以用硫黄硫化,但硫化速度很慢,需要用高温和长时间进行硫化,难以与二烯烃类橡胶并用,胶料的自粘性和互粘性差,必须借助于胶粘剂或过渡胶层才能保证粘合效果,但仍比较低。炭黑与丁基橡胶界面上的相互作用较差,补强效果差,必须经高温混炼或热处理才能获得较好的补强作用。

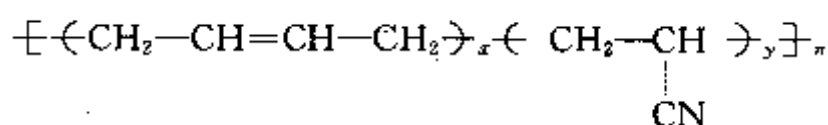


随着不饱和程度的提高,其硫化速度、粘着性,与其他通用橡胶的并用相容性相应增大,但化学稳定性、电绝缘性和强伸性能也相应有所降低。丁基橡胶经卤化改性处理以后可以大大提高其硫化速度和粘着性能,并进一步提高其耐热和耐臭氧老化性能。

丁基橡胶主要用于气密性要求高的制品,如充气轮胎的内胎,其生胶消耗量占丁基橡胶总耗量的近85%;其次是无内胎轮胎的气密层;再就是用于耐热耐老化制品,如轮胎工业中的水胎、风胎和硫化胶囊,耐酸碱腐蚀制品和防腐蚀容器衬里;电绝缘材料,如高、中、低压电缆绝缘胶层和护套;建筑防水材料 and 缓冲减震制品等。总之,丁基橡胶既是特种胶,也是通用合成胶。

#### (七) 丁腈橡胶 (NBR)

丁腈橡胶 (acrylonitrile-butadiene rubber 缩写 NBR) 是丁二烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 与丙烯腈 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ) 两种单体共聚的高分子弹性体。工业上使用的丁腈橡胶大多数为乳液法聚合物,其分子的化学结构式可表示为:



其聚合温度分高温 ( $25\sim 50^\circ\text{C}$ ) 和低温 ( $5\sim 10^\circ\text{C}$ ) 两种,以低温聚合物的工艺性能和硫化胶物理机械性能较好。

丁腈橡胶是目前用量最大的一种特种合成橡胶。种类繁多,依丙烯腈含量和门尼粘度不同分为几十个品种。按用途不同又可分为通用型和特种类型两大类。但最基本的还是依丙烯腈含量不同分为极高含量 (43%以上),高含量 (36%~42%)、中高含量 (31%~35%)、中等含量 (25%~30%) 和低含量 (24%以下) 五个等级。

国产丁腈橡胶分为丁腈-40,丁腈-26,丁腈-18 三个品种,其后面的数字即为丙烯腈百分含量。

丁腈橡胶分子中单体之间无规排列,大部分丁二烯链节按 1,4 加成方式与丙烯腈结合,故丁腈橡胶是极性的和非结晶性不饱和橡胶。

丁腈橡胶具有良好的耐油和非极性溶剂性能,在通用橡胶中是最好的,仅次于聚硫橡胶、氟橡胶和丙烯酸酯橡胶。耐油性能随丙烯腈含量增加而提高。丁腈橡胶的耐热性能优于其他通用橡胶,配方适宜的制品可在  $120^\circ\text{C}$  条件下连续工作。在热油中能耐  $150^\circ\text{C}$  高温,在  $191^\circ\text{C}$  油中浸泡 70h 后仍有屈挠性。并具有良好的耐磨性、耐老化性、气密性和导电性。但丁腈橡胶的弹性、耐寒性、电绝缘性、耐臭氧性都较差。加工性能也较差,塑混炼比较困难,加工收缩率较大,生热量高。上述优点和缺点都随分子结构中丙烯腈含量的增加而表现更突出。

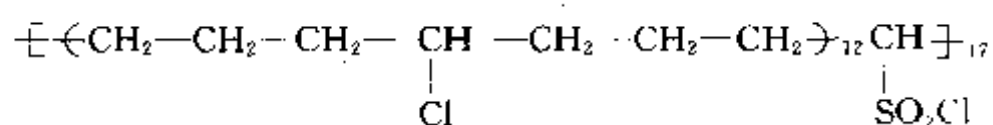
丁腈橡胶广泛用于各种耐油橡胶制品。丁腈-40 一般用于直接与油类接触的高度耐油制品,如输油胶管,各种油封制品和贮油容器衬里及隔膜等。丁腈-26 橡胶用于一般耐油胶管、油箱、印刷胶辊和耐油手套等。丁腈-18 用于低温耐油制品及耐油减震制品等。丁腈橡胶还广泛用于各种需要导出静电的耐油、耐磨制品,如纺织橡胶皮辊和配件等;丁腈橡胶还广泛与其他橡胶,塑料并用以改善性能,扩大应用范围,最常见的就是与 PVC 并用,进一步提高橡胶的耐油性能。

#### (八) 氯磺化聚乙烯橡胶 (CSM or CSPE)

氯磺化聚乙烯 (chlorosulfonated polyethylene) 弹性体是聚乙烯经氯化 and 磺化处理后,其分子结构规整性被破坏而变为常温下柔软而有弹性的聚合物。其商品名称为 Hypalon、AST-MD-1418 命名为 CSM, 国产商品牌号为 CSM (CSPE)。



氯磺化聚乙烯分子的化学结构式为：



取代基—Cl 的引入使聚乙烯的结晶性被破坏而获得高弹性；氯磺酰基（—SO<sub>2</sub>Cl）的存在又提高了其硫化反应的活性，因而它具有两大特性：一是比天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶具有较大的热塑性，不必塑炼即可用于生产；二是因极性和饱和性而具有许多优良性能，如：

耐臭氧、天候、耐热等老化性能优异。制品不需添加任何抗臭氧剂，便可在 10<sup>-4</sup> 的臭氧环境中经 100h 以上无龟裂；耐热温度可达 150℃，但这时应添加适当的抗氧剂，其品种因工作温度不同而异：<120℃宜用防老剂 BA（丁醛-苯胺缩合物）2 份；>120℃宜用 2 份防老剂 BA 与 1 份防老剂 NBC（N，N-二正丁基二硫代氨基甲酸镍）并用。当添加了适当的紫外线屏蔽剂如炭黑、二氧化钛等时，可在大气中曝晒三年以上。耐日光老化性能因品种而异，顺序为 CSM-40>CSM-20>CSM-30。

物理机械性能良好，无炭黑硫化胶的拉伸强度可达 17.7MPa；耐磨性能与丁苯橡胶相近。

耐化学腐蚀性能良好，耐燃性仅次于氯丁橡胶，耐油性仅次于氯丁橡胶和丁腈橡胶。

工艺加工性能好，热塑性比天然橡胶、丁苯橡胶及其他橡胶都大，不需要塑炼，可与各种通用橡胶并用而起到改善其耐老化性能的作用。

但低温弹性较差，压缩永久变形较大，自粘和互粘性差，加入酯类增塑剂虽能提高耐寒性能，却会降低拉伸强度和伸长率，这不利于胶布制品。

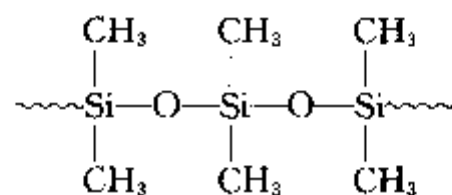
氯磺化聚乙烯橡胶广泛用于耐热、耐油、耐化学腐蚀的工业密封垫圈、衬里、涂层和胶管；电线、电缆外包皮及耐燃、耐候制品，如胶板和胶布制品等。

#### （九）其他合成橡胶

以上所述几种橡胶都是产量和耗量最大，综合物理机械性能和工艺加工性能最好，用途也最广泛的常用的合成橡胶，此外还有一些特种合成橡胶，其一般物理机械性能都比较差，工艺加工性能不好，有些性能甚至很差，价格一般都较昂贵，因而其用途受到很大限制。但又有个别或少数性能特别优越，在技术经济上具有特别重要的意义。所以尽管产量少，用量不大，却又是橡胶工业技术经济上不可缺少的宝贵材料。

（1）硅橡胶（Q） 硅橡胶是由各种硅氧烷缩聚而制成。主链由硅和氧两种原子组成，但因所用的硅氧烷单体的组成不同，可得到不同品种的硅橡胶。

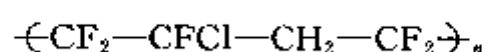
硅橡胶属特种橡胶，其中二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶为通用型，苯基链节在 5% 以下的甲基苯基硅橡胶为耐寒型，苯基链节达 12% 的甲基苯基硅橡胶为耐燃型，甲基苯基乙烯基硅橡胶为耐油型。其中以二甲基硅橡胶应用最广，它是由二甲基硅氧烷缩聚而成，其结构式为：



硅橡胶主链是由—Si—O—所组成，键能大，所以具有较好的耐热性能。两个甲基对称分布在 Si—O 的两边，硅原子的体积比碳原子的大，从而使两个甲基之间的距离增大，又由于 Si—O 键的键长比 C—C 键的大，减弱了甲基之间的相互作用，因此硅橡胶的柔顺性较好，是一种既耐高温又耐严寒的合成橡胶。在各种橡胶中它的工作温度范围最广（-100~300℃），并具有十分优异的耐臭氧老化性能、耐热氧老化性能、耐光老化性能和耐天候老化性能以及良好

的电绝缘性能等。硅橡胶的主要缺点是常温下其硫化胶的抗张强度、撕裂强度和耐磨耗性能比天然橡胶及其他合成橡胶低很多，其价格也比较贵，因而限制了其应用，主要用于军事及航空航天工业的密封减震、电绝缘材料和涂料，以及应用于医疗卫生制品。

(2) 氟橡胶 (FPM) 氟橡胶是由含氟单体(通常是含氟烯烃)通过聚合或缩合而制成的。氟烯烃单体聚合的氟橡胶，目前大量应用的有两种：一种是三氟氯乙烯与偏二氟乙烯在 $-20\sim-50^{\circ}\text{C}$ 的共聚物，称为凯尔(Kel-F)型氟橡胶，其含氟量一般不大于50%，结构式如下：



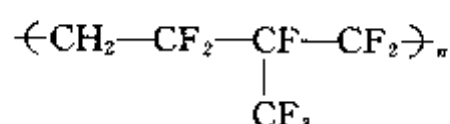
从结构上看，凯尔型氟橡胶分子结构规整，且极性很强，容易形成结晶，但分子链中引入氯原子后，可减轻结晶倾向，提高分子链的柔顺性，从而改善橡胶的弹性。此外氯原子容易被取代，硫化较易进行。凯尔型氟橡胶的主要性能特征如下。

①为结晶性、饱和、极性的橡胶，具有良好的耐热性、耐臭氧老化性、耐化学腐蚀性和耐油性，但耐寒性较差。

②具有很好的气密性(与丁基橡胶相近)。

③需用过氧化物、有机胺类及其衍生物来硫化。

另一种氟橡胶是全氟丙烯与偏氟乙烯的共聚物，称为维通(Viton)型氟橡胶，其含氟量为65%，结构式如下：



其性能与凯尔型相似，但耐热性、耐溶剂作用及化学稳定性都比凯尔型的好。

氟橡胶主要用于现代尖端技术及工业部门的耐高温、耐油、耐腐蚀、耐高真空和耐辐射等密封和防护制品。

(3) 聚氨酯橡胶(U) 聚氨酯橡胶是聚氨基甲酸酯橡胶的简称，由聚酯(或聚醚)与二异氰酸酯类化合物缩聚而得。通常把聚氨酯橡胶分为浇铸型、混炼型和热塑型三类，但由于原料、合成和加工方法以及应用目的不同，又出现了与传统类型不同的反应注射型和溶液分散型。

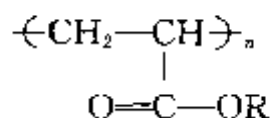
上述五种类型聚氨酯橡胶的加工方法各不相同：浇铸型聚氨酯橡胶主要采用注模成型或无溶剂喷涂；热塑型聚氨酯橡胶的加工方法主要有注射、挤出、压延；混炼型聚氨酯橡胶主要采用模压、挤出、压延；反应注射型聚氨酯橡胶采用特殊注射成型设备，使反应物同时进行反应及注射，该方法兼有浇铸型和热塑型聚氨酯橡胶加工的特点；溶液分散型聚氨酯橡胶加工是将聚氨酯橡胶分散在溶剂或水中，采用涂料或乳胶的加工方法，例如涂刷、辊涂、喷涂、浸渍等。

浇铸型、混炼型和热塑型聚氨酯橡胶的性能略有不同：浇铸型聚氨酯橡胶有较高的机械强度以及较好的耐热、耐溶剂性，但弹性较小；热塑型聚氨酯橡胶有较高的机械强度及较好的低温性能和耐臭氧性能，但耐热及耐溶剂性较差；混炼型聚氨酯橡胶有较高弹性和较低永久变形，但机械强度低。

聚氨酯橡胶的机械强度超过了所有的橡胶，纯胶拉伸强度一般为 $28\sim42\text{MPa}$ ，无须补强。耐磨耗强度比天然橡胶高9倍，比丁苯橡胶高3倍；抗撕裂性、断裂伸长率和定伸应力都高于天然橡胶；弹性、耐寒性、耐油性、耐氧化及臭氧老化性都很好；尤其是硫化胶硬度范围宽，在邵氏硬度 $80\sim90$ 度范围仍具有很好的拉伸强度和抗撕裂强度以及良好的弹性，其高强度、高弹性和高硬度的结合是其他橡胶无法相比的。但耐热性差，长期工作温度在 $90^{\circ}\text{C}$ 以下，

耐水性差，高温下易水解破坏，不耐酸碱腐蚀，动态生热量大。故主要用于高强度、高耐磨和耐油制品，如轮胎、胶辊、胶带、工业密封制品、缓冲减震制品、耐辐射制品等。

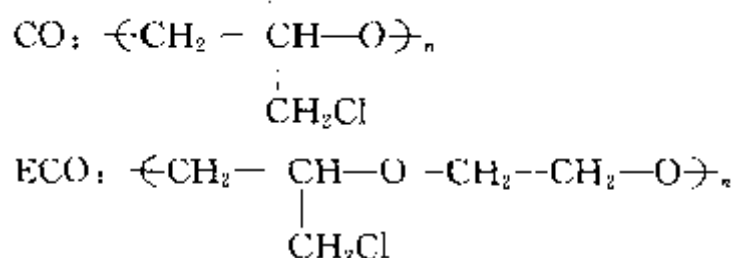
(4) 丙烯酸酯橡胶 丙烯酸酯橡胶为丙烯酸酯的均聚物或丙烯酸烷基酯单体与少量具有交联活性基团的共聚物，最主要的品种是丙烯酸乙酯（或丁酯）与丙烯腈的共聚物，丙烯酸酯橡胶结构通式如下：



其主链为饱和结构，使丙烯酸酯橡胶具有良好的耐氧化和耐臭氧老化性，所含极性酯基使其耐烃类油溶胀性很好，耐油性与丁腈橡胶相近，使用温度为 175~200℃，高于丁腈橡胶，并且耐热性很好。但耐寒和耐水性差。丙烯酸酯橡胶主要用于耐油、耐热的橡胶零部件，尤其暴露于高温下使用最合适，主要用作汽车油封，特别是汽车液压润滑油系统的油封，以及与油接触的电绝缘部件。

(5) 聚硫橡胶 (T) 聚硫橡胶是耐油性能最好的合成橡胶之一。丙酮、四氯化碳甚至芳烃类溶剂都不能溶解它。长时间浸泡后其体积变化很小。但耐热性很差，价格昂贵，工作温度范围较窄，主要用于各种耐油制品和密封材料。液态聚硫橡胶可用作固体燃料推进剂的粘合剂。

(6) 氯醚橡胶 氯醚橡胶是指侧基上含有氯的聚醚型橡胶，是由环氧氯丙烷均聚或与环氧乙烷共聚而制得。有均聚物 (CO) 和共聚物 (ECO) 两种，结构如下：



氯醚橡胶由于在主链上含有一C—O—C—基团，其分子链有较好的柔顺性，因而其弹性和耐寒性都很好（其结晶度仅为百分之几），又因为分子链中含有一CH<sub>2</sub>Cl 极性基团，这又使其具有相当好的耐油性。因此，它是兼有耐油性和耐寒性最好的橡胶之一。

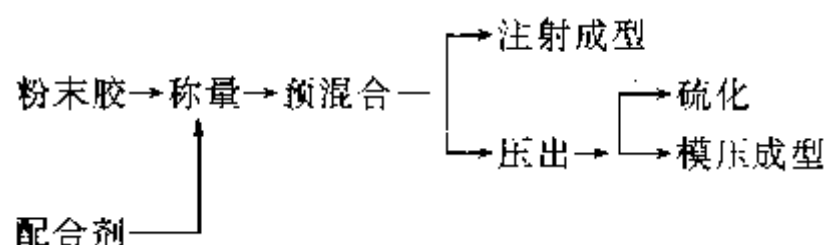
氯醚橡胶是一种饱和的杂链橡胶，其耐热性和耐臭氧性都比丁腈橡胶和氯丁橡胶好。此外还具有良好的气密性，以及极佳的粘着力，可用作汽车、飞机及仪器仪表配件，代替丙烯酸酯橡胶使用，如石油钻井橡胶配件和胶粘材料等。

(7) 丁吡橡胶 丁吡橡胶是丁二烯与 2-甲基-5-乙基吡啶的乳液共聚物。具有优异的耐油与耐寒性能。耐酯类溶剂性能优于丁腈橡胶。粘着性能比羧基胶乳还好，但在空气中的耐高温性能差，且难以与其他橡胶并用。主要用于高级耐油橡胶制品，其胶乳常用于帘布增粘性浸渍液。

### 三、粉末橡胶、液体橡胶、热塑性橡胶

粉末橡胶是粒子直径在 1mm 以下的细粉粒状的固体生胶。可以用固体片状生胶经专门的方法粉碎或磨碎至粒径小于 1mm 的颗粒，并用隔离剂加以隔离制成。也可用胶乳加入隔离剂后经各种方法喷雾干燥成粉末状或用炭黑、淀粉等隔离剂与胶乳共沉制成。也有采用胶囊将乳胶粒子包覆的方法干燥制成粉末状的。目前可以粉末化的橡胶有丁腈橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶和聚氨酯橡胶等。采用的隔离剂有滑石粉、碳酸钙、二氧化硅、炭黑、淀粉、树脂薄膜和皂类等。目前已经商品化的粉末橡胶只有丁腈橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶和乙丙橡胶几个品种。工业上常用的是丁腈粉末橡胶。

粉末橡胶不需塑炼而直接混炼，经与配合剂预混后可用原有开炼机和密炼机混炼，自动称量配合与输送十分方便，混炼时间和能耗大大节省。也可将预混后的物料经连续混炼机和压出、注射等工艺配套实现更高的自动化加工。后者的工艺流程如下：



目前粉末橡胶存在的主要问题是易粘结。

液体橡胶 (liquid rubber) 在常温下为粘稠状可流动性液体，是分子量在 1 万以下的齐聚物。

几乎所有的固体橡胶品种都有相应的液体橡胶，但从分子结构上看，液体橡胶主要是分子内或分子末端带有活性官能团的两种类型。其中以分子带末端官能团的遥爪型液体橡胶性能最好，常见的是末端官能团为羟基 ( $-\text{OH}$ )、羧基 ( $-\text{COOH}$ )、溴基 ( $-\text{Br}$ ) 的二烯类遥爪型液体橡胶和异氰酸基 ( $-\text{NCO}$ ) 为端基的液体聚氨酯橡胶。对于轮胎等一般橡胶制品，以羟端基和羧端基遥爪型二烯类液体橡胶及液体聚氨酯橡胶为好，但综合成本和稳定供应性方面以端羟基丁苯和丁二烯液体橡胶较好。端羟基二烯类液体橡胶的粘度在遥爪型液体橡胶中最低，加工方便，成为广泛开发的对象。

遥爪型液体橡胶经过适当的扩链和交联反应可以形成类似于普通固体橡胶结构和性能的硫化胶。其固化或交联过程中的结构变化如图 2-1。

液体橡胶便于自动化连续化生产，不需大型设备，劳动强度低，适于浇铸、注压、室温硫化及现场喷涂和硫化，节省能耗和设备投资，一般加工流程见图 2-2。

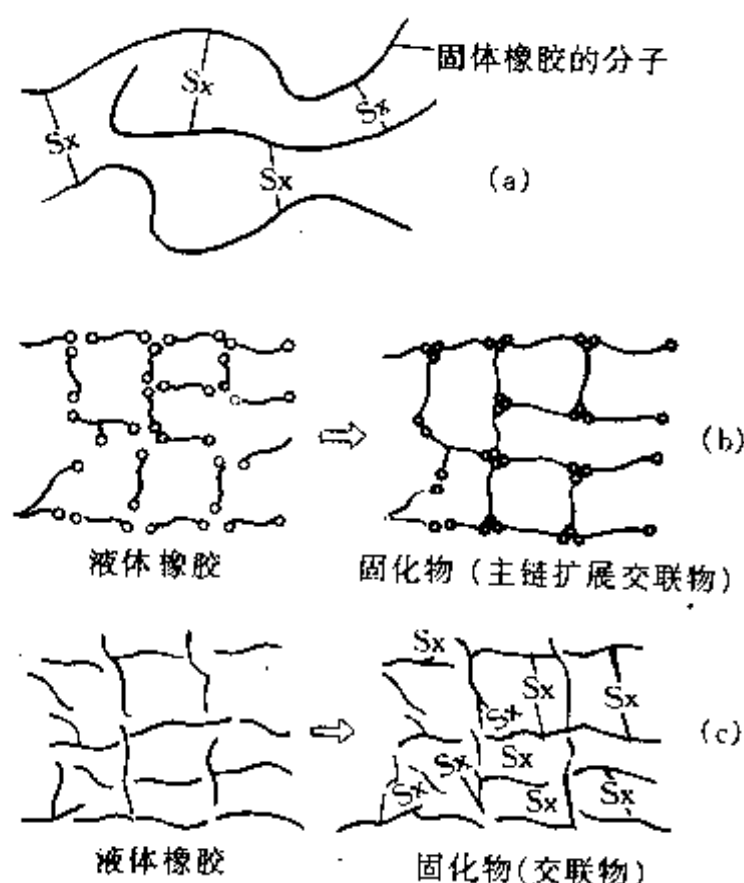


图 2-1 交联橡胶网络结构模型

- (a) 固体硫化胶网络结构；  
 (b). 遥爪型液体橡胶硫化胶网络结构；  
 (c) 非遥爪型液体橡胶硫化胶网络结构

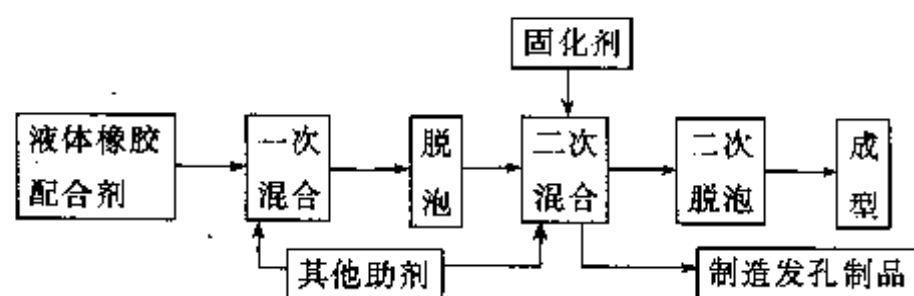


图 2-2 加工流程图

成满足使用要求的各种橡胶制品的一类材料。所有热塑性弹性体一般都能满足 ASTM 关于弹性体的定义，故归入弹性体之列。

热塑性弹性体不需要硫化，又可直接像塑料一样进行加工，故工艺上简便，大大节省能

液体橡胶广泛用于各种胶粘剂、密封防护材料和各种浇注制品中，如轮胎、胶带、鞋底、汽车配件、胶辊等。

热塑性弹性体 (thermoplastic elastomers) 是指在高温下具有热塑性塑料的容易加工成型特点，常温下又具有类似于硫化胶的弹性、机械强度和形变特性等物理机械性能，不需要硫化就可制

耗和设备投资，比一般的硫化胶制品生产周期短、效率高。另外其弹性态和塑性态之间的相互转变是可逆的，仅仅取决于温度变化，故加工时的流失料、边角余料和废旧制品可以重新回收反复使用，可节省材料，降低成本。

热塑性弹性体的特性是因为其分子结构中同时含有柔性的大分子链段部分，也叫软段；又有交联或约束成分，也叫硬段或约束点。常温下，柔顺性大分子链之间形成足够多的物理或化学交联点，如物理的玻璃态聚集相、结晶相、氢键缔合作用点，离解能较低的化学键等，这些约束点起着交联和补强两种作用，使大分子间形成类似于硫化胶的网络结构，并决定着其耐热性能。而柔性段大分子链构成连续相，提供高弹性。在高温下约束点被破坏，材料显示塑性流动性，常温下重新形成，随温度变化而可逆变化，因而材料状态和性能变化也是可逆的。例如图 2-3 所示为聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBS）三嵌段共聚物热塑性弹性体，常温下分子两端的聚苯乙烯硬段之间形成玻璃态硬相（S 相），分散于聚丁二烯柔性链构成的无定型连续相（B 相）中，连续分布的聚丁二烯相为材料提供高弹性、耐寒性和耐屈挠性。而分散在其中的聚苯乙烯玻璃态硬相则起着约束或交联及补强作用，使其具有必要的机械强度和耐热性，这些约束相区可以随着温度的升降而可逆地消失和形成；也可因溶剂的溶解或挥发而消失或形成，从而使材料呈现为热塑性弹性体。

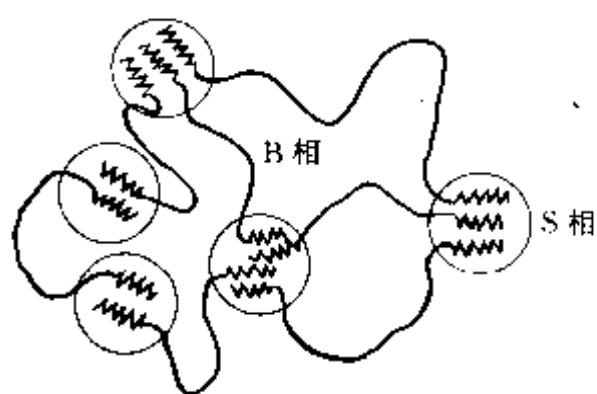


图 2-3 SBS 热塑弹性体结构示意图

S 相——玻璃态聚集相；

B 相——高弹态聚集相

热塑性弹性体可以按交联性质不同分为物理交联型和化学交联型；也可按分子结构不同分为嵌段聚合物（SBS）和接枝聚合物两类；目前的商品习惯按组成为聚烯烃类、苯乙烯类、聚氨酯类、聚酯类、聚硅氧烷类及其他类。聚烯烃类热塑性弹性体是由橡胶与聚烯烃树脂组成的呈两相分离的聚合物混合物，机械共混主要有部分结晶型乙丙橡胶与聚烯烃树脂直接机械共混型和无规乙丙橡胶与聚烯烃树脂动态硫化共混型两种。动态硫化是指在熔融共混过程中使橡胶组分同步硫化的工艺。

热塑性弹性体可用于除轮胎以外的几乎所有的橡胶制品，用途十分广泛。目前主要用于鞋底、胶粘剂、汽车配件、建筑防水和密封材料，电线、电缆、管材及门窗密封条等。唯耐热、耐蠕变性较差，使应用受到一定限制。

#### 四、再生胶

再生胶（reclaimed rubber）是废旧橡胶制品和生产中的硫化胶边角废料经加工处理制成的具有塑性加工性和能重新硫化的橡胶。

再生胶的应用不仅变废为宝，减少环境污染，而且增加了橡胶烃的来源，节约生胶、降低成本，还可改善胶料加工性能和产品的某些物理机械性能。再生胶是十分宝贵的橡胶工业原料。

再生胶的生产方法很多，有蒸汽法、蒸煮法、机械法、化学法、超声波法、辐射法和物理法。但投入工业化生产的仍以机械法和蒸汽法为主，如油法和水油法。物理法正在发展中。快速脱硫法也有小批量生产。其他方法正在研究和试生产。油法工艺简便，适于鞋类及杂胶和小规模生产。水油法除再生工序外，其他各工序与油法基本相同，但再生时间较短，质量更均匀，适于大规模生产和轮胎再生胶制造，其生产工艺流程由切胶、洗胶、粉碎、再生和精炼等工序组成。其中最重要的是再生过程，这是决定再生胶质量的最关键的工序。

再生亦称“脱硫”，它使硫化胶部分降解，破坏原有网状结构，从而使硫化胶可塑性得到



一定恢复。水油法是在带搅拌装置和夹套的立式再生罐中进行。先加入  $80^{\circ}\text{C}$  左右的热热水，再加入再生剂和软化剂、活化剂并充分搅拌后，即可加入经粉碎成粒度为  $0.8\sim 1.0\text{mm}$ ，并已除掉其中的纤维和金属杂质的废胶粉，胶粉与水的用量比例为  $1:2$ ，在搅拌条件下升至规定温度再生。再生剂的配比，用量和再生温度、再生时间依胶粉种类不同而异。再生后的胶料需在清洗罐中用温水清洗去掉其中的悬浮物、游离硫、纤维和污物，并经压榨、干燥和粗炼、过滤后，再经过精炼以排除未再生好的硬胶料和进一步提高其可塑度。

再生过程的实质是在热、氧、机械作用和再生剂的化学与物理作用等的综合作用下使硫化胶网络破坏降解，断裂位置既有交联键，也有交联键之间的大分子链。由于是无规断裂，再生后的产物分为可溶于三氯甲烷的溶胶组分和不能溶解的凝胶组分两部分，而溶胶部分含量是表征再生胶质量的重要指标。再生原理与结构变化如图 2-4 所示，C 种情况才是真实的变化。

再生胶的加工性能好，混炼容易，能耗节省，压延压出流动性好，收缩膨胀率小，表面光滑，花纹清晰，断面规格准确；硫化速度较快，不易焦烧；制品的耐老化性能、耐油和耐酸碱性能良好。但拉伸强度、耐撕裂强度和耐磨耗强度低。

再生胶用途十分广泛，胶鞋海绵中底、轮胎的钢丝圈胶、三角胶条和封口胶条等几乎全部用再生胶制造；鞋底和后跟中大量掺用再生胶，汽车胶板、室内橡胶地毯和某些工业用橡胶压出和模型制品也可部分掺用再生胶。但对物理机械性能要求严格的轮胎胎面胶和内胎胶不能使用。实际上全用再生胶的制品很少，一般多与生胶并用，只要并用少量生胶即可大大改善硫化胶的物理机械性能。但再生胶的分子量很小、颗粒大、质量差、强度低、不耐磨及不耐撕裂等缺点限制了它的应用，其他一些国家已不再生产。

### 五、硫化胶胶粉

近年来，将废旧橡胶制品粉碎成胶粉后不经再生而直接用于橡胶制品的研究开发受到普遍重视，硫化胶粉作为橡胶、填料及复合材料使用，广泛用于轮胎、管带、胶鞋、工业橡胶制品、建筑防水材料及电线电缆等制品。

与再生胶生产相比，胶粉生产工艺上简化、节能，且减少了环境污染；胶粉成本较低，物理机械性能也比再生胶好，适当掺用能取得相当显著的技术经济效益。在汽车载重轮胎胎面和胎侧胶中掺用 5% 的翻胎胶粉，不但降低成本，还可提高行驶里程。除橡胶制品外，用胶粉改性后的沥青铺路可减少路面龟裂和软化变形，提高路面抓着力；用以制成屋顶防水材料也比纯沥青材料更耐用；胶粉改性混凝土作建筑物和地铁地基能隔音减震。

胶粉的种类按制法有三种：常温粉碎法、低温粉碎法和超微细粉碎法 (RAPRA 法)。不同粉碎方法的胶粉形状、粒径和表面形态不同。常温粉碎法胶粉粒径在  $300\sim 400\mu\text{m}$  (12~47 目)，表面较粗糙，有利于与其他材料结合；低温粉碎胶粉的粒径在  $75\sim 300\mu\text{m}$  (47~200 目)，表面较平滑；超微细粉碎胶粉粒径在  $75\mu\text{m}$  (>200 目) 以下。

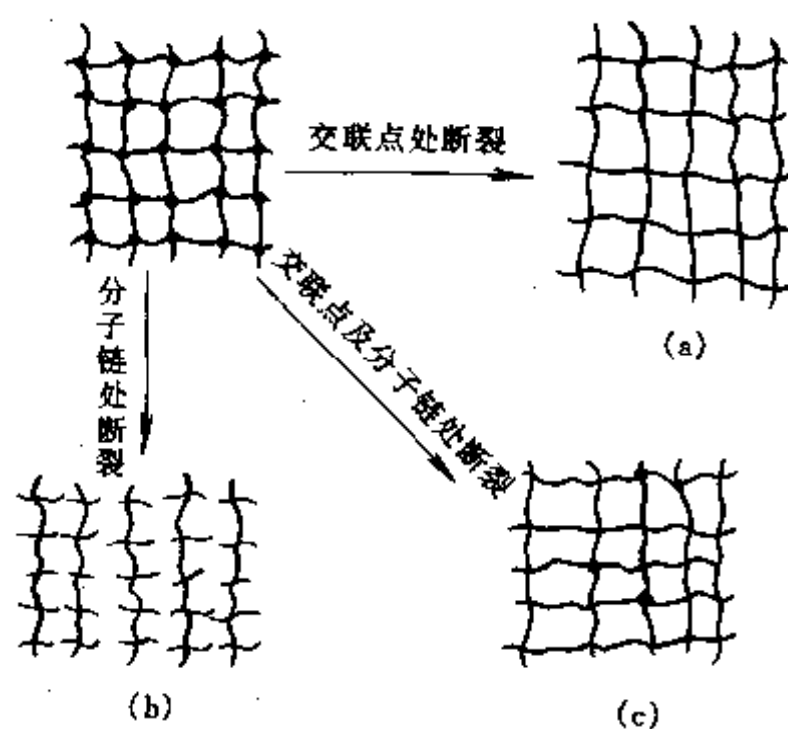


图 2-4 橡胶再生过程结构变化

- (a) 全部交联在交联点处断裂；  
(b) 只在交联点之间的大分子链上断裂；  
(c) 两种情况都有



胶粉的性能依原料来源和制造方法不同而异，常温粉碎胶粉因热历程和氧化过程长而性能略低于其他胶粉。胶粉的粒径愈小，胶料的强伸与磨损性能愈接近无胶粉胶料，但掺加胶粉后胶料的耐动疲劳性能及抗裂口扩大性能均有不同程度的提高，粒径愈小提高的幅度愈大。

塑料中添加胶粉后能使抗冲击性能得到不同程度的改善，只是拉伸强度下降。

## 第二节 塑料树脂的种类、特性和用途

塑料的分类方法有多种，一般可按以下两个方面分类：

按照塑料的使用特性可分为通用塑料、工程塑料和特种塑料。

通用塑料是指常用的塑料品种，一般只能作为非结构材料使用，其产量大，用途广，价格低，但性能一般。主要品种有聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）、酚醛树脂（PF）和氨基塑料等，其产量占整个塑料总产量的80%以上。

工程塑料一般指具有优良的力学性能，可以代替金属作为结构材料使用，能在较宽的温度范围内承受机械应力和较为苛刻的化学物理环境条件作用的塑料材料，如聚酰胺（尼龙，PA）、聚碳酸酯（PC）、ABS树脂（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂）、聚甲醛（POM）、聚苯醚（PPO）和聚酯（UP、PET、PBT）等，跟通用塑料相比，其产量较小，价格较高，但具有优异的机械力学性能、电性能、化学稳定性、耐热性、耐磨性和尺寸稳定性等。

特种塑料是指具有某种特殊性能或功能的塑料，如高耐热性、耐腐蚀性和电绝缘性等。氟塑料、聚酰亚胺等即属此类，还包括专用的改性塑料，如导电塑料、导磁塑料和导热塑料等塑料品种。

第二种是按受热时所呈现的基本行为分类，可将塑料分为热固性塑料和热塑性塑料两大类。

热塑性塑料是指在特定温度范围内，能反复加热软化和冷却硬化，而受热时并不产生交联的塑料，基本上是以聚合物树脂为基础制成的。主要品种有聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）和聚碳酸酯（PC）等。

热固性塑料是指受热后能成为不熔不溶性固体物质的塑料。这类塑料的热固化变化为不可逆变化，失去的塑性再加热时也不能恢复，基本上是以缩聚反应得到的树脂为基础制成，如热固性酚醛塑料和氨基塑料等。热固性塑料具有良好的耐热性，耐腐蚀性，加工性和制品的尺寸稳定性。制品的刚性大，蠕变量小。

热塑性塑料具有优异的物理、机械和电性能；原料来源充足，工艺加工简便，模塑加工方法很多，生产效率高，并具有质轻、比强度高、电绝缘性能优异，可与陶瓷相媲美，耐电弧性能、耐磨性和润滑性能优良，着色性良好等一系列优点。但缺点是热膨胀系数较大，耐热性和尺寸稳定性差，负荷下易变形，且易老化。

这里只就常用的几种通用塑料树脂聚合物的品种、结构、性质和用途加以简要介绍。

### （一）聚乙烯

聚乙烯（polyethylene，简称PE）是乙烯为单体的聚合物，其分子式为 $-(CH_2-CH_2)-_n$ 。具有优良的电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、耐低温性能和加工流动性能；原料乙烯单体来源丰富、价格低、发展速度非常快，是世界上产量最大的塑料树脂品种。目前的产量约占塑料树脂总产量的1/3。

目前按密度的不同分为高密度聚乙烯（HDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）和甚低密度聚乙烯（VLDPE）等类别。

低密度聚乙烯系用高压法聚合而成，又称高压聚乙烯，其分子链上含有较多的长短支链（每 1000 个碳原子中平均含有约 21 个支链），故结晶度较低（45%~65%），相对密度较小（0.910~0.925），质轻，柔性、耐寒性、耐冲击性较好。广泛用于生产薄膜、管材、电缆绝缘层和护套。

高密度聚乙烯系采用低压法生产的，又称为低压聚乙烯。分子中支链少，结晶度高（85%~95%）、相对密度高（0.941~0.965），工作温度、硬度、机械强度和耐化学品性能均较高；适用于中空吹塑、注塑和挤出法制成各种塑料制品，如各种瓶、罐、桶等容器及鱼网、捆扎带，并可用作电线、电缆包覆层、管材、板材和异型材料等，已取代 LDPE 成为最主要最通用的电线、电缆绝缘材料，也是价格最低的汽车用材料。

线型低密度聚乙烯除具有一般聚烯烃特点之外，其抗张强度、抗撕裂强度、耐低温性、耐热及耐穿刺性均好于 HDPE 和 ZDPE，是近年来新开发并得到蓬勃发展的一种新型聚乙烯，它是乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物。其分子结构和 HDPE 一样呈直链状，分子链上有许多短小而规整的支链，其长度大于 HDPE 的支链，而没有 LDPE 的长支链，故分子结构的规整性、密度和结晶性介于 HDPE 和 LDPE 之间，而更接近于 LDPE。分子量分布较 LDPE 窄，平均分子量较大，故熔体粘度较 LDPE 大，加工性能较差，但其性能与 LDPE 相近而又兼有 HDPE 的特点。

甚低密度聚乙烯（VLDPE）系用新型低压聚合工艺，由乙烯和极性单体（如乙酸乙烯酯、丙烯酸或丙烯酸甲酯）共聚制成的新型线型结构树脂，商品名称为“Ucar FLX”树脂，其相对密度低于普通 PE 的下限 0.912，故具有其他类型 PE 所不能比拟的柔软度、柔顺度，但仍具有较高密度线型 PE 的力学及热学特性。VLDPE 可用于制造软管、瓶、大桶、箱及纸箱内衬、帽盖、收缩及拉伸包装薄膜、共挤出膜、电线电缆料和玩具等。在某些方面可与热塑性 PU 竞争，可用一般 PE 的挤出、注塑及吹塑设备成型加工。

另外还有一种超高分子量的聚乙烯，分子量大于 70 万，属高密度 PE（0.936~0.964），其机械强度远远高于 HDPE，并具有优异的抗环境应力开裂性和抗高温蠕变性，极佳的消音、高耐磨等特性，可以广泛用于工程机械及零部件。但熔体粘度特别高，只能用与 PTFE 相同的制胚后烧结的方法成型。

另外，PE 还可用于与橡胶，如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和丁基橡胶等的共混改性材料，以提高橡胶制品的物理机械性能，改善胶料的工艺加工性能和降低产品成本等，如高密度聚乙烯与丁基橡胶并用制造轮胎的内胎，与天然橡胶并用制轮胎的胎侧等。丁苯橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶与 LDPE 并用，天然橡胶与 HDPE 并用等用于输送带覆盖胶，力车胎和自行车胎的胎面胶、鞋底、夹布胶管和埋吸胶管、轮胎和垫带等，以及耐腐蚀和耐油制品等。

## （二）聚丙烯

聚丙烯（polypropylene，缩写 PP）是丙烯单体在催化作用下聚合而成的聚合物，其分子



结构可表示为  $(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ ，根据分子中甲基的分布状态不同又分为等规 PP（甲基处在分子链的同一侧）、间规 PP（甲基交替处在分子链的两侧）、和无规 PP（甲基分布无规律）。三者性能上差异较大，一般 PP 的等规度控制在 92%~98% 的范围以内，熔体流动速率为 0.1~100。等规 PP 的应用价值大，无规 PP 的性能差，不能单独用作塑料，可用作等规 PP 的助剂。

PP 属线性高结晶聚合物，熔点 165℃，其相对密度仅为 0.89~0.91，在热塑性塑料中最低。等规度越高，结晶度和密度也越大。PP 具有优良的机械性能，耐弯曲疲劳性能优于其他

一般塑料,比PE更坚韧、耐磨、耐热,并有卓越的介电性能和化学惰性,在100℃下几乎不受一般无机酸、碱、盐溶液破坏。室温下对极性有机溶剂稳定,最大的缺点是耐老化性能比PE差,成型收缩率大,耐低温和抗冲击性能差,必须通过复合及共混改性加以改善之。

PP可以用挤出、注塑、吹塑、模压和真空成型等各种方法加工成型,但以注塑法成型为主。

一般PP可用于制造各种包装与阻隔性薄膜,如针刺网膜,电线电缆中金属与橡胶包皮间隔离膜、电容器薄膜、各种单、双向拉伸包装膜。

各种改性PP可用于汽车保险杠、编织带、吸塑薄片、棉纺粗纱管和低压配电箱等。

等规PP与橡胶并用能大大提高橡胶的弹性模量和力学强度,橡胶并用少量无规PP能改善胶料的加工性能,如增大NR的压出性能和硫化胶耐撕裂强度,减小BR胶料的冷流性并改善包辊性和轮胎的抗湿滑性,提高SBR胶料的压出流动性,减少收缩等。

### (三) 聚氯乙烯

聚氯乙烯(polyvinylchloride,缩写PVC)是以氯乙烯为单体的聚合物,其分子结构式为

$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ ,在世界上的产量仅次于PE,居第二位。预计到2000年,中国PVC的生产能力可达200万t,产量约170~180万t,PVC制品产量可达260万t。

PVC生产以悬浮聚合法为主,占总产量的85%,国内占95%。产品为白色无定形粉末。按树脂的颗粒形态不同分为两种:一种为紧密型树脂,俗称“玻璃球树脂”,其颗粒表面光滑,为实心球状结构;另一种是疏松型树脂,颗粒表面粗糙,内部疏松多孔,俗称“棉花球树脂”。我国以“XJ”和“XS”分别表示紧密型和疏松型两种树脂,国家标准则统称为SG。疏松型树脂易于塑化,吸油性好,浸润性好,成型时间短,制品性能较优。

乳液聚合法的单体分散好,可制出0.2~5μm的PVC细粒,因而特别适于制造PVC糊、人造革等。但树脂的杂质较多,电性能较差,故应用范围不如悬浮法PVC广。

本体法PVC纯度高,热稳定性好,透明、易吸收增塑剂;但合成工艺目前尚难掌握,故产量很少。溶液法PVC因成本高,仅适于直接用作油漆涂料,国内尚未生产。

PVC树脂相对密度约为1.4。具有良好的阻燃性和化学稳定性,较高的机械强度。透水率很低,硬PVC长期浸水吸水率低于0.5%,适当选择增塑剂的软PVC吸水率低于0.5%,PVC室温下的耐磨性优于普通橡胶。

PVC对光、热的稳定性较差,无稳定剂时100℃即开始分解,130℃以上分解更快,分解产物HCl会使其变色,由白逐渐变黑。日光中紫外线和氧会使PVC发生光氧化降解而降低其柔软性,最终脆化。但加入热稳定剂后可使在高温加工过程中保持稳定。

PVC的抗冲击性和耐寒性差,工作温度的下限为硬PVC-150℃,软PVC-30℃。电绝缘性则取决于聚合物中残留物数量与各种添加剂,并与受热情况有关。热分解产物HCl会降低电绝缘性能。

添加增塑剂可降低PVC的熔融温度和熔体粘度,调节增塑剂用量可获得软、硬差别很大的PVC产物,根据其软硬程度不同又可以分别采用压延、模压、挤出、注塑和吹塑等不同成型方法进行加工。PVC薄膜通常采用吹塑、压延法制造;板材、管材、棒材、线材及异型材以挤出法生产为主;大型板材、层合材料采用模压法成型;工业零件则多用注塑法成型。

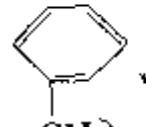
PVC糊广泛用于人造革、壁纸、地板革、阻燃输送带和各种防护涂层等。

改性PVC可用于门窗型材,阻燃电缆料,用于包装材料的单向拉伸收缩膜及植绒面革等。

PVC 用于 NBR 共混改性可提高胶料的耐油、耐热、耐臭氧和天候老化性能, 以及耐磨、耐撕裂性能, 可用于耐油密封橡胶制品、胶辊、劳保用品、胶管和耐油、阻燃输送胶带、纺织橡胶配件、电线、电缆护套等。

#### (四) 聚苯乙烯和 ABS 树脂

聚苯乙烯 (polystyrene 缩写 PS) 是苯乙烯为单体的聚合物, 其分子结构式为

  $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_n$ , 合成方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合。不同聚合方法之产物性能略有差别, 如透明度以本体聚合物最好, 悬浮聚合物次之, 乳液聚合物不透明, 呈乳白色。

PS 分子主链饱和, 有苯侧基、结构不对称、刚性较大, 为无定形、非极性线型高分子。 $T_g$  为  $80\sim 100^\circ\text{C}$ , 相对密度为 1.054; 熔点较低 (约  $90^\circ\text{C}$ ), 熔限较宽, 其熔体充模流动性和加工成型性好。制造各种塑料制品的 PS 的分子量通常在 45000~70000 范围。

PS 主要有通用级和抗冲级两个品种。通用级 PS 为无定型、硬脆性塑料, 抗冲击强度低, 但拉伸强度和弯曲强度等其他力学性能都较好; 电绝缘性优良, 一般不受温度影响; 耐老化性、化学稳定性良好, 能耐一般的酸、碱和盐类介质腐蚀。透光率仅次于有机玻璃。

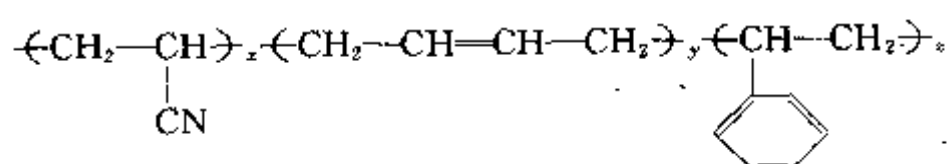
PS 的吸水率很低, 为  $0.02\%\sim 0.06\%$ , 与 NR、SBR、BR、IR、NBR 等橡胶的相容性较好。

但 PS 脆性大, 力学强度不高, 耐热性也差, 需通过共聚或共混进行改性, 使它的性能大大提高。

PS 制品成型方法以注塑法为主, 主要用于光学玻璃和仪器、灯罩、包装材料、电气仪表零件; 包装、保温及装璜泡沫材料及快餐盒等。

目前 PS 的产量仅次于 PE、PVC、PP, 居通用热塑性塑料之第四位。

ABS 树脂为丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三元共聚物。其分子结构可表示为:



ABS 树脂采用乳液法、本体和悬浮聚合法生产, 也可用机械混炼接枝法制造。

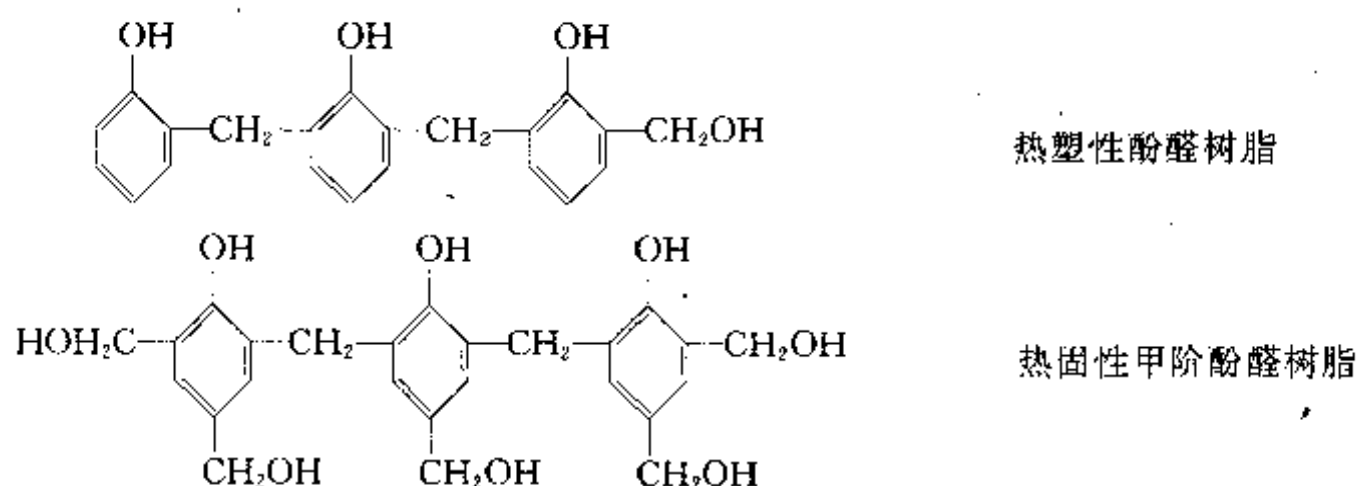
ABS 树脂由三种成分组成, 因此具有三种成分的综合性能, 为坚韧质硬的刚性材料。丙烯腈使树脂具有耐化学腐蚀和一定的表面硬度; 丁二烯赋予树脂以良好弹性和冲击强度; 而苯乙烯则使树脂具有刚性和流动性。所以, 可用改变三种成分配比的方法来控制 ABS 树脂的性质。

ABS 树脂以突出的力学性能和良好的综合性能而成为一类极为重要的工程塑料。主要用途是制造汽车零件、电器外壳、电话机、旅行箱、安全帽等。

#### (五) 酚醛树脂

酚与醛缩聚所得树脂总称为酚醛树脂 (PF), 但通常最重要的是苯酚与甲醛的缩聚产物。

PF 树脂按原料单体配比和催化剂不同分为两种类型: 若苯酚与甲醛摩尔比按 1:0.8, 在酸性条件下反应, 产物为线型分子结构的热塑性酚醛树脂; 若甲醛过量并在碱性条件下反应, 则产物为热固性甲阶酚醛树脂, 两者的分子结构可分别表示为:



这时,两种树脂皆为可溶可熔性聚合物。但热塑性酚醛树脂单纯受热时不会失去塑性流动性,而必须加入专门的固化剂才能固化。热固性树脂单用加热即可逐渐交联固化而失去流动性,此为不可逆变化过程,再受热时也不会恢复。

以酚醛树脂为基础的塑料制品种类很多,性能优良,用途极广,如玻璃纤维增强的层压玻璃钢制品强度大,耐热耐腐蚀性能优良;PF树脂用于纤维复合增强材料,如层压片、胶合板、纤维板和装饰板等。PF树脂是防腐蚀和装饰材料;木粉填充的PF塑料,俗称电木或胶木,大量用于制造普通电器开关、仪表外壳和旋钮等电器制品,电绝缘性和成型性好,成本低。

PF是最古老的合成树脂品种,至今仍是重要的树脂品种,而且在产量上始终处于热固性树脂的前几位。缺点是脆性大,此外由于酚基容易在加热或紫外光下发生变化,形成醌或其他结构,PF的颜色容变得暗淡等,一般可通过醚化、烷基化改性来增加韧性,通过酯化改性来改善其耐热性。

#### (六) 聚酰胺

聚酰胺 (polyamide, 缩写 PA) 又称尼龙,是分子主链上含有酰胺基团 ( $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ) 的聚合物,是最早发展的工程塑料品种,目前的产量亦居工程塑料的首位。

PA是由二元酸与二元胺缩聚制成的高聚物,也可由内酰胺自聚而成。PA的主要品种有尼龙-6、尼龙-66、尼龙-1010、尼龙-610、尼龙-612等。大分子为线型结构,结晶度较高(40%~60%),为半透明白色粉末或颗粒状,易吸水(吸水率在1%~2.5%范围)。

PA的最大特点是韧性、耐磨性,自润滑性良好,而且这些性能还可利用填充剂、增强剂加以改进。PA的拉伸强度很高(70~210MPa),弯曲强度也很高(110~280MPa);耐油、耐化学腐蚀性能良好,对酸、碱、盐和大多数溶剂都很稳定(酚类可溶解)。

但未填充PA的弹性模量低、拉伸强度和蠕变强度也比较低,力学性能对温度的依赖关系明显,热膨胀性大,吸水性高。这些性能通过纤维增强可大大改进。

PA可用多种方法成型,如挤出、注塑、模压、烧结以及流化床浸渍涂覆等,但最重要的还是注塑成型。

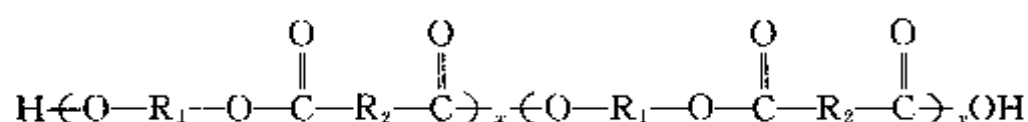
#### (七) 聚酯树脂

聚酯树脂 (polyester resin) 是分子主链中含有酯基 ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ) 的聚合物,又分为不饱和聚酯和饱和聚酯两类。

不饱和聚酯 (UP) 是由不饱和二元酸 (及其酐) 与饱和二元醇缩聚生成的聚合物。主要品种是顺丁烯二酸酐与乙二醇的缩聚物,必要时还加入适当饱和二元酸参加反应,调节树脂



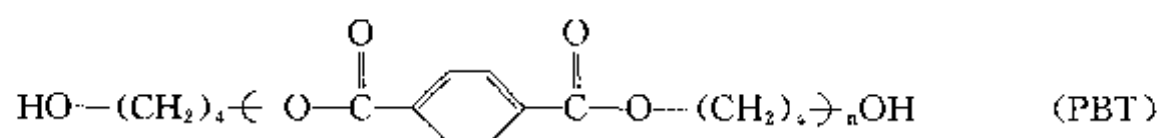
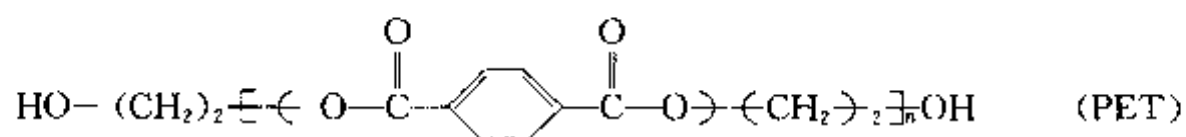
的性能。不饱和聚酯树脂的分子结构可表示为：



式中  $\text{R}_1$  为饱和醇的烃链； $\text{R}_2$  为不饱和酸的烃链。

不饱和聚酯树脂一般为具有不同粘度的液体树脂，在交联剂、催化剂作用下，很容易在室温和接触压力下成型。成型固化后变为交联体型网状分子结构。这样的特性很适于浸渍玻璃纤维及其织物，以制造大型玻璃钢产品，如汽车与舟艇外壳、容器等。也可与玻璃短纤维等制成预混料，再热压模塑成型制成高强度玻璃钢制品，如电工零件、化工防腐制品等，还广泛用于制造胶粘剂。

饱和聚酯树脂又叫线型聚酯树脂，包括聚对苯二甲酸乙二（醇）酯（PET）和丁二（醇）酯（PBT），都是饱和聚酯型热塑性工程塑料，其分子结构分别表示如下：



PET 以前多用于纤维，后又用于制造薄膜，近来广泛用于生产中空容器和油漆涂料。

PET 薄膜是热塑性树脂膜中韧性最大的，在较宽的温度范围内能保持其优良的物理机械性能，长期使用温度可达  $120^\circ\text{C}$ ，能在  $150^\circ\text{C}$  短期使用，在  $-200^\circ\text{C}$  的液氮中仍是柔软的。其薄膜的拉伸强度与铝膜相当，为 PE 薄膜的 9 倍，为聚碳酸酯和尼龙膜的 3 倍，并具有优良的耐候性、透光性、耐化学品性和电性能。

PET 的主要缺点是加工性能差，这是因为其结晶速度太慢所致，通过加入成核剂及其他助剂，以及增强等方法可提高其结晶速度和改善成型加工性。

PET 树脂大量用于汽车和机械设备的零部件、复合包装膜、音像磁带膜和中空包装容器。

PBT 的热变形温度更高， $150^\circ\text{C}$  空气中可长期使用。吸湿性低，苛刻环境下尺寸稳定性仍佳；静、动态磨擦系数低，耐化学腐蚀性能也优良，加工性能优于 PET。

目前 PBT 主要采用注射成型制造机械零件和办公设备等工程制品。

### 第三节 配合剂

#### 一、配合剂的作用

橡胶与塑料都是性能优越，用途广泛的高分子聚合物材料，但是纯粹的聚合物却极少应用，或者说几乎没有什么使用价值，这是因为它们在物理机械性能和使用性能上都有局限或不足，难以满足制品的各种使用性能要求；工艺加工性能也不好，价格也比较贵，故必须在聚合物中同时添加各种化学物质，以改善和提高制品的物理机械性能和使用性能及使用寿命，改善其工艺加工性能，节约聚合物原材料和降低成本等。这些化学物质在橡胶中习惯称为配合剂，在塑料中称为添加剂。

#### 二、橡胶用配合剂的种类与主要作用

虽然橡胶具有极其宝贵的高弹性和其他一系列优良性能，但生胶本身在性能上存在许多缺点，单纯使用生胶并不能制得适合于各种使用要求的橡胶制品。配合剂的加入能改善橡胶性能并降低成本，得到符合实际使用要求的橡胶制品。



橡胶用的配合剂已有几千种，它们在橡胶中所起的作用也很复杂，不仅决定着硫化胶的物理机械性能和制品使用性能与寿命，也影响着胶料的工艺加工性能和半成品加工质量，同一种配合剂在不同的生胶中起的作用不一样，不同的配合剂在同一生胶中起的作用不同，甚至同一种配合剂在同一种橡胶中所起的作用也不止一个。因此，只能根据配合剂在橡胶中所起的主要作用把它们分成硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂、防焦剂、补强填充剂、软化增塑剂、其他专用配合剂等。

### (一) 硫化剂

凡是能与橡胶发生硫化反应或使之交联的物质统称为硫化剂，又称为交联剂。

硫化剂种类很多，还在不断增加。已经使用的硫化剂有硫黄、硒、碲、含硫化合物、金属氧化物、过氧化物、树脂、醌酐类和胺类等。

自从发明橡胶的硫化方法以来至今为止，硫黄一直是天然橡胶和大多数二烯烃类通用合成橡胶的主要硫化剂，虽然后来许多新型硫化剂的出现对提高橡胶制品的性能起了显著的作用，但价格一般都较贵，故仍以硫黄为主。金属氧化物是氯丁橡胶的专用硫化剂，除硒、碲外，其他非硫化合物类硫化剂主要用于饱和性橡胶和特种合成橡胶硫化，最重要的是过氧化物。

#### 1. 硫黄

橡胶工业使用的硫黄一般由含硫矿石经干馏、冷却结晶制得；也可从石油精制废气中分离出的硫化氢回收制得。经不同加工处理后制得的硫黄品种有如下几种。

**粉末硫黄** 系块状硫黄经粉碎、脱酸处理后的硫黄粉末。其细度一般在 200 目以下，特殊可达 600 目左右，是橡胶工业中用量最多、使用最普遍的硫黄品种，适用于包括轮胎在内的绝大多数通用橡胶制品。

**沉降硫黄**、又叫沉淀硫黄。用稀酸使多硫化钙分解制得的沉淀物。平均粒径为  $1\sim 5\mu\text{m}$ ，在橡胶中分散性极好，适于高级橡胶制品、胶布和乳胶薄膜制品。

**胶体硫黄** 又称高分散性硫黄。是将硫黄粉或沉淀硫黄与分散剂一起于球磨机或胶体磨中研磨制成的糊状物，再经干燥、粉碎后制成，表面有胶体保护膜，平均粒径  $1\sim 3\mu\text{m}$ 。主要用于乳胶制品。

**不溶性硫黄** 又称弹性硫黄，系结晶硫黄熔体经急冷制成的透明弹性体链状高分子（聚合）硫黄。在胶料中不易发生喷硫和焦烧。主要用于钢丝子午线轮胎等重要橡胶制品。

橡胶制品对硫黄的性能要求主要是纯度、粒度和酸度。杂质含量超过标准时应适当增加用量比例；粒度过细反易结团而不利于混炼和分散；酸度过大会迟延硫化，并易与其他组分作用产生气泡，都会损害产品质量。

硫黄在胶料中先溶解，而后才能在硫化温度下发生硫化作用。但硫黄在橡胶中的溶解度随生胶种类和温度不同而异。一般易溶于天然橡胶和丁苯橡胶，较难溶于顺丁橡胶和丁腈橡胶。在天然橡胶中的溶解度与温度的关系如图 2-5 所示。

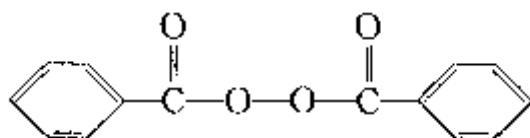
由图 2-5 可以看出，硫黄在橡胶中的溶解度随着温度升高而增加。当硫黄用量过多或温度降低时则形成过饱和的不稳定状态，过量的硫黄会迁移析出至橡胶表面形成结晶，这叫“喷霜”或“喷硫”。它不仅降低了胶料的混合质量，也损害胶料的粘着性能，故硫黄的用量应严格限制在规定范围以内。在软质硫化胶中的用量一般不超过生胶用量的 3%，半硬质硫化胶一般在 20%~30%，硬质硫化胶中用量则大于 30%。

#### 2. 含硫化合物



产物不易挥发,有强烈气味。1min 半衰期温度为 171℃,10h 半衰期温度为 117℃。半衰期是当过氧化物分解时,浓度减少至原来一半所需的时间。用过氧化物硫化,其用量和交联效率随橡胶结构而异。DCP 对丁苯橡胶的交联效率为 12.5,对顺丁橡胶为 10.5,对天然橡胶、丁腈橡胶及三元乙丙橡胶为 1,对氯丁橡胶为 0.5。实践证明,对交联效率在 10 以上的丁苯橡胶和顺丁橡胶,DCP 用量在 0.005mol 左右(即在 100g 橡胶中,加入 0.005mol 有效官能基为 1 的 DCP),对于交联效率为 1 的橡胶,DCP 用量在 0.008mol 左右。DCP 分子量为 270,所以在丁苯橡胶和顺丁橡胶中的用量是  $270 \times 0.005 = 1.35$  份,在天然橡胶中为 2.6 份。这是理论值,实际使用上应稍多一些。

BPO 的化学结构式为:



1min 半衰期的温度为 133℃,10h 半衰期的温度为 72℃。

树脂类硫化剂主要是一些热固性的烷基酚醛树脂和环氧树脂。最常见的是酚醛树脂用于丁基橡胶的硫化。用树脂作硫化剂能提高硫化胶的耐热老化和耐屈挠性能。

## (二) 硫化促进剂

凡在胶料中能加快硫化反应速度,缩短硫化时间,降低硫化温度,减少硫化剂用量,并能提高或改善硫化胶物理机械性能的物质统称为硫化促进剂,简称促进剂。

促进剂还可以提高硫化生产效率和硫化胶质量,使厚制品硫化程度均匀,并降低产品成本。

橡胶工业使用的促进剂品种很多,按其化学组成和性质可分为两大类:无机促进剂和有机促进剂。目前除了个别情况外,普遍采用的都是有机促进剂。由于其促进效果大,硫化特性好,硫化胶的物理机械性能优良,发展迅速,种类繁多。

根据促进剂分子的化学结构通常将其分为 8 大类:噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、醛胺类、黄原酸盐类和硫脲类。

以促进剂 M 为标准又可分为超超速级、超速级、准超速级、中速级和慢速级几种类型。国际上习惯以促进剂 M (巯基苯并噻唑) 为标准,凡硫化速度快于 M 者属于超速或超超速级,硫化速度低于 M 者属于中速或慢速级,硫化速度等于或接近 M 者属于准超速级。天然橡胶和多数合成橡胶所用促进剂均采用该分类法。

促进剂又可按酸碱性进行分类,凡本身为酸性或与硫化氢反应后生成酸性产物者为酸性促进剂,如噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类;本身为碱性或与硫化氢反应后的产物为碱性者为碱性促进剂,如胍类、醛胺类和胺类;两种条件下都显中性的为中性促进剂,如次磺酰胺类和硫脲类。这种分类法多在生产或促进剂并用的情况下采用。

促进剂并用体系中,其中应有一种促进剂是主要的,称为主促进剂,也叫第一促进剂,而另一种或两种是辅助的,称为副促进剂,也称第二、三促进剂。

各类促进剂的典型品种和结构、特性如下。

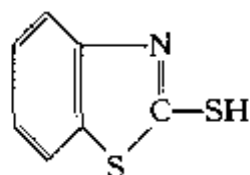
### 1. 噻唑类

噻唑类促进剂是应用最早的品种,能赋予硫化胶良好的综合物理机械性能。硫化速度较快,平坦性<sup>①</sup>好,适用于天然胶及多数合成胶,也适用于炭黑配合及所有的硫化方法,应用

① 硫化结合后,保持交联度稳定的性能。保持交联度稳定的时间愈长,则平坦性愈好。

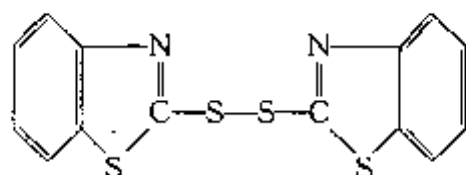
范围广泛，耗量最大，是最重要的通用型促进剂品种。但随着轮胎工业的发展，噻唑类促进剂的消耗量将会降低。典型品种如下：

(1) 硫醇基苯并噻唑 商品名称为促进剂 M. MBT，其分子的化学结构式为：



淡黄色粉末，味极苦，无毒，贮藏稳定。临界温度<sup>①</sup> 125℃，焦烧时间中等，用于炉黑时有焦烧可能。对不饱和橡胶有快速促进作用，硫化平坦性较好，对天然胶有增塑作用，对氯丁胶有防焦烧作用，在橡胶中易分散，不污染，但不适于食品用橡胶制品。一般用量范围为：作第一促进剂 1~1.5 份，作第二促进剂 0.2~0.5 份。

(2) 二硫化二苯并噻唑 商品名称为促进剂 DM. MBTS，化学结构式为：

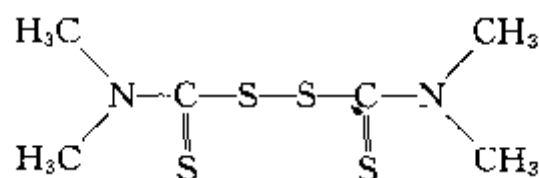


其主要特性和用途与 M 相似，但硫化临界温度较高，为 130~135℃，焦烧时间较长，硫化速度稍慢。一般用量范围在 0.5~2.0 份。

## 2. 秋兰姆类

秋兰姆类促进剂又分秋兰姆一硫化物、二硫化物和多硫化物三种类型。二硫化物和多硫化物还可用作给硫体硫化剂。

秋兰姆类促进剂的硫化临界温度低，焦烧时间短，易焦烧；硫化速度快，硫化平坦性差，加工安全性差，故一般并用作为噻唑类和次磺酰胺类促进剂的第二促进剂，以提高硫化速度。但在硫黄硫化丁基橡胶、三元乙丙橡胶中可用作第一促进剂。在无硫和低硫配合时具有焦烧倾向小，硫化平坦性好，硫化程度比较高，硫化胶耐热老化性、抗压缩变形性好，生热少。秋兰姆类促进剂适用于各种通用的硫化方法，并具有不污染不变色，无毒特点，适于白色、浅色和透明制品及接触食品类制品。典型品种为四甲基秋兰姆二硫化物，分子结构式为：



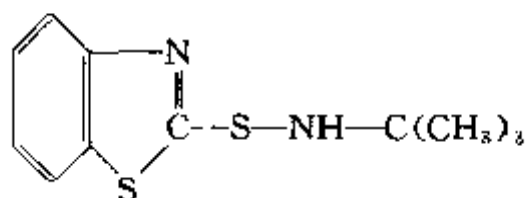
商品名称为 TMTD，简称 T. T.。白色或灰白色粉末，临界温度 100℃。用量范围为：一般与硫黄配合：作第一促进剂 0.3~0.5 份；作第二促进剂 0.1 份，合成橡胶可用 0.2 份，无硫配合时 3~3.5 份。

## 3. 次磺酰胺类

该类促进剂是促进剂 M 的衍生物，是硫化特性最理想的一类促进剂，具有独特的后效性，即焦烧时间长，硫化起点缓慢，硫化活性大，速度快，硫化平坦性也好，硫化安全；硫化胶结构均匀，硫化程度较高；综合物理机械性能好，尤耐老化性相当好等，特别适用于大量填充炉法炭黑的合成胶以及现代化高温、快速加工生产，是各类促进剂中最主要的品种，也是今后重点开发的品种。目前最常使用的有 CZ、NOBS、NS、DZ 等。

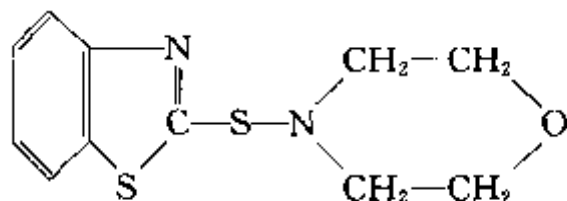
①N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺，化学结构式为：

① 指促进剂发生裂解，产生自由基或离子的温度。



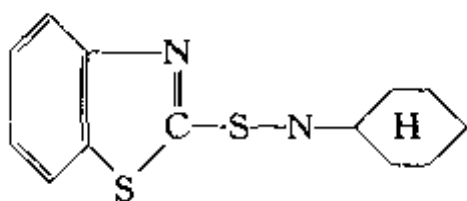
商品名称为促进剂 NS。淡黄褐色粉末，有特殊气味，性能与促进剂 CZ 相近。

② *N*-氧二乙撑-2-苯并噻唑基次磺酰胺，化学结构式为：



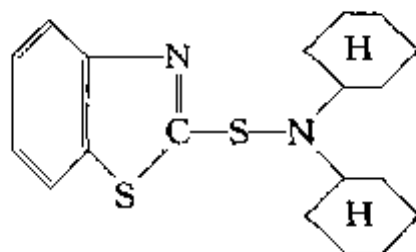
商品名称为促进剂 NOBS。淡黄色粉末，临界温度 138℃ 以上，贮存稳定期半年。性质与 CZ 相近，但焦烧时间更长，在一般硫黄体系中的用量范围为 0.5~2.5 份。

③ *N*-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺，化学结构式为：



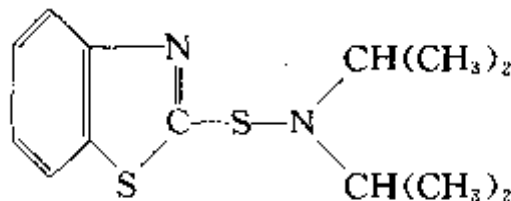
商品名称为促进剂 CZ, CBS，灰白或淡黄色粉末，临界温度 138℃。稍有气味，无毒，相对密度 1.31~1.34，贮存稳定，不喷出，轻微变色，抗焦烧性强，硫化速度快，硫化胶耐老化性能优良。一般用量范围在 0.5~2.0 份。

④ *N,N*-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺，化学结构式为：



商品名称为促进剂 DZ, DCBS。黄棕色粉末，无臭，是抗焦烧性最好的促进剂品种，硫化平坦性与促进剂 CZ 相近。硫化胶物理机械性能，尤其是动态性能良好，能促进胶料与黄铜粘合作用，特别适于钢丝子午线轮胎，胶带和减震制品。一般用量范围在 0.5~1.0 份（硫黄用量 2.5 份左右）。

⑤ *N,N*-二异丙基-2-苯并噻唑基次磺酰胺，化学结构式为：



商品名称为 DIBS。淡黄或灰白色粉末，有特殊气味，性质与 NOBS 相近，但焦烧时间比 NOBS 长。用量范围为 0.4~1.5 份（S2.5~0.5 份）。

在天然橡胶中，各种次磺酰胺类促进剂的性能比较如下：

焦烧时间 CZ • NS < AZ < NOBS < DIBS < DZ

硫化速度 NS • CZ > AZ > NOBS > DIBS > DZ

其硫化曲线如图 2 6。

#### 4. 胍类

胍类是目前用量最大的碱性促进剂。单用时硫化起步较晚，操作安全性大，混炼胶贮存

稳定性好，其焦烧时间与 NOBS 相近，但硫化速度仅为次磺酰胺类促进剂的二分之一。其最大特点是硫化胶定伸应力和硬度高，耐热老化性能差，压缩变形大，易龟裂。故胍类促进剂一般不单独使用，常作第二促进剂与噻唑类和次磺酰胺类并用，起到很强的活化作用，适于胶板、鞋底、自行车外胎、工业制品及各种硫化方法生产。但不宜用于汽车胎面胶。有污染性，光照后会变色，不适于白色和浅色制品，作第一促进剂时因硫化起点太慢而不能用于热空气硫化，适于硬质胶的缓慢硫化，质量均匀。

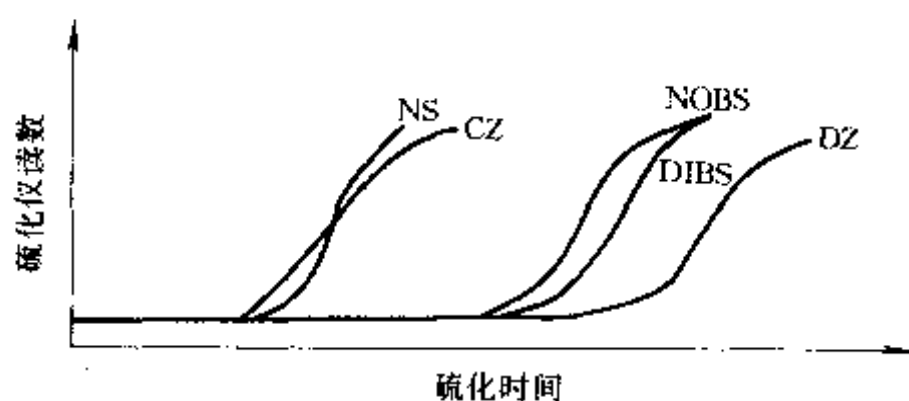
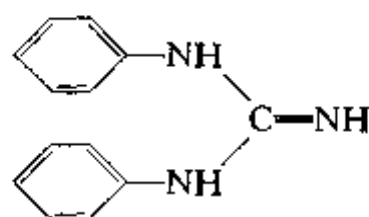


图 2-6 几种次磺酰胺促进剂在天然橡胶中的硫化曲线

胍类促进剂的典型常用品种是二苯胍，其分子结构式为：

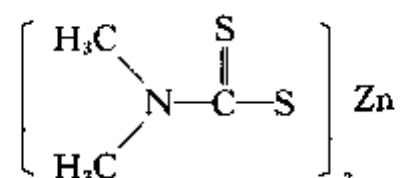


商品名称为促进剂 D、DPG。白色粉末，无毒，临界温度 141℃，用量为：第一促进剂 1~2 份，第二促进剂 0.1~0.5 份。

#### 5. 二硫代氨基甲酸盐类

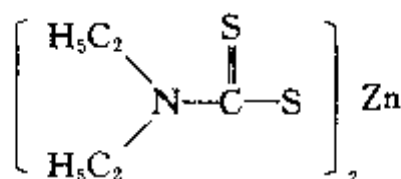
这类促进剂活性温度低，焦烧倾向大，硫化速度非常快，硫化平坦性很差，操作不安全，硫化条件不当很容易欠硫或过硫；使用得当，则硫化胶物理机械性能和耐老化性能优越。不污染。常用品种是其锌盐类，如：促进剂 PZ、PX 和 EZ。

①二甲基二硫代氨基甲酸锌，化学结构式为：



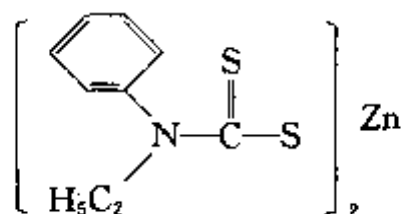
商品名称为促进剂 PZ、ZDMC。白色粉末，无毒无味，不污染，接触皮肤易引起发炎。临界温度约 100℃，低温下硫化活性和焦烧倾向大。硫化温度不宜超过 125℃，否则平坦性恶化，易过硫。作第一促进剂时特别适于热空气和蒸汽硫化，不适于模型硫化。多用于乳胶制品、胶布制品，室温硫化和冷硫化制品、食品用制品和浅色制品等。

②二乙基二硫代氨基甲酸锌，化学结构式为：



商品名称为促进剂 EZ、EDC。白色粉末，性质与 PZ 接近。

③乙基苯基二硫代氨基甲酸锌，化学结构式为：



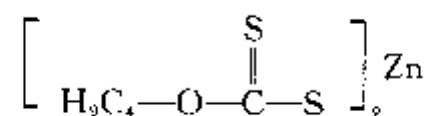


商品名称为促进剂 PX。淡黄色粉末。临界温度比 PZ 高,抗焦烧性稍好,性能与 PZ、EZ 相近。

#### 6. 黄原酸盐类

该类促进剂比二硫代氨基甲酸盐类的促进效果还要大,硫化平坦性差,一般不用于干胶料。适于乳胶制品和自然硫化胶浆。常用的品种为 ZBX 等。

例如正丁基黄原酸锌,化学结构式为:

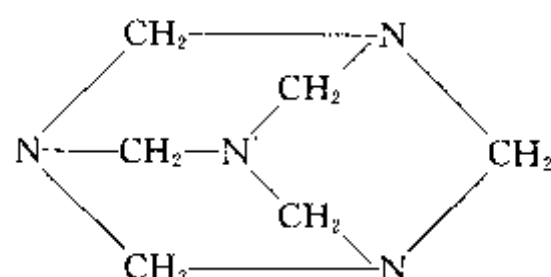


商品名称为促进剂 ZBX。白色粉末,无毒,有异味,不污染。贮存温度应低于 10℃。

#### 7. 胍胺类

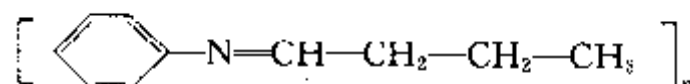
该系脂肪族醛与胺或氨缩合产物。品种不同,其活性差别较大,从准超速级到慢速级都有。但总的来说是一类比较弱的促进剂。其焦烧时间不长,硫化平坦性较好,耐老化性较好,多用作第二促进剂与噻唑类、次磺酰胺类并用。与秋兰姆类并用可作第一促进剂。最常用的品种为促进剂 H、808 等。

①六次甲基四胺(乌洛托品),化学结构式为:



商品名称为促进剂 H。为白色至淡黄色结晶粉末,味苦,几乎无嗅,味甜,刺激皮肤。易燃,与空气混合易爆炸。临界温度 140℃,硫化温度低时焦烧危险性小。氯化锌能增加其活性。炭黑、陶土有抑制作用,多用作第二促进剂。在胶料中不污染、不变色、不易分散,主要用于厚制品和透明制品。亦可用作橡塑并用胶料的树脂催化剂,在酚醛塑料中应用较广。

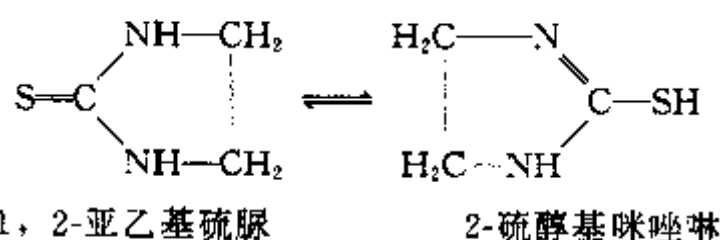
②正丁醛和苯胺缩合物,化学结构式为



商品名称为促进剂 808。棕红色或琥珀色粘稠油状液体,有特殊气味,贮存过久色变深。但不影响促进效果。硫化平坦范围较宽,临界温度 120℃,最宜硫化温度 120~160℃。在干胶中分散良好。适用于含再生胶的胶料和硬质胶。

#### 8. 硫脲类

硫脲类促进剂的抗焦烧性能差,促进效果小,是一类专用于氯丁橡胶的促进剂,也适用于氯醚橡胶。最常用的品种为促进剂 NA-22,其化学名称为 1,2-亚乙基硫脲(2-硫醇基咪唑啉),化学结构式为:



商品名称为促进剂 NA-22、ETU 等。白色粉末,味苦,毒性中等。其粉尘与空气混合后有爆炸危险。在橡胶中容易分散,不污染,不变色。一般用量在 0.25~1.5 份。在 W 型氯丁橡胶耐水配方胶料中的用量为 0.2~0.5 份。

几种常用促进剂的门尼焦烧曲线如图 2-7。

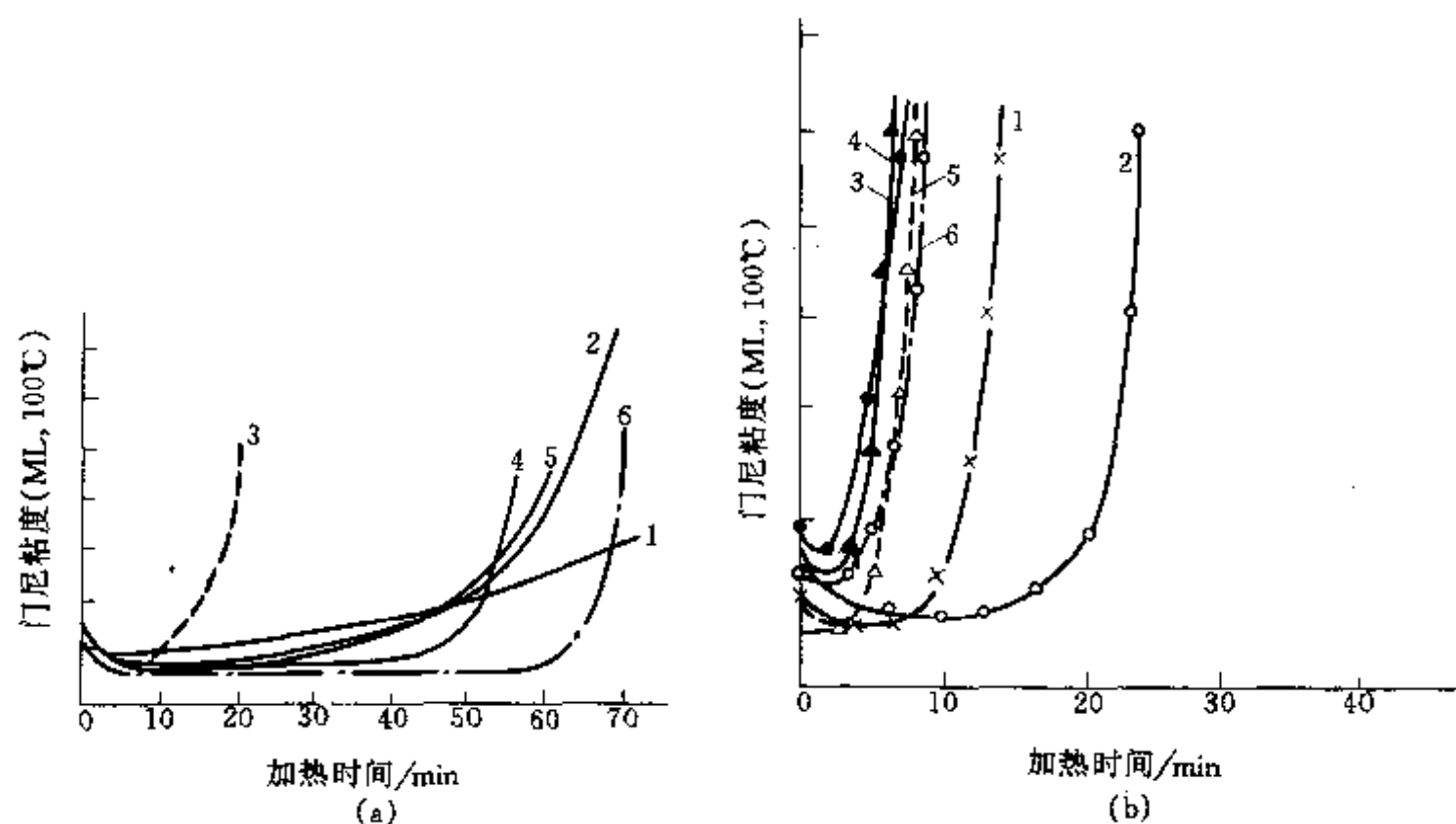


图 2-7 几种常用促进剂的门尼焦烧曲线

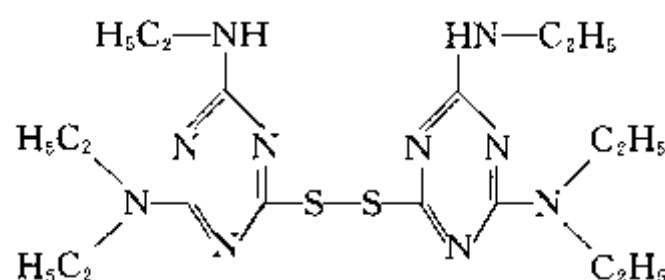
(a) 1—促进剂 D; 2—促进剂 808; 3—促进剂 M; 4—促进剂 DM; 5—促进剂 MZ; 6—促进剂 CZ

(b) 1—促进剂 TMTD; 2—促进剂 TMTM; 3—促进剂 PZ; 4—促进剂 ZDC;

5—促进剂 BZ; 6—促进剂 PX

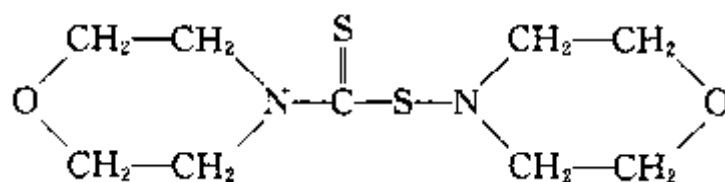
## 9. 促进剂新品种

①三嗪类促进剂,其最重要的品种是双(2-乙基氨基-4-二乙基氨基-三嗪基-6)-二硫化物,其化学结构式为:



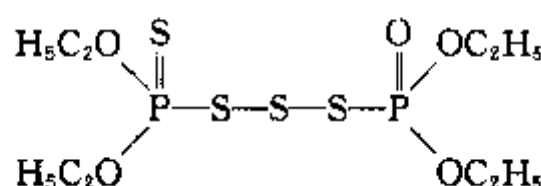
该产品促进效果比一般促进剂大,硫化速度快且加工安全。在天然胶中硫化速度与 NOBS 相近。安全性介于 NOBS 和 CZ 之间。在硫黄用量 1.5~2.35 份的天然橡胶中只用 0.3 份便可顶替 0.5 份次磺酰胺。能提高低硫配合胶料的抗返原性能。

②硫代氨基甲酰次磺酰胺,如 *N*-氧二乙撑硫代氨基甲酰-*N*-氧二乙撑次磺酰胺,化学结构式为:



该产品硫化速度快,安全性高,用量 0.67 份即超过 1 份次磺酰胺的硫化速度。149℃ 以上活性非常大,在 149℃ 以下可并用少量 NOBS、M 或 DM。

③硫磷酰促进剂,为双(二乙基硫磷酰基)三硫化物,化学结构式为:



在天然橡胶中可用作给硫体代替硫黄使用,硫化胶耐热性好,并改善硫化胶耐压缩变形

性和高温下抗返原性。也是三元乙丙胶的优异的促进剂，硫化速度快，操作安全，不喷出，耐热、耐压缩变形性好。

### (三) 硫化活性剂

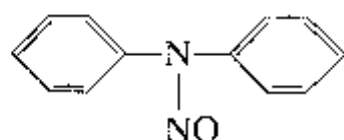
硫化活性剂简称活性剂、活化剂、助促进剂。它参与橡胶的硫化反应，提高促进剂活性并充分发挥其效能，减少促进剂用量，既能提高硫化速度，又提高交联程度，影响交联结构，改善硫化胶物理机械性能。

橡胶用硫化活性剂种类很多。分为无机物和有机物两类。最常用的是氧化锌和硬脂酸并用。用量分别为 3~5 份和 1.5~2.0 份。氧化锌对天然橡胶还有一定补强作用。硬脂酸对胶料还有软化增塑作用，帮助炭黑的混合分散。

### (四) 防焦剂

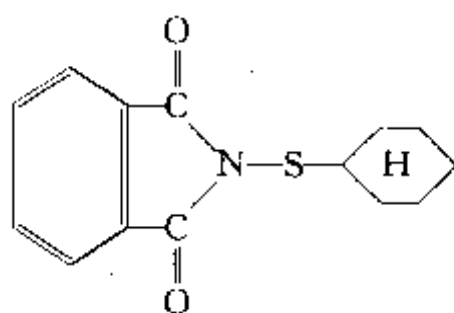
防焦剂是能防止胶料加工和贮存时产生焦烧现象，又不影响硫化速度的物质。主要的种类有有机酸类、亚硝基类和硫代亚胺类等化合物。目前最广泛使用的是后两种。其典型品种如下：

(1) *N*-亚硝基二苯胺，结构式为：



商品名称为防焦剂 NA、NDPA。是天然橡胶及通用合成橡胶（不包括丁基橡胶）的有效防焦剂，并能使已经微焦烧的胶料再塑化。对含胍类和次磺酰胺类促进剂的胶料特别有效。对含醛胺类促进剂胶料作用不大；不适于秋兰姆无硫硫化胶料，但对含炉黑胶料有特殊防焦作用，一般加工温度下易分散，不喷出。遇光严重变色，不适于白色胶料和热空气硫化。一般用量 0.3~1.0 份。作再塑化剂时为 1 份左右。

(2) *N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺，结构式为：



商品名称为防焦剂 CTP、PVI。这是一种新型的高效、低毒防焦剂，对所有含硫黄的二烯类和低不饱和的橡胶均有良好防焦烧效果，对次磺酰胺类促进剂硫化体系效果更好，对各种硫黄硫化体系均有效。用量少，通常为 0.1~0.5 份，且效果随用量而增加，能保证胶料高温下加工安全。

### (五) 防老剂

橡胶及其制品在贮存和使用过程中，因受各种外界因素的作用，如热、氧、臭氧、变价金属离子、机械力、光、高能射线、化学物质及霉菌等的作用，其弹性、物理机械性能和使用性能会逐渐下降，逐渐丧失弹性和使用价值，这种现象称为老化。为延长制品的使用寿命，必须在橡胶中加入某些物质来抑制或延缓橡胶的老化过程，这些物质统称为橡胶的防老剂。

防老剂种类繁多，按防护原理分为物理防老剂、化学防老剂和反应型防老剂；按防护作用分为抗氧剂、抗臭氧剂、曲挠龟裂抑制剂、有害金属抑制剂、紫外线吸收剂等。

#### 1. 物理防老剂

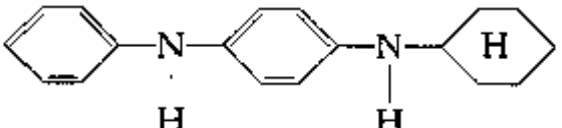
物理防老剂是防护蜡，主要是由饱和直链烷烃组成的石蜡和饱和异构烷烃类地蜡，蜡类加入胶料后会喷出制品表面，形成一层保护性结晶膜，对静态使用的制品能有效地阻止臭氧老化，实际应用中以含少量石蜡的地蜡为好，但不适于动态使用条件。

## 2. 化学防老剂

该类是通过自身的化学作用阻止或抑制橡胶的老化破坏。又分为胺类和酚类两大类。

(1) 胺类 胺类防老剂使用最早，种类繁多，防护作用比酚类更优越，更全面；但污染、变色性大，不适于白色、浅色和透明性制品；有的还具有某些毒性，正趋于淘汰，如萘胺类。目前使用的种类除萘胺类之外还有酮胺类、醛胺类和芳胺类，其中以芳胺类中的对苯二胺类防老剂最为重要，是目前重点发展的一类高效、多能、低毒型防老剂。主要品种有以下几种。

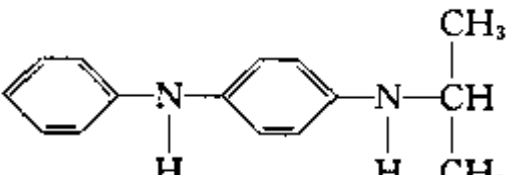
a. *N*-苯基-*N'*-环己基对苯二胺，商品名称防老剂 4010，CPPD。结构式为



。亮灰色粉末，对臭氧和曲挠疲劳老化防护效果卓越，对氧、热、

有害金属、高能辐射也有显著的防护作用。在胶料中分散性良好，但溶解度小，污染性大。一般用量 0.15~1.0 份。

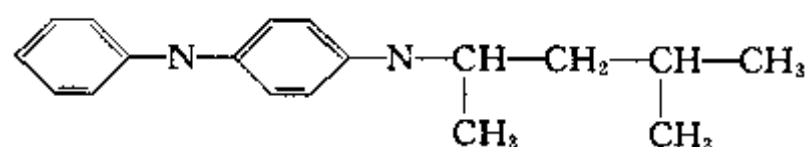
b. *N*-苯基-*N'*-异丙基对苯二胺，商品名称防老剂 4010NA，IPPD。结构式为



。紫色粉末或片晶，防护效能优于 4010。在胶料中易分散，溶解

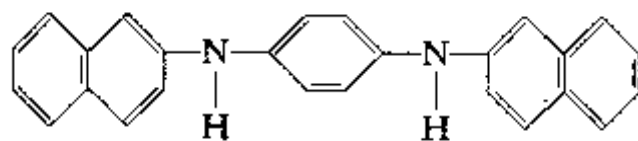
度大。用量：天然胶 2~3 份；合成胶 1~4 份。

c. *N*-苯基-*N'*-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺，商品名称防老剂 4020，DMBPPD，结构式为：



棕紫色颗粒或片状物，防护效能与 4010NA 相近，但对皮肤刺激性和毒性更小，被水的抽出性也更小。用量 0.5~1.5 份，最高达 3 份。

d. *N*, *N'*-二(β-萘基)-对苯二胺，商品名称防老剂 DNP、DNPD，结构式为：



浅灰色粉末。对热氧、天候及有害金属老化防护效果优越，在胺类防老剂中污染性最小，但遇光及氧化剂会变红。

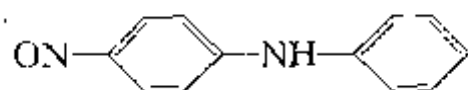
除以上品种外，酮胺类防老剂，如防老剂 AW (6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉) 和防老剂 RD (2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物) 也是防护效果优越的胺类防老剂。

(2) 酚类 酚类防老剂的防护效果不如胺类，但最大特点是不污染，不变色，特别适于白色、浅色制品。常用的品种有防老剂 264、2246 和 2246-5 等。

(3) 反应性防老剂 该类是与橡胶大分子或其交联网络发生化学键合的不能迁移、挥发和被抽出的防老剂，故防护效果持久。又分加工反应型和高分子防老剂两种类型。

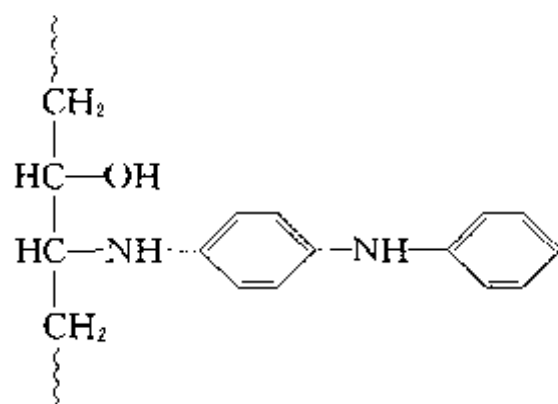
a. 加工反应型防老剂，混炼时加入，硫化时与橡胶反应而结合到硫化胶网络中。主要品种有芳香族亚硝基化合物，如对亚硝基二苯胺 (NDPA) 和 *N*, *N*-二乙基对亚硝基苯胺

(DENA)等。前者防护效果最好，其结构式为：

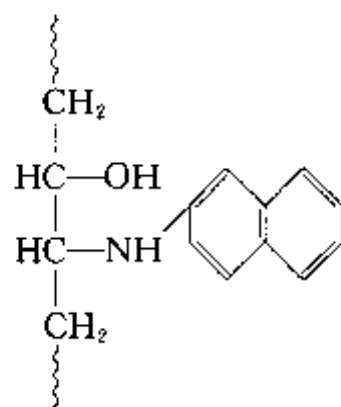


b. 高分子防老剂，是胺类、酚类防老剂与液体橡胶或环氧聚合物的化学接枝物。如 BAO-1, BAO-2。

BAO-1 是对氨基二苯胺与环氧化生胶的接枝物，结构式为：



BAO-2 是  $\beta$ -萘胺与环氧化生胶接枝物，结构式为：



这两种防老剂分子中均有仲胺基和羟基，故有自发协同抗氧效果，优于一般防老剂。

#### (六) 补强填充剂

有些配合剂在胶料中主要是能显著提高硫化胶的物理机械性能，如拉伸强度、耐撕裂强度和耐磨耗强度等，这就叫补强作用，因而叫补强剂。有些则主要是增加胶料的容积，以节约生胶和降低成本，故叫增容剂，填充剂。补强剂亦有增容或填充作用，填充剂也有一定补强作用，二者没有严格界限，故亦将其统称为填料。除了对胶料具有补强和填充作用之外，填料还能改善胶料的某些工艺加工性能。具体依种类而定。

橡胶用填料种类极为繁多，依其化学组成和形状可分为三大类：粉粒状填料、树脂类填料和纤维类填料。其中以粉粒状填料应用最广泛，品种最多，如炭黑、白炭黑和其他矿物类等。树脂类填料主要有改性酚醛树脂、高苯乙烯树脂和木质素等，属于新型补强性填料。纤维类填料主要有石棉、玻璃纤维和有机纤维类的各种短纤维，亦为大有前途的新型补强填料。这里只重点介绍炭黑和白炭黑。

##### 1. 炭黑

炭黑是橡胶工业用最重要的补强性填料。它能赋予硫化胶一系列优异性能，其总产量的90%~95%用于橡胶工业，故橡胶工业离不开炭黑。

(1) 炭黑种类 炭黑是烃类物质经高温不完全燃烧裂解而生成的物质。种类很多，仅橡胶工业使用的就有几十种，但至今还没有一种能全面反映炭黑性能的分类方法，习惯上主要按炭黑的制造方法，再辅以制造时所用的原料、炭黑的性质及其在胶料中的作用进行分类和命名。

按制法和使用特点将现有炭黑分为三类：接触法炭黑、炉法炭黑和热解法炭黑。接触法

炭黑包括槽法炭黑、滚筒法炭黑和圆盘法炭黑；炉法炭黑包括气炉法炭黑、油炉法炭黑、油气炉法炭黑和灯烟炭黑、新工艺炭黑；热解法炭黑包括热裂法炭黑和乙炔炭黑。

按 ASTM 系统分类，炭黑名称由四个符号组成，第一个符号有 N 和 S 两种，N 表示硫化速度正常的炉法炭黑，S 表示硫化速度慢的槽法炭黑或改性炉法炭黑，后面是三位数字符号，第 1 位数字表示炭黑粒径大小范围，由 0~9，越大表示粒径越大。末两位数字符号任选，如 S315、N330、N339 等。各种炭黑的粒径范围与 ASTM 分组号（第一位数字符号）见表 2-2。

表 2-2 橡胶用炭黑的种类和粒径范围

分组号 (第一位数字)	粒径范围 nm	炭 黑 名 称	英文名缩写
0	1~10		
1	11~19	超耐磨炉黑	SAF
2	20~25	中超耐磨炉黑	ISAF
3	26~30	高耐磨炉黑、易混槽黑、可混槽黑	HAF、EPC、MPC
4	31~39	细粒子炉黑	FF
5	40~48	快压出炉黑	FEF
6	49~60	通用炉黑、高定伸炉黑	GPF、HMF
7	61~100	半补强炉黑	SRF
8	101~200	细粒子热裂法炭黑	FT
9	201~500	中粒子热裂法炭黑	MT

槽法炭黑产率低，原料缺乏且价格贵，产量也很少，不适于合成橡胶使用，但对天然胶补强效果良好，加工安全，仍占一定位置。与粒径相同的炉法炭黑相比，用槽法炭黑补强的硫化胶具有较高的拉伸强度和伸长率，抗撕裂性和抗切割性也很好，多用于以天然橡胶为主要原料的大型轮胎及越野胎的胎面胶以及其他高质量的工业制品中，此外还可作为着色剂用于油墨、涂料及塑料中。

炉法炭黑原料丰富，适于合成橡胶使用，是现有品种最多，使用最广泛的品种。大部分属于补强性高的硬质炭黑，少数属补强性较差的软质炭黑。而新工艺炭黑价格低，补强性好，工艺加工性能优，是最受瞩目的开发品种。

(2) 炭黑的组成、结构与形态 炭黑的主要成分是元素碳，含量在 90%~99%。还含有 0.1%~0.7% 的氢，1%~4% 的氧和少量硫等杂质。这些元素主要在炭黑粒子表面生成各种基团与活性氢原子。槽黑含氧量多呈酸性，炉黑含氧量较少，呈碱性。

根据 X 射线衍射法测知，炭黑中的碳原子是以共价键互相结合组成正六边形平面网格，叫层面。每一个层面约含有 100 个碳原子，3~5 个这样的层面层迭生成类石墨型微晶体，但微晶体中层面之间排列不如石墨晶体那样平行整齐，而是有扭转和平移，称为乱层结构，相邻两层面的碳原子之间以共价键相结合，层面边缘碳原子有剩余价和化学基团，见图 2-8 (a)。

炭黑粒子就是由类石墨微晶沿同一个中心周围旋转取向排列形成的“同心旋转石墨层取向区域”，见图 2-8 (b)，实际的炭黑形态是单一的准晶体石墨单元，它是一个或多个同心旋转取向的区域由共有微晶体连成一个整体，见图 2-8 (c)。越靠近表层，微晶排列越规整，与表面平行。越往里越无秩序，这种基本单元就叫炭黑的一次结构，或聚结体、聚集体、聚熔体、永久结构。其在三度空间上的链枝状伸展程度越大，则称为一次结构性越高。每个单元都有其独特的外形，没有两个单元的外形完全相同的。依其单元形态分为三大类八小类，见图 2-8。



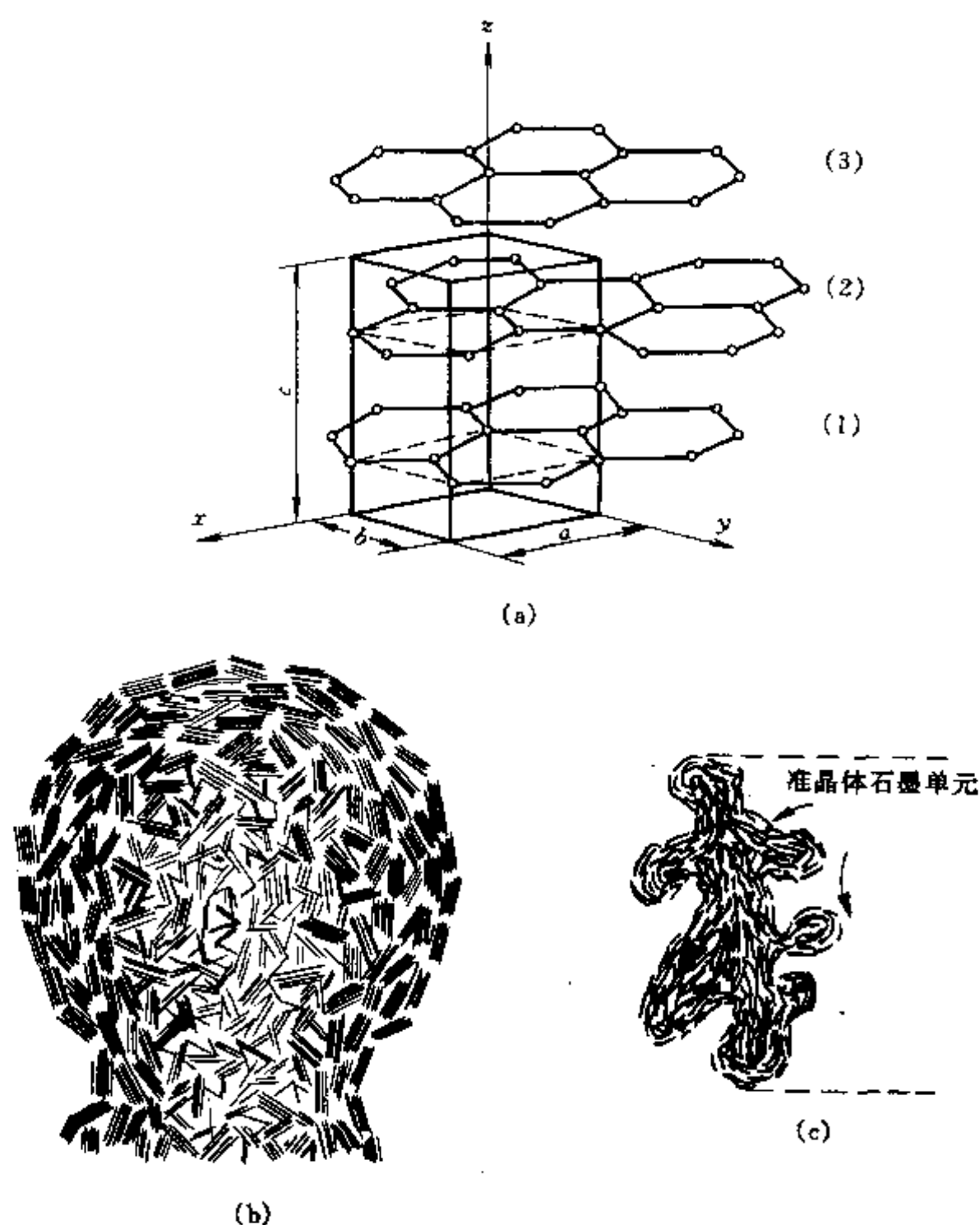


图 2-8 炭黑结构与形态示意图

(a) 炭黑层面与微晶结构；(b) 旋转石墨层取向区域；(c) 炭黑一次结构（准晶体石墨单元）

a. 球形。

b. 椭球形，其中又分三小类。

c. 纤维形，又分为四小类：纤维 1 类是单轴线的；纤维 2 类是分支单轴线的；纤维 3 类是多轴线或有高度卷圈外形的；纤维 4 类是非线性的。

每一种炭黑或多或少都有这八类形态，但具体含量比例各有差别，见表 2-3。

表 2-3 炭黑单元形态分类的频率，%

炭 黑	球 形	椭 球 形			纤 维 形			
		1	2	3	1	2	3	4
HAF-H (N347)	1.4	1.6	14.2	11.3	5.5	33.4	12.2	19.8
HAF (N330)	8.6	5.8	23.4	8.4	5.3	26.5	7.5	14.5
HAF-1S (N327)	15.4	7.5	40.7	11.1	8.2	14.2	0.7	1.9
导电炭黑 (N473)	2.5	1.5	16.1	3.4	30.7	21.2	4.7	19.7
MT (N907)	85.5	10.3	3.8	0.2	0.2	0	0	0

(3) 炭黑的基本性质 包括以下 3 个方面。

炭黑的粒径与比表面积 炭黑粒子的平均直径在 1 至数百 nm 范围，依种类不同而异。粒径愈小，细度愈大，单位质量炭黑所具有的表面积（比表面积  $M^2/g$ ）愈大，与生胶混炼所需

要的时间越长,生热量也越多,但对橡胶的补强效果也越大。

**炭黑的结构性** 主要是一次结构。结构性越高,混炼时吃粉越慢,但吃粉后的进一步分散越快,胶料的压出速度也越快,压出膨胀率越小,对橡胶的补强效果也越大。炭黑的聚集形态见图 2-9。

**炭黑的表面性质** 包括炭黑粒子表面的粗糙度和化学性质。粒子表面的粗糙度高会降低炭黑的补强效果。炭黑层面边缘上的活性氢原子、未配对电子(剩余化合价)和含氧基团具有很高的化学活性,是炭黑具有补强作用的直接原因,其中最重要的是层面边缘少数缺陷处的剩余价或称游离基,具有特别大的能量。但含氧基团

多者,炭黑呈酸性,会减慢硫化速度;反之呈碱性,会加快硫化速度,选用时应注意。

## 2. 白炭黑

白炭黑是最重要的补强性矿质填料,对橡胶的补强效果优于其他所有白色填料,仅次于炭黑。它是含硅类化合物,主要成分为二氧化硅(silica),分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,系无定形粉状物,粒子大多在 $8 \sim 110\text{nm}$ ,当小于 $50\text{nm}$ 时补强性较高。按制法又分为沉淀法与气相法两种。

白炭黑能赋予硫化胶较高的拉伸强度、弹性、耐撕裂强度和耐热性,气相法白炭黑的补强效果优于沉淀法白炭黑,但价格高,永久变形大,使用有限。白炭黑是硅橡胶的优良补强剂,也适于天然橡胶及合成橡胶,用于白色、浅色制品。

## 3. 其他填料

橡胶工业使用的其他矿质填料主要还有陶土、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、滑石粉等,种类很多,主要起增加体积、节约生胶、降低成本作用。近年来短纤维用于橡胶补强的开发工作发展也很快。

## (七) 软化、增塑剂

软化、增塑剂是能降低胶料的粘度,提高其塑性流动性和粘着性,加快配合剂在胶料中的混合分散速度,减少生热和收缩变形,从而改善胶料的工艺加工性能的操作助剂;还可降低硫化胶的硬度,提高弹性和耐寒性。

软化增塑剂的种类繁多,按作用原理分为物理软化剂、物理增塑剂和化学增塑剂。

化学增塑剂是在生胶机械塑炼时参与大分子的力-化学反应,促进降解而增塑,故又叫化学塑解剂。如苯硫酚和五氯硫酚及其锌盐类等。

物理软化剂如操作油、石蜡等适用于非极性橡胶,主要通过其分子对橡胶的溶胀和渗透作用,增加大分子间距离,减小相互作用力,提高分子链活动性和塑性,软化剂用量越多,这种稀释作用即增塑效果也越大。故良好的互溶性及活性基团之间产生的溶剂化作用有利于混合与增塑作用,如无溶剂化作用则与橡胶的互溶性差,用量有限,硫化后易喷出表面。

物理增塑剂如合成酯类适用于极性橡胶,通过增塑剂分子极性基团对大分子极性基的分

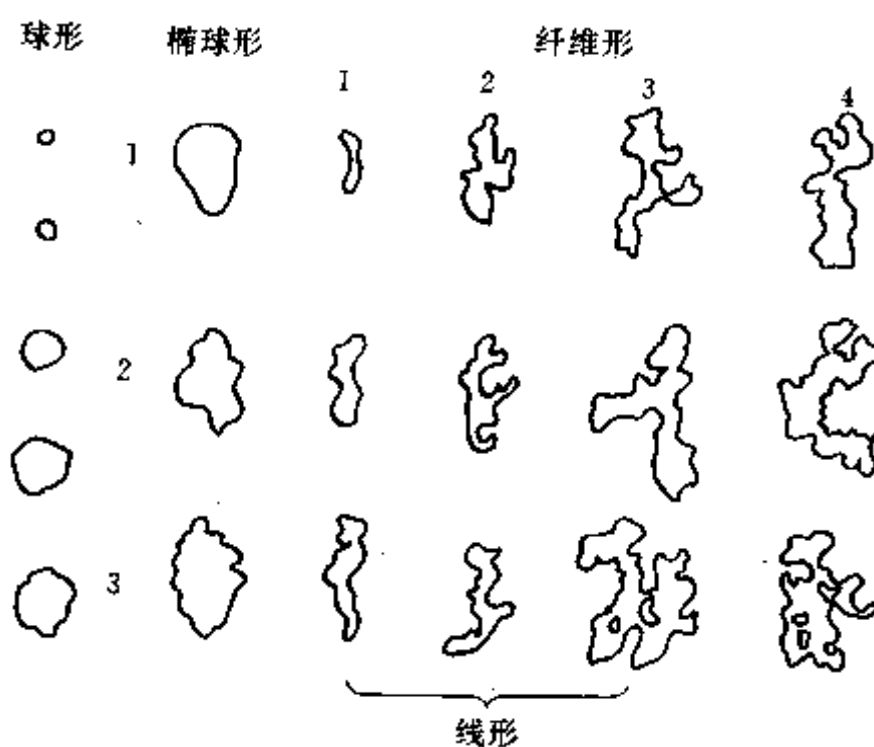


图 2-9 炭黑聚集体形态分类

割包围与隔离作用而使塑性增加，故增塑效果随增塑剂用量增加而增大。但二者极性差别不能太大，否则增塑效果差，也容易迁移析出，使制品加速硬化而失去使用价值。

按来源不同，软化与增塑剂可分为矿物油系（包括石油系和煤焦油系）、动植物油系（如脂肪油类和松焦油类）及合成物（酯类和液体聚合物）等几大类。

石油系软化剂增塑效果好，来源丰富，成本低廉，种类多，适用于各种通用型橡胶。常用的有各种操作油、重油、石蜡、凡士林、沥青和石油树脂等，是橡胶工业最常用的软化剂。有些品种如操作油还可用于增量剂降低成本。

动植物油系常用的有松香、松焦油、帖稀树脂、油膏及煤矿产品如煤焦油、古马隆树脂和煤沥青等。

合成酯类增塑剂有邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类和脂肪族二烷基酸酯类等几大类。其用量一般为 10~30 份。用量多对物理机械性能损害加大。

液体聚合物软化剂主要有液体丁腈橡胶、液体聚丁二烯、半固态氯丁橡胶、氟蜡和聚丁烯，分别为用于丁腈橡胶、二元乙丙及顺丁橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶和丁基橡胶的加工助剂。其用量一般为 10~30 份。

#### （八）着色及其他专用配合剂

着色剂可使制品美观、目标醒目或隐蔽及蔽光防老化等作用。主要是各种颜料和染料等无机和有机类物质。以有机着色剂着色力强，色泽鲜艳，但耐热性不如无机着色剂。

此外还有发泡剂、阻燃剂、溶剂、隔离剂、增粘剂、乳胶专用配合剂等。

### 三、塑料添加剂的种类与作用

塑料制品中除了主体聚合物树脂外，还加入其他各种物质，用以改善树脂的工艺加工性能，提高生产效率，并改善塑料制品的物理机械性能和使用性能，提高其使用价值和工作寿命，这些非树脂类物质统称为塑料助剂或塑料添加剂。

塑料添加剂的种类极为繁多，常用的就有十几大类，随着塑料树脂品种和用途的不断扩展，塑料加工成型技术的不断发展，对塑料树脂及其制品的性能要求越加广泛，分类方法也越来越细，故塑料添加剂的种类亦日益增多。它在塑料中的主要功能或作用，如表 2-4 所示。

表 2-4 塑料添加剂的功能与分类

功 能		添 加 剂
稳定剂		抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、防霉剂
加工体系助剂		润滑剂、脱模剂、加工改性剂、相容剂
功能性助剂	改善物理机械性能	交联剂、填充剂、增强剂、偶联剂、抗冲改性剂、成核剂
	柔软化和轻量化	增塑剂、发泡剂
	表面和外观改性	防雾滴剂、防粘连剂、着色剂
	抗静电功能	抗静电剂、导电剂
	难燃化	阻燃剂、抑烟剂
净化环境		光降解剂、生物降解剂

下面只对塑料最常用的几类添加剂的作用及其主要品种加以简要叙述。

#### （一）稳定剂

稳定剂能阻止或延缓塑料聚合物在贮存、加工及使用过程中的老化降解破坏和变质。由于引起聚合物老化的因素很多，如氧、光、热、微生物、重金属离子、高能辐射和机械疲劳

等各种作用。故按其稳定作用分为热稳定剂、抗氧剂、光稳定剂、金属离子钝化剂、防霉剂等。

热稳定剂主要用于阻止 PVC 高温下加工过程中的热分解破坏,故它的发展与 PVC 制品的发展密切相关,其耗量约为 PVC 树脂产量的 2%~4%,它能阻止聚合物加工和使用过程中因热的作用和机械力破坏作用引起的降解破坏。主要种类有铅类稳定剂(三盐基性硫酸铅等)、金属皂类稳定剂(Ba、Cd、Zn、Ca 的硬脂酸盐等)、有机锡稳定剂(国外用量占全部稳定剂用量的 10%,主要用于食品包装膜和其他透明 PVC 制品,如二月桂酸二丁基锡等)、铈稳定剂(初期着色、保色性优越,常用品种是硫醇铈类)和有机辅助稳定剂(稳定作用很小,与金属皂类或有机锡并用协同效果良好)等。最近又出现了稀土类稳定剂,这是一种立足于国内资源的新型高效热稳定剂,它的热稳定效率远远优于其他类稳定剂,并可较大幅度地降低 PVC 制品成本。

光稳定剂又称抗紫外线剂,包括光屏蔽剂、紫外线吸收剂、猝灭剂和自由基捕捉剂。光屏蔽剂能吸收或反射紫外光,如炭黑、二氧化钛、氧化锌等(炭黑的粒径  $d < 5 \sim 25 \mu\text{m}$ ,用量  $< 2\%$ );紫外线吸收剂,如 UV-326(氯代苯并三唑,能吸收 270~380nm 波长的光,用量 0.1%~3%),效果好,兼有抗氧作用,可用于多种树脂;UV-531(2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮,能吸收 325nm 波长的光,用量范围 0.1%~1%),适用于 PE、PS、PP、PVC 等浅色透明制品;自由基捕捉剂是一种受阻胺类肟衍生物(用量 0.1%~0.6%),用量少效果大,耐抽出性、相容性好。

抗氧剂分为链终止型的抗氧剂(又叫主抗氧剂)和破坏氢过氧化物型的抗氧剂(又叫辅助抗氧剂)两大基本类型。两者并用具有良好的协同作用。

主抗氧剂主要有受阻酚类和仲芳胺类两类化合物,但胺类因污染变色性大而较少使用,酚类最常用。其中高分子量和低挥发性多元酚类抗氧剂是近 20 年来的开发重点。

辅助抗氧剂基本上是有有机硫化物和亚磷酸酯类。表 2-5 列出热塑性塑料用的主要工业抗氧剂类型。其中的受阻酚类抗氧剂又分 30 多个品种(如亚烷基双酚、羟基苯化合物等)。其分子量绝大多数在 300~600 和 600 以上。

表 2-5 热塑性塑料用的抗氧剂种类

类 别	化 学 结 构 分 类	典 型 品 种 数 目
主抗氧剂	受阻酚	34
	芳基仲胺	3
辅助抗氧剂	硫醚	4
	亚磷酸酯和磷酸酯类	7
	二丁基二硫代氨基甲酸锌	1

需要使用抗氧剂的塑料有聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物、聚甲醛、聚酰胺和聚苯醚等。几种常用塑料适用的抗氧剂种类见表 2-6。

金属钝化剂 这是能使各种变价金属(Cu、Fe、Mn、Co)离子转化为稳定的络合物,从而失去其对聚合物氧化破坏过程的催化活性的一类物质。

以聚烯烃为绝缘材料的通讯电缆是最主要的应用者,而且多与酚类抗氧剂并用,否则酚类抗氧剂的稳定作用很差。

金属钝化剂的常用品种类型有 7 种。

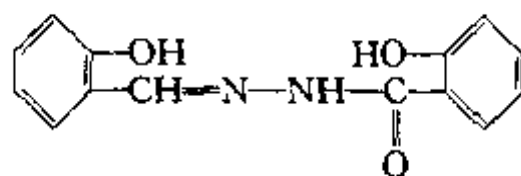
表 2-6 几种常用塑料适用的抗氧剂种类

聚合物	使用目的	适用的种类	备注
PE	防止加工变色和粘度变化	1. 用于吹塑可加 0.01%~0.05% 的硫撑二丙烯酸二月桂酯和等量二叔丁基对甲氧酚 2. 高温、长时间加工和高级薄膜用的 PE 可用高分子量和低挥发度酚类	若加有炭黑, 应改用硫代双酚类
PP	抑制氧化, 延长寿命, 尤其是薄膜制品	兼用高分子量、低挥发性酚类和硫撑二丙烯酸酯类, 用量均为 0.01%~0.05%	
PVC	阻止 PVC 氧化降解和增塑剂氧化	采用烷叉双酚类化合物	
聚甲醛	阻止解聚	采用烷叉双酚类化合物	
聚酰胺	防止氧化发黄	采用化合酚类, 广泛使用锰盐、铜盐类	

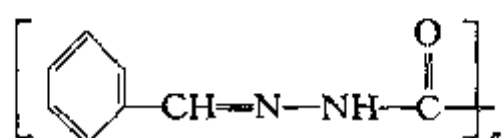
① 芳香族羧酸或二羧酸的羧酸酰胺及其 *N*-一元取代的衍生物, 如 *N,N'*-二苯基乙二酰胺。

② 环酰胺 如巴比土酸。

③ 由脂肪醛, 尤其是芳香醛 (苯甲醛、邻羟基苯甲醛) 或邻羟基芳基酮合成的腙类:

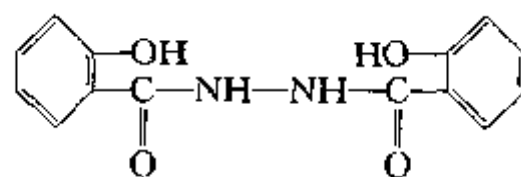


或联腙类化合物:



④ 脂肪族或芳香族-羧酸或二羧酸的酰肼化合物及其 *N*-酰基取代的衍生物。

⑤ 双酰肼的衍生物, 如:



⑥ 杂环化合物。

⑦ 受阻酚与可络合金属基团的分子化合物。

## (二) 增塑剂与增韧剂

增塑剂用以降低塑料的熔融温度、粘度和玻璃化温度、硬度, 增加塑性流动性和制品的柔软性及耐寒性, 从而改善加工性能和使用性能。增韧剂是用以降低塑料的脆性, 提高材料的抗弯曲和抗冲击破坏性能的物质。许多情况下, 增塑剂兼有增韧作用, 但工业上增韧剂主要用于工程塑料及通用塑料工程化方面。

增塑剂主要用于 PVC 中, 占总耗量的 80% 以上。主要性能要求是与树脂的相容性好, 增塑效果大, 化学稳定性好, 挥发性低, 迁移析出性小, 耐抽出和耐低温性、电绝缘性好, 无毒、无臭、无味, 无色透明, 不污染, 价格低。但实际上不可能完全满足, 只能合理选用。

增塑剂种类很多, 分类方法也多。如按化学结构可分为邻苯二甲酸酯类、含氯化合物、烷

基磺酸苯酯类、多元醇酯类、脂肪族二元酸酯类、磷酸酯类、环氧脂肪酸酯类、聚酯类、烃类等。目前以邻苯二甲酸酯类占主要地位。

按用途可分为通用、耐寒、耐热、阻燃、防霉、耐候、抗静电等各种类型。

按分子量大小分为单体型和聚合物型。单体型分子量在 200~600 之间；聚合物型平均分子量在 1000~8000。

按使用情况及其相容性分为主增塑剂、次（副）增塑剂、增量剂三种。主增塑剂与树脂相容性好，添加量大，可单独使用；副增塑剂也叫辅助增塑剂，与树脂的相容性差，用量少且只能与主增塑剂并用；增量增塑剂与树脂相容性极差，只能混入主、辅增塑剂中使用，主要是为降低成本。

按添加方式又分为内增塑剂和外增塑剂。一般常用的都是外增塑剂，即在配料过程中添加的增塑剂。有些在树脂合成中作为共聚单体加入的即为内增塑剂。

（1）邻苯二甲酸酯类 其品种多，产量占增塑剂总产量的 80% 左右，成本低，各方面性能比较理想，用途广泛，是最理想的通用型主增塑剂。主要品种有邻苯二甲酸二辛酯（DOP）和二丁酯（DBP）等。

（2）含氯化合物类 与 PVC 相容性较差，一般用作辅助增塑剂，用于电线、板材等，具有阻燃性。如氯化石蜡。含氯达 50% 时相容性好。

（3）磷酸酯类 如磷酸三甲苯酯（TCP），与树脂相容性好，耐燃、耐水、耐抽出，是重要的主增塑剂。但有毒。常用于电缆、人造革和板材。

（4）脂肪族二元羧酸酯类 主要用作 PVC 的增塑剂，具有突出的耐低温性和光稳定性；本身粘度低，特适于制备 PVC 增塑糊，室温下对 PVC 的溶剂化作用弱，对增塑糊的初期粘度和贮存稳定性有利，如己二酸酯、壬二酸酯和癸二酸酯在低浓度下增塑作用也很强。

（5）聚酯类 是聚合物型增塑剂，分子量和粘度范围很宽。高粘度型只作为 PVC 压延和挤出专用料；低粘度型用于 PVC 增塑糊。

### （三）填充剂与增强剂

（1）填充剂 填充剂是在组成和结构上与塑料基体不同的固体添加剂。用以增加体积、降低成本。还能改善聚合物的加工性能，也可提高塑料的某些性能或起到改性作用而赋予塑料新的性能。如提高强度、耐热、耐腐蚀等性能，赋予绝缘、导电和光泽等特殊性能。活性填料亦能起到增强作用。

（2）增强剂 增强剂也叫增强填充剂，是用以显著提高热塑性塑料的机械强度的物质，既提高抗张强度，又提高挠曲模量。当然，增强剂也有一定的填充作用，故增强剂和填充剂之间没有严格的界限，主要区别在于填充后的聚合物材料的弹性模量提高程度大小不同而已。

目前使用于塑料的填充剂和增强剂品种极为繁多，其目的是降低模塑专用料的成本，但首先要有选择性地改进特定塑料的性能。

塑料工业常用的填充剂通常为矿物类无机物，有机物很少。主要种类如下。

① 碳酸钙 分重质碳酸钙、轻质碳酸钙和表面处理改性碳酸钙。重质碳酸钙由白垩、贝壳、大理石、石灰石等粉碎制成，粒径 2~10 $\mu\text{m}$ 。轻质碳酸钙又叫沉淀碳酸钙，由化学法制得，粒径小于 0.1 $\mu\text{m}$ ，可进行表面处理改性制成改性碳酸钙。

碳酸钙是热塑性塑料最重要的填充剂，PVC 中用得特别多。重质碳酸钙价格最低，可提高冲击强度，表面光泽、断裂伸长、抗张强度及耐候性等。

② 硅酸盐类 如陶土、滑石、云母和石棉。



陶土又叫瓷土、高岭土，是由天然粘土经精制、煅烧、粉碎制成的。电绝缘性能优良，可用于PVC电线包皮、PE、PP、电缆和薄膜复合材料。

滑石粉，硅酸镁类片状填料，耐水、化学惰性，可提高热塑性塑料制品的刚性、尺寸稳定性、耐蠕变及化学腐蚀性、电绝缘性等，用于平面及大型制品。

云母粉，是层状铝硅酸盐类填料的总称，种类很多。云母集合体为鳞片状，有玻璃光泽，可用于PE、PP、PVC、PA、PET、ABS等热塑性塑料和酚醛、环氧等热固性塑料，可大大提高其拉伸和弯曲弹性模量。

③ 炭黑 用于PVC、聚烯烃等，可提高其导热和导电性能，并兼有着色剂和光屏蔽剂作用。

④ 白炭黑 用于PVC、聚烯烃、不饱和聚酯、环氧树脂等，可调节其流动性，并提高介电性和抗冲击性。

⑤ 有机填料 如天然产物有木粉、果壳粉、植物杆粉碎物等。

⑥ 玻璃球 可分为实心球体和空心球体两种。实心球体直径为0.004~5mm，其中直径在4~44 $\mu\text{m}$ 的球比较好，密度为2.5g/cm<sup>3</sup>。空心球直径在10~250 $\mu\text{m}$ ，密度为0.3~0.6g/cm<sup>3</sup>。空心球主要用于泡沫制品，实心球比较便宜。从粉煤灰中也能提取玻璃球。

玻璃球填料粒度可控制，热稳定性较高，透明、耐压缩，球形像轴承一样起作用而提高物料的流动性，并能改善材料中的应力分布、比表面积低而使聚合物填料之间的剪切力降低。玻璃球的允许填充量高，能提高抗张强度、压缩强度和挠曲模量，塑料制件的应力开裂程度较小，其模塑料可以挤出、注塑成型。

#### (四) 润滑剂与脱模剂

润滑剂和脱模剂主要用以降低树脂加工时的内摩擦作用，防止其对加工设备及模具发生粘附，从而可提高生产效率，并保证制品的表面光滑，因而能节约能耗，减少生热量及其对树脂的降解作用。

塑料用润滑剂品种按作用不同可分为内润滑剂和外润滑剂两类。内润滑剂主要起降低塑料树脂内部的摩擦和粘度的作用；外润滑剂主要用以减小塑料树脂对加工设备等其他材料的粘附和摩擦作用，从而改善制品脱模性和外观质量。二者之间并无严格的界限。

按化学组成和性质又可将润滑剂分为以下几种类型：烃类、醇、羧酸、羧酸酯、酮、羧酸盐、酰胺和卤代烃。

对润滑剂的主要性能要求是要与树脂有适当的相容性和良好的分散性，热稳定性好，不引起塑料的颜色漂移，无毒、价廉。

大多数润滑剂都有天然来源，但必须通过加工精制后方能符合质量要求。

① 烃类润滑剂中的主要品种是各种矿物石蜡，包括：固体石蜡、液体石蜡、微晶石蜡和氯化石蜡等。含有30个左右碳原子的烃链的蜡也是工业上最重要的润滑剂，其最重要的代表物是通过溶剂抽提褐煤得到的蒙旦蜡。

② 以动、植物油脂为原料的合成润滑剂，有羟基硬脂酸及其三甘油脂、十八烷醇都是特别好的润滑剂。

③ 上述脂肪酸和石蜡酸与醇反应生成的酯、与金属氧化物或氢氧化物生成的皂、与胺生成的酰胺等属于新型的半合成润滑剂。如硬脂酸钡和硬脂酸锌；硬脂酰胺、硬脂酸丁酯和硬脂酸单甘油酯。

还有金属皂类与石蜡烃的复合物和稳定剂与润滑剂的复合物等复合润滑剂。

④全合成的润滑剂中比较重要的有氧化聚乙烯蜡、低分子量的聚乙烯蜡和聚丙烯蜡等。

PVC 无润滑剂不能加工。因此,在所有热塑性塑料中,PVC 对润滑剂的需求量最大。但选用时应根据不同配方与加工成型方法的不同切变速率范围,寻找正确的内外润滑作用之间的关系,做到合理兼顾流动、防粘和塑化时间之间的关系。如对于注射模塑和挤出,选用一种有强内润滑作用和外润滑作用的产品(如蒙旦蜡)作主润滑剂,同时采用一种主要起内润滑作用的润滑剂(如低分子量的脂肪酸酯)较有利。对于压缩模塑和压延,则在主要内外润滑剂之外,再使用高外润滑的防粘润滑剂,如聚乙烯蜡或酰胺蜡。

在加工硬 PVC 时,通常需要使用 1% 的润滑剂,特殊情况下要增至 4%;而增塑的 PVC 只需要 0.5% 或更低。像氯化石蜡或液体甘油酯等辅助增塑剂能在很大程度上满足这方面的要求。

对于含苯乙烯的聚合物,使用的润滑剂仅限于少数产品:以内润滑剂为主的有硬脂酸丁酯、石蜡油、液态聚丁烯(分子量约 500)等;以外润滑剂为主有酰胺蜡( $d_p$ : 约 140℃)、硬脂酸锌(一般用量 0.1%~0.5% 即足够);ABS 专用润滑剂为低分子量的聚乙烯蜡和部分皂化的蒙旦酯蜡。(PS、IPS、ABS、SAN)

聚烯烃(LDPE、LLDPE、HDPE、PP)加工性能良好,使用润滑剂主要为进一步提高生产效率,并可有利于使用较高分子量的聚合物(如 HDPE 纸状薄膜),除能从根本上提高流动性和表面质量外,合适的润滑剂还可大大降低离模膨胀率。

聚乙烯蜡用于 PE、结晶聚丙烯蜡(分子量约 2000)用于 PP 都是良好的内润滑剂,用于大型注射模塑制品可改善加工流动性,大大提高表面光泽和耐环境应力开裂性能,用量均可高达 2%,对性能无影响。这两种蜡也常用于色母料的载体物质。

酰胺蜡起内外润滑作用,可提高挤出产量,降低离模膨胀;与硬脂酸钙并用(1:1)效果更好,用量约为 0.25%~1.0%。

脱模剂对于注射模塑、吹塑和压缩模塑制品能够形成一薄层高效隔离膜,使制品能自行掉出。硬脂酸是内脱模剂,特别适于 HDPE(用量约 0.1%),现常推荐聚硅氧烷,将之混入聚合物中能以类似于强外润滑剂的方式迁移到表面。外脱模剂主要是硅油的水分散液,直接喷入模腔中使用。

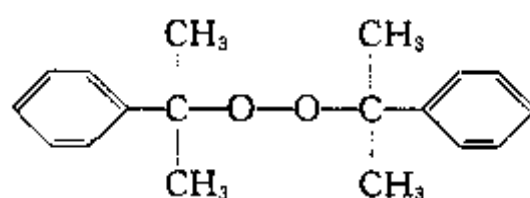
#### (五) 交联剂

交联剂的作用是能使线型或轻度支链型分子的聚合物转化为三维网络结构,从而显著提高塑料制品的耐热性、耐油性、耐磨性和机械力学强度,扩大其应用范围。

塑料使用的交联剂主要是有机过氧化物,通过交联反应能改进热塑性塑料高温下的尺寸稳定性和耐化学品性能。热塑性塑料交联的工业应用主要限于 PE 及其共聚物,如:电线、电缆的 PE 绝缘层和电缆护套;盐浴(LCM)或蒸汽(PE)连续交联的异型材;PE 鞋底材料、旋转模塑制品和闭孔结构的发泡制品等。

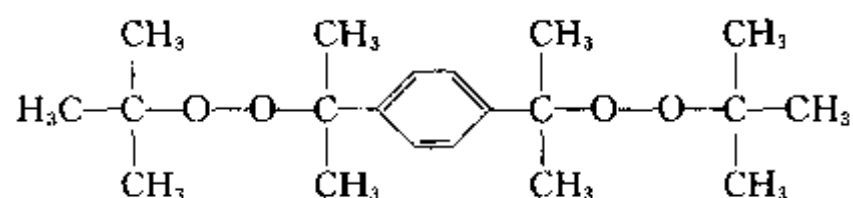
常用的有机过氧化物交联剂品种主要有以下几种。

##### ① 过氧化二异丙苯(二芳烷基过氧化物)



常温下为晶体状,分解温度 170℃。

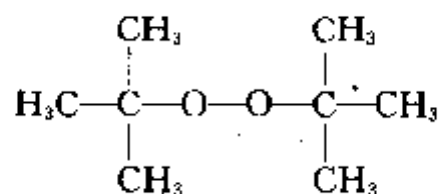
##### ② 双(叔丁基过氧化异丙基)苯



常温固体状，分解温度约 180℃，气味很小。

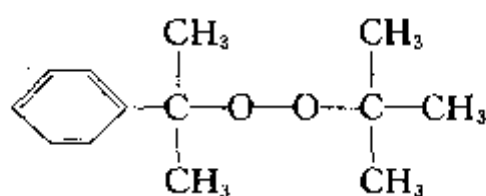
上述两种过氧化物用途很广泛，不仅用于塑料交联，还可用于橡胶硫化。

### ③二叔丁基过氧化物



常温下为液体状，分解温度约 190℃，可直接加入电缆绝缘被覆层和护套用掺混物料中。

### ④叔丁基异丙苯基过氧化物：



常温下为液体，分解温度 180℃，可直接加入电缆护套用掺混料中。该化合物及其与其他过氧化物的复配混合物是目前正在研究的 PE 交联剂品种。

另外，乙烯-醋酸乙烯共聚物作为电线、电缆的绝缘被覆材料和鞋底材料也采用过氧化物进行交联。

最近，月桂基异羟肟酸苯甲酰乙酯作为新型的 PE 交联剂已进入市场，它可使 PE 在 220℃ 以上进行交联，从而避免在加工温度低于 180℃ 时就过早地发生交联。

## （六）偶联剂

偶联剂能增进聚合物与填充剂、增强剂之间的结合作用，其分子为两性结构，一端为极性及可水解基团，可与极性表面发生化学反应而结合；另一端为活性反应基团，可与聚合物产生化学结合及物理吸附作用，从而使性质不同的两种物质表面之间牢固地结合在一起。

塑料使用的偶联剂类型和橡胶一样，主要为硅烷类偶联剂和钛酸酯类偶联剂两大类型。

硅烷类偶联剂适用于含硅类无机填充剂和增强剂，如白炭黑、玻璃短纤维和石英粉等，效果最好。对陶土和水合氧化铝偶联效果较差；对碳酸钙等干燥填料表面的效果更差。但硅烷中的有机反应基团对聚合物反应有选择性，如氨基易与环氧、尼龙及酚醛树脂反应，乙烯基易与聚酯树脂等反应。

钛酸酯类偶联剂正好相反，对于干燥表面的碳酸钙类填料与热塑性聚合物的偶联作用特别有效。

## （七）着色剂

改变或赋予物体的颜色的物质称为着色剂。又分为染料和颜料两大类，其中颜料又分为无机和有机两类物质。

染料多数是合成有机化合物，可溶于水或大多数溶剂及其着色的物质中，可以分子状态扩散溶解于着色的塑料中，甚至有可能产生一定的化学反应。故染料的透明性好，着色力强，色彩鲜明艳丽，密度低。

颜料既有天然产品又有合成品，是不溶于一般溶剂的有色固体物质，它对其着色材料没有亲和性，并以分散微粒形式使材料着色。故必须很好地分散才能保证着色效果良好。

无机颜料的热稳定性和光稳定性优于有机颜料，且密度高。常用的是金属的氧化物和硫化物等，相对密度高达 3.5~5.0。

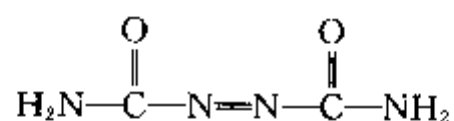
有机颜料多为苯型的有机化合物，其密度小，着色力和透明性优于无机颜料。但在化学作用下易变质，阳光下易褪色，在溶剂中易渗色。

塑料中常用的颜料有钛白粉 ( $\text{TiO}_2$ )、炭黑、钛黄 ( $\text{NiO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $20\text{TiO}_2$ )、铁丹 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等无机颜料和偶氮系、多环系有机颜料 [如二萘嵌苯系 (红)、海里诺系 (橙)、蒽醌系 (黄、红、青)、异吡啶满系 (黄) 等皆为多环物颜料]。耐热、耐候、耐迁移性持久优良，主要用于 PVC、LDPE、HDPE、PP 和 PS 等。

#### (八) 发泡剂

凡不与聚合物发生化学反应并能在特定条件下产生无害气体的物质都可作为发泡剂。有时为帮助发泡剂分散，或提高其发气量，或用以降低发泡剂的分解温度，还要加入助发泡剂。

发泡剂又分为物理发泡剂和化学发泡剂两大类。如压缩氮气、氯代脂肪烃 (一氯甲烷、二氯甲烷、三氯乙烯)，以及醇、醚等是通过本身的气体膨胀或液体挥发而产生气泡，叫物理发泡剂。化学发泡剂是通过发泡剂本身的热分解生成的气体而产生气泡的。主要有碳酸铵、碳酸氢钠、亚硝酸钠等无机发泡剂和偶氮化合物、磺酰肼类化合物、亚硝基化合物等有机发泡剂。而生产上最常用的是有机发泡剂，尤其是发泡剂 AC，即偶氮二甲酰胺，结构式为：



为橙黄色结晶，熔点约为  $230^\circ\text{C}$ ，在空气中分解温度为  $195\sim 210^\circ\text{C}$ ，发气量为  $250\sim 300\text{ml/g}$ ，分解产物一般为 61%~73% (体积) 的  $\text{N}_2$ ，22%~32% 的  $\text{CO}$  及 3%~5% 的  $\text{CO}_2$ 。发泡剂 AC 具有自熄、无毒、无臭、不污染、不变色等优点，但分解温度较高，须加入助发泡剂降低分解温度。

#### (九) 阻燃剂和消烟剂

阻燃剂是能阻止或抑制热塑性塑料燃烧的物质。最常用的是一些含磷、溴、氯、锑、硼和铝的化合物。如氯化石蜡是价格低、阻燃效果较好的重要阻燃剂，适用于加工温度低于  $200^\circ\text{C}$  的热塑性塑料；四氯双酚 A 可用于阻燃性聚碳酸酯；氯化苯乙烯可用作苯乙烯和 ABS 的共聚单体，起到阻燃作用。二溴季戊四醇可用作线型聚酯和聚氨酯的反应性阻燃剂；六溴环十二烷等可用作聚烯烃的阻燃剂。各种溴代联苯醚，如五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚等是高温下加工的热塑性塑料的优良阻燃剂。

烷基取代芳基磷酸酯类大量用作增塑 PVC 和改性聚苯醚 (Noryl) 的阻燃剂；红磷和磷酸的碱金属盐用作聚酰胺的阻燃剂。

通常使用的硼酸锌、氧化铝、氢氧化铝、三氧化二锑等物质单独使用时几乎不起阻燃作用，但与其他阻燃剂并用可提高阻燃剂的阻燃效果，故叫增效剂。三氧化二锑是含卤素阻燃剂最常用的增效剂，通常用量为 3%~8%，防火要求非常高的场合可高达 15%。

三氧化二锑-硼酸盐 (钡、钙、锌盐) 又是优良的消烟剂，对 PVC 具有良好的阻燃和消烟作用；三氧化钼加入少量即可使硬质 PVC 的发烟量减少约 45%；加入 2% 即可使烟的密度降低约 35%。

#### (十) 抗静电剂

抗静电剂能消除塑料制品中所积聚的静电。如导电性填料有乙炔炭黑、石墨炭黑、高结构高耐磨炭黑等，导电金属填料有各种纤维状、片状金属及镀金属物等。

高分子型抗静电剂有乙二胺的环氧乙烷环氧丙烷加成物，聚 4-乙烯吡啶型聚皂、辛烷基苯乙烯和苯乙烯磺酸共聚型聚皂等。

离子型抗静电剂使用最多的是阳离子型抗静电剂 SN、SP。

#### 四、橡胶与塑料助剂的发展

##### (一) 橡胶助剂的发展方向

随着橡胶工业科技发展水平的不断提高，人类精神文明和环保意识的不断加强，对橡胶工业文明的要求也日益严格。橡胶工业使用的许多助剂对人体健康和环境的毒性损害，正受到日益严格的限制，故在助剂开发和应用中既要达到提高产品质量和生产效率的目的，又要减少环境污染和对人体健康的损害，世界各国对橡胶工业助剂的开发正是基于以上两方面的原则。

##### 1. 以发展低毒、高效和非污染型助剂为主

现已发现，某些橡胶助剂有致癌作用，如萘胺类防老剂和在硫化过程中形成亚硝胺的某些促进剂对人体有致癌作用，国外已严格限制其生产和使用，国内也正逐步被其他助剂所替代。例如防老剂 D（苯基- $\beta$ -萘胺）就有致癌嫌疑；能形成致癌性亚硝胺的促进剂有：二硫化四甲基秋兰姆（促进剂 TMTD）、一硫化四甲基秋兰姆（TMTM）、二甲基二硫代氨基甲酸锌（PZ）等 *N*-亚硝基二甲胺类促进剂，还有 *N*-亚硝基二乙胺类促进剂（如促进剂 TETD、EZ 等）、*N*-亚硝基二丁胺类促进剂（如促进剂 BZ 等）、*N*-亚硝基乙基苯基胺类（促进剂 PX 等）、*N*-亚硝基吗啉类（促进剂 NOBS、DTDM 等）。这些都在限制应用之列。

国内萘胺类防老剂的生产和使用比例目前已经降至 30% 以下，代之以提高对苯二胺类防老剂和次磺酰胺类促进剂的使用比例。另外，非污染性的酚类防老剂的开发也是防老剂的发展重点，特别是要大力发展防老剂 4020 和促进剂 NS 的生产。

##### 2. 大力发展加工型橡胶助剂

加工型橡胶助剂主要包括分散剂、均匀剂、增塑剂、脱模型、抗硫化返原剂、增粘剂、塑解剂、阻燃剂、改性剂和防焦剂等，种类繁多，功能齐全，对改善橡胶加工工艺，提高产品质量和节约能源具有极为重要的显著作用。随着高速密炼机及高温硫化等工艺技术和加工设备的采用，分散剂、均匀剂和抗硫化返原剂等新型加工助剂将会在橡胶工业中日益广泛地得到应用。例如：抗硫化返原剂 Z-311 系列，属于脂肪酸锌盐类，它在胎面胶和胎侧胶中配用 2 份左右，即能取得明显的抗硫化返原特性，过硫化强度保持率可提高 1 倍以上，并可使生热升温降低 15℃ 以上。

均匀剂 Struktol 60NS 和 40MS 分别是几种浅色脂肪族树脂和不同分子量的脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物。这类均匀剂的使用对改善胶料粘度和极性差异较大的弹性体并用体系有着显著的效果。如：NBR/EPDM 并用胶料加入 5 份 60NS 可有效地降低并用体系的粘度，用 Brabender 仪混炼达到转矩平衡的时间可缩短 1 倍，并可大大降低混炼过程的功率消耗。NR/BR 并用体系中加入 40MS 可大大改善胶料的混炼效果、包辊性能和挤出性能，使挤出速度提高 1~2 倍，且不会破坏大分子链的结构，不影响胶料的主要性能。

橡胶用硫化剂和促进剂的生产和应用发展趋势是硫黄或以硫原子类交联体系仍为通用橡胶的主要交联剂，经常采用的是硫黄/促进剂体系，少数采用以 DTDM 为代表的硫给予体体系，但目前已开发出代替 DTDM 的促进剂二硫化-*N*, *N'*-二己内酰胺（CLDS）和代替 TMTD 的促进剂二硫化四苄基秋兰姆用作耐热制品的无硫黄或硫黄含量少于 0.5 份的有效硫化体系。



另外, 作为硫化胶耐热和动态力学性能等综合性能较好的交联剂和促进剂, 已开发出硫黄混交联体系和无硫交联体系, 尤其是以 Si-69 为主料的平衡硫化体系已用于实际生产中。已开发出不致癌的亚硝胺的促进剂和硫化剂。

### 3. 大力发展橡胶助剂的造粒和复配技术

国外, 橡胶助剂产品几乎都是以不同方式造粒的产品, 对改善橡胶加工性能、减少环境污染, 提高配料的准确性都十分有利。

另外, 助剂的复配对改善加工工艺, 提高生产效率, 发展助剂之间的协同效应等方面都有重要意义。如偶联剂 Si-69 复合物, SP 与白炭黑复合物等。SP 为高碳醇脂肪酸、聚丁烯及环烷(基)油的混合物, 用作天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶的软化剂。

## (二) 塑料助剂的开发趋势

### 1. 新功能助剂研究继续活跃

由于开发全新结构, 富有优异性能的聚合物进展不大, 适应聚合物改性要求的功能性助剂就成为全世界塑料加工和助剂开发的主要目标, 比较活跃的领域包括: 旨在改善聚烯烃加工操作性的含氟聚合物加工助剂; 提高 PP、PBT、PET 等不完全结晶树脂透明性、光泽度和物理机械性能的成核剂; 减小环境公害、促进树脂降解的光降解剂和生物降解剂; 赋予农膜保温性能的红外线吸收剂; 改善薄膜表面性能的防雾滴剂以及塑料共混合金需要的相容剂。

### 2. 助剂分子结构日臻完善

完善助剂的官能团结构能提高助剂的应用性能。例如, *N*-取代烷氧基化 HALS 和受阻哌嗪酮类 HALS 结构大大降低了传统四甲基或五甲基哌啶类 HALS 的碱性, 一定程度上解决了长期困扰受阻胺光稳定剂应用中的对抗性问题; 半受阻酚抗氧剂的应用效果远优于传统完全受阻酚抗氧剂; 含氟亚磷酸酯和带有胺基的亚磷酸酯类辅助抗氧剂水解稳定剂显著提高。

### 3. 助剂开发研究趋向于低毒性、耐抽出、无污染方面发展

Cd、Pb 类稳定剂的替代品开发研究十分活跃, Ba-Zn、Ca-Zn、Mg-Zn、Mg-Al-Zn 等复合金属热稳定剂和有机锡、有机锑类稳定剂品种开发快, 消费量大; 维生素 E (主要是  $\alpha$ -生育酚, 即 ATP) 作为聚烯烃“绿色”抗氧剂已付诸实用, 有望成为未来 BHT 的替代品, 应用结果表明, ATP 与亚磷酸酯并用体系能够显著提高聚烯烃的加工稳定性和耐候性; 溴化苯醚类阻燃剂的替代品开发已开始进行; 氯氟烃 (CFCs) 替代品研究步伐加快, 用于发泡剂和脱模推进剂的 CFCs 替代品陆续上市, 多数公司首先使用 HCFC 取代 CFCs, 进而实现 HFC 和低碳烃完全替代 CFCs; 助剂产品更加高效、精细、方便、安全, 颗粒状自由流动体、母粒化和可溶性小包装体陆续问世, 这一方面解决了操作环境中的粉尘污染问题, 另一方面给计量操作提供了方便。

### 4. 助剂多功能化趋势

多功能化助剂品种开发取得了很大的进展, 抗静电增塑剂、阻燃增塑剂、多功能稳定剂都有产品问世。

### 5. 复配型助剂和集装化技术进展迅速

根据各种助剂之间协同作用的原理, 将助剂复配成集装于一体有助于方便塑料加工和满足自动化操作。复配型产品多出现在受阻酚主抗氧剂和亚磷酸酯辅助抗氧剂应用体系, 而集装化助剂主要用于聚氯乙烯加工领域。

### 6. 助剂高分子量化趋势

稳定化助剂、增塑剂、阻燃剂等品种开发进展反映了这一趋势。在稳定化助剂方面, 高



分子量受阻胺光稳定剂同时显示了抗热氧化效果；高分子量增塑剂具有耐抽出性；高分子量阻燃剂的耐热性和与树脂的相容性得到了提高。

此外反应型稳定剂稳步发展，助剂的开发力争实现成本与效能的平衡。

### 第三节 配方简介

#### 一、橡胶配方

橡胶配方就是表示能满足制品规定性能要求的胶料中各种原材料种类和用量比例的搭配方案，是胶料进行加工的重要依据。一个完整的配方应包括：胶料的名称及代号、胶料用途；生胶及其他原材料的名称、用量；胶料的密度与含胶率；硫化条件、物理机械性能、成本。

同一种胶料的配方可以有四种表示形式，如表 2-7 所示。

表 2-7 胶料配方的表示形式举例

组 分	基本配方 质量份 (phr <sup>①</sup> )	质量百分数配方, %	体积百分数配方, %	生产配方/kg (φ560 开炼机)
天然橡胶	100	62.10	76.7	50.0
硫黄	3	1.86	1.0	1.5
促进剂 M	1	0.60	0.1	0.5
氧化锌	5	3.10	0.2	2.5
硬脂酸	2	1.24	1.5	1.0
炭黑 (HAF)	50	31.10	19.5	25.0
合 计	161	100.00	100.0	80.5

① phr 为 part per hundred rubber 的缩写，意为每百份生胶中含有的配合剂的质量份数。

(1) 基本配方 是用质量份数表示的配方，故又叫质量份配方，其中生胶的用量为 100 质量份，其他各种原材料的用量也都用质量份表示。这是配方设计的原始配方，其他形式配方皆由此换算而得出，故又叫基础配方。

(2) 质量百分数配方 各种原材料用量比例均用质量百分数表示，胶料总质量为 100%，由基本配方换算而来，换算方法如下：

$$\text{配方组分质量百分数} = \frac{\text{配方组分质量份数}}{\text{基本配方总质量份数}} \times 100\% = \frac{W_i}{\sum W_i} \times 100\%$$

(3) 体积百分数配方 以配方胶料的总体积为 100%，生胶及各种原材料用量均以体积百分数表示。换算方法为：

$$\text{配方组分体积百分数} = \frac{\text{组分质量份数/组分密度}}{\sum \text{组分质量份数/组分密度}} \times 100\% = \frac{W_i/d_i}{\sum W_i/d_i} \times 100\%$$

百分数配方又称为计算配方，这无论在理论上还是实际应用上都是最合理的表示方法。它便于产品的成本核算，如质量成本，尤其是含胶率，还有体积成本等。

(4) 生产配方 生产配方是生产中实际使用的配方表示形式。其配方组分用量和配方总量均以千克质量数表示，是由基本配方换算得出。其换算方法为：

$$\text{生产配方组分用量 (kg)} = \text{基本配方组分用量 (质量份)} \times \text{换算系数}$$

$$\text{换算系数} = \text{炼胶设备炼胶质量容量 (kg)} \div \text{基本配方总重 (质量份)}$$

$$\text{炼胶设备质量容量 (kg)} = \text{配方胶料密度 (kg/dm}^3\text{)} \times \text{设备炼胶体积容量 (l 或 dm}^3\text{)}$$

$$\text{配方胶料密度 (kg/dm}^3\text{)} = \frac{\text{配方胶料总质量}}{\text{配方胶料的总体积}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{d_i}}$$

式中  $W_i$ ——配方组分质量份数；

$d_i$ ——配方组分密度。

## 二、塑料的配料工艺

塑料工业用于成型加工的物料一般都不是单纯的聚合物树脂，或多或少都加有各种添加剂制成复配混合物使用，又分为粉料、粒料、溶液和分散体（糊）等形式。其配制方法如下：

### （一）粉料和粒料的配制

#### 1. 粉料的配制

粉料的制备过程主要包括聚合物及各种助剂的准备与混合两个方面。原料的准备是根据已选定的塑料配方进行必要的原料预处理、计量和输送过程，然后才能混合。预处理包括过筛、磁吸等处理、在润性物料混合前对增塑剂进行预热处理，助剂母粒配制及其与树脂的掺合等。称量要保证精确度，输送液体用管道泵送，粉体用气流输送，皆有利于密闭和连续化操作。

原料的混合只是简单混合、粒径尺寸并无变化，多采用搅拌、振动、翻滚、研磨等方法完成。目前用管道式捏合机可连续操作，且混合均匀、效率高。

#### 2. 粒料的配制

粒料的制备实际上是先制成粉料，再经塑炼和造粒而成。因此，在工艺上常将制粉料的过程叫初混合，制成的粉料称为初混物。以缩短后面的塑炼时间，充分有效地利用塑炼设备，又减少塑炼过程中聚合物的降解。

初混物进一步经过塑炼是为借助加热和机械剪切力作用使聚合物受到熔融、剪切、混合等作用，驱除挥发物，并使其中的不均匀组分如胶凝粒子等进一步分散均匀，但有可能造成大分子的各种降解，应严格控制塑炼温度和时间。常用设备有开炼机、密炼机和螺杆挤出机等。

多数塑料品种如聚烯烃等均由树脂厂供给粉料或粒料。PVC 主要是由塑料制品厂自行配制粉料和粒料。

### （二）溶液的配制

聚合物溶液是用于流延法塑料薄膜、胶片及某些浇注制品的成型生产。有些是在聚合物合成时特意制成的，如酚醛树脂和聚酯等。乙酸纤维素和氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的溶液则是在需用时配制的。一般采用带强力搅拌和加热夹套装置的釜制造。

工业上常用的配制方法有两种。

**慢加快搅拌法** 先将溶剂在釜内加热至规定温度，再于恒温 and 快速搅拌下缓慢加入聚合物，慢加料可防止聚合物分散之前的结块，快速搅拌可加速其分散和扩散，破坏团块。

**低温分散法** 先将釜内溶剂降温至对聚合物失去活性为止，再一次投入应加的聚合物粉料或片料，并使其在溶剂中很好分散，再于不断搅拌下将其逐渐升温至溶剂恢复活性，从而使已分散的聚合物得以很快溶解。然后经过滤、脱泡后即可使用。

### （三）糊的配制

糊又叫分散体，主要是固态的 PVC 聚合物或共聚物与非水液体形成的悬浮体，通称为 PVC 溶胶塑料或 PVC 糊。其分散介质主要是室温下对 PVC 溶剂化作用很小的溶剂或增塑

剂，也叫分散剂。必要时也可添加非溶剂性的稀释剂、热固性树脂或其单体。配制时，将树脂、分散剂及其他助剂一起加入球磨机中进行混合，若增塑剂用量较大时，宜分批加入。配制有机溶胶和有机凝胶时，宜将增塑剂一次加入，以免有机液体挥发，可以采用行星搅拌型的立式混合机、捏合机或三辊磨进行混合。加工、混合过程的控制靠粘度测定。

配制溶胶塑料时难免生成气泡，进行脱泡后才能使用。

#### 第四节 纤维与金属材料

橡胶的弹性大、模量低，外力作用下极易变形且形变量大；塑料的变形也比其他非橡塑材料大，热塑性塑料的蠕变性能也比较大。橡胶和大多数塑料的力学强度都比较低，许多场合下难以满足制品的使用性能要求。故必须使用纤维材料和金属作为骨架和增强材料，提高制品的强度及负荷能力，限制其变形程度。如90%的橡胶制品都要使用纤维或金属材料作骨架，有些制品的某些部件则必须用金属材料。

热塑性塑料和橡胶采用短纤维作填充增强剂，热固性塑料常常与纤维织物复合制成各种复合材料和工程塑料制品。

橡胶和塑料制品对各种骨架增强材料的主要性能要求是材料的强度高，伸长适宜，耐热性好，耐动态疲劳性能好，吸湿性小，尺寸稳定，化学稳定性好，与聚合物之间粘结性好，价格低，耐腐蚀性及耐燃性好。

##### 一、橡胶与塑料制品常用的纤维种类及特性

###### 1. 纤维的种类

目前橡胶工业使用的骨架材料主要是锦纶纤维、涤纶纤维、强力粘胶丝纤维、玻璃纤维、维尼纶纤维及其它们的纺织物材料。另外还有芳纶纤维及其织物，少数产品仍使用棉纤维及其织物。

塑料制品使用的骨架材料主要是玻璃纤维及其织物，如玻璃绳、各种结构的玻璃布、玻璃布带、无捻粗纱和无捻粗纱布、短切纤维和短切纤维毡、表面毡、连续玻璃纤维毡等。此外，还有耐高温玻璃纤维（石英纤维、高硅氧玻璃纤维、铝硅酸盐玻璃纤维）和高强度玻璃纤维及高模量玻璃纤维。还有各种特种无机纤维（碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、碳化硼纤维和晶须等）。

塑料制品还使用其他某些增强材料，如木材、纸张和纸板、石棉和棉布等。也使用锦纶、涤纶、聚丙烯腈和芳纶等合成纤维和麻纤维。

###### 2. 各种纤维的主要性能特点

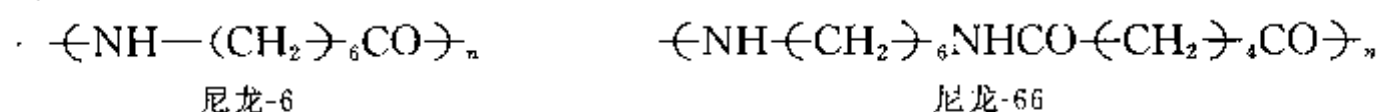
(1) 棉纤维 (cotton fiber) 橡胶使用的主要是纤维长度为25~50mm的优质长绒棉。棉纤维强度和延伸率较低，不耐酸液腐蚀，耐热性差（120℃下强力下降35%），其纺织物耐动态疲劳性差，故目前只有少数橡胶制品中仍在使用的，大多数制品中已被合成纤维所替代。但棉纤维与橡胶之间的粘结强度高，吸湿后的织物强度也提高。

(2) 麻纤维 (bast fiber) 苧麻纤维很长，一般达60~250mm，最长可达550mm；亚麻纤维平均长度17~20mm。麻纤维的干、湿强度均比较高，初始模量高，延伸率低，耐腐蚀性较好。

(3) 人造纤维 (man made fiber) 人造纤维是以天然纤维材料为原料，经化学处理与再加工制成，又称再生纤维。如粘胶纤维、铜氨纤维、醋酯纤维等。橡胶工业使用的是高强力粘胶纤维 (viscose fiber)，又叫强力人造丝。

人造丝的干态强度较高,吸湿性大,湿强度低,耐热性、尺寸稳定性和耐候性良好;耐酸碱腐蚀性较差,与橡胶等聚合物之间的粘合性差,故在橡胶中的用途正逐渐被其他纤维和钢丝所代替。

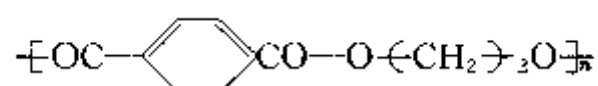
(4) 尼龙纤维 尼龙又叫耐纶,国内叫锦纶,皆为商品名称。其化学名称为聚酰胺 (polyamide, 简称 PA), 分子主链中含有酰胺基  $\text{—CONH—}$ 。按单体类型不同分为脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺及其二者的缩合聚合物三种类型。使用最普遍的是脂肪族聚酰胺纤维。橡胶和塑料工业使用的脂肪族聚酰胺纤维的主要品种是聚己内酰胺 (尼龙-6) 纤维和己二酸与己二胺缩聚物 (尼龙-66) 纤维。它们的分子结构分别为:



尼龙纤维的强度和弹性高,耐疲劳性和抗冲击性好。比强度比粘胶纤维高约 1.5~1.8 倍;吸湿率较低,湿强度保持率可达 90%~95%。耐疲劳性能仅次于涤纶纤维,高于其他天然及化学纤维。其耐磨性能优于其他一切纤维,密度低于除聚丙烯和聚乙烯纤维之外的所有纤维。

但尼龙纤维的耐热性较差,热收缩率大,尺寸稳定性差;与橡胶的粘合性较差,化学稳定性也比较差,对酸类和有机溶剂腐蚀敏感,室温下耐碱性好。

(5) 涤纶纤维 涤纶的化学名称为聚酯 (polyester, 简称 PET), 分子结构中含有酯基  $\text{—COO—}$ , 主要品种是聚对苯二甲酸乙二 (醇) 酯, 分子结构式为:



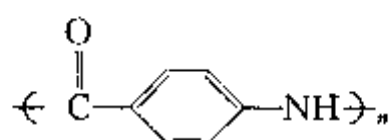
涤纶纤维的强度比尼龙纤维稍低,但耐冲击强度比尼龙高 4 倍,比粘胶纤维高 20 倍,回弹性接近羊毛纤维,耐疲劳性能良好,耐热性和尺寸稳定性好,耐磨性仅次于尼龙,优于其他天然纤维和聚丙烯腈纤维。吸湿性极小,化学稳定性良好,耐酸、耐候性均良好,但不耐碱腐蚀。与橡胶的粘着性比尼龙还差。

(6) 维尼龙纤维 维尼龙纤维的化学名称为聚乙烯醇纤维 (polyvinyl alcohol fiber, 简称 PVA), 分子结构式为  $\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—}$ , 是先由聚乙烯醇纺制制成纤维,再用甲醛进

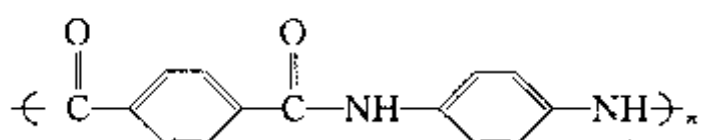
行缩醛化处理后制得的聚乙烯醇缩甲醛纤维,又叫维纶纤维。

维尼龙纤维的强度较高,回弹率较尼龙和涤纶纤维低,但高于粘胶纤维;耐热水性不好,沸水中收缩率可达 50%;耐磨性接近于尼龙纤维;耐日光老化性好,长期日晒强度几乎不变;耐碱性好,但不耐强酸;与橡胶的粘着性比棉纤维稍差,但优于其他合成纤维。

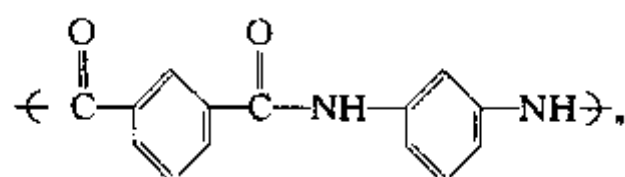
(7) 芳香族尼龙纤维 商品名为芳纶纤维,化学名称为芳香聚酰胺纤维 (aramid fiber), 主要品种有聚对苯二甲酰胺 (kevlar 49), 分子结构式为:



聚对苯二甲酰对苯二胺 (kevlar 29), 分子结构式为:



聚间苯二甲酰间苯二胺 (芳纶 1313) 分子结构式为:



芳香族聚酰胺纤维的比强度高，是钢丝的 5 倍；耐热性高，高温下的强度和尺寸稳定性优于脂肪族尼龙而与涤纶纤维相同，伸长率只有 3.7%~4.2%，收缩率仅为 0%~0.2%，耐疲劳性能极好，特别适用于轮胎帘线，但目前因价格太贵而主要用于特殊的高科技领域，与橡胶的粘合性也差。

(8) 玻璃纤维 (glass fiber) 玻璃纤维是由熔融的玻璃经快速拉伸并冷却所形成的纤维状物质，是目前最基本的、应用最广泛的塑料增强材料。由玻璃纤维及其制品增强的塑料，称为玻璃纤维增强塑料，又叫玻璃钢。作为增强材料使用的玻璃纤维及其制品有许多种，按化学成分可分为以下几种：

①无碱玻璃纤维，含碱量小于 0.5% 或 0.7%，电绝缘性能、强度和化学稳定性优良，是玻璃钢最重要的增强材料。

②低碱玻璃纤维，含碱量小于 2%，电性能、强度和化学稳定性稍逊于无碱玻璃纤维。

③中碱玻璃纤维，含碱量 12% 左右，电绝缘性能差，但化学稳定性和强度尚好。可作为对电性能和强度要求不高的玻璃钢增强材料。

④高碱玻璃纤维，含碱量等于或大于 15%，可用作低级玻璃钢增强材料。

含碱量是指玻璃钢中含碱金属钾和钠的氧化物重量。玻璃纤维的含碱量越低，制品的耐湿性越好。近年来又出现了各种高强度、高弹性模量、低介电常数及空心纤维等新型玻璃纤维，用于制造飞机、火箭、飞船等其他特殊应用所需的玻璃钢。

玻璃纤维可增强热固性塑料，也可增强热塑性塑料。玻璃纤维增强塑料的主要优点是比强度大、电绝缘性好、耐热、耐腐蚀、化学稳定性高。玻璃纤维缺点是脆性较大、耐磨和耐屈挠性差，表面光滑不易与树脂粘合。

(9) 石棉纤维 (asbestos fiber) 耐热隔热性好，电绝缘性和耐燃性、耐碱性都很好，耐酸性较差，加捻性差，一般与棉纤维混纺。

各种纤维性能比较如下：

强度：维尼龙 > 尼龙 6 > 涤纶 > 人造丝 > 棉 (干燥)

维尼龙 > 涤纶 > 尼龙 6 > 棉 > 人造丝 (湿)

耐热性：涤纶 > 维尼龙 > 尼龙 6 > 人造丝 > 棉

吸湿性：人造丝 > 棉 > 维尼龙 > 尼龙 6 > 涤纶

伸长率：尼龙 6 > 涤纶 > 人造丝 > 维尼龙 > 棉

## 二、橡胶与塑料制品常用的纤维纺织物种类

橡胶制品常用的纤维纺织物主要是帘布、帆布、单根帘绳等，其次是平纹布和针织布等。

塑料制品常用的纤维纺织物主要是各种玻璃纤维纺织物，如各种玻璃布 (平纹布、斜纹布、缎纹布和单向布等)、玻璃绳、玻璃布带 (与布的差别仅是幅面较窄而已，主要用于缠绕管道、接头等增强塑料制品)。无捻粗纱 (10~60 股的多股平行不加捻)、无捻粗纱布等。

### 1. 帘布

帘布与普通布的结构不一样，主要由经线组成。经线是负荷承受者，既粗，排列密度又大；纬线极细弱而稀疏，其主要作用是将经线连结在一起，防止其发生紊乱。

棉帘线的结构用纱线的细度、每根帘线包含的纱线股数和每股纱线含有的单纱根数表示。例如 37N/5×3 表示纱的细度为 37 支，5 根这样的单纱捻合为一股，再由 3 股捻合为一根帘线。

棉纱的细度是单位重量纱线的长度，公制支数为每克 (g) 纱的长度米数，以  $N$  表示。如



37N 表示纱的细度为 37 支, 即 1g 重的纱线, 其长度为 37m。

棉帘布的规格以经线排列密度和单根强度表示。如 1098、1070、1046 和 8546 等几种规格的棉帘线, 每一组数字的前两位数表示帘线的单根强度分别为 10kg/根和 8.5kg/根; 后两位数字表示帘布中经线的垂直方向上每 10cm 距离内, 经线的排列密度分别为 98 根、70 根和 46 根。故这几种帘布的规格可以分别表示为:  $1098 \times 37N/5 \times 3$ 、 $1070 \times 37N/5 \times 3$ 、 $1046 \times 37N/5 \times 3$  和  $8546 \times 37N/5 \times 3$ 。

化学纤维帘布的规格表示方法跟棉帘布的唯一区别是纤维的细度表示不一样。化学纤维的细度叫纤度, 单位为“旦尼尔”或“旦”(denier), 用  $D$  或  $d$  表示。它是用单位长度的纤维或纱所具有的质量克数表示, 通常是长度为 9000m 的纤维或单纱所具有的质量克数。如果其质量为 1650g, 则其纤度为 1650d。用这样的纱线 2 根捻成的帘线, 其规格表示为  $1650d/1 \times 2$ 。

## 2. 帆布

帆布的结构和普通布的结构一样, 其经纬线密度和规格相同。帆布的结构和规格表示方法与帘布类似, 以经纬线的密度和单根线结构表示。如  $118.4 \times 122.2 \times 36N/5 \times 5$  的棉帆布表示该帆布的经纬线密度分别为 118.4 根/10cm 和 122.2 根/10cm, 线的细度为 36 支的棉纱 5 根捻成一股, 再由 5 股捻成一根线。

帆布主要用于输送带、传动带、三角带和夹布胶管、胶鞋和其他胶布制品。帘布主要用于轮胎制品, 其次还用于三角带、编织和缠绕胶管等。另外, 单根的线绳还用于三角带及某些输送带。

## 三、金属材料

橡胶制品使用的金属材料分为两部分, 一部分用作制品的结构配件, 如内胎气门嘴, 模制品金属骨架和胶辊的金属芯等。另一部分用作制品的结构材料, 如钢丝帘线、钢丝等。用作骨架材料的钢丝又分为粗钢丝和细钢丝两类。轮胎的胎圈、胶管的耐压层和外保护层采用粗钢丝, 钢丝帘布则使用细钢丝。为保证钢丝与橡胶之间的粘合强度, 钢丝及其帘线表面均镀有黄铜镀层, 只有少数为镀锌钢丝。

钢丝的耐热性和导热性都极好, 初始弹性模量高, 尺寸稳定性好; 但密度大, 耐疲劳性、耐化学腐蚀性、与橡胶的粘着性都很差。

目前使用的钢丝帘线均采用冷拉拔钢丝。正在研制的熔喷钢丝帘线, 其强度、耐疲劳性及其与橡胶的粘着性均优于前者。

钢丝帘线的化学组成为:

碳 0.68%~0.73%、锰 0.45%~0.6%、硅  $\leq 0.2\%$ 、硫  $\leq 0.02\%$ 、磷  $\leq 0.02\%$ 、铬  $\leq 0.10\%$ 、镍  $\leq 0.15\%$ 、铜  $\leq 0.2\%$ 。

其表面黄铜镀层的组成为: 铜/锌比约为 70/30, 镀层附着量为 2~3g/kg。

帘线用钢丝的直径在国外大多数为 0.175~0.38mm, 在国内为 0.147mm 和 0.15mm 两种。帘线的结构依产品具体性能要求而定。图 2-10 (a) 为由 0.23mm 和 0.18mm 两种直径的单丝组成的帘线断面结构示意图, 其结构表示为:

$$3+9 \times 0.23+9 \times 4 \times 0.18$$

图 2-10 (b) 为国内某厂用全钢丝子午胎帘线结构示意图, 其帘线结构表示为:  $1 \times 3+9+9 \times 3$ 。

目前, 国内所用的胎圈钢丝直径为  $1 \pm 0.02\text{mm}$ 。钢丝为 65 号。



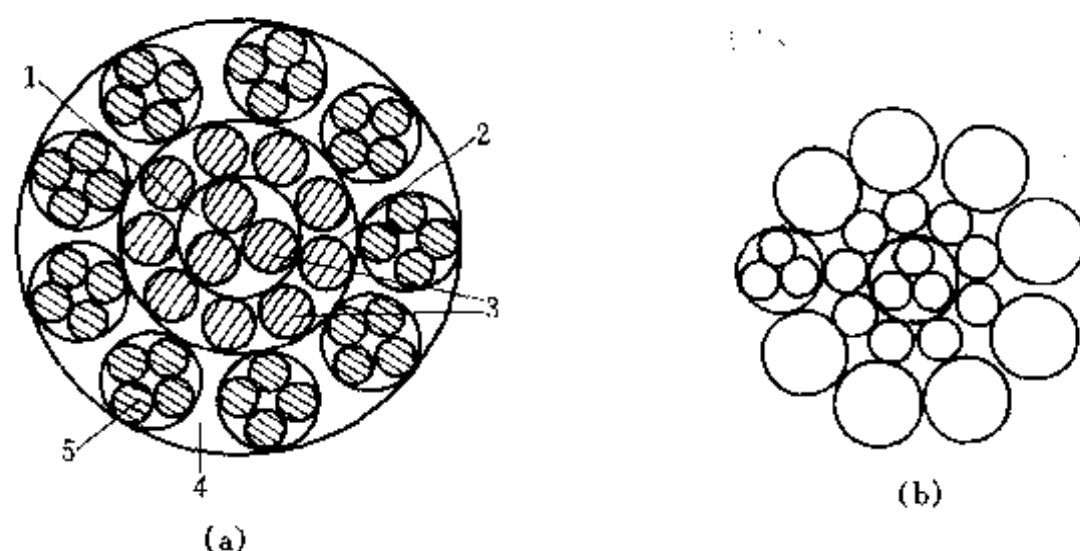


图 2-10 两种直径单丝的帘线结构示意图

1—中心层；2—第二层；3—外层；4—钢丝直径为 0.23mm；5—钢丝直径为 0.18mm

### 习题与思考题

1. 天然橡胶有哪些主要品种，有哪几种分级方法，标准胶的分级方法有何优点？
2. 天然橡胶中的非橡胶成分对其性能有什么影响？
3. 天然橡胶为什么具有高弹性，其他性能上的主要优缺点有哪一些？
4. 天然橡胶有哪些用途？
5. 合成橡胶的应用有何意义？何谓通用合成橡胶与特种合成橡胶？
6. 丁苯橡胶、顺丁橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶在分子结构和性能上的主要特点是什么？主要用途是什么？
7. 硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶的最突出的性能特点是什么？
8. 为下列橡胶制品选择合适的生胶品种，并说明原因：  
汽车子午线轮胎胎面胶，外胎硫化胶囊，胶鞋大底，轮胎内胎，耐热阻燃输送带覆盖胶，耐 120℃ 热油胶件，高压电缆绝缘胶层，汽车门窗密封条、耐高温 (300℃) 和耐低温 (-70℃) 橡胶配件，耐 250℃ 热油橡胶配件，人造心脏，铁道轨枕垫片，高档鞋底和汽车保险杠，电缆外护套。
9. 何谓热塑性橡胶，它有什么优点？液体橡胶、粉末橡胶有何优点？三者各有什么缺点？
10. 何谓再生胶，它的应用有何意义？性能上有什么优点？有哪几种再生方法，再生机理是什么？
11. 塑料和橡胶在性能上有什么主要差别？与其他材料比较，塑料有何优越之处？
12. 通用型热塑性塑料 PE、PP、PS、PVC 的一般特性和用途是什么？
13. 橡胶、塑料之间相互改性的方法及作用是什么？
14. 橡胶制品为什么要使用配合剂？对配合剂的要求是什么？共分哪几大类？
15. 什么是硫化剂，分哪几类，各自适用的橡胶类型是什么？
16. 什么是硫化促进剂，有哪几种类型，典型品种及其主要特性。
17. 活性剂有什么作用，何谓防焦剂？常用品种是什么？
18. 何谓橡胶的“老化”和防老剂？防老剂按作用分哪几类？胺类防老剂与酚类防老剂在性能上有什么差别？

19. 何谓橡胶的补强填充剂？炭黑有哪几种类型？炭黑的基本性质是什么，它们对炭黑的补强效果和胶料性能有什么影响？
20. 常用的矿质填料有哪几种？
21. 何谓橡胶的软化增塑剂，对橡胶有什么作用，对软化增塑剂的主要性能要求是什么？
22. 橡胶用软化增塑剂按来源分哪几种类型，各有哪些常用的品种？
23. 塑料添加剂的常用类型和作用是什么？
24. 什么是橡胶的配方，它包括哪些内容？配方设计的意义是什么？
25. 配方有哪几种表示方法，各有何作用？相互关系是什么？
26. 橡胶和塑料制品为什么要使用纤维纺织材料和金属材料，它们主要起什么作用？
27. 橡胶、塑料制品常用纤维材料有哪一些？比较其性能的主要优缺点。
28. 橡胶、塑料制品的常用纺织物主要有哪几种？
29. 橡胶常用的金属材料有哪几种？

### 第三章 橡胶的混炼与塑料的塑化

将各种配合剂混入并均匀分散在橡胶中的过程叫混炼，其产物叫混炼胶。有时为了便于混炼，需要增加橡胶的塑性，为此进行的加工叫塑炼。在塑炼过程中，橡胶在产生变形后，不能恢复其原来状态，或者说能保持其变形状态的性质称为可塑性（或称为塑性）。塑炼是混炼前的准备，也是混炼胶的工艺要求。混炼胶的质量对半成品的工艺加工性能和橡胶制品的质量具有决定性的作用。因此，混炼过程是橡胶加工工艺中最重要的工艺过程之一。其基本任务就是生产符合质量要求的混炼胶。

与此相似，塑料制品生产为了满足各种需要，也需加入各种配合剂。将各种配合剂混入并均匀分散在塑料中的过程叫塑化（或称塑炼），其产物叫塑化料。塑料塑化质量的好坏，直接影响到加工性能和制品质量。其过程也是塑料加工的重要工艺过程之一。它与橡胶的混炼虽有不少差异，但基本过程有很多相似的地方。

本章围绕生产混炼胶和塑化料的生产设备、工艺理论和方法等进行介绍。

#### 第一节 开炼机与密炼机简介

##### 一、开炼机

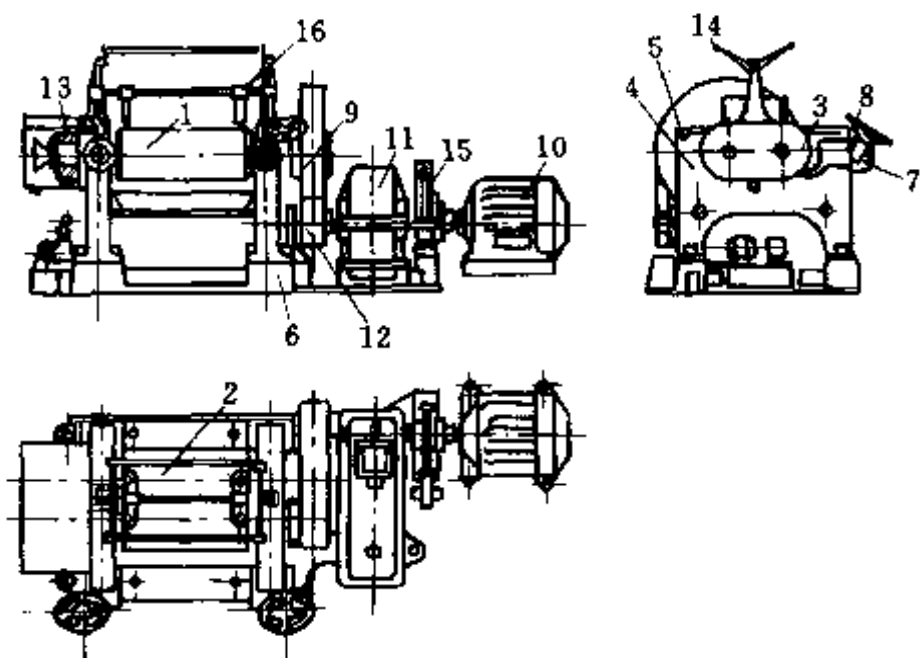


图 3-1 标准式开炼机

- 1—前辊筒；2—后辊筒；3—辊筒轴承；  
4—机架；5—横梁；6—机座；7—调距装置；  
8—手轮；9—大驱动齿轮；10—电动机；  
11—减速器；12—小驱动齿轮；13—速比齿轮；  
14—安全杆；15—电磁抱闸；16—挡板

开炼机又称为开放式炼胶机和开放式炼塑机。它是通过两个相对旋转的辊筒对橡胶和塑料进行挤压和剪切作用的设备。它在橡胶和塑料制品加工过程中得到较广泛的应用。开炼机的发展已有 100 多年的历史，它的结构简单，加工适应性强，使用也很方便。可是，开炼机存在着劳动条件差，劳动强度大，能量利用不尽合理，物料易发生氧化等缺点，它的一部分工作已由密炼机所代替。但由于开炼机具有其自身的特点，至今仍得到广泛应用。

随着橡胶和塑料工业的不断发展，开炼机的结构和性能有了很大改进，其发展动向是提高机械自动化水平，改善劳动条件，提高生产效率，缩小机台占地面积，完善附属装置和延长使用寿命等方面。近年来，由于开炼机从结构上作了进一步的改

进，使其在技术上达到了一个新的水平。

##### （一）结构简介

各种类型开炼机的基本结构是大同小异的。它主要由两个辊筒、辊筒轴承、机架、横梁、传动装置、辊距调整装置、润滑装置、加热或冷却装置、紧急停车装置、制动装置和机座等

组成。开炼机的一种常见结构如图 3-1 所示。其两个辊筒 1 和 2 平行放置及相对回转，辊筒为中空结构，内部可通入介质加热或冷却。在机架 4 上，机架则与横梁 5 用螺栓固定连接，组成一个力的封闭系统，承受工作时的全部载荷。机架下端用螺栓固定在机座 6 上，组成一个机器整体。安装在机架 4 上的调距机构 7，通过调距螺杆与前辊筒轴承联接，转动手轮 8 进行两辊筒之间的辊距调整。

后辊筒一端装有大驱动齿轮 9，由电动机 10 通过减速器 11 带动小驱动齿轮 12 将动力传到大驱动齿轮 9 上，使后辊筒转动，后辊筒另一端装有速比齿轮 13，它与前辊筒上的速比齿轮啮合，使前、后辊筒 1 和 2 同时以不同线速度相对回转。为调整混炼过程辊筒的温度，由冷却系统或加热系统通过辊筒内腔提供冷却介质或加热介质。如出现紧急情况，可拉动开炼机上端的安全杆 14，开炼机便自动切断电源，并通过电磁抱闸 15 使开炼机紧急刹车。为了防止物料从辊筒两端之间挤入辊筒轴承部位，装有挡板 16。

### (二) 用途与类型

开炼机主要用于橡胶的塑炼、混炼、热炼、压片及破胶；再生胶生产中的粉碎、捏炼和精炼；塑料加工中的塑化、混炼和压片等工艺上。

开炼机的分类，按工艺用途大致分为 10 多种，如表 3-1 所示。

表 3-1 开炼机类型

类 型	辊面形状	主 要 用 途	类 型	辊面形状	主 要 用 途
混(塑)炼机	光滑	生胶塑炼、胶料混炼	精炼机	腰鼓形	除去再生胶中硬杂质
压片机	光滑	压片、供胶	再生胶混炼机	光滑	再生胶粉的捏炼
热炼机	光滑或沟纹	胶料预热、供胶	烟胶片压片机	沟纹	烟胶片压片
破胶机	沟纹	破碎天然胶块	绉片压片机	光滑或沟纹	绉片压片
洗胶机	沟纹	除去生胶或废胶中杂质	实验用炼胶机	光滑	各种小量胶料实验
粉碎机	沟纹	废胶块的破碎			

### (三) 规格表示和技术特征

开炼机的规格，国家标准用“前辊筒工作部分直径×后辊筒工作部分直径×辊筒工作部分长度”来表示，单位是 mm(毫米)。国家标准规定的开炼机规格与主要技术特征见表 3-2 所示。

各开炼机生产厂开炼机规格的表示方法是在辊筒直径数字前冠以汉语拼音符号，表示机台的用途。如 XK-450，其中“X”表示橡胶用，“K”表示开炼机，450 表示辊筒工作部分直径为 450mm；XKP-450 表示  $\phi 450\text{mm}$  辊筒直径的橡胶破碎机；SK-450 表示辊筒直径为 450mm 的开放式炼塑机（“S”表示塑料用）。

西方国家和日本生产的开炼机，多用英制单位表示，其单位是“英寸”。例如 18" 炼胶机，表示辊筒工作部分直径为 18in 的开炼机。

### (四) 工作原理

开炼机工作时，两个辊筒以不同的表面速度相对回转。堆放在辊筒上的物料，由于与辊筒表面的摩擦和粘附作用，以及物料之间的粘接作用，被拉入两辊筒之间的间隙之内。这时，在辊隙内的物料受到强烈的挤压与剪切，使物料在辊隙内形成楔形断面的料片，如图 3-2。从辊隙中排出的料片，由于两个辊筒表面速度和温度的差异而包覆在一个辊筒上，重新返回两辊间，同时物料受到剪切，产生热量或受到加热辊筒的作用渐渐趋于熔融或软化，这样多次往复，直至达到预期的塑化和混合状态。

根据流体力学的分析,开炼机在工作过程中,物料的流线分布如图 3-3 所示,靠近辊筒处物料的流线与辊筒转动面同轴,存在一回流区域,形成两个封闭的回流线。因此,在开炼机操作过程中,采用翻捣和切割料片的方法,促使物料沿辊筒轴线移动,不断破坏封闭回流,加速物料的混炼、塑化作用,这是开炼机的基本操作方法。

表 3-2 开炼机主要性能参数

辊筒尺寸 (直径×直径×长度) / mm×mm×mm	前后辊筒 速 比	前辊线速度 m/min≥	主电机功率 kW≤	一次投料量 kg	用 途
160×160×320	1:1.2~1.35	9	7.5	2~4	塑炼、混炼、热炼
250×250×620	1:1.1~1.3	14	22	10~15	
360×360×900		16	37	20~25	
400×400×1000		18	55	25~35	
450×450×1200		30	50	30~50	
550×550×1500 (560×510×1530) <sup>①</sup>	1:1.05~1.3	26	110	50~60	塑炼、混炼
			160		热炼(供料)
660×660×2130	1:1.05~1.3	30	160	140~160	压片
660×660×2130	1:1.05~1.3	30	250	70~120	热炼
450×450×620	1:2.5~3.5	20	45	300kg/h	旧橡胶、生胶的破碎
560×510×800	1:1.2~3	25	95	2000kg/h	旧橡胶的粗碎
			75		生胶的破碎
610×480×800	1:1.5~3.2	20	75	150kg/h	旧橡胶的粉碎
		23		300kg/h	再生胶的精炼

① 为保留规格。

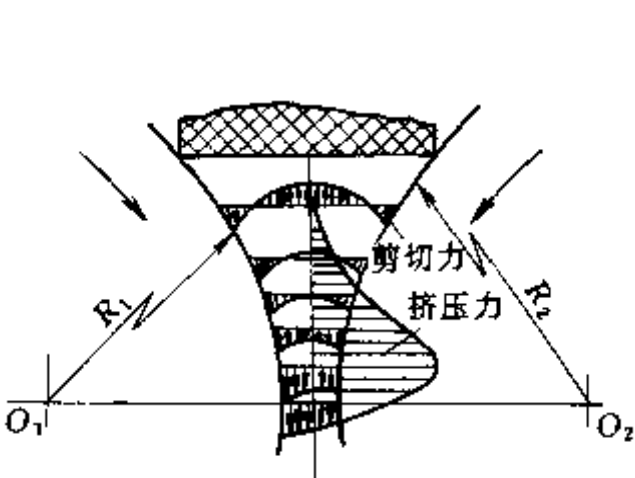


图 3-2 物料在辊距中受力分布

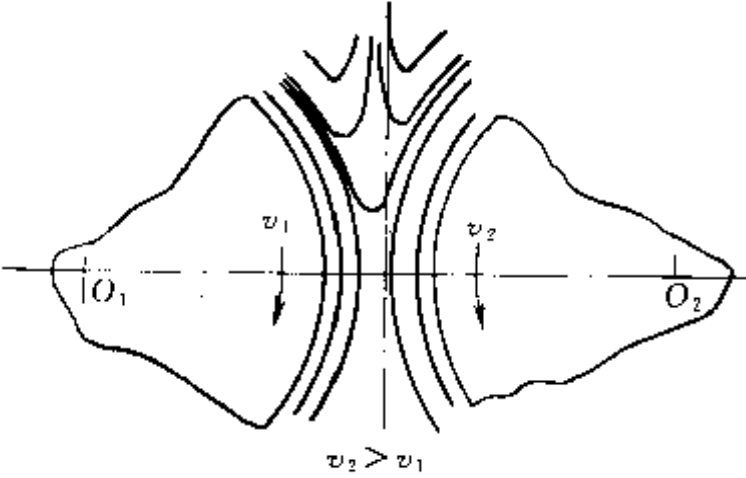


图 3-3 辊筒间的物料回流区

另外,开炼机正常操作时,当物料包覆前辊后,两辊间隙上方还有一定数量的物料堆积。随着两辊筒的旋转,这些堆积的物料不断进入辊隙,如此不断更新两辊上方的堆积物料。若堆积物料过多,堆积的物料便不能被引入隙缝而形成转动,只能在原处抖动,这一现象不仅使物料混炼周期加长,而且同一批物料不能经受相同的混炼历程而影响物料的均匀性。若堆积物料太少,则会引起操作过程的不稳定性。所以,确定两辊筒间隙上方适宜的积料量是很重要的。为此,需引入物料与辊筒的接触角的概念来讨论物料进入辊隙的条件。

所谓接触角,即物料在辊筒上接触点a与辊筒断面圆心连线 $\overline{O_2a}$ 和两辊筒断面中心线连线

$\overline{O_1O_2}$  的交角, 以  $\alpha$  表示, 如图 3-4 所示。物料能否进入辊隙, 取决于物料与辊筒的摩擦系数和接触角的大小。在接触点上方的物料不能进入辊隙, 在接触点以下的物料能被拉入辊隙中。

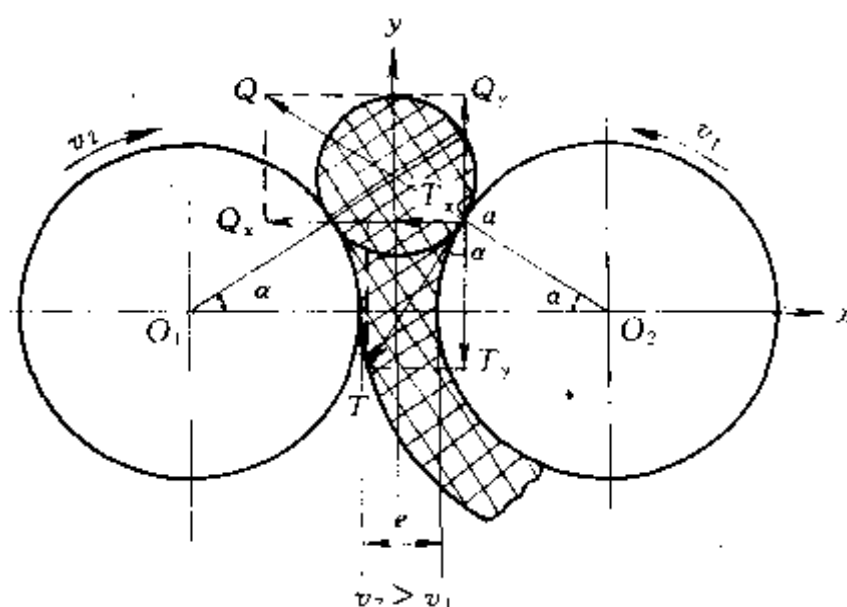


图 3-4 物料在辊隙处的受力

从受力分析的角度来看, 当两辊相对回转时, 物料对辊筒产生径向作用力, 于是, 辊筒对物料也产生一个大小相等、方向相反的径向反作用力  $Q$  (正压力), 又由于辊筒相对回转, 辊筒表面与物料接触, 辊筒对物料产生切向力  $T$  (摩擦力)。径向反作用力  $Q$  又分解为分力  $Q_x$  与  $Q_y$ ; 切向力  $T$  又分解为分力  $T_x$

与  $T_y$ 。从图 3-4 中可见, 水平分力  $Q_x$ 、 $T_x$  对胶料产生挤压作用, 称为挤压力; 垂直分力  $Q_y$  阻止物料进入辊隙, 而垂直分力  $T_y$  则力图把物拉挤入辊隙中。为保证物料能够被拉入辊隙中去, 就必须使  $T_y > Q_y$ , 否则, 物料只能在辊筒间隙上方抖动, 不能进入辊隙, 达不到混炼目的。

切向力 (摩擦力)  $T$  为:

$$T = Q \cdot \mu$$

式中  $Q$  —— 物料对辊筒表面的正压力;

$\mu$  —— 物料对辊筒的摩擦系数。

因

$$\mu = \operatorname{tg} \rho$$

故

$$T = Q \cdot \operatorname{tg} \rho$$

式中  $\rho$  —— 摩擦角。

如此有

切向分力  $T_y$  为

$$T_y = Q \cdot \operatorname{tg} \rho \cdot \cos \alpha$$

垂直分力  $Q_y$  为

$$Q_y = Q \cdot \sin \alpha$$

为使开炼机正常操作, 必须  $T_y \geq Q_y$

即

$$Q \cdot \operatorname{tg} \rho \cdot \cos \alpha \geq Q \cdot \sin \alpha$$

$$\operatorname{tg} \rho \geq \operatorname{tg} \alpha$$

亦即

$$\rho \geq \alpha$$

所以, 只有当物料与辊筒的接触角  $\alpha$  小于或等于摩擦角  $\rho$  时, 物料才能被拉入辊隙中去, 从而保证开炼机的正常操作。

由此可见, 开炼机的容量受接触角和物料堆积量大小的限制。

其次, 开炼机两辊筒的速度一般是不相同的, 两者具有一定的速比。设快速辊筒表面线速度为  $V_1$ , 慢速辊筒表面线速度为  $V_2$ , 则两辊筒的速比  $f$  为:

$$f = \frac{V_1}{V_2}$$

若辊隙间距为  $e$ , 则辊隙内的平均速度梯度  $V_{\text{梯}}$  为:

$$V_{\text{梯}} = \frac{V_1 - V_2}{e} = \frac{V_2}{e} (f - 1)$$

速度梯度随辊筒速比的增大和辊距的减小而增大。速度梯度越大,



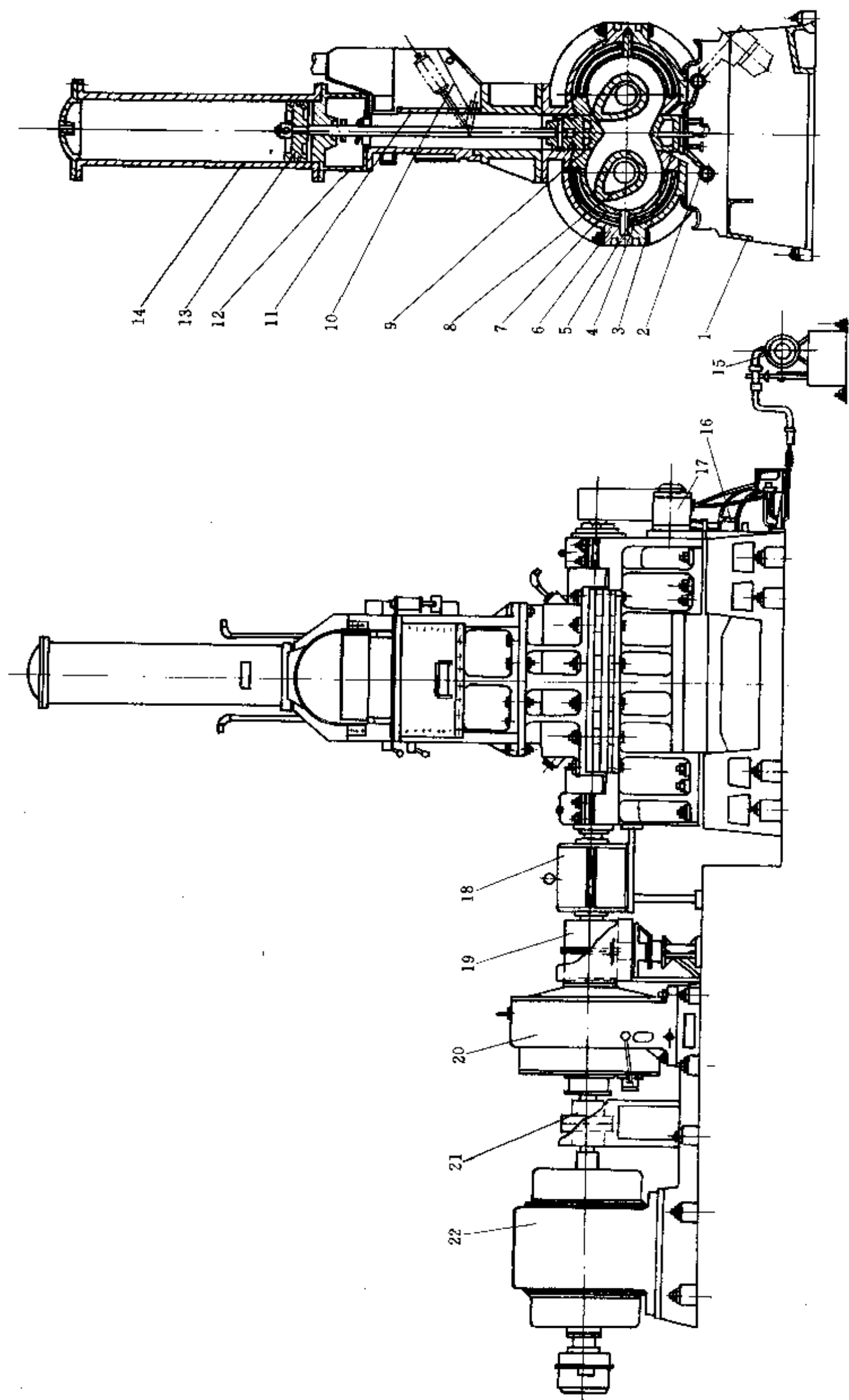


图 3-5 XM-250/40 型椭圆形转子密炼机结构图

1—底座；2—卸料门锁紧装置；3—卸料装置；4—下机体；5—下密炼室；6—上机体；7—上密炼室；8—转子；9—压料装置；10—加料装置；11—翻板门；12—填料箱；13—活塞；14—气缸；15—双联叶片泵；16—管子；

17—旋转油缸；18—速比齿轮；19—联轴节；20—减速器；21—联轴节；22—电动机

物料的剪切变形越大,因而辊筒间的速度梯度是物料在辊隙处得到挤压和剪切的重要条件。辊筒对物料所形成的剪切塑化效果,主要取决于辊筒的速比  $f$  和辊距  $e$  的大小。

## 二、密炼机

密炼机是在开炼机基础上发展起来的一种高强度间歇混合设备。其特点为混炼是密闭的,因而工作密封性好,混合过程中物料不会外泄,可减少混合物中添加剂的氧化或挥发。混炼室的密闭有效地改善了工作环境,降低了劳动强度,缩短了生产周期,并为自动控制技术的应用创造了条件。

### (一) 基本结构与传动形式

密炼机的结构形式较多,但主要由 5 个部分和 5 个系统组成。

5 个部分是:密炼室、转子及密封装置;加料及压料机构;卸料机构;传动装置;机座。

5 个系统是:加热冷却系统;气动控制系统;液压传动系统;润滑系统;电控系统。

现以图 3-5 所示的 XM-250/40 型椭圆形转子密炼机的结构为例,叙述密炼机的基本结构。

密炼室、转子及密封装置主要由上下机体 6、4,上下两半密炼室 7、5,两个椭圆形转子 8,密封装置等组成。上、下密炼室外圆弧面与上、下机体构成一空腔,可通入冷却水或蒸汽。转子两端用双列锥滚动轴承安装在上、下机体的轴承座中。为了防止混炼时粉料及物料向外溢出,转子两轴端设有反螺纹与端面接触式自动密封装置。

加料及压料机构,由加料装置 10 和压料装置 9 组成。加料装置 10 主要由斗形加料口和翻板门 11 所组成,翻板门的启闭由气缸驱动。压料装置 9 主要由上顶栓和上顶栓升降气缸 14 组成。各种物料从加料装置加入后,由上顶栓将物料压入密炼室中,给物料以一定的压力,使物料混炼过程得以强化。在加料口上方,安装有吸尘罩,防止粉尘飞扬,以保证良好的卫生环境。

卸料机构是位于密炼室下部,由卸料装置 3 和卸料门紧锁装置 2 组成。卸料装置主要部件为下顶栓卸料门和旋转轴。旋转轴由旋转油缸 17 带动,下顶栓卸料门旋转开启后,能使物料迅速排尽。下顶栓内腔可通入冷却水或蒸汽。

传动装置由电动机 22,弹性联轴节 19,减速器 20 和齿轮联轴节 21 等组成。

机座 1 供安装密炼室及转子,加料压料机构,卸料机构等之用。

加热冷却系统主要由管道,阀门组成。在操作时可通入冷却水或蒸汽,冷却加热密炼机的上、下顶栓,密炼机室和转子,使密炼机正常工作。

液压系统主要由一个双联叶片泵 15、油箱、阀板、冷却器及管道 16 组成。它给卸料机构提供动力。

气动控制系统,由空气压缩机,气阀、管道组成。它主要给加料压料机构提供动力。

为减少旋转轴、轴承、密封装置等各个转动部分的摩擦,增加其使用寿命,设置了润滑系统。润滑系统主要由油泵、分油器、管道等组成。

电控系统是全机的操作控制中心,主要由电控箱、操作台和各种电气仪表组成。

### (二) 用途与分类

密炼机在橡胶工业中主要用于天然橡胶及其他高聚物弹性体的塑炼、橡胶与炭黑及其他配合剂的混炼,以制备塑炼胶或混炼胶。

在塑料加工工业中,密炼机主要用于各种树脂与稳定剂、增塑剂、着色剂等各种配合剂的混炼、塑化,使其达到所要求的分散度,并具有良好的塑性,以获得各种性质不同的塑

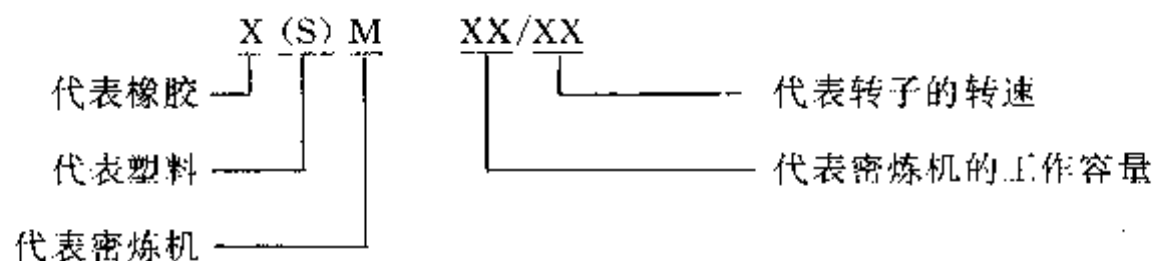
化料。

密炼机可以按不同分类原则进行分类，一般可分成下列几种。

- a. 按机器工作方式分为：间歇式和连续式密炼机。
- b. 按密炼室结构分为：整体翻转式、前后组合式和上下对开式三种密炼机。
- c. 按转子的转速分为：慢速密炼机（转子转速在 20r/min 以下）、中速密炼机（转子转速在 30r/min 左右）和快速密炼机（转子转速在 40r/min 以上），还有双速、变速密炼机等。
- d. 按卸料方向分有侧面卸料和下面卸料密炼机，按卸料门结构又有滑动式和摆动下落式之分。
- e. 按转子横截面几何形状分有：三角形、圆筒形和椭圆形转子（两个棱或四个棱）密炼机。而按两转子配合工作的方式分又有相切型转子和啮合型转子密炼机。
- f. 按上顶栓对被加工物料施加压力大小分为：低压、高压和变压等三种类型密炼机。

### （三）规格与技术特征

密炼机规格型号的表示一般以它的工作容量和转子的转速来表示。按我国密炼机系列标准规定的表示法为：



例如 XM-250/40，其中 X 表示橡胶；M 表示密炼机；“250”表示密炼机的密炼室总容积为 250L；“40”表示转子的转速为 40r/min。又如 XM-75/35/70 表示总容积为 75L，双速（35 和 75r/min）的橡胶密炼机。

国外生产的几种常用的密炼机标准型号有美国的 F 系列密炼机，德国 GK 型密炼机，英国 K 型密炼机和三角形转子密炼机等。

### （四）工作原理

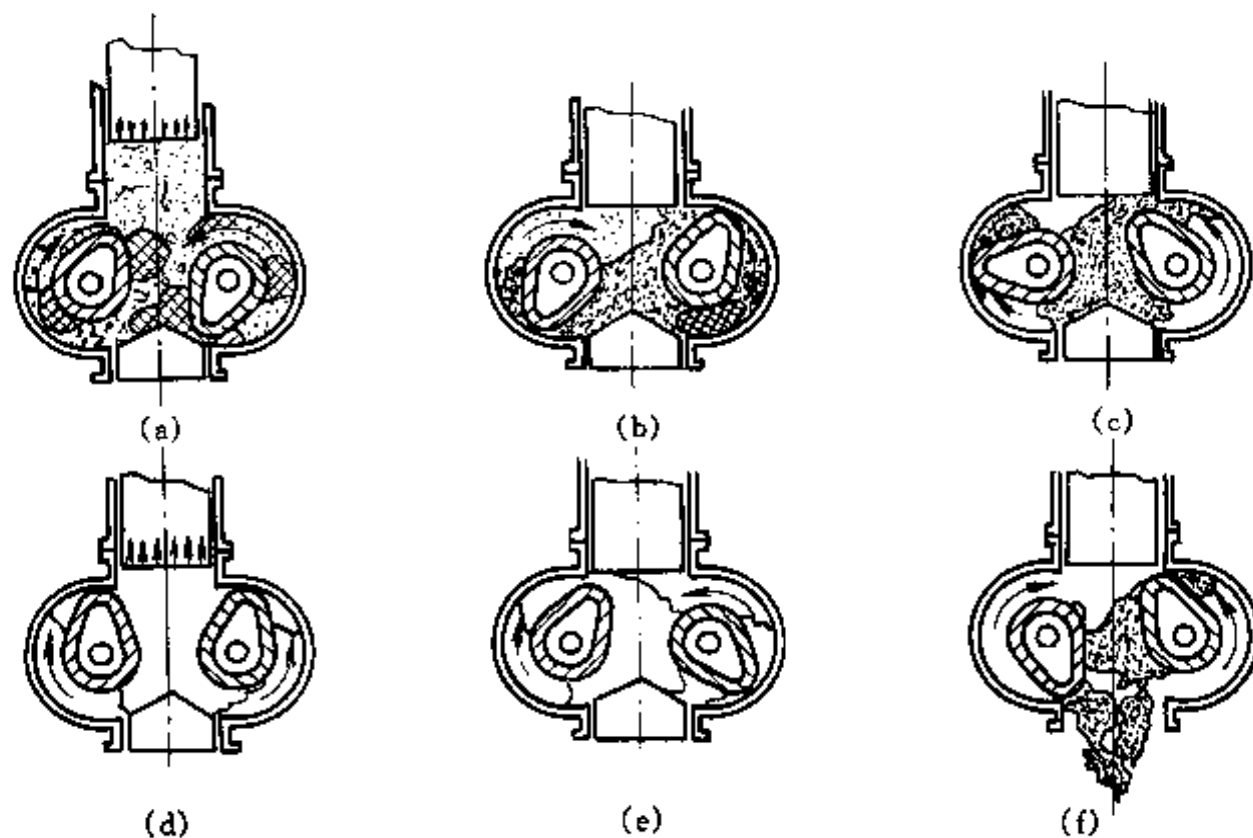


图 3-6 椭圆形转子密炼机混炼示意图

- (a) 上顶栓下降；(b) 混炼开始；(c) 配合剂混在橡胶内；  
(d) 上顶栓上升；(e) 混炼结束；(f) 下顶栓打开卸料

在密炼机工作过程中，物料所受到的机械捏炼作用十分复杂。各种不同截面的转子，其工作原理有些差异。由于椭圆形转子密炼机具有良好的混炼效果和较高的生产能力，在国内外应用较为广泛，故下面重点叙述椭圆形两棱转子密炼机的工作原理。

如图 3-6 所示，物料从加料斗加入密炼室以后，加料门关闭，压料装置的上顶栓降落，对物料加压。物料在上顶栓压力及摩擦力的作用下，被带入两个具有螺旋棱、有速比的、相对回转的两转子的间隙中，致使物料在由转子与转子，转子与密炼室壁、上顶栓、下顶栓组成的捏炼系统内，受到不断变化和反复进行的剪切，撕拉，搅拌，折卷和摩擦的强烈捏炼作用，使物料破坏并升温，产生氧化断链，增加可塑度，使配料分散均匀，从而达到塑炼或混炼的目的。物料炼好后，卸料门打开，物料从密炼室下部的排料口排出，完成一个加工周期。

密炼机在工作时，物料在密炼室中主要受到几种作用，如图 3-7 所示。

a. 转子间以及转子突棱棱峰与密炼室壁内表面间隙之间的捏炼作用。由于转子的外表面有螺旋状突棱，其表面各点与转子轴心距离不同，故产生的线速度不同，且两转子相应点线速比变化大，物料在转子间受到的机械剪切和挤压作用强烈。另外，转子外表面与密炼室内表面之间的间隙，是随转子的转动而变化，形成一个连续变化的间隙，其最小间隙是在转子突棱棱峰与密炼室内壁之间（如图 3-7 中的  $\delta$ ）。在这个区域速度梯度较大，当物料通过最小间隙时，便受到强烈的撕裂剪切和挤压作用。

b. 转子棱间的搅拌作用。物料从加料口加入密炼室后，由于密炼室中两转子的转速不同，两转子突棱的相对位置也在不断变化，这就引起两转子相对距离  $e$  和容积不断变化，致使物料的相对位置和容积也发生变化。如此反复，物料受到了充分的搅拌混合作用。

c. 转子间的轴向捏炼作用。物料加入密炼机的密炼室内，由于转子突棱是螺旋形的，物料不仅围绕转子轴线转动，而且转子螺棱对物料产生轴向推移作用，使物料沿转子作轴向移动，如图 3-8 所示。

对于两棱转子来讲，由于每个转子都具有二个方向不同，长短不一的螺旋棱，长螺旋棱的螺旋角通常为  $\alpha=30^\circ$ ，短螺旋棱的螺旋角  $\alpha=45^\circ$ （见图 3-8）。当转子转动时，转子螺旋突棱表面对物料产生一个垂直作用力  $P$ 。这个垂直作用力  $P$  可分解为两个分力，周向力  $P_r$  和轴向力  $P_t$ 。 $P_r$  和  $P_t$  可由下列两式求出：

$$P_r = P / \cos \alpha$$

$$P_t = P \tan \alpha$$

周向力  $P_r$  使物料绕转子轴线转动，轴向力  $P_t$  使物料沿轴向移动。因为物料与转子表面的摩擦力  $P_f$  企图阻止物料轴向移动，由此可见，物料轴向移动的必要条件是轴向力  $P_t$  大于或等于摩擦力  $P_f$ ，即：

$$P_t \geq P_f$$

已知

$$P_f = P \cdot \tan \varphi$$

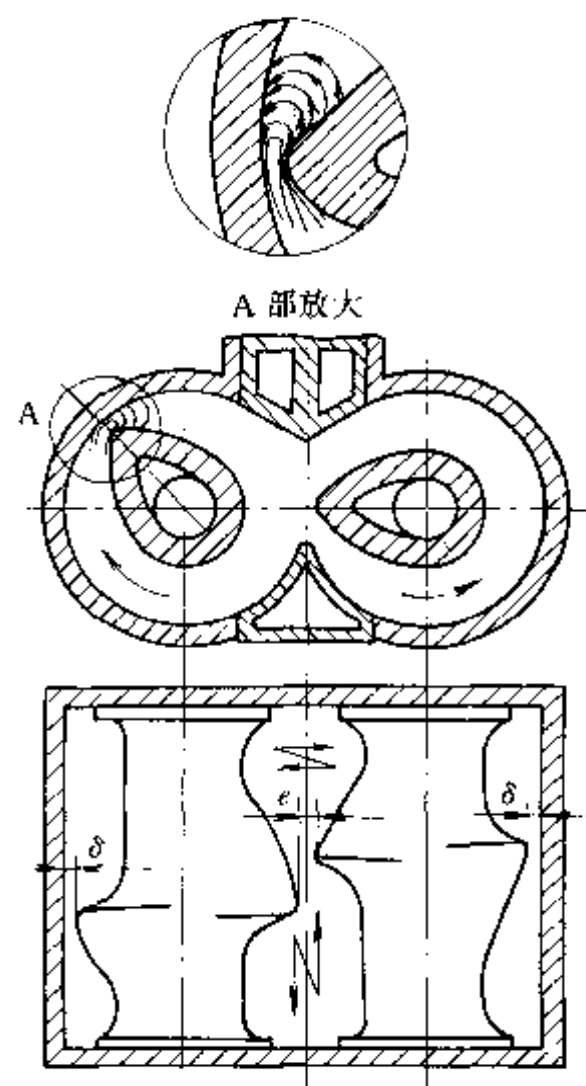


图 3-7 工作原理示意图

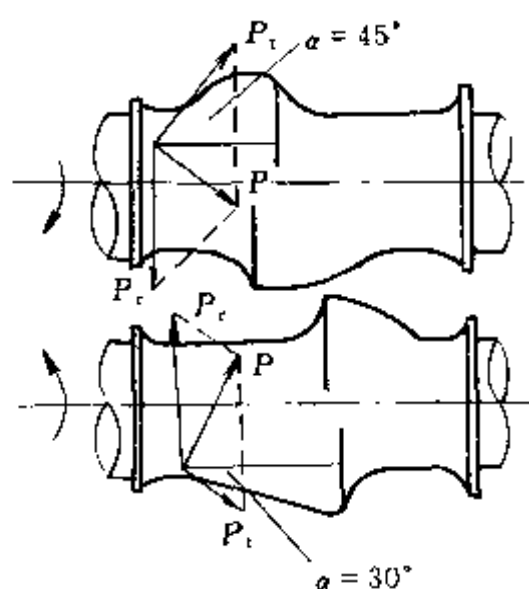


图 3-8 转子轴向作用力

故有

$$P \cdot \operatorname{tg} \alpha \geq P \cdot \operatorname{tg} \varphi$$

所以

$$\alpha \geq \varphi$$

式中  $\varphi$ ——为物料与转子金属表面的摩擦角，它随物料温度变化而变化，一般为  $37^\circ \sim 38^\circ$ 。

在转子长螺旋棱段， $\alpha = 30^\circ$ ， $\alpha < \varphi$ ，物料不会产生轴向移动；在转子短螺旋棱段， $\alpha = 45^\circ$ ，故  $\alpha > \varphi$ ，此处的物料会产生轴向移动。

一般，两个转子的螺旋长段和短段是相对安装的，从而使物料从转子的一侧被挤压移动到另一侧，这是两转子对物料的折卷作用。

在密炼机对物料捏炼过程中，由于受到以上几种作用，加剧了物料紊流形态，从而提高了机械的捏炼效果。

## 第二节 混炼与塑化原理

### 一、塑炼理论

为了便于对橡胶材料的加工，通常需要在一定的条件下，对其进行加工处理，使橡胶材料强韧的弹性转变为柔软而具有可塑性的状态，以获得必要的加工性能。这种使弹性材料变为具有可塑性材料的工艺过程称为塑炼。

塑炼，在橡胶工业发展早期阶段就已产生。1826 年英国科学家 Hancock 发现橡胶通过两个相对转动的辊筒间隙时会出现弹性下降，可塑性增加，流动性提高的特殊现象。这一现象使橡胶变得易于加工，从而提出了橡胶塑炼的加工方法，奠定了现代橡胶加工工艺的基础，并逐步改进了相应的加工设备。

#### (一) 塑炼目的

橡胶加工工艺对生胶可塑性有一定的要求，如果不首先降低生胶弹性，增加可塑性，将会使生胶加工无法顺利进行。严格地说，每一种生胶其本身就具有一定的可塑性。因此，可根据各种生胶的可塑性大小来确定是否要进行塑炼。一般，生胶的门尼粘度（详见附录）在 60 以下，可塑性较大，这些生胶就不需要进行塑炼，或者只经轻微的塑炼即可。但有的生胶很硬，如表 3-3 所示，其门尼粘度较高，在 60 以上，可塑性小，缺乏基本的工艺性能，这些生胶则需要进行塑炼。

表 3-3 几种生胶的初始门尼粘度

胶 种	门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	胶 种	门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	胶 种	门尼粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100℃)
天然橡胶	95~120	丁腈橡胶	120 <sup>①</sup>	丁腈橡胶-49	90 <sup>①</sup>
异戊橡胶	55~90	丁腈橡胶-26	95±7 <sup>②</sup>	丁基橡胶	38~75

① 按德弗硬度换算的值，特硬丁腈橡胶（德弗硬度定义详见附录）。

生胶塑炼的目的，就是降低生胶的弹性，使生胶获得一定的可塑性和流动性，使之适合于各种工艺操作。同时还要使生胶的塑性均匀一致，以便制得质量均匀的胶料。

由于各种橡胶制品使用性能不同，对生胶的可塑性要求也不一样。实践证明，生胶塑炼对工艺过程和制品质量具有直接影响。例如，在混炼工艺中，胶料可塑性若偏低，混炼时粉状配合剂不易混入和分散在胶料中，产生混炼不均匀，混炼时间长，操作不顺利，压出的半

成品表面粗糙，收缩率大；压延胶容易掉皮，半成品硫化时流动性差，易产生缺胶、气孔等缺陷。若可塑性过大，不仅消耗动力，增加成本，而且导致制品的机械强度，弹性、耐磨及老化等性能下降。因此，在实际生产中对生胶的塑炼要适当，应在能满足工艺要求的前提下尽量避免作过度的塑炼。

生胶的塑炼程度，应根据混炼胶工艺性能和制品性能的要求来确定。例如，供涂胶、浸胶、刮胶、擦胶和制造海绵等用途的胶料，要求的可塑性较大，生胶的塑炼程度应高些；供模压用的胶料和要求物理机械性能高，半成品挺性好的胶料，则要求可塑性宜小，生胶的塑炼程度应低些；压出用胶料，其可塑性介于两者之间。常用制造各种混炼胶用的塑炼胶的可塑性如表 3-4 所示。

表 3-4 常用塑炼胶的可塑度

塑炼胶种类	可塑度 (威氏)	塑炼胶种类	可塑度 (威氏)
胶布胶浆用塑炼胶		胶膜厚度 0.1mm 以下	0.47~0.56
含胶率 45% 以上	0.52~0.56	海绵胶料用塑炼胶	0.50~0.60
含胶率 45% 以下	0.56~0.60	压出胶料用塑炼胶	
传动带布层擦胶用塑炼胶	0.49~0.55	胶管外层胶	0.30~0.35
V 带线绳浸胶用塑炼胶	0.50 左右	胶管内层胶	0.25~0.30
薄膜压延胶料用塑炼胶		胎面胶用塑炼胶 <sup>①</sup>	0.21~0.21
胶膜厚度 0.1mm 以上	0.35~0.45		

① 胎面胶要求物理机械性能较高。

近年来，大多数合成橡胶和某些天然橡胶产品，如软丁苯橡胶，软丁腈橡胶及标准的马来西亚恒粘度和低粘度天然橡胶等，在制造过程中，均控制了生胶的初始可塑度，如表 3-5 所示。这些生胶在加工时，可不经塑炼而直接混炼，其混炼胶的可塑性，可在混炼时适当掌握。当可塑性要求较高时，也可以适当进行塑炼。总之，随着这些新型的橡胶出现，塑炼在加工过程中的工作量已大为减轻。但是，对经过充分塑炼的生胶，质地均一，在混炼时能够保证混炼胶的质量均匀，从而使半成品的工艺加工性能和橡胶制品的质量有所改善。所以，有时对低粘度橡胶进行一定程度的塑炼还是必要的。

表 3-5 几种生胶的初始可塑度

胶 种	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	胶 种	门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)
天然橡胶 SMRCV <sup>①</sup>	45~75 <sup>③</sup>	三元乙丙橡胶	50~70
天然橡胶 SMRLV <sup>②</sup>	40~70 <sup>③</sup>	(双环戊二烯型)	
异戊橡胶 (丁基锂催化)	40~55	丁基橡胶	45±5 <sup>③</sup> 65±5 <sup>④</sup>
软丁苯橡胶	54~64	氯磺化聚乙烯橡胶-20	30±6 <sup>③</sup>
软丁腈橡胶	29~47	氯磺化聚乙烯橡胶-30	31±7 <sup>③</sup>
氯丁橡胶 (54-1A 型)	43~53	氯磺化聚乙烯橡胶-40	60±6 <sup>③</sup>
氯丁橡胶 (54-1B 型)	30~42	氯磺化聚乙烯橡胶-45	37±6 <sup>③</sup>
顺丁橡胶	45~55 <sup>③</sup>		

① 系标准马来西亚恒粘度天然橡胶。

② 系标准马来西亚低粘度天然橡胶。

③ 此为门尼粘度 ML<sub>1+4</sub> (4min 读数)，100℃。

④ 此为门尼粘度 ML<sub>1+8</sub> (8min 读数)，100℃。

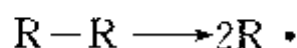
## (二) 塑炼原理



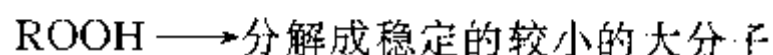
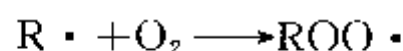
生胶的分子量与可塑性有着密切的关系。分子量越小，可塑性就越大。生胶经过机械塑炼后，分子量降低，粘度下降，可塑性增大。由此可见，生胶在塑炼过程中，可塑性的提高是通过分子量的降低来实现的。因此，塑炼过程实质上就是使橡胶的大分子链断裂，大分子链由长变短的过程。

### 1. 机械塑炼过程机理

在机械力作用下，在低温时首先切断橡胶大分子链生成大分子自由基：



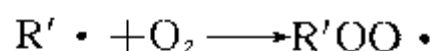
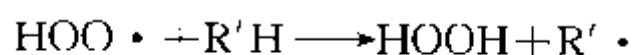
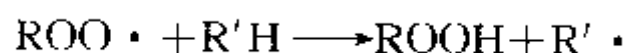
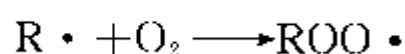
若周围有氧存在，生成的自由基会立即与氧作用，生成橡胶大分子过氧化氢物，并进一步分裂成较小的大分子：



可见，在这一反应中氧是橡胶大分子活性自由基的受体，起着阻断自由基的作用。如果橡胶温度较高时，机械力切断橡胶大分子链生成自由基的几率会减少。橡胶大分子和氧在机械力的活化作用下，可直接进行自动催化氧化连锁反应：

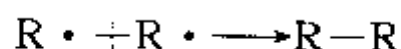


链增长：这些活性自由基可立即引发橡胶大分子产生一系列氧化反应，生成橡胶过氧化氢物



链终止：橡胶过氧化氢物不稳定，分解生成较小的大分子链，连锁反应终止。

如在缺氧时，或受某些橡胶大分子结构的影响，生成的自由基就会重新结合起来，得不到塑炼效果：



有时橡胶分子量还会增加，严重时橡胶大分子还会形成网络，凝胶增加。

总之，低温下，机械力可切断橡胶大分子链，氧起着活性自由基受体的作用。高温下，机械力起着活化作用，促使橡胶大分子和氧直接作用，氧引发橡胶大分子的自动催化氧化连锁反应，促使大分子降解。如在塑炼过程中，加入与氧具有同样作用的某些化学物质，能增加塑炼效果，这些化学物质就叫塑解剂。这也就是塑解剂能显著缩短塑炼时间，提高塑炼效果的根本原因。

### 2. 影响塑炼的因素

在橡胶塑炼中，实际上是发生着一系列复杂的力-化学反应。其中主要有如下几个因素。

(1) 机械力作用 塑炼时，生胶受塑炼机械剧烈的拉伸、挤压和剪切应力的反复作用，橡胶分子链受到很大的机械力作用。机械力的作用结果，使得橡胶分子链大多数在中间断裂，从而使平均分子量降低。根据理论计算，在通常情况下，10个分子链受剪切力作用而断裂时，仅1个分子的断裂部位距中心1/3，其余都在中心区域处断裂。

由此可见，在塑炼过程中，如果温度逐渐降低，生胶粘度会增高，分子不易滑动，这时生胶受到的机械破坏力增大，分子链就易被切断，从而获得较好的塑炼效果。如果塑炼时间

越长,机械力作用越剧烈,橡胶分子链断裂得越多,平均分子量越趋于下降,如表 3-6 所示。

表 3-6 天然橡胶薄通塑炼后的相对分子质量变化及与可塑性的关系

薄通塑炼次数	粘均相对 分子质量 $\overline{M}_v \times 10^6$	威氏可塑度 <sup>①</sup>	门尼粘度	薄通塑炼次数	粘均相对 分子质量 $\overline{M}_v \times 10^6$	威氏可塑度 <sup>①</sup>	门尼粘度
0	1.605	0.088		31	0.628	0.407	58.0
5	1.432	0.104	81.3	48	0.438	0.518	42.3
11	1.110	0.145	76.6	90	0.298	0.646	29.3
16	0.890	0.337	69.4	134	0.248	0.704	21.9

<sup>①</sup> 威氏可塑度定义详见附录。

根据理论分析,机械力对橡胶分子的断链作用,可表示为:

$$P = K_1 / e^{(E - F_0 \delta) / RT}$$

$$F_0 = K_2 \eta \dot{\gamma} (M / \overline{M})^2$$

式中  $P$ ——分子链断裂的几率(或然率);

$K_1, K_2$ ——常数;

$E$ ——分子链的化学键能;

$F_0$ ——作用于分子链上的力;

$\delta$ ——分子链断裂时伸长长度;

$F_0 \delta$ ——分子链断裂时消耗的机械功;

$R$ ——气体常数;

$T$ ——绝对温度;

$\eta$ ——橡胶的粘度;

$\dot{\gamma}$ ——切变速率;

$\eta \dot{\gamma}$ ——作用在分子链上的剪切力,  $\eta \dot{\gamma} = \tau$ ;

$\overline{M}$ ——平均分子量;

$M$ ——最长的分子链的分子量(包括有长支链的缠结点在内)。

从式中看出,对于一定的橡胶  $E$  和  $K_1$  为定值,在低温时  $RT$  值不大,分子链断裂的几率主要取决于作用在分子链的机械功  $F_0 \delta$ ,  $F_0 \delta$  值愈大,  $P$  值愈大,即断链愈多。其中  $F_0$  值的大小,又取决于剪切应力  $\tau$  ( $\eta \dot{\gamma} = \tau$ ) 的大小。从而可知,随着温度的降低,生胶粘度  $\eta$  增高,则剪切应力  $\tau$  增大,也就进一步使分子链断裂的作用加强。这说明塑炼时,增加机械功或降低辊温和胶温,都能增加分子链的断裂几率。因此低温塑炼要求尽可能地降低辊温和胶温。

另外,在塑炼时,橡胶分子受到机械作用力而断裂,是遵循一定的规律。当剪切力作用于橡胶时,橡胶分子链将沿着流动方向伸展,在伸展的过程中,橡胶分子链中央部分受力最大,伸展也最大,而链的两端却仍多多少少保持着一定程度的卷曲状。当剪切力到达一定值时,大分子中央部分的链优先断裂。同时,由于作用于分子链上的力  $F_0$  与最长分子的分子量  $M$  的平方成正比,分子量愈大,分子链中央部位所受的剪切力也愈大。因此,在塑炼时,分子链中总是分子量大的先被切断。根据这个原理,在塑炼过程中,生胶的最大分子量级分将应最先断裂,低分子量级分变化小,而中等分子量级分由于大分子断裂而得以增加。生胶的分子量分布的变化如图 3-9 所示。一般,初始分子量分布较宽的生胶,经塑炼后,分子量分布变得较窄。

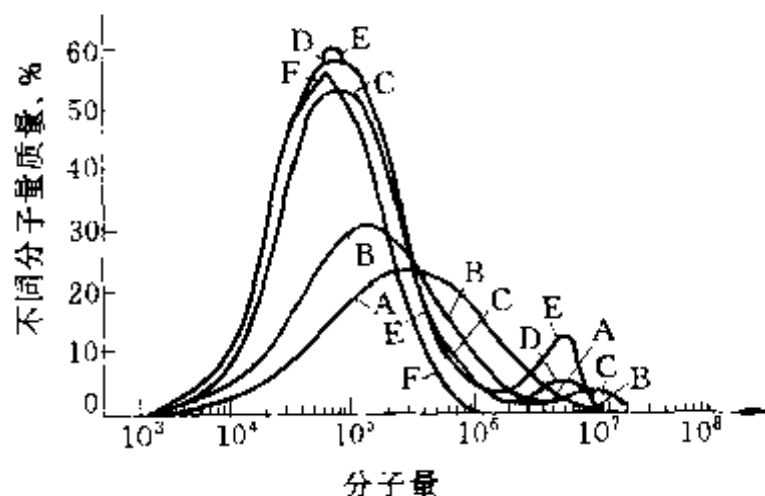


图 3-9 天然橡胶分子量分布与塑炼的关系 (用凝胶渗透色谱法测定)

塑炼时间 min: A—8; B—21; C—38;  
D—43; E—56; F—76

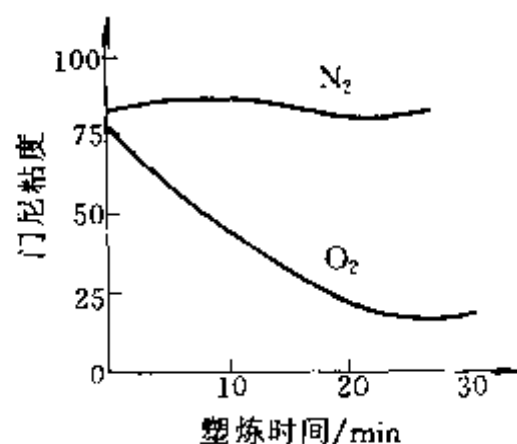


图 3-10 橡胶在不同介质中塑炼时的门尼粘度变化

在塑炼过程中,生胶塑炼的最初阶段,机械断裂作用表现得最剧烈,分子量下降最快。之后,渐渐平缓,并趋向某一极限,分子量不再随塑炼而变化,此时的分子量称为极限分子量。如天然橡胶分子量小于 7 万时,则不受炼胶机上的机械力破坏,这时生胶太粘,太软,其硫化胶性能极低,所以称为“过炼”。

(2) 氧的作用 从塑炼机理可知,高温塑炼时,机械力作用与低温塑炼中的断链作用不同,机械力主要用于不断翻动生胶,以增加橡胶与氧的接触,起着活化作用,其机械切断作用较小。由于塑炼温度较高,橡胶大分子和氧都很活泼,橡胶大分子主要受氧的直接氧化引发作用,导致橡胶大分子产生氧化断链。由于氧化对分子量最大和最小都起同样作用,所以高温塑炼不会发生分子量分布由宽变窄的状况,只是分子量变小,分子量的分布曲线整体向低分子量方向移动。

为了观察氧在塑炼中的作用,在相同的温度下,将生胶置于不同介质中进行塑炼。结果表明,生胶在不活泼的氮气中长时间塑炼,可塑度增加极为缓慢(主要是机械力的作用);但在氧气中塑炼,可塑度迅速增加,见图 3-10 所示。这说明,氧在塑炼时起着重要作用。

实验证明,生胶结合 0.03% 的氧就能使分子量减少 50%;结合 0.5% 的氧,分子量由 10 万就会降到 5 千。由此可见,塑炼中氧对分子链的断裂作用是十分激烈的。此外,生胶塑炼时,不饱和度下降,随着塑炼时间增长,橡胶质量和丙酮抽出物(其中含有氧化合物)的含量不断增加,可见氧在塑炼中与橡胶分子起了某种加成作用,参与了橡胶的化学反应。

(3) 温度的作用 温度对生胶的塑炼效果有着重要的影响,如图 3-11 所示。温度对塑炼的影响分低温区(110℃以下)和高温区(110℃以上)两种不同的情况。由图 3-11 可见,温度对塑炼效果的影响呈 U 型曲线状,中间范围塑炼效果最差。在低温区(曲线的左半部),随着温度升高,塑炼效果下降,即使加入氧化迟缓剂,对塑炼程度的影响也很小。这说明低温塑炼时,分子链的断裂的主要原因不是氧化作用,而是机械力的作用。

在低温区出现随温度升高而塑炼效果下降的现象,是因为温度升高,胶料便受热变软,分子链比较容易产生滑动而难于被切断,因而所受到的机械力作用显著减少,降低了机械力对分子链断裂的作用。因此,随着温度上升,生胶的塑炼效率大大降低。

当然,在低温区范围内,随温度的升高,生胶会发生软化而呈现出一定的可塑性。但这种可塑性是不稳定的,可逆的,当温度下降时,它又随之消失。因此,这种由于加热作用而软化所获得的可塑性,通常称为热可塑性或假可塑性。而塑炼中所要获得的是真实的可塑性。

在高温区(曲线的右半部),氧化作用变得剧烈。此时生胶的塑炼以氧化作用为主,机械力只起着活化作用,加速橡胶大分子和氧直接作用,其塑炼效果随温度升高而提高。

在低温区 and 高温区交界的温度范围内(在 110℃ 左右),所得的塑炼效果最低。这是因为在这个温度范围内,生胶软化,机械力作用不大,且氧的活性又不大,氧化作用不显著,因此获得的塑炼效果在这个温度范围内最低。

(4) 静电的作用,在塑炼时,由于生胶的导电性能差,在受到炼胶机的机械力强烈摩擦和反复作用下,会产生静电,其生胶表面会贮藏大量电荷,以至形成很高的电压。实验数据表明,在生胶表面直接测得的平均电压高达 2000~6000V,个别处高达 15000V。生胶表面有如此高的电压,当生胶离开辊筒时会产生放电现象,出现电火花,使邻近处空气中的氧活化,变为原子态氧和臭氧,其结果就会加速橡胶分子的氧化断链作用。

(5) 化学塑解剂的作用 在塑炼中,可添加一些化学塑解剂,提高生胶的塑炼效果,其作用与氧相似。实验也证明,在不活泼气体中塑炼生胶,采用硫酚作塑解剂,生胶的可塑性显著提高,其效果只比氧略低。

常用的化学塑解剂,其种类和作用机理如下。

a. 接受型塑解剂。主要有苯硫酚,五氯硫酚等,它们是低温塑解剂。在低温塑炼时,能使断链的橡胶分子游离基稳定而生成较短的分子。这些化合物本身就是一种游离基接受体,能与游离基进行反应,使游离基产生链终止。

b. 引发型塑解剂。主要有过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等,是属高温塑解剂。它们的作用主要是在高温时会分解极不稳定的游离基,促使橡胶分子生成游离基,从而引发橡胶分子链产生氧化链反应过程,导致橡胶分子链断裂。

由于橡胶游离基的存在,其在空气中会按自动氧化链反应过程进一步反应,直至最后分解为分子量小的化合物。

c. 混合型塑解剂,又称链转移型塑解剂。主要有促进剂 M、促进剂 DM 和 2,2'-二苯甲酰胺二苯基二硫化物等。这类塑解剂具有两种功能,既在低温塑炼时起游离基接受剂作用,又能在高温塑炼时分解出游离基,引发橡胶分子的氧化链反应。

各种塑解剂都是在有空气存在下使用,所以在加有塑解剂的塑炼中,与单独依靠氧起作用的情况相比,它的作用是加强了氧化作用,促进了橡胶分子的断裂,增大了塑炼效果。但是,在加有化学塑解剂的塑炼中,它对橡胶分子链会产生一定的改性作用,会导致对硫化胶的性能产生某种影响,这点应该值得加以注意。因此,在实际应用中,必须认真选择合适的化学塑解剂种类及其用量。

新型的塑解剂有金属络合物和金属盐类。如环烷酸的铁盐,硬脂酸铁盐等。

## 二、橡胶的混炼

为了提高橡胶制品使用性能,改进工艺性能和降低产品成本,通常需要在橡胶中加入各种配合剂。混炼的基本任务就是把橡胶与配合剂加以混合,制造性能符合要求的混炼胶,保证成品具有良好的物理机械性能和良好的工艺性能。

混炼胶的质量对半成品的工艺性能和成品质量具有决定性的影响。混炼不好,胶料就会

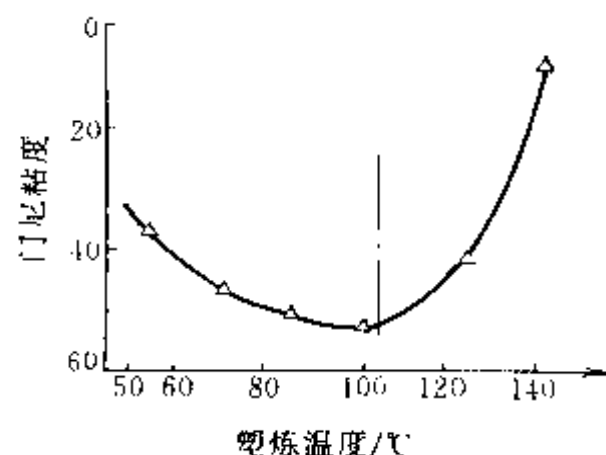


图 3-11 天然橡胶塑炼温度对门尼粘度的影响 (塑炼 30 分钟)

出现配合剂分散不均匀,胶料可塑性偏低或偏高,在加工过程或存放过程产生焦烧、喷霜等现象。所谓焦烧,是胶料在硫化前的操作或停放过程中,发生了不应有的提前硫化现象,其表现为在胶料中有较硬的硫化小粒子存在,胶料塑性明显减少。喷霜是配合剂喷出胶料表面形成一层类似于“白霜”的现象。如果出现这些情况,就会致使随后的压延、压出、涂胶和硫化工序不能正常进行,从而会导致成品性能下降,影响使用寿命。

然而,混炼不是生胶和配合剂简单的机械混合过程,混炼胶也不是生胶与配合剂的简单的机械混合物。混炼的实质是橡胶的改性过程。在混炼过程中,机械-化学反应起着重要作用,致使混炼胶由生胶和各种配合剂组成一种复合体。因此,研究掌握混炼理论,对发展混炼技术和改进操作具有重大的实际意义。

### (一) 混炼胶的结构

混炼胶是由粒状配合剂(如炭黑,硫黄促进剂和其他填充剂等)分散于生胶中组成的分散体系。在分散体系中,生胶的分布呈连续状态,称为分散质;粒状配合剂的分布呈非连续状态,叫分散相。

分散体系根据分散(相)物质粒子的大小可以分为三类:粒径大于100nm者为粗粒分散体系,称为悬浮体;粒径为100~1nm者为胶体分散体系,称为胶体;粒径为1~0.1nm者为分子分散体系,称为真溶液。当然,这种分类方法并不是绝对的和十分理想的。事实上,某些粒子直径为500nm的分散体系还表现出胶体的性质。所以有人主张粒子直径在1000nm以上者为粗粒分散体系,而粒径为100~1000nm的分散体系为一种过渡状态。根据这一分析,从大多数粒状配合剂的分散度来衡量,混合胶应当看作由多种细分散体与生胶介质组成的胶态分散体系,或者说是一种胶体物质。这是因为大多数粒状配合剂既不是以粗粒状,也不是以分子状,而是以细粒状分散于生胶中的,并且表现出胶态分散体系的若干重要特性。

配合剂加入生胶后,经过混炼加工,其粒子初始直径将发生变化。粒子的实际分散直径大于、等于和小于初始直径的三种情况都可能存在。根据研究,使大部分配合剂分散到初始粒子的大小以求充分发挥其补强作用并无必要。但是,粒子直径在10 $\mu$ m以上者对胶料性能却极为不利。因此,混炼时使配合剂粒子的分散直径达5~6 $\mu$ m是制备性能良好的混炼胶的必要条件。

胶料中常用的几种配合剂粒子的初始值如表3-7所示。

表 3-7 几种常用粒状配合剂的粒子直径

配合剂名称	d/nm	配合剂名称	d/nm	配合剂名称	d/nm
中超耐磨炉法炭黑	17~30	高定伸炉法炭黑	46~66	超细碳酸钙	40
天然气槽法炭黑	23~29	细粒子热裂法炭黑	134~223	细碳酸钙	100
高耐磨炉法炭黑	26~44	白炭黑	15~20	普通碳酸钙	3000
混气槽法炭黑	29~48	氧化锌	75	硬质陶土	100~1000
细粒子炉法炭黑	40~56	硫黄	350~400	软质陶土	2000~5000

但是,混炼胶又与一般胶态分散体系不同,首先表现为橡胶的粘度极高,致使胶料的某些特性如热力学不稳定性在一般情况下不太显著。其次,再生胶和增塑剂等组分与橡胶能互容,从而构成了混炼胶的复合分散介质,而硫黄等组分在常温下也可以部分地溶解于橡胶中。最后,细粒状配合剂(炭黑和促进剂等)与橡胶在接触界面上已产生了一定的化学的和物理的结合,这种结合甚至在胶料硫化以后仍能继续保持,对胶料和硫化胶性能起着重要的影响。从这个意义上看,混炼胶与塑炼胶有着明显的不同,而与硫化胶在结构特性和力学性能上有



着某些相似性。但是，混炼胶和硫化胶也不相同，它仍然具有线型聚合物的塑性流动特性。因此，可以认为混炼胶是一种具有复杂结构特性的胶态分散体。

## （二）混炼过程

混炼过程主要是各种配合剂在生胶中混合和分散的过程。

在粒状配合剂与橡胶的混炼过程中，借助炼胶机的强烈机械作用，首先将较大的块状橡胶和配合剂粉碎，以便混入。在混入阶段，胶料破碎现象十分明显，无数松散的橡胶小颗粒被挤进配合剂粒子的间隙并向配合剂粒子的表面渗透，这时配合剂附着在小块橡胶表面上，然后在机械力和温度的作用下，小块橡胶又互相接触压紧，逐渐变成大胶块，即是配合剂颗粒被生胶包围和湿润。生胶和配合剂的接触面积不断扩大。在这个过程中，其混炼体系的比容为： $V_{\text{比容}} = V_{\text{生胶}} + V_{\text{配合剂}} + V_{\text{空隙}}$ ，其中  $V_{\text{空隙}} \rightarrow 0$ ，随着此过程的继续，混合体系的视密度逐渐增大，单位质量的混合体的体积逐渐减少，其实质是橡胶分子渗入配合剂聚集体空隙，排出其表面所吸附的空氣的结果。当配合剂的所有空隙都充满橡胶，比容达到一恒定值时，可以认为配合剂已经被混合，形成掺有配合剂的较为密实的大胶团。但这时配合剂尚未被分散，其粒子的初始尺寸不减少，这是混炼的第一阶段，亦称为湿润过程。

随后，在湿润阶段所形成的大胶团，在很大的剪切应力作用下，又被重新逐渐细化，混入橡胶内的配合剂聚集体被搓碎，成为微小尺寸的细粒，并均匀分散到生胶中，逐渐变成新的大胶料块，直到形成连续相，完成均化过程。这是混炼的第二阶段，也就是配合剂在生胶中的分散过程。

在胶料基本完成混合后，混炼若继续进行，则生胶大分子链受破坏逐步明显，分子量下降，表现为粘度下降，弹性恢复效应降低，这是混炼过程的第三阶段。

从混炼过程中的第二阶段向第三阶段过渡时，混炼事实上已经完成。虽然从理想状态来讲，混炼的终极目的应该是配合剂的每一个粒子在橡胶中完全分离，呈无序分散，且完全被橡胶所湿润，但这种理想状态实际上是不可能达到的。随着混炼时间的延长，配合剂粒子进一步分散所改善的性能，会被橡胶降解引起的相反效果所平衡。平衡点所对应的混炼时间，就是获得最好物理机械性能的最宜混炼时间，超过此点粒子再分散也无好处。

从对混炼过程的分析可以看出，在粒状配合剂与橡胶的混炼过程中，配合剂每一颗粒的表面必须完全被橡胶包围和湿润。因此，橡胶的流动能力显然对混炼起着很重要的作用。橡胶的粘度越低，对配合剂粒子的湿润性就越好，混合也越容易。但从另一方面来看，细粒子的配合剂都成聚集体存在，这种聚集体是由很多数目的粒子所组成，混入橡胶后，还应被扯开，才能达到细分散的目的。这就要求橡胶具有较高的粘度，在混合过程中才能产生较大的剪切力，扯开配合剂粒子的聚集体，使之分散。因此，为了满足这两种互相矛盾的要求，正确选择橡胶的可塑度和混炼温度是非常重要的。

## （三）混炼中的几个问题

### 1. 表面活性剂的作用

要使粒状配合剂均匀而稳定地分散于橡胶中，从胶体化学的角度说，就要使配合剂粒子与橡胶的表面具有较高的活性，才能容易相互作用。根据表面特性，配合剂一般分为两类：一类为亲水性配合剂，即其表面张力与水相近，能与水亲和，如碳酸镁、硫酸钡、陶土、氧化锌、氧化镁、氧化钙和其他无机物等。另一类为疏水性（或亲油性）配合剂，即其表面与油相近，能与油亲和。如炭黑、硫黄及各种有机配合剂等。而橡胶本身是一种疏水性物质，所以，与前一类的配合剂表面的分子特性不同，两者界面极性差较大，相互作用的活性较小，表



现在混炼时这些配合剂难以均匀分散，工艺性能差。而后一类配合剂粒子表面分子特性与生胶接近，互相作用活性较大，所以在混炼时，容易被橡胶湿润，工艺性能较好。

对于亲水性的配合剂，为了获得良好的混炼效果，必须进行表面化学改性。通常是采用添加表面活性剂的办法来提高其与橡胶的互相作用的活性，从而改善其分散性能。常用的表面活性剂有硬脂酸、高级醇、含氮有机化合物、某些树脂和增塑剂等。这些表面活性剂的分子结构中包含有亲水性部分和疏水性部分。其中的疏水部分能与生胶产生亲和作用，而亲水部分又能与亲水性配合剂产生亲和作用，从而改善了生胶对这些配合剂的湿润能力，以利于配合剂的分散。

此外，表面活性剂又是一种良好的稳定剂。它能稳定细分散的配合剂粒子在胶料中的分散状态，使之不聚结，从而提高胶料的质量。

## 2. 炭黑混炼胶的结构

炭黑在橡胶中起着补强剂的作用，它与橡胶混炼后形成的补强结构，对胶料和硫化胶的力学性能和流变性能等都有较大影响。

(1) 炭黑网络结构 炭黑与橡胶混炼时，橡胶渗入到炭黑附聚物中去，形成高浓度炭黑-橡胶聚集体，其聚集体在剪切应力的作用下逐步分散。当混炼中炭黑用量较高时，分散后聚集体并非完全被搓开，而是通过链状结构相互连结，构成炭黑网络。炭黑网络结构是混炼胶所特有的，所以炭黑混炼胶比纯橡胶具有较高的导电性能。

### (2) 吸留橡胶结构

橡胶混炼时，橡胶不但要全部包围炭黑颗粒的表面，而且还要渗入到炭黑聚集体的空隙中，这种炭黑聚集体呈现不规则状，葡萄状或长链状，中间含有许多空隙，橡胶分子进入这些空隙而被吸留，这部分橡胶称为吸留橡胶。吸留橡胶包藏于炭黑凝聚体中，成为炭黑的一部分。但由于这种含吸留橡胶的炭黑聚集体容易分散，在混炼过程中，受剪切力作用，炭黑聚集体被分散，吸留橡胶的一部分或大部分被重新释放出来。但是，吸留橡胶多少都会部分地保留在炭黑聚集体中，成为混炼胶填料的一部分。

(3) 炭黑结合橡胶 混炼时，橡胶与炭黑的表面相互作用，产生由炭黑与橡胶所形成的多相结构。其中，炭黑粒子与橡胶分子相互作用的结点，可以是橡胶分子通过范德华力吸附在炭黑表面颗粒上的物理吸附；可以是橡胶分子在混炼时通过大分子游离基与炭黑粒子表面的活性部位结合，或是炭黑聚集体破裂后生成活性的新表面直接与橡胶分子反应，产生共价键结合；也可以是橡胶分子缠结在已和炭黑颗粒结合的橡胶分子中或与之发生交联。如此橡胶分子与炭黑粒子结合生成的炭黑-橡胶凝胶，称为炭黑结合橡胶，它不溶于一般的橡胶溶剂。炭黑结合橡胶对胶料的性能影响很大，可提高硫化胶的模量、耐磨性以及减少滞后生热等。

(4) 可溶胶 橡胶与炭黑所生成的结合橡胶量，在混炼胶中只占一小部分。而大部分橡胶未与炭黑结合，称为可溶胶。这两部分橡胶对混炼胶的物理性能都有贡献。

## 3. 力化学现象

所谓混炼，实质上是一种力化学过程，即是在混炼过程中，机械力与化学因素的共同作用，使橡胶与配合剂得以分散混合，制备优质混炼胶料。

机械力的作用不仅是使橡胶大分子链断裂，使粒状配合剂分散，将橡胶与配合剂机械地混合在一起。并且更重要的是促使混炼胶形成多相结构，从而使混炼胶发生根本性变化。在没有机械力的作用下，如采用溶剂法制备相同组分的胶料，其胶料则不能形成结合橡胶结构，其性能很差。如果将这样的胶料在机械力（在炼胶机上薄通）作用下，就能形成结合橡胶结

构，其性能也就大大提高。

化学因素在混炼中也起着重要作用。要使粒状配合剂能均匀而稳定地分散于橡胶中，主要取决于该配合剂粒子的表面活性。这些活性的配合剂粒子与橡胶在接触界面上产生了一定的化学结合，使混炼胶表现出较高的稳定性。另外，混炼胶在不活泼的气体中薄通，其胶料的拉伸强度比在空气中混炼所得的拉伸强度高。这是因为橡胶与配合剂之间的相互作用不受氧的影响，有利于在胶料中形成牢固的网络结构。因此，在无氧条件下混炼和加工能显著改善胶料及其硫化后的制品性能。

#### (四) 橡胶在密炼机中的变形与流动

密炼机的混炼作用，主要是靠转子的机械力作用。现以两棱的剪切型转子为例来说明胶料在密炼机内混炼过程的流动状态。

在混炼过程中，胶料在混炼室内受到强烈捏炼。当物料从密炼机上部进料口加入后，先落入两个相对回转转子上部，通过摩擦力的作用，将物料带入辊缝而向下流动，并受到挤压、剪切作用，在混炼室底部碰到下顶栓的尖棱时，物料分成两部分，分别进入两转子与室壁之间的间隙。在此处，胶料受到强烈的剪切作用，然后，这两股物料再回到两转子上部，再被两转子带入间隙，如此往复循环进行。同时，由于两转子的转速不同，而且两转子凸棱的相对位置也时刻变化，促使一个转子前面的胶料被挤压到对面的混炼室空间去，并与另一个转子前面的胶料混合。如此，胶料产生相对位置变化，使胶料受到较好的搅拌捏合作用。另外，由于每个转子都有两个方向相反的螺旋凸棱，当两转子相对回转时，胶料除了作上述的周向运动外，同时也沿着螺旋槽作轴向运动，使胶料从转子两端向中部捣胶，从而强化了混炼的效果。

就实质而论，橡胶在密炼机中的流变行为在投料的起初阶段，可用形变来描述。因为在较低温度条件下，橡胶是处于高弹状态，在混炼过程中，由于施加很大的作用力，胶料产生很大的形变，而且这种形变常常超出极限值。所以，胶料在混炼时的流变性能必须考虑大形变时的高弹性能和极限性能。在胶料通过转子突棱与混炼室壁之间的间隙时，胶料变形最大，其横截面由大变小，当胶料通过间隙后，空间突然变大，形变得到迅速回复，如此胶料经历了拉伸形变和形变回复过程。另外，由于突棱与室壁之间存在有速度梯度，从而使胶料同时受到剪切变形过程。

随着混炼的深入，由于在强烈的机械力作用下，胶料温度不断上升，胶料受到温度的影响，导致胶料粘度下降，这时，橡胶在密炼机中的流变行为应考虑到其粘弹性能。当胶料在密炼机中混炼时，在胶料的形变及形变回复过程中，可逆形变回复比例减少，断裂极限形变变大。如此，胶料在密炼机内循环往复的形变、断裂、破碎和形变回复，构成了胶料的混炼。

在密炼机混炼过程中，尽管从整个混炼过程看是很复杂，但对胶料在混炼室中的变形机理或流动情况进行流变分析时，均可以密炼机转子扭矩  $T$  或转子轴功率  $P$  与混炼室内物料粘度  $\eta$  间的关系中得出描述。根据 Bolen 和 Colwell 对密炼机流变分析，密炼机转子扭矩  $T$  的表达式为：

$$T = A \cdot \frac{\pi \cdot N \cdot \eta}{2}$$

式中  $N$ ——转子转速；

$\eta$ ——胶料粘度；

$A$ ——与密炼机结构的几何参数有关的常数。

而转子轴功率  $P$  为:

$$P = A \cdot N = A \cdot \frac{\pi \cdot N^2 \cdot \eta}{2}$$

密炼机转子扭矩或转子轴功率与混炼室内胶料粘度成正比关系。采用 Brabender 塑化仪和在 1L 的实验密炼机上, 分别对生胶进行塑炼和混炼, 也可看到扭矩和胶料的粘度成正比关系, 如图 3-12 所示。据此, 要控制混炼室中胶料的粘度, 通过控制密炼机转子功率就可以实现。密炼机混炼工艺瞬时功率控制法, 就是根据此理论提出来的。

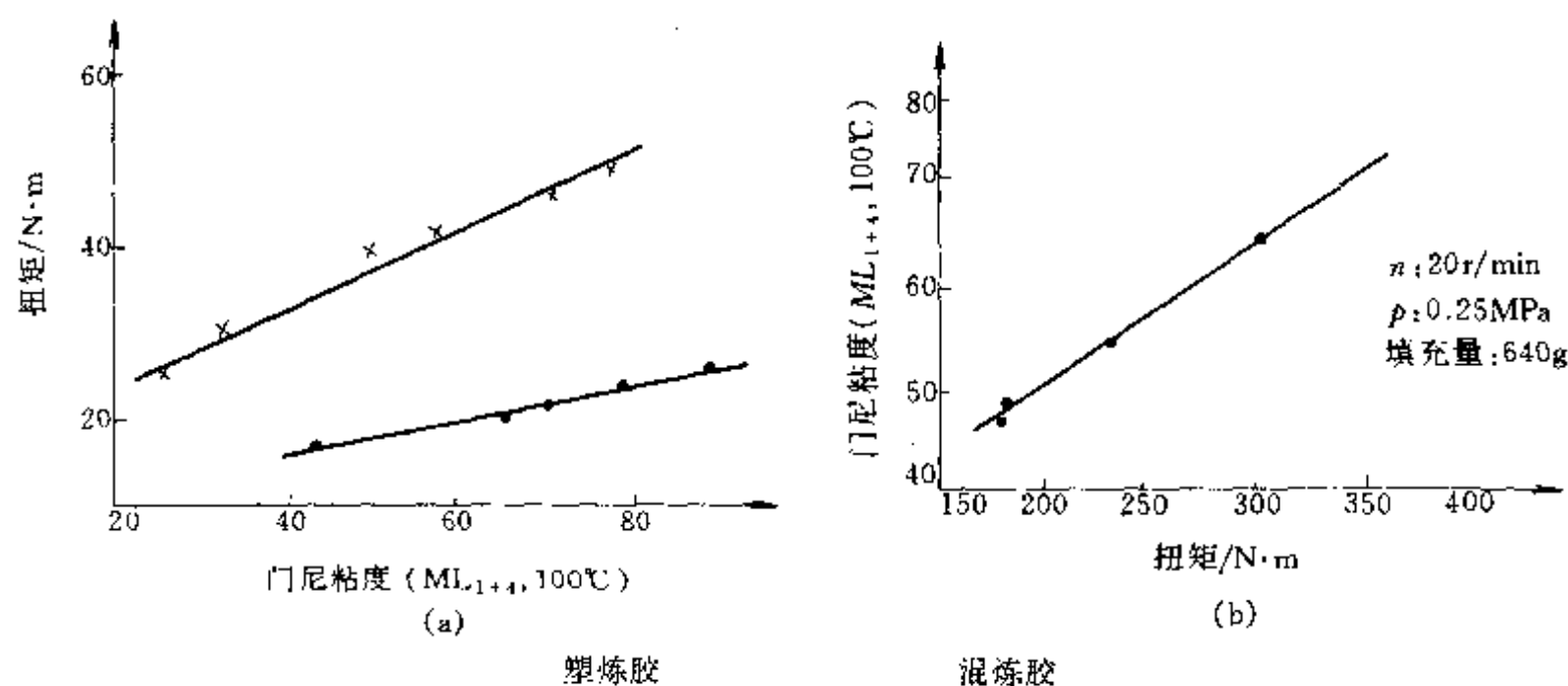


图 3-12 门尼粘度与扭矩关系图

×—Brabender 塑化仪试验;  
•—1L 实验室密炼机试验

从密炼机混炼过程功率曲线具体叙述混炼工艺瞬时功率控制的实际理论意义。

图 3-13 就是使用密炼机混炼工艺微机监控系统 (MGKJ) 记录的内胎胶一段混炼的功率曲线。图的横坐标是时间 (s), 纵坐标是功率 (kW) 和温度 (°C)。图中的实线为功率曲线, 虚线为温度曲线。

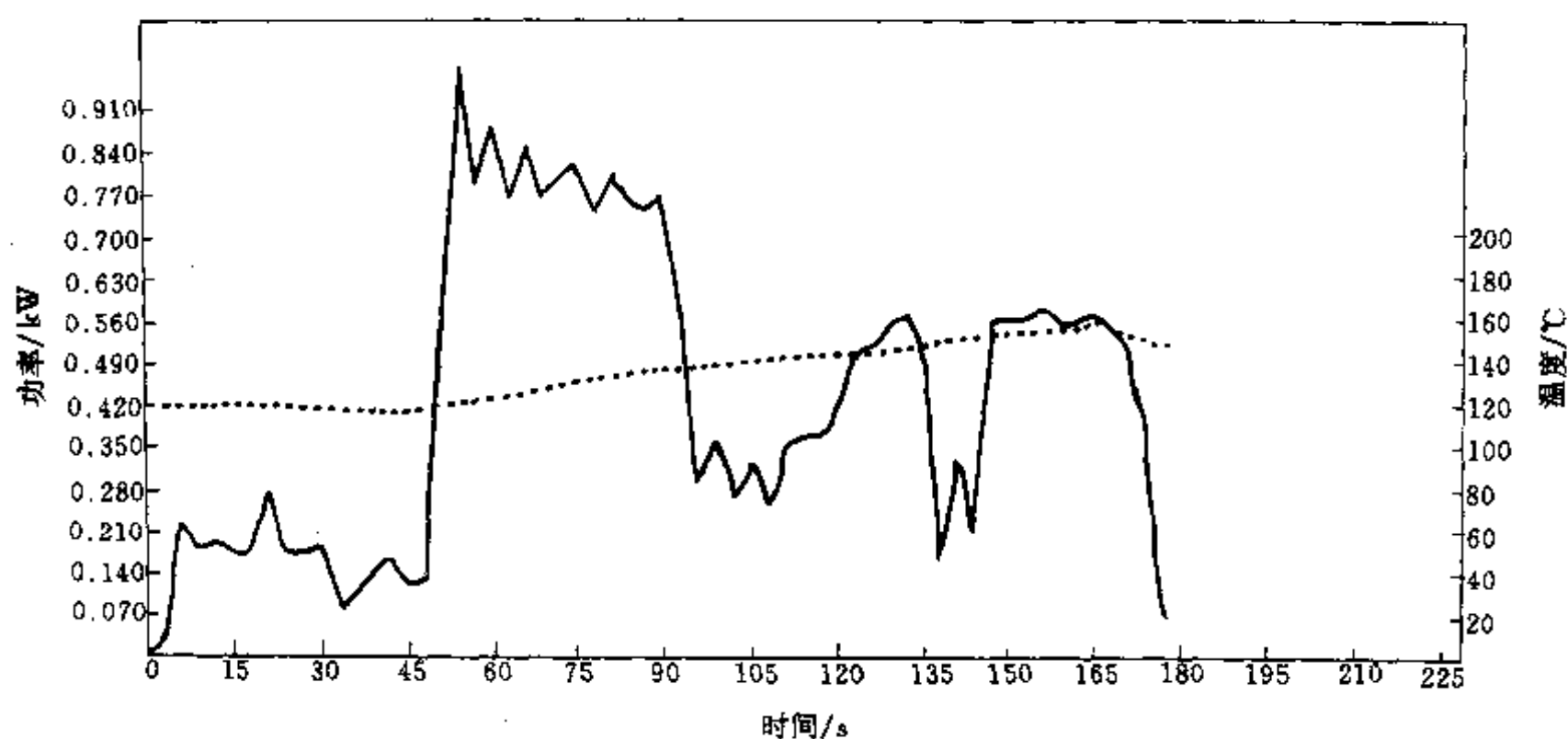


图 3-13 混炼功率曲线

从图中可见, 投入生胶压炼 30s 后, 投入炭黑, 然后上顶栓下压, 这时可以从功率上升的

速率与高度来判断胶料粘度是否适合。如果功率快速升起，功率瞬时变化很大，说明生胶粘度适当，炭黑混入很快，该图的情况属最佳情况。如生胶粘度大，炭黑无法混入或混入很慢，这时功率无法升起或升起很慢，这段功率曲线为慢慢上升状，说明混炼不佳。在 51s 后，功率曲线呈下降状态，这时炭黑基本混入生胶中，混炼温度上升，生胶与炭黑混合后体积逐渐减少，上顶栓逐渐下压到位。90s 后，投入油料。加油时间是否合适，这要看加油点前后的功率曲线变化情况。如果加油前功率曲线已下降较低而未再次上升，则为最佳加油点，加油后上顶栓下压，功率曲线也应上升较快。如果在功率曲线再次上升后才加油，就常看到功率曲线慢慢升起的情况，说明加油时间不当。该图的情况说明生胶粘度合适，加油时间较好。到 135s 提起上顶栓空翻一次后下压上顶栓继续混炼，功率曲线表现为下降之后再上升，到 171s 结束混炼、然后排料。从排料点的情况看，排料点前的一段功率曲线已在平稳地慢慢下降，此时功率值达到预定范围内，所以可确定混炼胶的可塑度达到要求。从上述分析可知，通过多张混炼过程的功率曲线图的比较，就可发现其中哪个混炼工艺所需时间最短，耗能最少，混炼胶的质量又好，从而优化其工艺过程。

从图中也可以清楚看到该批胶料的实际生产操作过程，从而可监察其与操作规程有无差别。

### 三、塑料的混合与塑化原理

橡胶的塑炼与混炼和塑料的混合与塑化有很多共同之处。所不同的是塑料的混合与塑化相对橡胶来说较简单一些。

混合一般可分为简单混合和分散混合。简单混合只使各组分作空间无规分布；如果混合过程中产生组分的聚集体尺寸减少，则称为分散混合。在塑料的混合中，真正属于单一混合的情况极少，往往两者同时存在，只不过是混合过程是以简单混合为主，不是以分散混合为主。

混合一般是借助扩散、对流和剪切三种作用来实现，扩散作用凭各组分之间的浓度差推动。在塑料混合中，扩散作用很小，配合剂中如有液体组分，扩散才起作用。对流是两种以上组分相互占有的空间发生流动，以期达到组分的均匀。对流一般需要借助机械搅拌来达到。剪切作用是利用剪切力促使物料组分混合均一。其原理是在剪切过程中，物料本身体积不变，只是在剪切力作用下发生变形、偏转和拉长，使其表面积增大，从而扩大了其进入其他物料组分所占有的空间，达到其混合的目的。

塑料的混合与塑化，主要有两种类型：初混物和塑化料。初混物主要是通过简单混合而达到各组分的均一，混合一般在树脂的熔点以下进行，主要借助搅拌作用完成，如有液体组分则有互溶渗透的扩散作用；塑化料一般是在初混物的基础上，为了改变初混物料的性状，在加热和剪切力的作用下，经熔融、剪切混合而得到均匀的塑性料。一般，聚合物不管合成时生成的是粉状、粒状或其他形状，总多少含有胶凝粒子，为了使其性能均一和便于成型加工，就有必要对初混物进行塑化加工。此外，初混物料经塑化后，除了各种组分的分散更趋于均匀外，同时利用塑化条件驱出其中的挥发物（如残存的单体和催化剂残余物等），以保证制品的性能均匀一致。

塑化是在聚合物的流动温度以上和较高的剪切速率下进行的。在这些条件下，可能会使聚合物大分子发生热降解、力降解、氧化降解（如果塑化是在空气中进行）以及分子取向作用等，这些物理和化学变化都与聚合物分子结构和化学行为有关。另外，助剂对塑化也有影响，如果塑炼条件不当，会引起一定的物理和化学变化，给物料带来不良后果。

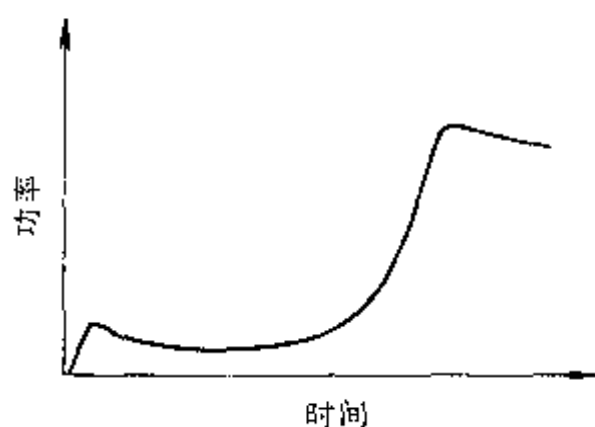


图 3-14 塑料初混物在密炼机中塑化过程功率曲线

初混物的塑化加工设备、工艺与橡胶混炼基本相同，其塑化机理与橡胶混炼差别不大。初混物料在密炼机塑化过程的功率曲线如图 3-14 所示。从图中可见，当投入初混物，上顶栓下压到位，功率曲线并不升起，因为此时物料处在松散状，温度不高，物料以粉粒状流动，转子受到的阻力小，物料只作简单混合，所以功率升不起来。随着时间延长，物料温度升到熔点以上，聚合物粉粒开始逐渐熔化，在密炼机转子的作用下，被剪切、挤压、粉状配合剂附着在熔化的聚合物表面，而熔融的聚合物又相互压紧，逐渐结成一些较大的团块，这时功率逐渐开始上升，到一定时间后，物料全部熔融，粉粒状物料流动基本消失，而代之为熔融大团块产生的大分子粘弹流动，这时转子受到的阻力大，功率上升快，达到一最大值后开始变为平稳，然后缓慢下降，这时物料已被分散、均化，同时物料大分子受切断而粘度下降，表现为功率逐渐下降，表示塑化已完成。

### 第三节 橡胶的塑炼和混炼工艺

#### 一、塑炼工艺

目前，大多数合成橡胶和某些天然橡胶，在制造过程中控制了生胶的初始可塑度，可不经塑炼就直接进行混炼。例如软丁苯橡胶，软丁腈橡胶等合成橡胶和恒粘度、低粘度天然橡胶就不需进行塑炼，但对较高粘度的天然橡胶还需进行塑炼，以求提高生胶的可塑度。因此，塑炼仍是橡胶加工中一项具有重要意义的工艺。

为了便于生胶进行塑炼加工，生胶在塑炼前需要预先经过烘胶、切胶、选胶和破胶等塑炼前的准备工艺。

##### (一) 准备工艺

##### 1. 烘胶

烘胶是为了便于生胶的切割和进一步加工。生胶，尤其是天然橡胶，在常温条件下长期储存后，粘度很高，而且在冬天常因结晶而硬化。所以在切胶和塑炼之前，把生胶放在烘房中预先对胶包进行加温，称为烘胶。烘胶不仅可使生胶软化，便于切割，还能解除结晶。此外，生胶切成较小胶块后，还需要进一步烘透，否则会在生胶塑炼时消耗大量电能，增加塑炼时间，甚至损坏设备。

烘胶温度一般为  $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，温度过高会降低胶料的物理机械性能。烘胶时间根据生胶的种类和季节的温度而定。一般天然橡胶在夏季的烘胶时间为  $24\sim 36\text{h}$ ，冬季烘胶温度适当延长，一般取  $36\sim 72\text{h}$ 。氯丁橡胶烘胶温度一般为  $24\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，时间为  $4\sim 6\text{h}$ 。

##### 2. 切胶

切胶是为了便于输送和操作。将烘好的大胶包，用切胶机切成小胶块，天然橡胶切成每块  $10\sim 20\text{kg}$ ，氯丁橡胶每块不超过  $10\text{kg}$ 。

通常，在切胶前应先清除胶包表面的砂粒和杂质，以防影响胶料质量。如果胶包内部有发霉现象，切胶时应加以挑选和适当处理。

各种生胶切好后，经外观检查后，分别存放在支架上，严禁落地。

##### 3. 破胶



经切胶后的天然橡胶和氯丁橡胶一般需要进行破胶，以便进行塑炼。破胶在破胶机上进行。破胶机的结构特点是辊筒粗而短，表面有沟纹，两辊速比较大。用破胶机进行破胶时，一般把辊距调至 2~3mm，辊温控制在 45℃ 以下。破胶机上的破胶容量应适当控制，以免损坏设备。生胶破胶后，卷成 25kg 左右的胶卷，注明胶料代号，以备塑炼。

在开炼机上也可以破胶，这时，应当将挡板调窄，生胶在靠近大齿轮一端放入，受力较好。辊距取 1.5~2mm，辊温在 45~55℃ 之间。

### (二) 开炼机塑炼

开炼机塑炼是属于低温塑炼，温度一般控制在 55℃ 以下。采用开炼机塑炼，有以下几种塑炼方法。

#### 1. 薄通塑炼法

这种方法是将生胶放在辊距为 0.5~1.0mm 的开炼机上进行薄通，胶料通过辊缝自然落到开炼机的接料盘上，不要胶片包辊，然后再将接料盘上的胶片扭转 90° 角投入辊筒上，这样反复进行薄通塑炼多次，直到可塑性达到要求为止。

薄通塑炼对胶片冷却效果好，塑炼效果大而且质地均匀，胶料质量高。这种方法不仅对天然橡胶，而且对合成橡胶也都有效。对于机械塑炼效果差的丁腈橡胶，采用薄通塑炼能获得较好效果。所以，薄通塑炼是在实际生产中经常采用的一种塑炼方法。

#### 2. 一次塑炼法

这种方法是一次使生胶经塑炼达到所要求的可塑性。其操作方法是将生胶加到开炼机上，使胶料先落盘后包辊，直至达到所要求的可塑性为止。一般辊距在 1.0mm 左右。这种方法的特点是劳动强度较小，易于操作，但需要经常割刀翻胶，塑炼时间较长，由于胶料不易散热，塑炼效果较差，而且塑炼胶的质量不均匀。

#### 3. 分段塑炼法

当胶料可塑性要求较高，用一次塑炼法达不到要求时，常采用分段塑炼法。这种方法的一次塑炼时间为 12~15min，然后下片冷却，经 4~8h 停放后再进行塑炼，反复多次，直至达到要求的可塑性为止。一般分为 2~4 段。

分段塑炼的缺点是管理繁杂，需贮备较多的生胶，并且占地面积大，不适宜连续化生产。但生产效率高，胶料能获得较高的可塑性。

目前，在生产实际中，为了提高开炼机的塑炼效率，在薄通塑炼法和一次塑炼法的基础上，加入化学塑解剂进行塑炼，其操作方法完全一样，只是要求塑炼温度比不用塑解剂时高一些，以充分发挥塑解剂的化学增塑作用，以提高塑炼效果。一般使用塑解剂时的塑炼温度为 70~75℃ 为宜。

采用塑解剂塑炼的好处是提高生产效率，缩短塑炼时间。例如，天然生胶使用促进剂 M 进行塑炼，其塑炼时间可比原塑炼时间缩短一半。促进剂 DM 与促进剂 M 相比，塑炼时间相对延长 1/3，即 M 塑炼时间 < DM 塑炼时间 < 普通塑炼时间。

在塑炼时所加入塑解剂的量是根据配方中的促进剂用量来确定。一般 M 和 DM 的用量为生胶的 0.5%。塑解剂通常以母胶（将一些配合剂预先与生胶混炼在一起制成高浓度的胶料混合物称母胶）形式加入，以避免飞扬损失，提

表 3-8 M 或 DM 对天然胶的增塑效果

类 别	用量/份	辊温/℃	威廉氏可塑性
普通塑炼	0	50	0.20
M 塑 炼	0.4	55	0.31
DM 塑炼	0.7	65	0.25



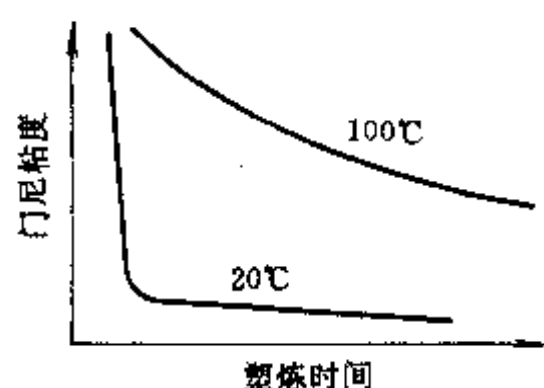


图 3-15 塑炼温度对生胶可塑度的影响

高分散效果。塑解剂对天然橡胶的增塑效果见表 3-8。

#### 4. 影响开炼机塑炼的因素

用开炼机塑炼属低温塑炼，关键问题是降低橡胶的温度，温度低，作用力大，塑炼效果则大。因此，在开炼机塑炼中，对影响因素控制得是否得当，将会对塑炼效率和塑炼胶的质量产生极大影响。这些影响因素主要有：辊温、辊距、塑炼时间、辊速和速比、装胶容量、塑解剂和操作塑炼程度。

(1) 辊温 辊温低，生胶粘度大，剪切力大，塑炼效果好。由图 3-15 可见，塑炼温度在 20℃ 条件下，塑炼极为有效；而在 100℃ 的高温下塑炼，塑炼效果极差。实验表明，塑炼时生胶的可塑度  $P$  和辊温  $t$  的平方根成反比关系，即：

$$\frac{P_{t_1}}{P_{t_2}} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$$

在开炼机上塑炼时，应加强辊筒冷却，严格控制辊温，从而提高塑炼效果。但是，并不是说开炼机塑炼温度愈低愈好。因为其一，天然橡胶在冬季长期冻结会结晶，如果马上进行塑炼会对橡胶大分子破坏极大，甚至会损坏设备；其二，橡胶粘度过大，塑炼温度过低，胶料会因不能伸展而造成堆积，停留在辊筒之间无法塑炼，浪费能量。因此，通常塑炼温度控制在 45~55℃ 进行。在用塑解剂时，辊温可适当提高到 70~75℃。

表 3-9 橡胶塑炼常用辊温范围<sup>①</sup>

胶 种	辊温范围/℃
天然橡胶	45~55
异戊橡胶	50~60
丁苯橡胶	45 左右
丁腈橡胶	40 以下
通用型氯丁橡胶	40~50
54 1 型氯丁橡胶	40~50
顺丁橡胶	70~80

① 表中数据系用自来水；如用井水或冷却水，则辊温更低。

各种橡胶在开炼机塑炼时要求的温度条件不同，常见辊温范围见表 3-9。

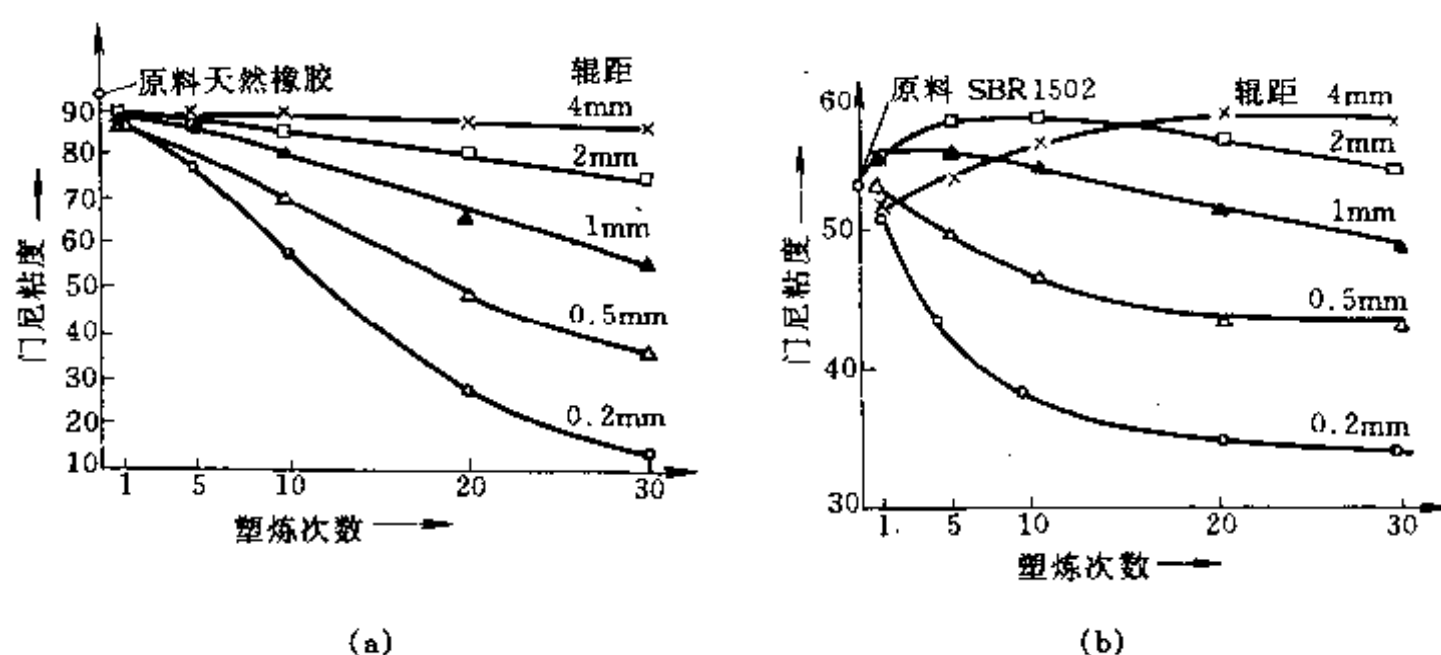


图 3-16 辊距对橡胶塑炼时间的影响

(a) 天然橡胶；(b) 合成橡胶

(2) 辊距 辊距越小，速度梯度越大，作用在橡胶分子链上的机械力就越大。同时，胶片薄，易于冷却，随之胶片受的剪切力增大，塑炼效果提高。辊距对天然橡胶的影响如图 3-

16 所示,当辊距从 4mm 减至 0.2mm 时,经同样次数的塑炼,天然橡胶的门尼粘度显著降低。这说明随着辊距的减少,塑炼效果显著提高。由此可见,采用薄通塑炼是比较合理的。

对于塑炼困难的丁腈橡胶,采用薄通塑炼的方法可取得较好的塑炼效果。因此,薄通法对各种橡胶的塑炼都较适用。

薄通塑炼时,使用的实际辊距一般为 0.5~1mm,在允许的条件下愈小愈好。

(3) 塑炼时间 开炼机塑炼天然橡胶时,塑炼时间与塑炼胶可塑度的关系如图 3-17 所示。塑炼胶可塑度在最初 10~15min 内迅速增加,粘度显著下降,但在 20min 后,则可塑度的增加渐趋缓慢。产生这种现象的原因是由于在经过一段时间的塑炼后,生胶随温度逐渐升高而软化,分子链容易滑动,分子链所受到的机械力作用减小,从而使塑炼效率降低。

由于塑炼胶的可塑度增加与塑炼时间有上述关系,使用开炼机作包辊塑炼时,一般不超过 20min。若要获得较大的可塑度,则可采用分段塑炼,每段塑炼后生胶需充分停放冷却,一般塑炼分为 2~3 段。采用分段塑炼时,每段塑炼段可达到的可塑度如表 3-10,每段停放冷却 4~8h,再进行下一段的塑炼。

表 3-10 分段塑炼天然胶威廉氏可塑度范围

名 称	威廉氏可塑度
一段塑炼胶	0.20~0.30
二段塑炼胶	0.35~0.45
三段塑炼胶	0.50~0.60

上开炼机在设计上都已有了合适的辊速。

生胶塑炼时可塑度的获得主要依靠二个辊筒回转时速度的不同而产生速度差,两辊筒速度的比值称为速比。速比越大,剪切力越大,塑炼效果越高。但速比太大时,会使胶温上升快,电力消耗量大,所以速比也不宜取得过大,一般为 1:1.15~1:1.27 之间。作为塑炼用的开炼机,其速比一般都取较大值。

(5) 装胶容量 塑炼时,开炼机装胶量大小依机台规格及胶种而定。此外还需考虑劳动强度,电力消耗和操作安全因素等。在一定规格的开炼机上塑炼,装胶容量一般凭实际经验来确定。为提高产量,装胶容量可适当增加,但不要过大,装胶容量过大会使辊筒上的堆积胶过多,难以进入辊距进行塑炼。胶料亦难散热,从而降低机械塑炼效果。

各种常用规格的开炼机一般装胶容量如表 3-11 所示。

合成橡胶塑炼时生热较大,装胶容量一般比天然橡胶少 20%~25%。

(6) 塑解剂 使用塑解剂进行塑炼,能够提高塑炼效果,缩短塑炼时间,减少弹性回复,但塑炼温度应适当提高。如图 3-18 所示。

(三) 密炼机塑炼

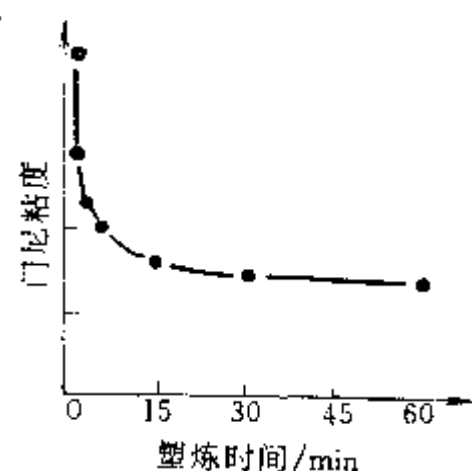


图 3-17 天然橡胶门尼粘度与塑炼时间关系

当采用塑解剂塑炼时,则塑炼胶的可塑度是随时间延长而呈直线地增加。

(4) 辊速和速比 辊速快,单位时间内生胶通过辊距的次数多,所受的机械力作用大,从而生产效率高。但辊速过大,生胶升温快,反而效果不好,操作亦不安全。实际

表 3-11 各种规格开炼机的装胶容量

开炼机类型	装胶容量/kg
XK 360	16~22
XK-400	22~32
XK-450	<50
XK-550	45~62
XK 650	90~136

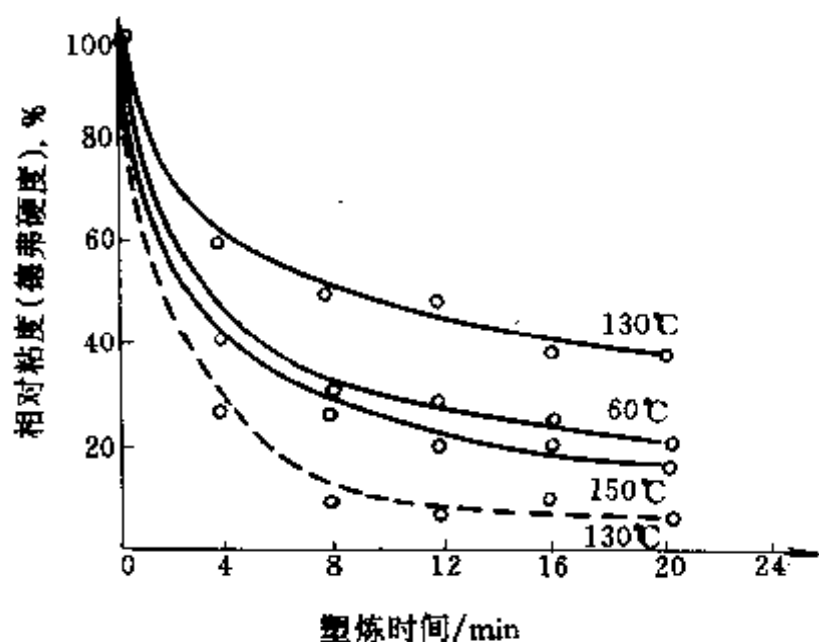


图 3-18 天然橡胶塑炼效率图

— 无塑解剂, ---- 加 0.1 份五氯硫酚

温度是密炼机塑炼的主要因素。密炼机的塑炼属高温塑炼,以氧化作用为主,机械力的作用为次。塑炼效果随温度的升高而增大,见表 3-12。但是温度过高会导致橡胶物理机械性能下降。所以,一般天然橡胶塑炼时的温度不超过 155℃ 为宜。采用密炼机塑炼合成橡胶,其温度范围要视胶种具体特性而定。对于丁苯橡胶,温度应控制在 140℃ 以下,以免产生凝胶。

表 3-12 温度对密炼机塑炼的影响

转子和室壁 温度/℃	排胶温度 ℃	塑炼时间 min	可塑度 (威) $h_1^{①}/\text{mm}$
30	80	10	4.21
150	157	10	2.58

①  $h_1$  是试样压缩 3min 后的高度,  $h_1$  越小,可塑性越高。

可能选用快速密炼机进行。实验室密炼机测得的转子转速对密炼机塑炼效果的影响如表 3-13 所示。

表 3-13 转子转速对密炼机塑炼效果的影响

转速, r/min	时间/min	威氏可塑度试验压缩后的高度 $h_1^{①}/\text{mm}$					
		30℃	50℃	65℃	94℃	121℃	150℃
25	30	3.27	3.43	4.30	4.51	4.00	2.90
50	15	3.73	3.77	4.41	4.09	3.45	2.60
76	10	3.91	4.02	4.27	3.79	3.17	2.50

① 见表 3-12 注释。

### 3. 时间

密炼机塑炼与开炼机塑炼不同。用密炼机塑炼,胶料的可塑度是随着塑炼时间增加而增加,其关系如图 3-19 所示,在塑炼初期,可塑度随塑炼时间的延长而直线上升;但经过一定时间以后,可塑度的增长速度减缓。这是因为随着塑炼时间的延长,密炼室内的氧逐渐减少,密炼室内充满大量蒸汽和低分子挥发物,致使生胶的氧化裂解反应减缓。因而塑炼时间的确定要根据塑炼胶的可塑度要求具体确定。

但对丁苯橡胶和丁腈橡胶等合成橡胶,由于在塑炼中会产生凝胶,随着时间的延长,可

密炼机塑炼时,先称量生胶,打开加料门,将生胶块投入密炼室中,然后放下上顶栓,并加压进行塑炼。待塑炼至规定的时间,即可打开下顶栓排胶,将塑炼胶排到压片机上进行压片,继而冷却存放。

密炼机塑炼属高温塑炼,生胶在密炼机内受高温及剧烈的机械剪切作用,以高温氧化为主,可在短时间内获得所需的可塑度,一般密炼机的塑炼温度为 120℃ 以上,有的甚至可达到 160℃。

密炼机塑炼关键是温度的控制,但温度太低,达不到预期的塑炼效果;温度过高,易产生分解或凝胶。其次是转速,容量和压力。

#### 1. 温度

在使用塑解剂进行塑炼时,则塑炼温度可控制在 160℃。

#### 2. 转速

转子转速快,塑炼效率高。在一定的温度下,转子转速越快,胶料达到同样可塑度所需的塑炼时间越短,所以,生胶的塑炼尽

塑度反而降低。因此这类合成胶在塑炼时,应严格控制塑炼时间。

在使用塑解剂进行塑炼时,塑炼效果会加强,塑炼时间可缩短 30%~50%。

#### 4. 上顶栓压力

用密炼机塑炼时,上顶栓必须加压,以增加转子对胶料的剪切力作用。实验表明,在一定范围内,塑炼胶的可塑度随上顶栓压力增加而增大。压力过小,不能压紧胶料,减少了对胶料的剪切力作用,但压力过大,又会造成设备负荷过大。因此,上顶栓压力一般在 0.5~0.8MPa 范围内,可保证塑炼胶获得良好的塑炼效果。

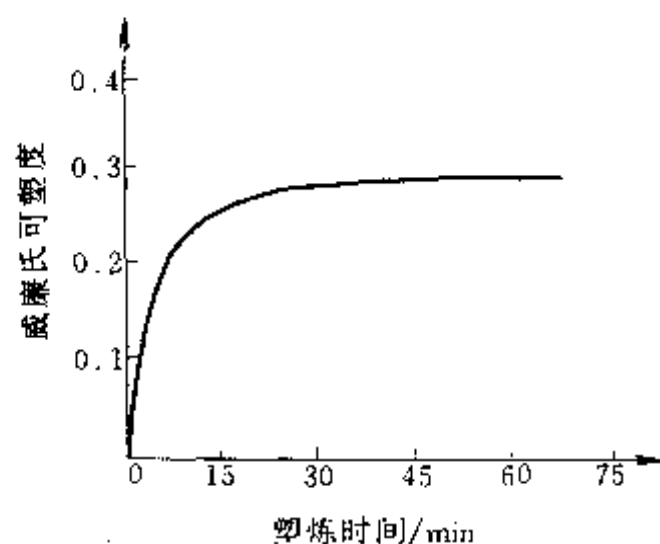


图 3-19 塑炼时间与天然胶可塑性的关系

#### 5. 装胶容量

用密炼机塑炼时,应选择合适的装胶容量。容量过小,生胶会在密封室中打滚,得不到有效的塑炼;容量过大,生胶在密炼室中不能得到充分搅拌,而且会使设备超负荷工作。

通常,各种规格密炼机的装胶容量(也称工作容量或有效容量)为密炼室容积的 48%~60% (此百分率称为容量系数或填充系数)。一般装胶容量均以质量计。例如密炼机密炼室容量为 235L,天然橡胶密度以 1kg/L 计,则该密炼机塑炼时的装胶容量为:

$$Q = 253 \times (0.48 \sim 0.62) \times 1 \\ = 121 \sim 157 \text{ (kg)}$$

另外,密炼机经长期使用后会磨损,使密炼室变大,这时装胶容量可适当增加。为降低排胶温度,有时可适当减少装胶容量。这些由具体情况而定。

## 二、混炼工艺

### (一) 开炼机的混炼工艺

开炼机混炼是橡胶工业中最古老的混炼方法。长期以来,它的操作基本原理和主要结构没有多大变化,由于它存在着诸如生产能力低,劳动强度大,污染环境和容易造成人身安全事故等缺点,已逐步被密炼机的混炼代替,但开炼机的灵活性大,适用于规格小、批量小、品种变化频繁、胶料需要量不大的橡胶杂品生产。此外,对一般不易在密炼机中混炼的胶料,如海绵胶,硬质胶和某些生热量较大的合成胶等,仍需在开炼机中混炼,所以,开炼机的混炼仍有其特殊的用途。

开炼机混炼过程一般包括包辊,吃粉和翻炼三个阶段。

#### 1. 包辊

使用开炼机进行混炼时,首先要将生胶包于前辊上,这是开炼机混炼的前题,是混炼操作得以实施的基本条件。

包辊状态是橡胶流变特性的典型表现。由于各种生胶的粘弹性质有所不同,当温度变化时,生胶的包辊状态会出现四种情况,如图 3-20 所示。

第一种情况是生胶在辊距上停滞,不能进入辊距,以致不能包辊。这是因为混炼温度太低,生胶弹性过大,塑性不足,在这种状态下不能进行混炼。

第二种情况是生胶加入辊距后就紧包在前辊而形成光滑无隙的包辊胶,这是正常混炼的包辊状态。

第三种情况是生胶通过辊距后不能紧包在辊筒上，部分生胶通过辊距后脱辊而挂成囊形（或出兜）的现象。这是因为温度较高，胶料塑性增大，分子间力减小，弹性和强度下降，生胶的扯断伸长率减小，易断裂而脱辊，此时会出现混炼操作困难。

第四种情况是呈粘流态包辊。胶料粘住辊筒表面，无法切割，原因是温度过高，胶料呈完全塑性，弹性丧失。在该状态下，混炼可正常进行，但对配合剂的分散不利。这种状态适合于压延。



图 3-20 橡胶在开炼机中的几种状态

1—橡胶不易进入辊缝；2—紧包前辊；3—脱辊成袋囊状；4—呈粘流包辊

包辊的关键是调整辊温，使胶料处于适当的粘流状态，形成良好的包辊。在混炼时，一般应控制在第二种情况，避免出现第一和第三种情况。

为了取得最佳的包辊状态，在操作时必须根据各种生胶的特性来选择适宜的混炼温度。天然橡胶和丁苯橡胶的包辊性较好，适用温度范围宽，包辊良好。顺丁橡胶和三元乙丙橡胶等包辊性较差，其分子量分布窄，内聚力低，松弛时间短，故易脱辊。所以，辊温不宜超过  $50^{\circ}\text{C}$ 。

另外，增粘剂用量过多会产生粘辊；相反，润滑性软化剂过多，则导致脱辊。工艺操作不当，如在塑炼工艺不足的情况下添加填充剂也往往导致脱辊。

在一些包辊性差的合成橡胶中加入炭黑后，会提高胶料的强伸性能，改善包辊状态。

## 2. 吃粉

将配合剂混入胶料内的这个过程称吃粉。在胶料包辊，加入配合剂之前，要使辊距上端保留适当的堆积胶，适量的堆积胶是吃粉的必要条件。当堆积胶过少时，胶料与配合剂只能在周向产生混合作用，纵向的混合作用较小，而且会使配合剂压成薄片，造成混炼不均；堆积胶过多时，一部分堆积胶会在辊距上浮动打滚，无法进入辊距，也会造成混炼困难。当堆积胶适量，在辊筒上方折叠形成波纹状，并不断翻转和更替，这时配合剂进入波状部分，被带入辊距，并在辊距间受到剪切力作用被搓入橡胶中，产生有效的混炼作用。

在开炼机混炼时，应控制堆积胶的堆积高度，保证不超过接触角（或称咬胶角）的范围内。一般，橡胶与钢材的摩擦角为  $48^{\circ}\sim 50^{\circ}$ ，所以，咬胶角应小于  $48^{\circ}$ ，通常采用  $32^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 。

由于在混炼时堆积胶的堆积高度不能超过咬胶角，在大量填充剂混入时，形成过多堆积胶，一部分只能在堆积胶上浮动而不能进入辊距，这时从两边切割下一小部分混炼胶，减少混炼胶的堆积，待吃粉完后，再投入混炼。此外，也可在混炼期间逐渐调大辊距，使堆积胶保持在适当范围内，保证混炼顺利进行。

在实际混炼操作中，吃粉速率总是先快后慢。为了提高吃粉效果，一开始先把粉料加足，以相应缩短混炼时间。

## 3. 翻炼

在开炼机混炼时，胶料只沿着辊筒转动的方向上产生周向流动，表现为层流。吃粉过程仅在一定胶片厚度内进行，达不到包辊胶的全部厚度，一般只能达到胶层厚度的  $2/3$  处，此层在混炼时会受到堆积胶的挤压和辊距间的剪切作用，成为混炼中的活动层；而剩下的  $1/3$  厚

度的胶层紧包在辊筒上，粉料无法擦入，不能产生流动，成为混炼中的死层。

由于开炼机混炼过程中的缺陷，使得开炼机的混合作用较小，故在吃粉完后要进一步采用翻胶的方法来使胶料混炼均匀，常用的翻胶方法有以下几种：

(1) 斜刀法 这种方法是将胶料在辊筒上左右交叉打卷而使之混合均匀。操作时一手持割胶刀与辊筒水平线成一角度割胶，另一手把胶卷靠在辊筒上，借助辊筒的转动进行打卷，待堆积胶即将消失时，再将胶卷推入辊距中进行混炼。如此从左到右，再从右到左反复多次。这种操作方法效率高，但劳动强度大，一般在辊径为 56cm 以下的炼胶机中使用。

(2) 三角包法 此法是将辊筒上的胶片拦腰割断，将胶片左右交替折叠成三角形状的胶包，待胶料全部通过辊距后，再将三角包胶堆入辊距中，反复多次进行混炼，这种方法胶料分散效果好，但劳动强度大，胶料不易散热，一般在辊径为 41cm 以下的炼胶机中使用。

(3) 打扭法 这种方法是将胶片横向割断后，使其附在前辊上随辊筒转动，再由右向左或由左向右把胶片剥落叠向另一边而形成扇形，投入辊距中使之混合，反复多次进行。此法劳动强度低，一般使用在大型炼胶机中。

(4) 捣胶法 此法是用割刀从左到右或从右到左横向将胶片切到一定宽度，然后向下转刀继续割胶，使被割胶片落在底盘上，待堆积胶将消失时即停止割胶，让割落的胶料随附贴在辊筒上的余胶再带入辊距，反复多次，直至均匀。此法劳动强度较小，且可使用自动割刀装置，但混炼效果相对较差。

为了进一步保证配合剂在胶料的分散，在翻炼后，再进行薄通 2~3 次，进一步促进分散的均匀性。

#### 4. 影响开炼机混炼的工艺因素

对开炼机整个混炼过程来说，影响开炼机混炼的因素很多，包括有胶料种类、装胶容量、辊距、混炼温度、混炼时间、辊速、速比及加料顺序等诸多因素。

(1) 装胶容量 混炼时装胶容量会影响混炼胶的质量。容量过大，会造成堆积胶量过多，堆积胶只在辊距上方打转而降低混炼作用，影响分散效果；容量过小，则设备利用率低，而且会造成胶料的过炼。合理的装胶容量是使胶料通过辊距时，能够形成波纹和折皱，避免有胶块在辊距上方打滚为宜，当加入配合剂时，配合剂可被胶料的波纹或折皱裹夹入辊距内，并产生横向混合作用，使混炼作用提高。合适的装胶容量也可由经验公式计算：

$$V = 0.0065 \cdot D \cdot L$$

式中  $V$ ——装胶容量，L；

$D$ ——辊筒直径，cm；

$L$ ——辊筒长度，cm；

0.0065——公制装料系数。

此计算只为一一般装胶容量，实际的装胶容量还要视其胶种、填料含量、开炼机规格等具体情况酌情而定。例如，合成橡胶的容量应小于天然橡胶；填充量大，密度大的胶料容量应该略少些等。

(2) 辊距 辊距一般取 4~8mm 为宜，辊距小，剪切力较大，配合剂混入加快，但对橡胶的破坏作用大。辊距大，剪切效果减弱，使配合剂分散不均匀。

在混炼过程中，由于配合剂的不断渗入，混炼胶的总容积会逐渐增加，至使堆积胶也不断增加。为了使堆积胶量保持适宜的范围内，可逐步调大辊距或割下一定的余胶。

(3) 混炼温度 混炼温度主要是控制辊筒的温度。当开炼机混炼时，由于剧烈的剪切作



用而产生摩擦热，使胶料和辊筒温度升高。如果辊温过高，则会导致胶料太软，削弱剪切效果，使分散不均匀，甚至胶料引起焦烧和低熔点配合剂熔化结团，无法分散。因此，辊温一般通过冷却的方法保持在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之间。但在混炼含高熔点配合剂（高熔点古马隆树脂等）的胶料时，需要适当提高辊温；而混炼顺丁橡胶时，辊温不得超过 $50^{\circ}\text{C}$ ，在一般操作中，胶料包附前辊，为此，应使前后辊筒保持一定温度差。天然橡胶一般易包热辊，因此在混炼天然橡胶时，前辊温度应取高一些（ $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ ），后辊温度低一些（ $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ ）。大多数合成橡胶易包冷辊，这时前辊温度应稍低于后辊，以利操作。开炼机辊温控制如表 3-14 所示。

表 3-14 各种橡胶开炼的适用辊温

胶 种	辊 温/ $^{\circ}\text{C}$		胶 种	辊 温/ $^{\circ}\text{C}$	
	前	后		前	后
天然橡胶	$55\sim 60$	$50\sim 55$	氯醚橡胶	$70\sim 75$	$85\sim 90$
丁苯橡胶	$45\sim 50$	$50\sim 60$	氯磺化聚乙烯橡胶	$40\sim 70$	$40\sim 70$
丁腈橡胶	$35\sim 45$	$40\sim 50$	氟橡胶 23-37	$77\sim 87$	$77\sim 87$
氯丁橡胶	$\leq 40$	$\leq 45$	氟橡胶 23-11	$49\sim 55$	$47\sim 55$
丁基橡胶	$40\sim 45$	$55\sim 60$	丙烯酸酯橡胶	$40\sim 55$	$30\sim 50$
顺丁橡胶	$40\sim 60$	$40\sim 60$	聚氨酯橡胶	$50\sim 60$	$55\sim 60$
三元乙丙橡胶	$60\sim 75$	85 左右	聚硫橡胶	$45\sim 60$	$40\sim 50$

(4) 混炼时间 在开炼机混炼时，应适当掌握配合剂的混入和分散时间，避免混炼时间过长，否则容易产生过炼现象。胶料过炼后，天然橡胶的可塑性会增大，合成橡胶的可塑度会降低，直接影响胶料的混炼质量。

(5) 辊速和速比 辊速一般控制在 $16\sim 18\text{r/min}$ 内。辊速快，混炼速度快，但操作不安全且温度控制较困难；辊速慢，混炼时间长，混炼效率低。

速比可加强辊距间的剪切作用力，以促进配合剂的擦入和分散。速比设置要适当，如果速比过大，剪切力大，生热快，易产生焦烧，速比小，剪切作用差，配合剂分散困难。因此，速比一般为 $1:1.1\sim 1:1.2$ 。

另外，如何选择速比，还要根据胶种的不同而定。如混炼质地较硬，分子内摩擦力大的橡胶，其生热高（如丁腈橡胶），应选用速比在 $1:1.15$ 以下的开炼机。混炼氯丁橡胶时，由于温度升高会造成粘辊现象，宜采用无速比的开炼机进行混炼等。

(6) 加料顺序 适合的加料顺序有利于开炼机混炼过程的顺利进行，并提高混炼胶的质量。如果加料顺序不当，轻则会影响配合剂的分散均匀性，重则导致脱辊不能进行混炼，甚至有时会导致过炼和焦烧。

一般加料的原则是：用量少，难分散的配合剂先加；用量大，易分散的后加；为了防止焦烧，硫黄和超速促进剂一般最后加入。通常采用的加料顺序如下：

塑炼胶、再生胶、母炼胶 $\rightarrow$ 促进剂、活性剂、防老剂 $\rightarrow$ 补强、填充剂 $\rightarrow$ 液体软化剂 $\rightarrow$ 硫黄，超速促进剂。

现以天然橡胶为例，介绍加料顺序的操作。

a. 在靠近大齿轮一侧先加入塑炼胶、再生胶、母炼胶，经一段时间的滚压使其混合均匀，软化光滑及完全包辊。

b. 调整辊距到合适位置，把多余堆积胶割下来，加入用量少，分散要求高的配合剂，如促进剂和防老剂，以及硬脂酸。促进剂有增塑作用，防老剂能防止高温混炼时发热老化。

c. 加入难分散的氧化锌，由于氧化锌在混炼时带负电荷，不易于橡胶混合，故较先加入。

d. 加入软化剂。软化剂（如松焦油、松香等）有助于减少加入填充剂时的生热量，但带有润滑性，本不宜过早加入，以免造成脱辊现象。但在天然橡胶的混炼中，因使用量少，习惯上放在填充剂之前加入。

e. 加入各类填充补强剂。填充补强剂一般不能滚压过久，否则会造成粉料的结聚，可加入少量硬脂酸或分批少量投料来改善这种现象。

f. 硫黄放在最后加入。待粉剂全部吃完后，投入余胶。待全部混匀后，切割出余胶，使堆积胶适当，再投入硫黄，待硫黄吃完后，再投入余胶进行混炼。目的是以减少投入硫黄后的混炼时间，以免出现焦烧。

合成橡胶的混炼也大体如此。但合成橡胶混炼配方中软化剂用量较大，一般在填充剂加入之后投放，或交替分两次加入，以利分散均匀。又如硫黄在丁腈橡胶中分散困难，应在混炼初期加入。

在开炼机上进行混炼操作过程大致如下：

在投进胶料前，先把辊距调至 3~4mm，把生胶投入，待包辊后，将胶料取下，再将辊距调至 10~11mm，投入热炼过的胶料，割下余胶，然后按照加料顺序，投入配合剂。在混合过程中，切忌过早采用割刀，以免破坏胶料的包辊，影响操作。待粉剂全部吃完后，投入割下的余胶，滚压 4~5min，使其趋于混合均匀后，割下胶料，使包辊保持一定量的堆积胶，加入硫黄，待其混入后，投入割下的胶料，进行翻炼，使其进一步混合均匀后落料。

## （二）密炼机的混炼工艺

与开炼机混炼相比，密炼机混炼容量大，混炼时间短，效率高；投料、捏炼、加压和排胶操作易于机械化、自动化、劳动强度低，操作安全性大，配合剂损失减少，粉尘飞扬状况改善，胶料质量和环境卫生条件好等优点。缺点是密炼机的混炼室是密闭的，混炼时温度较高，对温度敏感的胶料易发生焦烧。对于品种和颜色变换频繁的胶料混炼不方便和需要配备压片机对排出不固定形状的胶料进行补充加工，投资较大。

### 1. 混炼工艺

密炼机混炼操作时，按加料顺序先后将胶料和配合剂从装料口投入，利用上顶栓加压，把物料压入混炼室，按混炼工艺进行混炼，待混炼完毕后，把下顶栓打开排料，在压片机上出片冷却停放。

密炼机混炼工艺一般采用以下几种方法：

（1）一段混炼法 这种混炼方法是指从加料、混合到下片冷却的混炼操作一次完成，其特点是可以省却胶片的中间停放和冷却，但所得到的胶料可塑性较低，炼胶时间较长，易造成早期硫化。

一段混炼方法也可分为传统法和分段投胶法两种。

a. 传统一段混炼法，这种混炼法是把塑炼胶和各种配合剂逐步分次加入，每次加料后，放下上顶栓，加压程度视具体情况而定。如果要升温快，加强摩擦，就需提高上顶栓压力。为防止粉料结团，则要适当减少上顶栓压力等。

传统一段混炼法的混炼程序一般为：橡胶（生胶、塑炼胶、再生胶等）→硬脂酸→防老剂、促进剂、活性剂（氧化锌等）→补强填充剂→填充剂→液体软化剂→排胶→压片机加硫黄和超速促进剂→下片→冷却、停放。

b. 分段投胶一段混炼法，这种方法又称母胶法，其混炼方法的主要特点是分批加入生胶，以强化炭黑的分散，提高其相对浓度，以达到改善和提高胶料的工艺性能及硫化胶的物

理机械性能。

分段投胶一段混炼法又分两种混炼操作过程。

第一种混炼过程是投入 60%~80% 生胶和配合剂（硫化剂和超速促进剂除外），在 70~120℃ 混炼温度下，混炼到总混炼时间的 70%~80%，再把其余生胶并同硫化剂和超速促进剂一起投入，再混炼 1~2min 后，排胶下片。

这种方法的优点是剪切力增强，分散效率较高。投入冷生胶后可降低胶料温度，利于分散和防止焦烧，填充系数可提高 15%~30%，从而提高生产效率，并可改善硫化胶性能。但要注意填充系数不能过高，否则会引起胶料温度急剧上升（冷生胶的加入只能暂时降低胶料温度）及增加密炼机的磨损。

这种方法适用于异戊橡胶，氯丁橡胶，丁苯橡胶和丁腈橡胶的混炼。

第二种混炼过程是将 60%~80% 生胶和配合剂投入密炼机，经 3min 的混炼而制得母胶，然后排胶，再在开炼机上加入其余 20%~40% 生胶，硫黄和促进剂一起混炼，均匀后下片。

这种方法可明显提高硫化胶性能，得到的胶料工艺性能良好。但胶料在开炼机上操作时间长，需增加开炼机的台数。

（2）两段混炼法 两段混炼法与一段混炼法基本相似，只不过是在混炼程度上稍有不同。两段混炼法是指胶料在密炼机上分两个阶段来完成混炼作业，即在两段之间，胶料要经过出片，冷却与存放一段时间，再进行第二阶段混炼，因而混炼所用时间较长。

采用两段混炼法，可显著提高胶料的分散均匀性和硫化胶的物理机械性能；由于每一段所需的混炼时间短，可减少持续高温混炼引起的焦烧倾向，尤其适用于容易生热和焦烧的胶料的混炼。

两段混炼法分为传统法和分段投胶法两种。

a. 传统两段混炼法，一般是用高速高压密炼机进行第一段的粗混炼（通常与塑炼合在一起），使橡胶与配合剂混炼制成母胶，下片后经停放一段时间后，再送入低速密炼机（或压片机）加硫黄和促进剂进行混炼，再经压片机补充加工出片。

一般混炼程序如下：

第一段：橡胶（生胶、再生胶）→小料（防老剂、促进剂、固体软化剂）→少量填料→补强填充剂→液体软化剂→排胶→压片机压片→母胶冷却，停放。

第二段：母炼胶捏炼→冷却加硫黄和超速促进剂→排胶→压片机压片→冷却停放。

或：母炼胶捏炼→排胶→压片机上加硫黄和超速促进剂→出片冷却停放。

在第一段混炼制得的母炼胶经压片后，停放冷却一般需 8h，再进行第二段混炼。停放的目的是降低母炼胶的温度，在第二段混炼时提高胶料的分散均匀性，以获得较高的物理机械性能。

b. 分段投胶两段混炼法，该法基本特征是分段投入橡胶，类似于分段投胶一段混炼法。在第一段混炼时，把 80% 左右的生胶投入进行与传统两段混炼法一样进行混炼，制备母胶。在第二段混炼时将所余 20% 左右的生胶投入母胶中混炼，均匀后排胶。实验证明，采用分段投胶混炼法比传统两段混炼法制备的硫化胶，在物理机械性能方面优越。

（3）逆混（倒混）炼法 这种方法是采用与一般混炼法相反的加料顺序进行混炼。即先把配合剂全部装入密炼机，然后再投入生胶进行混炼，其加料顺序分以下两步。

a. 先投入配合剂（填充剂、软化剂、促进剂、防老剂等），然后投入 50%~70% 生胶，混

炼 1.5min 后,再将其余生胶投入,再混炼数分钟后排胶。此法多用在粗粒子炭黑和油用量多的胶料。

b. 投入 1/2 油和所有配合剂,再投入橡胶进行混炼,一段时间后,加入剩余的油,再混炼均匀后排胶。这种方法比第一种方法操作时间长些,适用于配合补强性炭黑和相应油类的胶料。

逆混法的优点是充分利用装料容积,改善分散性,缩短混炼时间。适用于生胶挺性差和高炭黑和高油量配合胶料的混炼。如顺丁橡胶,乙丙橡胶等。

## 2. 混炼胶的冷却、停放、过滤和保管

为了方便胶料的停放、运输和贮存保管,胶料混炼后都压成胶片(或造粒),其下片的温度可达到 80~90℃。若在此温度下存放,由于橡胶是热的不良导体,极易产生胶料的焦烧。因此,下片后应立即加以冷却,使其温度降至 30~35℃以下。

(1) 冷却 冷却方式通常有空气冷却和水冷却。

a. 空气冷却。当胶片压出后,立即浸入装有隔离剂的悬浮液中(或将液体隔离剂喷淋在胶片上),然后悬挂在运输架上用冷风吹干,冷却,切片和存放。

b. 水冷却。用水冷却,采用喷淋或水中浸渍的方式,该种方式比空气冷却时间缩短 2/3,但要使用抗水性和稳定性好的隔离剂,不至于被水冲淋而不能起到胶片的防粘作用。

(2) 停放 经过冷却以后的胶片,一般需要停放 8h 以上才能使用。停放的目的主要是:

a. 使胶料进行应力松弛,消除疲劳,减小收缩;

b. 胶料停放时,配合剂继续扩散,促进胶料进一步均匀;

c. 使橡胶与炭黑之间进一步相互作用,生成更多的结合橡胶,从而提高炭黑的补强效果。

(3) 滤胶 由于胶料在混炼加工和输送过程可能夹杂有一些杂质,因此,对一些薄壁、气密性要求高的产品胶料(如内胎胶料,胶布胶料等),必须经过滤胶,除去胶料中的杂质,保证产品质量。

在用滤胶机进行滤胶时,其机头中装有 2~3 层滤网(40~46 目),当胶料经过滤网时,砂粒和某些杂质被滤网滤去。

(4) 胶料保管 在胶料停放贮存期间,应注意保持胶库的通风和胶料的散热,室内温度宜低,特别是夏季气温较高时,常用降温办法来降温,不然胶料容易产生焦烧。对容易发生焦烧的胶料,要单独存放和经常翻倒,以及时把胶料的余热散发,避免焦烧。

胶料的堆放不能过高,以利胶料内部的热量散发。

胶料的存放时间要登记,按照时间先后次序使用,存放时间不宜过长。

对返回的边角料等,要分开保管,尽可能在短时间内使用,并减少积压。

## 3. 影响密炼机混炼工艺过程的主要因素

用密炼机进行混炼时,除了受到设备结构(如混炼室结构,转子结构等)因素的影响外,主要工艺影响因素有装胶容量、上顶栓压力、转子转速、加料顺序、混炼温度和混炼时间等。

(1) 装胶容量 是指密炼机混炼时实际的投胶容量。适宜的装胶容量对混炼的均匀性有着直接的影响。装胶容量过大或者过小,都使胶料得不到充分的剪切和捏炼,造成胶料在混炼室内滞留或空转,导致混炼不均匀。装胶容量总是小于混炼室总容量,其可根据填充系数  $f$  值来确定。填充系数  $f$  是一次装胶容量与密炼机混炼室总容积之比, $f$  值一般取 0.48~0.75 之间。最佳的装料容量的选取视设备条件、胶料类型、填充剂用量和增塑剂用量而定。如转子凸棱与混炼室壁的间隙,新机间隙较小, $f$  值可取小些,但使用一段时间后,由于磨损,间

隙较大,这时 $f$ 值应取大些。对于胶料,塑性大, $f$ 值可取得大些,反之则取小些。

装胶容量也和上顶栓压力有关,适当增大上顶栓压力,可相应增大装胶量。

其次,粉料配合剂(如炭黑、氧化锌等粉状配合剂)松散度大,密度小,混炼后物料的体积会变小,密度也增大。因此,计算装胶量时,可按配合剂理论密度来计算。例如:槽法炭黑和炉法炭黑其视密度为 $300\text{kg/m}^3$ ,而理论密度为 $1800\sim 1900\text{kg/m}^3$ 。

(2) 上顶栓压力 上顶栓压力是通过上顶栓从混炼室顶部对混炼胶料施加的局部作用力。上顶栓压力适当,可以使胶料与设备之间及胶料内部各部分之间可迅速有效地互相挤压,减少混炼物料的空隙,有助于胶料的捏炼和配合剂的分散,缩短混炼周期,提高混炼效率。如压力过大,消耗动力大且容易使胶料升温。压力不足,则上顶栓浮动,引起胶料在混炼室壁和转子表面打滑,造成混炼效果差和混炼时间长。一般认为,上顶栓压力控制在 $0.3\sim 0.6\text{MPa}$ 为宜,近年有提高上顶栓压力的趋势(高达 $0.98\text{MPa}$ )。

(3) 转子转速和混炼时间 密炼机混炼时,平均剪切速率 $\dot{\gamma}$ 与转子转速 $n$ 成正比,即 $\dot{\gamma}=0.29n$ 。转子转速快,剪切速率大,则混炼过程加快,所需混炼时间缩短,故提高转子速度是强化胶料的混炼效果,缩短混炼时间的有效措施之一。例如,20r/min密炼机混炼一车胶料需要 $10\sim 12\text{min}$ ,改用40r/min密炼机只需 $4\sim 5\text{min}$ ,如用60~80r/min密炼机,则混炼时间可缩短至 $1\sim 1.5\text{min}$ 。但转子速度过高,胶料温度升高迅速,导致由于胶料粘度的减少而剪切应力下降,不利于胶料的混炼。

随着转子转速的增加,电机功率也随之增大,其关系大体上成正比。

(4) 混炼温度 在密炼机混炼中,由于胶料在混炼室中产生强烈的摩擦作用,会产生大量的热量,导致在混炼过程中温度不断上升。从混炼初始温度 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 到排胶温度可达 $120\sim 130^\circ\text{C}$ ,快速密炼机的排胶温度甚至高达 $160^\circ\text{C}$ 。

混炼温度与密炼机混炼效果有着密切的关系,必须控制适当的混炼温度。如果温度过高,胶料变软,不利于分散,而且容易引起焦烧;如果温度过低,常会造成胶料压散,不能捏合。一般采用的混炼温度或排胶温度在 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 之间。因此,必须加强对密炼室和转子的冷却。

(5) 加料顺序 加料顺序是密炼机混炼操作的一个重要环节。其胶料和配合剂先后的投放,直接影响混炼质量和效率。一般,先把作胶料母体的各种塑炼胶投入,然后在加入炭黑之前加入表面活性剂(如硬脂酸)或与炭黑同时加入,这是因为硬脂酸分散较慢,但对炭黑有良好的分散作用,故应在炭黑之前或同时与炭黑加入。对小量药品(如固体软化剂,防老剂和促进剂等),为保证足够的混炼时间,除个别超速促进剂外,一般在加炭黑之前加入。待炭黑加入,其在橡胶中分散期间适当时候再加入液体软化剂,以利于橡胶与炭黑之间的相互作用,不能与大量炭黑同时加入,否则,会降低胶料硬度和减少剪切应力,使炭黑分散困难和增加结团现象。另外,也不能待炭黑完全分散后加入软化剂,这样会使软化剂涂覆于混炼室内表面而使胶料打滑,减慢混炼效果,延长混炼时间。硫黄和超速促进剂最后在压片机上,待胶料降温后加入,以避免产生焦烧和喷霜。

4. 混炼工艺控制参数 混炼工艺控制参数是指在工艺规程中采用何种参数为控制指标。如在密炼机中对天然橡胶塑炼10min即可结束,这一规程的控制参数就是时间。密炼机混炼工艺在长期以来,都是采用时间控制。所谓时间控制,就是规程中规定的是时间参数。如某混炼规程规定开始投入生胶和中料(包括除填料、油料和硫黄等配合剂之外的其他配料),上顶栓下压到位,混炼30s;提起上顶栓投入填料后再下压到位,混炼50s;提起上顶栓,打开卸料门,排料结束混炼,该规程就叫时间控制法。目前,密炼机采用的控制法,除时间控制



法外，还有温度控制法、能量控制法、瞬时功率控制法及它们的组合控制法等。

(1) 时间控制 众所周知，一个工艺过程有多种参数都在不断地发生变化，以上述规程为例，开始混炼后，时间就在延续，物料的温度在上升，机器在不断消耗能量而做功，瞬时功率在变化等。如用时间控制，不论是人工操作，还是自动控制，该项工艺过程都以时间为准，经过多少时间，进行什么操作，到了所设定的时间，就完成了该过程的加工。一般来说，某项工艺过程用什么控制，则该控制参数对各个工艺过程都是准确的。而实质上对物料温度、能量消耗、瞬时功率曲线等的影响就不一定相同了。因此，生产的混炼胶质量也就会有波动。

(2) 温度控制 这种控制就是采用温度为规程的控制参数。根据胶料温度，进行操作。在快速（40r/min）密炼机混炼时，胶料升温快，采用温度控制可大大减少温度的波动，不会出现温度过高而影响胶料质量或产生废料。采用温度控制，较容易克服操作引起的波动和生胶粘度的影响因素。但冷却水温度、环境温度等的影响会明显增大。

(3) 能量控制 就是混炼一批胶料达到性能要求所确定的最佳混炼能量。能量控制的理论是混炼胶受到相等的变形量，则其物料的分散状态相同，所需消耗的能量相等。因此，控制每批胶料所消耗的混炼能量，就可获得分散状态相同、胶料质量相近的混炼胶。气压、温度等波动对胶料质量的干扰可大大减小。但对原材料性能变化的影响，混炼胶质量会受到严重干扰。

在相同条件下，采用能量控制混炼胶质量比时间控制和温度控制要好。

(4) 瞬时功率控制 根据橡胶混炼过程理论，对于胶料混炼能否顺利进行，能否均匀分散，混炼胶的胶料粘度起着重要作用。根据密炼机流变理论分析，密炼室中胶料粘度与密炼机转子功率成正比。要控制混炼过程中胶料的粘度，通过控制其混炼过程的瞬时功率值就可以实现。

瞬时功率控制和能量控制是不同的。能量控制是一段时间消耗多少能量来计算，瞬时功率控制不是考察混炼过程消耗多少能量，而是看混炼时某个阶段是否达到某个瞬时功率值。如此，当生胶粘度变小，采用原定能量值进行控制，达到该能量消耗后，此时胶料粘度会比原定粘度要小；采用瞬时功率控制，此时胶料粘度与原定粘度相同，只是消耗的能量增加了。因此，瞬时功率控制可以排除混炼过程和原材料性能波动的干扰因素，实现混炼工艺最优化，使混炼胶合格率得到提高。

## 第四节 塑料的混合与塑化工艺

### 一、塑料的混合工艺

塑料的混合工艺一般是指聚合物与各种粉状、粒状或液体配合剂（或助剂）的简单混合工艺。工艺过程可分为原料的预加工与称量及物料的混合两部分。

#### （一）预加工与称量

各种组分物料按配方进行称量前，一般先按标准进行检测，了解其是否符合标准。然后根据称量和混合的要求对某些物料进行预加工。如对某些粉状物料进行过筛吸磁处理，去除可能存在的大粒子或杂质；某些块状物料的粉碎加工；对液体配合剂进行预热，以加快其扩散速率；对某些小剂量的配合剂，如稳定剂、色料等，为有利于均匀分散，防止凝聚，事先把它们制成浆料或母料后，再投入到混合物中。母料系指事先制成内含高百分比的小剂量配合剂（如色料）的塑料混合物。浆料系指事先按比例称取的配合剂和增塑剂（液体），经研磨、搅匀的液状混合物。



物料按要求预加工后,必需按配方进行称量,以保证粉料或粒料中各种原料组成比率的精确性。物料的称量过程包括各种原料的输送过程,其所用的称量和输送设备的大小、形式、自动化程度及精度等,随工厂的规模、水平、操作性质的差别而有很大的变化。对粉状、粒状的物料,一般用气流管道输送到高位料仓贮存,用自动秤称量后放在投料储斗中。对液体物料用泵通过管道输送到高位槽贮存,再用计量泵进行称量。这对于生产的自动化,连续化和环境保护都是有利的。

## (二) 物料的混合

混合过程只是增加各种物料空间分布的无规程度,粒子本身尺寸不发生变化(在生产中并不是绝对的)。混合凭借设备的搅拌、振动、翻滚、研磨等作用完成。使用的设备主要有转鼓式混合机、螺带式混合机、捏合机和高速混合机等。混合一般多为间歇式操作,因为连续化的操作不易控制。近年来,发展了管道式捏合机的连续生产设备,其工作效率高,分散均匀。

混合工艺根据不同情况而大同小异,一般投料顺序是先投入聚合物,紧接着是稳定剂和色料,最后投入填料、增塑剂和润滑剂等物料。当物料混合一定时间后,可根据不同情况,有的需要在设备夹层中通入蒸汽或油等加热介质,使物料加热升温到规定温度,进一步使增塑剂和润滑剂等与聚合物混合更加均匀。待混合均匀后,即可停止加热结束混合卸料。这种混合物称为初混物或干混料,它可直接用来成型,也可经塑化后生产粒料。

混合终点的判断,理论上可通过取样进行分析,要求各样品的差异降到最小程度。在实际生产中,判断终点大多根据经验决定。如加有增塑剂的混合物,增塑剂应被吸收,渗入聚合物粒子内部,不露在粒子表面,互不粘结为宜。一般,混合多用时间进行控制。

直接使用的初混物,主要优点是所经受的热历程短,对设备要求较低,生产周期短。缺点是对原材料的要求较高,混合后的物料均匀度较差,成型工艺困难较多,因此,高增塑剂含量的物料不宜采用。

## 二、塑料的塑化工艺

塑料的塑化工艺,可以采用初混物进行,也可以直接投入聚合物和各种配合剂来进行。一般,在工厂都用初混物来进行塑化,主要原因是直接用各种未经混合均匀的物料来塑化需要很长时间,塑化设备较贵,而混合设备比较简单,价廉,因而将混合和塑化任务分开,这样可大大缩短塑化时间,提高塑化效率,聚合物产生的降解会减少,塑化料质量将有所提高。

塑化是借助加热和剪切应力作用,使物料熔化、混合、剪切变形,进一步使初混物中各种组分分散均匀。因此,在配方中一定要加入稳定剂,以尽可能减少聚合物大分子的破坏。不同种类的塑料配方,有其相应的塑化工艺条件,如温度和时间等。过去工艺条件虽可根据塑料配方大体拟定,但仍需靠实验来决定。塑化结束,一般采用塑化料的片材测定抗撕力来判断塑化效果。由于检测时间需要较长,不能很快判明,通常依靠经验的方法,用刀切开塑化料来观察其新断面的情况来判断,如果断面不显毛面,而且颜色也都均匀,即可认为合格。现在如用密炼机塑化,采用 MGKJ 密炼机混炼工艺微机监控系统,则可根据功率曲线上升到平稳阶段,即可判断塑化完成。

塑化所用设备过去主要用开放式炼塑机,现在主要用密炼机或挤出机。

### (一) 开放式炼塑机的塑化工艺

开放式炼塑机结构与开放式炼胶机类似,对物料的作用原理等相同,主要区别是炼胶机的辊筒一般都应冷却,而炼塑机的辊筒一般都要加热到塑料的塑化温度。所以,炼塑机的辊

筒是能升温的。

开放式炼塑机的塑化工艺可分为两种类型：一种是粉状物料已混合均匀的初混物的塑化；另一种是未混合物料的直接塑化。从组分来看，当掺加大量增塑剂或大量填料时，塑化工艺也不同。现以未混合但需填充大量填料的聚乙烯高发泡钙塑料的塑化工艺为例介绍。

钙塑料主要组分是低密度聚乙烯和碳酸钙（各 100 质量份），添加适量的交联剂、发泡剂等配合剂。一般可用 AC 发泡剂 8 份，DCP 交联剂 0.75 份，三盐基硫酸铅 1.5 份和硬脂酸锌 2.5 份，未经混合直接塑化。其塑化工艺可分为两段，可在两台炼塑机上进行。第一段为粗炼，工艺条件为前辊辊温  $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，后辊辊温  $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，辊距为 2mm。先投入聚乙烯粉末熔化包辊，再加入各种配合剂。在塑化过程中，应尽量让各种物料混入熔化在聚乙烯中，防止胶片脱辊，不断将物料进行交叉翻炼，保证塑化分散均匀到一定程度。塑化时间为  $10\sim 15\text{min}$ 。第二段为精炼，前辊温度  $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，后辊  $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，辊距为  $0.5\sim 2\text{min}$ ，将第一段塑化的物料在辊上薄通三次，然后打卷出片。

如果是已混合好的初混物，含有较大量增塑剂而无填料时，这时的主要任务是塑化粉粒，均化物料。如物料为软聚氯乙烯塑化料，这时前辊温度为  $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，后辊温度为  $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，一般塑化时间为  $8\sim 10\text{min}$  即可。

现在工厂很少用开放式炼塑机来大量生产塑化料，因为它温度高，劳动强度大，环境条件差。现在多与密炼机组成生产线。

## （二）密炼机的塑化工艺

密炼机塑化物料，一般都先将各组分预先混合制成初混物，然后趁热加入密炼机中塑化。这样物料能在较短时间内受到强烈的剪切作用，而且基本上是在隔绝空气条件下进行，所以物料在高温下，相对开放式塑炼机受到的氧化破坏要小，塑化效果和劳动条件也都要好。

密炼机塑化室的外部 and 转子的内部都开有循环加热和冷却通道，借以加热或冷却物料。由于内摩擦生热的作用，物料除在开始生产阶段需要加热外，其他时间一般不再需要加热，有时还要进行适当冷却。

一般在密炼机的转速一定，电压基本保持不变的条件下，常借助电流表的电流变化来指导控制生产操作。而现在可采用密炼机混炼工艺微机监控系统，从塑化功率曲线变化的规律来精确控制物料的塑化。密炼机塑化后的物料呈团块状，流入下一工序生产制品，或进行造粒。

现在，在工厂的实际生产中，塑料塑化过程较少使用开放式炼塑机或密炼机，而是由挤出机来代替。挤出机生产过程连续，一般物料经高速混合机混合，生成初混物，然后放入挤出机直接塑化生产制品或造粒待用。

## 第五节 混炼胶与塑化料的质量检查

控制混炼胶或塑化料的质量，对保证以后加工工序的工艺性能和最终产品的性能有着重要意义。

在生产中，每次的混炼胶胶料或塑化料的质量都要进行快速检验，检查的目的是为了判断混炼胶胶料或塑化料中配合剂是否分散良好，有无漏加错加，以及操作是否符合工艺要求等，以便及时发现问题和采取补救措施。

### 一、混炼胶胶料的质量检查

通常对混炼胶胶料的检查项目有分散度检查和均匀性检查。

分散度检查是混炼胶重要质量指标之一。混炼胶的分散程度可通过目测和显微镜的方法来检查。目测是借助 10 倍放大镜或低倍双目显微镜观测胶料表面，并与标准系列进行对比，粗略判断胶料的分散程度。显微镜测定是利用光学显微镜、电子显微镜等来观察胶料切片，作出定量估计，它能较真实地反映混炼胶的分散程度。采用高分辨率电子显微镜，则还可以观察到凝胶结构尺寸。

均匀性检查，此种检查的主要项目有可塑性，相对密度和硬度，由于混炼的不均匀性，会导致胶料的可塑性，相对密度和硬度等发生变化，故通过这些项目的快速检查，便可确定混炼胶是否存在质量问题。例如，胶料的相对密度、可塑性检查正常，而硬度不均匀，这可能是硫黄混炼不均匀所致；若胶料的硬度、相对密度偏大，可塑性偏低，则可能是填充剂用量偏多；若相对密度，硬度偏低，可塑性偏大，则可能是生胶或软化剂用量偏多；而胶料欠硫或焦烧，可能是硫化剂漏加或少用、错用所致等。所以，可根据具体问题，作出分析判断，及时采取措施予以处理。

应当指出，上述快速检验在操作上较为烦琐，且不能客观地全面反映出混炼胶的质量问题，所以，近年来广泛采用各种类型的仪器来进行胶料质量的检验。

采用硫化仪进行胶料的流变性能测定，可连续测出胶料的初始粘度、焦烧时间、正硫化时间、硫化平坦期、硫化胶的模量和活化能等。而且各种工艺参数都可在同一曲线上反映出来，精确又方便。由硫化仪测出得到的硫化曲线如图 3-21 所示。由于从硫化曲线中可反映出胶料加热硫化前的起始性能和硫化过程中的性能变化，从而可用来鉴定混炼胶的质量。

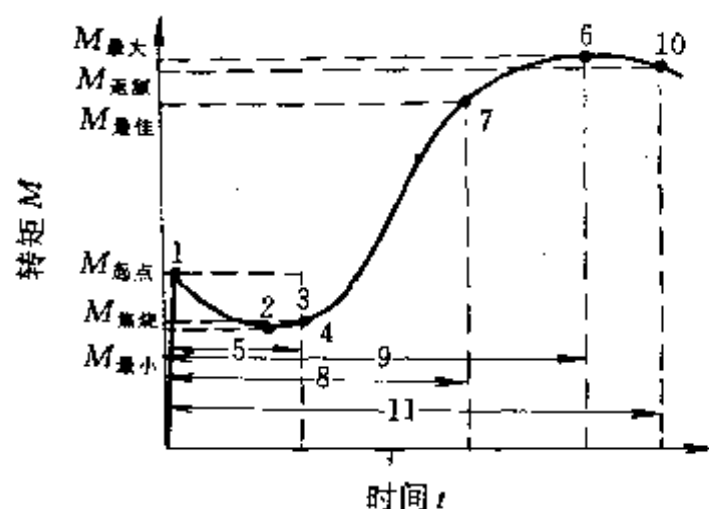


图 3-21 振荡式流化仪的流变曲线

- 1—起始转矩（粘度）；2—最低转矩（粘度）；3—热塑度（粘度落差）；4—焦烧开始；5—焦烧时间  $t_{\text{焦烧}}$ ；6—硫化程度最大时的转矩  $M_{\text{最大}}$ ；7—最佳硫化时的转矩  $M_{\text{最佳}}$ ；8—最佳硫化时间  $t_{\text{最佳}}$ ；9—达到最大硫化程度的时间；10—返原时转矩  $M_{\text{还原}}$ ；11—返原时间  $t_{\text{返原}}$

例如，对胶料的均匀性测定，只要从同一批胶料的不同部位选择试样进行测定，如果其流变曲线基本重合，则表明这批胶料均一，相反，则表明混炼胶的质量不好。

又如，当混炼出现错加或漏加配合剂，其硫化曲线会引起变动，与标准硫化曲线比较出现偏差，便可从中找出质量问题和产生原因。

最近，发展了混炼胶质量的在线检测先进技术，其方法是使用密炼机混炼工艺微机监控仪，通过控制密炼机转子瞬时功率等混炼过程参数，直接测定胶料的粘度，分散度和可塑性等，不再需要化验室或快检站取样检测，节约了人力、物力和时间。混炼胶质量的在线检测是目前一种较为先进的混炼胶检测技术。

## 二、混合与塑化料的质量检查

初混物质量的检测，通常通过取样来进行分析，要求任意各组分的差异降低到最小程度。所以，分析时取样应适当，即要比混合物微粒大得多，但又远小于混合物的整体。但在工厂实际生产中，初混合是以时间来控制。往往凭借经验来观察判断混合料的质量。如对聚氯乙烯塑料的初混料，由于直接用于成型，因此尽管其中有增塑剂，仍然要求它在混合后能成为自由流动，互不粘结的粉状物即可。

塑化料的质量检查，可以采用测定试样的均匀性和分散度的方法来判断，也可用拉伸机测定塑料试样的撕裂强度来判断。

## 习题与思考题

1. 开炼机的基本结构主要由哪几部分组成？其规格怎样表示？
2. 密炼机的基本结构主要由哪几部分组成？其规格怎样表示？
3. 试述开炼机和密炼机的工作原理？它们不同的地方在哪里？
4. 什么叫塑炼？其目的意义何在？是否每种生胶都要塑炼？
5. 氧对生胶塑炼起什么作用？
6. 温度对生胶塑炼有何影响？为什么天然橡胶在 115℃ 时塑炼效果最差？
7. 开炼机塑炼和密炼机塑炼各有何优缺点？
8. 用密炼机塑炼应控制的工艺条件有哪些，它们对塑炼有何影响？
9. 用开炼机塑炼应控制的工艺条件有哪些，它们对塑炼有何影响？
10. 为什么对各种制品用的塑炼胶都规定有一定的可塑度？其可塑度过大或过小有什么不好？
11. 什么叫混炼？混炼的目的意义是什么？
12. 橡胶与填料的混合过程分为几个阶段？其在每个阶段中发生什么变化？
13. 试述胶料在密炼机内的流动状态和变形机理。
14. 密炼机混炼工艺的瞬时功率控制法的依据是什么？混炼功率曲线的意义何在？
15. 用开炼机混炼时应控制的工艺条件有哪些？有何影响？
16. 用密炼机混炼时应控制的工艺条件有哪些？有何影响？
17. 试述密炼机的一段法和二段法的混炼次序及其优缺点。
18. 为什么塑料混合前要进行预加工，其作用如何？
19. 什么叫塑料的混合和塑化，其主要区别在哪里？
20. 为什么混炼胶胶料的质量要进行快速检验？需要检查哪些项目？

## 第四章 压延工艺

压延是橡胶加工中重要的基本工艺过程之一，也是某些热塑性塑料（如 PVC 等）制品的重要加工成型方法之一。

压延工艺是利用压延机辊筒之间的挤压力作用，使物料发生塑性流动变形，最终制成具有一定断面尺寸规格和规定断面几何形状的片状聚合物材料或薄膜状材料；或者将聚合物材料覆盖并附着于纺织物和纸张等基材的表面，制成具有一定断面厚度和断面几何形状要求的复合材料，如胶布、塑料革或人造革和某些塑料涂层制品。压延工艺能够完成的作业形式有胶片的制造：如胶料的压片、压型和胶片的贴合；胶布的压延：如纺织物的贴胶、擦胶和压力贴胶；还有软质塑料薄膜、硬质塑料片材及塑料人造革等的压延加工成型。

压延工艺是以压延过程为中心的联动流水作业形式，属于连续操作过程。压延成型速度快，生产效率高，产品断面厚度尺寸精确，如橡胶的压延速度一般在  $30\sim 50\text{m/min}$ ，胶布的压延速度可达  $100\text{m/min}$  以上；塑料软质薄膜的压延速度一般为  $60\sim 100\text{m/min}$ ，甚至可达  $250\text{m/min}$ 。橡胶制品的压延厚度误差范围在  $0.1\sim 0.01\text{mm}$ ；塑料制品的厚度公差也可控制在  $10\%$  以内。对压延制品的质量要求是表面光滑、花纹清晰；内部密实无气泡；断面几何形状准确，厚度尺寸精确。为了保证压延质量，减少浪费，对压延操作的技术水平要求较高，必须做到技术熟练，对工艺条件掌握严格、细致，不得有任何疏忽。

压延塑料薄膜与片材之间的主要区别在于厚度不同，厚度小于  $0.25\text{mm}$  者为塑料薄膜，厚度大于  $0.25\text{mm}$  者为塑料片材。PVC 薄膜和片材又分为硬质、半硬质和软质三种类型。压延 PVC 薄膜主要用于农业覆盖薄膜、工业包装薄膜、室内装饰薄膜和生活用品等；压延片材常用于地板、录音唱片基材、输送带及热成型片材等。塑料的压延成型适用于生产厚度在  $0.05\sim 0.5\text{mm}$  的软质 PVC 薄膜和片材，以及厚度在  $0.3\sim 0.7\text{mm}$  的硬质 PVC 片材。

### 第一节 压延设备及压延原理

#### 一、压延机的类型与构造

压延机由以下几部分构成。

**辊筒** 辊筒是压延机的主要工作部件。压延时，胶料就是在辊筒的旋转摩擦和挤压力作用下发生塑性流动变形，达到压延的目的。压延机的辊筒可以是表面光滑或带花纹的圆柱形，也可以是具有一定中高度的腰鼓形。辊筒间平行排列或具有一定交叉角度，这些都必须根据工艺上的要求而定。辊筒为中空结构，有的还需要在内部钻孔，以便通入饱和水蒸气和冷却水调节辊温。

**机架和轴承** 压延机辊筒的两端通过轴承与机架相联，但除了中辊轴承固定于机架上之外，其他各辊筒的轴承都是可以移动的，或上下移动，或水平移动，这都要通过专门的调距装置来完成。

**调距装置** 常用的调距装置可分为整体式和单独式两种。整体式调距装置是由电机、蜗轮和蜗杆组成的一套协同作用的机构，它的操作不够简便，机构比较笨重，多用于老式设备中。现代新型压延机常采用单独传动，即每个辊筒（除中辊外）都有一套单独的电机调距装

置, 并采用两级球面蜗杆或行星齿轮等减速传动, 这样可提高传动效率, 减少调距电动机功率和减小体积, 便于实现调距机械化和自动化。

**辊筒挠度补偿装置** 根据需要, 压延机上还配置辊筒的轴交叉装置和预负荷弯曲装置, 以满足挠度的补偿需要。

此外, 还有一套辅助管道装置、电动机传动机构和厚度检测装置。

压延机类型依据辊筒数目和排列方式不同而异。常见的类型如图 4-1 所示。其中使用最普遍的类型为三辊压延机和四辊压延机, 两辊压延机和五辊压延机相对较少使用。1987 年研制成功的七辊压延机, 具有重心较低、稳定性好、转换和拆卸花辊容易、可安装花辊数目多等特点, 并且适应性强, 生产效率高, 最适合胶鞋生产多品种小批量的要求。

压延机的辊筒排列方式有 I 型、L 型和倒 L 型、Z 型、S 型或斜 Z 型等几种类型, 三辊压延机还有一种  $\Delta$  型排列方式。如图 4-1 所示。斜 Z 型四辊压延机的整体结构如图 4-2 所示。

排列辊筒的主要原则是尽量避免各个辊筒在受力时彼此相互发生干扰, 并应充分考虑操作上的要求和方便, 以及自动供料的需要等。然而, 实际上没有一种排列方式是尽善尽美的。目前橡胶工艺中较为普遍使用的 S 型四辊压延机与倒 L 型四辊压延机相比具有如下优点:

①各个辊筒间相互独立, 受力时可以不互相干扰, 这就使传动平稳, 操作稳定, 制品的厚度比较容易调整和控制;

②物料和辊筒之间的接触时间较短, 高温下的作用时间较短, 聚合物受到的热氧老化作用损害较小;

③各辊筒便于拆卸, 容易检修;

④供料方便, 便于观察存料状况;

⑤便于纺织物等双面贴胶;

⑥对厂房的高度要求比较低。

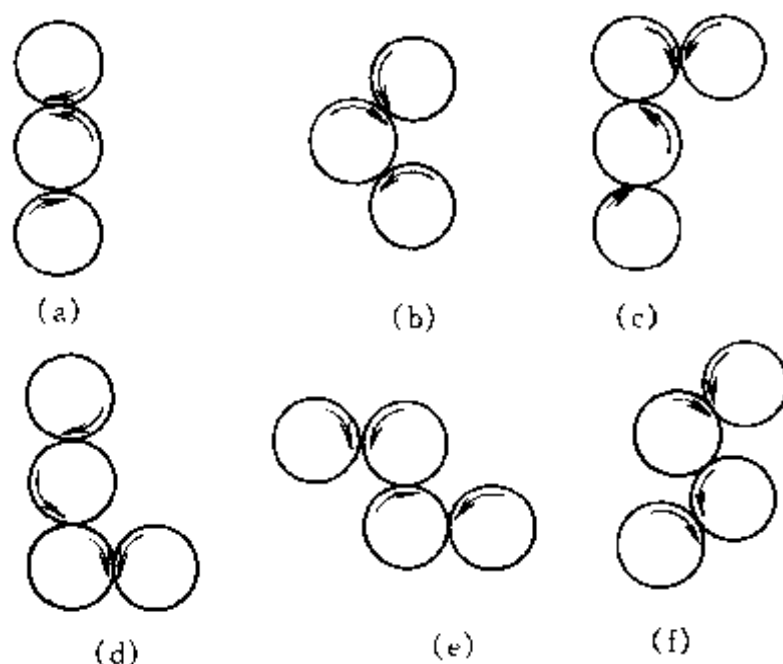


图 4-1 压延机类型与辊筒排列方式  
(a) I 型; (b)  $\Delta$  型; (c) 倒 L 型; (d) L 型;  
(e) Z 型; (f) S 型 (斜 Z 型)

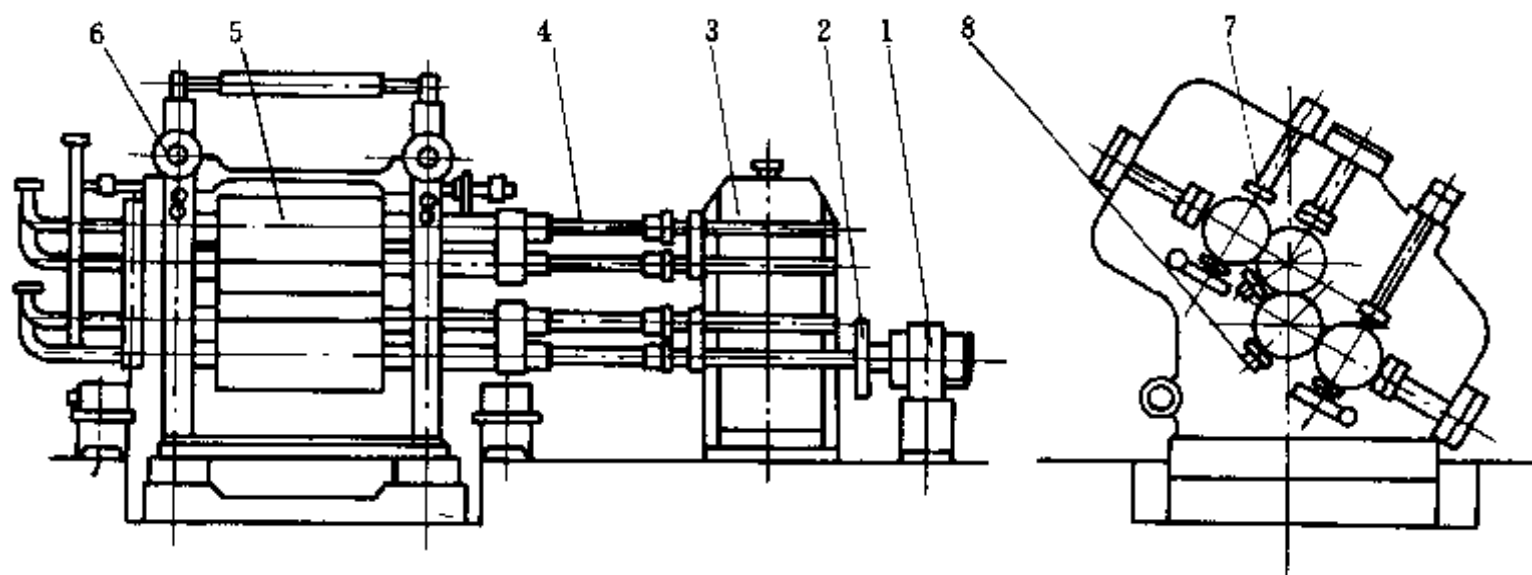


图 4-2 Z 型四辊压延机整体结构

1—电机; 2—联轴器; 3—减速箱; 4—万向联轴节; 5—辊筒; 6—调距装置;  
7—轴交叉装置; 8—胶片厚度检测装置



但是, S 型四辊压延机压延时物料的包辊面积比较少, 物料与辊筒之间的接触时间较短, 故制品的表面光洁度较差; 同时, 在压延过程中容易掉入杂物。故当压延生产薄而透明的塑料薄膜时, 采用倒 L 型四辊压延机比用 Z 型四辊压延机更为有利。因为倒 L 型四辊压延机压延时, 中辊的受力较小 (上、下作用力差不多相互抵消), 因而辊筒的挠度较小, 机架的刚度好, 牵引辊可以离得较近, 只要补偿 4 个辊筒的挠度即可保证压延厚度的均匀程度。至于它所存在的中辊浮动和容易过热等缺点, 目前已由于采取零间隙精密滚柱轴承、钻孔辊筒及轴交叉、预弯曲补偿措施等而得到了解决。因此, 近年来一些塑料压延机又有从 Z 型和斜 Z 型四辊压延机向倒 L 型发展的趋势。

## 二、压延原理

压延过程是物料在压延机辊筒的挤压力作用下发生塑性流动变形的过程。所以, 要掌握压延过程的规律, 就必须了解压延时物料在辊筒间的受力状态和流动变形规律, 如物料进入辊距中的条件、物料的延伸变形情况、受力状态和流动速度分布状况、压延效应及压延后的收缩变形等。虽然橡胶和塑料的压延特性不完全一样, 但各种变化的规律却基本相同, 故这里仅以橡胶的压延为例讨论聚合物的压延原理, 对塑料的压延同样适用。

### (一) 压延时胶料的塑性流动和变形

压延机辊筒对胶料的作用原理与开炼机的基本上是一样的, 即胶料与辊筒的接触角  $\alpha$  必须小于其摩擦角  $\varphi$  时, 胶料才能在摩擦力作用下被带入辊距中。因而能够进入压延机辊距中的胶料之最大厚度是有一定限度的。如图 4-3 (a) 所示, 设能够进入辊距的胶料的最大厚度为  $h_1$ , 压延后胶料的厚度变为  $h_2$ , 压延厚度的变化为  $\Delta h = h_1 - h_2$ ,  $\Delta h$  为胶料的直线压缩, 它与胶料的接触角  $\alpha$  及辊筒的半径  $R$  的关系为:

若  $R_1 = R_2 = R$ , 则  $\Delta h/2 = R - O_2C_2 = R(1 - \cos\alpha)$ , 即  $\Delta h = 2R(1 - \cos\alpha)$

可见, 当辊距为  $e$  时, 能够进入辊距中之胶料的最大厚度为  $h_1 = \Delta h + e$ ; 当  $e$  值一定时,  $R$  值越大, 能够进入辊距中的供胶最大厚度即允许的供胶厚度也越大。

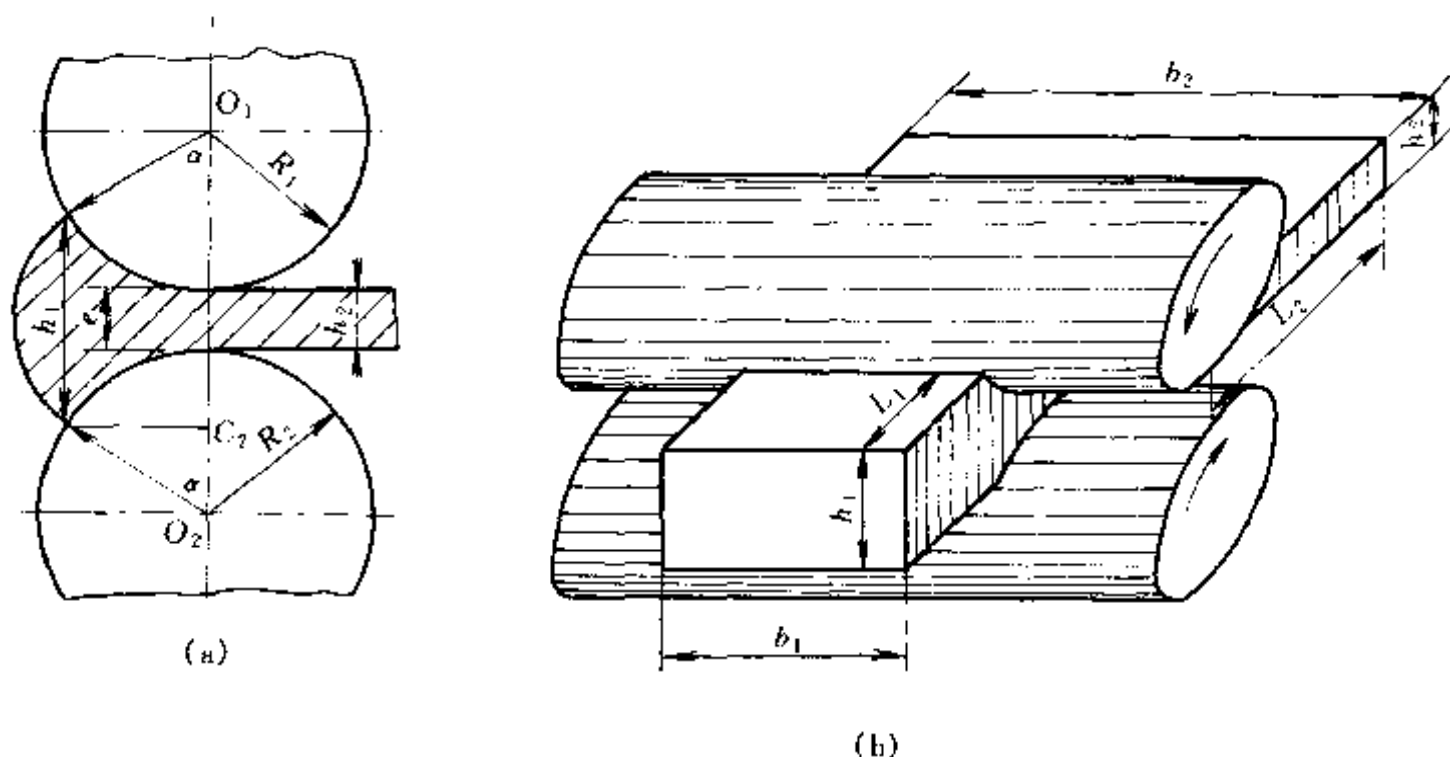


图 4-3 压延时胶料的压缩变形和延伸变形

(a) 辊筒间胶料的压缩变形; (b) 压延时胶料的延伸变形

### (二) 压延时胶料的延伸变形

胶料的体积几乎是不可压缩的, 故可以认为在压延过程中, 胶料的体积保持不变。因此, 压延时胶料断面厚度的减小必然伴随着断面宽度和胶料长度的增大。设压延前、后胶料的长、

宽、厚度分别为  $L_1$ 、 $b_1$ 、 $h_1$  和  $L_2$ 、 $b_2$ 、 $h_2$ ，体积分别为  $V_1$  和  $V_2$ ，则  $V_1 = L_1 b_1 h_1$ ， $V_2 = L_2 b_2 h_2$ ，因  $V_1 = V_2$ ，故  $L_1 b_1 h_1 = L_2 b_2 h_2$ ，即：

$$V_2/V_1 = L_1 b_1 h_1 / L_2 b_2 h_2 = \alpha \beta \gamma = 1 \quad (4-1)$$

式中  $\gamma$ ——为胶料的延伸系数， $\gamma = L_2/L_1$ ；

$\beta$ ——为胶料的展宽系数， $\beta = b_2/b_1$ ；

$\alpha$ ——为胶料的压缩系数， $\alpha = h_2/h_1$ 。

压延时，胶料沿辊筒轴向，即压延胶料的宽度方向受到的阻力很大，流动变形困难，故压延时胶料的宽度变化很小，即  $\beta \approx 1$ 。所以压延时的供料宽度应尽可能与压延宽度相接近。于是式 (4-1) 变为：

$$V_2/V_1 = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \approx \alpha \cdot \gamma = 1, \text{ 即 } \alpha = \frac{1}{\gamma}, h_2/h_1 = L_1/L_2。$$

压延时物料厚度的减小，必然伴随着长度的相应增大；当压延厚度要求一定时，在辊筒上的接触角范围内的积胶厚度  $h_1$  越大，压延后的物料长度  $L_2$  也越大。

### (三) 胶料在压延机辊筒上的受力状态和流速分布

压延时胶料在辊筒表面旋转和摩擦作用下被带入辊距，并受到辊筒的挤压和剪切作用而发生塑性流动变形。但是，胶料在辊筒上的位置不同，所受到的挤压力大小和流速分布状态也不一样，如图 4-4 所示。这种压力变化与流速分布之间是一种因果关系。在  $a-b$  处，胶料在压力起点  $a$  处受到的挤压力很小，故断面中心处流速很小，靠辊筒表面越近的两边流速越大；随着胶料的前进，辊隙逐渐减小，胶料所受的挤压力逐渐加大，断面中心处胶料的流速也逐渐加快，但两边靠辊筒表面的流速仍保持不变，到达  $b$  点时，中心部位和两边的流速趋于相等，这时胶料受到的挤压力达到最大值。胶料继续前进，辊隙继续减小，对胶料的挤压力虽已开始减小，但断面中心处胶料的流速却进一步加大，由于两边流速不变，故当到达辊筒断面中心  $c$  点处时，胶料的断面中心处流速已超过两边的流速，其流速分布呈凸形分布状态；超过  $c$  点以后，辊隙又逐渐增大，压力和胶料的流速则逐渐减小，到达  $d$  点处，挤压力减至零，流速又趋相等，这时胶料已经离开辊隙，其厚度也比辊距中心点  $c$  处有一定增加。

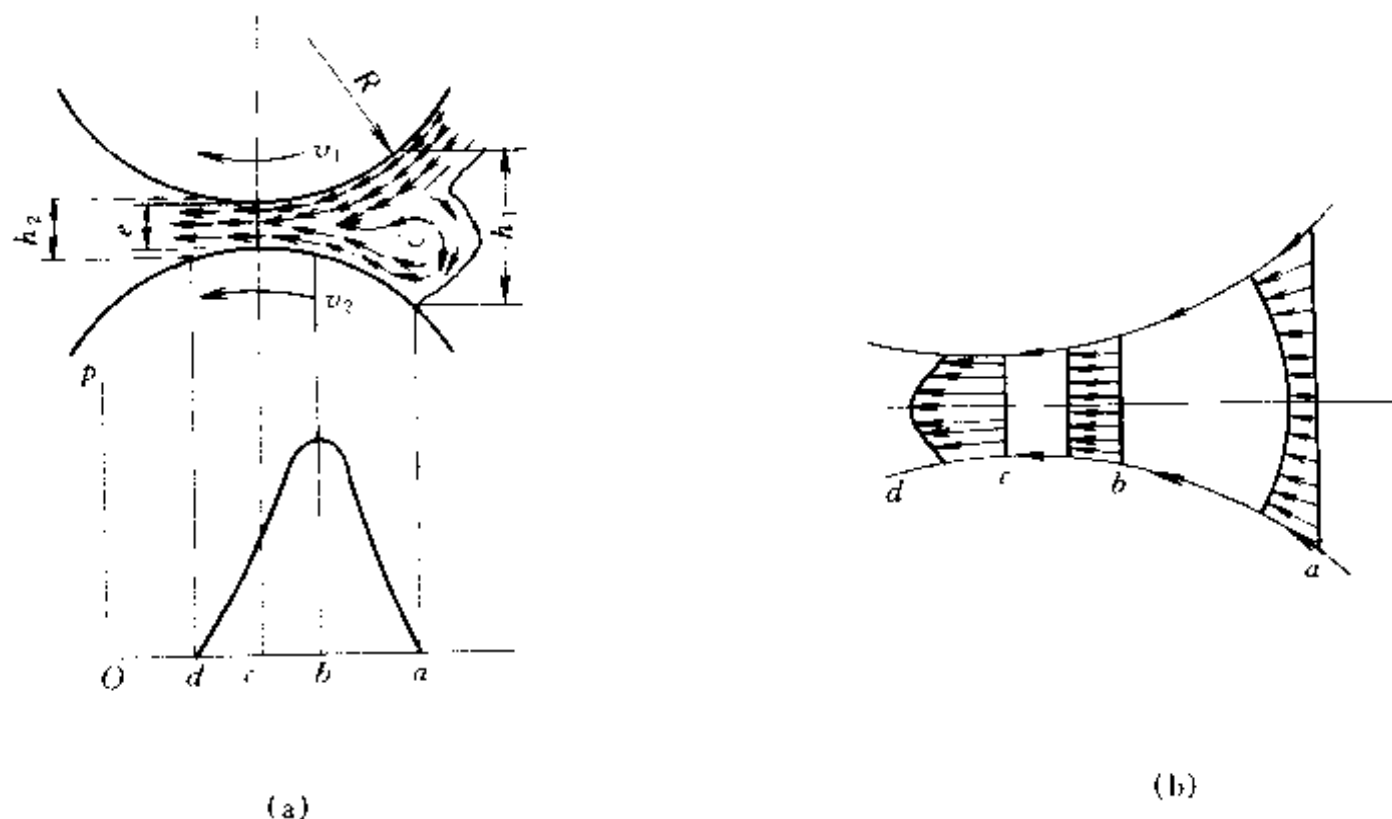


图 4-4 胶料在辊筒上的受力状态和流速分布状态

(a) 胶料在辊筒上的受力状态；(b) 胶料在辊隙中的流速分布状态

压延时，胶料对辊筒也有一个与挤压力作用大小相等、方向相反的反作用力，称为横压

力（也叫分离力）。一般，胶料的粘度越大，压延速度越快，辊温越低，供胶量越大，压延制品厚度和宽度越大，对辊筒的横压力或分离作用力也越大。

#### （四）辊筒的挠度影响及其补偿

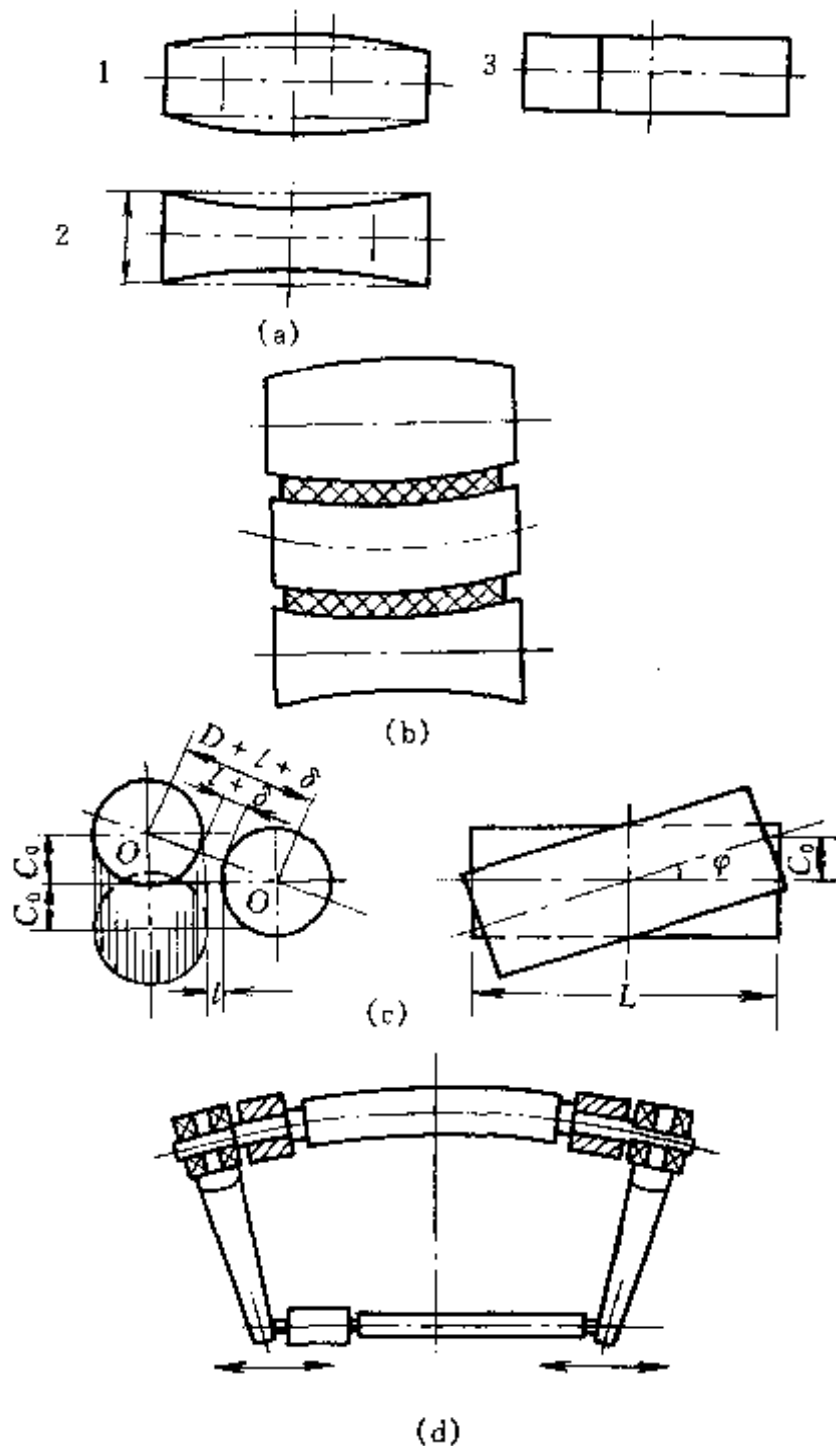


图 4-5 压延机辊筒挠度补偿方法

- (a) 辊筒凹凸系数法（即中高度法）；(b) 三辊压延机的辊筒挠度及其凹凸系数配置；(c) 辊筒的轴交叉原理图；(d) 辊筒的预弯曲装置  
1—凸形辊筒；2—凹形辊筒；3—圆柱状辊筒

为  $0^\circ \sim 2^\circ$ ，具体大小依补偿要求而定。这种方法的优点是补偿效果可以调整，以适应胶料性质和压延条件的变化要求，但因补偿曲线和辊筒挠度曲线之间的差异而使补偿效果受到局限。另外，这种方法只适用于单辊传动的压延机。辊筒的轴线交叉法之补偿原理如图 4-5 (c) 所示。

辊筒预弯曲法是利用辊筒两端的辅助液压装置对辊筒的拉力作用，使辊筒预先产生与横压力作用相反的弯曲变形，从而使其对辊筒的弯曲变形作用互相抵消，起到补偿效果，如图 4-5 (d) 所示。但该法加大了辊筒轴颈的负荷，也限制了预弯曲的程度和补偿效果。

显然，上述三种补偿方法单独采用都不能达到完全补偿的目的。因此，通常都是同时采用几种方法并用进行补偿。若采用上述三种方法并用，因对操作技术水平要求很高，必须采用微机操作控制。

压延时，压延机辊筒在胶料的横压力（或分离作用力）作用下会产生轴向的弹性弯曲变形，其程度大小以辊筒轴线中央部位偏离原来水平位置的距离表示，称为辊筒的挠度。挠度的产生使压延半成品沿宽度方向上的断面厚度不均匀，中间厚度大，两边厚度小，从而降低了压延质量。为减少这种影响，必须进行补偿。通常采取的补偿措施有三种：辊筒的中高度法，辊筒的轴线交叉法和辊筒的预负荷弯曲法，如图 4-5 所示。

中高度法又称凹凸系数法。它是将辊筒的工作部分制成具有一定凹凸系数的凹形或凸形辊筒，即腰鼓形辊筒。凹凸系数用辊筒轴线中央的半径与端部半径之差表示。其大小和配置方法取决于辊筒的受力状态和变形情况，见图 4-5 (a)。例如三辊压延机各辊筒的变形情况和凹凸系数的配置如图 4-5 (b) 所示。这种补偿方法的补偿效果是固定不变的，因而不能适应物料性质和压延工艺条件的变化，使其补偿作用受到局限。

轴交叉法是采用一套专用的辅助机构使辊筒的轴线之间交叉成一定的角度  $\alpha$ ，形成辊筒两端之间的辊隙大，中间辊隙较小的状态，这与挠度对辊隙的影响相反，从而起到补偿作用。且其补偿效果随交叉角度  $\alpha$  的增大而增加，交叉角  $\alpha$  的变化范围

另外,据文献资料报道,国外还有的采用一种浮动辊筒法(Swimming Roll)进行补偿,是一种更为精密有效的补偿措施。该法是将辊筒外壳与中间轴做成内外套体,工作时中间的实心轴固定不转,只有套在外面的中空外壳转动。将固定的实心轴与外壳之间的空腔用适当的密封装置分隔为上、下两室,工作时只在辊筒受力面室内充入液压,使外壳与已变形的相邻辊筒的表面紧密接触,从而达到整个辊筒长度方向上的压力分布均匀,使压延厚度也均匀。

#### (五) 胶料压延后的收缩变形和压延效应

胶料通过压延机辊距中心时的流动速度是最快的,胶料受到很大的拉伸作用,使分子链部分拉直,在体积基本不变的情况下,产生可恢复的弹性形变。由于压延时流速快,部分拉直了的分子链在离开辊距时来不及松弛回缩,即把弹性形变带出辊距之外,因此压延之后,流动突然停止,部分伸直了的分子链先很快地、大部分地卷曲回缩,然后在压延物停放时又慢慢地进一步回缩,使压延制品产生纵向收缩变形,长度减小,断面厚度增加,这不仅影响制品厚度的精度,也影响其表面光滑程度。压延时物料的弹性形变程度越大,压延后半成品或成品的收缩变形率也越大,具体取决于物料的性质、压延工艺方法和工艺条件。

压延后的制品还会出现性能上的各向异性现象,这叫压延效应。例如制品的拉伸强度和导热性沿着压延方向大于横向;断裂伸长率则正好相反。产生压延效应的原因是物料通过辊距时,由于受到辊筒间的剪切拉伸作用而使线型聚合物大分子链被拉伸变形和取向,几何形状不对称的配合剂粒子沿压延流动方向取向排列所致。

压延效应会损害要求各向同性的制品的质量,应尽可能从配方和压延工艺上减小压延效应的影响。例如适当提高压延机辊筒表面的温度和压延半成品的停放温度;减慢压延速度,适当增加胶料的可塑度,将热炼后的胶卷调转 $90^\circ$ 向压延机供胶,或将压延胶片调转 $90^\circ$ 装入硫化模型进行硫化等,都是橡胶工艺中常用的行之有效的减小胶料压延效应的方法。另外,在配方设计时,应尽量不用粒子几何形状不对称的配合剂,如陶土、滑石粉、碳酸钙和碳酸镁等。

当然,对于本身在性能上要求各向异性的制品,如胶丝等,压延效应不仅无害,反而应当加以利用。

## 第二节 压延准备工艺

压延前必须完成的准备工作有胶料的热炼和供胶,纺织物的浸胶与干燥,化学纤维帘线的热伸张处理,以及塑料的备料等,这些可以独立完成,也可以与压延机组成联动流水作业形式。

### 一、胶料的热炼与供胶

#### 1. 热炼

混炼后的胶料经过长时间的停放后又冷又硬,已经失去了塑性流动性,故在压延操作前必须重新进行预热软化,以恢复热塑性流动性,同时,也可适当提高其真可塑性并使胶料进一步均化,这就是胶料的热炼或预热。

胶料的热炼一般用开放式炼胶机来完成,也可以采用螺杆压出机或螺杆式连续混炼机完成。因此,胶料的热炼加工还可起到对胶料补充混炼均匀的作用。

目前使用较普遍的开炼机热炼方法一般分三步完成对胶料的热炼加工:第一步为粗炼,第二步为细炼,第三步是供胶。

粗炼一般采用低温薄通法进行热炼。即以低辊温和小辊距对胶料进行热炼加工,主要作

用使胶料补充混炼均匀,并可适当提高其真可塑性。

细炼是将粗炼后的胶料以较大的辊距、速比和较高的辊温使胶料达到加热软化的目的,以获得压延加工所必需的热塑性流动性。

粗炼和细炼的具体操作方法和工艺条件如表 4-1。

表 4-1 胶料热炼工艺条件

项 目	辊距/mm	辊温/℃	操 作
粗 炼	2~5	40~45	薄通 7~8 次
细 炼	7~10	60~80	通过 6~7 次

为了使胶料快速升温 and 软化,热炼机辊筒之间的速比应适当加大,可取 1.17~1.28 的范围。

各种压延工艺对胶料的可塑度要求如表 4-2。可以看出,纺织物擦胶之胶料的可塑度

要求比较高,这是因为必须增加胶料对纺织物缝隙的渗透力与结合作用;压片和压型作业之胶料的可塑度要求比较低,是为了增加胶料的挺性,防止半成品在停放过程中发生变形;纺织物贴胶之胶料的可塑度要求介于上述两者之间。

氯丁橡胶的性能对温度的变化十分敏感,其胶料的热炼方法和工艺条件应当有所区别。热炼时胶料通过辊距的次数应当尽量减少,热炼温度也应控制在 35~45℃ 的较低范围内。热炼程度以包辊胶片表面光滑为度。一般经过粗炼后即可直接向压延机供胶,而不必再经过细炼,以防发生焦烧。全氯丁橡胶压延胶料的热炼工艺条件如表 4-3。

表 4-2 各种压延胶料的威廉氏可塑度范围

压 延 方 法	胶料的威廉氏可塑度范围
纺织物擦胶	0.45~0.65
纺织物贴胶	0.35~0.55
胶料的压片	0.25~0.35
胶料的压型	0.25~0.35

表 4-3 全氯丁橡胶胶料的热炼条件

项 目	条 件
辊 距/mm	8±1
过辊次数/次	4
辊 温/℃	
前 辊	45±5
后 辊	40±5

为了使胶料的可塑度和温度保持恒定,热炼时的装胶容量和辊距上方的存胶量应保持一定。但是,为了防止胶料在机台上停留的时间过长,应当经常切割翻炼。

## 2. 供胶

热炼好的胶料经过一台专用的开炼机割取成连续的胶条,经输送带向压延机连续供料。输送带的速度宜略大于热炼机辊筒的线速度。

为了防止空气混入胶料内部,连续供胶时的供胶量与压延耗胶量应保持相等,压延机辊隙中的存胶量宜少不宜多,以免胶料冷却导致压延厚度变化,或出现表面粗糙、气泡等质量问题。若是非连续供胶,则应适当增加添加次数,减少每次添加料量;若必须采用次数少,添加量较多的供胶方法时,应采用厚度较大的胶片供胶,且应下托承胶板,以尽可能减慢胶料的冷却速度。

供胶时,应尽量沿压延宽度方向均匀喂料,以使供胶量分布均匀。

随着压延工艺自动化水平和压延速度的提高,在现代化大规模生产中,已经采用冷喂料销钉式螺杆挤出机进行连续热炼与供胶,不仅简化了工艺操作,而且还节省设备台数、厂房面积和操作人员,也提高了自动化程度、生产效率和热炼质量,并有利于供胶均匀。

另外,为保证供胶质量,热炼机的安装位置应尽可能靠近压延机,最大距离不应超过 20m。为使热炼操作人员能随时看清压延机供胶状况,热炼机应安装在与压延机成直角的位置上,如



图 4-6 所示。

## 二、纺织物干燥

纺织物的含水率一般都比较髙，如棉纤维纺织物的含水率可达 7% 左右；人造丝纺织物的含水率更高，在 12% 左右；尼龙和聚酯纤维纺织物的含水率虽然比较低，也在 3% 以上。压延纺织物的含水率一般要求控制在 1%~2% 的范围以内，最大不能超过 3%。否则会降低胶料与纺织物之间的结合强度，造成胶布半成品掉胶，硫化胶制品内部脱层，压延时胶布内部产生气泡，硫化时产生海绵孔等质量问题。因此，压延之前必须对纺织物进行干燥处理，使其含水率降至规定的范围以内。

纤维纺织物的干燥一般是采用一组中空式辊筒组成的立式或卧式干燥机完成，辊筒内腔通入饱和水蒸气，使辊筒表面的温度保持在 110~130℃ 范围内，纺织物依次绕过辊筒表面前进时，因受热而使水分蒸发。具体的干燥温度和干燥时间依纺织物类型、含水率大小和干燥要求而定。干燥程度过大也会损害织物，并会使合成纤维织物变硬，降低其强度。

干燥后的纺织物不宜停放，以免吸湿回潮。生产上将纺织物烘干工序放在压延工序前面，并与压延作业组成联动生产流水作业线，纺织物离开干燥设备后立即进入压延机进行挂胶，这样因纺织物进入压延机时的温度较高，也有利于胶料的渗透和结合。

## 三、尼龙、聚酯帘线的热伸张处理

尼龙帘线热收缩性大，为保证帘线的尺寸稳定性，必须进行热伸张处理；压延过程中也要对帘线施加一定的张力，防止其高温下的热收缩变形。聚酯帘线的尺寸稳定性虽然比尼龙帘线好得多，但为进一步改善其尺寸稳定性，亦应进行热伸张处理。

帘布的热伸张处理在工艺上通常分三步完成。

第一步为热伸张区，在这一阶段使帘线处于其聚合物材料的软化点以上的高温下，并受到较大的张力拉伸作用，使大分子链被充分拉伸变形和取向，提高其取向度和结晶度。温度的高低、张力作用大小和作用时间的长短根据帘布种类和规格而定。

第二步为热定型区，温度与热伸张区相同或略低（5~10℃），张力作用略低一些，作用时间与热伸张区相同。其主要作用是使帘线于高温下消除内应力，同时又保持其热伸张时大分子链的取向度，从而使其当张力作用消失后不会再收缩变形。

第三步为冷定型区，在保持帘线张力不变的条件下使帘布冷却到其玻璃化温度以下的常温范围而定形。这时，因大分子链的取向状态已被固定，内应力也已消除，故帘线尺寸稳定性得到了改善。

尼龙帘线热伸张处理的工艺条件如表 4-4。

聚酯帘线的热伸张处理一般是在两次浸胶处理过程中分两步完成。工艺上也分为两个阶段：第一阶段为浸胶、烘干及热伸张处理阶段，热伸张处理温度为 254~257℃；第二阶段为浸胶、烘干及热定型处理阶段，热定型处理温度为 249~257℃。处理时间皆为 60~80s。

帘布浸胶和热伸张处理的工艺技术路线有两种：一种是先浸胶后热伸张处理，另一种为先热伸张处理，然后再浸胶。前者帘布附胶量较大，一般为 5%~6%，胶布的耐动态疲劳性能较好，胶对布的附着力也比较稳定；但浸胶层的物理机械性能会受到高温老化的损害而降低。后者可使帘线在干燥状态下热伸张定型，然后再浸胶、烘干，从而避免了热处理高温对

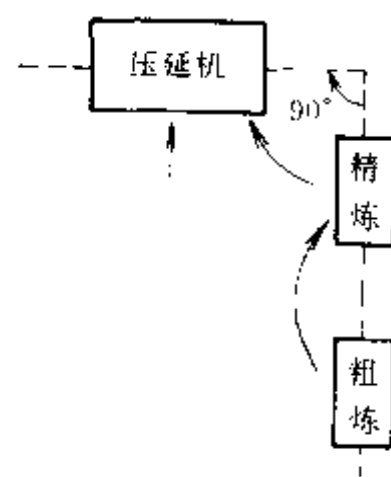


图 4-6 热炼机与压延机的布局



浸胶层的热氧老化损害作用，使压延后的胶布比较柔软，便于成型操作和提高轮胎制品成型的生产效率；但浸胶帘布的附胶量较少，帘布与胶料之间的结合强度较差。不同处理程序对帘布性能的影响如表 4-5。

表 4-4 尼龙帘布的热伸张处理工艺条件

工艺条件	干 燥 区	热伸张区	热定型区	冷定型区
温度/℃	110~130	尼龙-6：185~195 尼龙-66：210~230	温度相同 或低 5~10℃	张力作用下冷却
时间/s	40~60	20~40	20~40	到 50℃以下
张力/(N/根)	2.94~4.90	24.5~29.4 (1260D/2)	19.6~24.5	
伸长率，%	-2	8~10	-2	总伸长率为 6%~8%

表 4-5 不同处理程序的帘线性能比较①

帘布性能	热伸张/浸胶		浸胶/热伸张	
	尼龙-6	尼龙-66	尼龙-6	尼龙-66
拉伸强度/MPa	2.92	2.14	2.87	2.10
断裂伸长率，%	25.6	24.2	24.8	22.6
热收缩率（160℃×4min），%	4.9	3.8	5.3	4.4
附胶量，%	3.8	3.3	4.9	4.8
附着力/(N/根)	114.0	—	158.0	—
刚度/(g·cm/根帘线)	0.3	0.1	0.6	0.28

① 帘线规格：尼龙-6 1880dtex/2；尼龙-66 1400dtex/2。

两种技术路线在实际生产中均有应用，如美国、日本和英国多采用先浸胶后热伸张处理工艺，国内亦然。德国的某些公司则采用先热伸张后浸胶工艺。

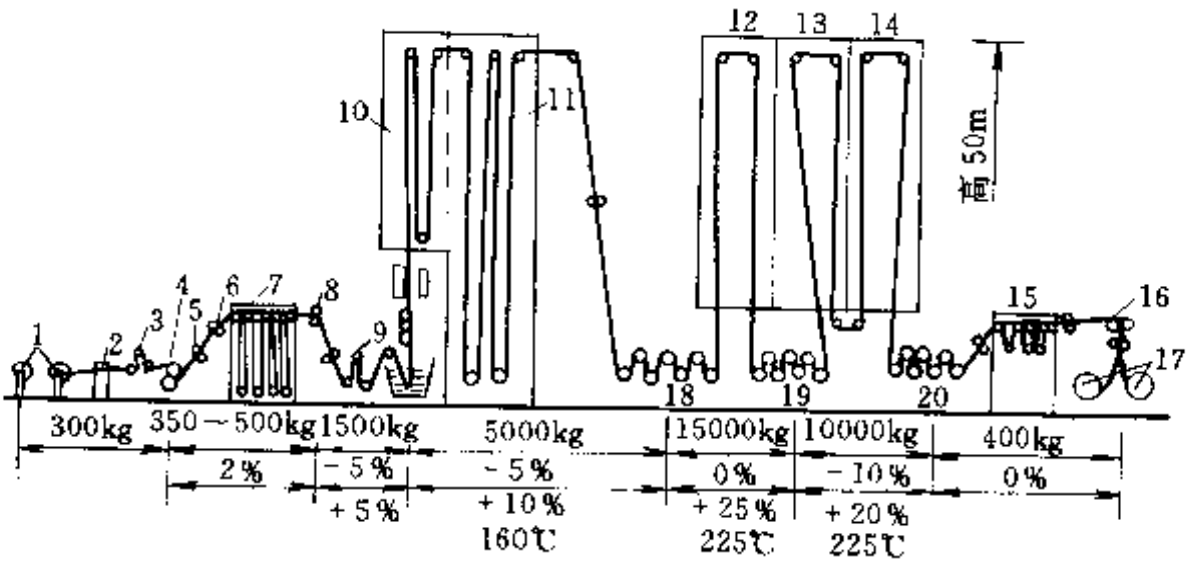


图 4-7 纤维帘布浸胶热伸张典型工艺流程图（速度 100m/min）

- 1—导开；2—接头；3—浮滚 1；4—牵引①；5—导向；6—吸尘器；7—前蓄布；8—牵引②；9—浮滚 2；  
10—前干燥；11—后干燥；12—伸张；13—定型；14—冷却；15—后蓄布；16—牵引 3；17—卷取；  
18—伸张滚①；19—伸张滚 2；20—伸张滚 3

实际生产中，帘布浸胶、干燥和热处理工艺可以单独进行，也可以与压延工艺联动，组成联动生产流水作业线。联动作业使压延工艺的自动化水平及生产效率大大提高，减少了生产过程中的半成品储运量和劳动力配备。但是，因作业条件不能经常变动，故更换帘布的规

格品种不够方便和灵活,因而联动方式只适用于帘布规格品种比较单一,胶料配方变化少,胶布生产批量较大的大规模生产。大多数中小型的轮胎厂均与压延过程分开单独进行,尼龙帘布由纺织厂进行浸胶和热处理后供给橡胶厂使用。

纤维帘布浸胶热伸张装置的典型工艺流程图如图 4-7。

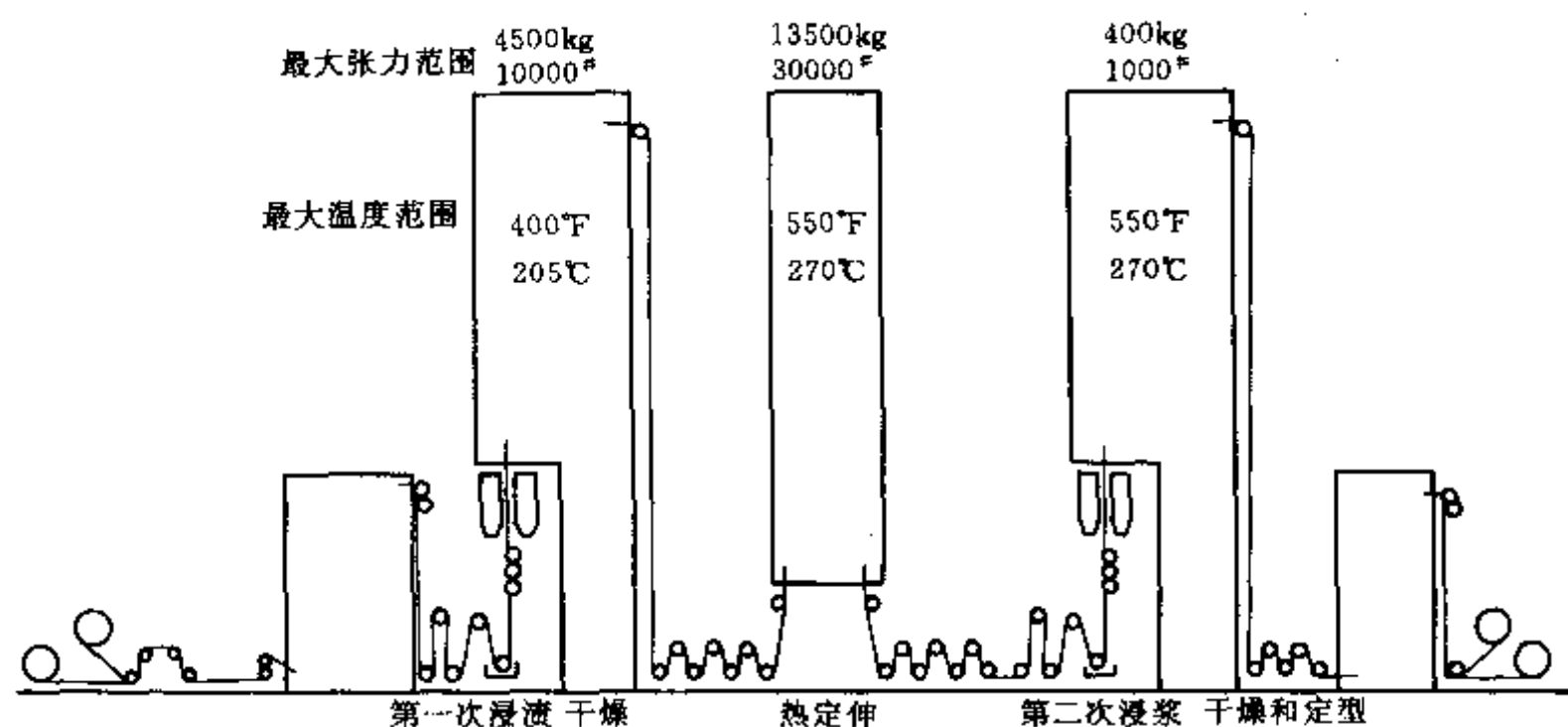


图 4-8 用于帘布双浸和热处理的装置

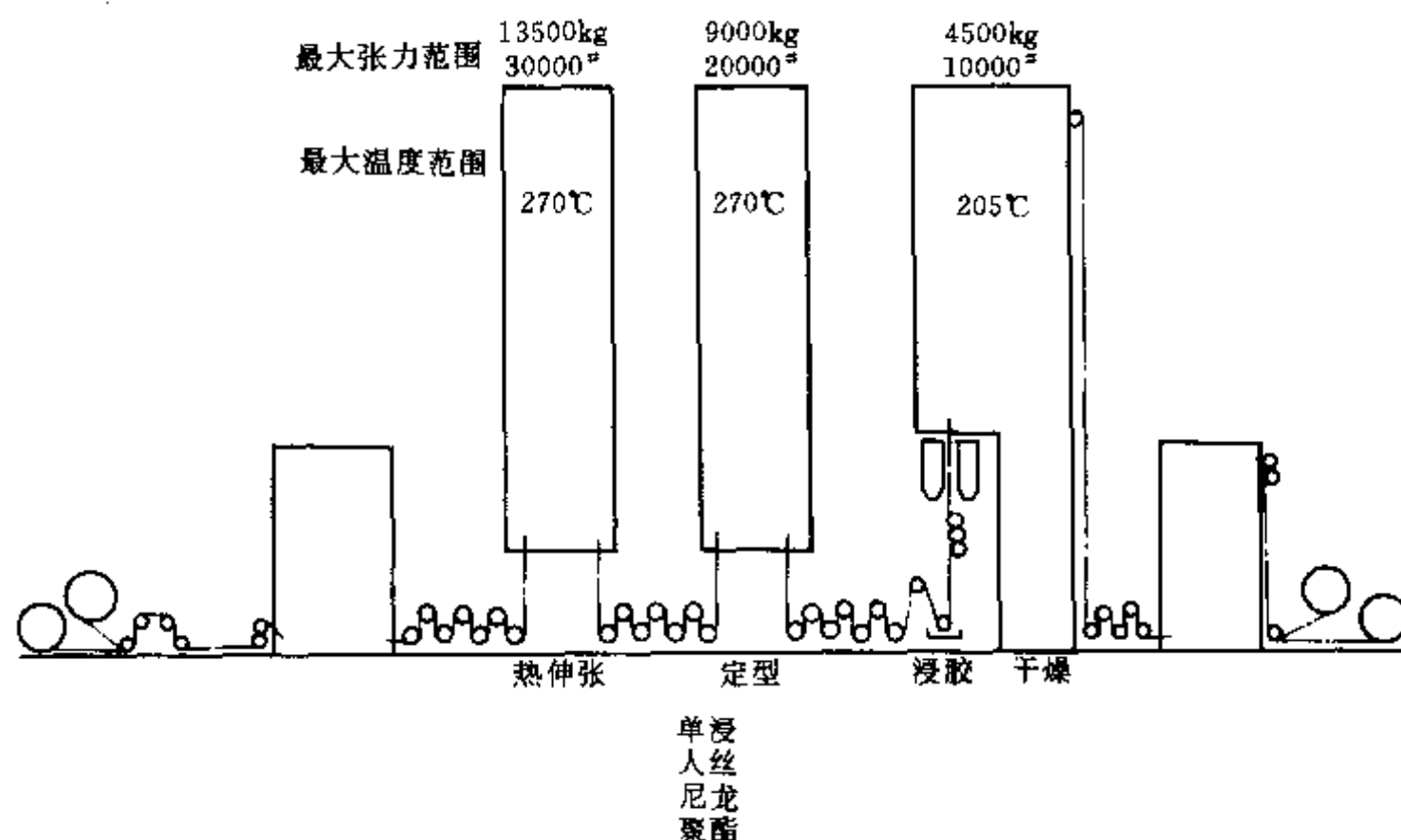


图 4-9 帘布热伸张-浸胶典型工艺流程图

目前,帘布浸胶热伸张装置的自动控制水平较高者,其全部拖动系统采用直流电机、定张力自动检测反馈控制;温度调节系统精度误差沿帘布宽度方向已达到 $\pm 1^\circ\text{C}$ ,沿帘布的长度方向为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。帘布的总的张力大小一般在 10~14t 之间,用速度控制张力时,其精度误差已能达到 $\pm 0.2\%$ 。帘布用平板硫化机接头时,在高温张力作用下有可能被拉断,因此,已普遍采用 6~10 针缝纫机往复缝合 2~3 次的接头方法。帘布导开过程中的张力可以调节并保持稳定。贮布器设有液压系统,以保持帘布的张力恒定;另外还设有橡皮压辊,以减少帘布打滑现象。干燥区有的用蒸汽加热,有的用燃油或煤气为加热的热源,最高温度可以达到  $205^\circ\text{C}$ ;

热伸张区和热定型区一般都用燃油或煤气作热源,个别也有用电热的,最高温度可达到 $270^{\circ}\text{C}$ 。还有的在热伸张区和热定型区设有浮滚装置,调节帘布在加热室内的路程或加热时间,遇到事故停车时,浮滚系统可以使帘布全部退出加热室外,以减少高温热氧老化对胶布质量的损害作用。浸胶装置一般设有胶乳液面控制系统,误差一般不超过 $\pm 25\text{mm}$ 。双卷取装置由直流电机拖动,自动检测反馈控制张力,张力大小按布卷里紧外松的趋势变化,以保证卷取质量。

图 4-8 为适用于帘布二次浸渍和热伸张处理的浸胶热伸张装置,可以用于处理尼龙、聚酯和芳纶帘线。用于尼龙帘线时只浸渍一遍,聚酯和芳纶帘线必须浸渍两次。该设备已采用微机集中控制和自动记录工艺参数,运行速度可达 $90\text{m}/\text{min}$ 。

图 4-9 为帘布热伸张处理-浸胶典型工艺流程图。帘布浸胶、干燥和热伸张处理过程与压延过程联动工艺流程如图 4-10。

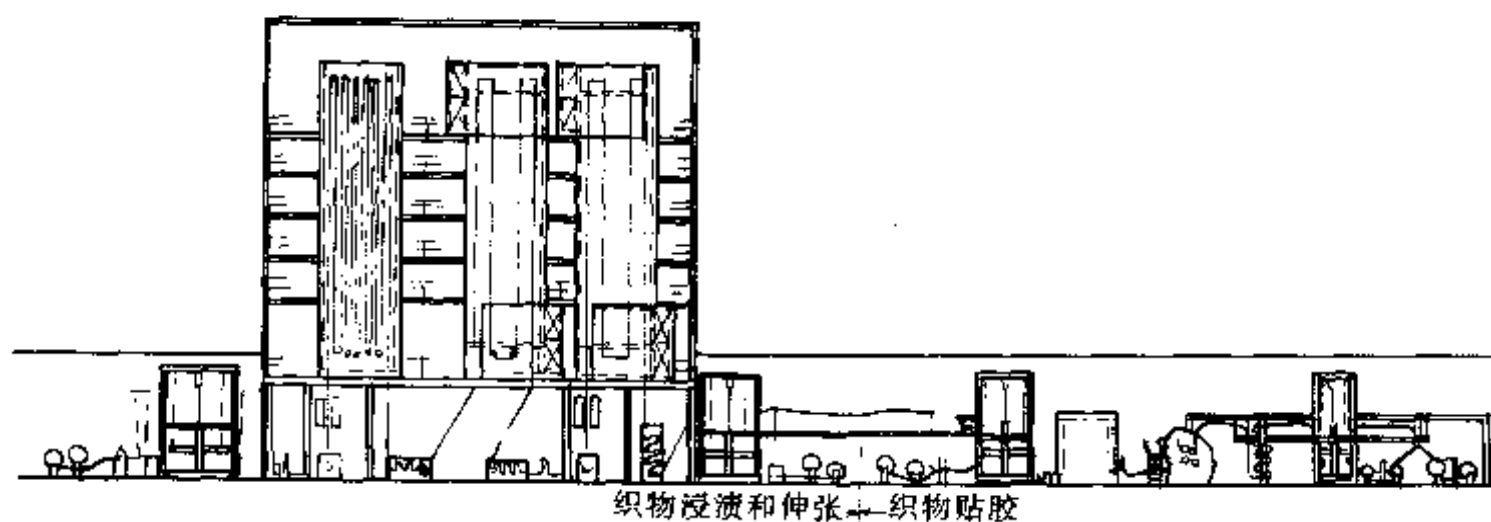


图 4-10 帘布浸胶-热处理与压延联动工艺流程图

### 第三节 压 延 工 艺

#### 一、胶片压延

胶片的压延是利用压延机将胶料制成具有规定断面厚度和宽度的表面光滑的胶片,如胶管、胶带的内外层胶和中间层胶片、轮胎的缓冲层胶片、隔离胶片和油皮胶层胶片等;当压延胶片的断面厚度较大,一次压延难以保证质量时,可以分别压延制成两层以上的较薄的胶片,然后再用压延机贴合在一起,制成规定厚度要求的胶片;或者将两种不同配方胶料的胶片贴合在一起,制成复合要求的胶片;还可将胶料制成一定断面尺寸规格,表面带有一定花纹,即断面具有某种几何形状的胶片。因此,胶片的压延包括压片、胶片贴合和压型。

##### (一) 压片

断面厚度小于 $3\text{mm}$ 的胶片可以利用压延机一次完成压延,这就是压片。开炼机也可以压片,但其厚薄精度低,不能和压延机相比,而且在胶片中常存有气泡。因此,对要求较高的胶片都采用压延机制造。这样不仅可保证质量,生产效率也高。

对压延胶片的质量要求是表面光滑、无绉缩;内部密实、无孔穴、气泡或海绵;断面厚度均匀、精确;各部分收缩变形均匀一致。

压片的工艺方法依设备不同分为三辊压延机和四辊压延机两种压延方法,这两种方法是最普遍采用的胶片压延方法。也可以用两辊压延机或开放式炼胶机压片,但其厚度的精密度太低,故一般很少使用。

压片工艺方法如图 4-11。图 4-11 (a)、(b) 为三辊压延机压延胶片,图 4-11 (c) 为四辊

压延机压延胶片；三辊压延机压片又分为两种情况，图 4-11 (a) 表示中、下辊间无积胶压延法，图 4-11 (b) 为中、下辊间有积胶压延法。有适量的积存胶可使胶片表面光滑，也有利于减少内部的气泡，提高密实程度；但同时亦会增大压延效应，故有积胶法适用于丁苯橡胶。若积存胶量过多反而会带入气泡。无积胶法则相反，适用于天然橡胶。

采用四辊压延机压片时，胶片的收缩率比三辊压延机压延的小，断面厚度的精度较高，但压延效应较大，这在工艺上应加以注意。当胶片的断面厚度要求的精度较高时，最好采用四辊压延机压片，其胶片的厚度范围在 0.04~1.00mm。若胶片厚度为 2~3mm 时，采用三辊压延机压延比较理想。

影响压片质量的因素有辊温、辊速、生胶种类、胶料的可塑度与配方的含胶率等。

辊温高，胶料的粘度低，压延时的流动性好，半成品收缩率低，表面光滑；但若过高，则又容易产生气泡和焦烧现象。辊温过低会降低胶料的流动性，使半成品表面粗糙，收缩率增大。故辊温必须依生胶品种、可塑度大小及配方含胶率而定。胶料的可塑度较低或弹性较大者，配方含胶率较高者，压延时辊温宜适当提高；反之亦然。另外，为了使胶片在各辊筒之间按预定的方向顺利转移，还必须使各辊筒间保持适当的温差。例如，天然橡胶胶料易包热辊，胶片由一个辊筒转移到后面的辊筒时，后者的辊温就应适当提高；而多数合成橡胶如丁苯橡胶、丁腈橡胶等胶料则正好相反，辊筒间的温差范围一般在 5~10℃。

各种橡胶的压片温度范围如表 4-6。

表 4-6 各种橡胶的压片温度范围/℃

生胶品种	上 辊	中 辊	下 辊
天然橡胶	100~110	85~95	60~70
异戊橡胶	80~90	70~80	55~70
顺丁橡胶	55~75	50~70	55~65
丁苯橡胶	50~70	54~70	55~70
丁腈橡胶	80~90	70~80	70~90
氯丁橡胶	90~120	60~90	30~40
丁基橡胶	90~120	75~90	75~100
三元乙丙橡胶	90~120	65~85	90~100
氯磺化聚乙烯	80~95	70~90	40~50
二元乙丙橡胶	75~95	50~60	60~70

胶料的可塑度大，流动性好，半成品的表面光滑，压延收缩率也低；但若可塑度过大，容易产生粘辊现象。可塑度小则正好相反。

配方的含胶率高，胶料的弹性也大，压延收缩率大，表面不光滑。

压延速度快，生产效率高，压延收缩率也大；为此，压延速度应考虑胶料的可塑度及配方含胶率而定。可塑度大，含胶率较低的胶料压延时，辊速可适当加快，反之应适当减慢。

辊筒之间有适当的速比时，有助于消除气泡，但不利于出片的光滑度。为了不影响胶片

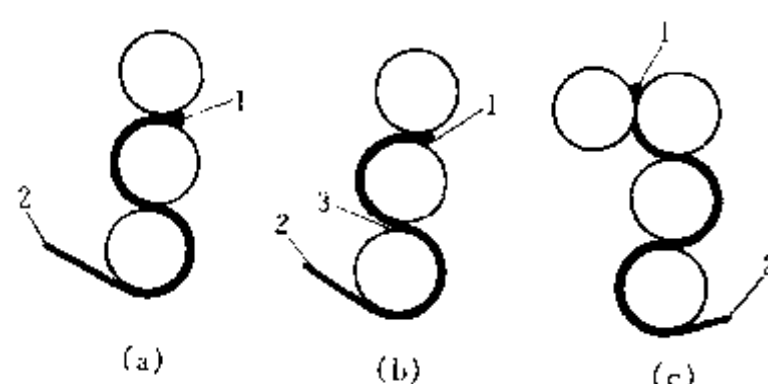


图 4-11 压片工艺示意图

(a) 中、下辊间无积存胶；(b) 中、下辊间有积存胶；

(c) 四辊压延机压片

1—胶料；2—胶片；3—积存胶

的光滑程度,又能排除气泡,通常在三辊压延机压片时采用中、下辊等速,而在供胶的中、上辊间有适当速比的办法。

不同品种生胶的胶料之压片特性差别较大。天然橡胶胶料比较容易压延,胶片表面光滑,收缩率较小,气泡少,断面厚度比较容易控制;与天然橡胶相比,合成橡胶的压延要困难一些,不同的合成橡胶品种之间又存在着较大的差异。

(1) 丁苯橡胶 与天然橡胶相比,丁苯橡胶压片收缩率较大,胶片表面较粗糙,气泡较多而又难以排除。但低温聚合的丁苯橡胶优于高温聚合的丁苯胶;充油丁苯橡胶优于非充油丁苯橡胶。为了减小压延收缩变形率,除了适当提高生胶的塑炼程度之外,在配方设计上还必须适当增加增塑剂配合用量,如操作油、古马隆等;油膏、沥青等亦可用作增塑剂。填料以碳酸钙等粗粒者为佳。

(2) 氯丁橡胶 氯丁橡胶的压延收缩率比天然橡胶大,并容易发生焦烧和粘辊等现象。其根本原因是分子的高度结晶性和对温度变化的敏感性。在70℃以下时,氯丁橡胶为弹性态,相当于天然橡胶的塑化状态,压延时的出片性好,且不易产生气泡,但胶片的收缩率较大,难于获得厚度准确、表面平滑的胶片;当温度升至70~90℃时,胶料变为颗粒态,胶料的自粘性最小,而又最容易发生粘辊现象;在90℃以上时变为塑性态,弹性完全消失,几乎没有收缩性,此时压延胶片的表面最为光滑,收缩率最小,但胶料也最容易发生焦烧。故从工艺上考虑,为防止发生焦烧和粘辊现象,当压延胶片厚度的精度要求不高时,可采用低温控制胶料在弹性态进行压延;反之,当压延胶片厚度精度及表面的光滑程度要求很高时,应采用高温使胶料处于塑性态进行压延。但无论如何一定要避开颗粒态。

氯丁橡胶压片时必须严格控制辊温不能过高,尤其压延厚度在1.5mm以下的薄胶片时,辊温不得超过55℃,以防发生粘辊现象。热炼温度亦应适当偏低,辊温以45±5℃为宜。热炼时间不宜过长,以包辊胶片达到光滑为度。胶料的可塑度应保持在0.4以上;在胶料中掺用5%~10%的天然橡胶,或加入2%左右的油膏可以防止胶料发生粘辊现象。并用胶胶料的压片温度范围可适当放宽。

几种主要的氯丁橡胶的压片压延温度和并用氯丁橡胶的压片温度分别如表4-7和表4-8。

表 4-7 几种氯丁橡胶的压片温度/℃

辊 筒	通用型 (低温)	54-1 型 (中温)	通用型/54-1 型 (高温)①
上 辊	52	88	98~110
中 辊	47	65	65~98
下 辊	冷 却	49	49

① 适用于两种氯丁橡胶的精密压片。

表 4-8 氯丁橡胶并用胶料压片温度/℃

辊 筒	NR/CR (70/30)	CR/NR (90/10)	CR/NR (50/50)	CR/NBR (50/50)
上 辊	90~95	50	60	80
中 辊	80~90	45	40	90
下 辊	85~90	35	60	40

(3) 丁腈橡胶 丁腈橡胶压延的最大问题是收缩剧烈、表面粗糙;但若适当注意调整配方,并增加热炼时间,仍然可以做到顺利操作。应多填充软质炭黑,如填加100份半补强或热裂法炉黑或者填充活性碳酸钙等,还要添加50份左右的增塑剂;辊温应比天然橡胶低5~10℃。且要使中辊温度低于上辊。推荐温度为:上辊60~75℃,中辊35~50℃,下辊50~60℃。

遇到胶料粘辊时,可使辊温略微提高,有利于胶料热收缩产生脱辊倾向。

丁腈橡胶压片胶料中的填料用量不得少于 50 份,供胶时采用大片添加方式,以免产生气泡及表面不光滑等现象。胶料热炼不充分、热塑性不足、压延温度不够及配方设计不当都会使压延胶片表面不光滑;如热炼温度过高,回炼时间过长,以及供胶方式不恰当等皆会产生气泡。

(4) 顺丁橡胶 与其他合成橡胶一样,顺丁橡胶压延收缩率也比较大,但并用天然橡胶后可得以降低。高顺式顺丁橡胶在低温压片时的收缩率比较小,而低顺式顺丁橡胶则正好相反。

(5) 三元乙丙橡胶 三元乙丙橡胶压片压延加工困难,容易发生粘辊、掉皮和表面不光滑等问题。热炼时采用低温多次回炼方法将胶料中的水分除尽方可解决。

配方中的填料和油类的用量较小时,压延温度以控制在 40~50℃ 和 90~120℃ 这两个范围内为宜。但当采用低温范围时,压延胶料的收缩率比较大,容易产生气泡;采用 90℃ 以上的高温可以改善高填充配方胶料的压延工艺性能,若在 120℃ 左右可制得几乎不收缩的平滑胶片。各辊筒的温度范围如下:

上辊 90~100℃; 中辊 80~90℃; 下辊 90~120℃

配方的含胶率越高,压片越困难,也越容易产生气泡,当出片厚度小于 1mm 时不易产生气泡。

(6) 氯磺化聚乙烯橡胶 压延时的辊温随配方不同而有很大的差异。一般在 60~90℃ 范围内,上辊温度比中辊约高 10℃。辊温过高胶料因软化而容易粘辊,辊温低一些对除去胶片中的气泡有利。克服胶料粘辊的方法是低温压延时使用硬脂酸和石蜡,高温压延时使用聚乙烯。向压延机供料的温度应与中辊温度相同。胶料软化后压延时难以除去气泡,应在热炼过程中尽可能将空气除掉。常用的隔离剂硬脂酸锌会降低胶料的耐热性,故不易在此使用。一次压延的胶片厚度最大可达到 1mm 左右,厚度再大者须分层压延后再贴合。冷热不同的两个胶片之间也可以贴合良好。氯磺化聚乙烯胶料压片的一般压延温度条件为:上辊 27~38℃;中辊 27~38℃;下辊 常温。

(7) 丁基橡胶 丁基橡胶压延时排除空气困难,弹性和收缩率较大,容易出现针孔和表面不光滑的毛病,因此须采用高温压延。常用的两种辊温范围为:

上辊 95~110℃; 中辊 70~80℃; 下辊 80~105℃

或者:上辊 80℃; 中辊 85~90℃; 下辊 50℃

丁基橡胶采用酚醛树脂与氧化亚锡硫化体系时对压片不利,胶料粘辊现象及对辊筒表面的腐蚀作用都很严重。配用 HAF 炭黑和高速机油或古马隆可以得到改善。另外,遇到粘辊现象时可采用降低辊温,或在辊筒上撒敷滑石粉、硬脂酸锌等措施加以克服。提高胶料的热炼温度对清除内部的气泡有利,增加配方中填料的用量可减小收缩率,压延胶片需充分冷却,并两面涂隔离剂,以防止发生粘结。

(8) 硅橡胶 压延前必须经过热炼,热炼温度不宜过高,时间不易过长,否则易发生压延粘辊现象。压延时上辊温度应在 50~70℃ 范围内为宜,因胶料倾向于粘附冷辊,故辊温应控制为:上辊 50~60℃;中辊 室温;下辊 水冷却。上辊温度不宜超过 70℃,以免造成过氧化物发生分解。

为防止产生气泡,在压延机中、下辊间应保持适量的积存胶料。

压延速度一般控制在 1.5~3m/min。这主要取决于胶料的强度和能使胶料顺利离开辊



筒，速度过快易使胶片被拉断，对生产效率影响较大；胶片离开辊筒时的角度也应适当。卷取轴安装位置须低于下辊顶部，以保证胶片能顺利离开辊筒表面。

(9) 氟橡胶 氟橡胶胶料热炼温度应在  $40\sim 50^{\circ}\text{C}$  范围。胶片厚度在  $2\sim 3\text{mm}$ ，压延要采用高温：上辊  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ ；中辊  $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ ；下辊 冷却。

(10) 聚硫橡胶 压延时应采用低温，适宜的温度范围为：上辊  $43^{\circ}\text{C}$ ；中辊  $40^{\circ}\text{C}$ ；下辊 室温。胶片厚度不得超过  $0.8\text{mm}$ ，压延速度要恒定。

## (二) 贴合

胶片贴合是利用压延机将两层以上的同种胶片或异种胶片压贴在一起，结合成为厚度较大的一个整体胶片的压延作业。适用于胶片厚度较大，质量要求高的胶片压延；配方含胶率高，除气困难的胶片压延；两种以上不同配方胶片之间的复合胶片的压延；夹胶布制造以及气密性要求特严的中空橡胶制品制造等。

胶片贴合的压延工艺方法有以下几种。

(1) 两辊压延机贴合 利用等速的两辊压延机或开放式炼胶机进行胶片的贴合，其贴合后的胶片厚度可达  $5\text{mm}$ ，气泡生成的机会也比较少；压延速度、辊温和积存胶数量等的控制都比较简单。但压延厚度精确程度差，故不适于厚度小于  $1\text{mm}$  的胶片贴合。

(2) 三辊压延机贴合 最常用的三辊压延机贴合胶片的压延方法如图 4-12 (a)。将预先压延好的一次胶片从卷取辊上导入压延机下辊，与新压延的二次胶片经辅助压辊作用压合在一起成贴合胶片，再经导辊后被卷取。

采用该法贴合的两层胶片的温度及可塑度应尽可能一致或接近；辅助压辊应外覆胶层，其直径以取压延机下辊直径的  $2/3$  为宜，送胶与卷取的速度要一致，并避免混入空气。

图 4-12 (b) 为用带式牵引装置取代辅助压辊的另一种三辊压延机贴合胶片的压延方法。一次胶片和二次胶片在两层输送带之间受压贴合，其效果比加压辊更好。

(3) 夹胶雨衣布贴合 夹胶雨衣布也可以按胶片贴合的方式用三辊压延机进行贴合，如图 4-13 所示。坯布经干燥辊烘干后再刮涂胶浆，制成里层和外层两种胶布，热炼胶割成小卷送到压延机中、上辊之间的辊缝，压延胶片包于中辊，厚度为  $0.15\sim 0.20\text{mm}$ ，外层胶布 4 递向中、下辊之辊缝中与胶片直接贴合，然后再送至压合辊与里层胶布贴合即成。

(4) 四辊压延机贴合胶片 四辊压延机可一次同时完成两个新鲜胶片的压延与贴合。该法压延生产效率高，胶片质量好，断面厚度精确度也高；工艺操作简便，设备占地面积少。但贴合胶片的压延效应比较大，在工艺上应注意调节。常用的四辊压延机类型有倒 L 型和 Z 型两种。倒 L 型四辊压延机

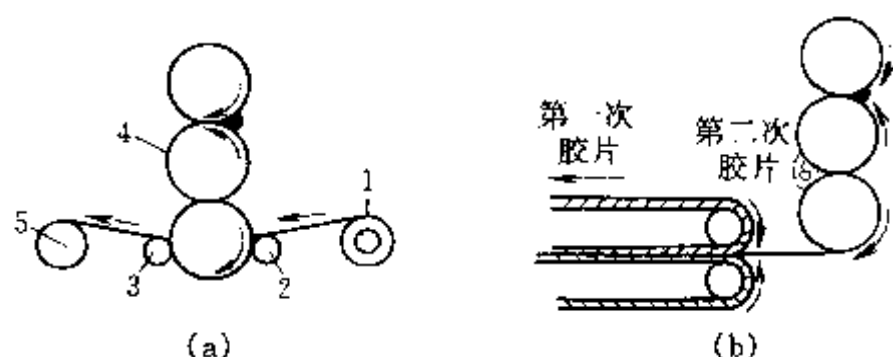


图 4-12 三辊压延机进行胶片贴合

1—第一次胶片；2—压辊；3—导辊；  
4—二次胶片；5—贴合胶片卷取

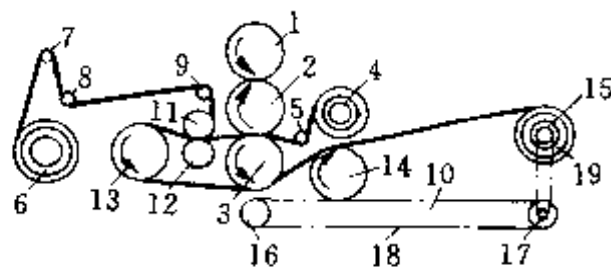


图 4-13 夹胶雨衣布的贴合

1, 2, 3—压延机辊筒；4—外层布卷；  
5, 9—分布轮；6—里层布卷；7—托辊；8—  
压辊；10—加压螺旋；11, 12—压合辊；  
13, 14—冷却辊；15—夹胶布卷；16—动力轴；  
17—皮带轮；18—传动带；19—自动卷布机

贴合胶片工艺如图 4-14 所示。Z 型四辊压延机贴合胶片的厚度精确度更高, 能完成倒 L 型四辊压延机所不能完成的贴合作业。标准的 Z 型四辊压延机由输送带向辊缝上方供料, 适用于薄壁制品。斜 Z 型四辊压延机因加料方便, 适用于规格多样化, 需要经常调整的工业制品。当胶料配方和胶片厚度都不相同的两层胶片贴合时, 最好是采用四辊压延机进行贴合, 以保证贴合胶片内部密实、无气泡, 表面光滑, 无绉褶。

### (三) 压型

压型工艺可以采用两辊压延机、三辊压延机和四辊压延机完成。但不管哪种压延机, 都必须有一个带花纹的辊筒, 且花纹辊可以随时更换, 以变更胶片的品种和规格。压型压延工艺如图 4-15 所示。

胶料的压型工艺与压片工艺基本相同, 质量要求是表面光滑, 花纹清晰; 内部密实, 无气泡; 断面几何形状准确, 厚度尺寸精确。

为了保证压延质量, 胶料的配方含胶率不宜过高, 应添加较多的填料和适量的增塑剂。加入硫化油膏和再生胶可增大胶料的塑性流动性和半成品挺性, 减少收缩变形率, 防止花纹塌扁。胶料的收缩变形率一般应控制在 10%~30% 范围以内。对压型胶料的塑炼、混炼、停放、返回胶的掺用比例、包卷次数及热炼温度等条件均应保持恒定; 压延工艺应采用提高辊温、减慢辊速或急速冷却等措施。

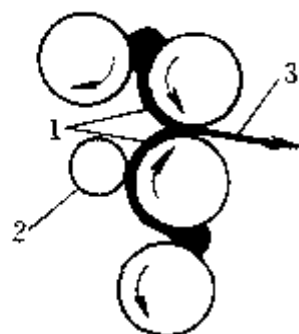


图 4-14 倒 L 型四辊压延机贴合胶片示意图

1—一次胶片; 2—压辊; 3—贴合胶片

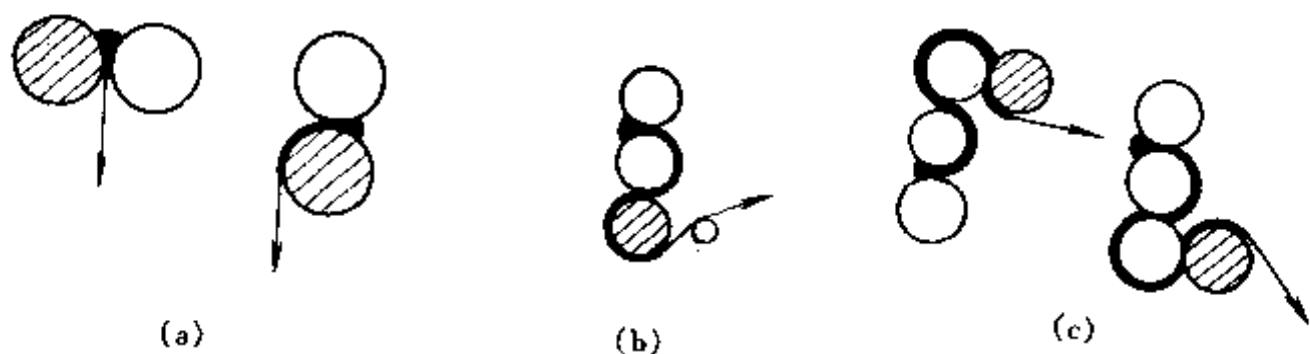


图 4-15 胶片压型工艺示意图

(a) 两辊压延机压型; (b) 三辊压延机压型; (c) 四辊压延机压型

(图中带剖面线者为花纹辊筒)

## 二、纺织物挂胶

纺织物的挂胶是利用压延机将胶料覆盖于纺织物表面, 并渗透入织物缝隙的内部, 使胶料和纺织物紧密结合在一起成为胶布的压延作业, 故又称为胶布压延工艺。

虽然利用涂胶法和浸胶法也能使纺织物挂胶, 但胶布表面的附胶量少, 生产效率也比压延法低得多, 故对附胶层厚度要求较大的胶布只能采用压延法挂胶。

压延胶布使用的纺织物为帘布和帆布, 一般平纹布较少。挂胶的目的是使制品中纺织物的线与线、层与层之间通过胶料的作用相互紧密牢固地结合成整体, 共同承受应力作用; 减少相互间的位移和摩擦生热, 并使应力分部均匀; 还可以提高胶布的弹性和防水性能, 保证制品具有良好的使用性能。

对压延胶布的质量要求主要是胶料对纺织物的渗透性好, 附着力高; 附胶层厚度均匀, 并符合规定标准; 胶布表面无缺胶, 绉缩和压破织物等现象; 胶布表面不得有杂物、且光洁等。

纺织物挂胶的压延工艺方法主要有三种: 纺织物贴胶压延、压力贴胶压延和擦胶压延。

### (一) 贴胶

纺织物贴胶是使纺织物和胶片通过压延机等速回转的两个辊筒之间, 在辊筒的挤压力作

用下贴合在一起,制成胶布的挂胶方法。通常采用三辊压延机和四辊压延机来完成。但三辊压延机每次只能完成纺织物的单面挂胶,故必须经过两次压延才能完成胶布制造。三辊压延机一次单面贴胶压延工艺如图 4-16 (a) 所示。用四辊压延机一次便可完成纺织物的双面贴胶,如图 4-16 (c) 所示。其生产效率比三辊压延机高,设备与工艺操作相对简化,故应用最为普遍。

贴胶压延法的优点是压延速度快,生产效率高,对纺织物的损伤小;胶布表面的附胶量较大,耐疲劳性能较好;但胶料对纺织物的渗透力较差,附着力较低,胶布断面中易产生气泡。故该法不适于未经涂胶或浸胶处理的白坯纺织物的直接挂胶压延,主要用于浸胶帘布的挂胶,也可用于经过浸胶或涂胶处理后的帆布挂胶。

用于纺织物贴胶压延的胶料可塑度范围,天然胶一般在  $0.4 \sim 0.5$ 。可塑度大的胶料压延时的流动变形性好,收缩率低,胶布表面光滑,胶料对纺织物的渗透性和结合作用大;但是,若可塑度过大,又会降低胶料的物理机械性能。可塑度过小则正好相反。

倒 L 型四辊压延机采用天然橡胶胶料进行纺织物的两面一次贴胶时,其压延的温度范围一般为:上、中辊  $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ ;下、侧辊  $100 \sim 105^{\circ}\text{C}$ 。由于天然胶胶料容易粘热辊,故上、中辊温度高于下侧辊,其温差范围为  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。丁苯橡胶及其他合成橡胶胶料容易包冷辊,故压延时上、中辊温度应比下、侧辊温度低  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。对于可塑度较低、补强性填料含量较多,含胶率又比较高的胶料,应适当提高压延的温度;若压延速度加快时,辊温亦要适当提高,否则压延收缩率会增大。

### (二) 压力贴胶

压力贴胶压延工艺如图 4-16 (b) 所示。通常用三辊压延机来完成。其工艺操作方法与贴胶工艺基本相同,唯一的差别是在纺织物引入压延机的辊隙处留有适量的积存胶料,借以增加胶料对织物的挤压和渗透,从而提高胶料对布料的附着力。只是胶布表面的附胶层比贴胶法的稍薄一些,存胶量不当时,帘布易产生帘线排列稀密不均、罗股和被压扁等质量问题;适宜的存胶量全凭经验来掌握,故对操作技术水平要求比较高。压力贴胶法保持了贴胶法的优点,克服了其缺点,主要是胶与布的附着力与擦胶压延法更接近了,故压力贴胶又称为半擦胶。

实际生产上常将压力贴胶法与贴胶法结合使用,如对帘布的一面进行贴胶,而另一边压力贴胶,这种挂胶方法称为一贴一半擦。

### (三) 擦胶

擦胶是压延时利用辊筒之间速比的作用将胶料挤擦进入纺织物缝隙中的挂胶方法。该法提高了胶料对纺织物的渗透力与结合强度,适于纺织结构比较紧密的帆布挂胶。但容易损伤纺织物,不适于帘布挂胶。主要用于白坯帆布的压延挂胶。

纺织物擦胶压延一般用三辊压延机完成,如图 4-17 所示。上辊隙供胶,下辊隙擦胶;中辊转速大于上、下辊转速,速比范围控制在  $1:1.3 \sim 1.5:1$ ,上、下辊等速;中辊温度也高于上、下辊的温度。

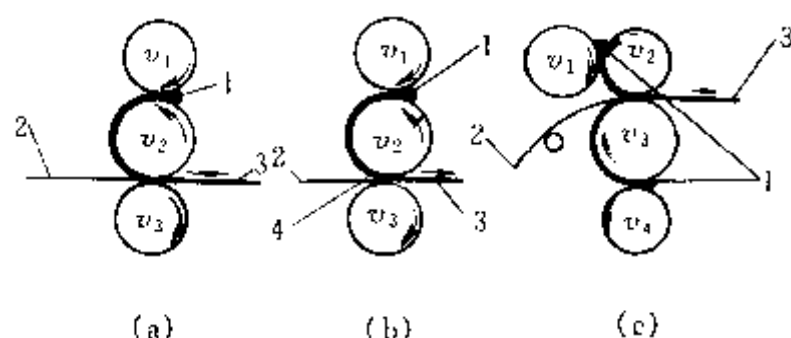


图 4-16 纺织物贴胶压延工艺示意图

(a) 三辊压延机贴胶 ( $v_2 = v_3 > v_1$ ); (b) 三辊压延机压力贴胶 ( $v_2 = v_3 > v_1$ ); (c) 四辊压延机两面一次贴胶 ( $v_2 = v_3 > v_1 = v_4$ )  
1—胶料; 2—纺织物; 3—胶布; 4—存胶

擦胶压延又分两种方法,图 4-17 (a) 为包擦法,压延过程中,中辊表面全部被胶料包覆,包胶厚度为:细布 1.5~2.0mm,帆布为 2.0~3.0mm,当胶料和织物通过中、下辊缝隙之后,只有部分胶料附着于纺织物表面上,其余胶料仍包在中辊上。图 4-17 (b) 为光擦法,当纺织物通过中、下辊缝隙后,包于中辊表面的胶料全部附着于织物上,故在压延过程中,中辊只有半周包胶,另一半周表面没有胶料。

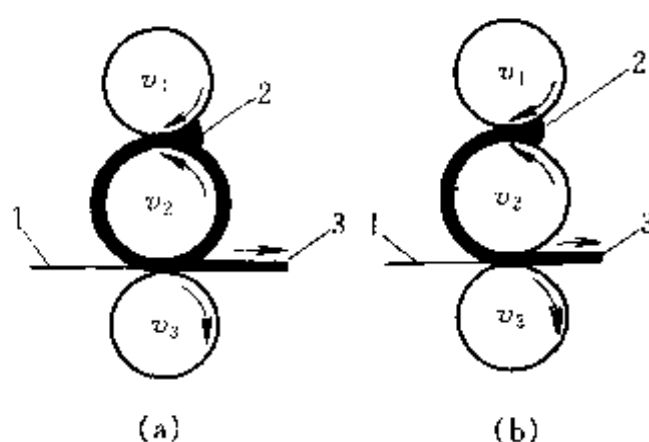


图 4-17 纺织物擦胶压延工艺

示意图 ( $v_2 > v_3 = v_1$ )

(a) 包擦法; (b) 光擦法

包擦法的优点是胶料对织物的渗透性大,附着力高,对织物的损伤比光擦法小,特别适于薄细帆布和平纹细布的挂胶;但胶布的附胶量较少,耐疲劳性能较差;要求胶料必须具有良好的包辊性,为了帮助胶

料包辊,也可以在辊筒表面涂擦松香酒精溶液或牛皮胶水溶液等增粘剂。包擦法又叫厚擦法。

光擦法胶布的附胶量比包擦法大,胶布表面的胶层厚度也较大,故胶布的耐疲劳性能比包擦法优;但胶料对织物的渗透和结合作用较差,胶料对织物的附着力容易波动,压延中对织物的机械损伤较大,故主要适用于厚度较大的帆布压延。光擦法又叫薄擦法。

帆布擦胶又分为单面擦胶和双面擦胶两种,图 4-18 为帆布单面厚擦工艺示意图。

双面擦胶也有两种方法:第一种方式是在两台压延机之间安装一个翻布辊,当第一台压延机对纺织物的正面擦胶之后,被翻布辊将胶布翻转进入第二台压延机,在第二面擦胶。第二种方式是用两台运转方向相反的三辊压延机联动,对纺织物进行两面擦胶。第二种方式如图 4-19 所示。

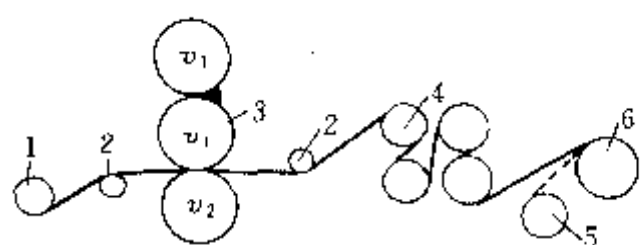


图 4-18 三辊压延机单面厚擦工艺流程图

1—干布料; 2—导辊; 3—压延机; 4—烘干机;  
5—垫布卷; 6—胶布

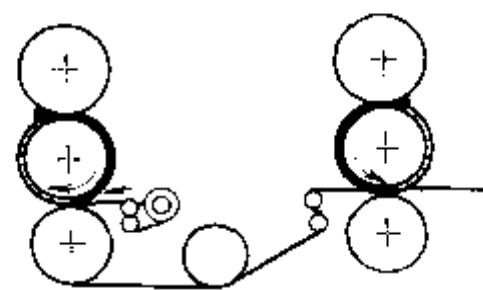


图 4-19 两台三辊压延机联动  
双面擦胶示意图

纺织物的贴胶、擦胶和压力贴胶三种挂胶压延方法各有优缺点。应根据纺织物种类、胶布品种和性能要求不同,具体选用一种或结合采用几种方法进行挂胶。对于输送带、传动带和轮胎制品中使用的帆布,若未经浸胶或涂胶处理者,可采用一面贴胶,另一面擦胶的压延方法,或者采用一面压力贴胶,另一面贴胶的压延方法。对已经浸胶或涂胶处的帘布和帆布,均采用一次两面贴胶的压延方法。

纺织物擦胶压延工艺与胶料配方设计上应注意的要点有以下几个方面。

(1) 配合方面 配方应具有较高的含胶率,最少不得低于 40%,有时可超过 70%。主要是利用胶料的粘弹性质增加胶料对织物的渗透力。填料应根据擦胶层厚度选用,厚擦法胶料宜选用氧化锌、软质陶土和锌钡白之类易使胶料柔软的配合剂;薄擦要多用硬质陶土和碳酸钙等。天然橡胶中应选用松焦油和低熔点古马隆树脂类增粘性的物理增塑剂,有利于改善胶料的包辊性能;但不宜选用矿物油和脂肪酸等润滑性的物理增塑剂。丁腈橡胶和氯丁橡胶宜

选用酯类、酚醛树脂和古马隆树脂类物理增塑剂。擦胶配方中的物理增塑剂的用量范围宜在 5~10 份。

(2) 纺织物预热及伸张 擦胶用的纺织物必须经过充分的预热干燥,使含水率降至 1.5%~3.0% 范围以内,布料的温度应保持在 70℃ 以上。为了防止收缩,擦胶过程中应对布料施加一定的伸张力作用,张力大小的范围为:棉和人造丝帘线为 0.49~1.47N/根;聚酰胺帘线为 1.96~2.45N/根;聚酯帘线为 1.96~2.94N/根。

(3) 压延温度 提高压延机辊温有利于提高胶料的塑性流动和变形性能,以及对织物的渗透与结合;故热炼后胶料温度应保持在 80~90℃。压延擦胶时辊温要求比较高,一般控制在 90~110℃ 范围内,具体依生胶品种而定,如表 4-9。

表 4-9 几种橡胶的擦胶温度范围

生胶种类	辊 温/℃		
	上 辊	中 辊	下 辊
天然橡胶	80~115	75~100	60~70
丁腈橡胶	85	70	50~60
氯丁橡胶	50~120	50~90	30~65
丁基橡胶	85~105	76~95	90~115

另外,对同一胶种因擦胶的要求不同,辊温也不一样。如在厚擦的情况下,天然胶胶料应使中辊温度低于上、下辊温度,第二面擦胶时的温度应低于第一面的温度,这样可以减少胶料的粘辊现象。

(4) 辊速与速比 辊速快,压延生产效率高,但过快会使胶料对纺织物的渗透性降低,影响压延质量,这对于合成纤维纺织物最为明显。另外还必须考虑纺织物的强弱程度,强度高的织物压延速度可以提高,反之应减慢。如厚帆布和帘布贴胶的压延速度一般在 30~70m/min,甚至更高,而一般的薄细布之压延速度为 5~25m/min。胶料对纺织物的渗透深度可通过辊距和压延存胶量的变更而加以调节。

加大辊筒的速比可以改善擦胶效果,提高胶料对织物的渗透力与结合强度,但也同时会加快摩擦生热升温,容易导致焦烧;并易损伤织物,且加大设备负荷;速比过小不利于胶料对织物的渗透结合,容易导致胶料脱辊而使操作困难。适宜的速比范围为 1:1.3~1.5:1。对于帘布和比较坚实的厚帆布可采用 1:1.5:1 的速比范围。

(5) 中辊包胶问题 压延机的中辊包胶是保证顺利操作的必要条件,若包胶稍有松动或脱辊便不能进行擦胶,这时可采用松香或沥青等物质的酒精溶液或汽油溶液涂擦辊筒表面,也可用牛皮胶水溶液涂擦中辊表面的办法改善胶料的包辊状态。对生胶进行充分塑炼、增大物理增塑剂的用量、提高坯布的干燥程度和中辊温度等措施都可预防胶料产生脱辊。

(6) 胶料的可塑度 适当提高胶料的可塑度有利于胶料的流动变形及其对织物的渗透作用,故擦胶胶料的可塑度要求比贴胶的高。但若过高反而不利。不同胶种之间的可塑度要求也不一样,如氯丁橡胶本身粘辊性能良好,故可塑度要求就比较低。几种胶料的适宜的可塑度范围为:NR0.50~0.60;NBR0.55~0.65;CR0.40~0.50;IZR0.45~0.50(威氏)。

表 4-10 不同制品对擦胶胶料的可塑度要求(NR)

制品类型	V 带包布	V 带芯层帘布	传动带	外胎包布
可塑度范围(威氏)	0.48~0.53	0.40~0.45	0.55~0.60	0.50~0.60



另外,不同的擦胶方法对同一种胶料的可塑度要求也有差别,如采用厚擦法(即包擦法)压延时,对胶料的可塑度要求就比较高,一般不低于0.60。同时,还要考虑产品种类对可塑度的不同要求,如表4-10所示。

擦胶作业中常见的质量问题有掉皮、上辊、露白及焦烧等,产生的原因和解决的方法如下。

**掉皮** 掉皮是包擦时中辊包胶的一部分胶料掉落到纺织物表面上,从而影响压延操作。产生的主要原因是中辊温度过高,供胶温度不均匀,后续加胶温度降低等;中辊表面涂刷的明胶剥落也是一个原因,必须根据具体情况采取相应的措施改善。

**胶布表面不光滑、起麻面或胶疙瘩** 胶料热炼不足和不均匀、温度过高引起胶料的焦烧等都是可能的原因。严格控制压延温度,避免辊隙积胶停留时间过长、胶料热炼程度适当皆可有利于防止产生麻面。

**上辊** 纺织物随中辊包胶一起进入中、上辊隙的现象。产生的原因有压延供胶不及时,存胶耗尽。解决的方法是及时供胶、保持存胶量适当,其粗细应与食指相当。

**露白** 是胶料在布面上不粘而露出原白坯底面,或出现小白点的现象。胶料的热塑性不足,压延机辊温过低、布面不洁、干燥程度不够等都是可能的原因。故应保证胶料的热炼程度和热塑性符合要求,迅速提高上、中辊温度,保证坯布的干燥程度和表面清洁等。

**焦烧** 胶料含有自硫胶、热炼温度过高或时间过长、压延存胶量过多、在辊上停留的时间过久等都会导致发生焦烧。须根据具体情况加以控制。

### 三、钢丝帘布的压延

钢丝帘布的压延是子午线轮胎生产的重要工艺。钢丝帘线是子午线轮胎缓冲层的主要组成部分,起着承受和分散冲击力、振动力、剪切力以及加强胎面与胎体粘合等作用。钢丝帘布的挂胶可以采用单根或多根钢丝帘线用螺杆挤出机挂胶后卷在圆鼓上,再根据需要裁成一定宽度的胶布使用。但此法只适用于需要量少的胶布生产。当胶布生产量大时,必须用压延法制造。

钢丝帘布压延挂胶采用一次两面贴胶法压延,生产上有两种压延方法:冷贴压延法和热贴压延法。

冷贴压延法是将预先制成的冷胶片用压延机进行贴胶,贴胶后的钢丝帘线胶布再卷取使用。此法适合于生产批量较小的胶布加工,设备投资大约只相当于普通热贴压延设备的1/3。但胶布中帘线的排列均匀性、帘线的伸张程度的均匀性、冷胶片的质量、胶布的厚度及其上、下覆胶层厚度等均难于控制。故多数还是采用热贴法压延。

热贴法压延是胶料必须经过热炼和供胶。又分为有纬帘布压延法和无纬帘线压延法两种贴胶法。

有纬帘布是采用尼龙或聚酯单纱作为钢纱帘布的纬线,这样可以采用普通纤维纺织物的压延设备进行挂胶,但压延过程中容易出现纬线断裂和帘线排列不均匀等难以避免的问题。

无纬钢丝帘线热贴压延工艺流程及其联动装置示例如图4-20。它包括帘线的导开、定张力排列、压延贴胶、厚度检测、胶布冷却、卷取和裁断等工序。

从图4-20可以看出,压延联动线前面设有帘线导开装置,即钢丝帘线筒子或锭子架,一般是两台,上、下或左右配置,以便于交替使用。当更换帘布规格时,可以减少非作业时间。导开架放在隔离室内,室温保持在30℃左右,相对湿度不超过40%;若钢丝帘线表面不清洁,在帘线导开后可用汽油浸泡10s,使表面清洗干净,再经(60±1)℃的静态热空气干燥50s。若用金属筒密封包装的钢丝帘线,筒内放有干燥剂或充以惰性气体,帘线表面非常清洁,则帘



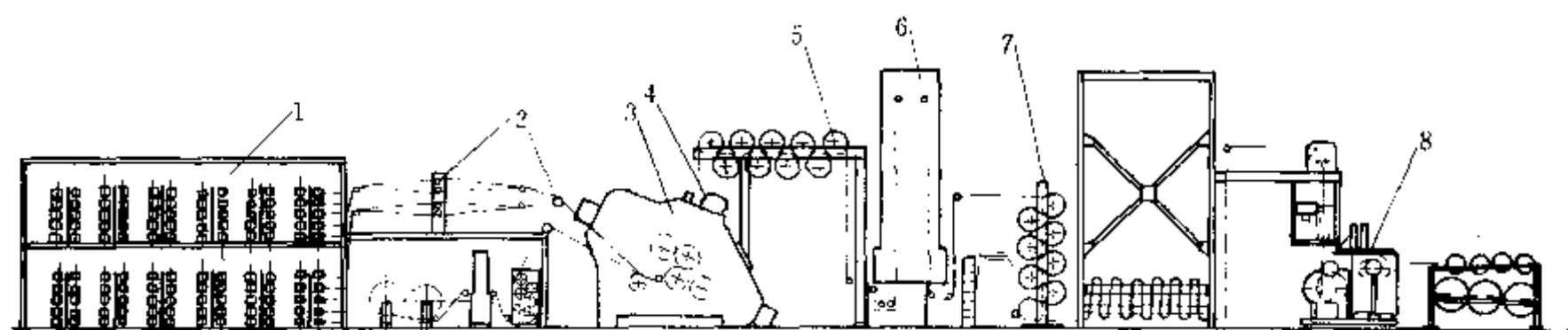


图 4-20 无纬钢丝帘线热贴压延工艺流程示意图

1—帘线导开筒子架；2—帘线排列装置；3—Z型四辊压延机；4—测厚装置；  
5、7—胶布冷却装置；6—真空除气；8—胶布卷取装置

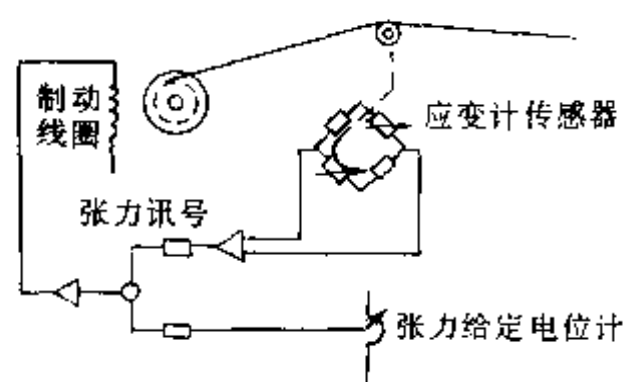


图 4-21 钢丝帘线张力传感应变计反馈控制装置

线导开后可不必清洗而直接经过帘线排列装置，按要求的密度均匀排列后再进入压延机贴胶。为了保证胶布质量，在帘线的排列和压延过程中，必须给予较大而均匀的恒定张力作用，故要求对帘线的导开装置必须采用精确有效和经济可靠的方法控制每根帘线的张力。目前广泛采用张力传感的应变计传感器，其原理如图 4-21 所示。它除了能控制每根帘线的张力稳定在给定的恒定值之外，还能在发生夹线等意外情况下保证压延联动线紧急停车，以避免筒子架损伤或帘线拉断。每个筒子处都在架上设有单独的制动器与张力控制系统配套。使用较普遍的是电磁式单面制动器。每根帘线的张力大小范围一般在  $2.16 \sim 2.14 \text{ N/根}$ 。

钢丝子午胎要求帘布胶料必须具有较高的定伸应力，良好的耐屈挠疲劳性能，以及良好的与金属的粘合性能。故胶料比较硬，压延速度也比较慢，一般在  $3 \sim 6 \text{ m/min}$ 。压延后的胶布立即进入冷却器冷却，再按需要裁断和卷取后送去停放待用。

#### 四、压延半成品厚度的检测控制

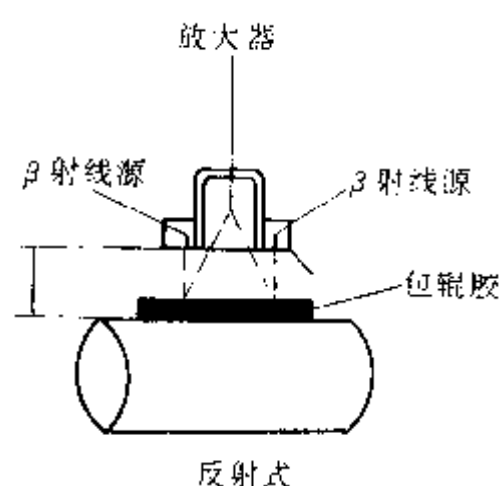
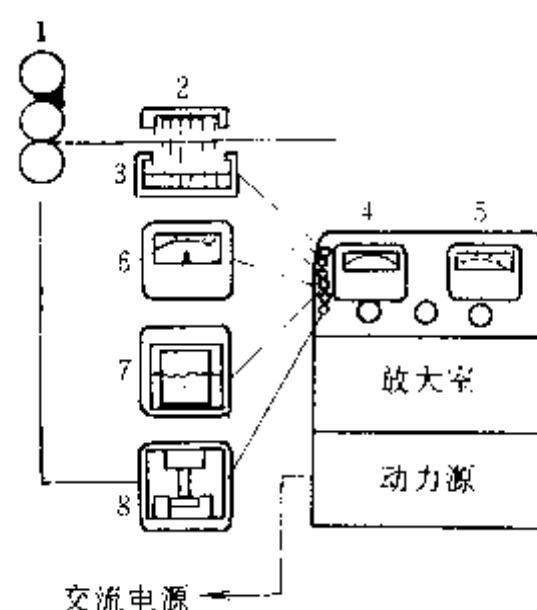
压延是连续操作过程，压延速度快，厚度的精密度要求高，故对压延厚度的连续精确检测不仅对保证产品质量意义重大，而且对减少原材料消耗、降低产品成本亦具有重大的技术经济效果。

##### （一）压延厚度的检测方法

压延半成品的厚度用各种测厚计进行检测。测厚计的类型很多，但使用最普遍的是各种放射线式自动测厚计。

放射线式自动测厚计是利用各种放射源发出的高能射线，如  $\beta$  射线对被测材料的穿透作用测量厚度的变化情况。使用的放射源有人造放射性同位素铊—204、铟—90、铯—137 等及天然放射性元素钴—60，但最常用的放射源还是钴—60 元素。钴—60 发出的  $\beta$  射线对聚合物材料具有穿透能力，且透过后的射线强度与透过的厚度成反比，只要测知透射线的强度变化便可得知厚度的波动情况，利用辅助电子系统的帮助可以实现连续地检测，记录和放大显示出厚度的检测结果。

$\beta$  射线自动测厚计又分为反射式和透射式两种，分别如图 4-22 和图 4-23 所示。反射式自动测厚计用于压延机包辊胶片厚度检测。由于  $\beta$  射线不能穿透金属，透过胶片后即被辊筒反射回来，并再次穿过胶片时被检测出来。透射式自动测厚计用于胶布厚度的检测。

图 4-22 反射式  $\beta$  射线自动测厚计图 4-23 透射式  $\beta$  射线自动测厚计

1—压延机；2— $\beta$  射线源；3—检测器；4—偏差指示计；  
5—质量指示计；6—遥控偏差指示计；7—质量记录计；8—自动控制器

$\beta$  射线测厚计能够检测的厚度范围为  $0.1 \sim 3.2\text{mm}$ ，精度误差为  $\pm 0.01\text{mm}$ 。其优点是仪器不接触被测物体，不仅能连续测量，还能按预定的方式对被测材料进行扫描，从而可测知任意方向上厚度的连续变化或波动情况。特别适用于现代化大规模生产的需要。

## (二) 压延厚度的自动控制

压延厚度的自动控制是通过比较厚度的测定值同预定值之差值进行调整的。在橡胶生产中已采用数字计算机对压延生产进行集中控制，即通过数字计算机对厚度的测量，辊距及压延工艺条件的调整进行连锁 (Interlocking) 和自动反馈。数字计算机控制系统比模拟计算机控制系统具有更多的优点：如它能对胶布进行连续扫描和快速计算分析，并迅速作出校正决定，其精确度更高，还能对容许范围以内的偏差进行监测，并观察其变化倾向和预先进行校正，以防发生更大的偏差；能将材料的辐射吸收系数精确地固定在某个正确的数值上；它还能在运行中每隔  $10\text{s}$  左右自行校正一次，而无需特殊工具和标准样品，无须耗费熟练人工的作业时间；能对压延的所有偏差和物料的实际状况，包括各个胶布卷之间的差异等作出总结性记录和数字显示，从而使质量检控人员获得质量波动状况的连续统计报告，以便于及时采取改进措施来保证质量；能正确地计算压延供胶量，当配方和工艺条件变化时也能迅速地加以调整，从而可节约胶料；控制精度的提高又可有利于提高压延速度和生产效率；数字计算机控制系统具有记忆特性 (Memory Capability)，能迅速自动调整辊距及其他作业参数，从而可节约启动和调整等非作业时间及其相应的物料消耗；此外，它还能借助于穿孔卡片提供的数据向辊温控制系统给出辊温的预定值，并接受控制系统反馈显示辊温调节状况。

数字计算机测控系统在压延工艺上的应用、测厚计在压延机上的配置与测量方法示例如图 4-24。图 4-24 (a) 是采用 S 型四辊压延机对纺织物进行一次双面贴胶压延系统。在  $3''$  辊筒的两端装有反射式  $\beta$  射线自动测厚计 11 和 12，用于测量包于辊筒表面上的下层胶片厚度；测厚计 11 固定于辊筒一端的 A 点，测厚计 12 可置于辊筒轴线的中点 B 或另一端 C 点，也可以在 B、C 两点之间来回移动。或者采用两台测厚计分别固定于 B 点和 C 点而不必移动。图 4-24 (b) 为一台穿透式自动扫描测厚计 13 配置在压延后的胶布处，它可以横向扫描经过其下面的胶布，测量整幅宽度胶布的总厚度。将测厚计 13 的扫描行程划分成若干小节段，如图 4-24 (c) 所示。例如幅宽  $1524\text{mm}$  的胶布可以划分成  $76.2\text{mm}$  一段的共 20 个小节段，分别进

行扫描，每扫描一次应将瞬时测得的数值按节段进行平均，并将各段的平均值贮存于存储器中再进行平均，这些平均值基本上可以表示出整幅宽度胶布上总厚度的均匀程度。

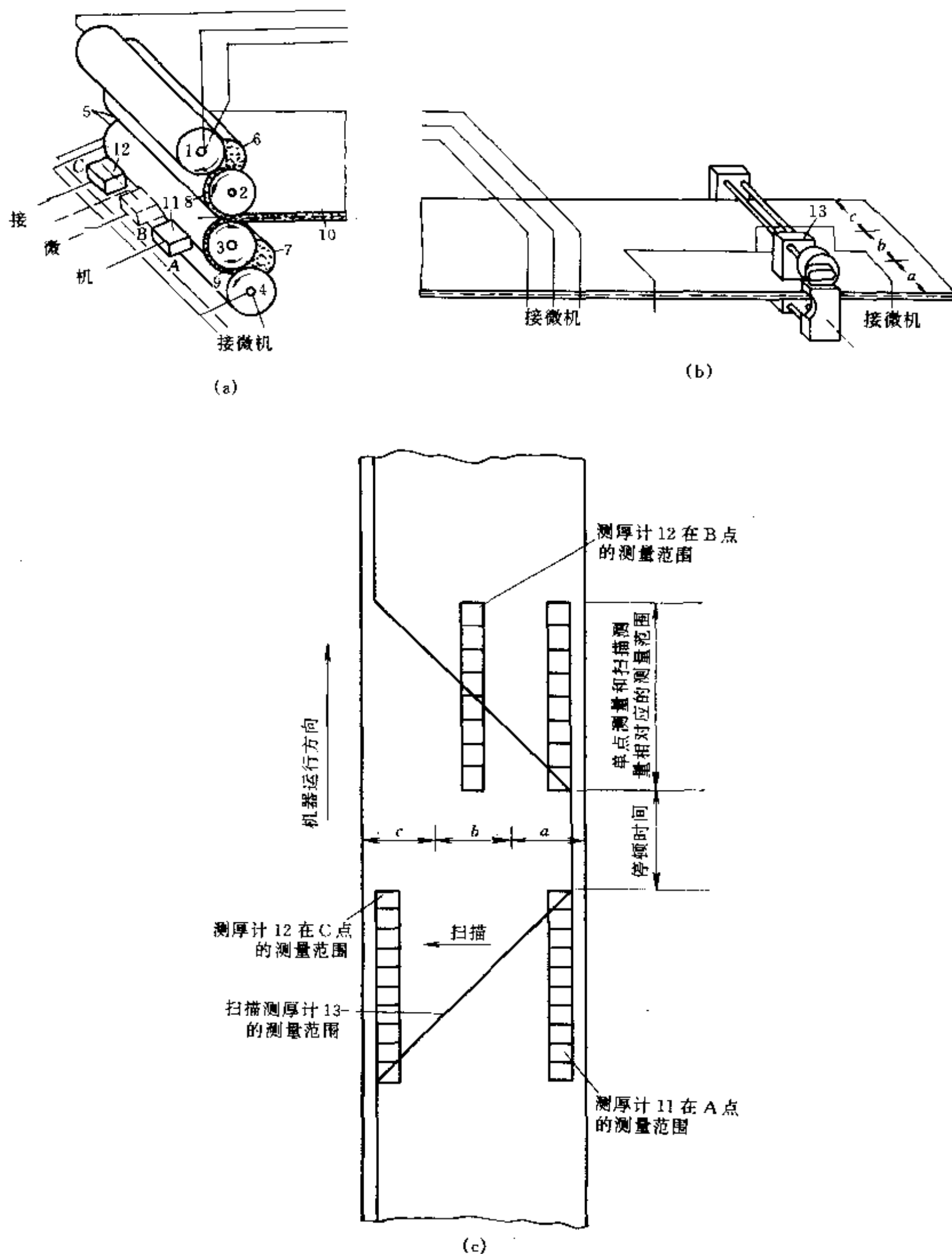


图 4-24 橡胶压延厚度的自动检测与计算机控制系统示意图

(a) 包辊胶片的厚度检测方法；(b)，(c) 胶布厚度的检测方法

压延方向上的厚度控制方法是，首先由测厚计 11 和 12 测知辊筒上 A、B、C 三点处的下

层胶片厚度值，并分别用平均装置进行平均和存贮；然后将这些平均值送至另一平均装置得出总平均值；再由计算机的差值计算装置将总平均值与下层胶厚度的给定值进行比较，得出下层胶片的厚度误差值，并由下层胶厚度控制装置给出调距修正量值，再由计算机的控制器将调距修正量值传达给 4<sup>#</sup> 辊筒的调距螺杆进行调距。由于从测厚计到调距机构之间的传递时间极短，故下层胶厚度能迅速校正至给定值。

上层胶厚度的控制方法同下层胶相同，先得出上层胶片厚度的误差值和调距修正值，再传给 1<sup>#</sup> 辊筒的调距螺杆进行调距。但各种误差值均必须以同一胶布长度范围内的测定值为依据。

胶布横幅上的厚度控制方法如图 4-24 (c) 所示。将胶布横幅上划分出 *a*、*b*、*c* 三个区段，分别求出各区段的下层胶厚度的平均值，并将其平均，得出下层胶厚度的总平均值，再进一步求出各区段厚度的偏差值，并计算出调距螺杆和轴交叉装置需要调节的修正量值，传给 4<sup>#</sup> 辊的调距装置和轴交叉装置，但必须按同一节段上的测定数据作为计算基础。上层胶在胶布横幅上的厚度控制方法和下层胶的控制方法类同。

### 五、塑料的压延成型

塑料的压延成型原料主要是 PVC 树脂、改性 PS、PE 树脂、PU 树脂等。主要产品有软质 PVC 薄膜、硬质 PVC 片材、改性 PS 片材、PVC 人造革、PE 泡沫人造革、PU 人造革及其他某些涂层制品。

薄膜与片材之间的主要区别在于厚度，按照 GB-3830—83 标准，PVC 压延制品的厚度大于 0.25mm 者称为 PVC 片材，厚度小于 0.25mm 者为 PVC 薄膜；PVC 薄膜和片材又分为硬质、半硬质和软质三种类型，增塑剂用量在 5 份以内者为硬质产品；用量在 6~25 份范围内的为半硬质产品；用量超过 25 份者为软质产品。压延软质 PVC 薄膜制品是增塑剂含量在 25 份以上，厚度在 0.25mm 以下的制品。

如果用压延机将压延的软质 PVC 薄膜再贴合于纸张或纺织物的表面上，所制得的复合制品常称为涂层制品或人造革制品，这种方法通称为压延涂层法。涂层制品的成型方法并不只限于压延成型，还有刮涂、火焰喷涂、流化喷涂，以及溶液涂覆或悬浮液涂覆等多种成型方法。总之，凡是树脂复合物在任何形样的物体上形成厚度为 0.025~0.065mm 厚覆合层的所有方法均可称为涂层法。压延涂层法仅仅是其中之一方法。但涂层法成型的产品则以 PVC 人造革为主。

PVC 压延薄膜的主要用途是用于各种包装材料或制品、各种玩具和日用品，以及室内装饰材料等。

压延成型在生产连续片材方面不如挤出成型技术发展快，这是由于设备庞大，投资较多，维修复杂，且制品宽度受辊筒的限制等所致。

这里仅就 PVC 软质薄膜的压延，硬质 PVC 片材的压延和 PVC 人造革的压延加以讨论。

塑料的压延过程可以分成前、后两个阶段：前一阶段为压延前的备料阶段，主要包括所用塑料的配制、塑化和向压延机的送料等。其中除了送料之外，其他均已在配料一节中有所叙述。后一阶段包括压延、牵引、轧花、冷却、卷取和裁切等，这是压延成型的主要阶段。整个压延成型的工艺过程归结如图 4-25 所示。

#### (一) 软质 PVC 薄膜的压延成型工艺

软质 PVC 薄膜的压延成型工艺流程如图 4-26 所示。PVC 树脂经过加料风机送入密闭振动筛，筛去杂质后落入提升风管，送至料仓，经电子秤定量加至高速捏合机。

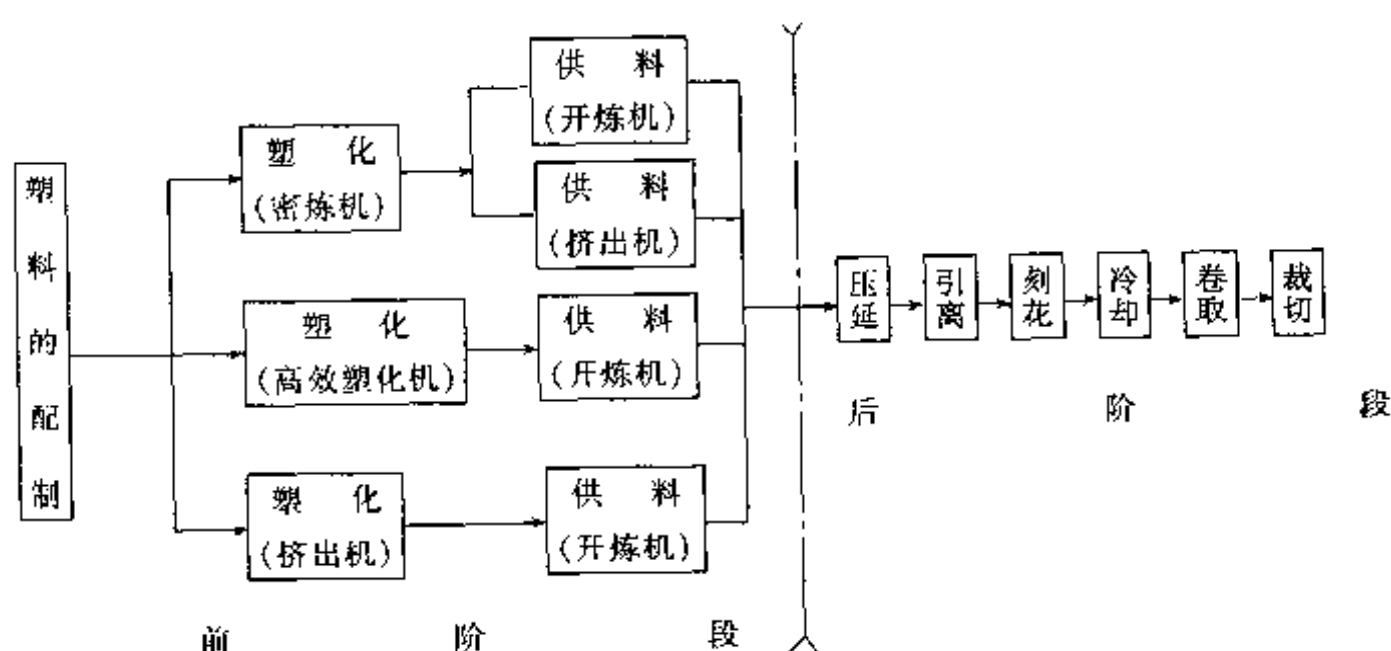


图 4-25 塑料压延成型工艺过程

增塑剂、稳定剂等各种添加剂经三辊研磨机或胶体磨研磨分散均匀，再经注塞泵定量打至高速捏合机。

颜料按各自的吸油量经胶体磨研磨至浆状，或经三辊研磨机研至膏状，再经称量后加入高速捏合机。

以上原料在高速捏合机中高速搅拌 5~8min，温度升至 80~100℃，使树脂溶胀完盖后放至冷混合机中，经过冷却后分散至温度降至 50℃左右，再送至螺杆挤出塑化机，塑化挤出的工艺条件如表 4-11。

表 4-11  $\phi 200$  螺杆挤出塑化机操作工艺条件

机身温度/℃			口模温度 ℃	出料温度 ℃	螺杆转速 r/min
I 段	II 段	III 段			
50~160	165~170	170~175	170~180	170	30~40

预塑化后的物料由输送带送至开放式初塑炼机和终塑炼机，经两步塑化加工后，送往压延机。开放式炼胶机炼塑加工的工艺条件如表 4-12 所示。在送往压延机之前，坯料还必须经过金属检测器检测，以清除可能含有的金属杂物，然后均匀地送往压延机，压延制成具有要求厚度的连续薄膜，再由引离辊（包括牵引辊和承托滚）承托而撤离压延机，并经进一步拉伸，使薄膜的厚度再减薄。接着让薄膜经过冷却和测厚，即为成品薄膜而卷取。必要时还须在引离压延机辊筒后至冷却辊以前，进行轧花处理。

表 4-12  $\phi 450\text{mm}$  开炼机操作工艺条件

开炼机	辊温 ℃	辊距 mm	翻炼次数 次	物 料
初炼塑机	175±5	3	3~4	料卷重 30kg 料片宽 50~150mm
终炼塑机	180±5	3~4	2~3	

软质 PVC 薄膜用四辊压延机压延时的操作工艺条件如表 4-13 所示。

生产工艺流程 PVC 压延膜的生产流程示于图 4-26。

除了上述工艺之外，还可以采用热捏合及冷捏合后，再经密炼机、开炼机、冷喂料挤出机供料给四辊压延机的加工方法。

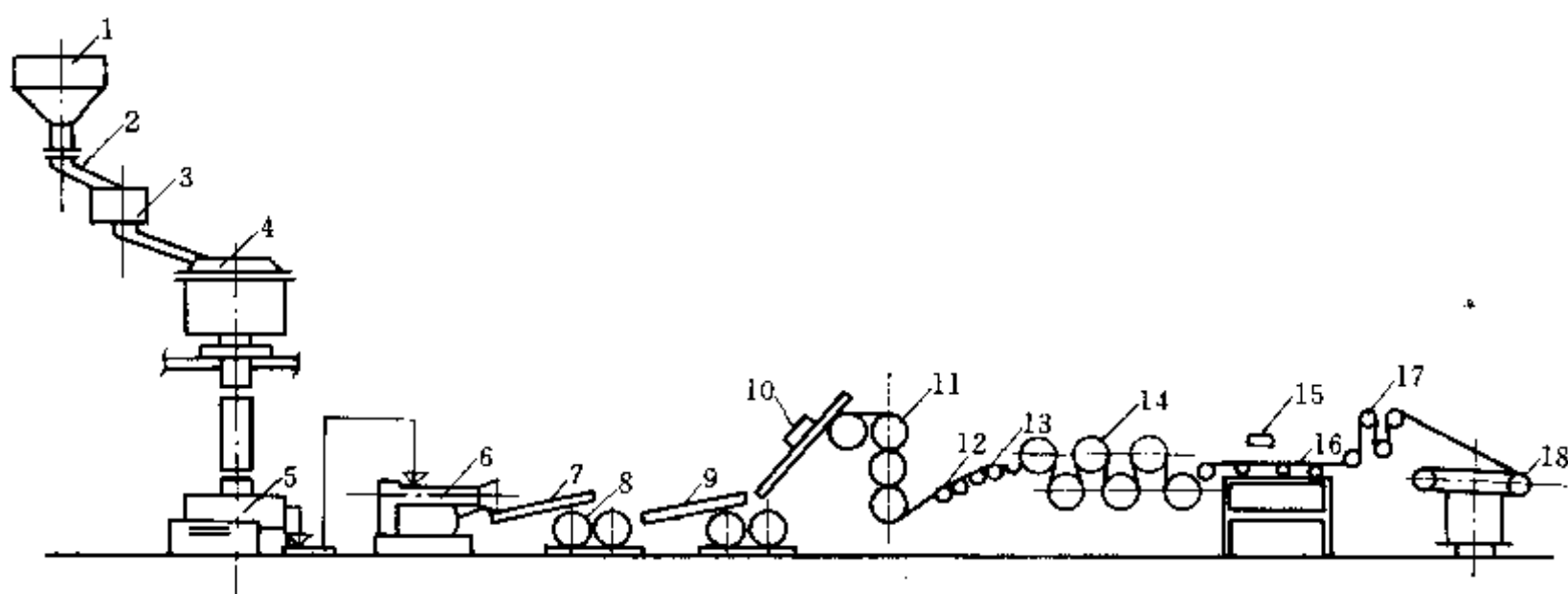


图 4-26 软质 PVC 薄膜压延生产工艺流程图

1—树脂料仓；2—电磁振动加料器；3—称量器；4—高速热混合机；5—高速冷混合机；6—挤出塑化机；7，9，16—输送带；8—开炼机；10—金属探测器；11—倒 L 型四辊压延机；12—牵引辊；13—托辊；14—冷却辊；15—测厚仪；17—张力装置；18—中心卷取机

表 4-13 软质 PVC 薄膜四辊机压延操作工艺条件

项 目	辊筒转速 m/min	辊 温 ℃	轴交叉值	3 <sup>#</sup> 、4 <sup>#</sup> 辊隙存料
压延机辊筒 1 <sup>#</sup>	42~48	165	25°~35°	有铅笔状粗细旋转良好的余料
2 <sup>#</sup>	55	170		
3 <sup>#</sup>	60	170~175		
4 <sup>#</sup>	54	170		
牵引辊	72			卷取张力 3kg 左右
冷却辊 1	75			
冷却辊 2	76			
传 送	78			
卷 取	84			

## (二) 硬质 PVC 片材的压延成型工艺

PVC 硬片包括普通级和无毒级 PVC 的全透明片、半透明片以及彩色不透明片。PVC 压延硬片是由 PVC 树脂、稳定剂、增塑剂、润滑剂、抗冲击改性剂、加工助剂、着色剂等原材料按一定比例配制后，经四辊压延机或多辊压延机压制而成。该产品具有透明度高、强度高、容易印刷、便于二次加工等特点。经真空吸塑成型制成的包装盒既美观又大方。因此，PVC 硬片已广泛地用于医药、文教用品、服装、玩具、机械零件和食品等方面的包装。

由于 PVC 树脂的热稳定性、加工性、白度、粘度和均匀度等均会影响成品的透明性，所以应选用热稳定性好、白度高，疏松型的中、低分子量的 PVC 树脂来加工透明片材。如果制造有色透明硬片或不透明彩色硬片，可在配方中增加着色剂和钛白粉。为了提高色泽的均匀性和保证环境卫生，通常采用加入色浆的形式。

压延 PVC 硬片的生产工艺流程如下所示：

树脂称量  
辅料称量

——→捏合（高速搅拌）——→冷搅拌（低速）——→行星式齿轮挤出——→塑炼——→压延——→剥离——→牵引——→冷却——→切边——→卷取

对于本色透明 PVC 硬片的压延，为了保证制品的透明度，减少晶点和杂质的数目，树脂必须过筛，特别是国产的树脂，应过 60 目的筛；液体助剂必须经过 120 目筛网过滤。同时，



生产设备及环境也必须严格清理干净。

高速捏合应按照以下的顺序投料：

PVC → 增塑剂 → 稳定剂、内润滑剂 → 外润滑剂、色料 → MBS、加工助剂。

高速捏合出料温度控制在 110~120℃ 范围以内，时间一般为 5~8min。

低速冷搅拌出料温度控制在 40℃ 左右。出料温度过高不利于物料在中间料罐的贮放，容易发生结块，影响使用，尤其夏季更应特别注意。

挤出塑化温度根据物料配方及片材的厚度而定，一般控制在 140~160℃；开炼机塑炼温度控制在 160℃ 左右，辊距 2mm 左右。

四辊压延机（倒 L 型）压片及其辅机工艺参数举例如表 4-14 所示。

表 4-14 PVC 硬片（厚度 0.2mm）压延工艺参数

项 目	辊温 ℃	辊速 m/min	项 目	辊温 ℃	辊速 m/min
压延机辊筒 1 <sup>#</sup>	196	8	牵 引	80	22
2 <sup>#</sup>	196	10	缓 冷 1 <sup>#</sup>	75	22
3 <sup>#</sup>	197	11	2 <sup>#</sup>	75	22
4 <sup>#</sup>	193	12.5	冷 却 1 <sup>#</sup>	—	24
引 离 辊 1 <sup>#</sup>	135	19	2 <sup>#</sup>	—	24
2 <sup>#</sup>	125	19			
3 <sup>#</sup>	125	20			

行星式齿轮挤出机是近年来 PVC 压延生产线上使用比较广泛的炼塑设备。在行星挤出机的塑化段配备有若干根被动的螺旋齿辊轴，它分别与主螺杆和机筒上的螺旋齿槽相啮合，在

主螺杆转动时随之公转并自转，PVC 物料通过齿间啮合间隙被挤压成 0.2~0.4mm 厚的片状物，由于齿间的啮合间隙表面积大，故能极快而均匀地塑化物料，物料在挤出机中的停留时间亦较短，相对而言料温亦较高，这一切无疑在加工 PVC 时是很有利的。该设备结构示意图如图 4-27。

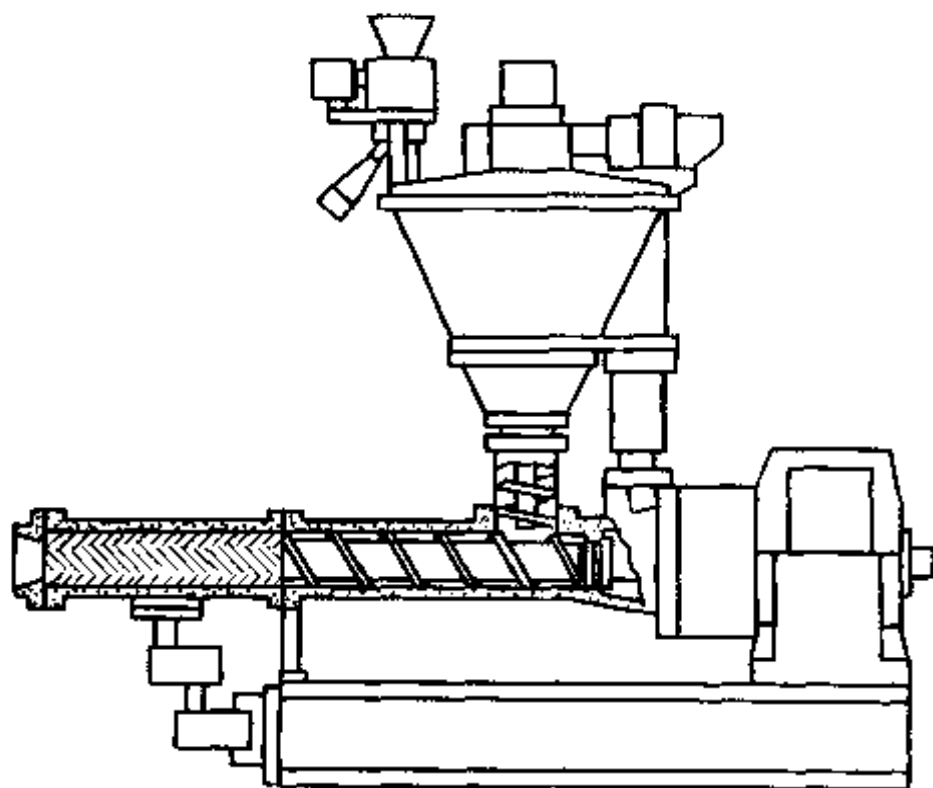


图 4-27 行星式齿轮挤出机结构示意图

主螺杆转动时随之公转并自转，PVC 物料通过齿间啮合间隙被挤压成 0.2~0.4mm 厚的片状物，由于齿间的啮合间隙表面积大，故能极快而均匀地塑化物料，物料在挤出机中的停留时间亦较短，相对而言料温亦较高，这一切无疑在加工 PVC 时是很有利的。该设备结构示意图如图 4-27。

四辊压延机 德国 Berstorff 公司生产透明 PVC 片材使用的为 L 型排列方式的四辊压延机，用过热水加热辊筒，辊筒表面温度差为 ±1℃。由于分离力（横压力）使辊筒产生弯曲变形而使产品厚度不均匀，为此该机采用的补偿措施有：1<sup>#</sup> 辊筒中高度，3<sup>#</sup> 辊筒轴交叉和预载荷法、4<sup>#</sup> 辊筒反弯曲法等进行补偿；

2<sup>#</sup> 辊正弯曲，4<sup>#</sup> 辊正反弯曲，3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 辊筒之辊隙采用微机反馈回路控制，这样使硬质片材的厚度误差控制在 ±10% 以下。牵引、冷却辅机采用多辊筒数目、小辊径组合系统，这种后处理装置使压延后的片材能够缓慢地、均匀地进行冷却，以清除制品的内应力。

### （三）PVC 人造革的压延成型工艺

人造革是一种仿皮革的塑料涂层制品。它是将塑料涂覆或贴合在基材上，再经加工而制

成的一种复合材料，具有柔软、耐磨、耐曲折等特点，其性能近似天然皮革，可在任何场合代替天然皮革使用。

PVC 人造革是人造革的主要品种，由于 PVC 的原料充足，价格便宜，制造过程比较简单，故在各种人造革的总产量中仍然居于首位。

PVC 人造革种类较多，分类方法不一致，通常是分别以基材、结构、外观特征和用途进行分类。按基材分为采用纸张的 PVC 壁纸、采用一般纺织布的普通人造革、采用针织布基材的人造革等。此外，还有不用基材的无衬人造革；若按结构来分，则有单面人造革、双面人造革、泡沫人造革及透气人造革等；按外观特征分为贴膜革、表面涂饰革、印花贴膜革和套色革等；按用途分为家具人造革、衣着人造革、箱包人造革、鞋用人造革、地板人造革和墙壁覆盖人造革等。

PVC 人造革的加工成型方法主要有压延法、涂覆法和层合法，但以压延成型法对原材料的要求不高，产品的外观质量较好、生产效率最高。但压延设备投资较大。

利用压延机将 PVC 压延薄膜与基材贴合在一起成为人造革的方法称为压延法。

生产上先按配方规定将 PVC 树脂、增塑剂及其他助剂配料，再将物料塑炼成为熔体状，然后向压延机供料，按规定厚度和宽度压延成为薄膜后，立即与基材贴合在一起，再经轧花、冷却便制成压延人造革。必要时，所得的制品还必须经过适当的表面处理。

用压延法可以生产一般人造革，也可以制造泡沫人造革。生产泡沫人造革时，对所有工序的操作温度都必须控制在发泡剂的分解温度以下。例如：采用偶氮二甲酰胺作发泡剂时，密炼机温度不得超过  $140^{\circ}\text{C}$ ，开炼机温度不得超过  $145^{\circ}\text{C}$ ，压延机不得超过  $150^{\circ}\text{C}$ 。膜层的发泡是在以后的烘制过程中完成的。

图 4-28 是用三辊压延机压延 PVC 薄膜层，并将其与基材直接进行贴合的简单示意图。送往压延机的布基应进行预热，预热温度为  $60^{\circ}\text{C}$  左右。

PVC 人造革的压延方法又分为贴胶压延法和擦胶压延法两种。用贴胶法压延时，三辊压延机的中、下辊转速相同，上辊的速度可以稍慢或与中、下辊相同。中、下辊之间的辊距必须严格控制，以保证粘贴在基材上的 PVC 膜厚度均匀一致。但由于塑料和基材对金属的摩擦系数不同，因此，贴胶过程中有可能造成制品表面产生横向条纹。消除这种弊病的有效办法是：适当降低塑料的温度，以使粘度增大；将基布的进机速度稍稍放慢；使成品的卷取速度略快于压延速度，以拉紧成品，并保证它有均匀的运行速度。

擦胶压延法的中辊转速快于上、下辊转速，其速比为  $1.3:1.5:1$ 。由于中辊的转速快，一部分物料就被挤擦进布料的缝隙中，另一部分则贴附于布的表面。为了保证物料能渗入布缝，通过压延机的布料应有足够的张力，中、下辊之间的辊距也应调整适当，辊距过小易擦破胶布，过大又会降低物料对布的渗透力作用。应尽可能提高辊筒表面的温度，以使物料粘度减小，从而容易擦入布缝中，否则就会使剪切力过大而导致布基破裂。

上述两种压延成型方法各有优缺点，擦胶压延法所得人造革制品的塑料与布基粘结比较牢固，但制品的柔软性较差，比较僵硬，手感差，而且生产过程比较难控制，布基常常会被撕裂而破碎，故应采用比较厚而结实的布类作为基材；贴胶法的优缺点则与擦胶法正好相反。

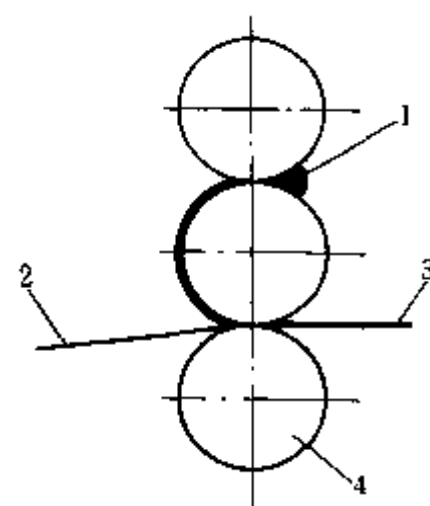


图 4-28 三辊压延机生产人造革示意图

- 1—塑料；2—基材（布或纸）；  
3—压延涂层制品；  
4—压延机辊筒

用四辊压延机生产人造革时，基材的导入方式有如图 4-29 所示的几种方法。

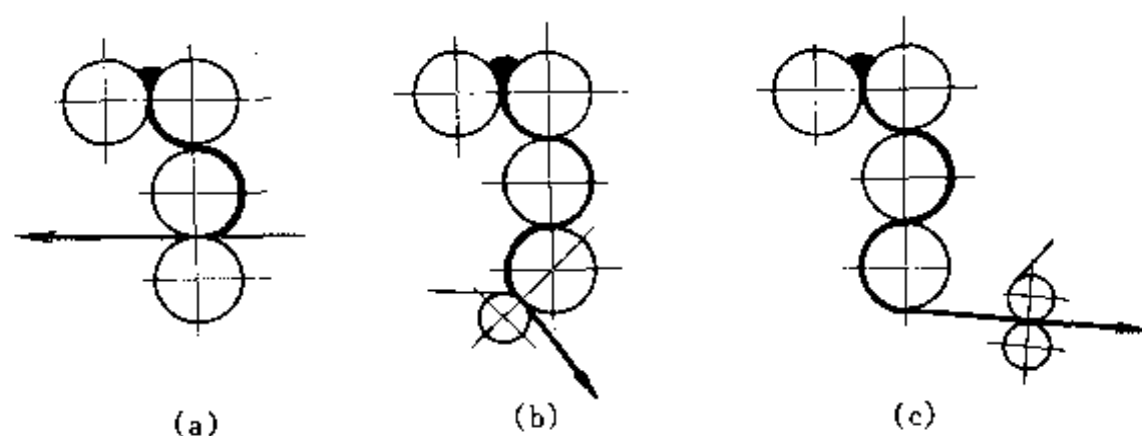


图 4-29 四辊压延机生产人造革示意图

(a) 擦胶法；(b) 内贴法；(c) 外贴法

(1) 擦胶式（辊间贴合） 如图 4-29 (a) 所示，布基在第 3<sup>号</sup>、4<sup>号</sup> 辊筒之间导入，并与膜层贴合后离开辊筒。布基不需预先涂胶粘剂。

(2) 内贴式 如图 4-29 (b) 所示，塑料膜层与布基不在压延机主机上贴合，而在主机下辊处配置一个辅助的橡胶压辊，布基在橡胶辊与压延机下辊之间导入，并给予适当的压力，使布基与 PVC 膜层贴合在一起，为了提高结合强度，通常先在布基上涂一层粘合剂。

(3) 外贴式 如图 4-29 (c) 所示，在这种操作中，贴合的 PVC 膜层和布基材料导入另外的一对辅助挤压贴合辊之间进行贴合，贴合辊温度比较低，因而使用寿命长，但布基需要像内贴法那样先经底涂（增粘）处理。

PVC 人造革的整体压延生产工艺流程如图 4-30 所示。PVC 物料炼塑工艺条件列于表 4-15；压延工艺条件列于表 4-16。

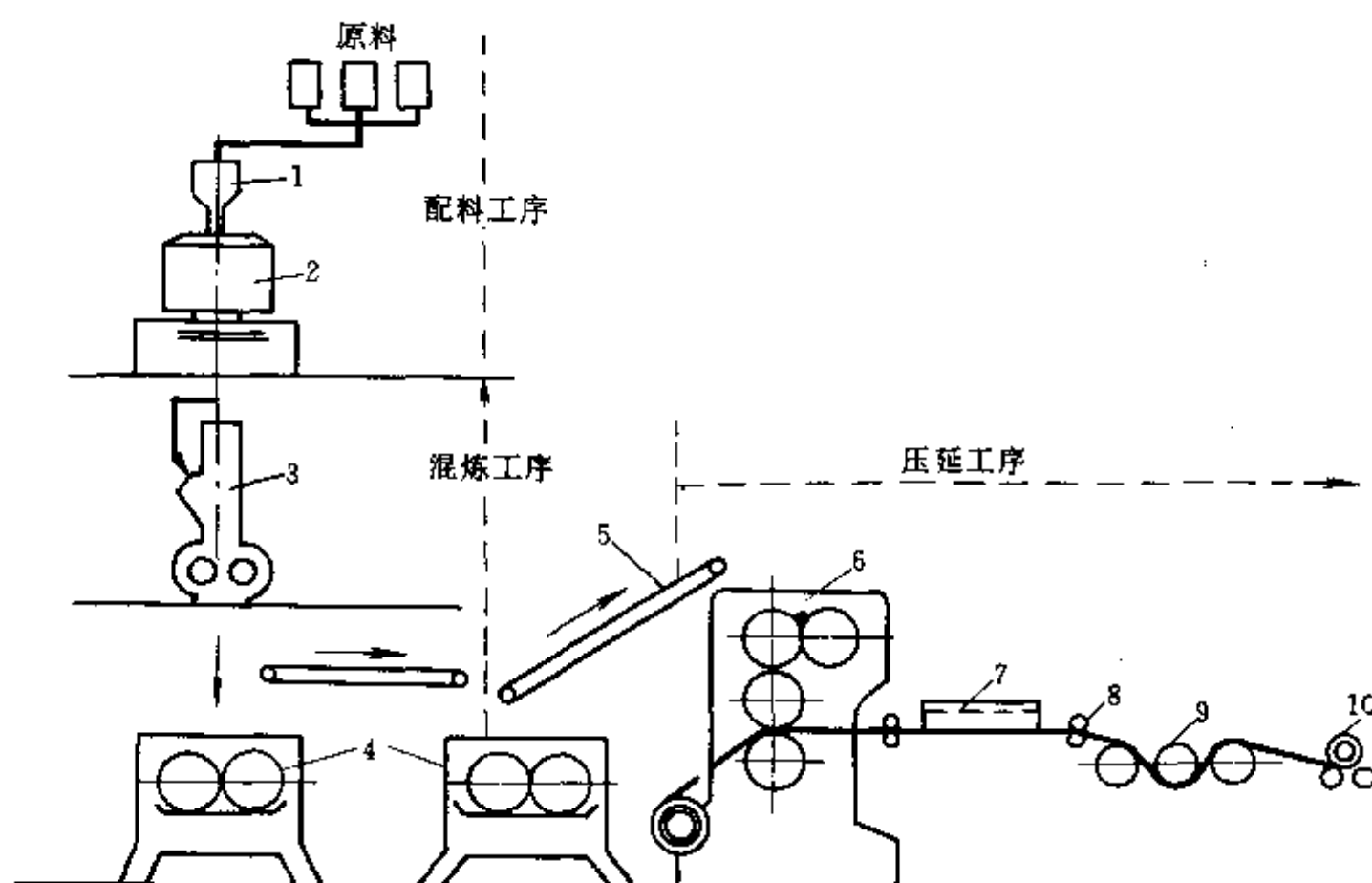


图 4-30 PVC 人造革压延生产整体工艺流程图

1—计量装置；2—捏合机；3—密炼机；4—开炼机；5—运输带；

6—压延机；7—烘箱；8—压花机；9—冷却辊；10—卷取辊

#### (四) 干式 PU 人造革的压延成型工艺

表 4-15 PVC 炼塑工艺条件

炼塑机	辊温/℃	辊距/mm
初炼塑机	135~145	5~7
终炼塑机	140~150	3~5

表 4-16 PVC 人造革压延工艺条件

工艺条件	旁辊	上辊	中辊	下辊
辊筒转速/m/min	10~12	12~15	12~15	12~15
辊温/℃	130~140	140~145	145~150	155~165

PU 人造革和 PU 合成革是皮革代用材料的重大发展,其制法是在织物或无纺布上浸涂 PU,用干法或湿法凝固成膜,经整饰后即成为制品。PU 革柔软、耐屈折,弹性、透气性、透湿性都很好,是一类理想的接近天然革的代用材料,适合做鞋、服装、箱包、球类等制品。

干式 PU 人造革是将溶剂型 PU 树脂的溶剂挥发掉后,得到的多孔薄膜加上底布而构成的一种多层结构体,多采用间接涂刮法生产。其生产工艺流程示意图如图 4-31 所示。

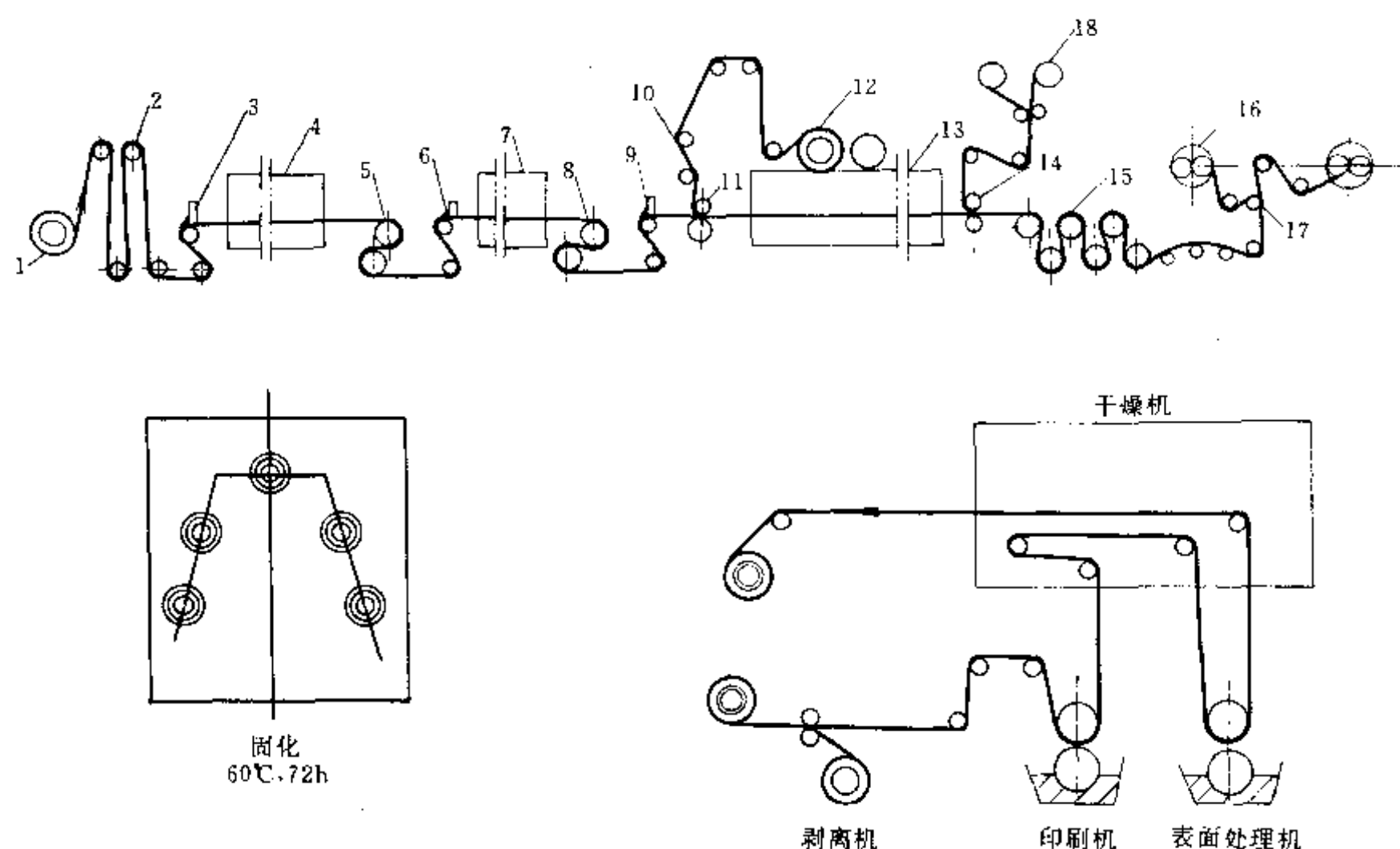


图 4-31 干式 PU 革生产工艺流程示意图

- 1—第一开卷; 2—储存器; 3—第一涂刮; 4—第一烘箱; 5—第一冷却辊; 6—第二涂刮;  
7—第二烘箱; 8—第二冷却; 9—第三涂刮; 10—扩布装置; 11—第一贴合; 12—第二开卷;  
13—第三烘箱; 14—第二贴合; 15—第三冷却; 16—卷取; 17—剥离装置; 18—第三开卷

用刮刀将表皮层用混合液以  $110 \sim 140 \text{g/m}^2$  的用量涂在离型纸上,经  $70 \sim 110^\circ\text{C}$  的热风干燥约  $1 \sim 2 \text{min}$  冷却后,再在表皮层上涂覆  $120 \sim 170 \text{g/m}^2$  的粘接层混合液,趁湿控制贴布压力在  $0.39 \sim 0.49 \text{MPa}$  左右,将起毛布基贴上,并以  $100 \sim 120^\circ\text{C}$  的热风干燥  $2 \text{min}$  后卷取。卷取后产品先经  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  固化  $72 \text{h}$ ,再进行离型纸剥离。剥离后的产品革表面按用途要求进行数次表面处理。生产时整条线的车速控制在  $12 \sim 16 \text{m/min}$  左右。

#### (五) 湿式 PU 人造革的压延成型工艺

将 PU 树脂溶解在溶剂(如 DMF)中,用此混合液浸渍底布或涂覆于底布上,然后放入与溶剂有亲和性而与 PU 树脂不亲和的液体中。提取混合液中的溶剂即进行湿法成膜。在提取

过程中产生连续气孔，从而造成多孔质皮膜的方法称湿式革成型。

湿式 PU 人造革有多种卓越特性，如良好的透气性、透湿性、丰满的手感、漂亮的外观，从结构上极近似天然革。其生产工艺流程示意图如图 4-32 所示。

将起毛布轧光，按产品要求分别浸渍到水/DMF 配合液中；或 PU 树脂溶液中，用辊压方法压榨到浸渍厚度的  $\frac{2}{3} \sim \frac{1}{3}$ 。

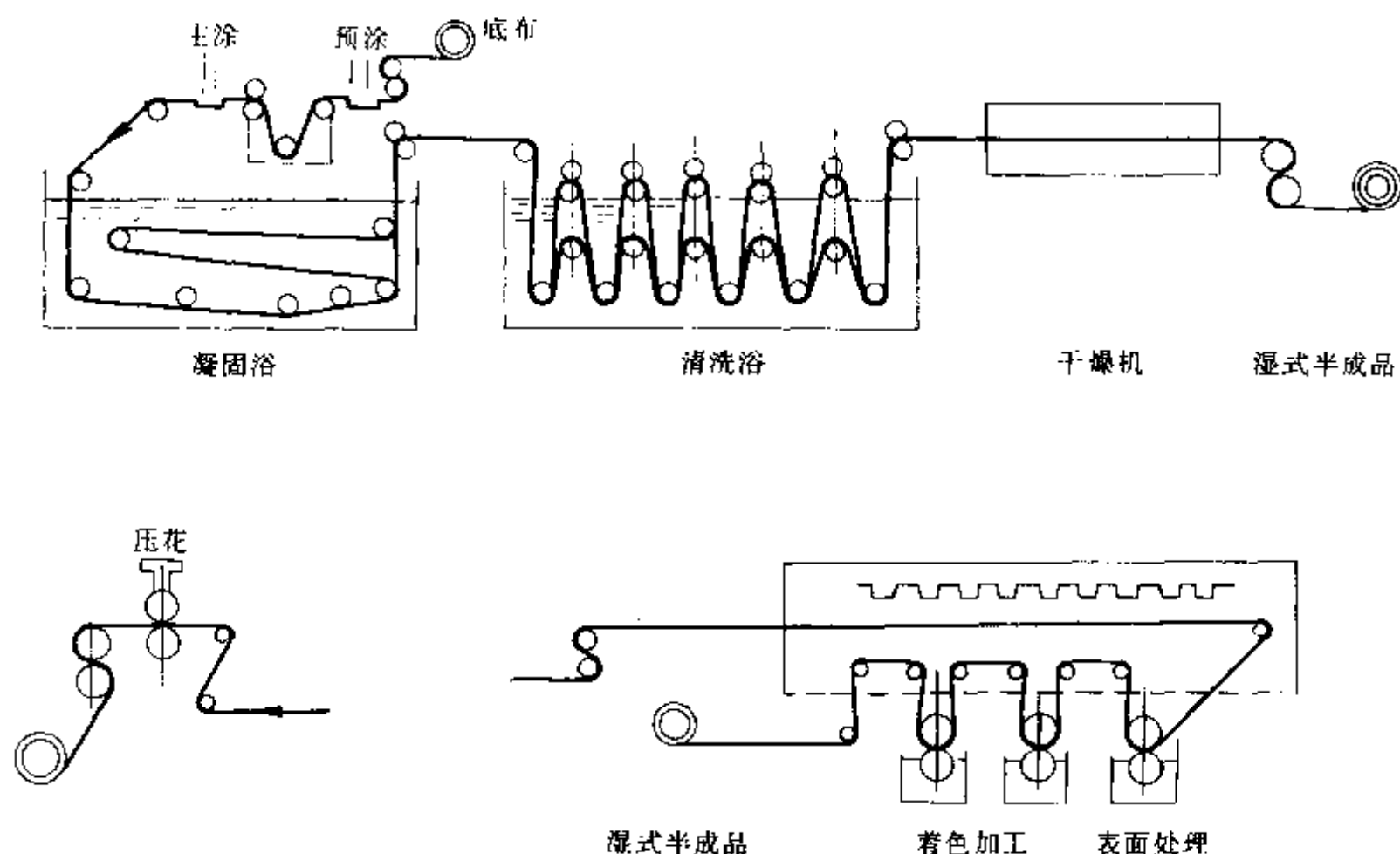
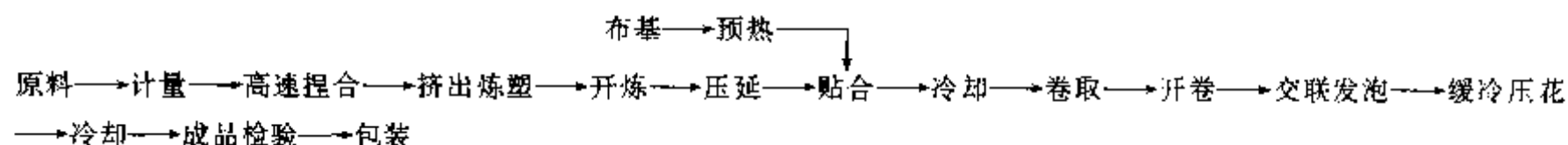


图 4-32 湿法 PU 人造革生产工艺流程示意图

浸过水的起毛布用刮刀涂覆  $700 \sim 1100 \text{g/m}^2$  树脂混合液后进入凝固浴。凝固浴的温度为  $50^\circ\text{C}$  左右，约  $5 \sim 6 \text{min}$  后 PU 树脂成膜，然后进入到  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  热水中反复清洗，压榨至 DMF 被提取干净。用辊压除去水分， $120^\circ\text{C}$  下干燥  $10 \text{min}$ ，经拉伸定幅即成为湿式半成品。半成品经着色加工即成为湿式 PU 革。加工方法分直接法和复印法。直接法是将湿式半成品经凹版印刷机涂覆着色混合液后在  $100^\circ\text{C}$  下干燥，再经热压花加工。复印法是以湿式半成品为基布，用离型纸转移法的干贴方式加工。

#### (六) PE 泡沫人造革的压延成型工艺

PE 泡沫人造革以 LDPE 为原料，掺以改性树脂、交联剂、润滑剂、发泡剂等成分，经压延工艺加工而制成，其生产工艺流程如下：



原料分别计量后送至高速捏合机捏合，捏合机温度约  $70^\circ\text{C}$ ，至物料均化后放料，混合料经挤出炼塑，挤出机温度应低于  $120^\circ\text{C}$ ，温度分布 1~3 段分别为  $70^\circ\text{C}$ 、 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 $100 \sim 115^\circ\text{C}$ ，机头  $125^\circ\text{C}$ ，挤出材断面呈半透明、无分解、无气泡为佳。挤出料经传送带送至开炼机后控制前辊温度为  $105 \sim 115^\circ\text{C}$ ，后辊温度为  $100 \sim 110^\circ\text{C}$ ，两辊间隙约  $5 \text{mm}$  左右。

PE 可在二、三或四辊压延机上进行加工，采用四辊压延机时，四辊温度为： $1^\# 115^\circ\text{C}$ 、 $2^\#$

120℃、3<sup>#</sup>115℃、4<sup>#</sup>125℃，车速 10~15m/min，内贴法贴合然后送去发泡烘箱，发泡烘箱温度为 205~220℃，可视车速快慢调整温度高低。

#### (七) 橡塑尼龙帆布革的压延成型工艺

橡塑尼龙帆布革是在尼龙布（牛津布）表面涂一层 PU 作底层，再涂一层 CSM 涂料。它的强度高，耐磨、耐酸碱，可用作箱包、座套等。其生产工艺流程如图 4-33 所示。

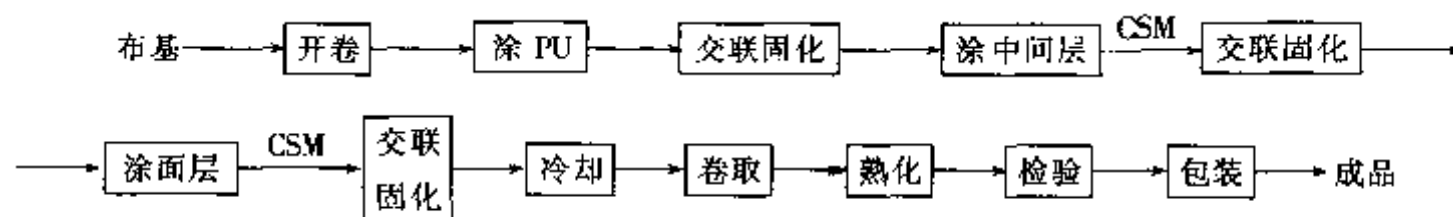


图 4-33 橡塑尼龙帆布革生产工艺流程图

在尼龙帆布上用刀涂 PU 底层 20~25g/m<sup>2</sup>，送 1<sup>#</sup>烘箱，温度为 90~110℃，然后在第二涂刮台涂 CSM 中间层，涂料量为 15~25g/m<sup>2</sup>，第二烘箱温度为 110~120℃，然后涂 CSM 面层，涂料量为 15~20g/m<sup>2</sup>，第三烘箱温度为 110~135℃。主机的线速度为 10~25m/min。制得的产品要经过固化方能质量稳定，固化条件为 60℃下固化 72h。

#### (八) 影响塑料压延质量的因素

塑料压延的影响因素与橡胶的压延基本相同，一般可归结为四个方面，即压延机的操作（工艺）因素，原材料（配方）因素，设备因素和辅助过程中的各种因素。

##### 1. 压延机的操作因素

压延机的操作因素主要包括辊温、辊速、速比、存料量和辊距等。它们之间又是互相联系和互相制约的。

(1) 辊温和辊速 物料在压延成型时所需要的热量，一部分由加热辊筒供给，另一部分则来自物料与辊筒之间的摩擦，以及对物料的剪切作用产生的热量。摩擦生热量除了与辊速有关外，还与物料的增塑程度有关，亦即与其本身粘度有关。因此，配方不同时，在相同的辊速条件下，压延温度的控制也就不一样。同样道理，配方相同时，压延速度不同，压延机辊筒温度的控制也不一样。如果在压延速度提高之后，在物料配方和压延制品厚度不变的条件下，仍旧采用原来较低辊速下的辊温操作，则物料温度势必会升高，从而会引起包辊故障；反之，如果在压延速度减慢后，仍旧沿用高速下的辊温，则料温会过低，从而使压延制品的表面粗糙、不透明、有气泡，甚至会出现孔洞。

辊温与辊速之间的关系还涉及到辊温分布，辊距与存料调节等条件的变化。如果其他条件不变而将压延速度加快，必然会引起物料压延时间的缩短和辊筒分离力（横压力）的加大，从而使制品厚度偏大，厚度的横向分布及存料量都会发生变化；反之，压延速度减慢时，制品的厚度先是减薄，而后出现表面发毛现象。前者是压延时间延长及分离力减小所致，后者显然是摩擦热减少引起的热量不足的反映。

压延时，物料常粘附于高温和快速运转的辊筒上。为了使物料能够依次包在辊筒上，避免夹入空气而使薄膜不带孔泡，各辊筒的温度依物料前进的方向一般是依次增高的；但 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>辊筒的温度应接近于相等。这是因为便于薄膜的引离，各辊筒间温差在 5~10℃范围内。

(2) 辊筒的速比 速比不仅在于使物料依次包贴于压延机的辊筒上，而且还在于能使物料更好地塑化，这是因为速比增大了辊筒对压延物料的剪切作用。另外，有速比还可使压延物料取得一定的延伸和定向，从而使所制薄膜厚度减小，质量得到提高。为了达到这一目的，



辅机各转辊的线速度之间也应有一定的速比，这就是从引离辊、冷却辊到卷绕辊之间的线速度须依次增高，并且都大于压延机主辊筒（四辊压延机中为 3<sup>#</sup> 辊筒）的线速度。但是，辊筒间的速比又不能过大，否则压延薄膜的厚度会不均匀，有时还会产生过大的内应力。当压延薄膜被冷却之后，要尽量避免延伸。

调节速比使物料不发生不吸辊和包辊现象。速比过大会出现包辊现象；反之则不易吸辊，以致空气夹入而使制品出现气泡。例如对硬片来说，则会产生“脱壳”现象，使塑化不良，造成质量下降。

辊筒的速比应根据压延薄膜的厚度要求和辊速的高低而定。四辊压延机各辊速比控制范围参见表 4-17。

表 4-17 四辊压延机压延 PVC 薄膜各辊间速比

膜厚/mm		0.1	0.23	0.14	0.50
主辊线速/m/min		45	35	50	18~24
速比 范围	$v_2/v_1$	1.19~1.20	1.21~1.22	1.20~1.26	1.06~1.23
	$v_3/v_2$	1.18~1.19	1.16~1.18	1.14~1.16	1.20~1.23
	$v_4/v_3$	1.20~1.22	1.20~1.22	1.16~1.21	1.24~1.26

三辊压延机上、中辊的速比一般为 1:1.05，中、下辊一般等速。借以起熨平作用。

此外，引离辊与压延机主辊间的速比也应控制适当，速比过小，会影响引离，速比过大又会使延伸过多。压延厚度为 0.10~0.23mm 的薄膜时，引离辊的线速度一般比主辊高 10%~34%。

(3) 辊距及辊隙间存料 调节辊距一是为了适应产品厚度的要求，二是为调节辊隙间的存料量。压延机的辊距，除了最后一道与产品厚度大致相同，但应为牵引和轧花留有余量之外，其他各道辊距都要比这一数值大，而且按压延辊筒的排列次序自下而上（遂压延方向）逐渐增大，借以使辊隙中有少量存料。辊隙存料对压延成型起储备、补充和进一步塑化的作用。存料的多少和旋转状况均能直接影响产品质量。存料过多，薄膜表面毛糙并出现云纹，还容易产生气泡；在硬片压延中还会出现冷疤；存料过多对设备也不利，还会增大辊筒负荷。存料量太少会使压力不足而造成薄膜表面毛糙，在硬片中会连续出现菱形孔洞；存料过少还可能经常引起边料的断裂，以致不易牵至压延机上再用；存料旋转不佳会使产品横向厚度不均匀，薄膜有气泡，硬片有冷疤。存料旋转不佳的原因在于料温太低，辊温太低或辊距调节不当。故辊隙存料量是压延操作中需要经常观察和调节的重要因素。合适的存料量如表 4-18。

表 4-18 压延 PVC 时辊隙间存料要求

制 品	2 <sup>#</sup> /3 <sup>#</sup> 辊隙存料量	3 <sup>#</sup> /4 <sup>#</sup> 辊隙存料量
0.10mm 薄膜	细至一条直线	直径约 10mm，呈铅笔状
0.50mm 硬片	折迭状连续消失，直径约 10mm，呈铅笔状	直径 10~20mm 缓慢旋转状

(4) 剪切和拉伸 由于沿压延方向上物料受到很大的剪切和拉伸力作用，因而聚合物大分子会顺着薄膜的压延方向取向排列，使薄膜在物理机械性能上出现各向异性，这种现象在压延成型中通称为压延效应或定向效应。PVC 压延薄膜因定向效应引起的性能变化主要有：断裂伸长率沿压延方向约为 140%~150%，横向约为 37%~73%；在自由状态下受热时，因解取向而使薄膜纵向收缩，横向与厚度则膨胀。这与橡胶的压延效应是一致的。定向效应或

压延效应的程度随压延速度、辊筒的速比、辊隙中的存胶量以及物料的表现粘度等因素的增长而增大；随辊温、辊距及压延时间的增加而减小。另外，由于引离辊、冷却辊、卷取辊等均有速比而也会引起压延效应的增大。

## 2. 原材料的因素

(1) 树脂 树脂的分子量较高、分子量分布较窄，则制品的物理机械性能、热稳定性和表面均匀性好，但又会增加设备负荷和使压延温度升高，不利于生产厚度较小的薄制品。

树脂中的灰分、水分和挥发分含量都不能过高，灰分含量过高会降低薄膜的透明度；水分及挥发分含量过高会产生气泡。

(2) 其他组分 配方中对压延影响较大的其他组分是增塑剂和稳定剂，增塑剂含量多物料的粘度就低，在不改变压延机负荷的条件下可以提高压延速度或降低压延温度。

稳定剂选用不当常会使压延机辊筒，包括花纹辊，表面蒙上一层蜡状物质，致使薄膜表面不光，生产中还会发生粘辊现象，或者在更换产品时发生困难。压延辊温越高，这种现象越严重。出现蜡状物质的原因在于所用稳定剂与树脂的相容性较差，并且其分子的极性基团之正电性较高，致使压延时析出物料表面而粘附于辊筒的表面上，形成蜡状层。颜料、润滑剂及螯合剂等原材料也有形成蜡状层的可能，只是程度较轻而已。

避免形成蜡状层的方法有：选用适当的稳定剂，即分子中极性基团的正电性较小，与树脂的相容性较好的稳定剂，例如钡的正电性较镉的高、锌的则更小，故钡皂就比镉皂和锌皂析出现象严重，故在压延物料配方中应控制钡皂的使用；此外，最好少用或不用月桂酸盐而选用液态稳定剂，如乙基己酸盐和环烷酸盐等；或者掺入吸收金属皂类更强的填料，如含水氧化铝等；也可加入酸性润滑剂，如硬脂酸等。酸性润滑剂对金属具有更强的亲合力，可以先占领辊筒表面，并对稳定剂起润滑作用，因而能避免稳定剂粘附于辊筒表面。但硬脂酸用量不能过多，否则易析出薄膜表面。

(3) 供料的事前混合与塑炼 混合与塑炼（又叫炼塑）是为了使物料中各组分的分散和塑化均匀。若分散不均匀，常会使薄膜出现鱼眼、柔曲性降低及其他质量缺陷；塑化不均会使薄膜出现斑痕。

塑炼温度不能过高，时间也不易过长，否则会使过多的增塑剂挥发，并易引起树脂降解。塑炼温度过低会出现物料不粘辊或塑化不均的现象。适宜的塑炼温度视具体配方而定，一般温度范围为 150~180℃。

## 3. 设备因素

压延产品质量上的突出问题之一是横向的厚度不均匀，通常是中间和两端厚度较大，而近中区的两边较薄，俗称“三高两低”现象。这种现象主要是由于辊筒的弹性弯曲变形和辊筒两端的温度偏低造成的。

(1) 辊筒的弹性弯曲变形 这是由于压延时物料对辊筒的分离力、即横压力所引起的。这种弯曲变形从变形最大处的辊筒轴线中心向两端逐渐减小，因而压延制品的断面厚度呈现中间厚，两边薄的现象。这样的塑料薄膜在卷取时，其中间的张力必然高于两边，致使放卷后出现不平整现象。辊筒的长径比愈大，这种弹性变形的影响也越大。为了减小其影响，除了从辊筒材料及结构设计等方面提高其刚度外，还采用辊筒的中高度、轴交叉和预弯曲等补偿措施加以补偿，通常是三种方法并用的补偿效果最好。单用某一种补偿方法其补偿作用都有局限性。如中高度法适用的物料性质和压延厚度均应固定，最多亦只能对原料的流变性能和厚度的限制略微放宽，否则补偿效果很差。表 4-19 为  $\phi 700\text{mm} \times 1800\text{mm}$  斜 Z 型四辊压延机

各辊筒凹凸系数的配置。

表 4-19  $\phi 700\text{mm} \times 1800\text{mm}$  斜 Z 型四辊压延机辊筒的凹凸系数配置

辊筒	1 <sup>#</sup> 辊筒	2 <sup>#</sup> 辊筒	3 <sup>#</sup> 辊筒	4 <sup>#</sup> 辊筒
中高度/mm	0.06	0.02	0	0.04

当用轴交叉法将辊筒中央和两端调整到厚度符合要求时,在其两侧的近中区部分却出现了偏差,即轴交叉产生的弧度超过了因分离力所引起的弯曲之影响,致使产品在这里偏薄,轴交叉的角度愈大,这种现象愈甚。但在制品较厚时,这一现象并不突出。

预弯曲法又叫预应力法。因需要的预应力太大(达几十吨,甚至几百吨)而大大增加了辊筒轴承的负荷,并降低了轴承寿命,实际使用中只能用到需要量的十分之几,故亦不单用。但该法可保证辊筒始终处于工作位置,通常称为“零间隙”位置,以克服辊筒的浮动现象。另外,用精密的滚柱轴承代替滑动轴承也是克服的方法之一。

(2) 辊温 压延时,压延机辊筒端部的温度通常比中央部位低,这是因为轴承的润滑油带走了一部分热量,另一方面是辊筒不断向机架传热而散失热量。辊筒表面温度不均匀,必然会导致压延后的制品断面膨胀不均匀,致使产品两边厚度较中间大。

克服辊筒轴向表面温差的方法是可在温度较低的部位采用红外线或其他方法补偿加热,或者在辊筒两边近中间区域采用风管进行冷却,但这样又可能会造成产品的内在质量不均匀。因此,保证产品沿横向断面厚度均匀的关键仍在于合理设计和运用各种补偿方法。

#### 4. 冷却定型阶段的影响因素

(1) 冷却 冷却必须适当,若冷却不足,冷却后的薄膜容易发粘起绉,卷取后的收缩率也比较大;过分地冷却,会因辊温过低而凝结水珠,亦会影响产品质量。这在潮湿天气尤需注意。

(2) 冷却辊道的结构 冷却辊进水端辊面温度必然低于出水端的温度,故两端薄膜的冷却程度也就不一样,收缩率出现差别。应改进冷却辊的流道结构,才能使辊筒两端的温度均匀。

(3) 冷却辊速比 冷却辊的速比亦应适当,过小会使薄膜发绉;过大,产品会产生冷拉伸现象而导致收缩率增大,故操作时必须严格控制速比在要求的适当范围。

#### (九) 塑料压延成型工艺的发展

近年来,塑料的压延成型正向着大型、高速、自动化、精密和多用等方向发展。

(1) 压延机的大型化 压延机的大型化主要表现在辊筒直径和数量的增加。例如初期的压延机都是三辊,其大小为  $\phi 350 \times 1000$  或  $\phi 450 \times 1250\text{mm}$ ,而目前使用的压延机大多数是直径大于 600mm 以上的四辊压延机。

压延机的大型化可使产量大幅度增加。例如辊筒直径为 600mm 的压延机,其辊筒直径比  $\phi 450\text{mm}$  的只增加了 0.3 倍,但在同一转速下的产量比  $\phi 450\text{mm}$  的压延机可提高 0.7 倍。不管从投资或维持费用来说,压延机的大型化都是有利的。在生产效率相同的条件下,大型压延机的转速可以降低,这又便于进行操作控制。另外,辊筒直径增加之后,还可减小其挠度的影响,有利于提高压延制品厚度的均匀性;辊筒的直径加大,还可允许同时加大辊筒的长度,便于制造幅宽更大的压延制品。

(2) 压延成型工艺的机械化与自动化 随着压延机械的大型化,压延工艺全过程的机械化自动化水平也大大提高,以适应整个压延联动流水作业过程各工序的要求;而且在设备结

构和运转方式上都有不少的改进和创造。

(3) 压延牵伸(拉伸扩幅) 若在压延机后面配备一台扩幅机, 就可以利用较小规格的压延机生产尺寸较宽的宽幅软质薄膜。这对节约设备的投资、减少动力消耗, 以及利用现有的中、小型设备压延幅度较大的宽幅制品, 都具有重要意义。

扩幅装置是设置在轧花辊之前左右两边的一对环形皮带, 如图 4-34。环形皮带由前后两个皮带轮支承, 若两个皮带轮的中心距离较大, 则可在两轮之间增添适当大小的小托滚, 以使压力均匀。两边的环形皮带各有一套传动装置, 由直流电机经减速带动下面环形皮带的前皮带轮转动。前皮带轮座能前后移动, 以使环形皮带张紧。左右两边的环形皮带可沿着后部皮带轮摆动。改变环形皮带的摆动角度, 便可获得不同宽幅的制品。

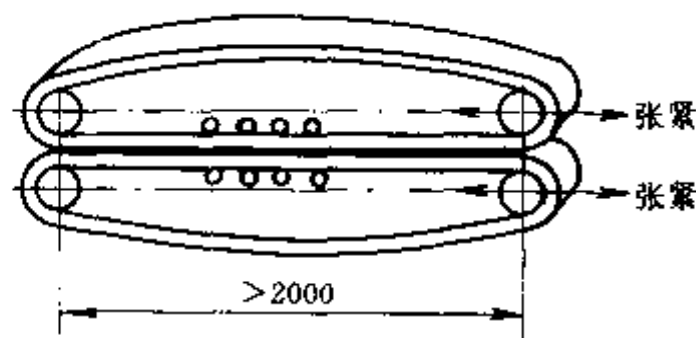


图 4-34 环形皮带示意图

操作时, 当薄膜从引离辊引出后, 立即将薄膜的两边夹在左右两侧的环形皮带上, 然后在环形皮带的前进中使薄膜逐步向两边扩幅, 如果进入的薄膜幅宽为 2.3m, 经扩幅后可达 4.3m, 切去两边的多余边料后可得到宽度为 4m 左右的成品。此装置的扩幅率(扩大后的幅宽与原宽之比)最大约为 1.85 左右, 厚度的变化率与此相同, 扩幅装置如图 4-35。

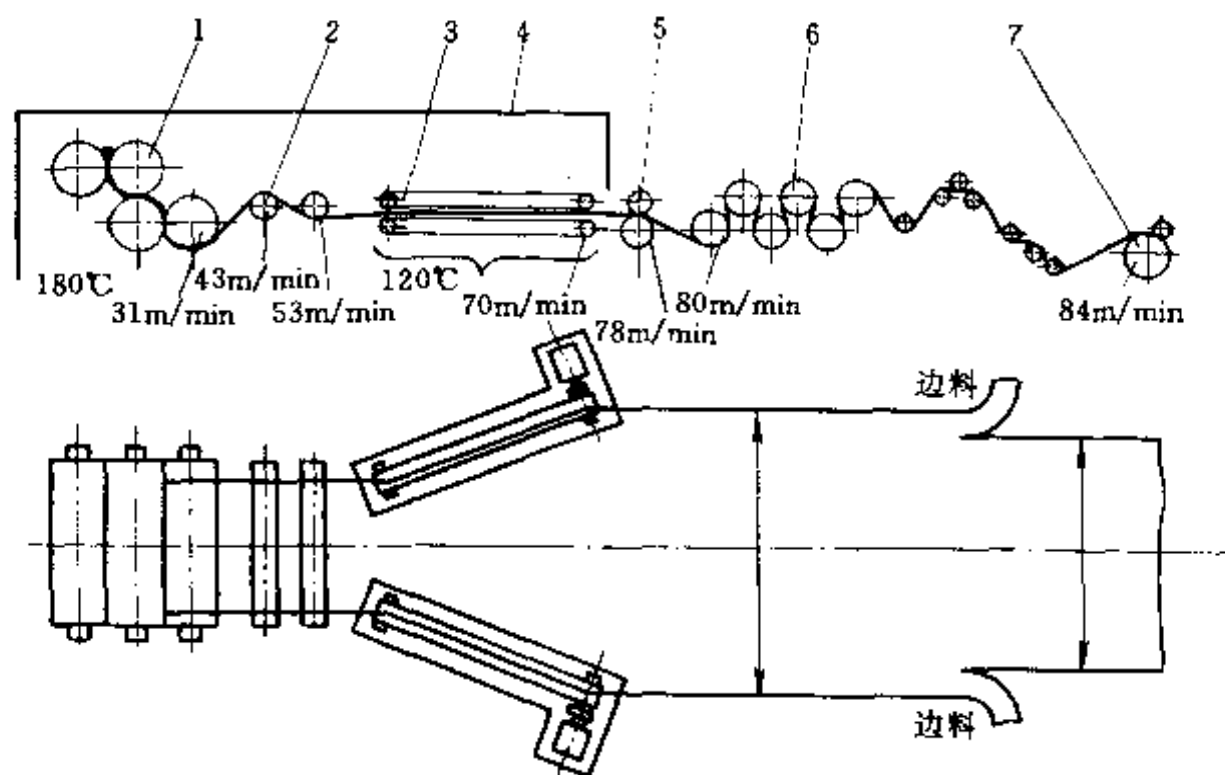


图 4-35 压延薄膜扩幅装置示意图

- 1—压延机; 2—引离辊; 3—扩幅机; 4—保温罩;  
5—压花辊; 6—冷却辊; 7—卷取装置

### 习题与思考题

1. 压延加工的目的及其对操作和产品质量的要求是什么?
2. 橡胶压延时对压延机的喂料方式有什么要求, 为什么?
3. 压延时, 压延机的辊筒为什么会产生挠度, 对压延质量有何影响? 说明对挠度有何补偿方法, 并比较其优缺点?

4. 何谓织物贴胶、擦胶和半擦胶？比较其优缺点。
5. 橡胶压延后为什么会收缩变形，收缩率大小与哪些因素有关？如何减小胶料的压延收缩率？
6. 胶料热炼的目的和要求是什么？织物为什么要浸胶和涂胶及热处理？浸胶质量和哪些因素有关？
7. 压延成型工艺能够生产哪些橡胶和塑料制品？以软质 PVC 薄膜为例说明压延过程中的影响因素。
8. 何谓压延效应？产生的原因及减小的方法是什么？

## 第五章 橡胶与塑料的挤出

挤出是使高弹态的橡胶和晶态（或玻璃态）的塑料在挤出机机筒及转动着的螺杆的相互作用下，受到输送、剪切、混合、挤压，在此过程中，物料在外加热及内摩擦剪切作用下逐步升温塑化或熔融成为粘流态流体，并在一定的压力和温度下连续均匀地通过机头口型成型出各类具有复杂断面形状的制品。

挤出是橡胶、塑料的主要工艺过程之一。在橡胶加工中，它可用来成型轮胎胎面胶条、内胎胎筒、纯胶管、胶管内外层胶和电线电缆等半成品，也可用于胶料的过滤、造粒、生胶的塑炼及上下工序的联动。如密炼机的混炼挤出下片和热炼后对压延机的供胶等；而在塑料加工中，则可用各种薄膜、中空制品、板材、片材、管材及异型材的成型加工。

与其他成型方法相比，挤出成型有以下特点。

①操作简单、工艺控制较容易，可连续化、自动化生产，生产效率高，产品质量稳定。

②应用范围广。通过挤出机螺杆和机筒的结构变化，可突出塑化、混合、剪切等作用中的一种，与不同的辅机结合，可以完成不同工艺过程的综合加工，如挤出机与压延机配合生产薄膜，与密炼机配合作混炼下片，还可与造粒机配合造粒。

③可根据产品的不同要求，通过改变机头口型成型出各种断面形状的成品（如各类塑料型材）或半成品（如各类胎面胶、内胎胶等）。也可两机复合压出不同成分胶料或多色的复合胎面胶。

④设备占地面积小、质量轻、机器结构简单、造价低、灵活机动性大。

挤出工艺的主要设备是挤出机，其加工原理为挤出成型工艺过程打下了基础。挤出机按加工物料的不同可分为“橡胶挤出机”和“塑料挤出机”两大类。按其螺杆数量又可分为单螺杆、双螺杆或多螺杆挤出机，目前以单螺杆挤出机应用最广泛。

### 第一节 挤 出 机

挤出机（也叫压出机）的规格用螺杆的外径表示，并于前面冠以“SJ”或“XJ”，S表示塑料；X表示橡胶；J表示挤出机。如SJ-90表示螺杆外径为90mm的塑料挤出机，而XJ-200则表示螺杆外径为200mm的橡胶挤出机。挤出机的主要技术特征有：螺杆直径、长径比、压缩比、转速范围、螺杆结构、生产能力、功率等。目前，中国的挤出机表示和主要技术参数已标准化，有关的技术特征可从国家颁布的橡胶及塑料挤出机标准中查到。

挤出机的结构通常由机筒、螺杆、加料装置、机头（口型）、加热冷却装置、传动系统等部分组成，下面分橡胶及塑料挤出机加以介绍。

#### 一、塑料挤出机

塑料挤出机结构如图5-1所示。

##### （一）机筒

机筒是挤出机的主要工作部件之一，物料经由机筒上的加料口进入机筒与螺杆之间，当螺杆转动时，在机筒和螺杆的共同作用下，物料受到剪切塑化和挤压被推向机头口模而压出。在此过程中，为保证挤出成型在要求的工艺温度范围内进行，通过对机筒的加热或冷却来实



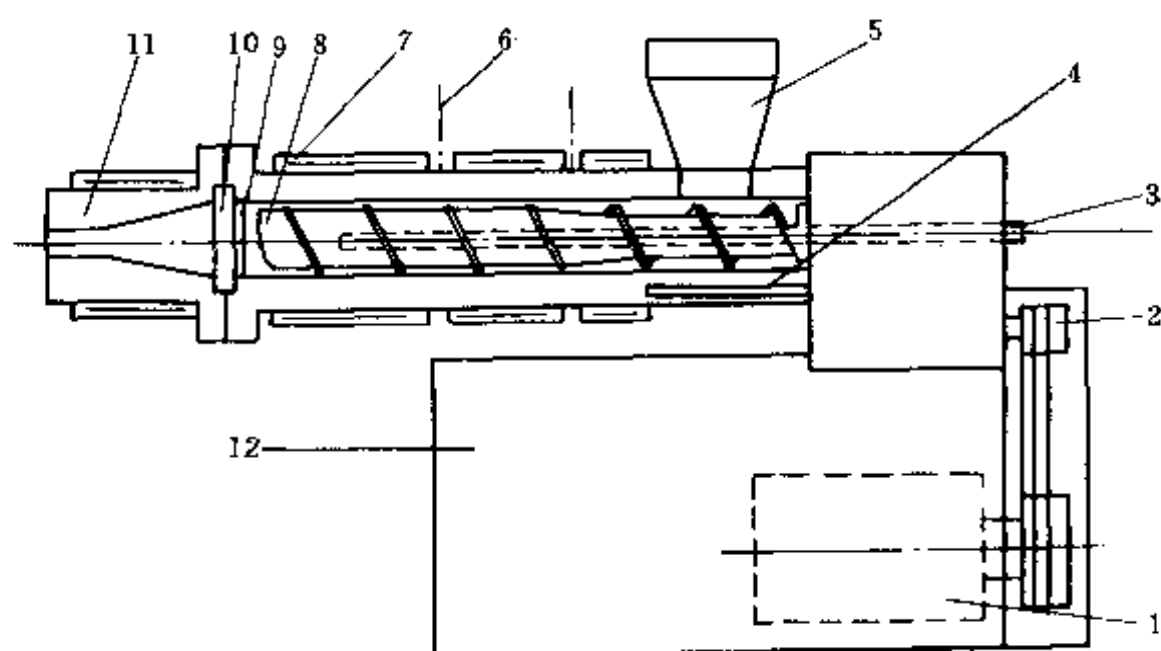


图 5-1 单螺杆挤出机示意图

- 1 电动机；2—减速装置；3—冷却水入口；4—冷却水夹套；5—料斗；6—温度计；  
7—加热器；8—螺杆；9—滤网；10—粗滤器；11—机头和口模；12—机座

现对物料的温度调节，因此机筒可看作是受压和受热容器。挤压时机筒内的压力可达 55MPa，工作温度一般为 180~250℃。通常机筒可以是一个钢制圆筒，材料常用 45 号钢内壁镀铬或 40Cr 钢内壁氮化处理，以保证其具有较高的硬度、强度和耐腐蚀性。为了节约钢材，提高机筒的使用寿命及便于维修，机筒内可装一个合金衬套。

机筒通常采用电阻式加热元件或电感应式加热箔进行加热。较老式的挤出机用蒸汽或热油循环加热，虽然加热均匀，但由于装置复杂，温度范围有限，现在已很少采用。加热元件通常分为几个区段排列，以控制挤出时各区段不同的温度要求。为了防止螺杆内的物料摩擦过热，并使机筒控制在适当温度，除特殊情况外，均要冷却机筒。冷却的方法是在控制段利用鼓风机进行空气冷却，或在铸铝加热器中的不锈钢管内以及在料筒外壁的沟槽中卷绕的管内通冷却水或油。加热及冷却的控制是在各区段中间部位靠近机筒内壁处插入热电偶或测温电阻件，将输出信号输入到温度指示调节计中自动调节。图 5-2 是几种机筒加热冷却方式。

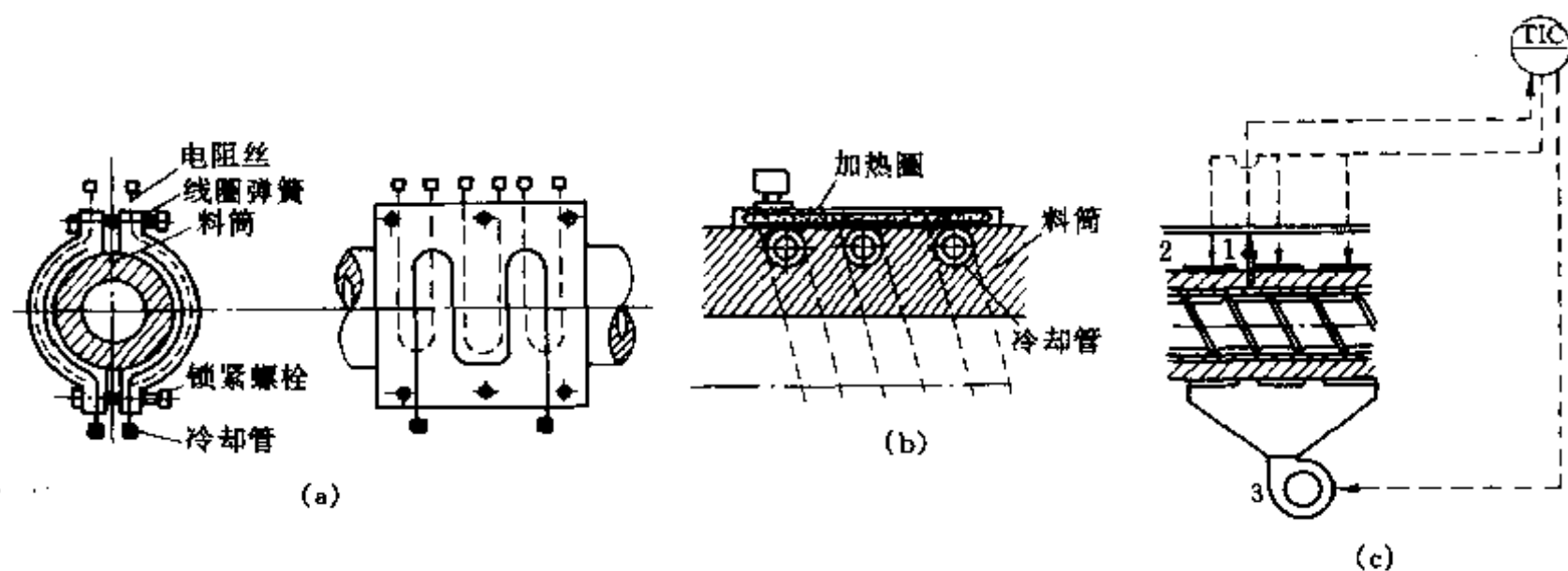


图 5-2 机筒加热冷却方式

- (a) 铸铝加热器中铸入冷却水管及电阻丝法；(b) 料筒表面直接卷绕冷却水管法；(c) 鼓风空气冷却法  
1—热电偶；2—加热器；3—鼓风机

## (二) 螺杆

螺杆是挤出机的主要工作部件，其工作部分的螺纹结构对挤出工艺有决定性的影响。下

面对其结构特点及性能参数作以简单介绍。

螺杆一般分为三段：加料段、压缩段（也叫塑化段）和计量段（或称均化段、挤出段），见图 5-3。螺杆各段的职能不同，加料段主要是输送物料、压缩段的作用是压实、塑化物料，而计量段则是进一步均匀塑化物料并定温定量地挤出熔融物料。

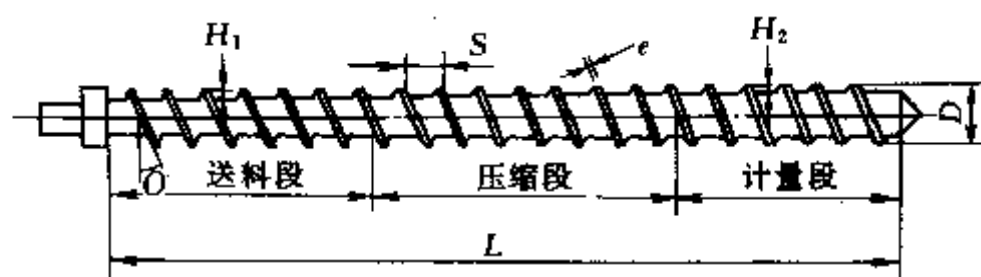


图 5-3 螺杆示意图

$H_1$ —送料段螺槽深度； $H_2$ —计量段螺槽深度； $D$ —螺杆直径；

$O$ —螺旋角； $L$ —螺杆长度； $e$ —螺槽宽度； $S$ —螺距

1. 性能参数 表征螺杆特性的主要参数有：直径（ $D$ ）、长径比（ $L/D$ ），压缩比，三段长度分配，螺纹升角，螺纹宽度等。螺杆直径的大小，决定了挤出机生产能力的高低和挤出制品形状的大小。而长径比则代表了螺杆的有效工作长度  $L$  与直径  $D$  之比，增大长径比可使物料充分塑化，同时还能产生较大的压力，使制品更密实。螺杆加长后，逆流和漏流减小，因此可提高转速来增大挤出量。一些难加工的塑料，要求较高的温度和压力，应选用长径比较大的螺杆来加工。但长径比过大会使物料塑化过度，对一些热敏性物料还会引起过热分解，此外长螺杆加工及装配困难，功耗也增大，因此长径比的选择要根据物料进行选取，且不能无限制地增加，目前长径比多在 25 左右，最大的可达到 43。

在挤出过程中，物料受压缩和熔化后会引引起密度的变化，挤出制品的密度与加料时物料的表观密度之比称为物料的压缩比，因此螺杆的几何容积也必须适应这一变化，通常是使螺杆的螺槽容积逐渐缩小，如图 5-3 中所采用的是等距变深型螺杆，即螺杆全长上螺距  $S$  不变，而螺杆的根径则由加料段的最小变至挤出段的最大，从而使得  $H_1 > H_2$ ，带来了容积的变化。通常把加料段初始螺槽容积与挤出段最后的螺槽容积之比称为几何压缩比，它可保证计量段有充足的供料，使得挤出过程中的物料易于升温，并在逐渐压缩的情况下向加料段排出掺杂的空气，保证了挤出制品质量的均匀性及致密性。表 5-1 为各种塑料所采用的螺杆的几何压缩比。压缩比的范围在 1.5~5 之间，其值根据不同的塑料，不同的聚集状态及制品形状进行选择，一般粉料的压缩比大于粒料，挤出薄壁制品时的压缩比大于厚壁制品。

表 5-1 塑料适用的螺杆压缩比

物 料	压 缩 比	物 料	压 缩 比
硬 PVC (粒)	2.5 (2~3)	ABS	1.8 (1.6~2.5)
硬 PVC (粉)	3~4 (2~5)	POM	4 (2.8~4)
软 PVC (粉)	3.2~3.5 (3~4)	PC	2.5~3
软 PVC (粒)	3~5	PPO	2 (2~3.5)
PE	3~4	聚砜 (片)	2.8~3
PS	2~2.5 (2~4)	聚砜 (膜)	3.7~4
纤维型塑料	1.7~2	聚砜 (管、型材)	3.3~3.6
PMMA	3	PA-6	3.5
PCTFE	2.5~3.3 (2~4)	PA-66	3.7
聚全氟乙丙烯	3.6	PA-11	2~8 (2.6~4.7)
PP	3.7~ (2.5~4)	PA	3
		聚酚氧	2.5~4

螺杆三段的长度分配与物料的性能有关。对于无定形或高度增塑的塑料，加料段可以很短，占（10%~25%） $L$ ，甚至不要；对于熔点明显高的结晶物料，如尼龙，加料段则要长，以使物料熔化，可达（30%~60%） $L$ ，而它的压缩段长度可只等于螺杆直径，一般为（3~5） $D$ ，因为尼龙熔体粘度相对低，即使迅速压缩，螺杆扭矩也不会过大。而像乙烯基类、改性聚苯乙烯、聚烯烃之类逐渐软化的聚合物，要求有较长的压缩区，故压缩段的长度可取（50%~60%） $L$ 。计量段的主要功能是保证挤出量稳定，使后续成型的产品形状尺寸及性能不会波动，此段的螺槽截面可以不变。对于热敏性塑料（如聚氯乙烯），计量段应短些或者不要，以免物料在此段停留过长而产生过热和降解。而聚烯烃类则希望在这段得到进一步均化，通常可取计量段长度为（20%~25%） $L$ 。

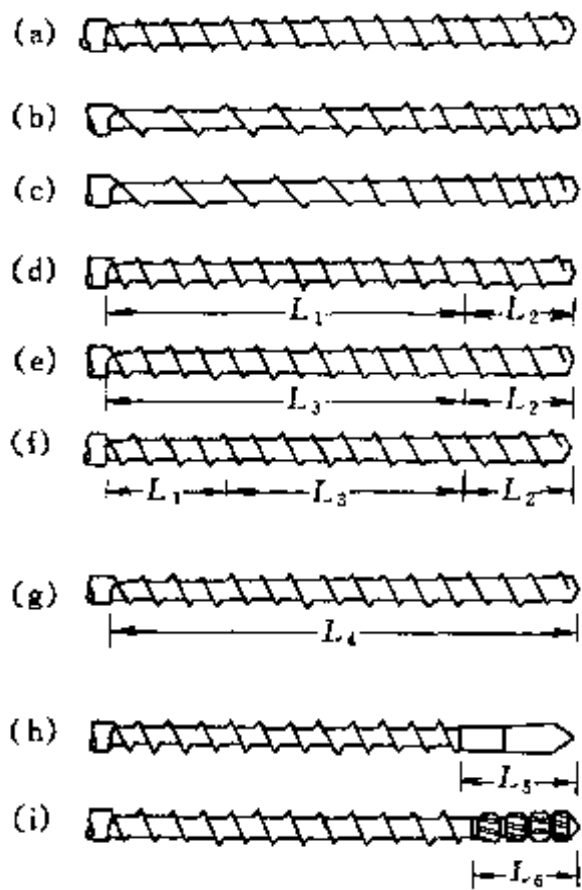


图 5-4 螺杆的形状与类型

(a) 等螺距、螺槽渐浅型；(b) 变距等深型；(c) 变距变深型；(d) 计量型加料段和计量段等深；(e) 计量型压缩段渐浅计量段等深；(f) 计量型（加料段和计量段等深；压缩段渐浅）；(g) 槽深渐浅型；(h) 分流；浅流梭型；(i) 杜尔麦基式型（螺棱混合头） $L_1$ —加料段螺槽等深； $L_2$ —计量段螺槽等深； $L_3$ —压缩段螺槽渐浅； $L_4$ —螺槽渐浅； $L_5$ —鱼雷头； $L_6$ —螺棱混合头

螺纹升角的大小与物料的形状有关。物料的形状不同，对加料段的螺纹升角要求也不一样。通常  $30^\circ$  的升角最适合于细粉状塑料； $15^\circ$  左右适合于方块料；而  $17^\circ$  左右则适合于球、柱状料。在计量段，根据理论公式，螺纹升角为  $30^\circ$  时产量最高。不过，通常取螺距等于直径的螺纹升角为  $17^\circ 41'$ ，此时螺杆最易加工，而且对产量影响不大，螺纹的旋向一般为右旋。

螺纹的宽度一般取（0.08~0.12） $D$ ，但截面通常为梯形，靠近螺槽底部的较宽，其根部应用圆弧过渡。

## 2. 结构特点

螺杆的种类很多，按结构可分为普通螺杆和新型螺杆两大类。普通螺杆根据螺距的变化和三个功能段的变化大致有 9 种型式，如图 5-4 所示。

根据螺距和螺槽的变化，螺杆可分为若干种，其中等距变深型螺杆容易制造，成本低；物料与机筒接触面积大，易于传热，有利于物料的压缩、熔融和塑化；进料段螺槽深有利于吃料，因而应用最广。缺点是不适于压缩比大的小直径螺杆。结合上面所提到的螺杆的分段，可知这类螺杆主要有两种，其中螺槽深度渐变的螺杆适用于非晶型聚合物，如 PVC 等。等距突变型螺杆则适用于结晶型聚合物，如 PE 等。突变段长度为（3~5） $D$ ，突变在熔融段。

新型螺杆是在普通型螺杆的基础上发展起来的，它可增进螺杆某方面的功能，提高塑化能力。

分离型（BM 型）螺杆，结构如图 5-5（a）所示，在加料段末端，固体料开始熔融，此时在螺杆上附加一条螺纹，其始端与主螺纹相交，升程大于主螺纹，使得主螺纹所包容的螺槽容积由大变小，而副螺纹所包容的螺槽容积则由小变大，迫使主螺槽中的熔体越过副螺纹顶隙进入副螺槽，增加了固体料与机筒壁的热交换，即使有未熔融的小粒料越过螺棱顶时，亦会受到高剪切而熔融，这种螺杆输送稳定，挤出均匀。

图 5-5（b）所示为屏障型螺杆。它是以普通螺杆为主体，在均化近末端设置屏障段，以使残余固态料彻底均化和熔融。塑化不良的小颗粒在屏障间隙受到高剪切作用，屏障槽产生

的涡流运动与螺杆产生的圆周流动使物料得到良好的混合,屏障头的设置还使得内压增加,并可提高 20%~30% 的产量。

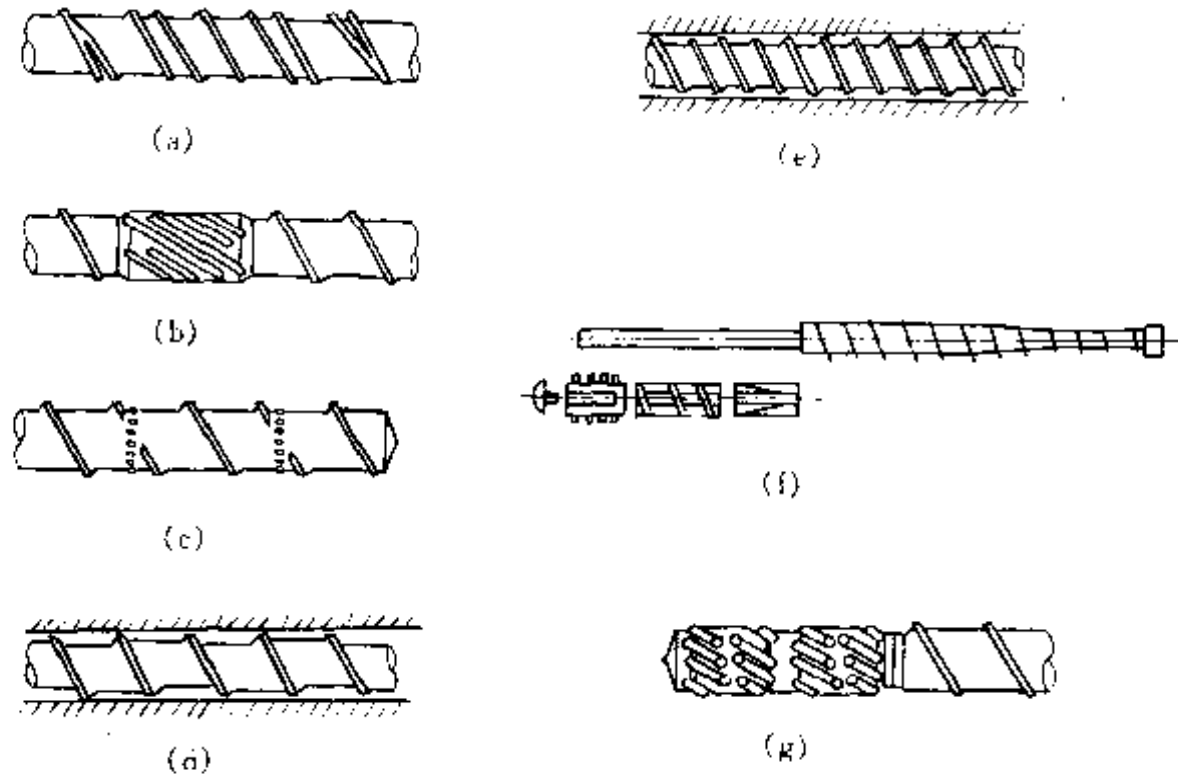


图 5-5 几种新型螺杆

(a) BM 型 (分离型); (b) 斜槽式屏障型; (c) 销钉型; (d) 偏心波型;  
(e) 轴向波型; (f) 组合型; (g) 分配混合型

销钉型螺杆是在塑化段或均化段末的螺槽中,设置了一定数量的销钉,向前流动的物料受到销钉的作用,不断地分流汇合,提高了物料的混合及均匀分散效果,且具有较低的挤出温度。图 5-5 (c) 所示为其中一种类型。

波状螺杆的作用是使固体料受到周期性地压缩和膨胀,促进混合和熔融,它的位置在塑化段末至计量段之处,螺槽根部是偏心的,偏心部位按螺旋形移动,见图 5-5 (d);另一种是在主螺纹中间设置附加螺纹,形成两个螺槽,两者的深浅变化相反,结构见图 5-5 (e)。

图 5-5 (f) 是组合型螺杆,螺杆基体上装上各种元件,以促进混合、塑化并提高产量。

分配混合型螺杆是根据静态混合器的原理设计的,在螺杆末端镶上若干混炼元件,可以改进物料沿轴向或垂直向的温度均匀性,加速均匀塑化作用。

### (三) 传动系统

螺杆转动时所需的扭矩和转速靠传动系统提供,因此传动系统要满足螺杆转动所要求的功率、转速及调速范围,并要求有较高的传动效率。目前挤出机常用的传动方式有以下几种:一种由异步电动机和减速箱组成,靠变速齿轮的调节来变速,调速范围 3~4,功率也较小。一种是整流子电机和减速器组成,靠电流本身调速,电机得到合理的利用,调速范围为 1:3 或 1:6,但成本较高;还有一种是直流电动机和减速机调速,变速范围广,可达 1:9,启动平稳,采用可控硅控制直流电机取代昂贵且庞大的直流发电机组,则为直流电机的应用开辟了更有利的条件。当然也有用液压马达驱动螺杆转动的,但受到液压传动制造水平的限制,应用还不广泛。

单螺杆挤出机的螺杆转速范围一般是 10~100r/min,而电机在 1000r/min 左右,因而还要配备减速箱。如果螺杆转速在 100r/min 以上,可用皮带轮减速,有些小直径挤出机,螺杆转速达 1000r/min 左右,可直接用电机带动。

### (四) 加料装置

机身的加料口上方连接有加料斗,它主要起均匀供料的作用,并可以干燥或预热原料。料斗有圆锥形、圆柱形+圆锥形、矩形、正方形等形状,加料口沿螺杆轴向的长度约为 $(1\sim 1.5)D$ ,进料侧有 $7^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 的倾斜角,料斗底部有调节或截断进料的装置,还设有观察孔。挤出机加料的方式主要为两种,一种是重力加料,一种为强制加料。重力加料最好设料位控制装置,以免物料在料斗中架桥,也可用搅拌器。强制加料能使进料均匀,还能强化加料段输送能力,提高机台的生产能力和制品的质量。在加料口周围设有冷却夹套以防料斗中的料受机筒影响温度过高而发粘,致使加料不畅。

#### (五) 过滤器

当物料离开计量段时,为避免有杂质、未熔冷料进入机头口模,并减少螺杆带来的旋流作用,在机头与螺杆之间常装有过滤器。它通常为—块碟形的多孔钢板,厚度约为 $0.2D$ ,上面钻有直径为 $3\sim 6\text{mm}$ 排列有规律的圆孔。挤出薄膜、片封或一些扁平制品时,则用带缝隙的过滤器,以使物料到达口模时具有所需要的流动分布。多孔板上可加用过滤网,滤网用几层金属丝筛网组成,过滤器与螺杆头部的距离要适中,它们之间的容积一般小于或等于计量段一个螺槽的容积。

#### (六) 机头和口模

机头是口模与料筒之间的过渡部分,其长度和形状随所用塑料的种类、制品的形状、加热方法及挤出机的大小和形式而定。

口模是制品横截面的成型部件,它是用螺栓或其他方法固定在机头上的。如果口模机头连为一个整体,可统称为机头。

机头的作用是使物料由螺杆挤出时的旋转运动变为直线运动,产生必要的成型压力,保证制品密实,使物料进一步均匀塑化,成型为制品型坯。因此,机头和口模结构的好坏、对制品的产量和质量影响很大,其尺寸一般根据实践经验及流变学知识来确定。这里提出一般的原则。

①机头内物料流经的通道,都应做成光滑流线型的,以免物料在流道中滞留而发生分解,同时减少流动阻力,使横截面流动速度相等。流道不能突然扩大或缩小,更不能存在死角。

②机头成型部分的长度,必须考虑挤出物料的离模膨胀,保证有必要的定型时间,使物料挤出后具有规定的断面形状。机头成型部分的横断面积应小于机筒内孔的横断面积,并沿出口方向逐渐减少,形成一定的压缩比,以保证物料有足够的压力,使制品均匀密实,无融接痕。

③机头和口模应有足够的刚度,以免在工作压力下使流道变形。另外,机头结构上还应具有能调节周边上流率分布的装置,以保证制品的尺寸。

由于各类制品的机头口模结构不同,故在工艺过程部分将结合各工艺介绍相应的机头口模结构。

## 二、橡胶挤出机

### (一) 挤出机结构

橡胶挤出机结构简图如图 5-6 所示。橡胶挤出机基本结构组成和主要参数名称与塑料挤出机相同,但在具体的结构及参数数据上却有差别。

橡胶的加工温度低于塑料加工温度,挤出过程其温度在 $30\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之间,通常在 $100^{\circ}\text{C}$ 以下,所以橡胶通常采用螺旋夹套供加热冷却用,见图 5-6 所示。长径比较大的挤出机在塑化段和挤出段还可采用轴向钻孔机筒,以强化冷却效果。加热一般用蒸汽,冷却常用水。

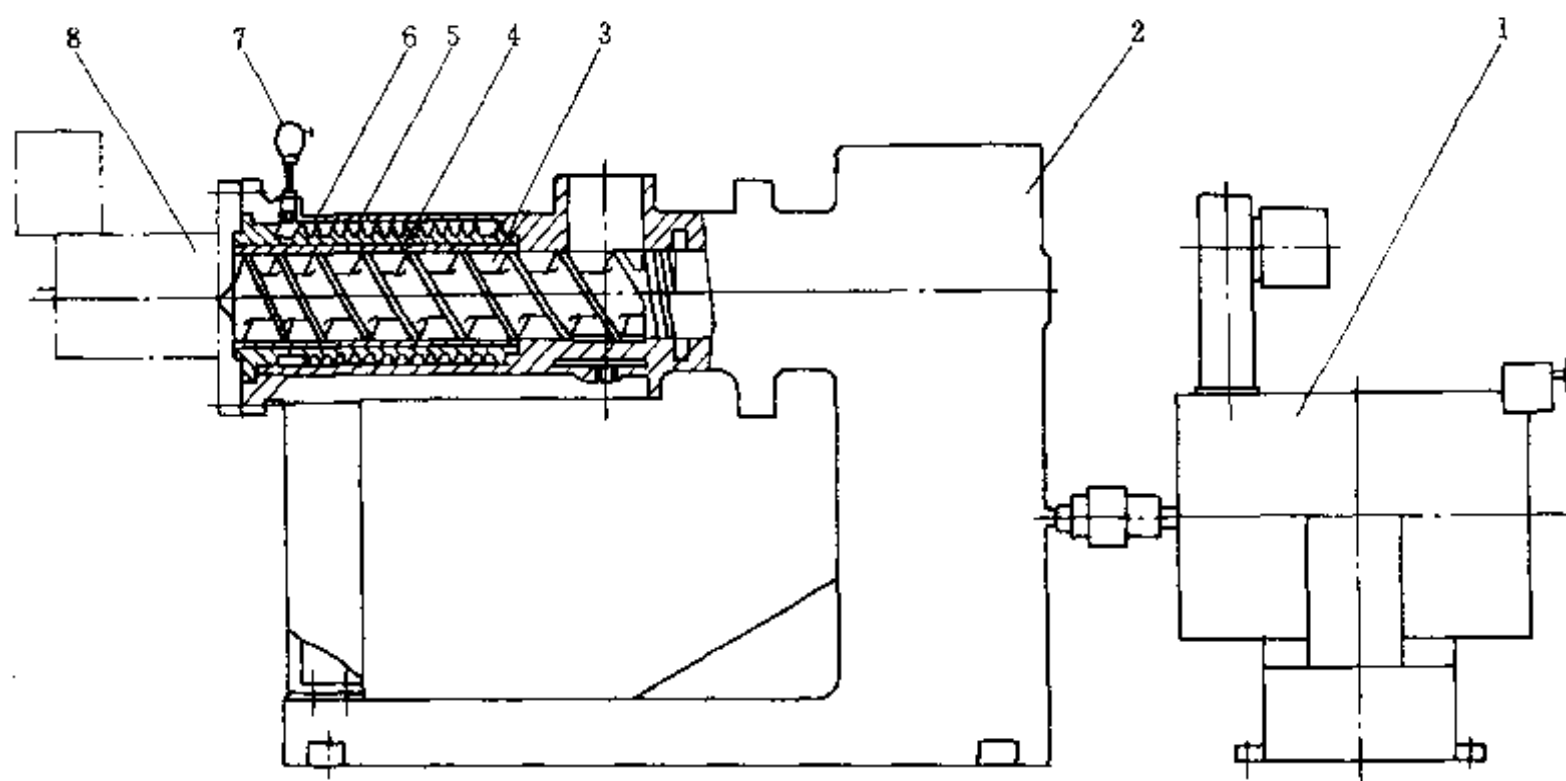


图 5-6 橡胶单螺杆挤出机

1—整流子电动机；2—减速箱；3—螺杆；4—衬套；5—加热、冷却套；6—机筒；7—测温热电偶；8—机头

橡胶挤出机加料以条状或块状胶料为主，所以其加料口上方一般不设加料斗，加料口的形式如图 5-7 (a) ~ (d) 所示几种形式。加料口一般与螺杆成  $33^\circ \sim 45^\circ$  的倾角，以利于胶料沿螺杆底部卷入机筒内，见图 5-8。有的挤出机为了满足自动连续供料的需要还在螺杆旁加一个旁压辊，或在加料口上方设有导辊，如图 5-7 (c)、(d)。

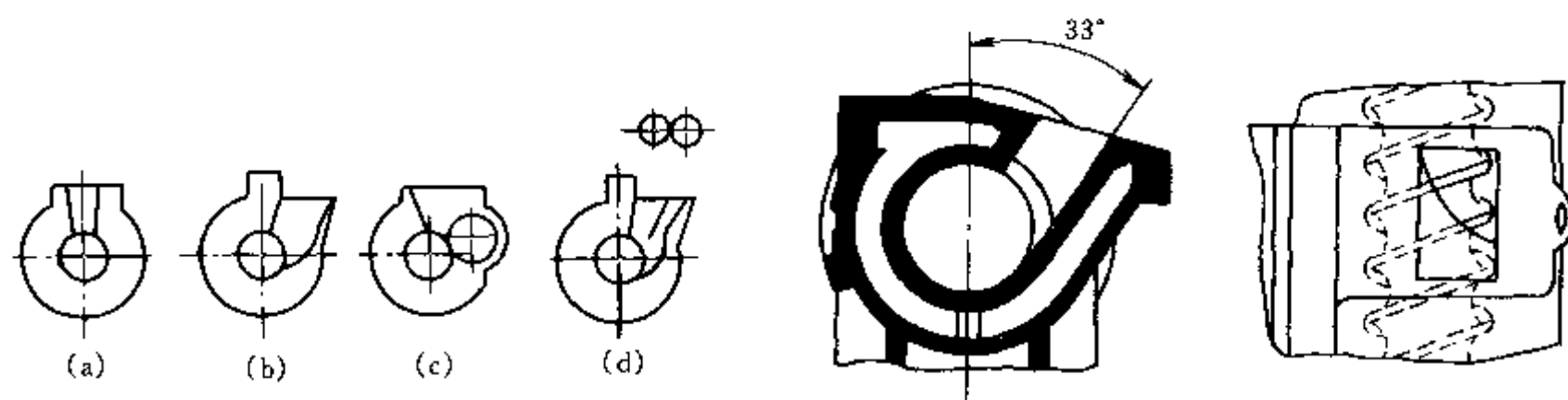


图 5-7 橡胶挤出机的加料口形式

图 5-8 倾斜式加料口具体结构

橡胶挤出机螺杆的螺纹有单头、双头两种形式。单头多用于挤出硬性胶料，如滤胶；双头多用于挤出塑性高的塑料，如压出造型。双头可使出料均匀。为利于加料，又保证出料均匀性，可采用加料段为单头，出料段端为双头的复合型螺纹。螺杆主要是利用等距不等深来实现压缩比。

橡胶挤出机根据加入胶料的温度不同，可分为热喂料挤出机和冷喂料挤出机两大类。热喂料挤出机加入的是经过热炼工序的具有较高温度和可塑度的胶条。而冷喂料挤出机加入的胶料是处于室温状态的较硬胶条和块状料，为此它需要强化其加热塑化的功能。因此这两类机台的差异主要在于挤出系统。

热喂料挤出机长径比一般在  $4 \sim 5$  之间，压缩比范围在  $1.3 \sim 1.4$  之间，用于滤胶时其压缩比为 1。

冷喂料挤出机长径比在  $8 \sim 16$  之间，冷喂料排气挤出机则在  $16 \sim 22$  之间。冷喂料挤出机



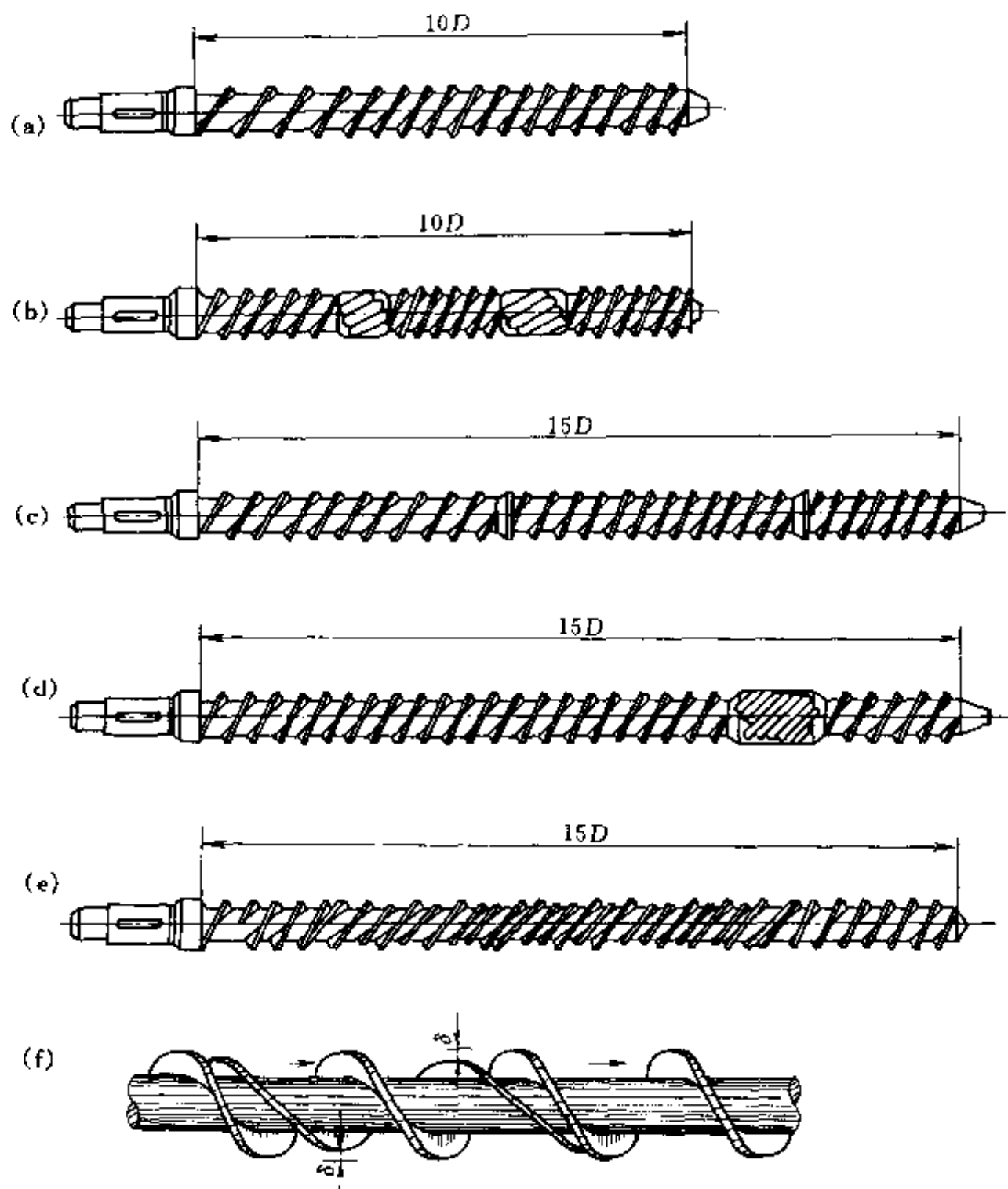


图 5-9 冷喂料挤出机螺杆螺纹的结构形式

(a) 等深不等距型；(b)，(c)，(d) 带混合段的等距不等深型；  
(e) 带主、副螺纹的复合型；(f) 主、副螺纹结构放大图

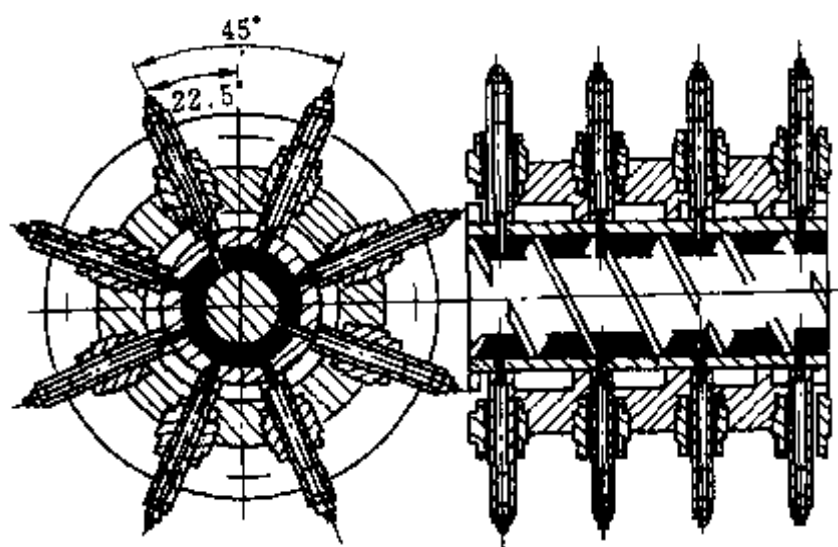


图 5-10 销钉机筒

压缩比也比较大，可达 1.6~1.8。为了改善胶料的混合均匀性和温度的均匀性，螺杆的设计要较热喂料机复杂，其螺杆常分为三段设计。冷喂料挤出机螺杆的几种代表性结构如图 5-9 所示。目前多采用主副螺纹形（即分离型），结构如图 5-9 (e)、(f)。而销钉机筒挤出机，是近年来挤出技术的最新成就之一。其结构如图 5-10 所示，它的机筒上呈径向分布有几圈销钉，这些销钉可径向调节与螺槽底部的间隙，机筒上的销钉可使螺槽中的胶料不断受到纵向分割和低速剪切，强化了胶料的混合和均化作用。且温度均匀温升又不会过高，具有较好的热交换作用和自洁性能。



图 5-11 挡板式螺杆结构

随着挤出工艺的发展, 橡胶挤出机也出现了多种不同结构的混炼型机台。这类挤出机主要是增加了一些混炼元件或设计了一些混炼螺杆, 以打破胶料在挤出过程的层流运动, 产生紊流, 而又不产生压力降, 从而获得混炼功能。但是, 到目前为止, 这些挤出机中混炼段的剪切力还较低, 不足以使胶料中粗粒子配合剂分散为更小的粒子, 只能起宏观分散和分布混炼作用, 而不能产生微观分散或分散混炼作用, 图 5-11、图 5-12、图 5-13 为具有代表性的挡板式挤出机、传递式混炼机和槽穴式混炼挤出机。

挡板式混炼挤出机(也称 EVK 型螺杆挤出机)的螺杆设有三头螺纹, 在螺纹与螺纹之间有一些横向挡板, 沿螺纹突棱的螺旋线方向还设有一些纵向挡板。横向和纵向的挡板高度低于螺棱, 横向挡板与纵向挡板以一定角度连接成一个顶点, 称为分流点或分流节, 胶料在此点受到挡板的作用被剪切、撕裂并汇合, 经过多个分流点后, 胶料可获得充分混炼和塑化。

传递式螺杆在混炼段内, 其螺槽沿螺杆长度方向递减, 直至消失; 相反, 机筒上与螺槽相对应的螺旋槽则由浅变深。因此沿螺槽向前移动的胶料从螺杆逐渐移到机筒上, 在下一区段, 机筒上的螺槽逐渐变浅并消失, 而螺杆上对应的螺槽则逐渐加深, 使胶料重新回到螺杆上, 如此往复多次, 促使胶料得到有效的混炼。

槽穴式混炼机由普通压出机与均化头组成, 均化头在螺杆和机筒上均有成排的半圆球形槽穴。它装配在螺杆末端, 当胶料进入一个槽穴时, 经历一次简单的剪切作用; 当胶料转移到下一槽穴时, 即受到切割, 并翻转  $90^\circ$ 。

橡胶挤出机的机头结构主要分为圆筒形、扁平形、T 型和 Y 型四类。圆筒形用于压出圆形或小型制品, 如胶管、内胎、密封条等; 扁平型用于压出宽断面半成品, 如外胎胎面、胶片等扁平制品; T 形和 Y 型机头用于胶料压出方向与螺杆成  $90^\circ$  (T 形) 和  $60^\circ$  (Y 形) 角的情况, 如电线电缆包胶、钢丝和胶管的包胶等。此外还有各类复合挤出机头。

## (二) 挤出机的选用

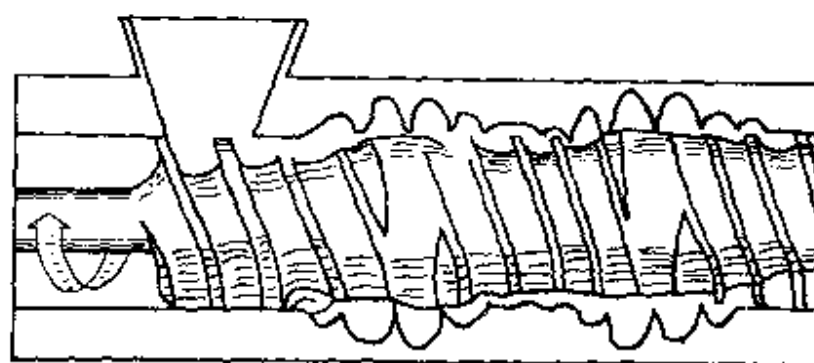
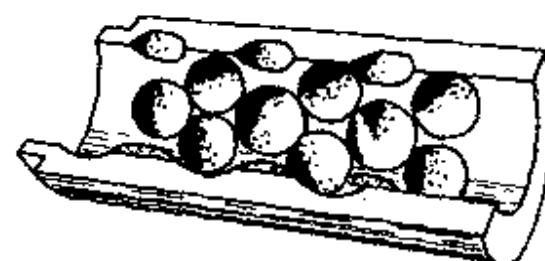
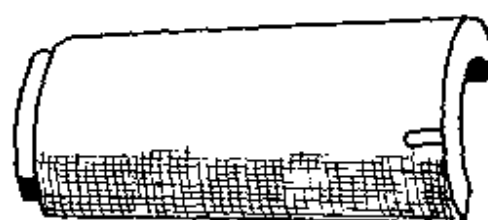
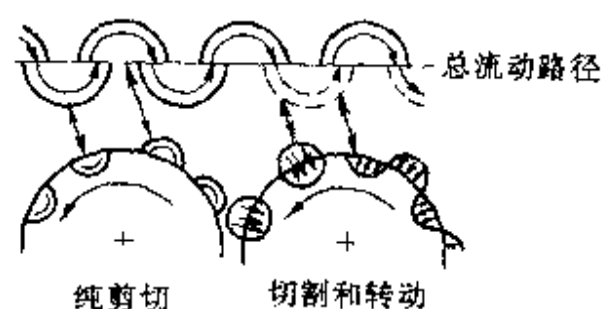


图 5-12 传递螺杆与机筒



(a)



(b)

图 5-13 RAPRA CTM 槽穴式传递均化头

(a) 槽穴均化头; (b) 槽穴均化头  
混炼机理图

橡胶挤出机（普通结构）的选用，由所需半成品的断面大小和厚薄来决定。对于压出实心或圆形中空半成品，一般口型尺寸约为螺杆直径的 0.3~0.75 左右。口型过大，螺杆推力小，机头内压力不足，速度慢，排胶也不均匀，半成品形状不规整。口型过小，压力太大，速度虽会快些，但剪切作用增加，易引起胶料生热，增加焦烧的危险性。对于像胎面胶那样的扁平形半成品，压出宽度可为螺杆直径的 2.5~3.5 倍。具体参数见表 5-2。对于某些特殊情况，如小机大断面，就应尽可能增加机头温度。而大机小断面，就应尽可能增加螺杆转速，适当增加机头温度。而大机小断面，就可用开流胶孔或者将单条挤出改为双条或多条挤出。

表 5-2 螺杆直径与半成品尺寸

螺杆直径, mm	压出半成品最大尺寸, mm		螺杆直径, mm	压出半成品最大尺寸, mm	
	扁 平 状	实心或圆形中空状		扁 平 状	实心或圆形中空状
30	—	15	150	380	50~100
60	—	15~45	200	650	75~150
85	210	25~55	250	800	—
115	300	40~80			

## 第二节 挤出过程原理

在挤出过程中，机筒中的物料受到外界条件的影响而产生变化，这些外界条件包括有螺杆几何结构参数，螺杆转动速度，加热或冷却控制等因素。而物料的变化包括有：温度变化、粘度变化、密度变化等。研究挤出过程原理，找出外界条件与生产能力及制品质量之间的规律，是获得稳定的产量及优良的质量的关键。

### 一、塑料挤出

挤出机挤出系统的三个重要功能是固体输送、塑化和挤出，这三个功能由螺杆的三个区段分别完成。但是，不同的物料，在加工过程中物态的变化不同，造成了一些差异。通常，非结晶型塑料在挤出过程中这三段职能区别较明显，加入挤出机的物料，在初期具有固体沿轴向运动的特征，在中间段是未熔融的固体与熔融体共存的复杂状态，而在末段则呈熔融流动的特征。

#### （一）固体输送理论

固体输送段位于在螺杆的头部，长度约在  $(3\sim5)D$  的范围内。这个区段的理论研究的建立于达尼尔（Darnell）和莫尔（Mol）理论的基础上。

为了便于分析，莫尔作了如下的假设：①物料与螺槽和料筒内壁所有边紧密接触，形成固体塞或固体床，并以恒定的速率移动；②略去螺棱与机筒的间隙及物料重力和密度变化等的影响；③螺槽深度是恒定的，压力只是螺槽长度的函数，摩擦系数与压力无关；④螺槽中固体物料像弹性固体塞一样移动。固体塞的移动是受固体周围的螺杆和机筒表面之间的摩擦力控制的，只有物料与螺杆之间的摩擦力小于物料与机筒之间的摩擦力时物料才能沿轴向前进，否则物料将与螺杆一起转动。通过推导可得出固体输送速率  $Q_s$  的计算公式：

$$Q_s = \pi^2 D H_1 (D - H_1) N \left[ \frac{\tan \theta_b \cdot \tan \phi}{\tan \theta_b + \tan \phi} \right] \quad (5-1)$$

式中  $H_1$ ——螺槽深度；

$D$ ——螺杆外径；

$N$ ——螺杆转速；

$\theta_b$ ——螺杆外径处的螺旋角；

$\phi$ ——物料的移动角。

图 5-14 是螺杆的展开图。当螺杆转动一周时，螺槽中固体塞上的  $A$  点移动到  $B$  点，这时  $AB$  与螺杆轴向垂直面的夹角为  $\phi$ ，此角就称为移动角。

移动角  $\phi$  可由式 (5-2) 给出：

$$\cos\phi = K \times \sin\theta + 2 \frac{H_1}{W_b} \times \frac{f_s}{f_b} \times \sin\theta_b \left( K + \frac{\bar{D}}{D_b} \times \text{ctg}\theta \right) + \frac{W_s}{W_b} \times \frac{f_s}{f_b} \times \sin\theta_b \left( K + \frac{D_s}{D_b} \times \text{ctg}\theta \right) + \frac{\bar{W}}{W_b} \times \frac{H_1}{Z_b} \times \frac{1}{f_b} \sin\theta \left( K + \frac{\bar{D}}{D_b} \text{ctg}\theta \right) \text{tg} \frac{p_1}{p_2} \quad (5-2)$$

式中  $\bar{D}$ ——螺杆平均直径， $\bar{D} = D - H_1$ ；

$D_s$ ——螺槽根部直径， $D_s = D - 2H_1$ ；

$\bar{W}$ ——螺槽平均宽度；

$W_b$ ——螺槽外径处宽度；

$K$ ——系数。

$$K = \frac{\bar{D}}{D_b} \times \frac{\sin\theta + f_s \times \cos\theta}{\cos\theta + f_s \times \sin\theta} \quad (5-3)$$

式中  $f_s$ 、 $f_b$ ——分别为物料与螺杆表面以及机筒壁面间的摩擦系数，下标  $s$  和  $b$  分别表示螺杆表面及机筒壁面；

$Z_b$ ——螺槽流道长度；

$p_1$ 、 $p_2$ ——分别为所研究区间的入口及出口压力。

从公式 5-2 可知，移动角  $\phi$  与螺杆和机筒的几何参数、摩擦系数  $f_s$ 、 $f_b$  以及通过固体输送段的压力降有关。若略去压力降的影响，并设  $f_s = f_b$ ，可将  $\text{tg}\theta_b \cdot \text{tg}\phi / (\text{tg}\theta_b + \text{tg}\phi)$  对螺旋角作图。由图 5-15 可见，如果  $f_s$  已定，则正切函数均会在特定的螺旋角处出现极大值。另一方面，最佳螺旋角随摩擦系数的降低而增大。从实际数据可知，大多数塑料的  $f_s$  在 0.25~0.50 范围内，因此最佳螺旋角在  $17^\circ \sim 20^\circ$ ，为了制造上的方便，通常取螺距为一个  $D$ ，即取螺旋角为  $17^\circ 41'$ 。

对式 (5-1) 和式 (5-2) 进行分析，可以知道，要获得最大的固体输送率，从结构方面可增加螺槽深度，但受到螺杆强度的限制。此外，降低物料与螺杆的摩擦系数  $f_s$ ，提高物料与机筒的摩擦系数也是一个有利因素。由于摩擦系数依赖于金属表面的条件和温度，因此，常要求机筒的内表面应比螺杆的表面粗糙些，目前采用的方法有：料筒内开设沟槽，或机筒、螺杆分别采用不同的粗糙度要求。若采用锥形开槽机筒，可在加料段尽早建立较大的压力  $p_1$ ，有利于压实物料并增加输送能力。

从挤出工艺角度来考虑，由于塑料与钢的摩擦系数随温度而变化，因此，通过分别控制螺杆及机筒的温度在不同的范围，也可取得不同的螺杆与机筒对物料的摩擦系数。但是，在挤出过程中，应控制物料与机筒和螺杆的摩擦力为恒定值，不然会引起挤出量的波动。

应当注意，当输送角为 0，也就是出现物料抱住螺杆作圆围运动的情况，此时吃不进料。当螺杆与物料的摩擦很小，可忽略不计时，物料受到机筒摩擦力的作用，移动速度为  $\phi = 90 - \theta$ 。当  $\phi$  达到  $90^\circ$  时，这是固体输送的上限，一般情况下  $0 < \phi < 90^\circ$ 。

## (二) 熔融理论

塑料在挤出机中受到外加热和内摩擦的作用而逐渐升温，固态的物料逐渐熔融而最终成

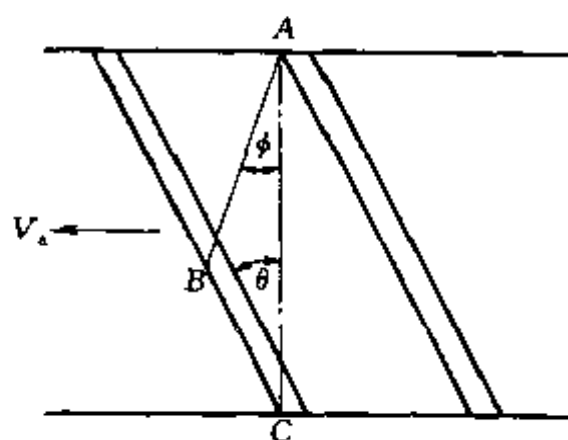


图 5-14 螺杆展开图

为熔体。在这个转变过程中，在螺杆塑化段形成了固态和熔融态共存的区域，这一两相共存的状态，给理论研究带来了许多困难。

根据实验观察结果，Tadmor 认为塑料在挤出过程中的熔融过程是由输送段送入的料，在进入熔化区后，通过与加热的机筒接触，表层部分开始熔融，在固体塞表面形成一层熔体膜。当熔膜厚度超过机筒与螺棱的间隙时，就会被螺棱在旋转过程中刮落，并积存在螺槽的前端，形成熔体池，而在螺槽靠螺棱推进面一侧则为固体床，如图 5-16 所示。在前进一段距离后，固体床的宽度越来越窄，直到全部消失，即达到完全熔融状态，这一状态变化的全过程所需的长度称为熔融区长度。

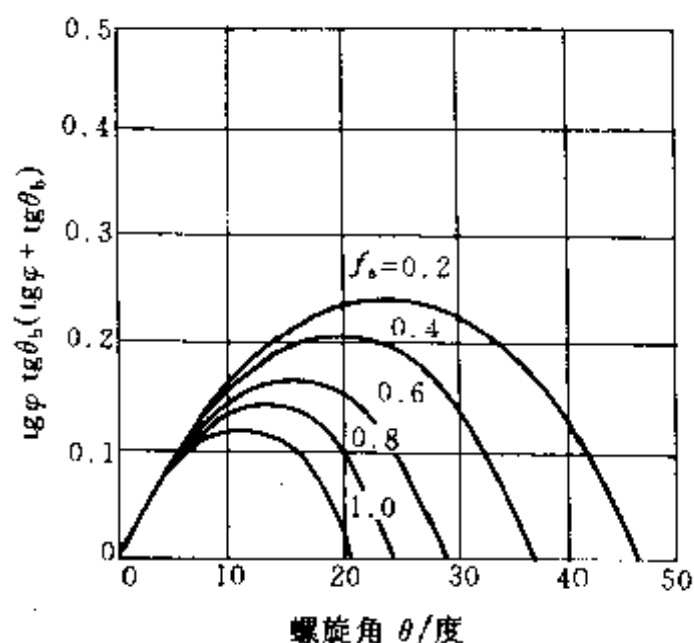


图 5-15 正切函数与螺旋角的关系

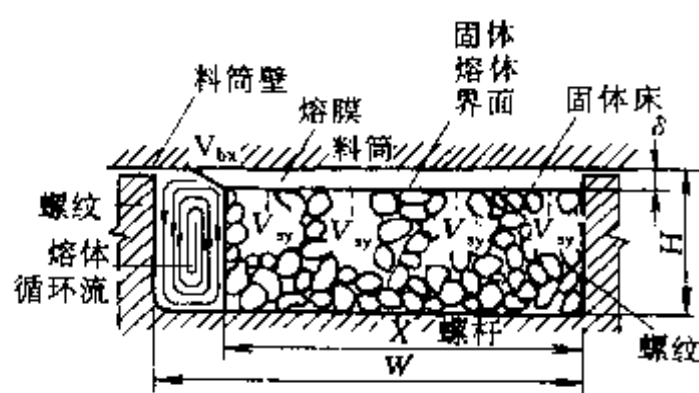


图 5-16 Tadmor 的理论模型

熔体膜形成后的固体熔化是在熔体膜和固体床的界面处发生的，所需的热量一部分来自机筒上的加热装置，一部分是由于机筒和螺杆对物料的剪切作用。

为了预测螺槽中任何一点未熔物料的量及熔化全部物料所需的螺杆长度，以及这两个变量与物料性能、螺杆几何形状和操作条件的依赖关系，塔莫尔建立了数学模型，并作了如下假设：螺槽截面为矩形，其中存在有熔膜、熔池、固体床，它们之间有明确的边界且为矩形；在固体床和熔膜的界面处，熔化了物料流入熔膜，而熔膜内的熔体被机筒壁面拖曳流入熔池；熔融为稳定状态，固体床为均质、连续的，沿螺槽方向等速运动；外加热由机筒径向导入，固体床和熔膜的界面处温度为物料的熔点，剪切所产生的热是在熔体膜内进行的；熔体为牛顿型流体，由纯拖曳流动而流入熔池。

从以上的分析已知物料在螺槽中的熔化主要是发生在熔体-固体界面上的。若以界面为准，则其进出热量之差即为物料熔化耗去的热量。因此，通过熔体膜和固体中的温度分布以及从中进出的热量，可找出单位界面上熔化速率与操作条件、物理性能和固体床宽度之间的关系。

图 5-17 为螺槽截面上熔体膜和固体床温度分布情况。图中  $Y$  是离界面的距离， $\delta$  是熔体膜的厚度， $T_b$  是料筒温度， $T_m$  是物料的熔点， $T_s$  为固体床的初始温度， $V_i$  是物料在机筒内表面速度  $V_b$  矢量与固体床速度  $V_s$  矢量之差， $\mu$  是粘度。通过熔融界面的热平衡和熔膜体积的平衡，可推导出用固体床宽度  $X$  表示熔体膜的厚度  $\delta$  和熔化速率  $\omega$  的公式。

$$\delta = \left\{ \frac{[2K_m (T_b - T_m) + \mu V_i^2] X}{V_{bx} \rho_m [C_s (T_m - T_s) + \lambda]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5-4)$$

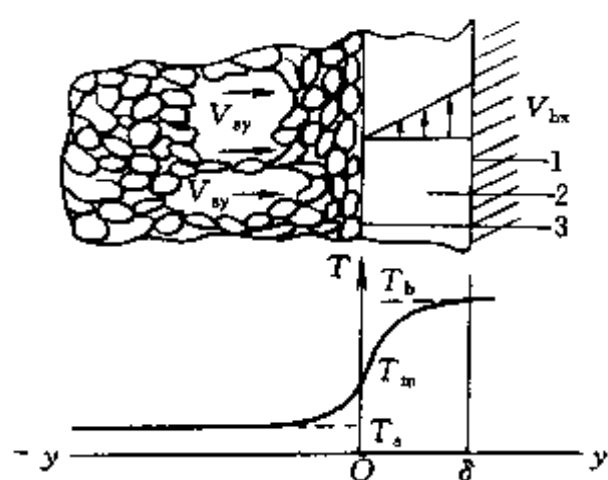


图 5-17 熔体膜和固体床内的温度分布

1—料筒表面；2—熔体膜；3—界面

$$\omega = \left\{ \frac{V_{bx} \rho_m [K_m (T_b - T_m) + \frac{\mu}{2} V_j^2] X}{2 [C_s (T_m - T_s) + \lambda]} \right\}^{\frac{1}{2}} = \phi X^{\frac{1}{2}} \quad (5-5)$$

$$\phi = \left\{ \frac{V_{bx} \rho_m [K_m (T_b - T_m) + \frac{\mu}{2} V_j^2]}{2 [C_s (T_m - T_s) + \lambda]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5-6)$$

$\phi$  定义的变量群是熔化速率的量度，即  $\phi$  值大则熔化速率高，这一方程的分子正比于熔化时供热的速率，而分母则正比于固体从其本身温度 ( $T_s$ ) 变为温度为 ( $T_m$ ) 的熔体时所需的热量。

由于固体床的宽度  $X$  是沿着螺槽方向的长度  $Z$  的函数，其分布关系  $X/W$  可用式 (5-7) 求出：

对于渐变螺槽：

$$\frac{X}{W} = \frac{X_1}{W} \left[ \frac{\phi}{W} - \left( \frac{\phi}{A} - 1 \right) \left( \frac{H_1}{H_1 - AZ} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (5-7)$$

对于螺槽深度不变的情况：

$$\frac{X}{W} = \frac{X_1}{W} \left( 1 - \frac{Z}{Z_T} \right)^2 \quad (5-8)$$

式中  $X_1$ ——固体床初始宽度；

$$A = \frac{\Delta H}{\Delta Z}; \quad \Delta H = H_1 - H_2$$

$$\phi = \frac{\phi W^{\frac{1}{2}}}{\left( \frac{X_1}{W} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{G}{H_1}} \quad (5-9)$$

式中  $G$ ——体积挤出量； $\phi$ ——与单位螺槽深度的固体流量比相对应的每单位长度的熔触速率比； $H_1$ —— $Z$  为零时的螺槽深度； $A$ ——螺槽的锥度； $W$ ——螺槽宽度。

渐变螺槽熔化区的长度为：

$$Z_T = \frac{H_1}{\phi} \left( 2 - \frac{A}{\phi} \right) \quad (5-10)$$

对等深螺槽：

$$Z_T = \frac{2H_1}{\phi} \quad (5-11)$$

以等深螺槽为例，由式 (5-9) 和式 (5-11) 可得：

$$Z_T = \frac{2G}{\phi W^{\frac{1}{2}}} \quad (5-12)$$

式 (5-12) 表明，熔化区的长度正比于质量流率  $G$ 。因此若要增大流率而又保持熔化区长度不变 (以保持不变的质量为前提)，就需要改变其他操作条件以使  $\phi$  值取得的增量与流率增



量相同。从式 (5-6) 可知, 增大  $\phi$  的方法是将料筒的温度  $T_b$ 、物料温度  $T_r$  和螺杆转速分别或同时提高。若仅凭提高螺杆转速是不易达到目的的, 因为这样所增加的剪切热常不足以补偿产量的增加。新型螺杆的出现, 从不同的途径强化了螺杆的塑化熔融作用, 因此, 特殊结构的螺杆往往比普通螺杆的挤出增大 30% 左右。

根据上述理论, 可计算出熔融区所需的长度, 使得熔化段的设计更为简化、合理。但是理论计算与实际值尚有一定差距, 原因在于理论的推导过程中作了许多简化, 虽然可通过模型修正, 使计算更接近于实际, 但计算过于复杂而难以应用。

### (三) 熔体输送理论

#### 1. 流动速度分布及流量方程

在挤出机的螺杆末段, 物料基本上已全部熔融。根据熔体输送理论, 物料的流动速度  $V$  可分解为与螺纹平行方向的分速度  $V_z$  和与螺纹垂直方向的分速度  $V_x$ 。 $V_x$  可认为是使物料在螺槽中作旋转流动 (沿  $X$  轴方向) 的分速度。见图 5-18。图中下标  $b$  表示在机筒内表面层。

物料的旋转流动亦称横流 (或环流)。它对物料起着搅拌混合作用, 而对挤出量没有作用, 其流动的示意图见图 5-19。

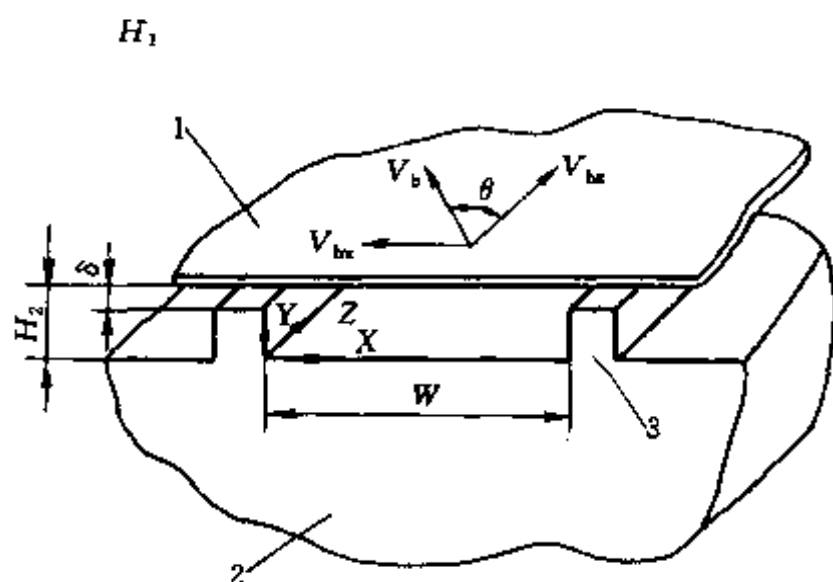


图 5-18 螺槽的几何形状

1—料筒; 2—螺杆根部; 3—螺翅

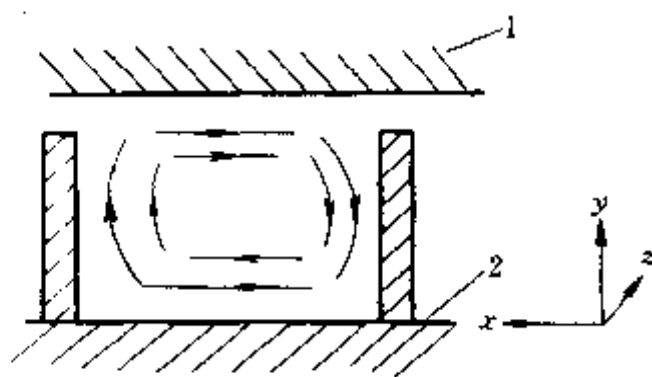


图 5-19 环流流动示意图

1—机筒; 2—螺杆

与螺纹平行方向的分速度  $V_z$  可认为是推进胶料向前流动的前进分速度。物料向前流动亦称顺流 (或称正流), 其速度分布见图 5-20 (a), 螺槽底部物料的流动速度最大, 靠近机筒部位的流动速度最小。由于机头压力的作用, 使螺槽中的物料产生的与正流方向相反的流动, 称

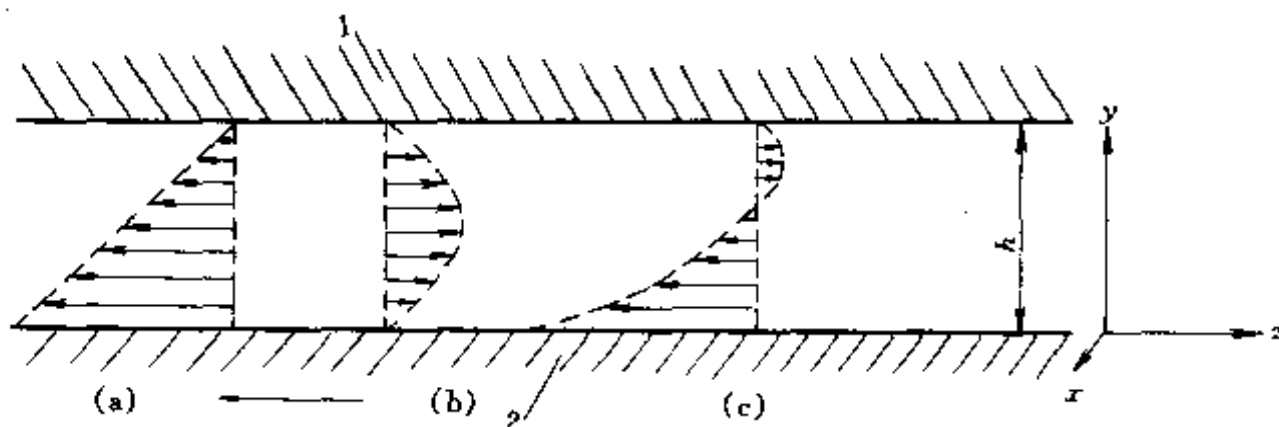


图 5-20 顺流和逆流的综合速度分布

(a) 顺流; (b) 逆流; (c) 顺流和逆流的综合速度分布;

1—机筒内壁; 2—螺杆;  $h$ —螺槽深度

为逆流,其速度分布如图 5-20 (b) 所示,其靠近机筒和螺杆壁部位物料的流动速度小,中间部位速度大。图 5-20 (c) 所示则为顺流与逆流的综合速度分布。

此外,由于压力的作用,物料在螺杆与机筒之间的间隙向加料口方向回流,称为漏流。如图 5-21 所示。漏流量一般很小,但当机筒磨损,间隙增大时,它会成倍地增加。

从以上的分析来看,物料在机筒中的流动可分解为沿螺纹(或沿螺槽)方向的正流,与其方向相反的逆流、沿螺纹垂直方向的横流及沿间隙的漏流等四种流动。四种流动形成的综合流动如图 5-22 所示。根据流动分析,影响挤出机生产能力的是顺流  $Q_d$ 、逆流  $Q_p$  和漏流  $Q_c$ 。横流对挤出量没有影响,但对挤出过程中物料的混合和热交换的作用却很大。故挤出机的生产能力  $Q$  可表示为:

$$Q = Q_d - Q_p - Q_c \quad (5-13)$$

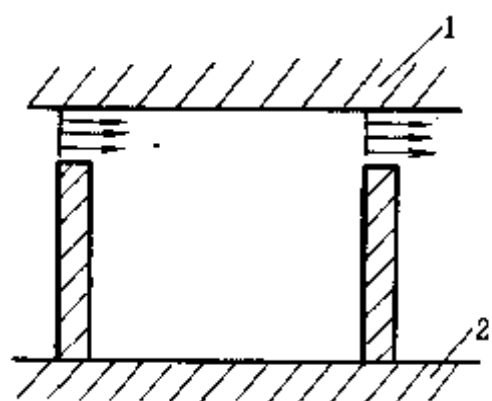


图 5-21 漏流

1—机筒; 2—螺杆

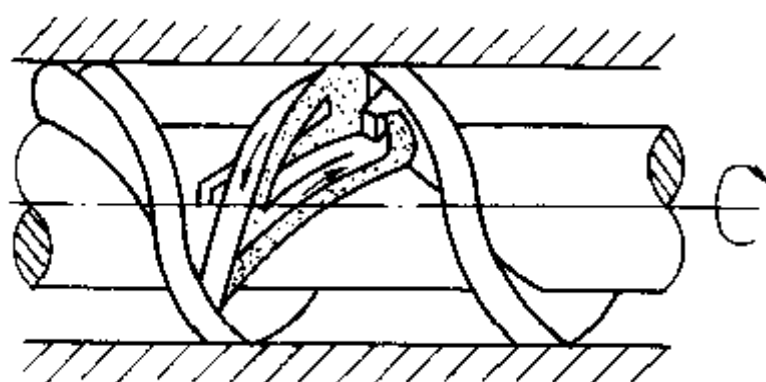


图 5-22 胶料在螺槽内流动示意图

若将物料简化为层流、等温的牛顿型流体,在螺槽宽度与深度之比大于 10、压力梯度为常数,并略去螺杆上很小的  $e$  值和漏流的情况下,可将单螺纹螺杆计量段的流量方程简化成式 (5-14):

$$Q = \frac{\pi^2 D^2 N H_s \sin \theta \cos \theta}{2} - \frac{\pi D H_s^3 \sin^2 \theta \cdot \Delta P}{12 \eta_L} \quad (5-14)$$

式中  $N$ ——螺杆的转速;

$\Delta P$ ——计量段料流的压力降;

$L$ ——计量段的长度;

$\eta$ ——熔体的粘度,在使用时应将表观粘度  $\eta_a$  代入;

$D$ ——螺杆直径;

$H_s$ ——计量段螺槽深度;

$\theta$ ——螺旋角。

从式 (5-14) 中可看出,物料的流变性能仅与式中第二项(即逆流项)有关,如果挤压的塑料是流动性较大的,这说明用挤压来成型是不太相宜的。此外,还可以看出,正流与螺槽深度成正比,而逆流则与  $H$  的三次方成正比,这亦说明了,在压力较低时,用浅螺槽螺杆的挤出量会比深槽螺杆低,而当压力达到一定程度后,其情况正相反。所以说浅槽螺杆对压力不太敏感,能在压力波动的情况下挤出比较均匀的制品,但螺槽太浅会影响生产能力,也会使挤出物料温度过高。

## 2. 螺杆和机头的特性曲线

若将生产能力公式 5-14 中的第一项、第二项中与螺杆几何尺寸相关的量简化为两个系数

A 和 B, 则公式 (5-14) 可写成式 (5-15) 形式:

$$Q = AN - B \frac{\Delta p}{\eta} \quad (5-15)$$

对于给定的挤出机, 在等温情况下, 当速度不变时, 生产能力仅与压力降有关, 故由式 (5-15) 可得到一组螺杆特性曲线, 见图 5-23。当敞开机头即压力为零时, 最大的生产能力即为  $Q_d$ , 在实际生产中, 挤出段末端装有机头口模, 对于牛顿型流体, 通过口模的流动行为可用式 (5-16) 描述。

$$Q = K \frac{\Delta p}{\eta} \quad (5-16)$$

式中  $K$ ——常数, 与口模的几何形状有关;

$\Delta p$ ——物料流经机头和口模的压力降。

式 (5-16) 也是一个线性方程, 用它可作出一组口模特性曲线。由于流出计量段的物料与进入口模的物料是相同的, 故图 5-23 中两组直线的交点就是挤出机的操作点, 利用该图可求出挤出机配合不同口模时的挤出。

但是由于挤出物料是非牛顿型流体, 因此在实际情况下, 物料的粘度是随剪切速率的变化而变的, 在式 (5-15) 和式 (5-16) 中用表观粘度  $\eta_a$  代入, 可得实际流体的特性曲线如图 5-24 所示。将式 (5-15) 和 (5-16) 联立消去  $\Delta p$ , 可得:

$$Q = \frac{AKN}{K+B} \quad (5-17)$$

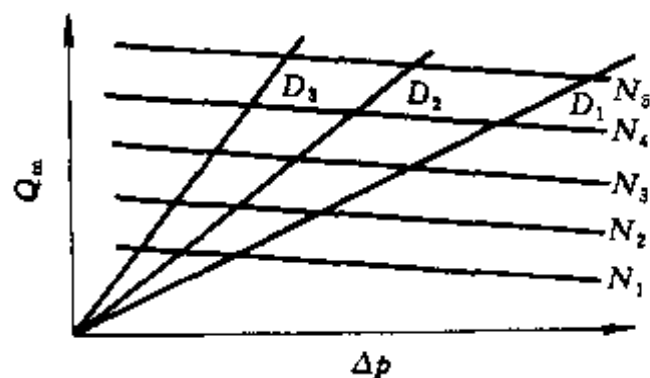


图 5-23 螺杆和口模的特性曲线 (牛顿液体)

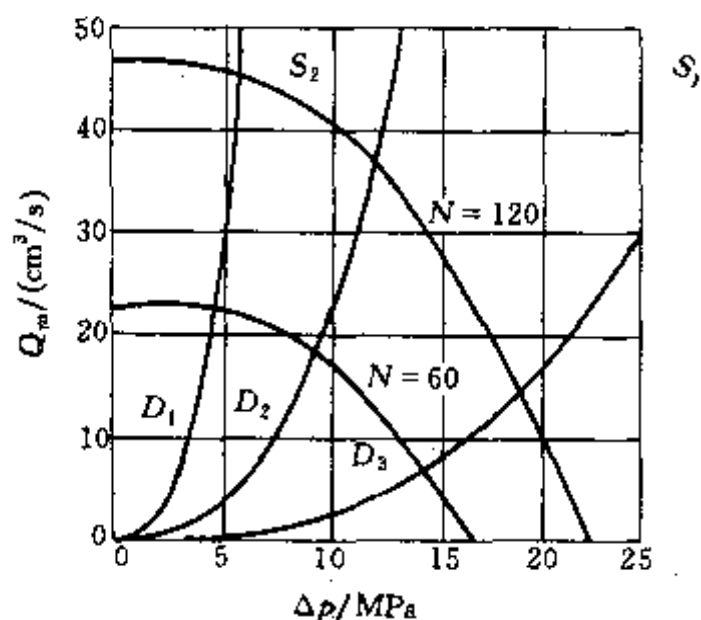


图 5-24 螺杆和口模的特性曲线 (假塑性流体)

由式 (5-17) 可知, 挤出机正常操作点处的生产能力, 仅与螺杆转速以及螺杆、机头口模的结构尺寸有关, 而与物料的粘度无关, 因为在机头口模不变的情况下 (即  $K$  不变), 式 (5-16) 中的物料粘度增加时, 物料流经机头和口模的压力降也会增加, 而粘度变小时, 情况正好相反, 故此生产能力不变。

当令式 (5-15) 与式 (5-16) 相等, 可解得:

$$\Delta p = \frac{A \cdot N}{K+B} \cdot \eta \quad (5-18)$$

粘度对压力的影响可从式 (5-18) 看出, 当口模常数为零时 (即机头流量为零), 此时压力最大:

$$\Delta P_{\max} = \frac{AN}{B} \cdot \eta \quad (5-19)$$

挤出物料的波动也会影响到压力的周期波动,以致影响生产率和产品质量。物料的波动有时是因缓慢熔融和固体传输不当引起的。出现缓慢熔融时,压缩段的螺槽被未熔融物料堵塞,这样就产生阻流现象,直到前面的压力升高到足以驱逐堵塞为止,这使得挤出口模的物料产生波动;假如堵塞严重,很可能会使熔体流回固体输送段,干扰固体输送,甚至使产量降为零。而固体输送不当,通常因压力的升高不足以压实固体层,在这种情况下,当熔膜形成时,会不同程度地渗入固体层内,则螺槽内物料的体积会随时间变化。

当压缩段螺槽体积减少还未足够时,螺槽是处于半充满状态的,只有此时,压力才会增大,故压缩段体积减少时,压力升高点就会改变,使得用于熔体压力升高的螺杆长也改变,导致最终压力大小的变化。

对于结晶型塑料,在挤出过程中,其高弹态变化不明显,但上述的挤出过程原理中的固体输送理论及熔体输送理论仍适用于对它的挤出过程分析。

## 二、橡胶挤出

橡胶在挤出时使其发生物态变化的热源主要来自于胶料内部因螺杆机筒的剪切、搅拌、混炼等作用而产生的剪切摩擦生热,通过螺杆机筒的相互作用,使加入时呈固体或高弹态的物料经过粘弹态逐渐转变为粘流态,再经过机头口模挤出成一定形状尺寸的半成品。

橡胶挤出时,往往加入的是条状胶料,在加料段中,胶料在旋转螺杆的推挤作用下,在螺槽和机筒壁之间作相对运动,并形成一定大小的胶团。这些胶团自加料口处一个一个地连续形成,并沿着螺槽的空间一边旋转,一边不断前进,其运动状况如图 5-25 所示。在塑化段,加料段输送过来的松散胶团被逐渐压实、软化,并把胶料中夹带的空气向加料段排出。由于压缩使胶团间间隙缩小,密度增高,进而使胶团粘在一起,随着胶团进一步被压缩,机

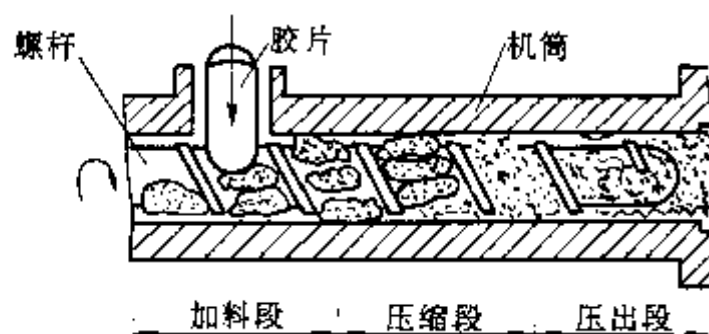


图 5-25 胶料在螺纹槽中的运动状况

筒空间大部分充满了胶料,这时由于螺杆旋转,而机筒静止,使胶料受到剪切和搅拌作用,逐渐被加热塑化形成连续的粘流体。在挤出段,压缩段输送过来的物料进一步塑化均匀,并输送到机头和口模处挤出成型。在这一段螺槽中充满了流动状态的胶料,这些胶料在螺杆旋转时,沿着螺槽被推向前进,但当胶料前进时,又受到机头和口模的阻碍,以致大量的胶料被停滞在机头处,造成很大的流体静压力。这种压力从加料口开始逐渐增大,至机头处出现最大值。流体静压力一方面阻碍胶料的流动(对流向机头的胶料起反压作用),另一方面又在推动胶料流出口模,这一静压力常称为机头压力,它是制品挤出成型过程的一个重要参数,通常机头压力越大,挤出制品的致密性越好,但同时会增加螺杆的负荷及功率消耗。从上面的分析可知机头压力受口模形状、螺杆结构参数及物料性能的影响,还与螺杆转速有关。橡胶、塑料挤出生产中的机头压力常为 10MPa 左右,最大一般不超过 50MPa。

在加料段,螺杆的输送能力可用前述的固体输送理论进行分析。从固体输送理论得知,挤出机的生产能力取决于加料段的输送速率,因此,要提高生产能力,同样要提高胶料与机筒的摩擦系数。如前所述,摩擦系数的提高,可通过增大机筒粗糙度或控制螺杆和机筒的相应温度来获得。温度的选取可查不同胶料与金属在工艺加工温度范围的摩擦系数曲线,也可由

实验来取得，并通过对机筒和螺杆的加热冷却来进行控制。

对于挤出段的粘流态流体则可用熔融理论进行指导。其流动状态、速度分布及生产能力均在前面分析过，这里不再赘述。

但塑化段是一个高弹态与粘流态并存的区域，其起始区应是以高弹态占主导，而在其末段则变为以粘流态为主，这中间的转化过程比较复杂，不能像塑料挤出过程中两相分布那样来描述，故目前尚难建立起相应的数学模型。但可以分析出，橡胶在这一区域的加工过程是非常重要的。这一区域的温度分布、剪切速率、传热过程，决定了挤出制品的质量。所以，目前在橡胶挤出机中，这一区段的理论研究重点放在加强塑化剪切、混合、搅拌等方面，以使得在较低的温度范围内，达到尽可能均匀的塑化温度及各种组分的均匀分布。

### 三、机头口型内物料的挤出

#### (一) 物料在机头内的流动

离开螺槽的物料，经过与机筒相连的机头，然后进入口模（或口型）。前面结合挤出机操作点已分析过其生产能力及压力波动等问题，这里从流动变形角度对挤出制品的质量、外观尺寸作进一步分析。

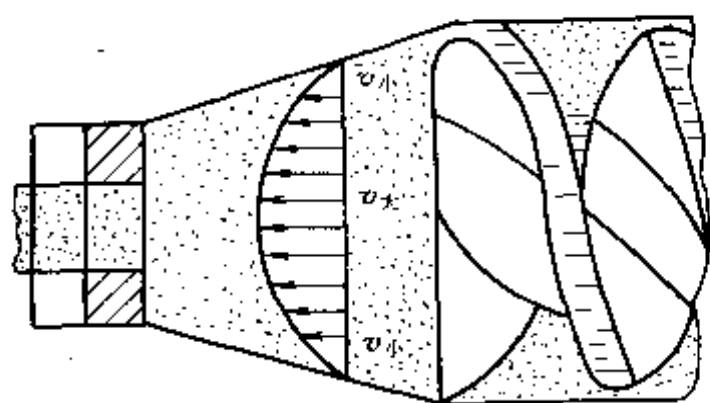


图 5-26 胶料在锥形机头内的流动

物料进入这一区段之前，已受到螺杆与机筒的充分挤压和塑化，成为粘流态的物料，由于其流动速度很慢，可视为等温、层流的幂律流体流动。由于机头内表面与物料的摩擦与流道的收缩作用，产生了很大的阻力，形成了流道中间部分速度大，越接近机头流道内，表面速度越慢的流速分布，如图 5-26 所示。

物料在机头内流动速度的不均匀，必然导致剪切变形的不均匀，这样会使压出的制品产生不规则的收缩变形，机头设计时，应尽可能地减少这种现象。

现象。

粘流态物料通过机头受到压实推挤，成型为所需要的形状，因此在机头流道能形成对物料的压力，也即机头压力。这一压力在通过机头时，逐渐下降，当物料挤出口模时，下降为零。这个压力一方面由过滤网和过滤板的阻力形成，一方面是由机头口模流道内壁摩擦及流道收缩而形成。

为了使挤出制品的断面形状稳定，物料在机头口模内的流动必须是均匀和稳定的。为此，机头流道的内截面应是连续均匀地缩小，并尽可能使物料易于通过。机头作为过渡段要使物料由螺杆头到口模的流动过程受到的推力和流动的速度尽可能一致。例如：轮胎胎面胶条压出机头内腔曲线和口型板的形状设计，见图 5-27，就是为了能够均匀压出胶条。如果根据口型板和胎面胶的形状，将机头的内腔曲线设计为中间厚、两边薄的通道，就会造成中间阻力小，流动快，很易压出；两边阻力大、流动慢，很难压出。这样压出的胶条，变形收缩很不规整，胶条波折不平，不符合产品规格要求。故必须从离开螺杆末端开始，增加流道中间的阻力，减小两边缝隙的阻力，办法是缩小中间缝隙，加大两边缝隙。到口型板时，才逐渐改变为胎面胶所需要的形状，这样，胶料流动速度和压力才较为均匀一致。为了调整料流速度。有的机头内还开个流胶孔，或者提高流道局部阻力大的部位的温度，或者在阻力小的部位设置阻流器或阻力调节装置。

## (二) 物料在口型中的流动状态和挤出变形

物料经机头流道进入口型后，通过口型的平直定型段，在这里物料受到更强烈的剪切塑化后挤出口型外。因此，口型内的流动状态及口型结构尺寸决定了制品的最终形状和质量。

由于口型的形状不同和口型内表面对物料流动的阻碍，物料流动速度也存在有与机头类似的速度分布。在圆形口型内物料流动速度分布如图 5-28 (a) 所示。可以看出，中间部位物料流动速度最大，越接近口型壁流动速度越小。其他口型也存在类似的速度分

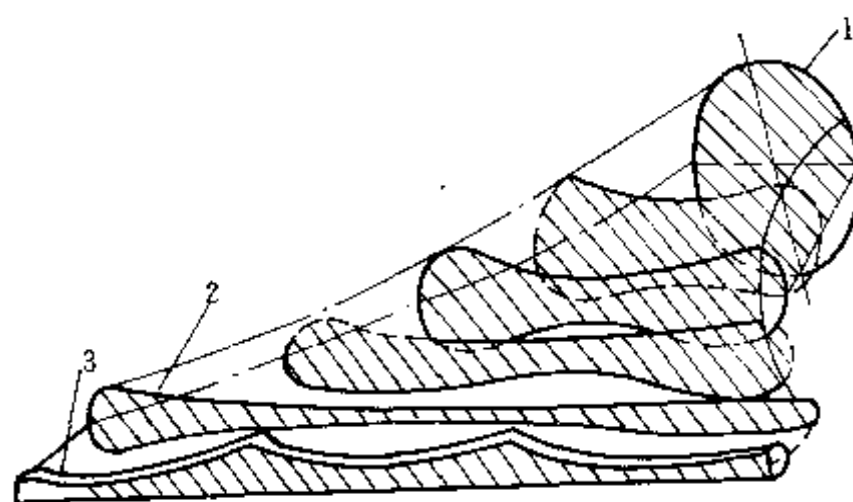


图 5-27 胎面胶挤出机头内腔曲线图

1—机头与螺杆末端接触处的内腔截面形状；

2—机头出口处内腔的截面形状；

3—口型板处缝隙的形状

布情况。

物料在压力下挤出口型后，机头压力降为零。如果胶料是完全塑性的物体，那么挤出胶料的形状和尺寸就和口型的完全相同；如果物料是粘弹性物体，从口型挤出后就不可避免地存在松弛现象，即：胶条的长度会沿挤出方向缩短，厚度沿垂直挤出方向增加。挤出后的变形（收缩和膨胀）可以控制在一定范围，但不可能完全消除。膨胀和收缩率的大

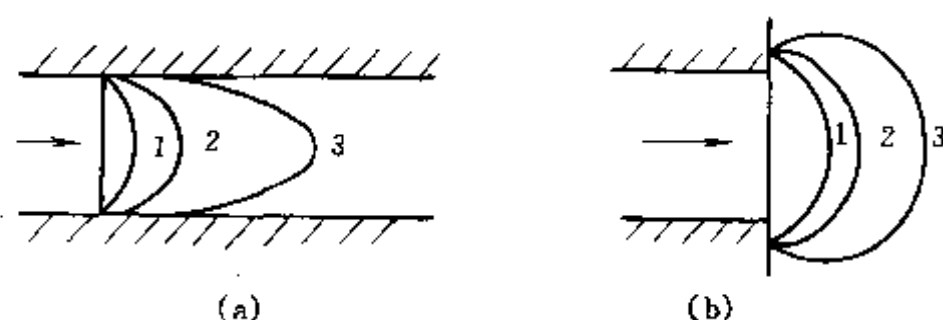


图 5-28 物料离开口型前后流动速度分布示意图

(a) 口型内流动速度分布；

(b) 离开口型后的流动速度分布

1, 2, 3—三种不同胶料

小，除与口型形状、口型板厚度、机头和口型温度、挤出速度有关外，还与生胶（或塑料）、配合剂的种类、用量、物料可塑性以及温度等有关。一般物料可塑性小、含胶率大，物料、机头和口型温度低，膨胀和收缩率就大。圆筒形口型挤出后制品的膨胀和收缩情况如图 5-28 (b) 所示。流动速度大的挤出后膨胀和变形就大，图 5-28 中物料 3 就大于物料 2 和 1。

## (三) 口型尺寸选择原则

从以上的流动分析及挤出变形讨论可知，口型尺寸选择时应考虑两方面的变化：一为口型断面形状和挤出制品断面形状的变化，如图 5-29 所示，正方形的制品，口型四边必须向断面中心弯曲一定程度。二为口型断面和制品断面各尺寸间可能收缩和膨胀的程度。根据变化来选择合理的口型形状和尺寸，才能得到符合要求的挤出制品。

在正常生产范围内，生产设备、原材料配方的变化是有限的，且有一定规律可循，其膨胀率可通过试验来确定。例如：胎面胶的几何形状为长条扁平型，图 5-30 为胎面半成品断面，它的各个部位膨胀率有所不同，如它的断面厚度尤其是胎冠中心增厚较大，总宽度一般稍有缩小。例如对于含 30% 丁苯橡胶的胎面，经测定其口型断面各部位膨胀率如下：肩宽  $a$  处为 108%~130%，胎冠宽  $b$  处为 97%~110%；冠厚  $h$  处为 130%~160%；肩厚  $c$  处为 105%~120%；侧厚  $d$  处为 160%~200%。

对于橡胶类圆环形制品，口型直径可按式确定：



$$\text{口型直径} = \frac{\text{设计内径} + \text{制品壁厚} \times 2}{\text{挤出膨胀率}}$$

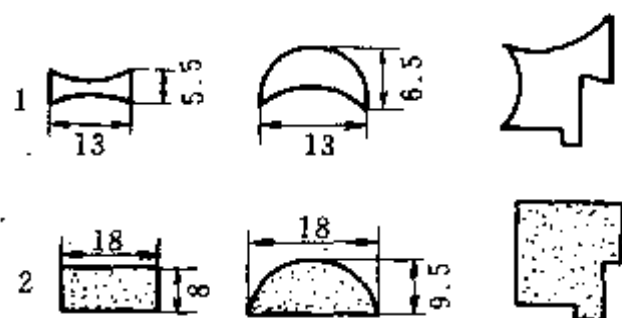


图 5-29 几种实心制品口型和  
压出胶条断面形状图

1—口型形状；2—胶条断面形状

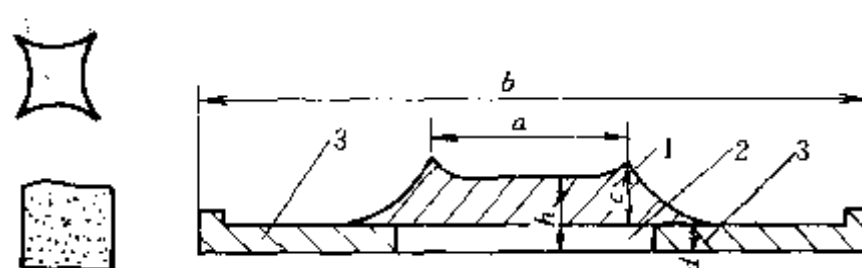


图 5-30 胎面半成品断面

1—胎冠；2—胎冠基部层；3—胎侧

对于各种实心制品的口型，除了考虑物料膨胀率外，还要掌握挤出制品的截面变形常为中间大边缘小这个特点，如图 5-30 中所示，口型不但尺寸不同于制品，而且形状也有变化。至于各类中空型材其口型设计较为复杂，其选择可参考有关专著。

总之，口型的设计和选择尚无精确的计算公式，只能依据经验数据进行设计或选择，口型作成后经反复试验和修改，直到挤出符合要求的制品。

### 第三节 橡胶制品的挤出工艺

#### 一、热喂料挤出工艺

热喂料挤出工艺一般包括胶料热炼，挤出冷却，裁断接取等工序。

##### (一) 胶料热炼和供胶

胶料经混炼冷却停放后，必须进行热炼再供入挤出机加料口，热炼使混炼胶均匀性和热塑性进一步提高，易于挤出，并获得规格准确表面光滑的制品。热炼可分为两次进行，第一次为粗炼，辊温 45℃ 左右，辊距 1~2mm，提高胶料的均匀性。第二次为细炼，辊温 60~70℃，辊距 5~6mm，增加胶料的热塑性。

热炼之后，可从开炼机上割取胶条，通过运输皮带连续供入挤出机，也可以将胶条切成一定长度堆放在存放架上，由加料口加入。在供胶或喂料时应连续而且均匀，以免造成供胶脱节或过剩，经细炼后的胶料在供胶前不宜停放过长，以免影响热塑性。

##### (二) 挤出操作中的主要工艺条件

在挤出操作开始前，要按挤出机操作规程预热机筒、螺杆及机头口型一段时间，达到工艺要求的温度，才能进行挤出。

当开始供胶后，就要调节挤出机的转速、口型位置和接取速度，并测定和观察挤出半成品的尺寸、表面状态（光滑程度、有无气泡等）、厚薄均匀程度等，直到完全符合工艺要求的公差范围为止。

挤出操作中主要的工艺条件包括以下几方面。

(1) 胶料的可塑性 通常供挤出用胶料的可塑度为 0.25~0.4（冷喂料挤出为 0.3~0.5）。胶料可塑性小，则流动性不好，难于挤出，挤出后半成品表面粗糙、膨胀大，但可塑性太大时，又会使半成品太软，缺乏挺性、容易下塌或变形。胶料可塑性适当时，挤出过程摩擦小，生热低，不易焦烧，流动性好，挤出速度较快，且表面光滑。

(2) 挤出机温度 挤出机各段温度直接影响到挤出工艺的正常进行和制品的质量。挤出机温度随不同部位不同胶料而有差异。挤出机一般以口型处温度最高，机头次之，机筒最低。采用这种温控方法，有利于机筒进料，可获得表面光滑、尺寸稳定和收缩较小的挤出物。在口型处温度较高，有利于橡胶分子链松弛，胶料热塑性大，高弹变形小，挤出膨胀小，尺寸也较准确。又由于高温区短，焦烧危险也较小，如温度过低，挤出功率加大，挤出物松弛慢，收缩大，表面粗糙。温度过高和时间长，会引起胶料自硫、起泡、表面有疙瘩和小点，影响质量。几种橡胶的挤出温度见表 5-3。表中的温度控制有一定范围，可根据情况调节。如胶料含生胶较多，可塑性较小，应采用较高的温度，取该温度范围的上限，相反可取该范围的下限。

表 5-3 几种橡胶的压出温度

胶 料	机筒温度/℃	机头温度/℃	口型温度/℃
天然橡胶	40~60	75~85	90~95
丁苯橡胶	40~50	70~80	90~100
丁基橡胶	30~40	60~90	90~110
丁腈橡胶	30~40	65~90	90~110
氯丁橡胶	20~35	50~60	70

(3) 挤出速度 挤出速度通常是以单位时间内挤出物料体积或质量来表示，对一些固定产品，也可用单位时间挤出长度来表示。

挤出机的性能、特征决定了挤出速度的范围。当机台塑化性能好，胶料温升在工艺范围的情况下，可用较高的速度挤出。同一机台，当挤出胶料中生胶含量低或挤出性能较好时，挤出速度可选取较高的范围，反之取较低速范围。例如：丁苯、丁腈和丁基橡胶膨胀收缩大于天然橡胶和顺丁橡胶，挤出较困难，故挤出较慢；易于焦烧的氯丁橡胶，也应注意防止过高转速时生热太大。

挤出速度在正常挤出过程，应尽量保持一致。因为在胶料性质、挤出温度及口型不变时，机头内的压力也一定，挤出后的膨胀和收缩也就不变，这样才能使挤出制品的断面尺寸保持在一定的公差范围内。如果挤出速度改变，其他因素也要作相应的调整，以免引起制品断面尺寸和长度收缩变化过大，超出预定的公差范围而难以控制制品质量。

(4) 挤出物的冷却 挤出物离开口型时，温度较高，故必须冷却，其目的是：防止半成品存放时产生自硫；使胶料恢复一定的挺性，防止变形；使半成品冷却收缩定形。

冷却方式有喷淋和水槽冷却两种，对较厚或厚度相差较大的挤出物，不宜骤冷，以免冷却程度不一及收缩快慢不同而导致变形不规则。为此常用 40℃ 左右的温水冷却，然后再进一步降至 20~30℃。

挤出大型的半成品（如胎面），一般须经预缩处理后才进入冷却槽，预缩的方法是使半成品经过一组倾斜的导辊或一组由大到小的圆辊，使其沿长度方向进行预缩。预缩率可达到 5%~12%，降低了半成品进入冷却水槽后的变形。

经过冷却后的半成品，有些（如胎面）需经定长、裁断、称量等步骤，然后接取停放。而胶管、胶条等半成品则在冷却后，卷在容器或绕盘上来停放。

### (三) 挤出工艺过程

#### 1. 胎面的挤出工艺

绝大多数胎面胶都采用挤出方法成型。其优点主要是胎面胶质量较高，更换胎面的尺寸

规格比较容易，劳动生产率高。

胎面胶可分为胎冠、胎冠基部层和胎侧三部分。其示意图如图 5-30 所示。

普通结构轮胎的胎面胶是将三部分制成一个整体，供成型使用。大型工程轮胎将胎面胶分为多条挤出，供成型使用。而子午线轮胎分胎冠（包括基部层）和胎侧两部分，供成型使用。

胎面胶的挤出方法，可分为整体挤出和分层挤出两类。胎面整体挤出是用一种胶料，在一台挤出机上用扁平机头成型。机头结构如图 5-31 所示。机头内腔曲线见图 5-27。也有用圆形口型机头挤出，然后切割展开即成。

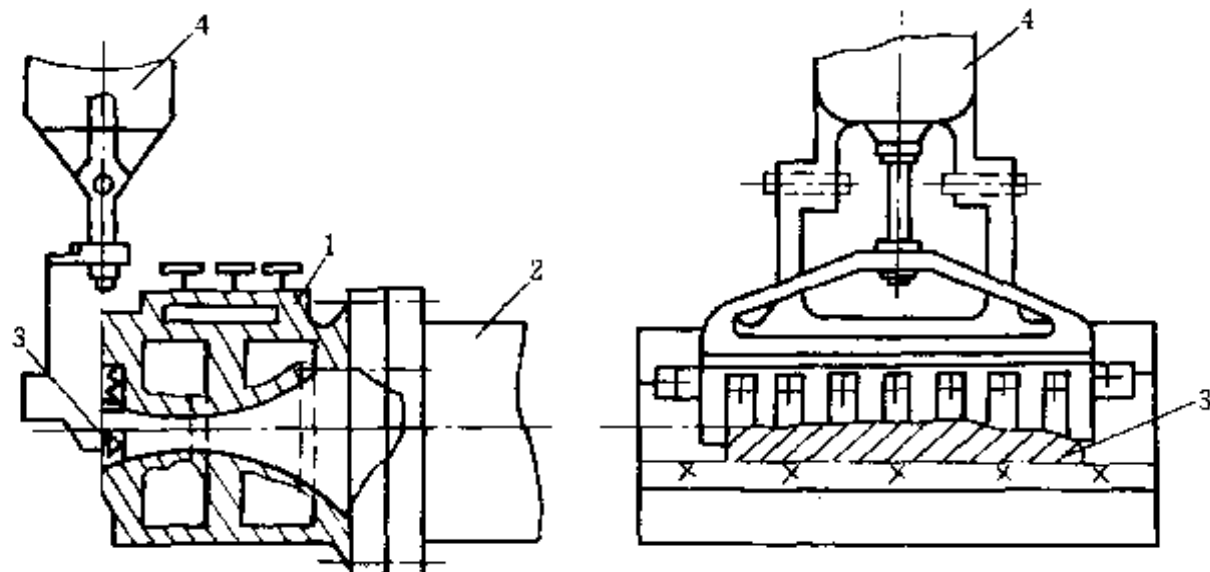


图 5-31 胎面挤出机的机头结构示意图

1—机头；2—机身；3—口型；4—气筒

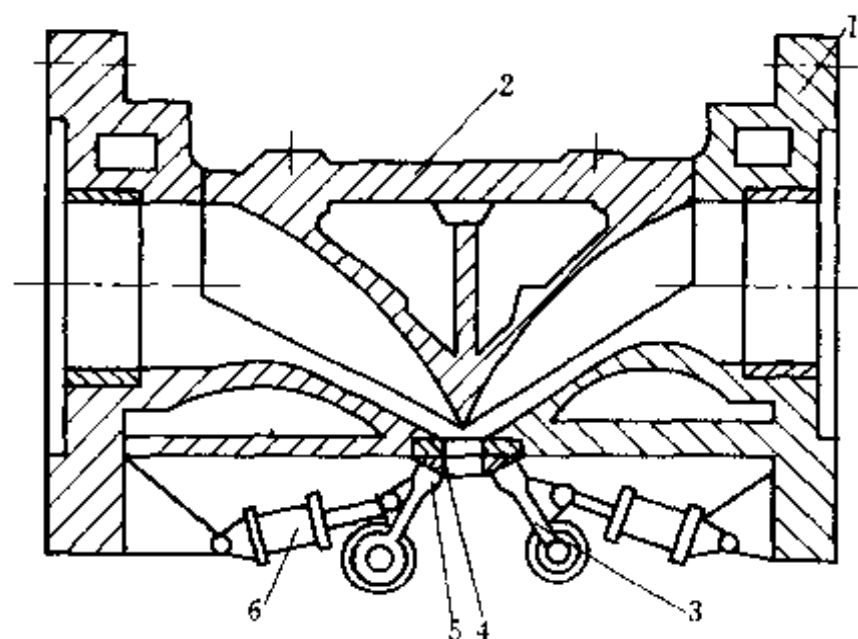


图 5-32 复合机头结构

1—机头下部；2—机头上部；3—固定板；

4—口型板；5—托板；6—风筒

胎面整体挤出还可用两种胶料、两台挤出机、用复合机头复合挤出。两种胶料为胎冠料和胎侧（包括胎冠基部层）料，或胎冠（包括基部层）和胎侧料。复合机头结构及示意图如图 5-32、图 5-33 所示。两种胶料在复合机头内压合为一整体胎面。分层挤出可用两台挤出机、两种胶料，分别压出胎冠和胎侧（包括胎冠基部层），在运输传送带上热贴合，并经多圆盘活络辊压实为一整体。目前生产上多采用此法。这种方法的主要优点是：不同的配方胶料可满足相应部位对胶料性能的要求。从而提高了产品质量。复合机头将两种不同胶料间粘着质量优良，但这种工艺方法操作较复杂。此外，还有采用三种胶料分别制造

胎冠、胎冠基部层和胎侧复合胎面的挤出方法。

胎面分层压出联动装置一般包括两条挤出机及其附属的热炼供胶装置、胎面的压出运输带、胎面贴合用多圆盘活络辊、标记辊、检查秤、收缩辊道、冷却水槽、吹风干燥器、胎面定长称量裁断装置、胎面堆放装置等。有的联动装置还包括胎面打磨机和涂胶浆设备。联动装置流水线布置有多种方案，除与主机的选择和配置有关外，还受车间厂房等实际因素的影响。

响。图 5-34 为某厂胎面分层压出联动装置示意图。

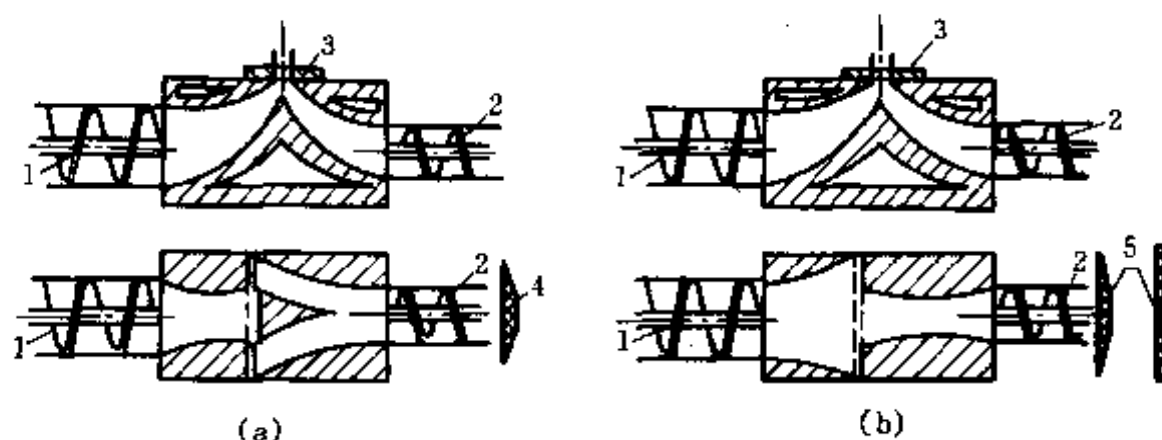


图 5-33 压出机复合机头示意图

- (a) 胎冠和基部层为一种胶料，胎侧为另一种胶料用的复合机头；  
 (b) 胎冠为一种胶料，胎侧和胎冠基部层为另一种胶料用的复合机头  
 1, 2—挤出机；3—口型板；4, 5—胎面胶

分层压出的两台挤出机可以前后放置，也可以上下配置，其搭配视胎面规格大小，常选用螺杆直径为 150mm 和 200mm 的组成或用 200mm 的与 250mm 的组成。挤出胎面时，一般由流水线中第一台（或上面的一台）挤出机挤出胎冠，第二台（或下面的一台）挤出机压出胎侧和胎冠基部胶，然后用运输带将胎冠和胎侧运送到多圆盘活络辊下，压合为一条完整的胎面。再通过标记辊，打上日期、规格、班别等标记。在称量辊道上检查单位胎面胶长度的质量是否在规定的误差范围内。当质量超出规定范围不大时，可通过改变挤出机前接取胎冠和胎侧的运输带的速度，使挤出的胶条受到不同程度的伸张，来进行小量调节。然后胶条进入收缩辊道，由于辊道的线速度逐渐减小，所以对胎面产生一种强制收缩作用。

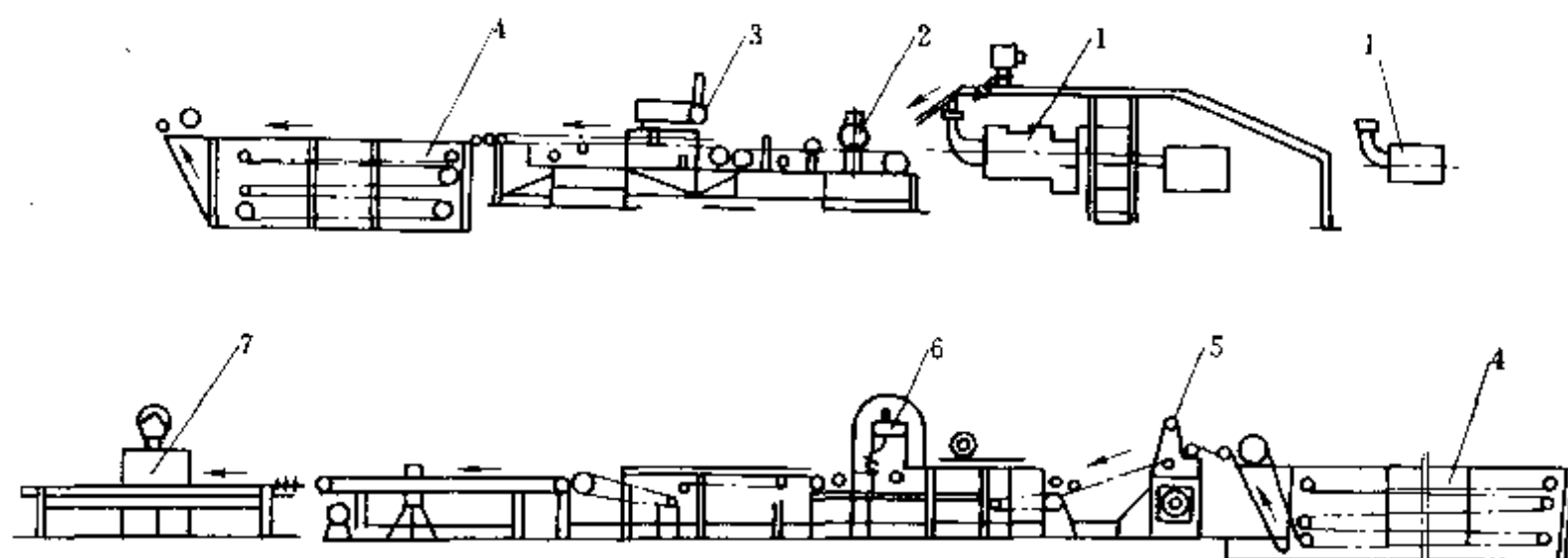


图 5-34 胎面胶压出联动装置

- 1—压出机；2—贴合辊；3, 7—自动称量装置；  
 4—冷却水槽；5—刷毛机；6—自动定长切割装置

压出胎面胶的温度可高达 90℃ 左右，需及时给予充分冷却。冷却方法有水槽冷却、喷淋冷却，或者两者合用。为了防止胎面冷却不均匀和由快速冷却可能产生的喷霜，水槽冷却时，第一个水槽水温为 40℃ 左右，第二个水槽水温为 15~20℃ 左右。冷却后胎面胶温度要求在 25~35℃ 之间。胎面胶经过水槽时，要通过三层辊道，使胶条两面均可受到水的冷却。冷却水注入方向与胎面胶运动方向相反，水槽出水口在胎面胶进入端附近。喷淋冷却时采用喷嘴对

准胎冠处两侧上下喷淋的方式，冷却效率较高。组合使用两种方法时，可先喷淋再进入水槽冷却，这样可以大大缩短水槽长度。若喷淋后再用压缩空气吹干冷却，则需要较长的冷却装置。冷却后，胎面胶经过自动定长裁断装置，当到达规定长度时，胎面停止前移，圆盘切刀开始切割胎面，同时喷淋冷却水冷却切刀刀刃和胎面切口，切割完毕，进行称量检查，将合格的胎面胎胶条采用机械手推放在存放小车上，供成型使用。

在胎面胶挤出工艺条件中，温度的控制对胎面的正常挤出和质量好坏是很重要的。供胶温度一般以  $45\sim 50^{\circ}\text{C}$  为好。挤出机各部位温度控制如表 5-4 所示。对全天然橡胶胶料，挤出机各部位温度可取低值；对掺有合成橡胶的胶料，各部位温度可取高值。对丁苯橡胶和顺丁橡胶胶料，挤出机各部位温度以机筒  $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、机头  $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、口型  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$  为较好。

表 5-4 胎面压出机各部位温度

部位名称	整体胎面压出	分层胎面压出		部位名称	整体胎面压出	分层胎面压出	
		胎冠	胎侧			胎冠	胎侧
机筒温度/ $^{\circ}\text{C}$	$55\pm 5$	$55\pm 5$	$55\pm 5$	口型温度/ $^{\circ}\text{C}$	$85\pm 5$	$85\pm 5$	$85\pm 5$
机头温度/ $^{\circ}\text{C}$	$65\pm 5$	$75\pm 5$	$65\pm 5$	螺杆转速/(r/min)	75	50	65

挤出速度与挤出机的规格、压出半成品断面的大小有关，并受胶料和配合剂性质的影响。螺杆直径为 200mm 的普通挤出机挤出速度一般为  $4\sim 12\text{m/min}$ 。大规格胎面胶的挤出速度较慢，小规格的较快。掺有顺丁橡胶的胶料压出速度较大，掺有丁苯橡胶的胶料较小。

## 2. 滤胶工艺

一般薄壁或质量要求较高的制品，如汽车内胎，要求去除胶料中的杂质，以免影响制品的气密性和抗撕裂性，因此，必须用滤胶机对胶料作过滤处理。在滤胶工艺中，胶料内不能加入硫黄、促进剂，以防胶料温度过高时产生焦烧。

滤胶机与一般挤出机结构相似，只是螺杆无压缩比，其机头为一带有过滤装置的圆锥形机头。过滤装置由两块带孔的钢质圆盘和四层左右的金属网组成。两块圆盘的孔直径为  $4\sim 8\text{mm}$ ，圆盘上孔的面积约为总面积的  $0.4\%\sim 0.5\%$ 。两块圆盘的孔应对正。四层金属滤网的孔眼密度不同，一般外两层密度低些，内层密度高些且根据胶料不同有几种。孔板和滤网处的直径约为螺杆直径的 1.5 倍，以获得较大的过滤面积。由于在过滤中的胶料发热量大，故应加强滤胶机机头的冷却。

胶料过滤前要在开炼机上热炼，以增热塑性使其易于通过滤网。热炼和供胶方法与一般挤出机相同。滤胶机各部分温度，机筒为  $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，机头为  $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，滤板处为  $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，过滤后天然橡胶胶料不要超过  $130^{\circ}\text{C}$ ，掺用 30% 丁苯橡胶的胶料，也不要超过  $140^{\circ}\text{C}$ 。

滤胶操作中，要注意滤网的清洁，勤换滤网。内胎胶过滤时，一般每 3~5 车料换一次滤网，否则聚集在网上的杂物会阻碍胶料过滤，甚至压破滤网。如胶料滤出的速度下降或在胶条中发现沟痕，表明部分网眼已堵，若有个别胶条速度特别快，则表示金属网已破，必须更换滤网。

过滤后的胶料，可用开炼机压片降温，并按工艺要求加入硫黄和促进剂。

## 3. 内胎的压出工艺

内胎挤出所用的挤出机规格一般在  $150\sim 250\text{mm}$  范围，根据胎筒的规格大小选择。除机头外，其他结构与一般挤出机相同，其常用的机头结构如图 5-35 所示，主要部分为芯型和口型两部分。芯型和口型间间隙的大小决定了内胎胎筒的厚度和大小。芯型和口型可以更换，以

压出不同大小的内胎胎筒。胎筒厚度的调整有两种方式,如图 5-35 (a) 和 (b) 所示。一种为调整口型式,另一种为调整芯型式。芯型支架有三根、两根和单根筋三种。单根筋压出的胎,厚度相差较小。其结构如图 5-36 所示。而用三根筋支架芯型压出的 9.00~20 内胎胎筒,其对称部位厚度相差 0.2~0.3mm。

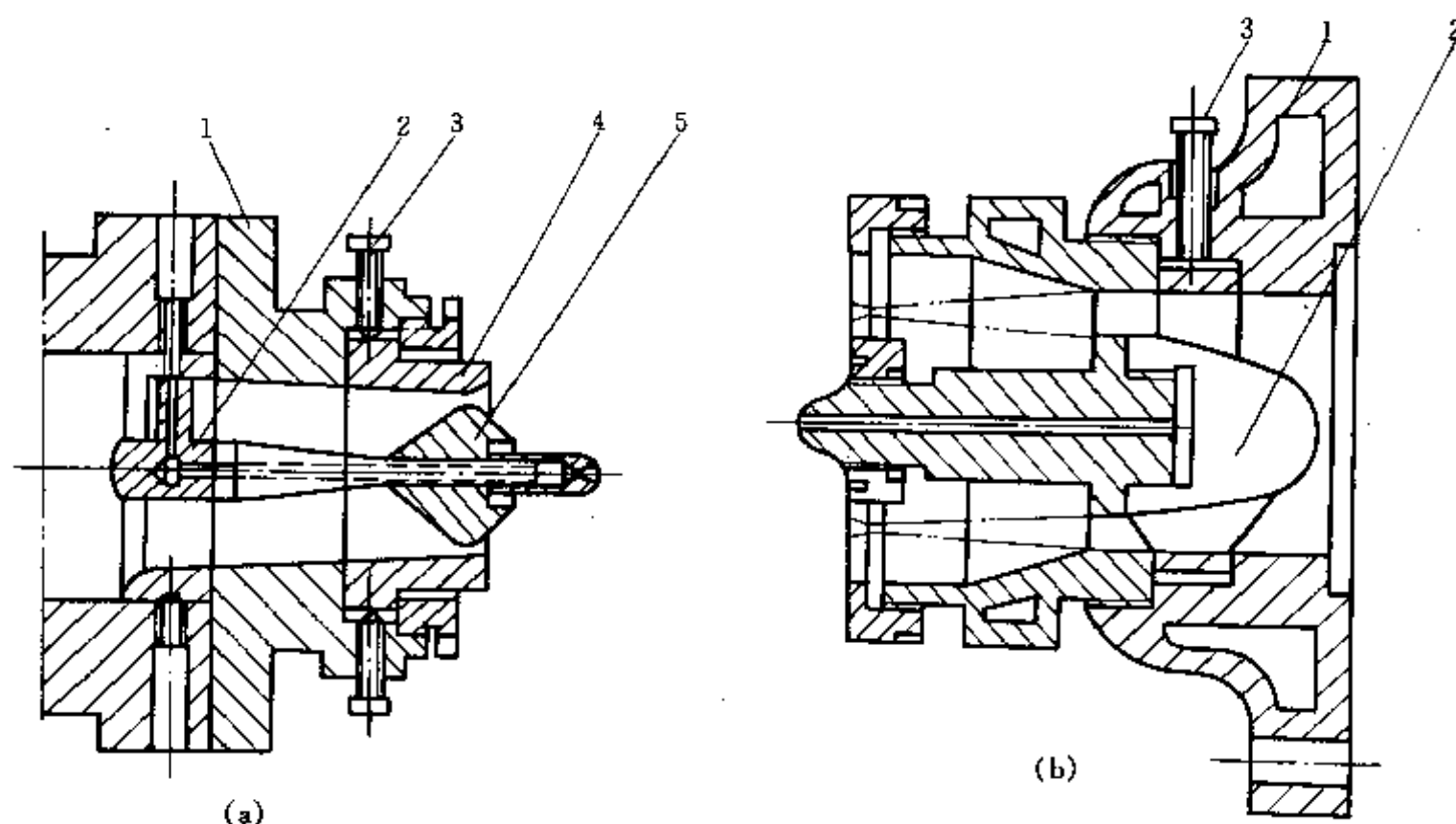


图 5-35 内胎机头结构

(a) 调整口型式; (b) 调整芯型式

1—机头; 2—芯型支持器; 3—调整螺栓; 4—口型; 5—芯型

机头安装时,先将芯型和芯型轴拧入芯型轴支持器内,再一并放入机筒内,支持器的隔离剂入口,应对准机筒的隔离剂入口,然后装机头,顶住支持器。在胶料开始挤出时,再拧口型,并可用调节螺钉调整口型和芯型的位置,使内胎胎筒厚度均匀,达到规定的要求。

在挤出过程中,内胎胎筒厚度与胶料性质、热炼情况、挤出机各部位的温度等密切相关。因此需根据胶料的性质制定不同的工艺条件。一般内胎胎筒的挤出温度条件如表 5-5 所示。

内胎胎筒挤出速度则与胶料配方、挤出温度、胎筒规格等有关。一般为 6~10m/min,用天然橡胶胶料制作的 9.00-20 内胎胎筒的挤出速度为 9m/min 左右。掺有 30% 丁苯橡胶的天然橡胶胶料以 8~8.5m/min 的挤出速度为好。

为了防止胶筒内壁粘连,需喷入隔离剂。有的吹入滑石粉悬浮液,但车间粉尘大,一般不用。目前多采用液体隔离剂(如皂片水溶液,60℃,pH 值 7~8),且效果较好。

挤出的胎筒,经冷却、定长、裁断、称量检查等工序后,送往放置架停放几小时后就可

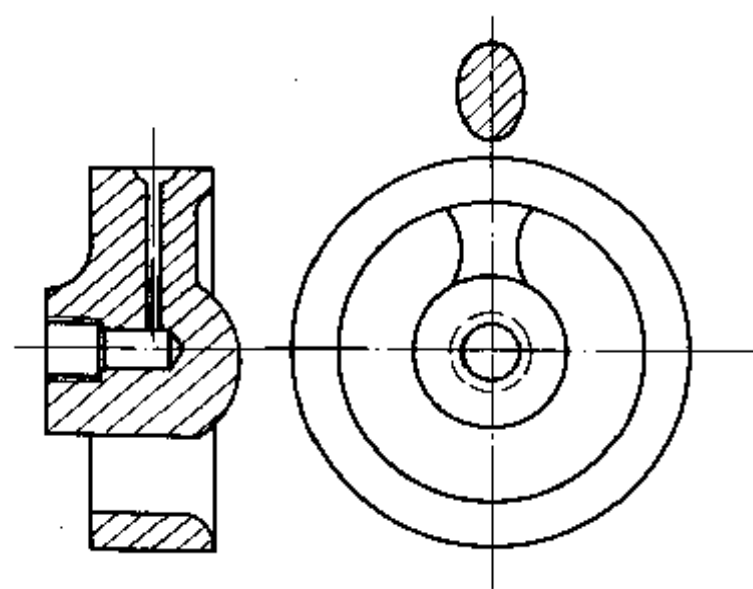


图 5-36 内胎压出机头的单筋支架



送去接头成型。现在也有不经停放，将打孔、上汽门嘴和胎筒挤出组织成一条流水线，这样可提高劳动生产率，节约厂房面积。

表 5-5 内胎挤出机各部位温度

品 种	全天然橡胶胶料	掺有 30% 丁苯胶的天然胶胶料	丁基橡胶胶料
供胶温度/℃	60~70	65~80	70~80
机筒温度/℃	40~55	50~70	30~40
机头温度/℃	50~70	60~80	60~90
口型温度/℃	70~90	80~100	90~120

## 二、冷喂料挤出

冷喂料挤出，其主机采用冷喂料挤出机，因此它具有节省热炼设备，降低劳动力，易于实现机械化、自动化生产特点，而且由于主机强化了螺杆结构的剪切及塑化作用，使胶料获得均匀的温度和可塑度。改善了挤出制品的质量，提高了表面光洁度，压出半成品具有较稳定一致的尺寸规格。目前冷喂料挤出已可广泛地应用于天然橡胶及各种合成橡胶的挤出，它在电线、电缆、胶管等小规格制品挤出方面逐渐取代了热喂料挤出机热炼设备。

冷喂料挤出工艺与热喂料有所不同，加热前应先将各部位的温度调节到规定值。各部位常用温度范围如下：螺杆  $<35^{\circ}\text{C}$ ；加料段  $35\sim50^{\circ}\text{C}$ ；塑化段  $40\sim60^{\circ}\text{C}$ ；挤出段  $50\sim70^{\circ}\text{C}$ ；机头和口型  $80\sim100^{\circ}\text{C}$ 。待温度稳定后，即以最低速开启电机，然后方可喂料，挤出中根据挤出膨胀情况调节螺杆转速。如为合成橡胶胶料，加料后可不通蒸汽加热，甚至还要开放冷却水冷却。如为天然橡胶胶料，挤出机各部位的温度应掌握的高一些，机头和机筒部分还可通蒸汽加热。和热喂料一样，在冷喂料挤出工艺中也要注意控制物料的可塑性、温度、挤出速度和接取速度等工艺因素。

冷喂料挤出常采用冷喂料排气挤出机，其特点是在挤出过程中排除胶料中的气体，提高胶料的致密性，减少胶料中的气孔，降低胶料的挤出膨胀率。它可用于胎面胶的挤出，尤其适用于常压下硫化的挤出制品生产。这种机台是在冷喂料挤出机的基础上发展起来的。挤出时，待喂入的胶料到达螺杆前端时，即开动真空泵，在机筒中部有一排气口，胶料在  $80\sim100^{\circ}\text{C}$  左右气化的杂质就在此被抽出。这使得在常压下硫化的制品气孔少、致密性高。它与微波或盐浴硫化设备组成连续化的生产线，既可以提高生产率，又可以提高产品质量。当停止加料时，应先关闭真空泵，并让胶料全部挤出后才关闭电机。

## 第四节 塑料制品的挤出工艺

### 一、吹塑薄膜工艺

#### (一) 吹塑薄膜工艺方法概述

塑料薄膜可以用压延、流延拉伸、吹塑及用狭缝机头直接挤出等方法生产。其中吹塑法生产薄膜最经济，它要求的设备和工艺简单，操作方便，而且同一台设备可在适当范围内调整薄膜的宽度和厚度，生产出不同规格的品种。吹塑薄膜还具有物理机械性能好，强度较高的优点。吹塑法可以加工软质和硬质聚氯乙烯、高密度和低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、尼龙等多种塑料薄膜。

根据牵引方法不同，吹塑薄膜生产可分为平挤（挤出机水平放置）上吹法、平挤下吹法和平挤平吹法三种。



实际生产中,常用同一规格的机头口模靠调节吹胀比与牵伸比来制得不同厚度不同宽度的薄膜。吹胀比通常控制在 $1.5\sim 3$ ,吹胀比太小,横向强度低;吹胀比太大,则工艺稳定性低,成膜性、生产连续性低。牵伸比一般控制在 $3\sim 7$ ,在生产实践中,当膜的厚度、吹胀比、模口间隙确定后,牵伸比就确定了。因此,调整牵伸比是调节薄膜厚度的一个手段。要想把膜厚降下来,可提高牵引速度,即提高牵伸比,但要防止牵伸比太大膜管被拉断。

(3) 冷却定型 膜管的冷却很重要,它经吹胀后应立即风冷,若冷却不好,薄膜会发粘而无法提膜,或者会在牵引辊压力作用下,互相粘结。因而冷却效果和冷却速度将直接影响到制品的质量和产量。常用的冷却方法是利用压缩空气通过风环直接向膜泡四周吹送。为了提高冷却效率,也有使用冷冻空气、二次风环、芯棒内冷等技术的。如图5-38中的管形芯棒就通有冷却水,使通过其表面的膜管得以冷却。

### (三) 吹塑薄膜主要设备

(1) 挤出机 通用型挤出机,或新型螺杆式挤出机均可。一般多采用螺杆直径 $\phi 65\text{mm}$ ,长径比 $20:1$ ,转速 $10\sim 90\text{r/min}$ ,压缩比 $3:1$ 的机台。目前,主要是向着大型高速挤出机的方向发展,螺杆直径为 $150\sim 300\text{mm}$ 、长径比大于20的挤出机已用于吹膜工艺。螺杆转速已有达到 $100\sim 500\text{r/min}$ 。

(2) 机头 吹塑薄膜的机头形式较多,有侧向进料的芯棒式;中心进料的“十字头”型和螺旋芯棒式;目前还发展了旋转机头、莲花瓣机头、多层复合机头等。早期的芯棒式和“十字头”型机头除在一些特殊产品上保留外,大部分已被螺旋芯棒型机头取代,螺旋芯棒机头出料均匀,厚度易控制,但结构复杂,拐角多,适用于加工聚乙烯、聚丙烯这类熔融粘度小,不易分解的料。加工聚氯乙烯料用芯棒式较合适,它流通空间小,存料少,物料不易热分解,但易偏芯,造成出料不匀,而中心进料的“十字型”和螺旋型机头,则可克服偏芯现象,使物料流速一致。图5-39、图5-40、图5-41为常见的几种机头结构。

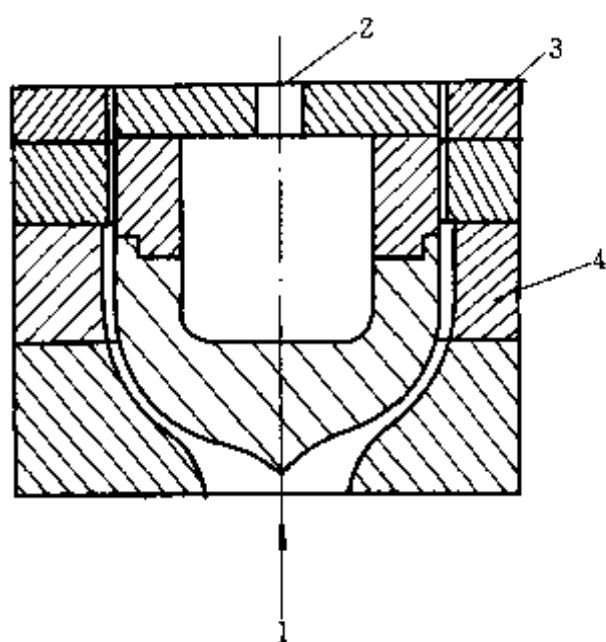


图 5-39 中心进料机头

1—挤出机; 2—空气出口; 3—扼流环; 4—多脚架

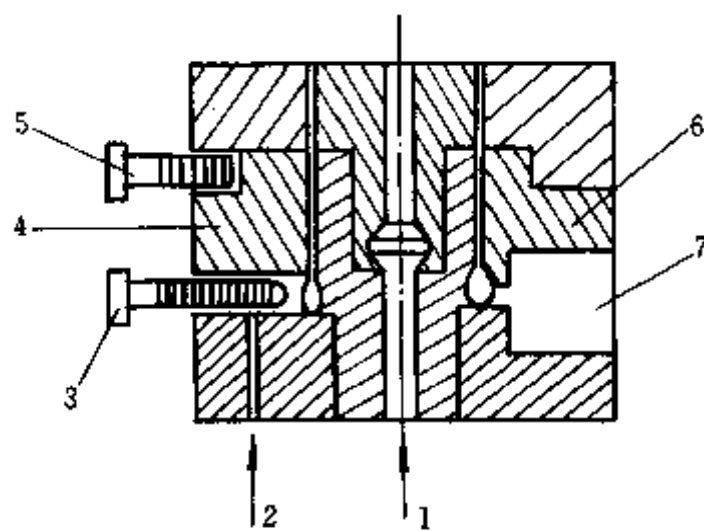


图 5-40 侧面进料机头

1—压缩空气入口; 2—溢料孔; 3—调节螺栓; 4—扼流环;  
5—口模调节螺栓; 6—歧管; 7—挤出机

## 二、板材、管材、异型材挤出

塑料板材一般是指厚度在 $2\text{mm}$ 以上的软质平面材料和厚度在 $0.5\text{mm}$ 以上的硬质平面材料。塑料片材是指厚度在 $0.25\sim 2\text{mm}$ 之间的软质平面材料和厚度在 $0.5\text{mm}$ 以下的硬质平

面材料。

塑料板、片材具有耐腐蚀、电绝缘性能优异、易于二次加工等特点，可作为化工容器、贮罐等化工设备的衬里，电器工业中的绝缘电板，垫片等电绝缘材料，也可作为交通工具和建筑物的壁板、隔板等内装修材料。无毒透明的各色片板经二次加工后，还可制成各类食品、医药的包装材料。因此，塑料板、片材具有广泛的应用前景。

生产塑料板、片材的主要原材料有：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚树脂、酚醛树脂、丙烯酸酯类树脂等。

挤出法生产的板、片材产品厚度范围在 0.02~20mm 范围，其工艺简便，设备投资低，板材冲击强度高，但厚薄均匀性较差。

#### (一) 聚乙烯板、片材挤出

聚乙烯 (PE) 挤出板材和片材是以 PE 树脂为原料，经挤出成型工艺生产的，只有生产特殊用途的板、片材时才添加必需的助剂，如光稳定剂、抗氧化剂、交联剂等。生产时一般选用专用牌号的 LDPE 和 HDPE 树脂生产。在没有专用牌号时，应选用 MFR (熔体流动速率) 适宜的挤出级 PE 树脂。一般 LDPE 的 MFR 值为 0.3~1g/min。根据实际生产经验以 0.4~0.6g/min 为宜。HDPE 的 MFR 值一般采用 0.15~1.5g/min。但以 0.2~0.4g/min 为宜。

板材、片材的配色通常采用加入色母料的方法。也有用白油或松节油作为助染剂，在树脂中直接加入着色剂进行配色，但这种方法必须经过造粒，才能保证色泽的均匀性。

#### 1. 生产工艺

PE 挤出板材的工艺流程如图 5-42 所示。

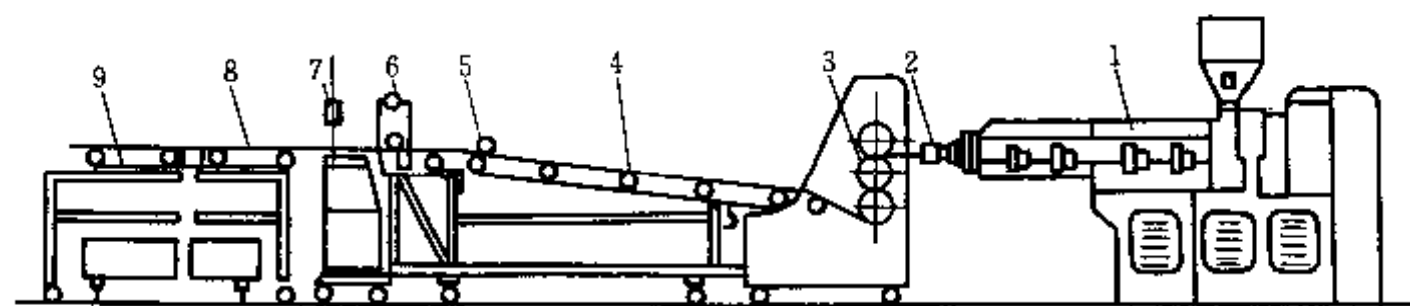


图 5-42 PE 挤出板材生产工艺流程图示意

1—挤出机；2—机头；3—三辊压光机；4—冷却输送辊；  
5—切边装置；6—二辊牵引机；7—切割装置；8—PE 板；9—堆放

PE 板材 (片材) 挤出工艺温度如表 5-6 所示。表中一区~四区的温度分别为挤出机螺杆的加料段至计量段的各区温度。生产中机头温度一般比机身温度高 5~10℃ 左右，这样既能保证产品塑化均匀又可防止分解。由于扁平机头 (包括支管型、衣架型、鱼尾型等) 在料流挤出过程中存在中间流程短、阻力小流速快，两边流程长阻力大流速慢的现象，所以机头温度通常采用两边高中间低的温度控制办法，以便和机头阻力调节块 (棒) 相配合，保证板材、片材挤出速度均匀、稳定。机头温度是挤出 PE 板材、片材工艺温度中的关键，应严格控制。三

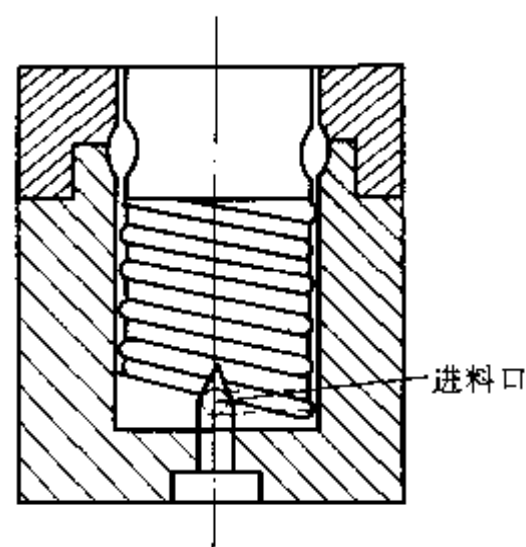


图 5-41 螺旋芯棒式机头

辊压光机三个辊的温度控制亦见表 5-6。

表 5-6 PE 片(板)挤出工艺温度/℃

原 料	挤 出 机				机 头					三辊压光机		
	一区	二区	三区	四区	左一	左二	中	右二	右一	上辊	中辊	下辊
LDPE	150~160	160~170	170~180	180~190	190~200	180~190	170~180	180~190	190~200	85~95	75~85	65~75
HDPE	180~190	200~210	210~220	220~230	220~230	210~220	200~210	210~220	220~230	95~105	85~95	80~90

## 2. 主要设备及特点

(1) 挤出机 一般采用单螺杆挤出机, 螺杆的主要参数是长径比 $\geq 20$ , 压缩比 2~3。过滤网为 80 目的两层。

(2) 机头 PE 板材和片材一般采用支管型机头, 如图 5-43 所示。它的特点是在机头内有与模唇平行的圆筒形槽(支管), 可以贮存一定量的物料, 起分配物料和稳压作用, 使料流稳定。支管型机头的优点是结构简单, 机头体积小, 质量轻, 操作方便。支管型机头的主要工艺参数如下:

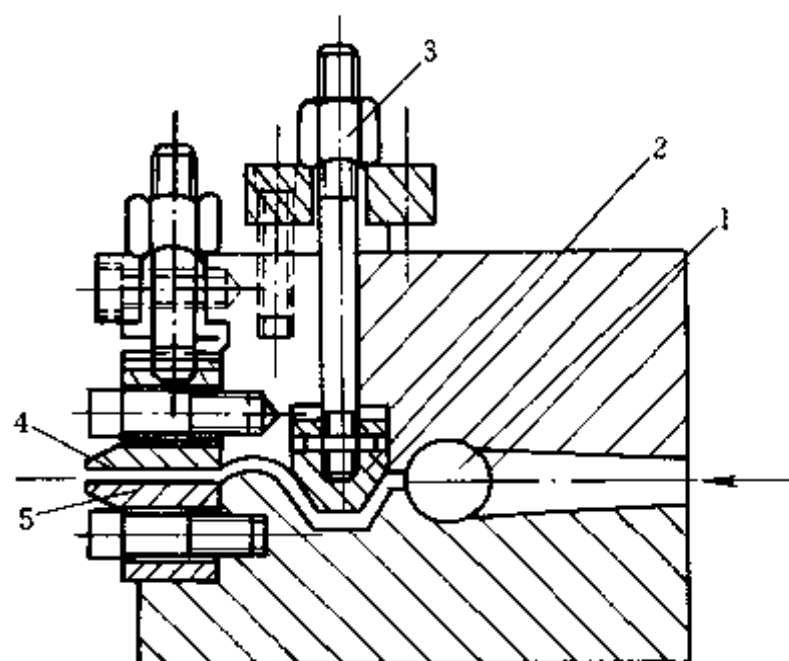


图 5-43 支管式机头结构

1—支管; 2—阻力调节块; 3—调节螺丝;  
4—上模唇; 5—下模唇

①支管直径  $d$  一般为 30~80mm,  $d$  越大贮料越多, 料流越稳定, 制品厚度较均匀, 但机头尺寸增大造成机头笨重。PE 板、片材机头一般取  $d > 35\text{mm}$ 。

②模唇长度  $l$  (机头平直部分长度) 一般为制品厚度的 20~30 倍。 $l$  大则物料压力分布较均匀, 制成品厚度较均匀, 表面光滑。PE 板(片材)一般取  $l = 12\text{mm}$ 。模唇上下两块, 按板(片)材的厚度更换, 可成型一定幅度的板(片)材。模唇上的调节螺栓升降, 可进行微调。

③机头内流道改变的地方和支管的两端应呈流线型, 光滑无死角。

(3) 三辊压光机 主要起制品表面压光和逐渐冷却的作用, 同时还起一定的牵引作用, 以保证板、片材的平直。其主要参数如下:

①辊筒长度应比机头宽度稍大, 辊筒表面经镀铬处理, 加工成镜面。辊筒直径一般为 200~300mm。

②三辊压光机与机头的距离应尽可能靠近, 一般为 50~100mm, 可防止制品下垂发皱, 造成表面不光滑的现象。压光机的线速度应比挤出速度快 10%~25%, 那样可使皱纹消失并减少内应力。

## (二) 聚丙烯板材挤出

聚丙烯板材的挤出工艺流程可参看图 5-42, 其主要工艺流程有挤出、三辊压光、冷却、牵引、切割、堆积等项。

(1) 生产工艺 聚丙烯由于吸水率较小, 生产时一般不用烘干原料, 但如果树脂因种种原因而水分较大时, 应先进行烘干处理, 通常是在 90~100℃ 温度下烘干 2h。

聚丙烯挤出板材的工艺温度如表 5-7 所示。PP 挤出板材的挤出成型工艺的关键在于正确地控制熔融聚丙烯的结晶速率。当板从挤出机头处挤出后, 首先接触到三辊压光机的中辊, 因此中辊的温度要比上辊高, 一般高出  $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ , 这样熔融聚丙烯接触压光辊时上下两表面冷却速度才接近, 从而可挤成较透明的 PP 板材。否则将因结晶速率不一致, 使板材呈现白色结晶, 影响产品质量。

熔融聚丙烯经压光辊压片时, 与压延辊成型时一样形成辊隙存料。存料程度随树脂种类和粘度而异。粘度高的树脂存料少, 粘度低的树脂存料多。由于 PP 的流动性很好, 故在上、中辊之间要有适当的堆积料, 以保证板材的厚度及均匀性, 以免产生缺料。

(2) 主要设备及特点 挤出机一般用单螺杆挤出机。螺杆以采用分离型 (BM 型) 螺杆为佳, 螺杆的长径比以  $20\sim 25:1$ , 压缩比  $2\sim 2.5:1$  为宜。

挤出机机头和三辊压光机与 PE 挤出板材相同。机头也是采用支管型。由于挤板 (片) 材时, 机头压力可达  $20\sim 30\text{MPa}$ , 所以机头必须具有足够的刚性, 并能够正确地控制温度, 以保证制品的尺寸精度。同样, 在压光辊之间钳压板材时, 也产生很大的压力, 且料片越薄树脂粘度越大则压力越大, 所以必须保证辊筒有足够的刚性和压紧力。

### 三、硬管、软管和异型材的挤出

#### (一) 硬管、软管的挤出成型

挤管在挤出成型中属于历史长、制造设备和种类多的一类, 挤出管材直径为  $5\sim 100\text{mm}$  的居多。原料采用软 PVC、硬 PVC、PE、PP、尼龙、聚丙烯酸酯、聚甲醛、聚氨酯弹性体等, 但所用机头形式和冷却成型方法均各不相同。

无论何种方法, 其主要挤出工艺均由挤出 $\rightarrow$ 口模赋形 $\rightarrow$ 冷却 $\rightarrow$ 牵引 $\rightarrow$ 切断或卷取工序组成。除硬 PVC 主要是用双螺杆挤出机之外, 其他树脂的成型, 则几乎均用单螺杆挤出机。

成型机头形式主要有: 直通式机头, 如图 5-44 所示, 挤出管材与口模及挤出机流动方向一致, 这种机头结构简单, 但制品容易产生融接痕; 直角式机头, 如图 5-45 所示, 这种口模无分流栅板筋, 因此不产生融接痕, 分流为芯棒形式, 制造困难, 成本高。用于定径精度高的管材挤出, 特别适用于内径定型的 PE、PP 及 PA 管。筛孔板式挤管机头, 这种结构特别适用生产大口径的聚烯烃类管材, 挤出的管材无融接痕及合料线。口模结构紧凑体积小, 流料稳定。生产厚壁管时, 模套还能调偏心, 以使壁厚均匀。

冷却定型有两种方式: 一为内径定型法, 通常用于直角口模挤出, 见图 5-45。一般是在生产大直径管材, 且内径带公差时用; 第二种为外径定型法, 又分内压法和真空法两种。图 5-46 所示为外径定径的内压法, 此法需要在管子内部通入一定压力的压缩空气 (通常表压为  $0.03\sim 0.28\text{MPa}$ )。为了保证管内压力, 可用塞子堵住, 防止漏气。应该注意, 压缩空气最好经过预热, 因为冷空气会使芯棒温度降低, 造成管子内壁不光。真空定径如图 5-47 所示。其装置实际上是一个金属圆筒, 管子靠真空孔抽真空吸附在管壁上, 圆筒定型套内通冷却水降温。

表 5-7 PP 挤出板材工艺温度/ $^{\circ}\text{C}$

挤出机	一区	140~150
	二区	160~170
	三区	190~210
	四区	200~220
机头	左一	200~210
	左二	190~200
	中	180~190
	右二	190~200
	右一	200~210
三辊压光机	上辊	50
	中辊	70
	下辊	40



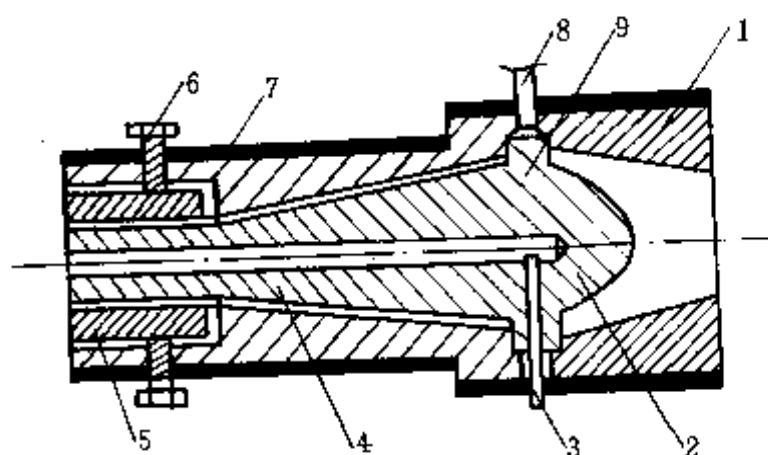


图 5-44 直通式机头结构

1—机头体；2—分流梭；3—空气进口；4—芯棒；  
5—口模外套；6—调节螺栓；7—加热器；  
8—测温计；9—多脚架

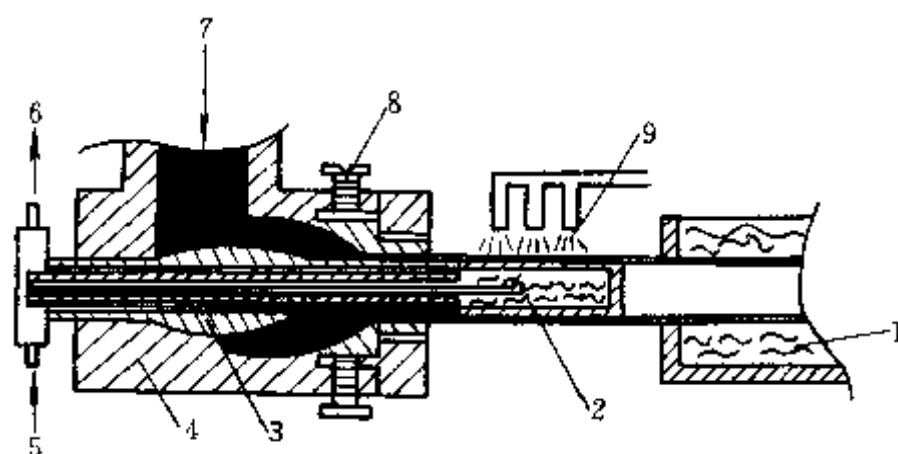


图 5-45 直角式挤出管口模

1—水槽；2—定型芯棒；3—芯棒；4—机头主体；  
5—冷却水入口；6—冷却水出口；7—挤出机；  
8—调节螺栓；9—冷却水

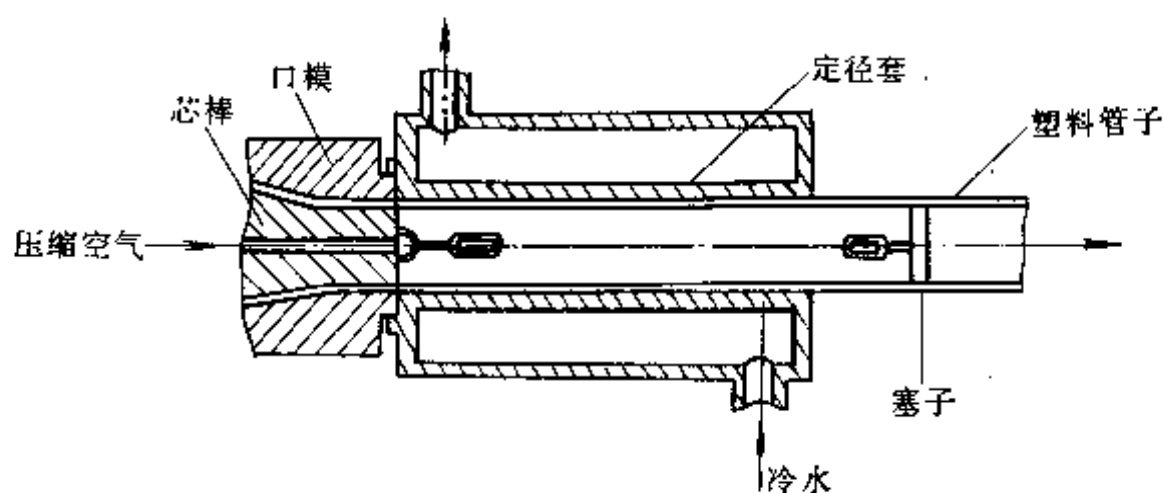


图 5-46 外径定径（内压法）

### 1. 硬聚氯乙烯管材

(1) 生产工艺流程 生产工艺流程主要有：配料→捏合→造粒→塑化挤出→冷却定型→冷却→切割→收集→检验→包装等工序。

### (2) 工艺条件

①温度 聚氯乙烯热稳定性较差，在其管材原料配方中，为保证管材的刚性及强度，不允许加增塑剂。在挤出成型中，熔融物料流动性较差，因此温度控制是很重要的因素，同时也是影响产品质量的重要因素。其挤出温度可参见表 5-8。

硬质聚氯乙烯熔融粘度大，流动性差，为防止螺杆因摩擦热而使温度升高，引起螺杆粘料、分解或产生管材内壁粗糙，螺杆需要通冷却水降温，但降温要适当，一般控制冷却水出口温度不低于 50~80℃。

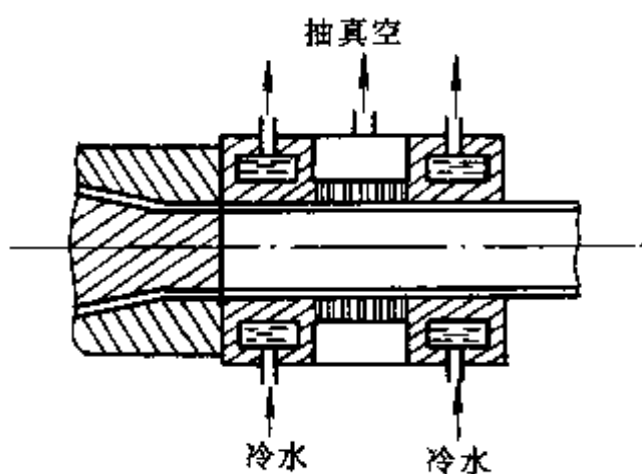


图 5-47 真空定径

②牵引速度 正常的生产过程中，应保证稳定的牵引速度，防止因牵引忽快忽慢造成管

材出现竹节状外观，牵引速度应比管材挤出速度稍快 1%~10%。

表 5-8 几种热塑性塑料管材挤出工艺条件

工艺条件	LDPE	HDPE	硬 PVC	软 PVC	ABS	PA1010	PC	聚 砵	氯化聚醚	FEP	PSO
管材外径/mm	24		95	31	32.5	25	32.8	10	15		
管材内径/mm	19		85	25	25.5	22	25.5	8	8		
壁厚/mm	2±1		5~11	3	3±0.5	1.5±0.1	3.5±0.5	1±0.1	3.5±0.2		
料筒温度/℃后	90~100	120~140	80~100	90~100	160~165	250~260	280~290	250~265	185~190	160~180	250~265
中	110~120		140~100	120~130	170~175	260~270	300~305	300~325	190~195	260~280	300~325
前	120~135	150~170	160~170	130~140	175~180	260~280	280~290	310~330	190~195	310~330	310~330
口模温度/℃	130~135	155~165	160~170	150~160	175~180	220~240	285~295	250~270	170	320	250~270
模唇温度/℃	130~140	150~160	160~180	170~180	190~195	200~210	290~295	260~270	210~220	310~320	260~270
螺杆转速/ (r/min)	16	22	12	20	10.5	15	10.5	4.2	13	4.2	4.2
口模内径/mm	24.5		90.7	32	33	44.8	33	12.7	17.2		
芯模外径/mm	19.1		79.7	25	26	38.5	26	10	9.2		
平直部分长度/ mm	60		120	60	50	45	87	20	60		
拉伸比	1.1		1.04	1.2	1.02	1.5~2.5	0.97	1.7	1.05		
冷却定型套内径/ mm	25		96.5	—	33	25	33	7.9	16.2		
冷却套长度/mm	160		300	—	250	300	250~300	250~300	250~300		
真空冷却套与口 模距离/mm	—		—	—	25	20	20~25	35	30		

③压缩空气 内压法定径的管子内充存约 20~50kPa 的压缩空气，为保证管材圆度和外观平整，压缩空气的供给除应保证压力外，供气压力还要求稳定。

## 2. 聚乙烯管材

(1) 生产工艺流程 生产工艺流程如下：原料准备→挤塑→真空定径→冷却定型→牵引→卷取→检验→包装。

### (2) 工艺条件

①原料的熔体流动速率 挤管用的聚乙烯牌号应适于挤出成型，原料的熔体流动速率为 0.3~2.0，小于 0.3 时难挤出，太大则管材不易定径。

②温度 挤出温度取决于原料的“MFR”值。高密度聚乙烯的挤出温度比低密度聚乙烯挤出温度高。其温度亦见表 5-8。聚乙烯为结晶性高聚物，熔融流动性能较好，螺杆产生摩擦热不大，故不需冷却螺杆。

③螺杆转速 聚乙烯是对剪切应力敏感的材料，剪切应力提高，熔融树脂的表观粘度减少，因此，通常用提高螺杆转速来降低聚乙烯的熔体粘度。螺杆转速一般在最大转速的 2/3 左右。

④冷却速度 LDPE 和 HDPE 管材冷却速度不同。LDPE 应缓慢冷却，不能骤冷。骤冷会使管材无光泽，内应力集中，管材强度下降。为此，LDPE 的冷却定型套的冷却水温度不能过低。而 HDPE 管需迅速冷却才能保证管材有良好的外观和强度。管材定径后需用冷却水进一步冷却。因为聚乙烯冷却时放出的热量比聚氯乙烯多，故冷却水槽要加长。

### (二) 异型材的挤出

异型材制品主要有窗框、棚架、门、配线管、转动百页窗等中空异型和敞口异型材，图

5-48 为异型材制品的分类。其中不仅有复合异型挤出制品, 也有与木材、金属、纤维、异种树脂及多色的同种树脂复合制品。

中空异型材			敞口异型材	复合异型材		实心异型材
1. 异型管材	2. 中空异型材	3. 空腔异型材	4. 敞口异型材	5. 拼合异型材	6. 镶嵌异型材	7. 实心异型材

图 5-48 异型材制品分类

异型材生产设备与管材、板材挤出成型一样, 主要包括挤出机、口模、定型装置、冷却装置、牵引装置、切割装置或卷取装置, 但口模定型装置的结构有所不同。此外, 根据异型材的特殊要求, 有时要增设一些装置, 如冲孔装置、拼焊装置、嵌件输送装置等。如图 5-49 为异型材挤出流水线装置。

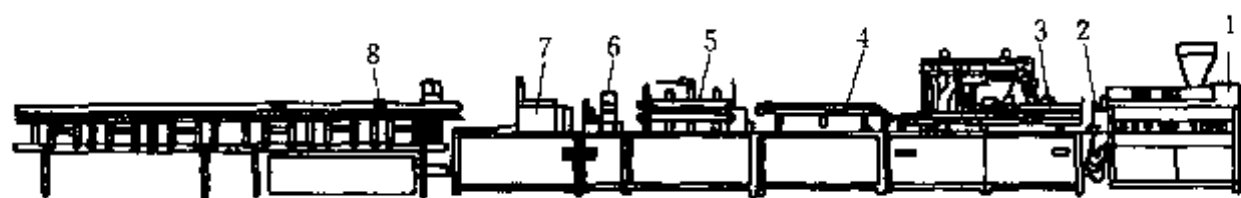


图 5-49 异型材挤出流水线装置

1—挤出机; 2—机头; 3—真空定型装置; 4—冷却槽;

5—履带式牵引机; 6—尺寸校正装置; 7—切割机; 8—堆积机

异型材挤出机并不需要特殊的结构, 可采用适合各种树脂的一般挤出机。虽然单螺杆或双螺杆挤出机都能用, 但用粉料直接挤出硬 PVC 大型异型材时, 最好用双螺杆挤出机。挤出镶嵌有金属材料的异型材时, 采用空心螺杆, 以利于金属镶件通过。

#### 1. 塑料窗挤出

塑料窗一般由聚氯乙烯或 ABS 等塑料制成, 目前在中国应用最广泛的是聚氯乙烯塑料窗。其中普通塑料窗是由若干种断面的硬质聚氯乙烯异型材拼装成外框及窗扇框, 再在窗扇框内安装玻璃板及密封条, 将窗扇与外框用铰链等连接组装而成的。而塑料百叶窗依其叶片安装方式分为固定式和活动式两种, 固定式是将硬质聚氯乙烯叶片串联起来, 组成卷帘式或叶片扭转式百叶窗。塑料窗耐腐蚀、耐潮湿、抗冲击性能及耐老化性能优良, 隔热及密闭性能极好。其生产工艺简单, 装饰性好, 已成为世界上迅速推广应用的新一代窗型。

(1) 原料及典型配方 表 5-9 所示即为原料及配方。

(2) 生产工艺流程及主要设备 异型材生产和塑料窗组装的工艺流程见图 5-50 及图 5-

表 5-9 塑料窗原料及典型配方表

物料名称	配 比 (质量比)		物料名称	配 比 (质量比)	
	普通型	抗冲击型		普通型	抗冲击型
聚氯乙烯	100	100	氯化聚乙烯		8
三碱式硫酸铅	3		碳 酸 钙	10	3
二碱式亚磷酸铅	1	1.5	二氧化钛	2	4
钡·镉稳定剂		2	加工助剂		0.4
硬脂酸铅	1	1.6	硬 脂 酸	0.8	0.5
硬脂酸钙	1	1			



图 5-50 塑料窗用异型材的生产工艺流程

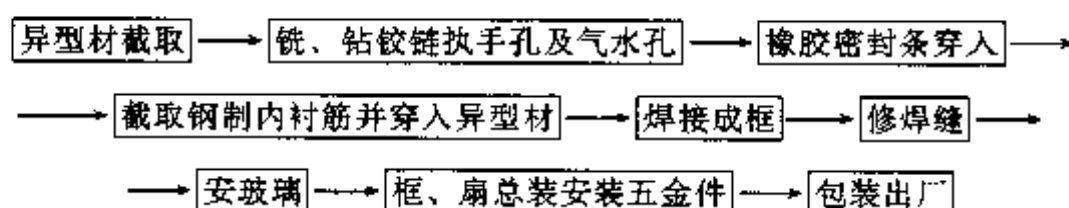


图 5-51 塑料窗组装的工艺流程

51。

混合料捏合是在高速或低速捏合机中完成的。高速捏合机转速 900~2000r/min，物料在机内高速摩擦生热至 98~100℃ 时即可排料，全过程 15~20min。低速捏合机工作时需向物料补充热量至料温 98℃，全过程约 45min。

单螺杆挤出机生产异型材时，一般需要有造粒工序，造粒可用单螺杆造粒机也可使用双螺杆造粒机，单螺杆造粒机排料温度 170℃，双螺杆造粒机较单螺杆机低 10~15℃。若想知道造粒质量，可将颗粒于室温下泡于丙酮溶液中 2h，若溶胀小于 40%~50%，则造粒塑化良好。

异型材生产线如图 5-49 所示，其主机可用单螺杆或双螺杆挤出机，当型材断面小，每米质量小于 250g 时，只能用单螺杆挤出机生产；型材断面大时，可用单或双螺杆挤出机。单螺杆挤出机机头温度 170~190℃，双螺杆挤出机要低 10~15℃。

真空定型套的真空度大于 67kPa。根据型材大小及牵引速度高低，设置一个或多个定型套。定型套可用黄铜、钢或不锈钢制成，外壳为铸铝。牵引机一般为履带式，速度可调节，一般范围 0.5~1m/min。切割锯为圆片式旋转锯，切割时必须保持与异型材相同的移动速度。

截取异型材应根据不同拼装要求选用 45°斜面锯或 V 型锯，有些锯配有定长装置及减法计数器。

焊接机均为热板焊接机，有单、双、多个焊头等，可进行 L、T、V 型焊接，传动为气动或液动，热板温度 230~250℃，接触型材熔化时间 20~40s，补偿压力约 0.03MPa，熔接时间约 30s，压力为 0.2~0.5MPa。

焊缝修整机一般为刨、铣组合式机械，刀具一次前进将上、下平面及尖角、熔渣全部消除平整。目前西德最新式修整机为全自动机械，只需将焊好的窗框放入传送带，该机即可自动依次将四角清理完毕并传送开去。

## 2. 塑料门挤出

塑料门包括用作内门的镶板门、整体门、外门的框板门和室内分隔用折叠门等。镶板门芯部用蜂窝状填充材料组成，二面覆盖 ABS 或 PVC 塑料板，四周由 PVC 塑料异型材框架支撑；整体门由整块 PVC 塑料中空板材组成；框板门由 PVC 塑料异型材与铰链结构组成。塑料门质轻、美观、密封隔音性能好、机械性能良好、耐潮及化学腐蚀、隔热。其生产工艺简单、不用油漆，维护方便。

塑料门的生产配方、生产工艺、设备等均与塑料窗类似。

## 四、低发泡挤出

低发泡塑料一般是指发泡倍数在 5 倍以下或密度在  $400\text{kg/m}^3$  以上的泡沫塑料。成型方法是在高发泡挤出成型的基础上发展而成的，也有新型专用低发泡成型法。

热塑性塑料低发泡的原料，主要用聚苯乙烯、ABS、聚烯烃及硬质 PVC。

挤出成型发泡工艺中，气泡的形成有机械发泡法、物理发泡法及化学发泡法三种。目前，低发泡挤出工艺多采用化学发泡的方法，即：将化学发泡剂混入原料中，成型时发泡剂遇热分解，放出大量惰性气体，从而使原料发泡膨胀。化学发泡剂有各种类型，常用的是偶氮二甲酰胺。

### (一) 低发泡挤出成型工艺

(1) 塞尔卡 (Celka) 法 如图 5-52 所示，可用于 PS、PE、PP、PVC 等热塑性塑料，挤出发泡倍数小于 3 的制品。

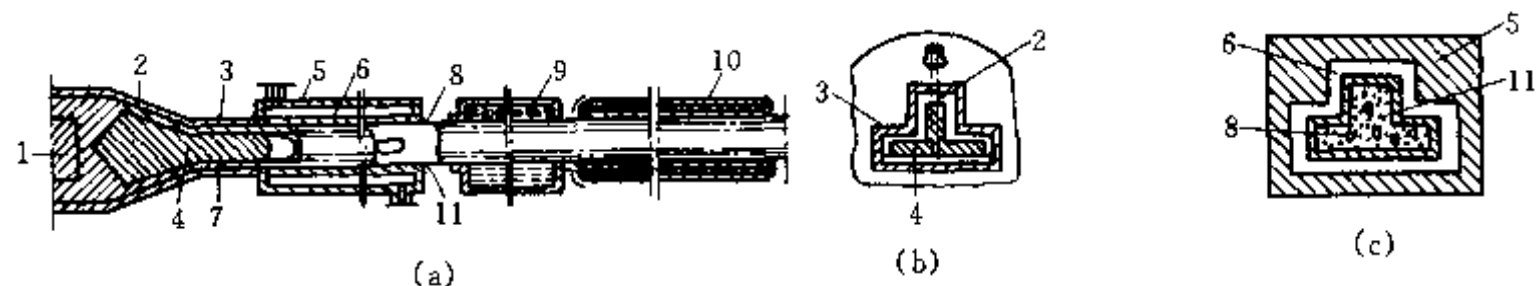


图 5-52 塞尔卡法挤出发泡

(a) 塞尔卡法的成套装置；(b) 模具的断面；(c) 定型模的断面

1—螺杆；2—模芯支架脚；3—口模本体；4—模芯；5—定型模；6—夹套；

7—未发泡树脂；8—发泡树脂；9—冷却槽；10—牵引机（履带式）；11—定型模内壁

在这种工艺方法中，发泡体从机头挤出，机头的模口设有鱼雷头，由于鱼雷头的作用，挤出到定型套内壁的熔融料，呈中空状态，由于受与模口相同的定径模具急冷而形成皮层，而在鱼雷头前的定型套的中心部位产生较大空间，此空间的压力较低，由于发泡剂的作用，熔融料在此膨胀起来填满空间。因此，可生产出表层不发泡，表面光滑，而内层气孔较大的发泡材料，使得制品泡沫结构好，强度佳。冷却速度、熔体温度、牵引速度等成型条件对皮层厚度有影响，而对发泡层密度影响很小。发泡层密度主要与鱼雷体断面积和牵引速度有关。

(2) 冈田法 这是用物理发泡法成型的低发泡挤出工艺，它先用第一台挤出机熔融热塑性塑料，然后将戊烷、己烷等液态发泡剂或丙烷、丁烷等加压呈液状注入。接着在第二台挤出机进行混炼挤出。在混炼中这些发泡剂一接触熔融物料立刻出现沸腾，急剧蒸发，以至物料温度降低，粘度提高，所以很难均匀混合。

如聚苯乙烯在第一台挤出机于  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $19.6\text{MPa}$  的条件下熔融塑化, 把加热到  $250^{\circ}\text{C}$  的戊烷于  $20.6\text{MPa}$  的压力下注入, 在第二台挤出机上均匀混合, 冷却到  $125^{\circ}\text{C}$  后从口模挤出。

## (二) 低发泡挤出成型设备特征

(1) 挤出机 低发泡挤出成型虽然可以用一般的单螺杆挤出机来进行, 但螺杆的长径比必须为  $20\sim 28$ 。为了抑制发热, 压缩比以  $2\sim 2.5$  为好。适于低发泡的挤出机应具备的条件: 压缩比要小; 能控制背压; 模口处的阻力要小; 料筒温度能严格控制; 料斗部分要保持在低于发泡剂的分解温度的条件下。

对于聚氯乙烯, 如果能用温油来调节螺杆的温度, 就能获得高质量的制品。

(2) 口模 低发泡挤出用的口模基本结构与一般异型材的挤出口模一样, 但尚需特别注意下列情况: 由于发泡物料与一般成型物料不同, 其熔融料内包含有发泡性的气体, 当口模内部压力发生剧烈变动时, 会引起气体的急剧膨胀, 并导致制品厚薄不均或密度不一致, 因而模内的物料应逐步的压缩, 口模成型面要尽量缩短, 而且其表面要高度研磨和镀铬。图 5-53 所示为熔融物料流动截面的变化与制品质量之间的关系。

(3) 冷却定型装置 其结构见图 5-52。由于发泡的型材收缩很小, 可以认为定型设备的横截面和型材所需要的最终横截面是很相似的。在设计定型设备的横截面尺寸时一定要考虑到挤出的型材在进入定型设备时不能受力, 以避免型材泡孔被压实。

冷却定型的方法应根据型材的种类是开放式、中空式还是厚壁制品而别。其冷却时注意不能急冷, 且冷却时间要长。

## (三) 低发泡挤出成型工艺影响因素

### 1. 温度

低发泡挤出过程中, 温度控制是很关键的因素, 为了获得表面美观, 泡孔均匀的制品, 要注意两点。

(1) 口模的温度要低 这样才能使发泡剂分解出的气体分散到熔融物料中, 直到挤出口模后才发泡。

(2) 防止气体逸散 料斗座用水冷却, 机筒后部控制在低温, 这样可防止气体逸散。

挤出成型温度不能一概而论, 它取决于制品的发泡倍率要求, 发泡剂的分解温度及物料的熔融温度。确定时可根据制品的发泡倍率定好加入发泡剂的多少, 根据物料的熔融温度确定加入发泡促进剂的量, 以调节发泡剂的分解温度与树脂熔融温度相接近。实例见表 5-10。

挤出温度与发泡质量有密切关系, 表 5-11 证实了要获得良好的发泡体, 其温度范围是比较狭窄的。

### 2. 挤出速度对发泡状态的影响

挤出发泡的膨胀程度随挤出速度与物料的粘度而变化, 当挤出速度较低时, 物料在模口附近发泡, 容易形成粗糙的皮层。当挤出速度较高时, 物料在模口较远处发泡, 能获得皮层光滑的制品。

### 3. 挤出压力对发泡状态的影响

挤出压力增加, 则气泡的大小和发泡体的密度下降, 气泡的数量随着挤出压力增加而增加。见表 5-12。

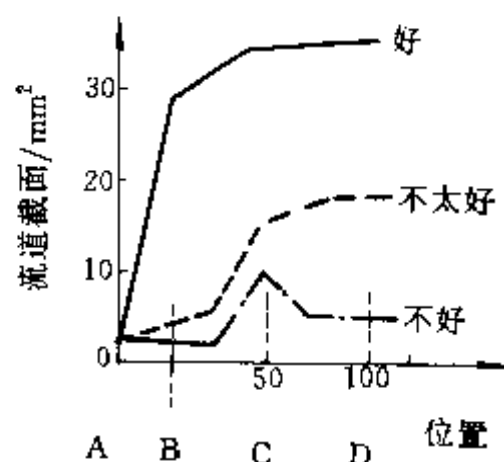


图 5-53 低发泡模具流道截面积变化与制品质量的关系  
A—口模出口; B—口模入口;  
C—过渡段; D—口模进口



表 5-10 配 方 实 例

配 方	配 方 1	配 方 2	
	低密度聚乙烯	100	60
	高密度聚乙烯		40
	AC 发泡剂	10	7.5
	氧化锌	3	5
	氧化锌 分解温度, °C	0.3 135	175
发气量, ml		200	290
料筒温度, °C		150	180

表 5-11 挤出温度对发泡状态的影响

挤出温度 °C	平均气泡 直径 mm	发泡体中气 泡数 个数/cm <sup>3</sup>	发泡体密度 g/cm <sup>3</sup>
180	0.09	82000	0.93
185	0.05	3340000	0.75
190	0.09	13100	0.48
195	0.27	46700	0.50
200	0.80	1710	0.52

① 发泡剂: 0.75 重量%(质量)偶氮二甲酰胺(ADCA), 原料为高密度聚乙烯;

② 设备:  $\phi 25.4\text{mm}$  挤出机前装配柱塞式流变仪, 其模口尺寸为  $\phi 10.2\text{mm}$ , 长  $20.8\text{mm}$ , 入口角  $90^\circ$ 。

③ HDPE 在设备内停留时间为  $8\text{min}$ , 在流变仪中停留  $1\text{min}$ 。

④ 挤出压力为  $18\text{MPa}$ 。

表 5-12 挤出压力对发泡状态的影响

压力, MPa	平均气泡直径 mm	发泡体中的 气泡数 个数/cm <sup>3</sup>	发泡体的密度 g/cm <sup>3</sup>	压力, MPa	平均气泡直径 mm	发泡体中的 气泡数 个数/cm <sup>3</sup>	发泡体的密度 g/cm <sup>3</sup>
1.7	0.14	116000	0.80	6.9	0.06	3000000	0.63
2.4	0.12	334000	0.67	10.4	0.05	5730000	0.60
3.7	0.09	845000	0.65	13.8	0.04	10600000	0.62
5.2	0.07	1790000	0.65	19.3	0.04	11200000	0.60

#### 4. 挤出滞留时间对发泡状态的影响

随滞留时间增加, 若所用是 AC 发泡剂, 则气泡的增加量增达最大值, 此后随即减少。表 5-13 的数据表明, 停滞时间延长, 则发泡体的密度变小, 气泡变粗。

表 5-13 滞留时间对发泡状态的影响

流变仪机筒 内滞留时间 min	平均气泡 直径 mm	发泡体气 泡数 个数/cm <sup>3</sup>	发泡体 密度 g/cm <sup>3</sup>	流变仪机筒 内滞留时间 min	平均气泡 直径 mm	发泡体气 泡数 个数/cm <sup>3</sup>	发泡体 密度 g/cm <sup>3</sup>
1.0	0.9	82000	0.93	7.0	0.04	11200000	0.60
3.0	0.8	274000	0.86	10.0	0.09	1340000	0.47
5.0	0.05	3340000	0.75				

#### 5. 冷却时间

从口模挤出的发泡体, 在其表面的微孔中存在的热气, 遇冷就会收缩, 所以不需要光滑皮层的制品冷却不能进行得过急, 这种情况最好用鼓风机鼓热风。泡沫型材通常要求有较长的冷却时间, 因为泡沫塑料的导热性差, 且往往壁较厚。

#### (四) 低发泡挤出工艺

##### 1. 聚乙烯发泡板材

通过挤出拉片热压发泡制造的低发泡复合材料, 可用来代替木材, 已应用于中国的包装运输及建材装饰中, 如汽车、火车、船舶、家具的内装材料及隔热材料。

(1) 原料及典型配方 典型配方见表 5-14, 配方中偶氮二甲酰胺为发泡剂, 过氧化二异丙苯为交联剂, 交联剂的作用是使聚乙烯的大分子交联成网状, 发泡时覆盖住气体使其成为泡沫结构。配方中各种助剂的使用可根据实际情况用等效产品代换, 并经过试验改变原料配比。

表 5-14 聚乙烯硬泡沫塑料板材

原料名称	配比 (质量份)	原料名称	配比 (质量份)
高密度聚乙烯	100	硬脂酸锡	1
石膏粉	150	过氧化二异丙苯	1.5
偶氮二甲酰胺	2	邻苯二甲酸二辛酯	2

(2) 生产工艺流程 生产工艺流程如图 5-54 所示。

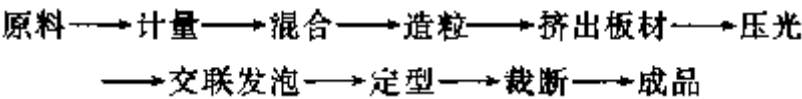


图 5-54 聚乙烯泡沫板材工艺流程图

挤出前, 先对树脂进行干燥处理, 接着按配方作原料计量配方, 混合可在密炼机或开炼机进行, 温度应高于聚乙烯的熔融温度, 又低于过氧化物的分解温度, 一般为 110~150℃。混合好的料经造粒得到粒状可交联聚乙烯, 再由料斗加入挤出机进行挤出发泡成型, 得到的一定形状制品尚需作交联发泡处理, 使交联剂分解而起交联作用, 聚合物交联时的交联度以凝胶量来表示, 一般要求在 50% 左右, 本产品的交联度较高, 要达到 85% 时发泡才稳定。交联度的大小与交联剂的类型、用量、交联时间和温度有关, 因此在挤出成型中其温度必须控制得当, 若过早交联会使物料变硬而难以处理。挤出温度要低于交联剂的分解温度。交联发泡温度: 177~180℃, 发泡时间 2.5~5min。

(3) 主要设备及特点 参见前面所述的低发泡挤出成型设备特征一节。

2. 塑料楼梯扶手、踏脚板、隔墙、屏风、地板条等

塑料楼梯扶手、踏脚板、隔墙、屏风、地板条等均为 PVC 塑料异型材制品, 它成型工艺简单、美观、耐潮湿及腐蚀、坚固耐用, 近 10 年来, 在建筑上得到广泛应用。其成品有低发泡和不发泡的, 这里介绍的是发泡制品的成型工艺。

(1) 主要原料及典型配方 主要原料及典型配方见表 5-15 所示。

表 5-15 主要原料及典型配方表

物 料 名 称	配 比 (质量份)		物 料 名 称	配 比 (质量份)	
	不发泡	发 泡		不发泡	发 泡
聚氯乙烯	100	100	硬脂酸	0.8	
三碱式硫酸铅	3	3	轻质碳酸钙	10	15
液体钙锌稳定剂		4	AC 发泡剂		0.5
硬脂酸铅	1	0.7	邻苯二甲酸二辛脂		8
硬脂酸钡	1	0.7			

(2) 生产工艺 与塑料窗生产工艺部分相同。但发泡异型材应特别注意控制造粒温度, 要采用低温造粒, 以免发泡剂在造粒时分解而失去作用, 在挤出发泡异型材时其温度亦较挤出普通异型材低 10℃ 左右, 且温度偏差控制在 ±2℃ 内, 以保证制品发泡倍率和质量。该类异型材制品的装配一般采用热气流焊接或粘合剂粘接。热气流焊接用的是塑料专用高温焊枪, 喷头温度大于 250℃, 压缩空气压力为 0.098~0.147MPa。生产工艺流程见图 5-55。

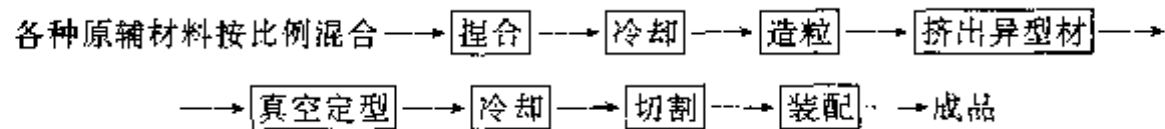


图 5-55 塑料楼梯扶手等异型材制品的生产流程

(3) 主要生产设备 同塑料窗的生产设备相同。

### 习题与思考题

1. 什么叫挤出？它在橡胶、塑料加工中有何作用？
2. 什么叫压缩比？挤出机螺杆设计中的压缩比根据什么来确定？
3. 通常将塑料挤出机螺杆分为三段，三段长度分配是依据什么来进行的？
4. 挤出机生产能力受何因素影响？如何提高挤出机的塑化质量？
5. 橡胶挤出过程物态的变化与塑料挤出过程有何异同？
6. 挤出口型选择时应注意哪些方面？
7. 挤出成型过程有哪些主要的工艺参数，简单分析其影响。
8. 橡胶冷喂料挤出工艺有何特点？
9. 胎面挤出方法有几种？胎面挤出后冷却方法有何特点？其工艺过程的温度如何控制？
10. 内胎胎筒挤出厚度受何工艺参数影响，如何调整？
11. 挤出吹塑薄膜有几类工艺流程？其工艺过程主要控制哪几方面？
12. 如何在工艺上确保板、片材挤出均匀、稳定？其机头主要工艺参数是什么？
13. 挤管工艺过程是什么？挤出管如何定径？
14. 异型材挤出工艺过程与挤管工艺相比有何不同之处？
15. 何谓低发泡制品？其挤出机、口模及定型设备有何特点？

## 第六章 塑料与橡胶注射成型

注射成型的基本过程是,将成型材料加热塑化成粘流态(或称熔融态),施以高压注射进模具,依靠冷却(对于热塑性塑料)或加热而固化(对热固性塑料)或热压硫化(对橡胶),然后从模具中取出成型好的制品。

注射成型是热塑性塑料成型制品的一种重要方法,除少数几种热塑性塑料外,几乎所有的热塑性塑料都可用此法成型。此外,热固性注射成型近年来已逐步得到开发。目前注射模塑制品约占塑料制品总量的20%~30%,尤其是塑料作为工程结构材料的出现,注射模塑制品的用途已从民用扩大到国民经济各个领域,并将逐步代替传统的金属和非金属材料的制品,这些制品主要是各种工业配件、仪器仪表及家用电器的零件和壳体,甚至在尖端科学技术中,也用到了注射制品。

在橡胶生产方面,注射是在模压法和移压法生产基础上发展起来的一种较新的工艺。目前主要用于模型橡胶制品(如密封圈、带金属骨架模制品、减震垫、空气弹簧等)和鞋类,也有试用于注射轮胎制品。

注射成型工艺具有成型周期短,能一次成型外形复杂、带有金属或非金属嵌件的模制品,尺寸精确,产品质量稳定;生产效率高,易于实现机械化、自动化操作等一系列优点。因此,注射成型是一种比较经济而先进的成型技术,具有广阔的发展前景,并将继续朝着高速化和自动化方向发展。

### 第一节 注射机及模具

注射成型过程中,物料从注射机(见图6-1)的加料斗中进入机筒,被加热塑化呈流动状态后,储存在机筒的前端,由注射油缸带动柱塞或螺杆向前推移,使粘流态的物料在压力作用下被注入闭合的模具中,而后在模具中将物料成型为符合要求的制品,取出制品后完成一个注射周期。以后再不断地重复周期,注射出一个个制品。

从上可知,注射机和模具是注射成型的基本工作机构,注射机必须具有塑化、注射及模具的开启闭合等主要功能,并能满足成型工艺所要求的压力、温度和周期操作程序等方面的控制。

#### 一、注射机结构

注射机主要由注射装置、合模(锁模)装置、模具加热冷却装置、液压传动和电气控制系统等5个部分组成。

##### (一) 注射装置

这是注射机的最主要组成部分,它的作用是用使塑料均匀地塑化,并达到流动状态,在高压下快速注入模腔中。注射装置按塑化形式来分,有柱塞式注射机和螺杆式注射机。图6-1所示是柱塞式注射机。它的结构较简单,物料

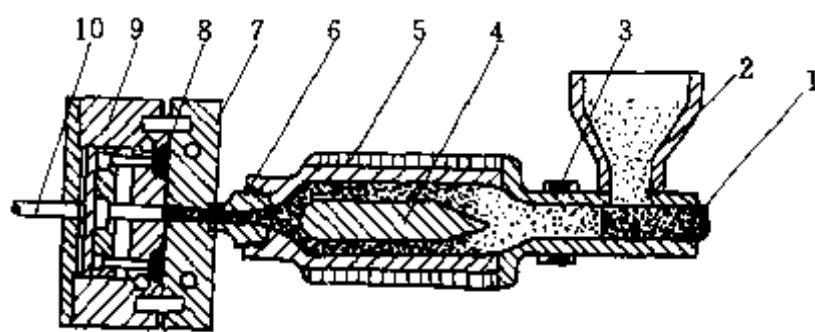


图 6-1 注射机和塑模的剖面图

- 1—柱塞; 2—料斗; 3—冷却套; 4—分流梭;  
5—加热器; 6—喷嘴; 7—固定模板;  
8—制品; 9—活动模板; 10—顶出杆

的塑化靠加热机筒实现,并由柱塞向前推移进行注射。后来发展的预塑化式注射机,如图 6-2 所示,将物料在机筒中塑化,然后送入注射用的热机筒内,再由柱塞进行注射。

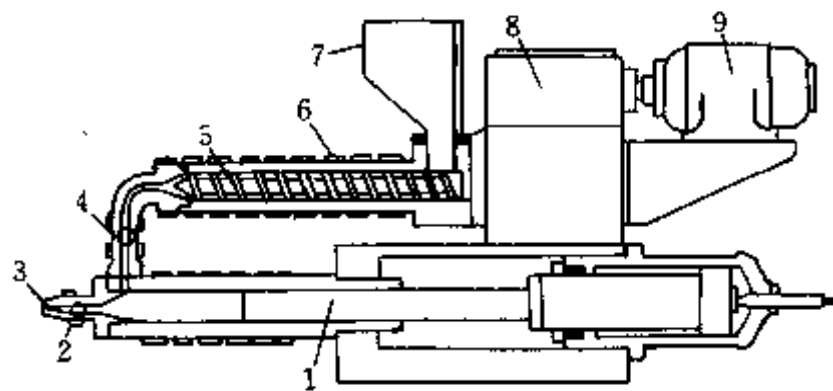


图 6-2 预塑化式注射装置

1—注射活塞; 2, 4—阀门; 3—喷嘴; 5—螺杆;  
6—加热器; 7—料斗; 8—减速机; 9—电机

注射热稳定性差的物料、更换物料及颜色较为方便,且结构又较预塑化式简单等优点,得到了广泛的应用。

注射装置一般是由料斗、加料计量装置、料筒、注射螺杆及喷嘴等组成。其作用是将物料塑化达到注射所要求的流动状态。

#### 1. 料斗

注射机料斗呈倒圆锥形,其容量可供注射机成型 1~2h,对于专门注射成型吸湿性塑料的注射机,其料斗应备有加热干燥装置。大、中型注射机则应该备有自动上料、自动染色、配料等装置。

#### 2. 加料计量装置

为保证注射操作工艺稳定,采取定量加料。原料从料斗进入料筒的每次容量,必须与每次料筒内注射出去的容量相近或相等,故注射机备有计量装置,通常采用定体积加料。

#### 3. 料筒

料筒是物料的预热室,又是塑化室,其结构与挤出机料筒相似,但内壁要求尽可能光滑,呈流线型。料筒大小取决于注射机的最大注射量,一般料筒容量为最大注射量的 2~3 倍,料筒外有加热元件,可分段加热、分段测量。橡胶注射机料筒是夹套式或钻孔式的,可通入加热介质进行加热。

#### 4. 螺杆

注射机中的螺杆既起塑化作用,又起柱塞的注射作用,故螺杆的作用和参数与挤出机螺杆有所不同。

①注射螺杆既能转动又能作轴向位移,而挤出螺杆不作轴向移动,因此,注射螺杆的有效长度(指料斗到螺杆端部的长度)是变化的,变化范围是轴向移动的距离。

②注射螺杆长径比和压缩比较小,注射螺杆除对物料有送料、压实、塑化作用外,还有传压、注射作用。当螺杆注射时,塑料以极高速度流经喷嘴小孔,因强烈摩擦、剪切产生摩擦热,使塑料进一步塑化。因此注射螺杆一般比挤出螺杆短,注射螺杆长径比范围为 15~18 之间,压缩比一般是 2~2.5,其塑化能力的补偿是通过调整螺杆在塑化退回时的反压力来实

同轴螺杆式注射机装置如图 6-3 所示。物料的加热塑化均在加热机筒内进行,依靠机筒内螺杆的旋转,将物料进一步塑化并输送至螺杆端部,达一定量时,由螺杆快速前移将贮存在前端的粘流态物料注射入模具中。

目前,柱塞式注射机由于其物料的温度及压力不易控制,仅限于极少数特殊制品的注射。而同轴螺杆式注射机,由于其具有成型物料塑化均匀、物料在设备中滞留很少、可

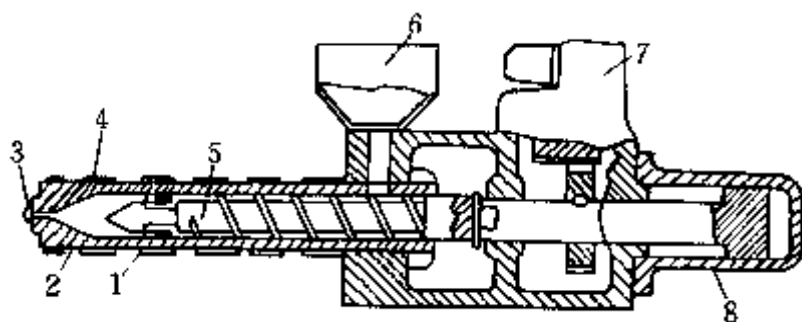


图 6-3 同轴螺杆式注射装置

1—止逆阀; 2—料筒; 3—喷嘴; 4—加热器;  
5—螺杆; 6—料斗; 7—马达; 8—注射缸

现的。

③注射螺杆均化段的螺槽略深于挤出螺杆。

④由于注射螺杆有轴向位移，其螺杆的加料段比挤出螺杆长，而均化段相应的短些。

⑤注射螺杆和挤出螺杆的螺杆头型式不同，注射螺杆头部一般为尖头螺杆，以防止物料残存在料筒端部，如图 6-4 (a) 所示。但是对于粘度较低的物料，则需要在螺杆头部装上一个止逆环，如图 6-4 (b) 所示，当螺杆旋转塑化物料时，熔融料将止逆环向前推，并从止逆环与螺杆头的间隙进入料筒前端。注射时，由于料筒前端熔料的压力升高，止逆环被压向后退而与螺杆端面密合，从而防止物料回流。

### 5. 喷嘴

喷嘴是连接料筒和模具的桥梁，喷嘴起着节流的作用，其内径一般是自进口逐渐向出口收敛。它使机筒内的物料能保持较高的注射压力，另一方面可使胶料受到较大的剪切作用，使之进一步塑化。喷嘴的结构和尺寸对注射机和注射工艺的很多技术和工艺参数都有重要的影响，所以它是一个很重要的零件。喷嘴最窄处的孔径一般以 2~6mm 范围为好，喷嘴最窄处的长度约为 3~12mm。喷嘴内壁应光滑无死角，以防止物料粘壁或产生堵塞

现象。喷嘴的直径、端部球面的形状应与模具的注胶口直径、形状配合好，以防止物料泄漏。喷嘴根据不同的使用目的，可分为直通式和自锁式两种类型。见图 6-5、图 6-6。熔料流经这种喷嘴时，压力和热量损失都很小，而且不易产生滞料和分解，所以其外部一般都不附设加热装置。有时为了满足定模板孔中的长度要求，可加大喷嘴的长度，这时称为延伸式喷嘴。这种喷嘴必须添设加热装置。在注射过程中，有时为了防止熔料的流涎或回缩，需要对喷嘴通道实行暂时性封锁。弹簧式和针阀式应用最广泛，图 6-6 所示为其中两种结构。图 6-6 (a) 是靠弹簧力自锁，而由高压熔体推开阀芯，而图 6-6 (b) 则是由液压系统控制阀芯的启闭。

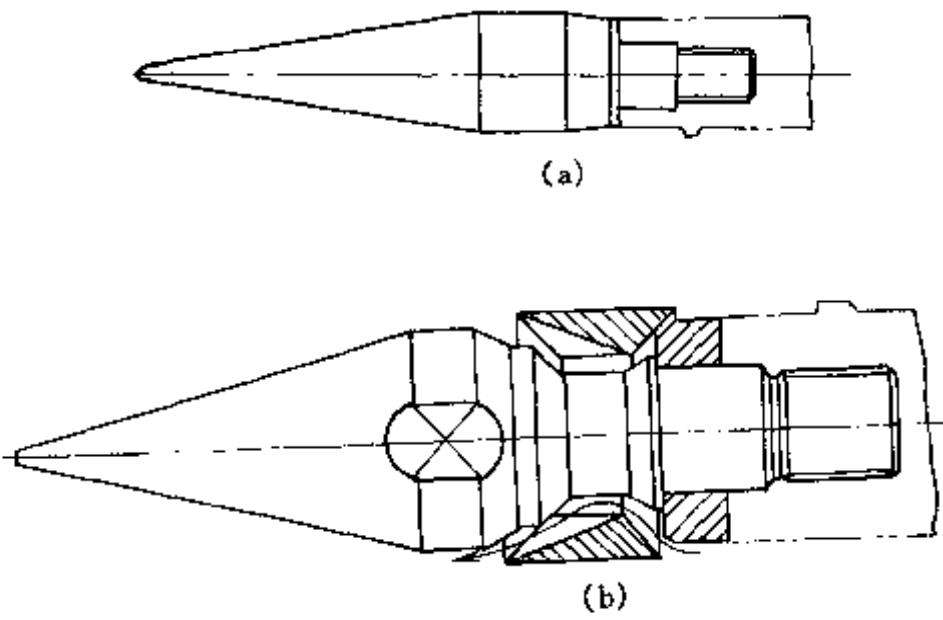


图 6-4 螺杆头结构  
(a) 普通螺杆头；(b) 带止逆环的螺杆头

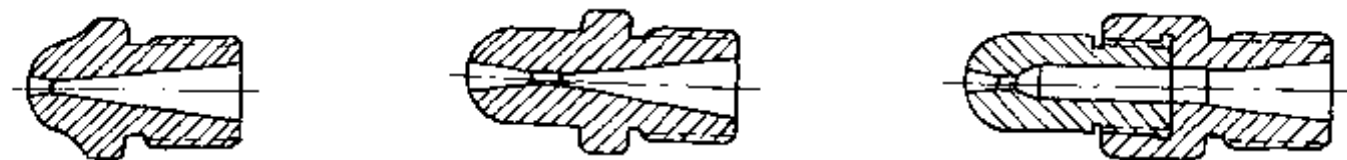


图 6-5 直通式喷嘴

### (二) 合模装置

合模装置是注射机的一个重要组成部分。合模装置所要求的基本作用是能闭合模具，并在模腔内注入高压物料时仍能保持模具的闭合状态，以及成型完毕时能克服制品对模具的附着力而打开模具。此外，还要求合模装置有如下功能：为缩短成型周期，模具应可高速开关，为保护模具的构型，在闭合前的一瞬间，可低速关闭；为保护制品，从闭合状态开启时，可低速打开及在制品脱模时可顶出制品。



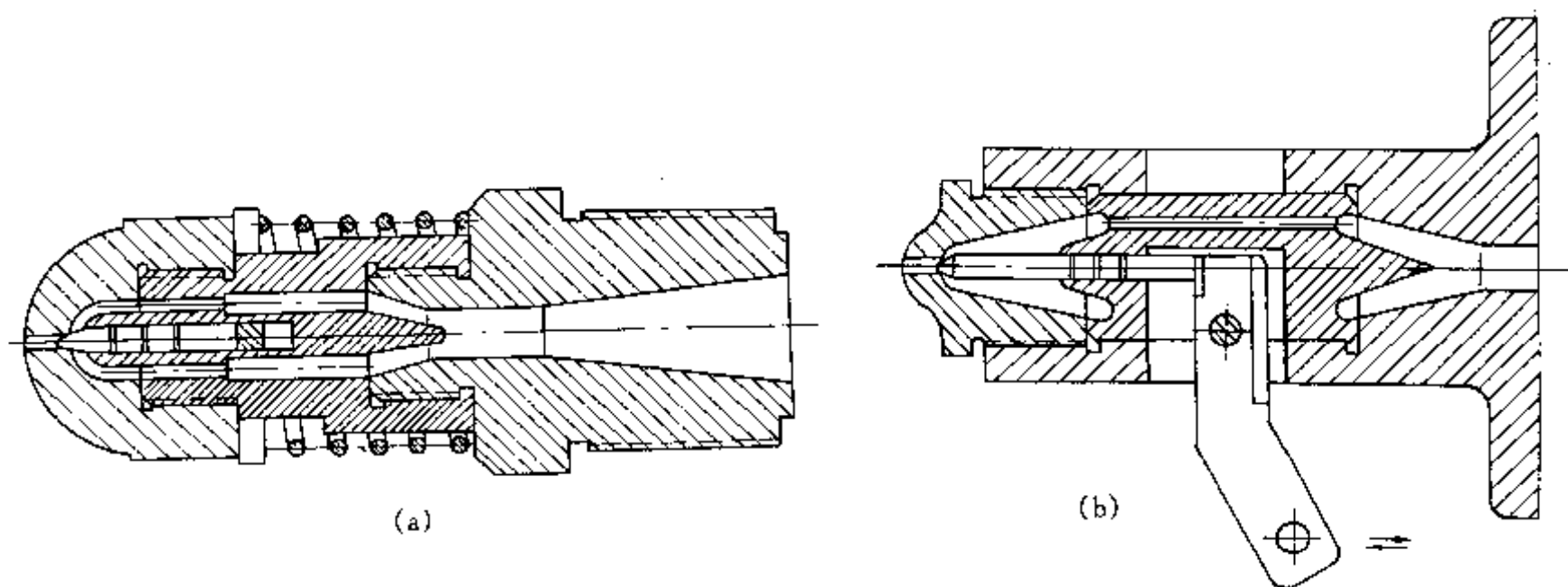


图 6-6 自锁式喷嘴

(a) 外弹簧针阀式喷嘴；(b) 液控杠杆针阀式喷嘴

合模装置主要由导柱（又称拉杆）、固定模板、调模装置、顶出装置和传动装置等组成。合模装置的基本形式分为机械式、液压式和液压-机械组合式三大类。

(1) 机械式合模装置 这种装置是以电动机通过齿轮或蜗杆、蜗轮减速器传动杠杆进行合模的。它的优点是结构简单；有效系数高，使用和维修方便，但缺点是合模零部件易磨损，不易调节合模速度；电机启动频繁，启动负荷大，频受冲击振动；模板行程短。因此，这种合模装置仅限于在小型注射机上使用。其结构如图 6-7 所示。

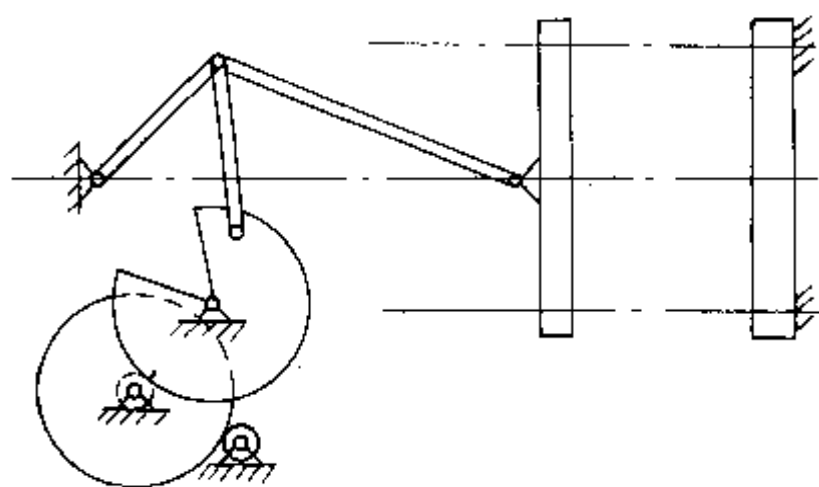


图 6-7 机械式合模装置

油泵，往往导致结构庞大。

(3) 液压-机械式合模装置 这种装置是利用连杆机构或曲肘撑杆机构，使合模系统产生预应力进行合模的一种装置。它的特点是有自锁作用，即使撤去动力源，合模力也不会随之消失。连杆机构具有力的放大作用，使油缸直径较小，易于实现高速合模。因此，它具有结构紧凑，合模

(2) 液压式合模装置 这种形式的合模机构，一般直接采用大直径柱塞来传动，全部锁（合）模力都依靠液体的压力经液压柱塞产生，没有经过复杂的机械联动装置，仅利用柱塞的简单往复运动达到启闭模具的目的。其结构见图 6-8。液压式合模装置具有结构简单，模板间距大，模具高度变化范围大，动模板可在行程中任意位置停留的优点，但对于合模力大的注射机，则要求大的合模机构及高的液压系统压力，这对液压系统密封、制造不利。当模具启闭速度高时，要使用大

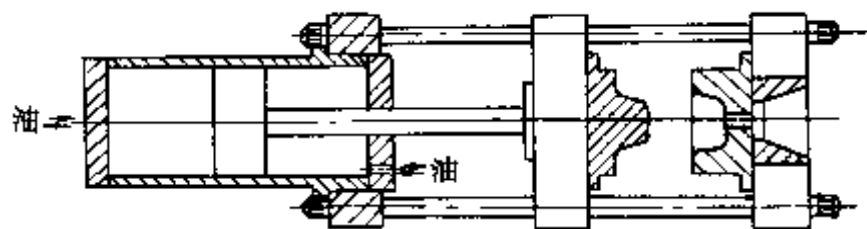


图 6-8 液压式合模装置

速度快，合模可靠，可平稳变速，合模刚性较液压式大，操作及维修方便等优点。但由于连杆零件多，加工精度要求高，且结构复杂，还需设置调模和润滑系统。目前在锁模力小于 350t

的注射机上广泛采用。图 6-9 为其结构示意图。

## 二、注射机分类和技术参数

### (一) 分类

注射机的分类方法很多,但常采用按外形特征的分类方法,它可分为以下几种:

(1) 卧式注射机 这是最常见的一种类型,其注射装置与合模装置在同一水平中心线上,模具沿水平方向打开,见图 6-10 (a),其优点是机身较低,容易操作和维修,制品取出较易实现自动化。缺点是模具的安装和嵌件的安装不够方便,占地面积大。

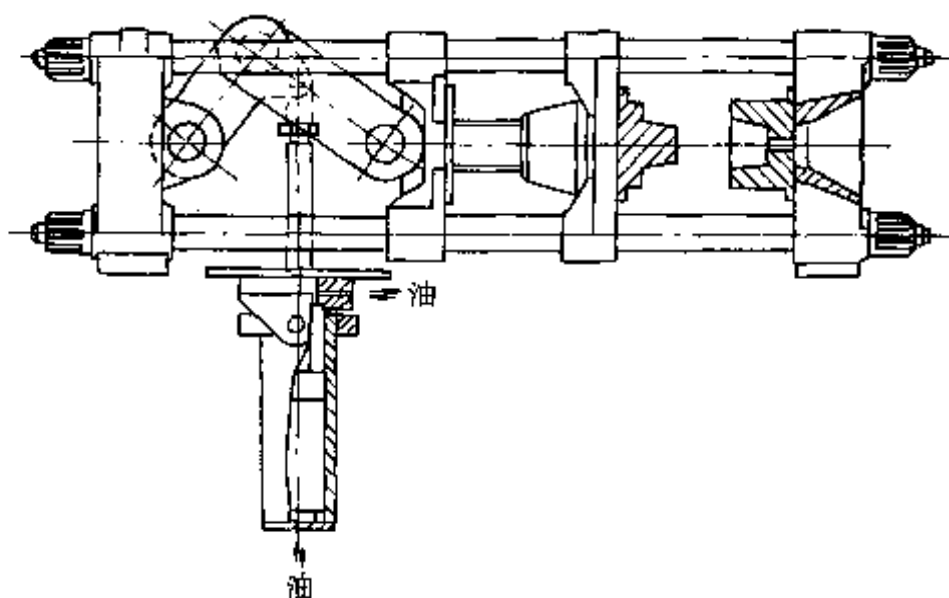


图 6-9 液压-机械组合式合模装置

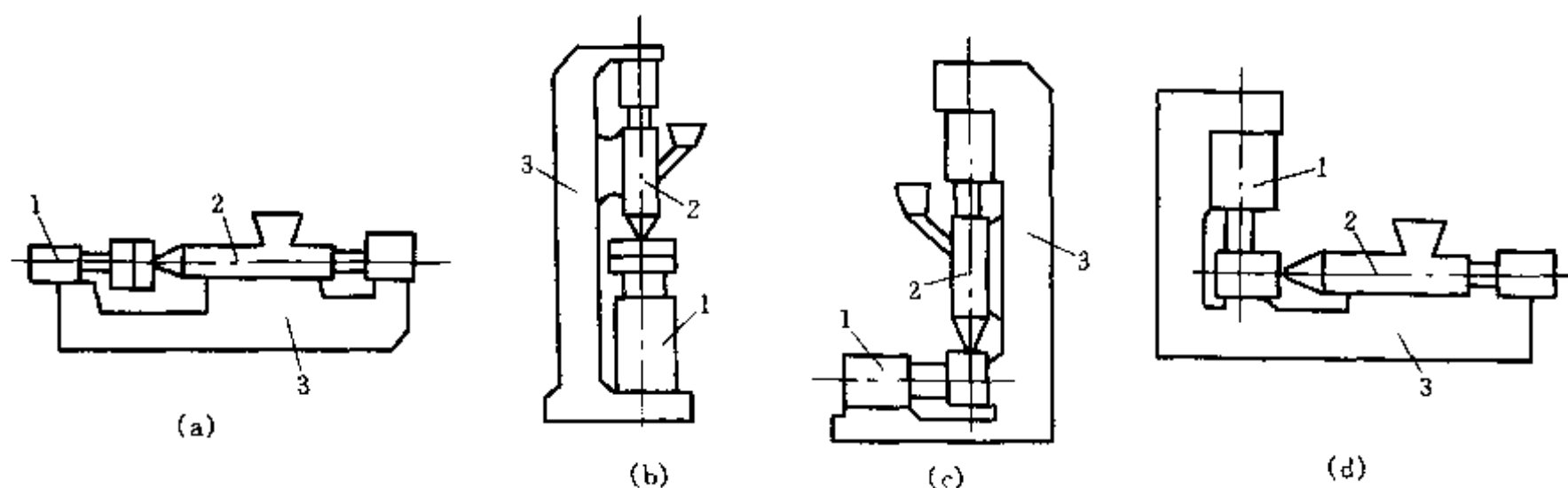


图 6-10 注射机类型

(a) 卧式; (b) 立式; (c)、(d) 角式

1—合模装置; 2—注射装置; 3—机身

(2) 立式注射机 它的注射装置和合模装置处于垂直排列。其优点是占地面积小,模具装卸方便,制品的嵌件易于安放和固定。缺点是机身较高,加料不便,维修不便,而且制品的取出不易实现自动化。图 6-10 (b) 为其结构示意图。

(3) 角式注射机 结构如图 6-10 (c)、(d),这种结构的注射方向和模具开合方向垂直,它特别适合于加工中心部分不允许留有浇口痕迹的平面制品。优点是比卧式注射机占地面积小,缺点是放入模具内的嵌件易落下,这种机型仅适合于小机台。

(4) 多模转盘注射机 其结构外形类似于图 6-10 (d),它是一种多工位操作的特殊注射机,其特点是合模机构采用了转盘式结构,其上有多个模具,模具绕转轴转动。其优点是充分发挥了注射装置的塑化能力,可缩短生产周期,提高机台的生产能力,因此特别适合于冷却定型时间长,或因安放嵌件而需较长辅助时间的大批量塑料制品。对于注射后需要一定硫化时间的橡胶制品而言,更是发挥其提高生产率的优势。

### (二) 主要技术参数

#### 1. 最大注射量

最大注射量是指注射螺杆作一次最大注射行程( $S$ )时,注射装置所能达到的最大注出量。机台的最大注射量在一定程度上反映了它的加工能力,标志了它所能生产的最大制品范围。所以常用其代表整个机台的规格名称。

目前世界各国对注射成型机规格的表示方法不统一,国外多采用以锁模力来表示注射机的规格型号,而中国习惯用注射出的熔料体积来表示。注射机的实际注射量可用式(6-1)、式(6-2)表示:

$$V_{\text{实}} = \alpha V_{\text{理}} \quad (6-1)$$

$$V_{\text{理}} = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot S \quad (6-2)$$

式中  $D$ ——螺杆直径;

$S$ ——螺杆的实际注射行程;

$\alpha$ ——注射系数(0.8~0.85)。

## 2. 注射压力

注射压力指的是螺杆施于料筒中物料的单位压力(MPa)。它是用来克服已塑化好的熔料从料筒中注入模腔所遇的一切阻力,并使制品有一定的密度。最大注射压力 $P$ (公称注射压力)可用下式计算:

$$P = \frac{D_0}{D} P_0 \quad (6-3)$$

式中  $P$ ——注射油缸中的油压, MPa;

$D_0$ ——直接承受油压的活塞面积,  $\text{cm}^2$ ;

$D$ ——料筒内径, cm。

许可注射压力一般为最大注射压力的80%~90%。

## 3. 塑化能力

塑化能力是指注射机筒在1h内能塑化物料的质量(以标准塑料聚苯乙烯为准),它是衡量注射机性能优劣的另一重要标志。注射机的塑化能力,应保证在最高生产率的情况下对塑化物料的供应,它受注射量和注射机生产率的限制。其关系为:

$$T = \frac{Q \times 3.6}{C_p} \quad (6-4)$$

式中  $C_p$ ——塑化容量(塑化能力), kg/h;

$Q$ ——机台的一次最大注射量,指公称注射量时聚苯乙烯的质量, g;

$T$ ——最大注射量时的生产周期, s。

## 4. 注射速度

注射速度指注射时,螺杆或柱塞轴向移动速度。可用式(6-5)表示:

$$v = \frac{S}{t} \quad (6-5)$$

式中  $v$ ——注射速度, cm/s;

$S$ ——注射行程, cm;

$t$ ——注射时间, s。

注射速率则是指注射过程中,每秒钟注入模具物料的理论容量。其表达式为:

$$V = \frac{Q}{t} = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot S / t = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot v \quad (6-6)$$

式中  $V$ ——注射速率,  $\text{cm}^3/\text{s}$ ; 其余符号同前式 (6-5)。

从式 (6-5) 和式 (6-6) 可知, 注射速度、注射速率、注射时间均是描述注射时熔料流动速度的参数, 它们之间是相关的。注射速度的快慢, 直接影响到制品质量和生产效率。注射速度慢, 则注射时间就长, 制品易产生冷接缝, 密度不均, 制品内应力大等。合理提高注射速度, 可以减少熔料在模内的温差, 改善压力传递效果, 保持制品密度均匀性和制品精度。对于一些薄壁、流程比长的制品注射成型更为合适。采用高速注射, 可实现低温模塑, 缩短成型周期, 提高生产率。但注射速度过高, 熔料离开喷嘴后会产生不规则流动, 产生大的剪切热常烧焦物料。在高速注射时, 模内的气体往往来不及排出, 夹杂在物料中严重影响制品质量。因此, 高速注射必须与注射机其他装置相配合, 根据使用树脂和加工制品的特点, 对熔料的流动状态实现有效的控制。实际上, 注射速度应根据物料的粘度、流动性、成型温度范围、冷却速度、模具的浇口尺寸、成型制品的壁厚和流程等情况而定。目前常用的注射速率和注射时间见表 6-1。

表 6-1 常用注射速率、注射时间

注射量/ $\text{cm}^3$	125	250	500	1000	2000	4000	6000	10000
注射速率/ $\text{cm}^3/\text{s}$	125	200	333	570	890	1330	1600	2000
注射时间/s	1	1.25	1.5	1.75	2.25	3	3.75	5

### 5. 锁模力

熔融料在高压和快速下注入模腔时, 虽然经过喷嘴及流道时有一部分压力损失, 但它进入模腔后仍具有相当大的压力, 这种压力称为模腔压力 (据介绍, 其值约为注射压力的 0.3~0.6 倍)。模腔压力有顶开模具产生溢出的趋势, 因此, 必须对模具施以足够的夹紧力, 此力即为锁模力。锁模力可由式 (6-7) 求得:

$$P = K \cdot \bar{P}_a \cdot F \quad (6-7)$$

式中  $P$ ——锁模力,  $\text{t}$  或  $\text{kN}$ ;

$\bar{P}_a$ ——模腔平均压力,  $\text{MPa}$ ;

$F$ ——制品在分型面上的投影面积,  $\text{m}^2$ ;

$K$ ——安全系数, 取  $K=1.1\sim 1.2$ 。

目前塑料注射时模腔的平均压力  $\bar{P}_a$  一般在 20~45MPa 之间, 但对于一些薄壁、高精度制品,  $\bar{P}_a$  可达 60MPa。表 6-2 所示为通常选用的  $\bar{P}_a$  值。

表 6-2 通常选用的平均模腔压力/MPa

制品要求, 物料特性	平均模腔压力 kN	举 例
易于成型的制品	250	PE、PP、PS 等壁厚均匀日用品等
一般制品	300	薄壁容器类
高粘度物料、高精度制品	350	ABS、PMMA、PC 等工业机械零件
特高粘度、高精度、难充模制品	400~450	高精度机械零件, 如齿轮等

从实践中还总结出采用流长比、制品壁厚来选取  $\bar{P}_a$ , 则更为合适、精确。

流长比即为熔料流经自浇注口到制品最边缘的极限流程与制品壁厚之比, 其表达式为式 (6-8):

$$i = L/\delta \quad (6-8)$$

式中  $i$ ——流长比;

$L$ ——熔料自浇注口流经的极限长度, mm;

$\delta$ ——制品壁厚, mm。

根据流长比和制品壁厚由图 6-11 选取模腔压力  $P_0$ , 再由下式算出模腔平均压力  $\bar{P}_0$ :

$$\bar{P}_0 = \alpha P_0 \quad (6-9)$$

式中  $\alpha$ ——物料粘度系数, 表 6-3 是一些塑料的粘度系数范围;

$P_0$ ——模腔压力, MPa。

表 6-3 塑料粘度系数  $\alpha$

塑料名称	PE、PS、PP	PA	ABS	CA	PMMA	PC
粘度系数	1	1.2~1.4	1.3~1.4	1.3~1.5	1.5~1.7	1.7~2.0

## 6. 模板移动速度

注射机的模板移动速度和速度的变换位置是可调节的, 为了使模板启动和合模平稳, 以及在开模顶出制品时不致使制品顶坏, 此时模板移动速度较慢, 为了提高生产率, 缩短空行程时间, 模板移动速度可加快, 因此模板移动速度是可变的, 一般为慢→快→慢。国产注射机的移模速度范围一般为: 12~22m/min (快速时); 0.24~3m/min (慢速时)。

目前, 注射机的移模速度也在向高速发展, 国外的注射机快速开模、闭模速度约在

30m/min 以上, 大型机台快速移模均在 35m/min 以上。

## 7. 模板最大间距和行程

对于一台注射机而言, 模板的最大间距和行程是一定的。最大间距指动模开始时, 动模板与定模板之间的最大距离  $L_0$ , 其表达式:

$$L_0 = (3 \sim 4) h \quad (6-10)$$

式中  $h$ ——成型制品的最大高度。

动模板行程的大小取决于制品的高度  $h$ , 为了便于取出制品, 一般动模板行程为:

$$S_0 \geq 2h \quad (6-11)$$

因此, 通常  $L_0 \geq (1.5 \sim 2) S_0$ 。式 (6-9) 中  $S_0$  不包括模具厚度的调节范围, 对全液压注射机, 模板行程应该是有效移模行程与调模距离 (即允许模具最大厚度与最小厚度之差) 之和, 即:

$$S' = S + (H_{\max} - H_{\min}) \quad (6-12)$$

## 8. 模具的最小厚度与最大厚度

模具最小厚度  $H_{\min}$  系指闭模后 (即移动模板闭合后) 动模板与定模板所能产生规定锁模力之最小距离。模具最小厚度  $H_{\min}$  与模板最大间距  $L_0$  有近似关系:

$$L_0 = (2 \sim 7.5) H_{\min} \quad (6-13)$$

中国注射机标准中所列的  $H_{\min}$  是根据  $L_0 = 3.5 H_{\min}$  订出的, 因此,

$$H_{\min} = S' + H_{\min} \quad (6-14)$$

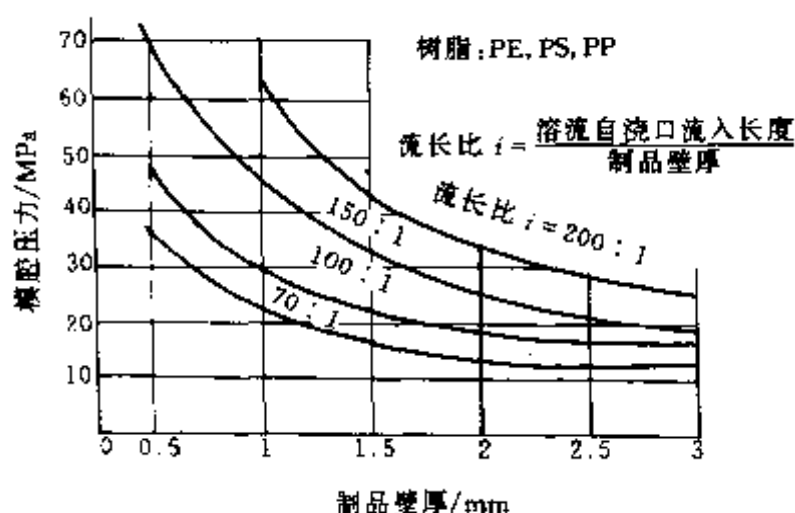


图 6-11 模腔压力与流长比

式中  $S''$ ——调模距离。

在选择注射机时应根据各参数综合考虑,其中最重要的是注射量和加工对象的实际要求。

### 三、模具

注射成型是一种大量生产塑料制品的加工方法,其模具则最大程度地决定着制品的生产率及质量。而且模具的缺陷也极难用成型条件、材料来弥补。因此模具的设计和制造必须满足一定要求:能制出所要求尺寸、形状和机能的产品;生产率高;使用寿命长;制作时间短,造价低。

#### (一) 模具的基本结构

典型的冷流道双腔模具截面图如图 6-12 所示,由图可知注射模具主要由浇注系统、成型零件和结构零件三大部分组成,其中浇注系统部分和成型零件部分是与物料直接接触的,它们的尺寸和形状随物料和制品而变化。

浇注系统是指物料从喷嘴进入型腔前的流动部分,它包括主流道、冷料穴、分流道和浇口等;成型零件是指构成制品的各种零件,如:阳模模板、阴模模板和型芯、成型杆等;结构零件则有前后锁紧压板、顶杆、顶销及回程杆等起导向、脱模、抽芯、分型作用的各种零件。

浇注系统的作用是使来自注射机料筒喷嘴的熔料稳定并顺利地流经浇注系统的各个部分,逐步地进入并且充满整个型腔。同时,在充模过程中,逐渐地排出型腔中的气体。当物料充满型腔时,将注射压力传递到型腔各个部位,确保模塑成型的制品达到质量的要求。

浇注系统因制品的质量要求、原料品种、使用设备及成型工艺条件等不同而变化,但要确保在合理的工艺条件下,获得令人满意的表观质量和物理力学性能的制品。浇注系统应遵循下列基本原则。

#### 1. 主流道和分流道的设计

主流道与分流道要配置适当,一方面要使物料顺利地充满型腔各处,不产生旋涡和紊流,并使型腔内的气体顺利排出。另一方面,浇注系统应尽量减少弯折,缩短流程,以减少充模时间和物料损失,保证注射压力损失控制在规定范围内。同时还要充分利用物料在主流道和分流道中流动所产生的最大热量,以利于塑料的进一步熔融塑化或促使橡胶胶料快速硫化。

主流道的截面形状一般是圆形,因为圆形流动截面的比面积(即截面面积与周长比)大,使物料流经流道降温小,通流量大,便于快速充模。

主流道尺寸应根据实际成型的制品来确定,一般为 4~9mm。主流道进料口直径应略大于喷嘴直径 0.5~1mm,以利于衔接。主流道直径向内扩大,呈圆锥形,锥度一般为 4°~7°,用主流道直接作浇口时,锥度为 2°~4°。

由于喷嘴面积和注射面积有一定的限制及注射时间短、温度高,大型制品都采用单模腔

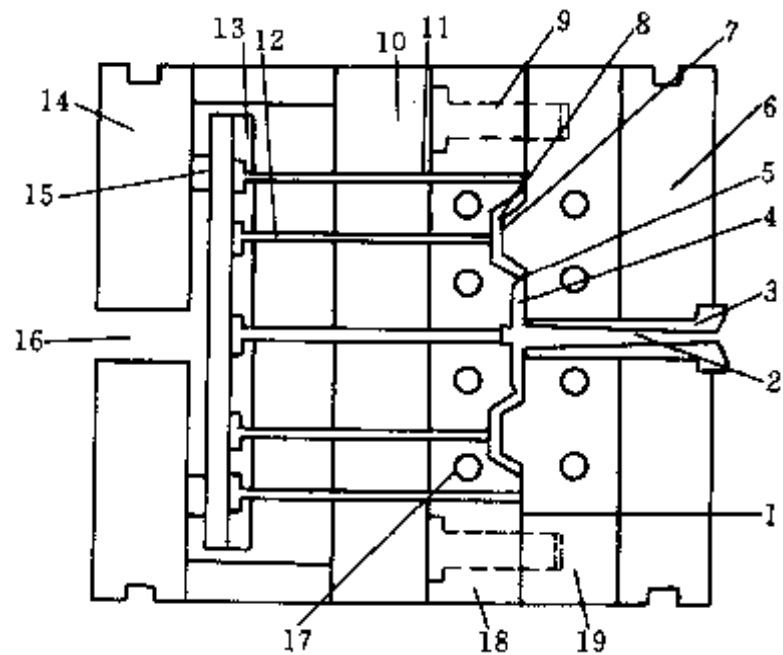
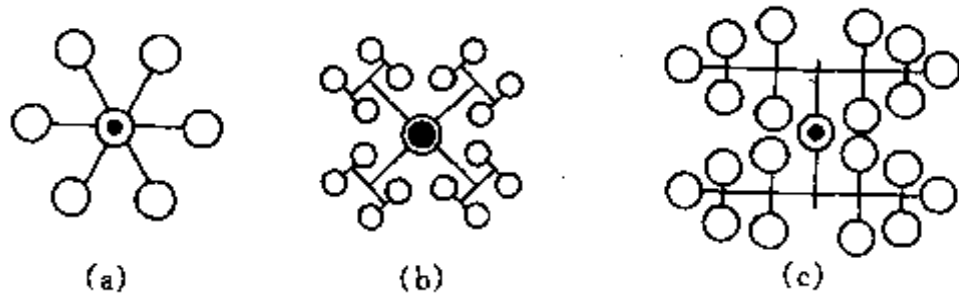


图 6-12 双腔注射模具

- 1—分型面; 2—主流道; 3—主流道衬套; 4—分流道;  
5—浇口; 6—前锁紧压板; 7—阳模模板; 8—空腔;  
9—定位销; 10—支承板; 11—复位杆; 12—顶销;  
13—顶杆托板; 14—后锁紧压板; 15—限位块;  
16—顶杆板开启; 17—冷却管道;  
18—阴模模板; 19—阳模压板



或双模腔。小制品可适当增加模腔数，但在增加模腔的同时，必须改进物料的流动性，并应尽可能在同一时间内充满各个模腔。因此在多腔注射模具设计中，分流道的设计应尽可能采用平衡式布置，以使喷嘴到各个模腔的流道长度相等，保证制品质量的均一性。图 6-13 为几种常见的多模腔分流道的分布形式。



6-13 分流道的分布形式  
(a)、(b) —放射状；(c) 梯级状

此外，在设计时应注意主流道截面面积最好不要小于各分流道截面面积之和。在满足上述各项原则的前提下，尽量减少浇注系统的容积，以降低原料的消耗。

## 2. 浇口的设计

浇口是流道与型腔的连接部分，它是物料流动阻力最大的部分，

会对流经的物料产生很大的剪切作用。对剪切作用敏感的材料出现温升现象，对热敏性材料又易产生焦烧，而且压力损失大，熔体充模发生困难。而浇口尺寸过大，会使模腔排气困难。

此外，浇口的类型和尺寸的选择对制品成型时的难易程度及质量有很大的影响。

浇口尺寸根据浇口形式及材料品种、制品大小而由经验决定，并可在加工制作中加以修改。一般而言，改变浇口的宽度和深度其效果是不一样的。若改变宽度，则可调节充模时熔料的流动条件，宽度增加，熔料通过浇口的压力损失会降低，而浇口内熔料的凝固时间无明显变化，因而，保压时间也不发生明显变化；若改变深度，可以调节成型条件，如增加深度，则浇口内熔料凝固时间变长，保压时间亦延长，有可能延长注射成型周期。由于浇口部位强度低，所以必须避免浇口处受力。浇口位置应选择不易产生熔接痕及模具内部变形（如模芯歪倒）之处。

## (二) 模具、注射机的大小选型

若注射机压板表面积大小足够放入模具，压板有足够的行程便于取出制品，那么确定模具和注射机大小时着重考虑的三点是锁紧力、注射量、螺杆塑化速率。所需要的锁模力可由式 (6-7) 计算出。

注射机机筒的注射量必须满足模腔所需的总注射量，一般注射量处于机筒注射量的 25% ~ 75% 之间较为适宜。

螺杆的塑化速率应该使螺杆能在制品冷却的规定时间内复位。

# 第二节 塑料注射成型原理及工艺过程

## 一、塑料注射成型原理

### (一) 注射成型原理

在注射成型过程中，加入机筒的塑料受到螺杆的塑化作用，由固态逐渐变成熔融流动状态，并在螺杆的输送作用下堆集到螺杆前端，注射（充模）时，在注射螺杆推进下，以高压、高温注入模腔，经模腔内冷却定型后，得到所要求形状的制品。

因此，塑料在注射成型过程中主要经历了塑化、注射充模、模内冷却定型三个阶段。塑化阶段在挤出过程原理已有叙述，这里主要探讨注射充模过程及模内成型过程原理。

注射充模时，塑化好的塑料熔体，以高压、高速通过喷嘴注入模腔，此时螺杆头部作用于熔体上的压力称为注射压力，又称二次压力。在此之前流道和模腔都是空的，随着物料的

进入，模腔内的压力由零逐渐上升。而以高速通过狭窄流道以及物料本身具有的高粘度，使得熔体受到强烈的粘性剪切，导致熔体温度显著升高，因此，充模过程可实现对熔体的进一步升温塑化。所以，对于塑化阶段，要求适当地控制物料的塑化温度，以免物料在注入模具的过程中发生过热分解。

当模腔充满后，保压冷却过程便开始了。保压过程是因为随着熔体温度降低，模腔内物料的体积会产生收缩，且制品厚度不同的部分将会以不同的速率冷却收缩，为了保证制品的质量和外观形状、尺寸，在冷却过程中，必须继续使模腔保持很高的压力，当物料收缩时，再注入一些熔体，以保持其填满，直到浇口凝固为止。此阶段螺杆作用于熔体上的压力称为保压压力，也称二次压力。随后，当制品充分冷却定型时，即可开模取出制品。

## (二) 注射成型过程温度及压力的变化

从上面的分析可知，物料在注射过程中所受的压力、温度是变化的，其影响因素十分复杂。因此，当机台、模具、物料选定之后，压力、温度和控制时间的控制是取得优良注射制品的关键。为此，必须了解其变化过程。

### 1. 温度的变化

充模过程的温度变化是一个非等温过程。首先是模腔表面，它是物料流动的边界，其温度通常与熔体温度不同，因为要均匀控制整个模具的温度十分困难，因此，温度随模内空间位置不同而变化；除此之外，由于加工过程是周期性的，所以模内的温度还随时间变化。

其次，如果模腔较冷，可能会使熔体在流动边界上凝固下来，从而使流动路径变得狭窄，这导致压力大大增加，如果不注意控制模具的温度，则有可能发生“流道凝固”现象，使模腔不能完全充满，亦即发生注射量短缺。

粘性发热也同样是引起非等温过程发生的原因之一。如前所述，物料本身的高粘度及其所流经的狭窄流道，会导致熔体温度急剧上升，严重时可能会使物料产生分解。

### 2. 压力的变化

图 6-14 为模腔内压力的变化与注射油缸油压力（注射压力高低由其调定）的变化关系。由图 6-14 可观察到注射压力及模内压力的变化过程。整个充模过程压力曲线分为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  四个阶段。图中充模阶段包括曲线  $a$ 、 $b$  两段，曲线  $a$  所对应的时间为引料时间，此时模内压力为零，熔料只进入浇注系统，而未进入模腔。曲线  $b$  对应的时间为充模时间，在充满模腔后，熔料开始在模腔内压实，压力便升到最大值。曲线  $c$  对应的为塑料压实时间，模具充满之后，

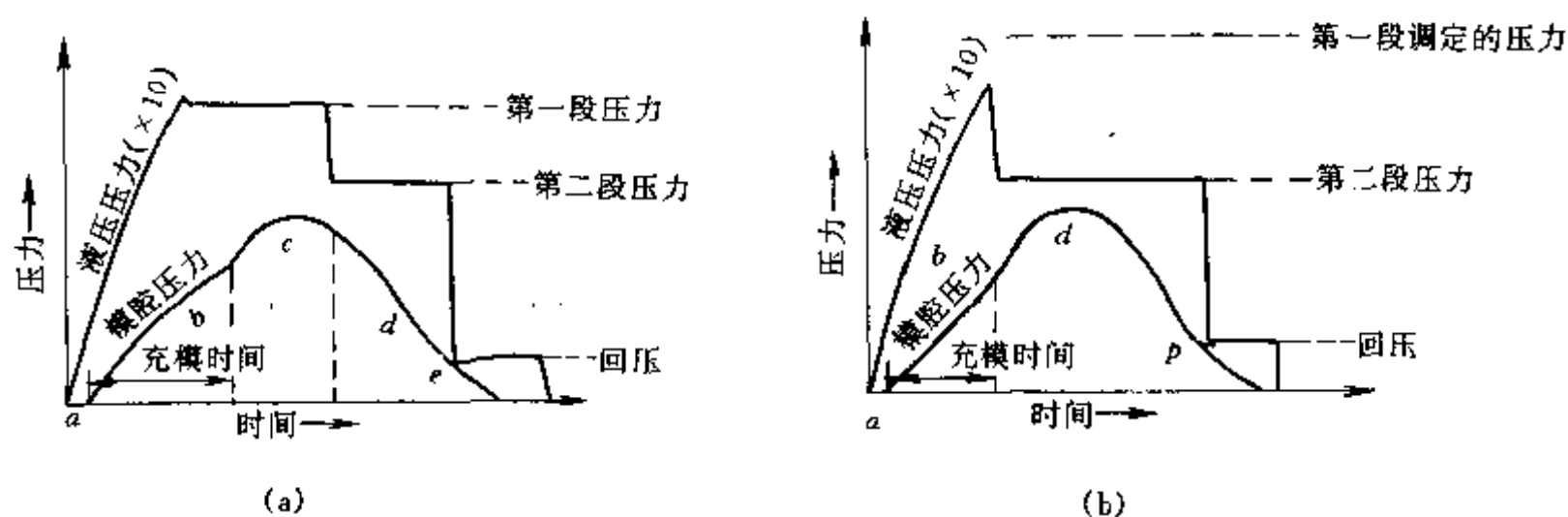


图 6-14 典型的液压油压力/模腔压力关系

(a) 厚壁制品；(b) 薄壁制品

压力的作用是压紧塑料，使塑料紧密贴模获得精确的形状，并使从不同方向，不同时间进入模腔的塑料熔成一个整体，故此时模腔压力升到最大值；随后可对模内塑料的冷却收缩进行补料。保压冷却阶段所对应的时间为曲线 *d* 这一段。保压力维持到物料冷却凝固为止。此时浇口不能再继续补料，撤压后，物料亦不会回流出浇口。此段时间模内压力由峰值逐渐下降。

模内制品完全冷却后，模内压力为残余应力，残余应力大虽然有利于提高制品密度和制品的外观质量，但又使制品难以脱模。残余应力应尽可能小，以利于稳定制品尺寸和形状。

## 二、塑料成型工艺过程

注射成型工艺过程包括成型前的准备，注射成型过程和制品成型后的修饰及后处理三个阶段。

### (一) 成型前的准备

由于塑料供应形式（粉料或粒料）和性质、制品的结构（有无嵌件）及使用要求不同，各种制品成型前的准备工作亦不同。一般准备工作有以下几方面。

(1) 粒料的预热及干燥 一般情况下，粒料树脂都具有一定的吸水性（见表 6-4）。当吸水量高于成型加工的允许值时，必须进行成型前干燥处理。水分的存在是塑料在高温下产生交联反应和降解的原因之一，往往会造成制品性能及外观质量下降。如 PA、PSU、PC 等易吸湿的塑料在成型温度下对水分很敏感，少量水分就会造成制品缺陷（银纹、斑纹、气泡等），甚至性能下降。对于 ABS、PMMA、纤维素塑料一般也应进行干燥。而对 PE、PP、POM 等塑料当贮存较好时，一般可以不必干燥。

表 6-4 热塑性塑料的吸水性

塑料名称	吸水率, %	允许含水量, %	塑料名称	吸水率, %	允许含水量, %
ABS	0.2~0.45	0.1	PMMA	0.3~0.4	0.05
PE	<0.01	0.5	PC	0.24	0.02
PP	<0.03	0.5	PSU (聚砜)	0.22	0.1
PS	0.03~0.10	0.1	PPO	0.07~0.2	0.05
POM	0.02~0.35	0.1	PPS	0.02~0.08	0.1
PA6	1.3~1.9	0.2	CP (丙酸纤维素)	0.01	0.01
PA66	1.5	0.2			

干燥的方法有多种，常用的是热风循环干燥、红外线干燥以及真空干燥、新型的负压沸腾干燥等，前两种设备简单，适宜于小批量生产。真空干燥最适宜于高温下易氧化变色的尼龙塑料的干燥。而负压沸腾干燥法，由于塑料粒子在干燥时是呈沸腾状态，受热面积大，干燥时间短，最适宜于大批量塑料的快速干燥。

(2) 嵌件预热 在成型制件中，由于装配及强度的要求，常需要在制品中嵌入金属嵌件。嵌件放入模具前必须预热，尤其是较大的嵌件。以减少金属与塑料冷却收缩值的差距，降低由于两者热膨胀系数的不同在嵌件周围产生的收缩应力。

选择预热温度应不损伤金属嵌件表面镀锌、镀铬的防锈层，一般预热温度为 100~130℃。铝合金或铜嵌件可预热到 150℃。

(3) 料筒的清洗 在注射过程中，当改变产品，更换原料及颜色时均需清洗料筒。清洗注意：如料筒内残存塑料热稳定性较好，可直接加入新料将旧料置换出来；如料筒内为热敏性塑料（如 PVC、POM、PCTFE），为防止过热分解，可采用热稳定性好的塑料（如 PE、PS）进行过渡换料，先换出热敏性塑料，再加入新料置换 PE、PS 料。若新料成型温度高于残存料，可将料筒、喷嘴温度升至新料最低成型温度，再加入新料的回料进行排料清洗；若

新料温度低于残存料，则要切断加热，降温加入新料回料进行清洗。

## （二）注射成型过程

注射成型过程包括加料、加热塑化、闭模、加压注射、保压、冷却定型、启模、制品取出等工序。其中加热塑化、加压注射、冷却定型是注射过程中的主要步骤。

注射成型过程是一个循环过程。一般以合模（或闭模）作为注射机工作过程的开始。合模动作由注射机锁模机械来完成，并由锁模机构提供足够的锁模力，以免在注射、保压时产生溢边现象，影响制品的质量。当模具被锁紧之后，注射座整体前移，保证喷嘴与模具浇注口贴合，为注射阶段作好准备，随后由注射油缸推动螺杆向前移动，使料筒前端的熔融物料在螺杆的推挤作用下，以高压、高速注入模腔内。经一段时间的保压冷却后，锁模机构开启模具，接着，顶出机构将制品顶落。然后注射机又按程序回复到合模动作，开始下一个周期动作。

图 6-15 所示是注射机工作过程循环次序图。

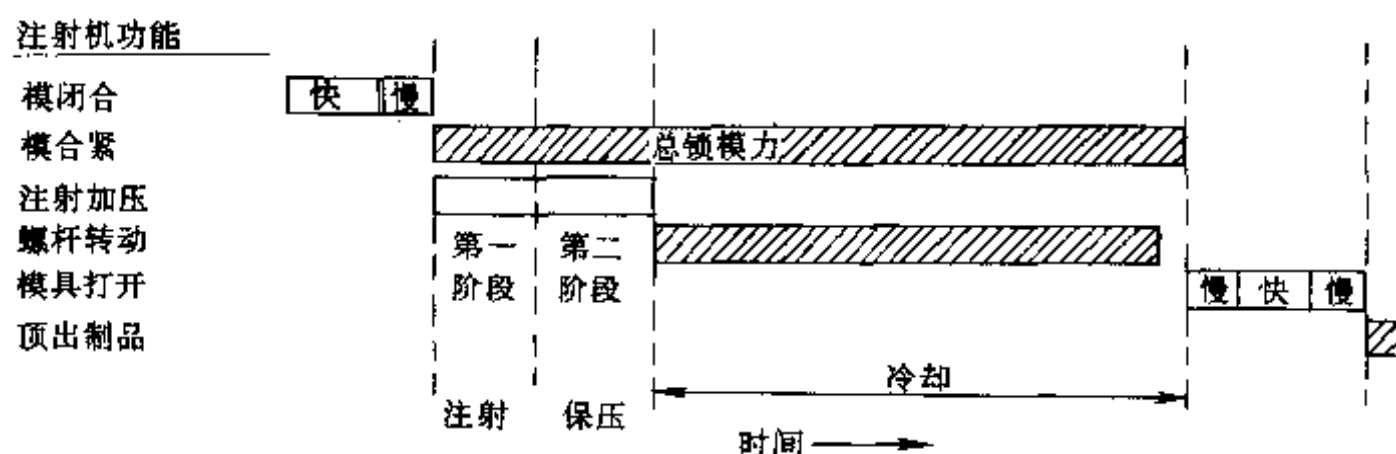


图 6-15 注射成型周期

为缩短成型周期，制品保压冷却的同时可进行物料的塑化，一般要求预塑时间不要超过制品冷却时间，以免影响成型周期。

注射装置在注射后是否退回，一般根据所加工的塑料工艺性能而定。注射装置退回的原因，主要是避免喷嘴与冷模长时间接触产生喷嘴内料温过低，影响下次注射制品质量。对热流道模具（即流道有加热装置或绝热保温层），注射装置一般不退回。另一方面注射装置退回，可便于清料。

另外，还应注意螺杆回复位置的调定。通常要准备体积稍多一些的物料在下次注射时压入模腔内，这种过量的物料称为缓冲料，它可保证有足够的物料进入模腔，且对随后的保压阶段也有好处。

在注射工艺过程中，还必须注意以下几个方面。

每次的加料量保持一定，以保证塑化均匀一致，减少注射成型压力传递的波动；塑料在注入模腔前要达到规定的成型温度，提供足够数量的熔融物料，以保证生产连续进行。熔融料各处温度应均匀一致，热分解产物的含量应最小。这可通过控制塑化速度来提高塑化的均匀性同时又要保证一定的生产率。后面对工艺条件的控制还要作专门的讨论。

## （三）制品的后处理与回料的利用

注射制品一般结构复杂，壁厚不均，制品在模具中冷却速度不一致，使制品内部产生复杂的内应力，制品在贮存和使用过程中产生变形和裂纹。为避免这种现象，对制品进行热处理和调湿处理是十分必要的。制品的热处理条件见表 6-5。调湿处理是使制品在一定的湿度环境中预先吸收一定的水分。使其尺寸稳定下来。

表 6-5 热塑性塑料热处理条件

塑料名称	处理介质	处理温度/℃	制品厚度/mm	处理时间/min
PS	空气或水	60~70	≤6	30~60
		70~77	>6	210~360
S/AN	空气或水	77	≤3	1
			3~6	3
			>6	4~25
ABS	—	80~100	—	16~20
PMMA	—	75	—	240~360
PC	空气或油	125~130	1	30~40
PSU	空气	165	—	60~240
PA-66	油	150	3	15
PA-6	油	130	12	15
POM	空气或油	160	25	30 (油) 60 (水)
PP	空气	150	≤6	60
PE	水	100	≤6	15~30
			>6	60

注射过程所产生的废料可粉碎重新使用。当制品对强度、电性能、外观质量、颜色要求较高时，一般不允许使用回料。回料只能用于加工性能要求不高的制品。回料可单独使用，也可用 20%~50% 的比例加入新料中进行成型。

### 三、工艺条件对制品质量的影响

注射成型是利用塑料的玻璃态、高弹态和粘流态这三种状态的特性来进行的。因此，只要掌握了塑料在注射过程中的特性，正确地控制工艺条件，就能得到优质的注射制品。

注射成型的工艺条件很多，其中最重要的有温度、压力和相应的作用时间等。

#### (一) 温度

注射过程需要控制的温度有料筒温度、喷嘴温度和模具温度等，前两种温度主要是对塑料的塑化和流动有影响，而后一种温度则对塑料的流动和冷却有影响。

##### 1. 料筒温度

料筒温度的选择应保证塑料塑化良好，能顺利实现注射，又不会引起物料分解。各种塑料具有不同的流动温度，料筒温度应根据塑料的热性能确定，一般对于无定形塑料，料筒末端温度应高于流动温度，对结晶型塑料应高于熔点，自然温度高些为好，但必须低于塑料的分解温度。否则易于产生熔融料分解，使制品产生烧伤、黑纹及变色等毛病。在确保充模顺畅的情况下，料筒温度应尽可能接近于流动温度。此外，料筒温度的选择还应考虑到塑料受热时的持续时间，时间过长，尽管温度还没有完全达到分解温度，也同样会引起塑料熔融体的逐步分解。因此，对热敏性塑料，如聚甲醛、聚三氟氯乙烯等，除须严格控制最高温度外，还应控制塑料在加热料筒内停留的时间。

同一种塑料，由于来源或牌号不同，其流动温度及分解温度是有差别的，这是由于平均分子量和分子量分布（分散度）不同所致。凡是平均分子量高，分布较窄的塑料熔融粘度都偏高；反之熔融粘度偏低。为了获得适宜的流动性，前者较后者应适当提高料筒温度。



不同类型的注射机，对料筒内的塑料也会有不同的塑化过程，因此料筒温度选择也有变化，在柱塞式注射机中，塑料仅靠料筒壁及分流梭表面往里传热，传热速率小，因此需要较高的料筒温度。而在螺杆式注射机中，螺杆对物料起到搅拌、混合作用，并伴随剪切摩擦热的产生，因此料筒温度可降低一些。

选择料筒温度还应结合制品及模具的结构特点。薄壁制品的模腔比较狭窄，熔体注入时阻力大，冷却又快，料筒温度应提高一些。而在注射厚壁制品时，充模较方便，制品在模具中冷却时间长，料筒温度可选择低一些。

料筒温度的分布，通常从料斗开始至喷嘴，呈由低到高的分布，以利于塑料逐步塑化流动。但是，当原料含湿量偏高时，也可适当提高料斗温度。由于螺杆式注射机的剪切摩擦热有助于塑化，因此前端（喷嘴）的温度也可略低于中段，以防塑料过热分解。

## 2. 喷嘴温度

喷嘴温度通常是略低于料筒最高温度的，这是为了防止熔融料在直通式喷嘴可能发生的“流涎”现象。而喷嘴低温产生的影响可以从塑料注射时所发生的摩擦热得到一定的补偿。当然，喷嘴温度也不能过低，否则会造成熔融料的早凝而将喷嘴堵死，或者由于早凝料注入模腔而影响制品的性能。表 6-6 所列喷嘴孔径对熔融料温升的影响关系。

表 6-6 喷嘴孔径对熔融料温升关系

注射压力/MPa	49						98			
喷嘴孔孔径/mm	3.2	2.0	1.46	1.0	0.7	0.5	1.46	1.0	0.7	0.5
温升/℃	18	19	23	25	26	26	43	45	47	46

料筒和喷嘴的温度选择不是孤立的，它们还受到其他工艺条件的影响，例如：选择较低的注射压力时，为保证塑料的流动，应适当提高料筒温度，反之，料筒温度偏低就要用较高的注射压力。由于影响因素很多，一般都在成型前通过“对空注射法”或制品的“直观分析法”来进行调整，以确定最佳的料筒和喷嘴温度。

## 3. 模具温度

模具温度是确定模具内物料的流动性和成型周期等制品生产率的重要成型条件，也与制品外观和尺寸精度（成型收缩率）、物性（机械强度）等制品质量方面的问题关系极大。

模具温度高，由于成型物料的固化慢，可保证物料在模具内的流动性，但因冷却所需时间长，使得成型周期长导致制品成本较高。因此，如果充模顺利，可采用低模温。对于熔融粘度较低或中等的无定形塑料（如聚苯乙烯、醋酸纤维素等），模具的温度常取较低；反之，对熔融粘度高的物料（如聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜等），则必须采用较高的模温。在模具温度较低的情况下，物料在模具内的流动性如不充分，则会对熔融物料整体产生不均匀的成型压力，不仅外观上会出现缺陷，而且制品的机械性能也不好。对于结晶型塑料，当模具温度低时，冷却速率大，熔体的流动与结晶同时进行，但熔体在结晶温度区间停留的时间缩短，不利于晶体或球晶的生长，致使制品中分子结晶程度较低。如果所用塑料的玻璃化温度又低，如聚烯烃等，就会出现后期结晶过程，从而引起制品的后收缩和性能的变化。一般来说，聚烯烃制品的力学性能随模温的提高而提高。由于模温直接影响模内物料的冷却速率，从而可直接影响制品的密度，表 6-7 所示为模温与聚烯烃制品密度的关系。对结晶塑料，其模温最好是处于适宜的冷却速率范围，此时塑料分子的结晶和定向都是适中的，适当的中等温度，既缩短了注射周期，又不使制品发脆，又使得结晶速率尽可能大，并有利于分子的松弛时间，保



证了制品的力学性能,但具体的温度仍须由实验决定。

表 6-7 模具温度对聚烯烃制品密度的影响

模具温度/℃	密度/(g/cm <sup>3</sup> )			模具温度/℃	密度/(g/cm <sup>3</sup> )		
	MDPE	HDPE	PP		MDPE	HDPE	PP
20	0.9375	0.9540	0.8960	80	0.9422	0.9590	0.9000
40	0.9378	0.9540	0.8970	100		0.9620	0.9020
60	0.9386	0.9560	0.8990				

此外,模具的结构和注射条件也会影响冷却速率。例如提高料筒温度和增加制品厚度都会使冷却速率发生变化。由于冷却速率不同,引起结晶程度的变化,对高压聚乙烯可达2%~3%,低压聚乙烯可达10%,聚酰胺可达40%。即使是同一制件,其中各部分的密度也可能是不相同的。这说明各部分的结晶度不一样。造成这种现象的原因很多,但主要是模内各不同部分的冷却速率差别太大引起的。

模具温度通常是通入定温的冷却介质来控制的,也有靠熔融料注入模具自然升温 and 自然散热达到平衡而保持一定模温的。不管采用什么方法使模具定温,对塑料熔体来说都是冷却,因为保持的定温都低于塑料的玻璃化温度或工业上常用的热变形温度,而这样才能使塑料定型和脱模。

## (二) 注射压力

注射压力是对蓄积于螺杆前端的熔融物料所施加的压力,注射压力在注射成型中所起的作用是:克服塑料从料筒流向模腔的阻力,给予熔料充模的速率以及对熔料进行压实。注射压力的大小取决于塑料的品种、注射机类型、模具结构、制品的厚度、流程及注射工艺等。

注射压力大致控制在39~137MPa范围内。这是指注射机中注射缸所反映的液压力。实际上作用到制品上的压力只有30%~60%的液压力,其压力损失消耗在克服熔体流经喷嘴和流道阻力上。

实际作用到制品上的力为模腔压力。由图6-14可知,模腔压力变化与注射压力(第一段压力)或保压压力(第二段压力)有关,主要依据注射制品而定。如对浇口尺寸大的厚壁制品,模腔的峰值压力取决于第一段压力的调定,第一段压力一直保持到浇口充分固化,以防液压力下降到某个低值时物料从模腔中跑出,见图6-14(a);对于浇口小的薄壁制品,模腔通常正好在第一段压力下充满,在全部压力传给模腔之前,就移向第二段压力了,见图6-14(b)。

第二段压力通常调定得比第一段压力低些。对厚壁制品,这个压力仅用于维持塑料充入模腔中物料收缩的地方。对于薄壁制品,保压压力首先决定着峰值压力,此外还供给额外的物料补偿收缩。若第二段压力过高,塑料的压力便会克服锁模力,模具就会打开,或者浇口端就会过分充模,引起模内压力。如果保压力太低,制品就会产生缺料现象,出现太多的疤痕。

## (三) 成型周期

完成一次注射过程所需要的时间,称为成型周期,它是决定注射成型生产率及制品质量的一项重要因素。成型周期包括以下几部分:

- ①注射加压时间,它包括有注射时间、保压时间;
- ②冷却时间、预塑时间、模内冷却时间;
- ③辅助时间,开模、取出制品、涂脱模剂、安放嵌件、闭模等。

在注射加压时间里,保压时间所占比例较大。在注射加压总时间 30~120s 内,充模时间一般只有 3~10s,其余时间都是保压时间。对于特别厚的制品,总时间有长达 5~10min 的。

冷却时间是指从注射加压结束到开启模具的一段时间。冷却时间长短,主要根据制品厚度,塑料冷凝速度及模具温度来选定。一般冷却时间应保证制品脱模时不引起变形挠曲,时间大约为 30~120s 之间。

在成型过程中尽可能缩短辅助操作时间,以提高生产效率。工艺条件的设定与控制是至关重要的,必须根据不同的塑料性能制定出不同的工艺条件,以获得理想的生产率和制品质量。

#### 四、新型注射成型工艺

##### (一) 注射吹塑成型

注射吹塑成型简称注-吹成型,是用注射成型法先将塑料制成有底型坯,再把型坯趁热移到吹塑模中吹塑成型的中空容器制品。注-吹成型的优点是:制品壁厚均匀,质量公差少,后加工量少,废边少,制品光洁度好。但需要注射和吹塑两副模具,故设备投资大。目前注-吹工艺以成型外型简单的小型瓶体为主,它可用聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯聚酯、聚酰胺等多种树脂来生产,主要是生产医药、食品、化妆品的包装瓶等。

##### 1. 注-吹成型工艺

注-吹工艺如图 6-16 所示。注射机将熔融的物料注射成型坯,开模后型坯仍在芯模上,整体移至吹塑模具中,趁热合模并从芯模吹入 0.2~0.7MPa 压缩空气进行吹塑成型,在压力下冷却后即可脱模。

##### 2. 工艺条件

注-吹成型工艺条件主要有以下几方面。

(1) 管坯温度 管坯温度是主要参数,温度过高则熔体粘度降低而使型坯变型、垂伸,出现厚薄不均;温度太低则制品会残留内应力,也难以保证制品质量。管坯温度主要通过注射温度、模具温度及压力来控制。

a. 注射温度。注射温度与原材料的品种和特性,注射机的类型及制品厚度等因素有关。对结晶型树脂,如聚乙烯、聚丙烯等,注射温度应高于其熔点。对无定形聚合物,如聚苯乙烯、聚氯乙烯,注射温度要高于其粘流温度。熔融指数低的树脂比熔体指数高的树脂注射温度要高一些。使用柱塞式注射机比螺杆式注射机加工温度要高一些。薄壁型坯比厚壁型坯所需要的注射温度高。一般聚苯乙烯的注射温度范围为 140~240℃,低密度聚乙烯为 160~280℃,高密度聚乙烯为 220~280℃,聚丙烯为 205~285℃,聚氯乙烯为 160~190℃。

b. 模具温度。对于非晶型聚合物,模温应低一些,在 30℃ 以下即可,而结晶聚合物则应在 20~60℃。模温高则成型周期长,因冷却时间是成型周期中最占时间者;模温高还会增加

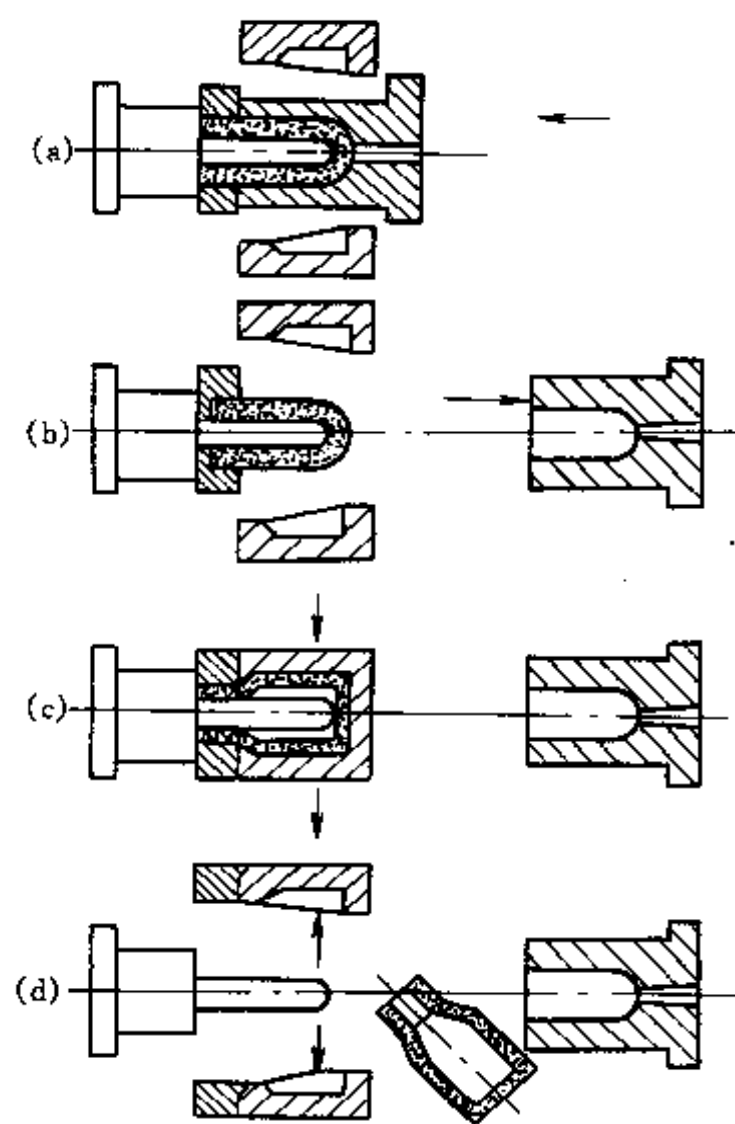


图 6-16 注射吹塑工艺

(a) 注射模闭合,进行注射;

(b) 注射模开启带型坯的芯模进入吹塑模位置;

(c) 闭合吹塑模进行吹塑;(d) 开模,脱出制品

制品的收缩率。模温低则夹口处塑料的延伸性降低而不易吹胀，并使夹口处厚度增加，还会使制品表面不光亮或出现斑痕。

c. 注射压力。一般树脂的流动速率低、型坯薄壁，要求注射压力较高，反之较低。柱塞式注射机比螺杆式注射机需要压力高。在保证产品质量的情况下，尽可能采用较低的注射压力。一般聚苯乙烯的注射压力为 58.8~107.9MPa。聚乙烯为 58.8~98.06MPa，聚丙烯为 54.9~98.06MPa，聚氯乙烯为 78.4~127.5MPa。

(2) 吹胀比 一般控制在 2~3，吹塑细口瓶或 PE 等吹塑性好的塑料可提高到 7。

(3) 吹塑速率 进气容积速率快则可缩短时间，制品质量均匀、表面质量好，但进气线速度不能太高，以免使进口边缘产生局部真空而变形，或冲力过大而冲破型坯。故应加大进气口径。

### 3. 主要设备及特点

(1) 型坯注射机 与一般注射机结构基本相同，但注射压力较低，螺杆长径比可小一些，压缩比也不宜过大。

(2) 模具 注射型坯的模具与一般注射模具的材料及加工要求基本相同，但芯模是中空的，以便通入压缩空气。吹塑模通常由两个半模组成，因压力不高，多用钢材或铝制作。模具切口的宽度一般可选 0.5~2.5mm，角度约 15°~30°。

(3) 脱模装置 吹塑过程完成后，模具打开，将带着成型制品的芯模送至脱模装置，由脱模板将制品与芯模分开。

### (二) 注射拉伸吹塑成型

#### 1. 注-拉-吹成型工艺

注-拉-吹成型工艺过程如图 6-17 所示。它与注-吹的不同之处在于将型坯温度控制在低于熔点的温度，利用双向拉伸原理来提高制品的强度。通常是调温后纵向拉伸，然后吹入压缩空气进行横向拉伸。注-拉-吹制品的透明度、冲击强度、表面硬度和刚度都有更大的提高。

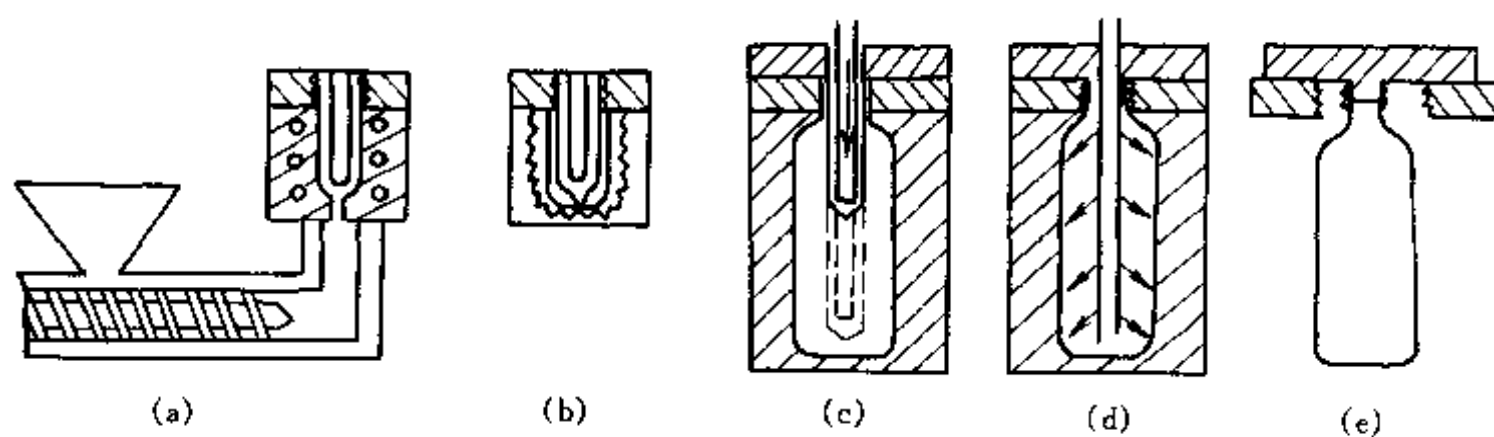


图 6-17 一步法注-拉-吹瓶工艺

(a) 注射型坯；(b) 型坯加热；(c) 拉伸；(d) 吹塑；(e) 脱模

#### 2. 工艺条件

注-拉-吹的注吹工艺控制与注-吹法基本相同。下面主要介绍 PET 容器的拉伸工艺。

(1) 主要原料及其工艺参数 目前用于生产注-拉-吹中空容器的塑料主要是 PVC 和 PET。用于注-拉-吹的 PET 特性粘度范围在 0.65~0.80 之间，加工 1.5L 以下的容器应选较高粘度，1.5L 以上的可选较低粘度的 PET。含湿量应在 0.01% 以下，结晶度大于 48%，密度为 1.4g/cm<sup>3</sup>，乙醛含量小于 3×10<sup>-6</sup>。

(2) 拉伸温度 聚酯是结晶性材料，由无定形区和结晶区两部分组成。如果有球晶存在，

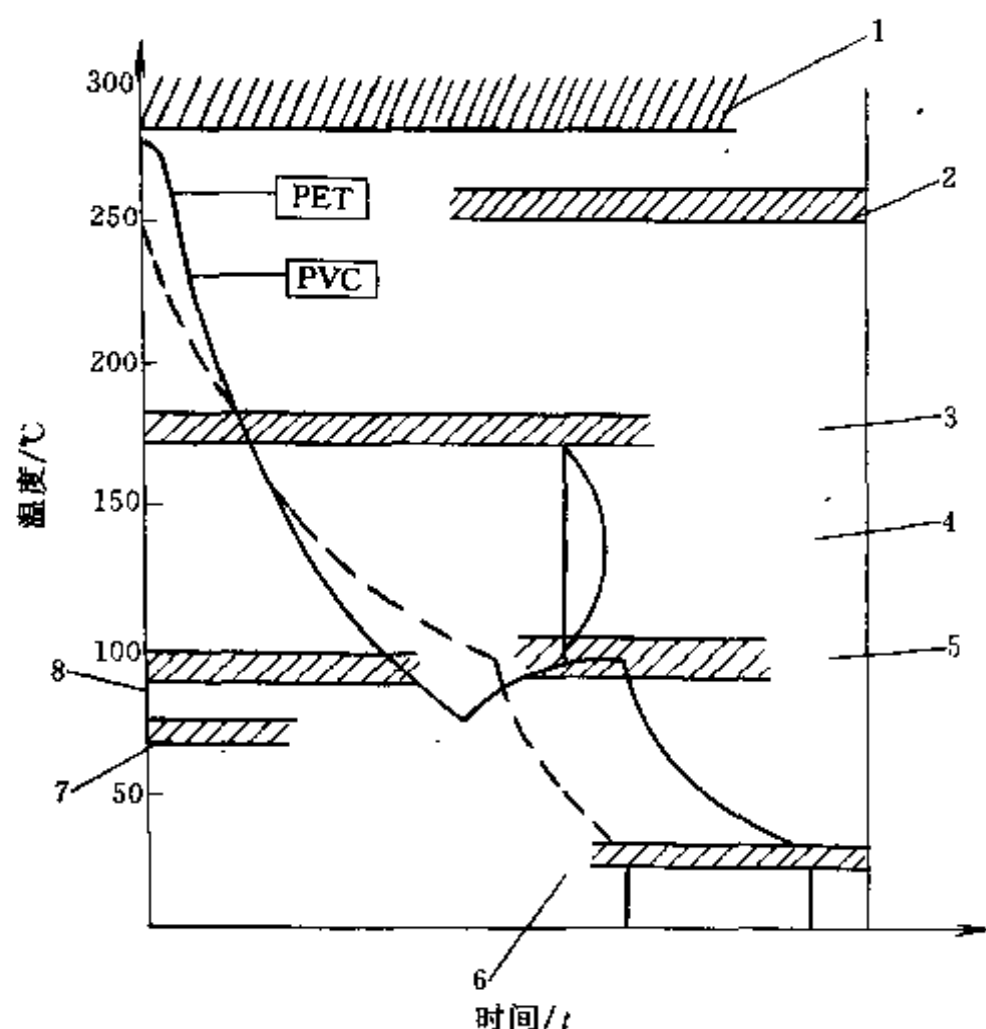


图 6-18 PET 注-拉-吹操作曲线

- 1—PET 处于塑性状态；2—结晶熔融区域；  
3—结晶增大速度最好的区域；  
4—最易形成结晶态的温度范围；  
5—拉伸成型温度范围；6—脱模温度；  
7—玻璃化温度；8—晶核形成最快的温度范围

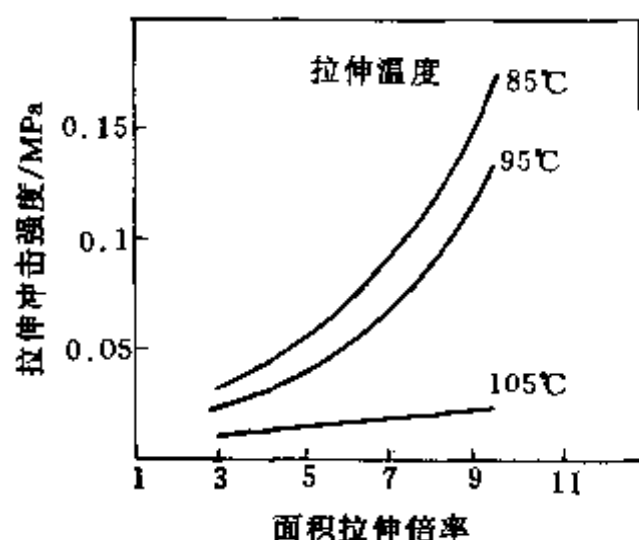


图 6-19 拉伸冲击强度与拉伸倍率的关系

顺着拉伸方向会促进球晶的形成，这时所得到的拉伸材料质地不均匀。因此，聚酯拉伸时必须尽可能使结晶度低。需要从聚酯的粘流态迅速冷却到拉伸温度，使之快速穿越最易形成晶态的温度范围，然后再加热至 90~110℃，进行拉伸吹塑。聚酯和聚氯乙烯注-拉-吹成型曲线见图 6-18。

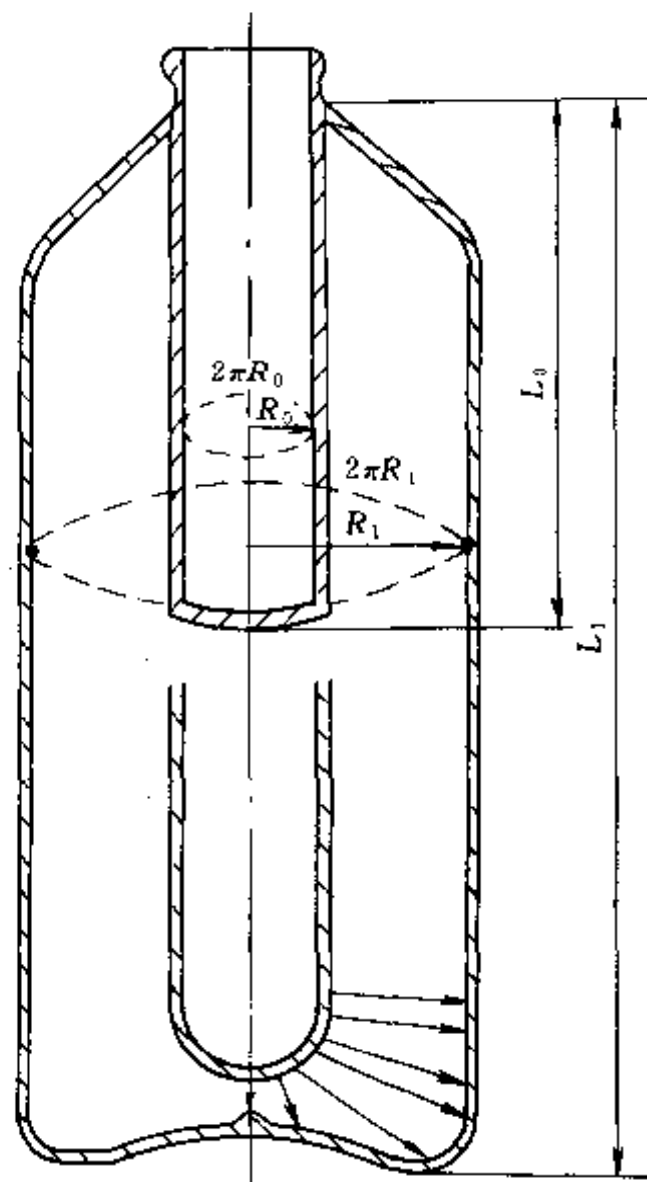


图 6-20 注-拉-吹瓶的面积拉伸示意图

(3) 拉伸倍率 拉伸倍率越高，拉伸强度和冲击强度越大。面积拉伸倍率与拉伸冲击强度的关系如图 6-19 所示。面积拉伸比见图 6-20。按式 (6-15) 可计算出面积拉伸比：

$$S = \lambda_L \lambda_R \quad (6-15)$$

式中  $S$ ——面积拉伸比；

$\lambda_L$ ——纵向拉伸比， $\lambda_L = L_1/L_0$ ；

$\lambda_R$ ——径向拉伸比， $\lambda_R = R_1/R_0$ 。

所以

$$S = \frac{L_1 R_1}{L_0 R_0}$$

通常，聚酯瓶的面积拉伸比为 5~8 倍，聚氯乙烯瓶的为 4~5 倍。

### (三) 共注射成型

共注射成型是指用两个或多个注射料筒，将不同颜色或不同材质的塑料分别在不同的料筒内塑化，然后同时或先后汇集于一个注射喷嘴注入模具内，以使制品具有各种色彩的花纹，或者成型出多种材质的复合制品。

#### 1. 双色注射成型

这种成型方法是将两种不同颜色的同一种料由两个料筒塑化后，通过调整注入模具的先后次序来取得不同混色的塑料制品。如图 6-21 为双模具的注射机结构示意图，模具可作  $180^\circ$  旋转，以获得明显分色的混合制品。图 6-22 为新型的双色注射机，料筒到喷嘴间装有启闭阀，调整启闭阀的换向时间，就可制得多种花纹的制品。而图 6-23 所示为装有花纹或成型喷嘴的注射机，注射时芯棒旋转，就可以得到辐射状花纹的制品。

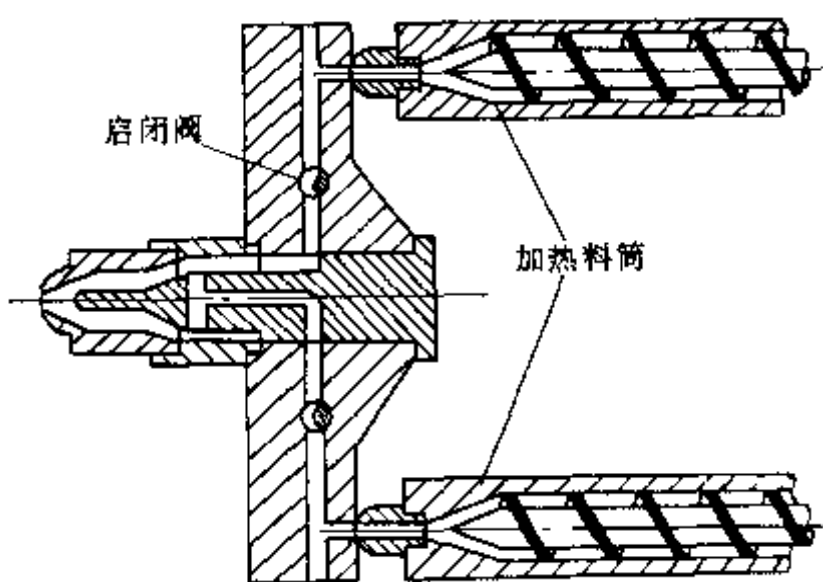


图 6-21 双色花纹注射成型机结构图

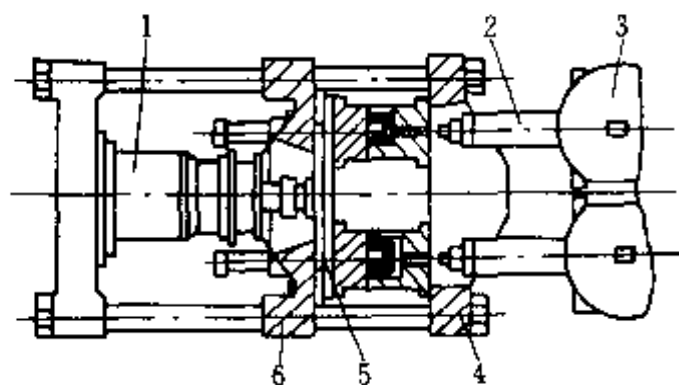


图 6-22 双色注射机示意图

1—合模油缸；2—注射装置；3—料斗；  
4—固定模板；5—模具回转板；6—动模板

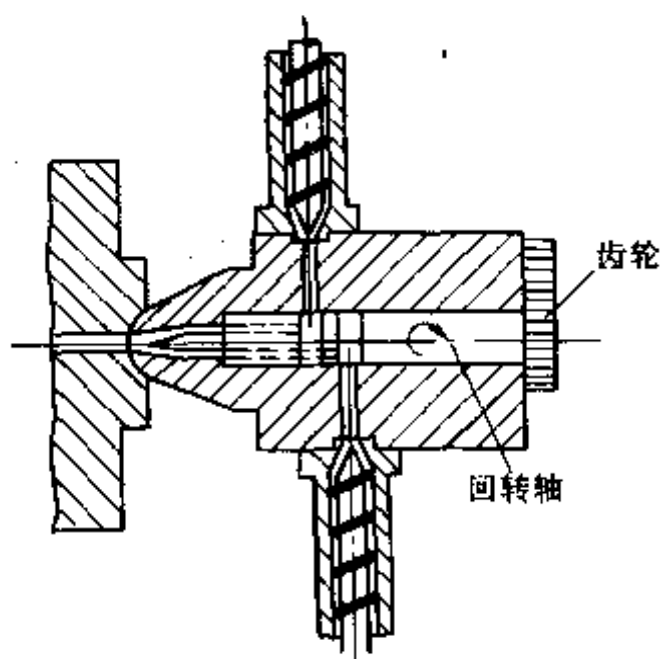


图 6-23 成型花纹用的喷嘴和花纹图形

#### 2. 双组分结构泡沫塑料注射成型

双组分结构泡沫塑料注射成型是先将不含发泡剂的物料注入模腔，然后由同一喷嘴注入含有发泡剂的芯层材料，在注入芯层材料的同时将表层材料挤压压实到模腔壁，此时模腔已充满，冷却收缩后，再注入少量不含发泡剂的表层材料，充满后封闭浇口，在表皮结硬后，模具开启到预定程度，让芯部发泡完成制品。其工艺过程如图 6-24 所示。这种成型方法叫单流道多组分注射法，它利用塑料熔料在模内的流动特性和首先注入的表层塑料在较冷的模壁表

面冷却的结果，形成结实的表层和疏松的内芯。通过变换加工参数，可改变表层的厚度，而且即可加工出发泡疏松的芯部，也可加工出密实的芯部，这种加工方法的优点在于发泡芯部的位置较为准确。

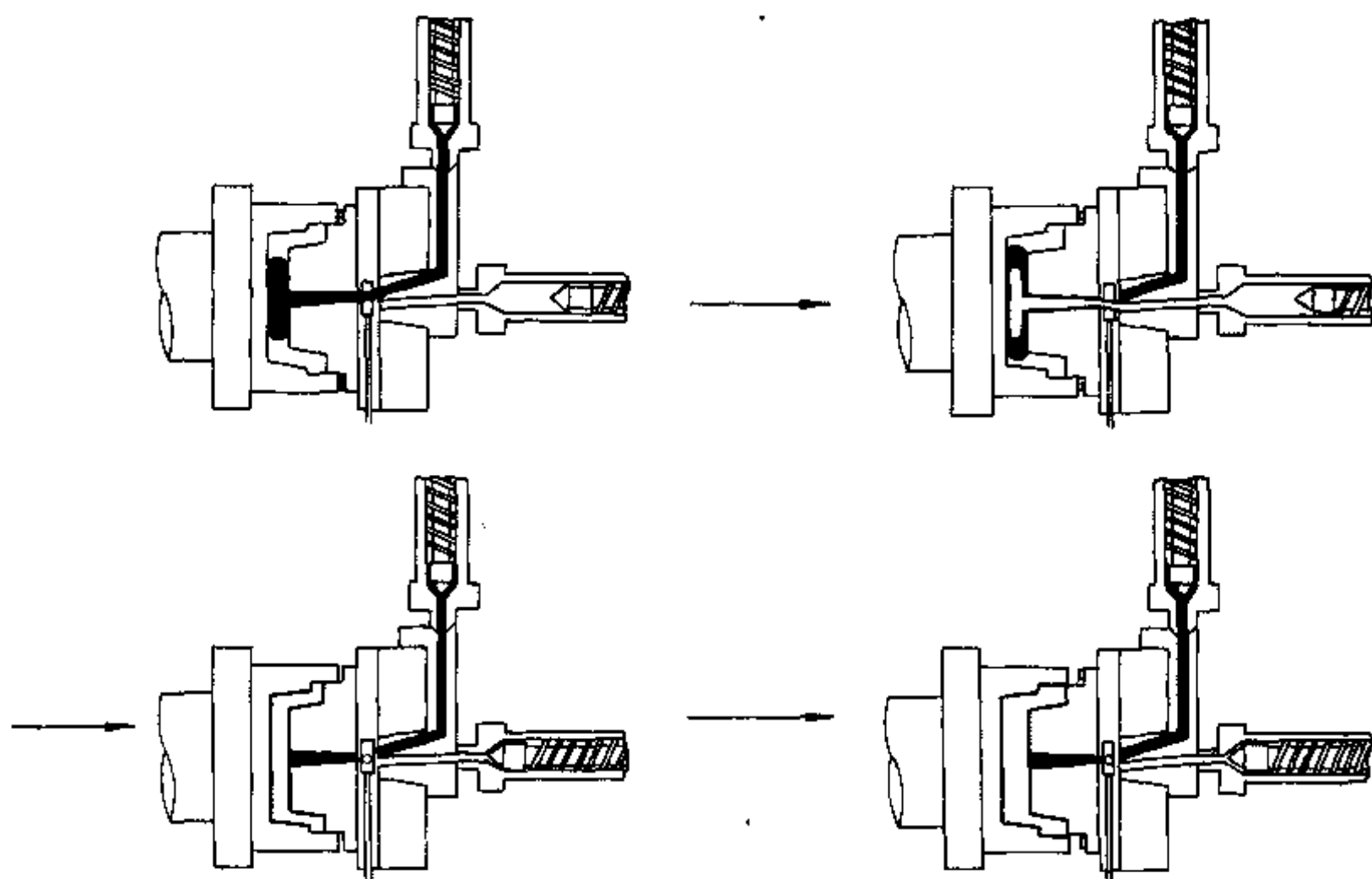


图 6-24 单流道共注系统

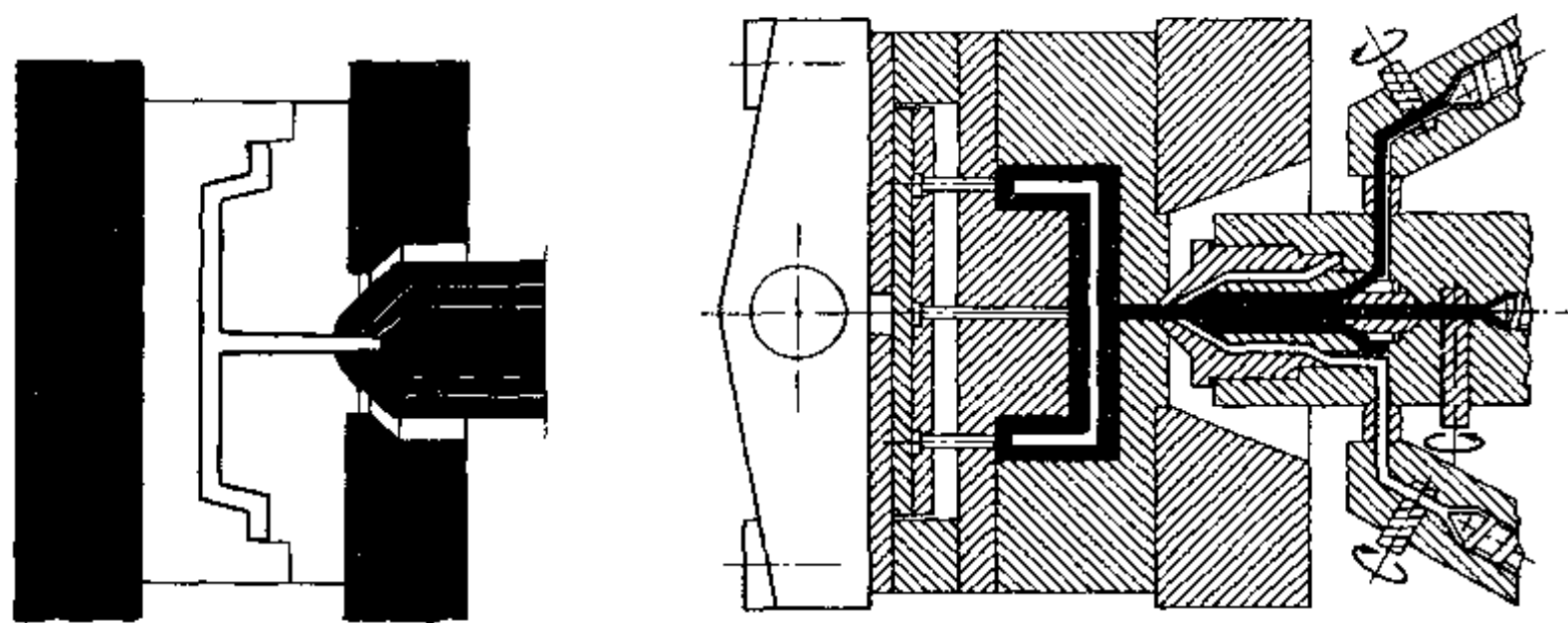


图 6-25 双流道共注系统，芯部和表层材料经过两个通道进入模型

双流道系统如图 6-25 中紧密的表皮与疏松的芯部是同时成形的。这种方法的特点是处于浇口区域的表层厚度较易控制。

三流道系统见图 6-26 使表层与芯部（可以是发泡的也可以是紧密实心的）同时成型。零

图 6-26 能注射三种不同塑料的三流道共注喷嘴装置



件两侧表面厚度均可调节。与单流道、双流道系统相比，三流道系统的发泡芯部更靠近流径的末端。因此结构泡沫的制件可以设计得更轻。

双组分或多组分注射成型的工艺条件包括几方面。

①物料应预先干燥，然后加入发泡剂。

②芯层注射温度与发泡剂有关，使用放热型发泡剂时，料筒温度应比普通注射温度低  $10 \sim 20^\circ\text{C}$ ；使用吸热型发泡剂则要提高  $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 。

③模温不宜过低，以免表层料冻结较快而不利于芯料充模。通常 ABS 为  $35 \sim 45^\circ\text{C}$ ，改性 PPO 为  $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 。

④表层与芯层用料量取决于使用要求（如强度）、制品尺寸与形状、成型工艺条件。通常以能完满包覆芯材为准。

⑤注射速度与注射物料及模具结构等因素有关，通常用较慢的注射速度以保证熔体成层流流动，以保证得到较好的制品表面。

⑥双组分结构泡沫塑料的冷却时间与制品的壁厚、尺寸精度、模温及发泡剂用量有关。冷却时间不能太短，但可采用快速脱模并投入水中冷却的方法。

⑦模具的浇口位置应保证两组分均匀充模，排气孔可利用分型面的缝隙排气，中心浇口的主流道在靠近制品处的圆锥体直径应大于注口处的壁厚以避免自由喷射。若用分浇口或膜状浇口，则应大于  $2\text{mm}$ 。

#### （四）反应注射成型

在热塑性塑料注射、结构泡沫塑料注射等工艺过程中，注射机加入的原料是化学性能已经完备，随时可转变成最终制品，加工厂只能按照原料商给定的加工条件进行成型，很难对原料的加工特性作出改变。

反应注射成型是反应性加工方法的一种，在 RIM 中把聚合物合成操作和注塑操作合并成一个同时进行的单一过程。RIM 原料并不是配制好的粒料，而是一些液体的化学组分。将这些

组分按适当的比例计量、混合并注入模内，形成最终的制件。所以，反应注射成型是一项用高压冲击混合和两种或两种以上液态反应组分，然后在低压下注入模腔中成型的工艺方法。采用这项技术可以在不到两分钟的时间内成型大型和厚壁制品。图 6-27 是典型的聚氨酯 RIM（反应注射）方法。它在高压下将两种液态组分从贮罐中精确量入静态碰击混合头，反应物在混合室均匀混合，并注入一个紧连着混合头的密闭模腔内，各化学组分经充分催化，使其化学反应过程极其迅速。

RIM 优越于普通注塑成型之处在于它可制造更大的制品（大于  $4.5\text{kg}$ ），因为加工粘度低，且制品壁厚中的材料固化均匀，无论厚壁薄壁均很好。成型后的制品可准确的再现型腔内壁的形状、尺寸，但

也易于粘在模壁上，因此，模腔务必经抛光并镀铬，以利于脱模。

RIM 还是一种节能技术，聚氨酯合成所用的两种液态化合物在室温下注入模具，典型的模温是  $66^\circ\text{C}$ 。同时由于材料是注射后再膨胀的，故而锁模力也很低。如：曾对一个制品作过

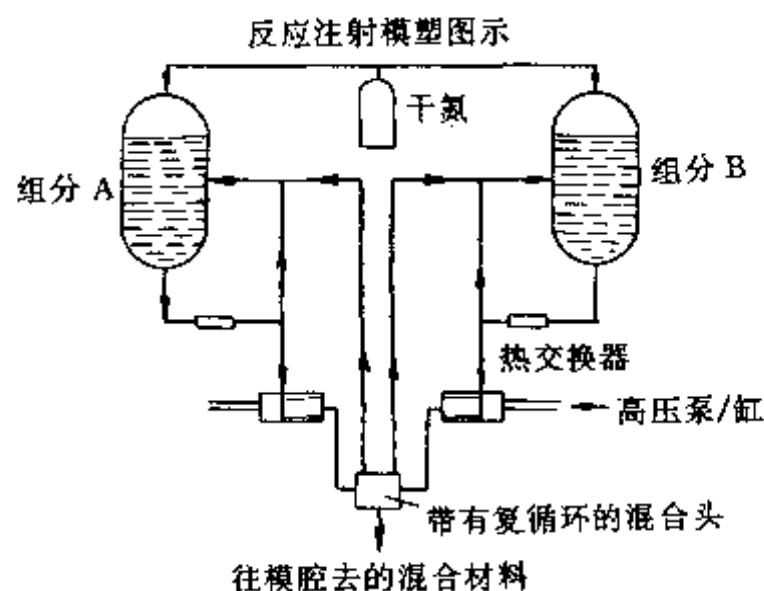


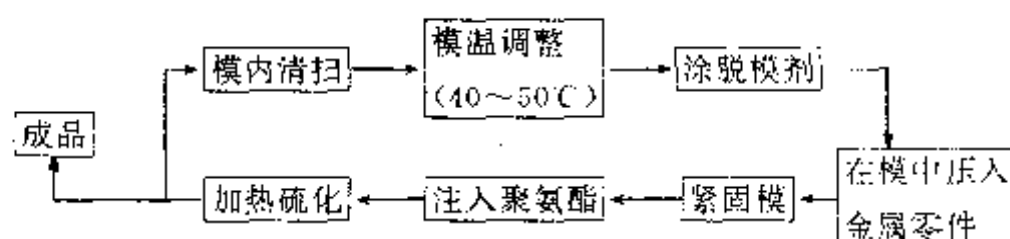
图 6-27 典型的聚氨酯 RIM  
(反应注射) 方法

计算,若用普通热塑性 PUR 注射,其锁模力达 2500~5000t,而 RIM 只需 100t 以下就够了。

由于 RIM 在生产大型制品中的经济性,它得到了很大的发展。目前所用的大部分材料为软性或半硬的热固性聚氨酯(PUR)。此外还用如热塑性的尼龙、热固性聚酯、热塑性 PS、热固性环氧树脂、热塑性丙烯酸树脂等。

RIM 成型举例。如汽车用驾驶盘的成型。

①工艺过程:



总成型周期为 300s,其它注入到脱模 180s,其它操作时间为 120s。

②主要设备:聚氨酯高压注射机、搅拌头、模具等。

### 第三节 橡胶注射成型

#### 原理及工艺过程

##### 一、橡胶注射成型过程

用注射法生产橡胶制品,一般要经过预热、塑化、注射、硫化、出模等几个过程。

(1) 塑化过程 如图 6-28 (a) 所示,带状和粒状胶料进入机筒加料口,随着螺杆旋转推动向前输送,并受到混合、搅拌作用,由于螺杆机筒对物料的剪切生热及机筒外部加热,使得物料逐渐升温成为粘流态。

(2) 注射 胶料经过塑化,堆积在机筒前端,已具有一定的流动性,当螺杆向前推进时,强大的压力将胶料经喷嘴、流胶道、浇口强行注入闭合的热模中,见图 6-28 (b)。

(3) 热压硫化 模腔中注满胶料后,经过一段时间的保压,注射机螺杆再后退,在锁模力作用下,模内胶料由于浇口封闭继续保持所需的硫化压力进行硫化,这个过程称热压硫化过程。见图 6-28 (c),同

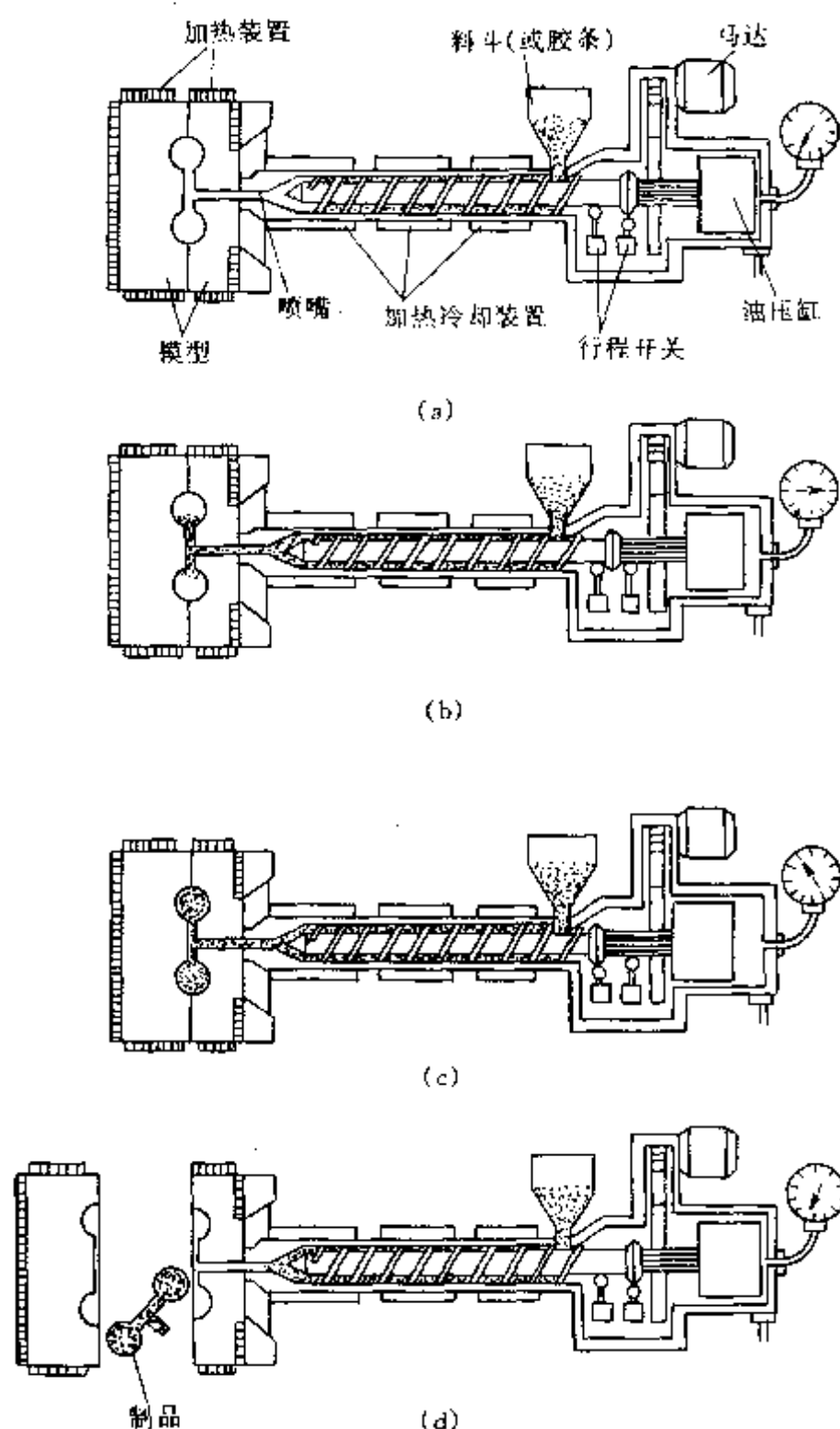


图 6-28 螺杆注射机操作过程

时后退的螺杆可对新的胶料进行塑化, 准备下轮注射。

(4) 脱模 硫化到达预定的程序时间, 模型则可自动开启, 并由顶出机构将制品脱出。如图 6-28 (d) 所示。脱模后, 模具在程序控制系统作用下可自动合模, 之后可进行下一个制品的注射成型周期过程。

## 二、橡胶注射成型原理

在注射成型过程中, 橡胶物料主要经历塑化注射和热压硫化两个阶段。决定注射顺利与否的因素是胶料的粘度或流动性。在注射之前胶料在较低的温度下应具有较好的流动性, 从而可借助于压力使胶料顺利充满模腔。注射时, 为防止焦烧, 机筒温度不宜过高, 一般控制在  $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。在注射过程中, 由于胶料在高压下快速通过较小的喷嘴, 其流动剪切速率可达  $10^3\sim 10^4\text{s}^{-1}$ , 因此, 胶料产生较强的摩擦生热, 胶温可迅速达到  $120^{\circ}\text{C}$  以上。胶料进入模具时已接近胶料的硫化温度, 在很短的时间内, 模内胶料温度可加热到  $180\sim 220^{\circ}\text{C}$  的硫化温度, 因此模内橡胶制品的热压硫化可在高温下快速进行。注射硫化的独特优点, 是胶料塑化及入模过程使得模内外层胶料温度均匀性大大提高, 从而使硫化胶内外层硫化程度比较一致, 质量均匀一致, 并加快了硫化速度, 但又不易焦烧和过硫, 这正是模压硫化所欠缺的。

橡胶的热压硫化过程一般经历四个阶段: ①预热阶段 (硫化前的整个升温过程); ②交联度增加阶段; ③最佳硫化阶段; ④过硫阶段 (网构降解阶段)。如图 6-29 中所示。

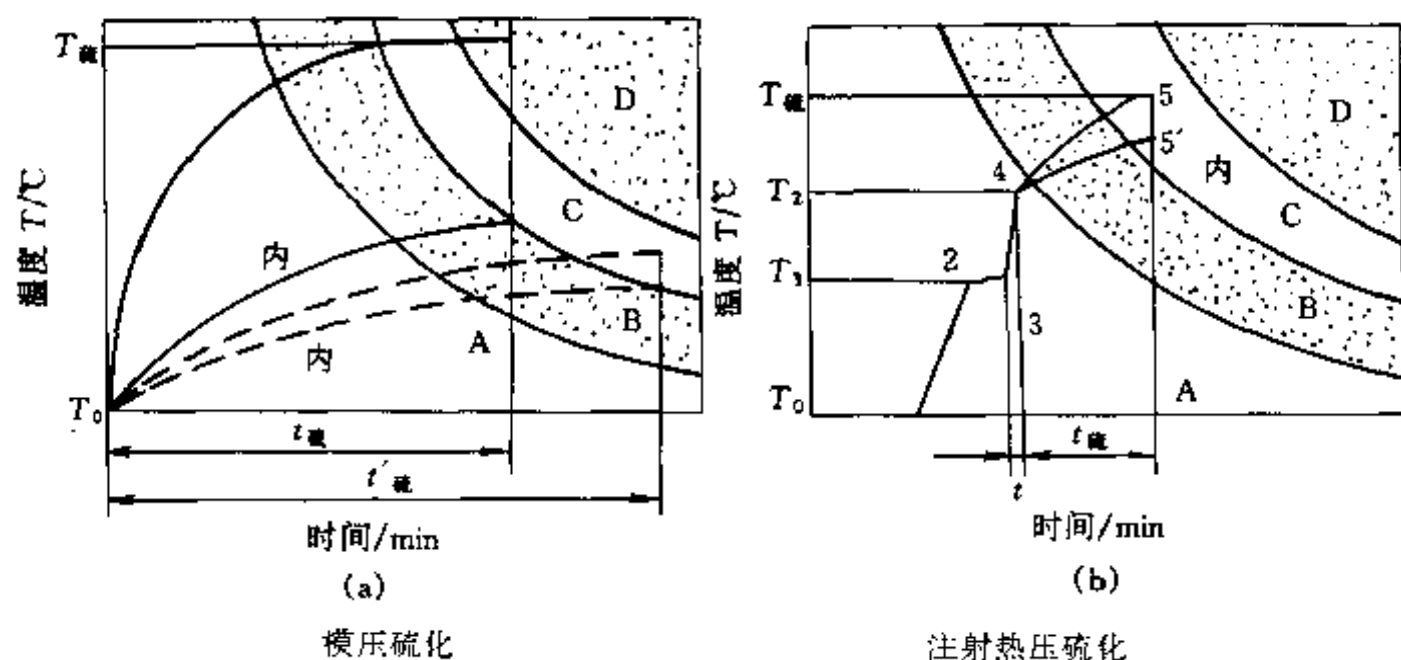


图 6-29 胶料注压硫化的四个阶段

A—预热阶段; B—交联度增加阶段; C—最佳硫化阶段; D—过硫阶段;  $T_0$ —胶料初始温度;  $T_{\text{模}}$ —硫化温度;

$T_1$ —胶料塑化温度;  $T_2$ —喷嘴出口处胶料温度;  $t_{\text{模}}$ —硫化时间

从图 6-29 可知, 在 C 阶段, 制品的内外层胶可获得最佳硫化性能, 此时出模最为适宜, 过早可能欠硫, 过迟则会产生过硫现象。

图 6-29 (a) 为模压硫化过程, 硫化时制品的内外层温差较大, 往往外层胶已达 C 阶段, 内层胶却处在 B 阶段, 当内层胶进入 C 阶段时, 外层胶却早已进入 D 阶段, 这样对制品的质量是不利的。

图 6-29 (b) 为注压硫化过程, 经过塑化过程, 胶料的温度从  $T_0$  迅速上升到  $T_1$ 。当胶料通过喷嘴注入模具的瞬间, 胶温急剧上升至  $T_2$ , 在很短时间内, 制品的内外层胶几乎同时达到最佳硫化阶段 C。整个硫化周期很短, 而 1~4 的过程是在硫化前的阶段完成的。因此, 注射工艺为模制品的高温快速硫化提供了内外层胶料温度均匀一致的条件, 使得注射法生产的制品质量良好, 生产效率也较高。

### 三、橡胶注射过程行为特征

橡胶注射成型工艺的关键在于要有适当的温度及压力条件,以使胶料获得良好的流变性能,在尽可能短的成型周期内制得质量合格的产品。与塑料注射成型不同,橡胶注射成型过程包括了橡胶的硫化反应。这种硫化反应给成型条件带来了种种困难。例如:为了防止焦烧,既要使胶料在注模过程表现出充分的流动性,又不能使胶料的温度过高。而且橡胶流动性较差,不具备塑料那样的熔融流动态。为此,必须了解胶料在注射过程的各种行为特征,如胶料的流变性能,热物理机械性能和硫化性能等。

#### (一) 流变性能

胶料的流变行为对注压工艺影响极大,在注压过程中,胶料的门尼粘度值变化如图 6-30 所示。

胶料的流变性能可通过粘度来衡量,粘度的大小取决于分子的结构(分子键的长度、支化度及其化学性质)及加工条件(温度、速度、压力等)。分子量增加,胶料的粘度也随之增大,粘度可用流动曲线描绘,它表征胶料剪切速率与剪切应力之间的关系。几种常见的流变曲线如图 6-31 所示。胶料有效粘度随剪切速率、剪切应力的增加而下降。胶料的流动性越好,注压时间越短。

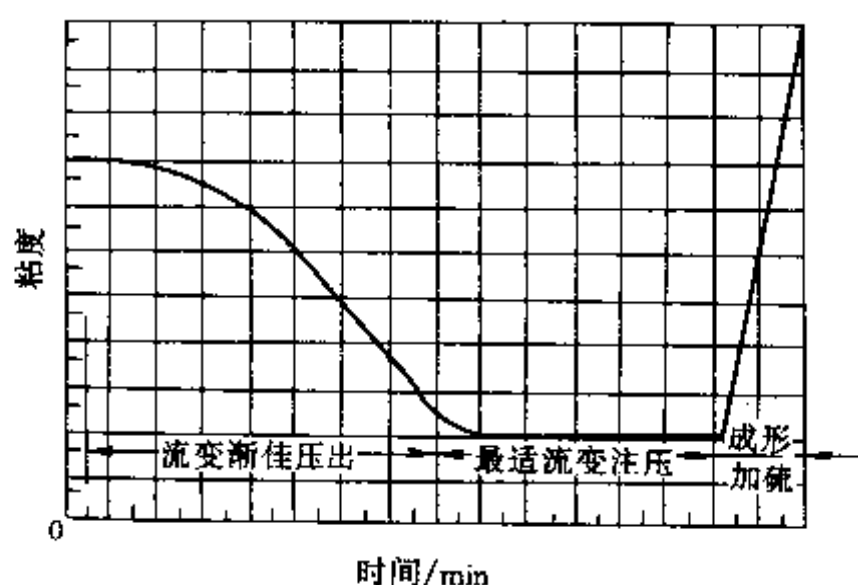


图 6-30 注压成型过程中的门尼粘度值变化

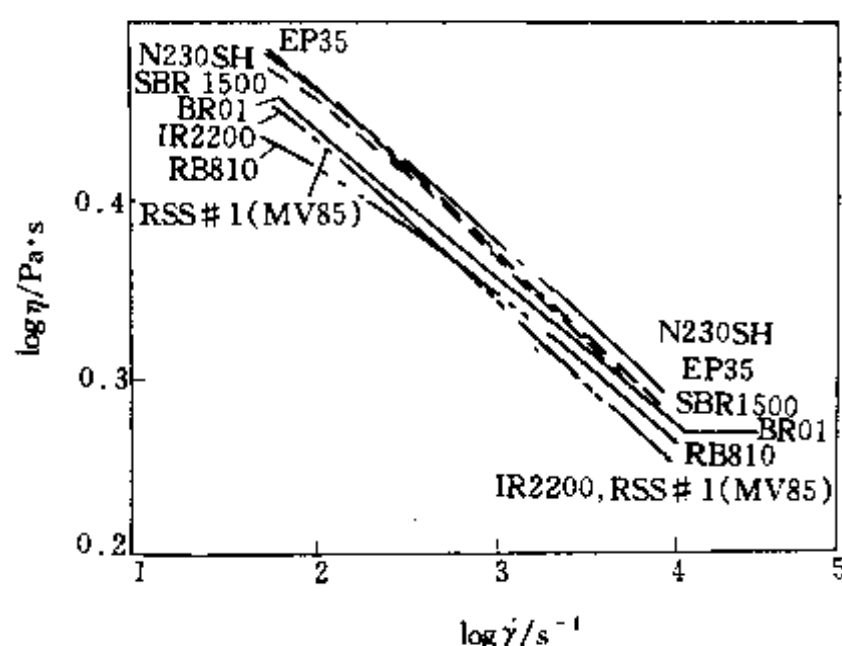


图 6-31 几种橡胶的粘度与剪切变形速率的关系

胶料的流变性能还与注压时间长短、压力大小及温度密切相关。从图 6-32 可知,在较宽的注压压力范围内,IR 的流动性比 EPDM 或 SBR 的好。而图 6-33 为填充 40 份半补强炭黑的 NR、IIR、CR 等胶料的注射压力与注射时间的关系。由图 6-33 可知,在诸胶料中 NR 的流动性最差。在低注射压力下, IIR 具有较好的流动性,而在高注射压力下其流动性不如 IR、SBR、CR,除了 IR 以外, NR、IIR、CI、氯化 IIR 并不存在明确的临界压力。

但是单凭注压过程中门尼粘度值的变化来判断胶料注射时的流动性是不完全的。这是因为胶料在机筒内不同部位上的剪切速率不同,胶料的温度也不尽相同,所以可以用毛细管试验仪来测定胶料的流变性能。判断胶料注压过程中流变性能的更切实可行的方法,则是用注压机和标准模型测定充模时间(注射时间)。

#### (二) 热物理性能

热物理性能也是橡胶注压时的主要行为特征之一。它的优劣将直接影响产品的质量。影响热物理性能的因素有热导率  $\lambda$ 、热扩散率  $\alpha$  以及体积热容  $C_p$ 。它们之间的关系如式(6-16):

$$\alpha = K_n \frac{\lambda}{C_p \cdot d} \quad (6-16)$$

式中  $K_n$ ——取决于选择  $\lambda$ 、 $\alpha$  和  $C_p$  大小的比例系数；  
 $d$ ——材料的相对密度。

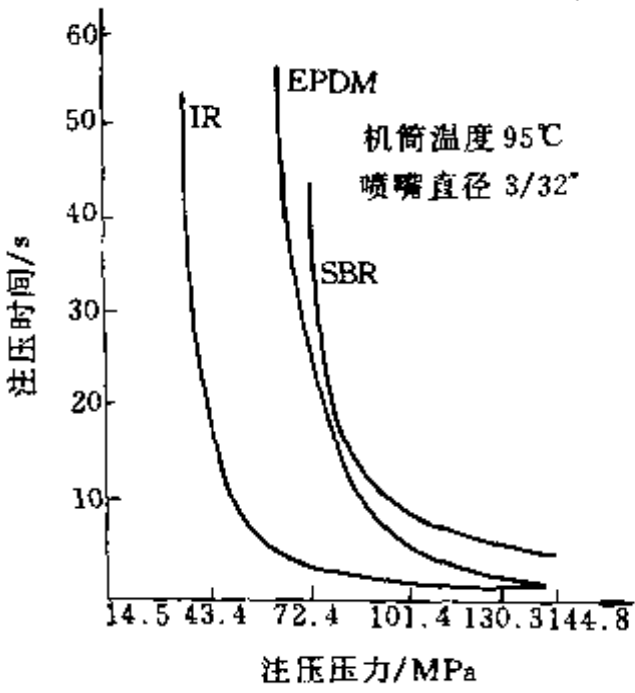


图 6-32 不同胶料注压时间与注压压力的关系

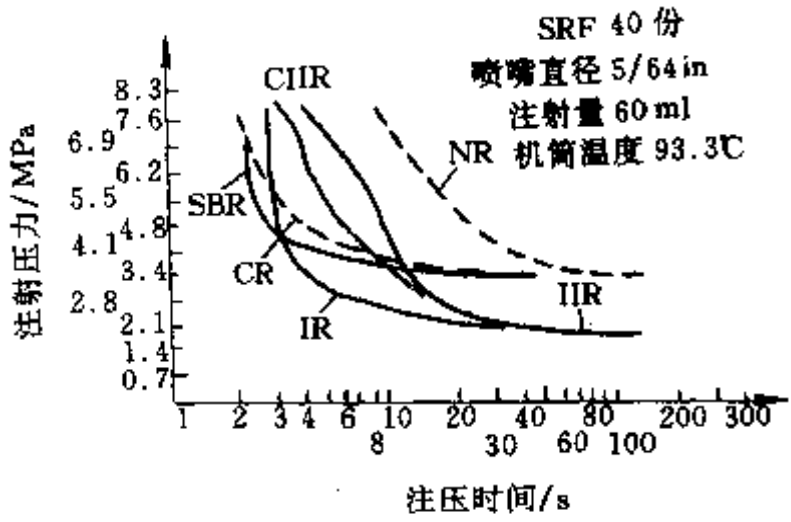


图 6-33 各种胶料的注射时间与注射压力的关系

各种未填充硫化胶的热物理性能见表 6-8 所示。

表 6-8 各种未填充硫化胶的热物理性能

热物理性能	生 胶	胶 料 温 度/℃					
		20	40	60	80	100	120
$\lambda/W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$	天然橡胶	55.68	55.68	57.36	57.36	57.36	57.36
$C_p \times 10^4/J \cdot (m^3 \cdot ^\circ C)^{-1}$		18.00	18.42	19.25	19.68	20.10	20.93
$\alpha \times 10^{-7}/(m^2/s)$		0.310	0.300	0.288	0.281	0.274	0.264
$\lambda/W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$	顺丁橡胶	57.83	57.83	57.83	57.83	57.83	57.83
$C_p \times 10^{-2}/J \cdot (m^3 \cdot ^\circ C)^{-1}$		17.17	17.58	18.42	18.84	19.25	19.68
$\alpha \times 10^{-3}/(m^2/s)$		0.396	0.382	0.371	0.364	0.353	0.342
$\lambda/W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$	丁苯橡胶	63.22	63.22	63.22	63.22	63.22	63.22
$C_p \times 10^{-2}/J \cdot (m^3 \cdot ^\circ C)^{-1}$		17.58	18.42	18.84	19.25	19.68	20.10
$\alpha \times 10^{-3}/(m^2/s)$		0.364	0.353	0.346	0.338	0.331	0.328
$\lambda/W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$	甲基丁苯橡胶 APKM-15	66.15	66.15	66.15	64.89	64.89	64.89
$C_p \times 10^{-2}/J \cdot (m^3 \cdot ^\circ C)^{-1}$		17.58	18.42	18.84	19.25	19.68	20.10
$\alpha \times 10^{-3}/(m^2/s)$		0.371	0.360	0.349	0.338	0.331	0.324
$\lambda/W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$	纳特氯丁橡胶	63.22	63.22	64.89	64.89	66.15	66.15
$C_p \times 10^2/J \cdot (m^3 \cdot ^\circ C)^{-1}$		19.25	19.68	20.10	20.93	21.35	21.77
$\alpha \times 10^{-3}/(m^2/s)$		0.331	0.328	0.320	0.313	0.310	0.302
$\lambda/W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$	丁腈橡胶-18	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5
$C_p \times 10^{-2}/J \cdot (m^3 \cdot ^\circ C)^{-1}$		19.68	20.10	20.51	20.93	21.35	21.77
$\alpha \times 10^{-3}/(m^2/s)$		0.353	0.338	0.331	0.324	0.317	0.313

温度对硫化胶和混炼胶的导热性影响不大，影响热性能的主要因素是填充剂的含量及其种类。橡胶的导热性决定于填充剂的体积含量。对填充炭黑的胶料来说，它的导热性决定于炭黑的含量、形状及其分布，在这种情况下，胶料的导热性与填充剂的含量呈线性关系。

(三) 硫化性能

在橡胶注压过程中，掌握它的硫化性能十分重要。注压时，在给定的温度和时间条件下，

胶料逐渐地由粘流态向高弹态转变, 见图 6-34。

硫化开始后, 在规定的温度和交联速率下, 硫化反应稳定地进行, 交联率增加并达到最大值 (正硫化), 该值在一段时间内保持不变 (硫化平坦期)。而后, 或者由于热量的集聚作用而增大, 或者由于热氧化降解而减小。此时, 胶料的物理性能开始下降。只有在硫化平坦期硫化胶的物理性能最佳。所以, 必须正确地把握这一时机。胶料的硫化速度一般可根据交联率的变化速度来判断。

胶料硫化性能的优劣主要体现在焦烧安全性、快速硫化、高交联率及存放稳定性方面。测定胶料的硫化性能可用多种仪器, 如流变仪等。焦烧时间和硫化速度指标也可在各种粘度计上测定。掌握了胶料的硫化特性就可在给定的硫化条件下确定硫化制品的极限厚度和允许的温度降。

#### 四、橡胶注射成型工艺条件

注射工艺条件比较复杂, 受很多因素所影响, 而有些因素是互相影响互相制约的。影响注射工艺的因素有机械方面的和胶料方面的因素。属机械方面的因素有: 螺杆转速、注射压力、喷嘴直径、机身温度、喷嘴温度、模具温度等; 属胶料方面的因素有: 粘度、焦烧性能等。此外, 注射机的形式 (如螺杆式或柱塞式等) 也有一定的影响。因此, 必须依据这些因素的影响作用来制订注射工艺条件。通常在注射工艺中主要掌握的工艺条件有如下几方面。

##### (一) 螺杆转速

螺杆塑化时, 它的转速对注射温度、硫化时间和塑化能力都有影响。实验表明, 随着螺杆转速提高, 机筒内的胶料受到剪切、塑化、均化的效果提高, 因而可获得较高的注射温度, 缩短注射时间和硫化时间。见图 6-35。但转速过高, 反而使注射温度降低, 硫化时间增加。其原因可能是因螺杆转速过高, 使螺杆表面的橡胶分子链发生取向, 产生“包辊现象”, 结果有一部分胶料随着螺杆而旋转, 不能产生剪切作用, 故胶温反而下降。

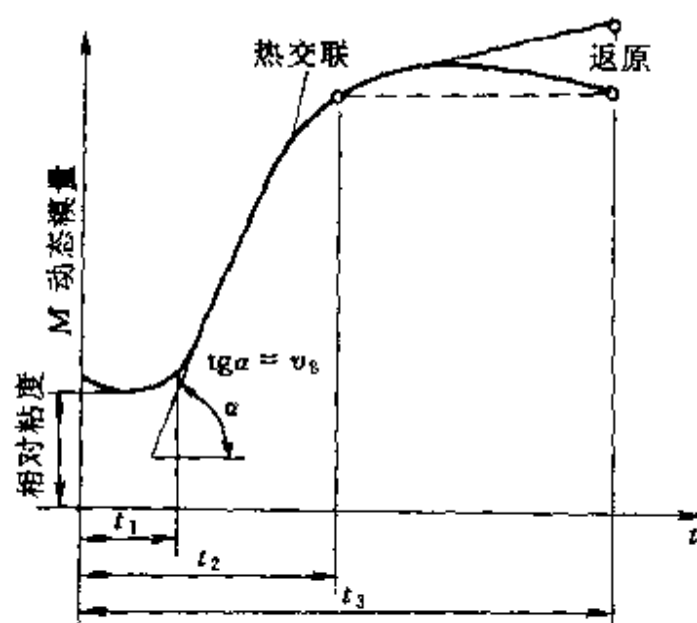


图 6-34 胶料硫化动力学

$t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ —分别为焦烧时间、正硫化时间和过硫

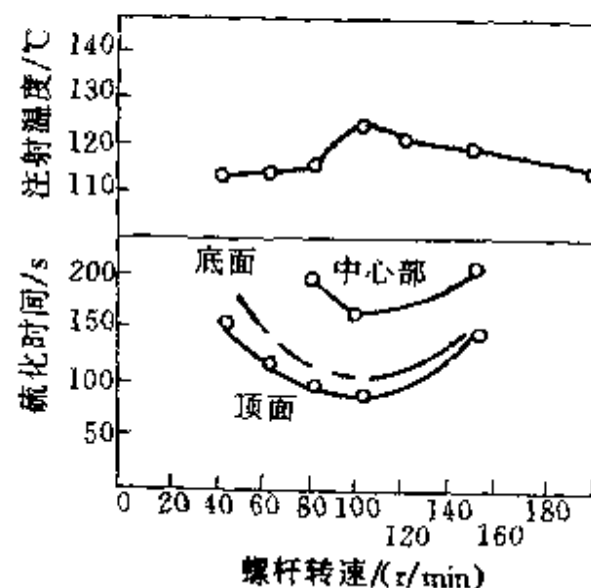
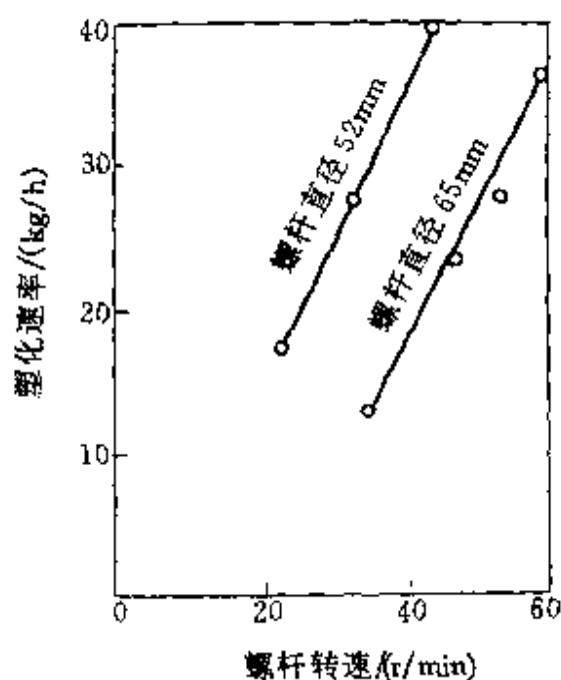


图 6-35 螺杆转速与塑化速率、注射温度和硫化时间关系



因此一般认为螺杆转速以不超过 100r/min 为宜。国内经验值在 30~50r/min。螺杆直径大的, 转速宜低些, 粘度高的胶料, 转速应低些。

## (二) 注射速度

注射速度(柱塞或螺杆向前推进速度)与注射压力、喷嘴直径及胶料性质有关, 见图 6-36, 当注射速度增加, 注射温度和硫化速度随之增加, 由于注射温度增加, 缩短了注射时间, 提高了生产效率。

但注射速度过高, 会造成摩擦生热大, 易焦烧, 或制品表面产生皱纹或缺胶。

## (三) 注射压力

如前所述注射压力是注射工艺中的一个重要参数, 它对胶料充模具有决定性的作用。其值大小取决于胶料的性质、注射机类型、模具结构及其他的工艺条件。一般提高注射压力可以增加胶料的流动性、缩短注射时间, 提高胶料温度, 图 6-37 为注射压力对胶料温升的影响; 硫化周期因而也大大缩短。因此, 原则上注射压力在许可的压力范围内选择较高值。

## (四) 喷嘴直径

喷嘴直径(孔径)的选择十分重要, 因为它直接或间接地影响了注射机的很多工艺参数。图 6-38 所示为喷嘴直径对注射温度和注射时间的影响。从图 6-38 中可知, 喷嘴直径小, 注射时间相应要长一些, 通过喷嘴摩擦而使胶料的温升要高一些, 由于温度升高, 注射时间延长, 这就比较容易引起焦烧。反之, 喷嘴直径加大, 则减少了注射时间, 亦减少了焦烧的危险性, 但注射温度下降, 因而需要增加硫化时间。

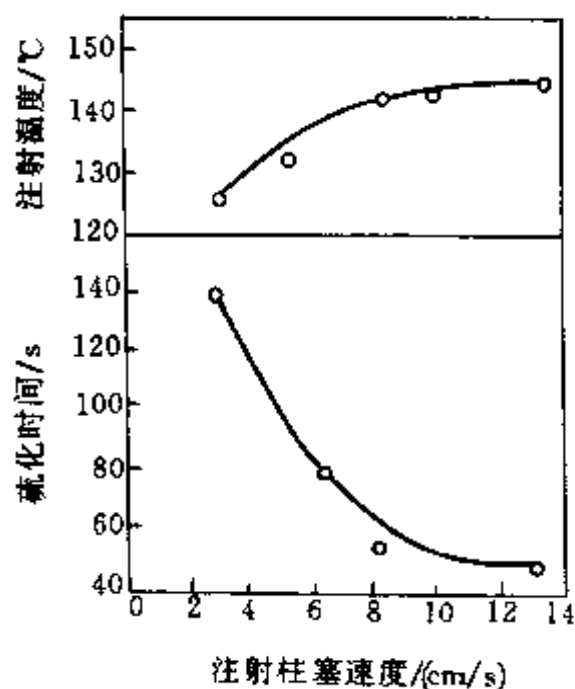


图 6-36 注射柱塞移动速度对注射温度和硫化时间的影响

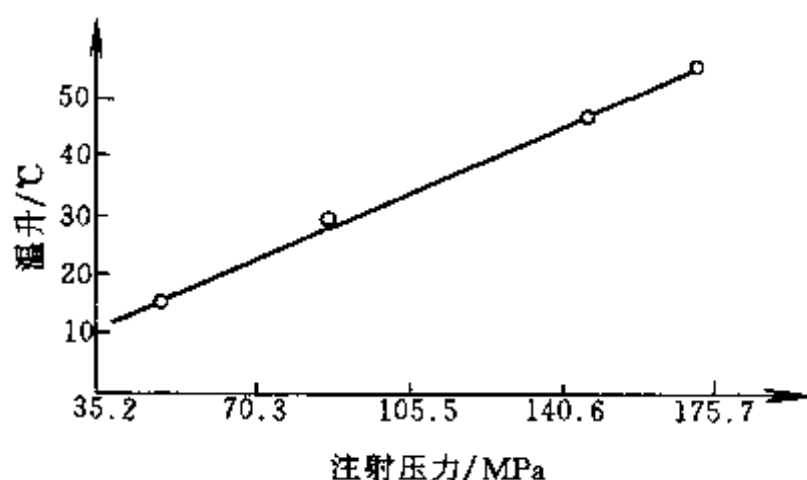


图 6-37 注射压力对温升的影响

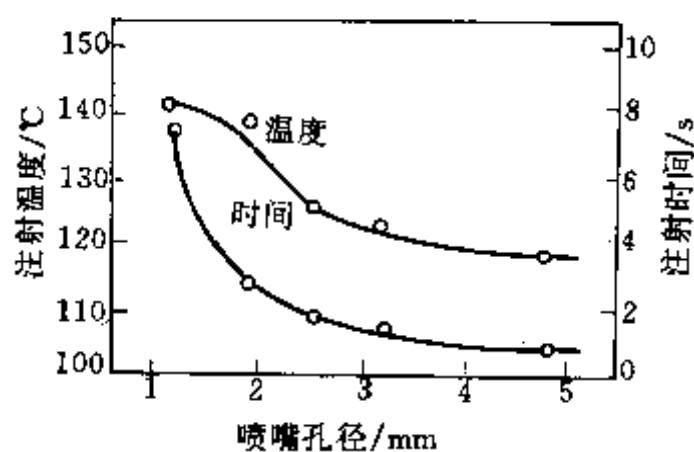


图 6-38 喷嘴孔径与注射温度和注射时间的关系

所以, 合理地选择喷嘴直径是很有必要的。通常喷嘴直径可选择在 2~10mm 范围, 常选 2~6mm 为宜。

## (五) 温度

适当高温是保证胶料顺利注射和快速硫化的必要条件, 因此, 必须对注射成型过程的物料温度进行严格控制, 这可从几个方面进行, 即控制机筒温度、注射温度及模具温度。

(1) 机筒温度 机筒温度不仅影响着橡胶的塑化过程, 而且对其他工艺条件和硫化胶某些性能(如硬度等)均有影响, 在一定的范围内, 如果提高机筒温度可以提高注射温度, 缩短注射时间和硫化时间, 其影响可参见表 6-9。故此, 对于机筒温度的选择, 通常应在焦烧安

全许可的前提下尽量提高一些。

表 6-9 机筒温度对注射温度等工艺条件的影响（天然胶）

机筒温度/℃	90	100	125	注射时间/s	3.8	3.3	1.7
注射温度/℃	118	137	158	硫化时间/s	180	90	45

机筒温度的选择，还受注射机型式、操作方式以及胶料配方等因素的影响。

(2) 注射温度 注射温度即胶料通过喷嘴之后的温度，其控制原则是在焦烧安全性许可的前提下尽可能接近模腔温度。温度过高，容易产生焦烧，若过低则造成硫化时间延长。

(3) 模具温度 模具的温度根据胶料硫化的条件来确定。从提高生产率的角度，模温应尽可能采用充模时不会焦烧的最高温度，避免因模温过低，延长硫化时间，降低产量。一般模温的选择应比焦烧时的温度低 3~5℃，这就是较安全的最高模温。

(六) 硫化条件

硫化条件主要是指硫化温度、时间，若硫化温度（即模具温度）确定后，则主要应考虑硫化时间。

硫化时间的选择主要由胶料的配方来决定，但也要因制品的厚度不同而有所变化。

显然用注射法可使模内外层胶料的温度在入模时达到均匀一致，但对于厚制品而言，在模内硫化阶段，内外层胶料仍会存在一定的温差。因此其硫化时间要适当延长。据测定在 180~200℃ 的硫化温度时，制品厚度与硫化时间的关系如表 6-10 所示。

表 6-10 制品厚度与硫化时间的关系

壁厚/cm	0.16	0.28	1.0	2.1	3.8
硫化时间/s	10	15	45	60	60

(七) 胶料条件

一般情况下，可用测定门尼粘度和焦烧时间来预估胶料是否适合于注射。如果门尼粘度不大于 65，而焦烧时间在 10~20min 之间，通常认为这种胶料适合于注射。

门尼粘度高，注射温度可较高，但所需注射时间长，易于焦烧，门尼粘度低的胶料易于充模，注射时间短，但需要较长硫化时间，故以不低于 40 为好。

胶料的焦烧性能，可在注射工艺过程中，通过控制操作温度下的停留时间来控制。对于柱塞式注射机，要求胶料在 100℃ 的机筒中，停留 6~10 个周期（每周期 2min 计），不产生焦烧。而往复式螺杆注射机，如机筒温度为 90~120℃，则胶料的门尼焦烧时间比胶料在机筒的停留时间长两倍以上。若在配方中加延迟性促进剂，可使胶料不易焦烧。

由于测定门尼粘度时只有一种固定的切变速率，而实际值即随注射条件的不同而变化，有时甚至相差几倍。如当注射压力大于 70MPa 时，同样门尼粘度的流动性可以完全不同，充模时间相差很大。也即由于胶料的流动，受到多种综合因素的影响，不能用现有的橡胶物理——机械性能测试方法来确定。

目前，可采用测定“胶料注射能力”的办法来判断是否适合于注射。所谓“胶料注射能

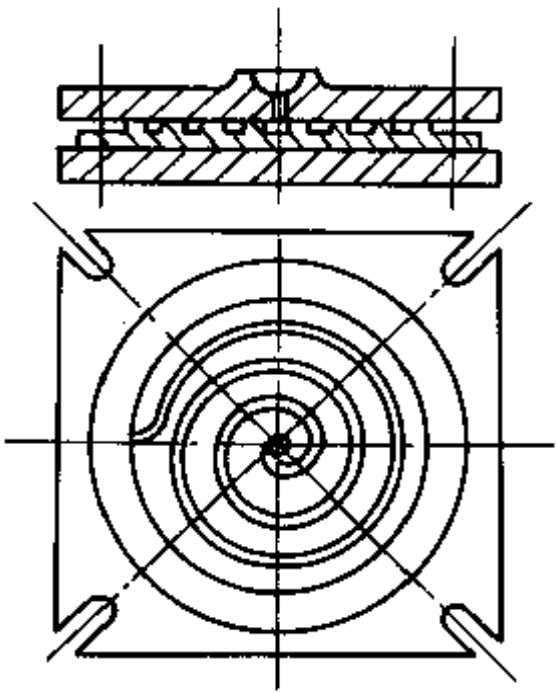


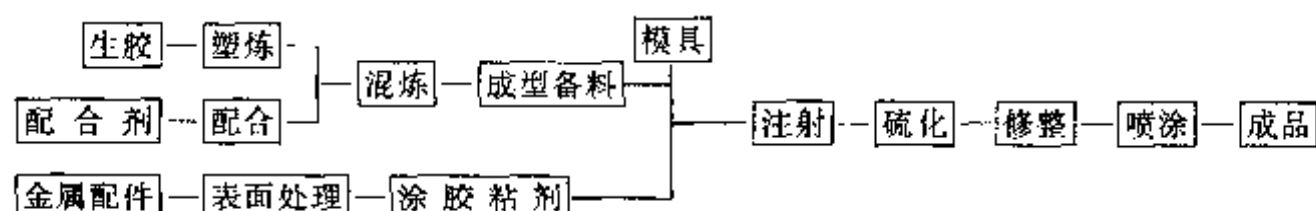
图 6-39 测定胶料“注射能力”的螺旋式标准模具结构图

力”是指胶料在一定条件下注入螺旋注射模中的充模长度。模具如图 6-39 所示。胶料从中心浇口注入，沿矩形断面的沟槽螺旋形地回转向外流动。胶料注射性能好的充模长度长，性能差的则充模长度短。也有采用同心圆模型的，这时模腔由十个矩形断面的同心圆组成，圆与圆之间有沟槽相通，注胶后观察充胶胶圈的多少作为衡量“胶料注射能力”好坏的尺度。

### 五、防振橡胶注射工艺实例

防振橡胶是用于防止振动和冲击的传递或起缓冲作用的橡胶制品。它可用在汽车、火车、建筑、土木及轮船等方面的支承装置上，减弱支承主体的振动。如汽车上可用来改善乘坐的舒适性，机台上则用来使其正常运行或延长寿命。

防振橡胶一般由橡胶和金属配料制成。大多用模塑方法成型。其注射模塑工艺流程如下：



#### (一) 材料

用于防振橡胶的生胶，根据使用目的、所需特性及工艺的难易等，可以使用天然橡胶，合成橡胶或多种生胶并用。

表 6-11 防振用橡胶配方

配 方	GS	静剪切弹性模数/MPa		
		0.6	1	1.4
生胶 (NR)		100	100	100
硬脂酸		1	1	1
防老剂		2	2	2
氧化锌		5	5	5
炭 黑		15	30	50
碳酸钙		10	8	4
硫 黄		2.5	3	3
硫化促进剂		1	1	1
总份数		136.5	150	150

一般防振橡胶使用：NR、SBR、BR、IR；要求耐油性好的可使用 NBR 等种类的橡胶；又如要求耐候性优良的用 CR；要求振动阻尼大的用 IIR；要求耐热的用 EPDM 等。总之，胶料的性能可根据使用目的，用静剪切弹性模数 (GS) 来衡量。一般要求防振橡胶的 GS 在 0.5~2MPa 之间。防振橡胶配方见表 6-11 所示。

#### (二) 注射工艺条件

注射时将混炼好的带状胶条加入注射机加料口，在机筒充分预热塑化后，以高压注入模具内。注射温度及注射压力如表 6-12 所示。其硫化时间相应比压模法缩短。

#### (三) 模具

注射模流道大小、数目、形状根据制品容积、个数、形状来决定，多腔模要保证各模腔均衡注入，胶料的注射压力和速度是相应的。为避免浇口和流道的胶料因过硫而成为废料，可采用冷却浇口或流道的方法，使该处的胶料处于未硫化状态。

表 6-12 各种胶料的注压成型条件与所用的硫化体系

注压成 型条件	天然橡胶	天然橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶	丁苯橡胶
机筒温度/℃	90	90~110	52~121	90~95	82~105
材料温度/℃	120~130	128~150			
模型温度/℃	180~200	160~190		190~220	160~190
注射压力/MPa	107.9	90.2~14.71	4.9~13.7	78.5	6.86

续表

注压成型条件	天然橡胶	天然橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶	丁苯橡胶
注射时间/s		6~10	2.7~14.5		10
所用硫化体系	(1)S/TMTD/OBS (0.25/1/2.1)	(1)S/TBTD/OBS (0.7/0.7/1.7)	(1)S/TMTD/CBS (0.5/3/3)	(1)S/TMTD/MBT/ ZnBOC/TeEDC/二 丁基硫脲(1.5/0.75/ 1.0/2.0/0.4/0.4)	(1)MBT/MBTS /TMTD (0.65/0.65/0.4)
	(2)S/TMTD/CBS (0.33/0.5/5.0)	(2)DTM/CBS/ TMTD (1.3/1.3/0.4)	(2)S/TMTM 或 MBTS (1.5/1.5)	(2)S/TMTD/MBT (2.0/1.0/0.5)	(2)OMOS/ TBBS/TMTD (1.0/1.0/1.0)
	(3)CRS/TMTD/ OMOS (1.4/0.2/1.4)	(3)S/CBS (2.5/0.5)	(3)S/CBS/TMTD (0.5/1/2)	(3)S/TMTD/MBT/ ZnBOC (2.0/0.5/1.0/2.0)	(3)S/TBBS/TMTD (1.75/0.8/0.2)

## 六、热塑性弹性体的注射成型

热塑性弹性体具有加工方便、边角料可以再利用、生产效率高、加工能耗低等优点，因而得到了广泛的应用，其加工设备采用普通的塑料注压成型机即可。影响热塑性橡胶注压性能的三要素为原材料、注射成型工艺条件和模型。

### (一) 原材料

一般各种热塑性弹性体都可以进行注压，热塑性弹性体的组成比较复杂，除了基础弹性体（聚合物）之外，还包括其他的高分子材料，诸如聚烯烃类生胶等，还有无机类物质、软化剂、增塑剂、稳定剂等。注压前必须了解粒料是否要干燥处理，大致的成型条件，收缩率。熔融粘度与剪切速率的关系如图 6-40 所示。

### (二) 成型工艺条件

热塑性弹性体的成型条件有三个方面必须要加以注意。

(1) 机筒温度 对于聚烯烃、SEBS 系列苯乙烯、聚酯类热塑性弹性体而言，机筒温度可以相当高，约为 180~230℃，而 SBS 系列的苯乙烯、聚氯乙烯类弹性体的机筒加工温度则较低，约为 150~190℃。

(2) 注射压力 苯乙烯类热塑性弹性体的注射压力以 29.4~44.1MPa 为宜，而 PVC 聚氨酯类的则需要用 78.5~98.1MPa 的注射压力，其他热塑性弹性体的适宜注射压力为 49~78.5MPa。当然，制品的厚度、大小不同，则压力应作适当的调整。

(3) 模具温度 模具温度的确定显然是十分重要的。就热塑性弹性体而言，模具温度控制在 40~70℃ 范围内即可。在这一范围内，根据热塑性弹性体的流动性、外观、注压周期、气孔等因素来确定模具的适宜温度。表 6-13 列出了各种热塑性弹性体的注压成型条件。

### (三) 热塑性弹性体椅垫注射实例

将聚丁二烯与聚苯乙烯聚合而成的苯乙烯类热塑性弹性体和丁苯共聚物弹性体，用注射工艺来成型时具有类似于软质聚氯乙烯树脂的条件，以丁苯共聚物弹性体椅垫注射成型为例。

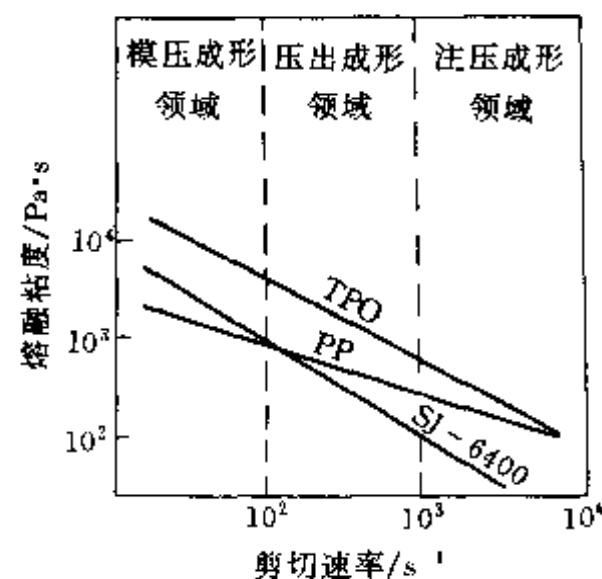


图 6-40 熔融粘度与剪切速率的关系

表 6-13 各种热塑性弹性体的注压成型条件

注压成型条件	聚烯烃 (TPO)	聚苯乙烯类 (TPS)	聚氯乙烯类 (PVC-TPE)	聚氨酯类 (TPU)	聚酯类 (TPEE)
成型温度/℃					
C <sub>1</sub>	190~210	180~190	140~155	140~165	165~180
C <sub>2</sub>	200~220	190~200	160~170	165~190	180~200
C <sub>3</sub>	210~230	200~220	170~185	175~200	180~205
N	210~230	210~220	170~190	185~215	200~220
注射压力/MPa	49~98.1	29.4~68.6	78.5~117.7	78.5~117.7	29.4~58.8
模型温度/℃	40~70	30~60	30~70	30~50	40~60
成型收缩率	10/1000~18/1000	10/1000~25/1000	15/1000~25/1000	7/1000~20/1000	10/1000~17/1000
其他	成型条件同聚烯烃树脂	SBS 类的成型温度略低	低温高压成型	可考虑配合螺旋状预干燥阴离子表面活性剂	明显的结晶熔点 190℃ 以上

(1) 成型条件 根据成型制品的式样, 塑模结构, 成型机台不同而变, 但温度条件以物料温度为 160~220℃ 为适宜。如温度低, 则因流动而引起的取向现象就大; 温度过高, 会发生熔化物从模口部分漏出。模具温度以 30℃ 左右为宜, 过高冷却时间长, 且脱模不良。

(2) 配方, 见表 6-14。

表 6-14 配方举例

物料种类	ASAPRENE475	EVA	环烷系油	碳酸钙	TiO <sub>2</sub>	硬脂酸锌	TPL	SEE
份数	150	120	40	55	10	0.5	1	1

(3) 工艺条件, 见表 6-15。

表 6-15 工艺条件

喷嘴头温度	机 头	机 身	料 斗	模 温	注射压力	注射时间	冷却时间
203℃	205~210℃	205℃	185℃	30℃	30MPa	20s	40s

### 习题与思考题

1. 何谓注射成型, 它有何优点?
2. 选择注射机时要考虑哪些主要的技术参数?
3. 试分析注射速度、注射速率及注射时间对制品质量和注射生产效率的影响。
4. 已知加工 PP 塑料制品, 其投影面积为 200cm<sup>2</sup>, 极限流程为 120mm, 制品壁厚 1.5mm, 试确定所需的合模力。
5. 简述塑料注射成型原理。
6. 试从工艺角度分析模具对注射成型制品的影响。
7. 试分析塑料注射过程中模腔压力与注射、保压压力的关系。
8. 温度对塑料注射成型过程有何主要的影响?
9. 简述橡胶注射成型原理。
10. 橡胶在注射过程中有何行为特征? 其重要性是什么?
11. 如何评价胶料的注射能力?

## 第七章 橡胶和塑料的硫化及交联

高聚物按其分子形状可分为线型、支链型及三维网状体型结构。体型结构的高聚物在机械性能、耐热性及耐溶剂腐蚀性等方面具有良好的性能，所以得到了广泛的应用。

高聚物的线型及支链型分子通过化学反应相互连接形成三维网状体型结构的过程称为交联。它主要是分子间通过化学键合反应形成，一般为不可逆转变。

早在 19 世纪 40 年代，人们就发现，通过橡胶与硫黄一起共同加热，可以使橡胶发生交联。因此，直到现在，虽然橡胶不仅可用硫黄，还可用很多其他的化学交联剂和物理化学方法进行交联，但在橡胶行业中，一直习惯于将橡胶的交联称之为“硫化”，而塑料加工业有时将交联反应称之为固化。

硫化是橡胶制品加工的主要工艺过程之一，也是橡胶制品生产中的最后一个加工工序。在这个工序中，橡胶要经历一系列复杂的化学变化，由塑性的混炼胶变为高弹性的或硬质的交联橡胶，从而获得更完善的物理机械性能和化学性能，提高和扩宽了橡胶材料的使用价值和应用范围。因此，硫化对橡胶及其制品的制造和应用具有十分重要的意义。

### 第一节 橡胶的硫化

#### 一、橡胶在硫化过程中的结构及性能变化

未硫化橡胶的线形大分子呈卷曲状，大分子链段处于自由运动状态，大分子间以分子作用力相互聚集。当受到外力作用时，大分子重心很容易发生位移，表现出较大的伸长变形和永久变形，即存在塑性流动。硫化后，大分子基体中各部位已程度不同地形成了空间网状结构，使分子链的相对运动受到一定限制，在外力作用下，大分子链重心不发生位移，即失去了流动性。硫化前后橡胶大分子结构的变化如图 7-1 所示。

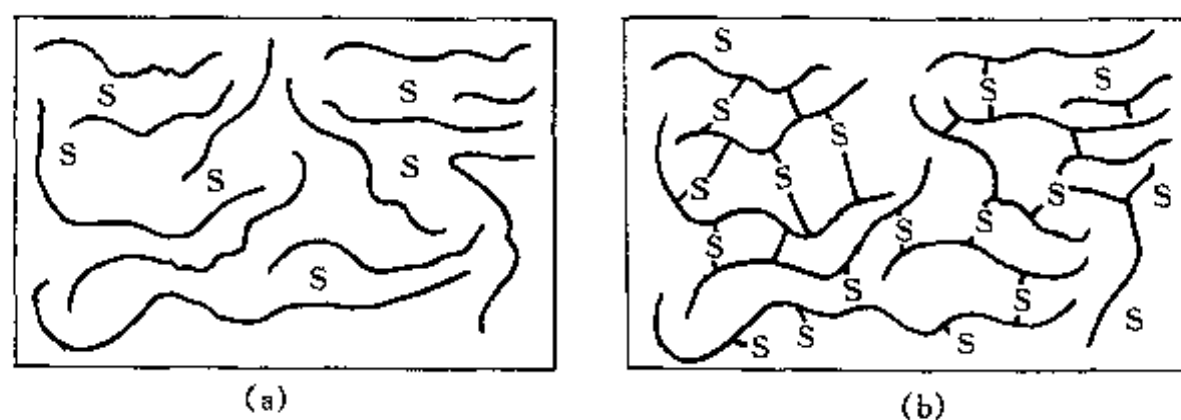


图 7-1 硫化前后橡胶分子结构示意图

(a) 混炼胶；(b) 硫化胶

由于结构的变化，在硫化过程中，胶料的一系列性能发生了显著的变化。不同硫化时间的胶料的各种物理机械性能变化情况如图 7-2 所示。

从图 7-2 看出，抗张强度、定伸应力、弹性等性能达峰值后，硫化时间再延长，其值出现下降，而硬度则保持不变。伸长率、永久变形等性能随硫化时间延长而渐减，当到达最低值后再继续硫化又缓慢上升。其他性能，如耐热性、耐磨性、抗溶胀性等都随硫化时间的增加而有所改善，并在最佳硫化阶段为最好。



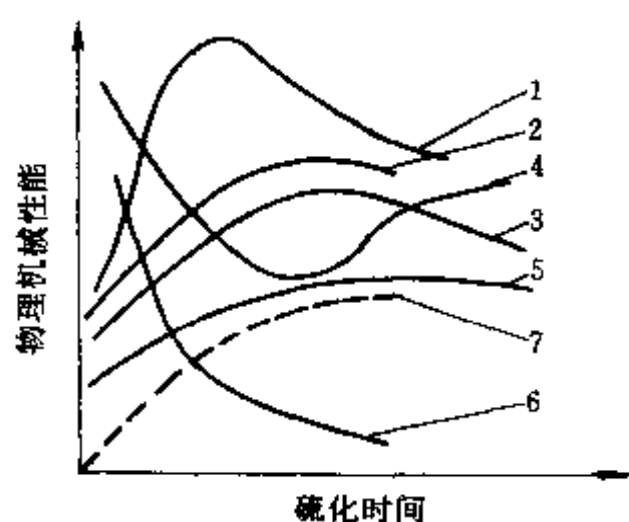


图 7-2 硫化过程中胶料性能变化

1—抗张强度；2—一定伸应力；3—弹性；  
4—扯断伸长率；5—硬度；  
6—永久变形；7—交联度

响，操作中的热历程也是一个重要因素。

由于橡胶具有热积累的特性，所以胶料的实际焦烧时间包括操作焦烧时间  $A_1$  和剩余焦烧时间  $A_2$  两部分。操作焦烧时间是指橡胶在加工过程中由于热积累效应所消耗掉的焦烧时间，它取决于加工程度，如胶料的翻炼次数，热炼程度、压延、压出操作过程等。剩余焦烧时间是指胶料在模型中加热时保持流动性的时间。在操作焦烧时间和剩余焦烧时间之间没有固定的界限，它随胶料操作和存放条件不同而变化。如果一个胶料经历的加工次数越多，它占去的焦烧时间也越多，则剩余焦烧时间就越少，胶料在模型中流动的时间越短。因此，一般胶料应避免经受反复多次的机械加工。

## (二) 热硫化阶段

图中  $bc$  段为热硫化阶段，这一阶段相当于硫化反应中的交联反应阶段。在这段时间中胶料发生交联反应，逐渐生成网状结构，胶料的转矩（或强度等性能）急剧上升。热硫化时间的长短由胶料配方所决定，可作为衡量胶料硫化反应速度快慢的标志。

## (三) 平坦硫化阶段

图中  $cd$  段为平坦硫化阶段。此时胶料的转矩或性能趋于稳定，这一阶段相当于硫化反应中网络成熟时的前半段，这时交联反应已趋于完成，反应速度已缓和下来。平坦硫化期的长短取决于胶料配方（主要为生胶、促进剂和防老剂）。由于在该阶段中硫化胶保持有最佳性能，所以常作为取得产品质量的硫化阶段，通常选择正硫化时间都在这平坦范围内。特别要说明，平坦硫化阶段同时存在着交联、裂解两种反应，只不过这两种反应达到了平衡。

## (四) 过硫化阶段

图中  $d$  以后的部分为过硫化阶段。这一阶段相当于硫化反应中网构成熟期的后半期。在过硫化阶段中，不同橡胶的性能会出现不同情况：天然橡胶胶料会出现各项物理机械性能下

## 二、硫化历程

在硫化过程中，橡胶的各种性能都随时间增加而发生变化，若将橡胶的某一项性能的变化与对应的硫化时间作图，则可得到一个曲线图形，从这种曲线图形中可显示出胶料的硫化历程，故称为硫化历程图。

图 7-3 是用硫化仪测出的硫化历程曲线。该曲线反映胶料在一定硫化温度下，转矩（模量）随硫化时间的变化。工业上从硫化工艺控制的角度考虑将硫化曲线分成四个阶段，即焦烧阶段、热硫化阶段、平坦硫化阶段和过硫化阶段。

### (一) 焦烧阶段

图 7-3 中的  $ab$  段为焦烧阶段，它是指热硫化开始前的延迟作用时间，也称为硫化反应的诱导期。焦烧时间的长短是由胶料配方所决定的，其中主要受促进剂的影响，

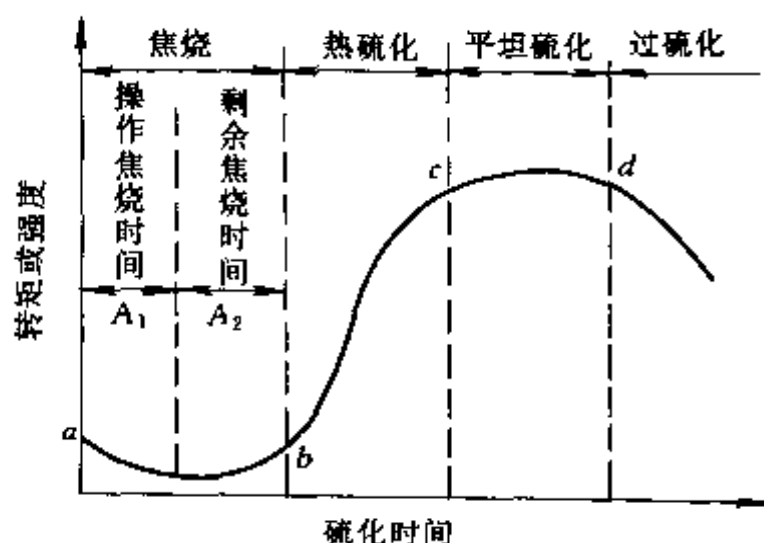


图 7-3 硫化历程图

降的现象；而合成橡胶胶料各项物理机械性能变化甚小或保持恒定。交联和氧化断链两种反应贯穿于橡胶硫化过程的始终，在硫化过程的不同阶段，上述两种反应所占的地位不同。在过硫阶段中氧化断链反应占主导地位时，表现出胶料的转矩或物理机械性能下降，如天然橡胶就如此。但对大部分合成橡胶，在过硫阶段氧化断链和结构化同时起作用，宏观表现出胶料的转矩或某些物理机械性能变化不大，弹性性能变差的特征。实际测定的硫化曲线是上述两种反应的综合结果。

### 三、硫化工艺条件

#### (一) 正硫化及正硫化时间的概念

正硫化，又称为最宜硫化，通常是指橡胶制品性能达最佳值时的硫化状态。正硫化时间则是指达正硫化状态所需的最短时间，也称为“正硫化点”。一般只有处于正硫化状态时，橡胶的各项物理机械性能才出现最佳值，而处于正硫化前期（欠硫）或后期（过硫），橡胶的物理机械性能均较差。正硫化是一个阶段，这一阶段所经历的时间称为“硫化平坦时间”，位于这段的硫化曲线称为“硫化平坦线”，如图 7-3 中的 *cd* 段。

按照上述的正硫化概念，正硫化时间必须根据胶料的各项物理机械性能指标综合选择。但因为橡胶的各项性能指标往往不会在同一时间达到最佳值（如图 7-2），因此，在实际应用中，只能依某些主要性能指标选择最佳点，从而确定正硫化时间。显然，如此确定的正硫化时间只具有工艺上的意义，故常称为工艺正硫化时间。一般橡胶制品的工艺正硫化时间应取其胶料的应力、应变达最高值的最短时间。

#### (二) 正硫化时间的测定方法

正硫化时间的测定可采用物理-化学法、物理机械性能法和专用仪器法。前两类是在选定的硫化温度下，用不同硫化时间制得硫化胶试片，测定其各项性能，然后绘成曲线，从曲线上找出最佳值作为正硫化时间。后一类方法是在选定的温度下，用仪器测出转矩时间关系曲线，直接从曲线上找出正硫化时间。常用的是后两类方法。

##### 1. 物理-化学法

(1) 游离硫测定法 此法是分别测定不同硫化时间的试片的游离硫含量，然后绘制游离硫-硫化时间曲线，从曲线上找出游离硫量最小值对应的时间为正硫化时间。

橡胶的硫化过程是橡胶大分子链与硫黄反应的过程，因此，在硫化过程中，随交联度的增加，结合硫量愈来愈多，游离硫量愈来愈少。当游离硫量降至最低值时，即达最大交联程度。由此法测得的正硫化时间相当于理论正硫化时间。但由于在硫化反应中所消耗的硫黄量并非全部构成有效的交联键，因此用该方法得到的实验结果误差较大，并且不适于非硫黄硫化体系。

(2) 溶胀法 此法是将不同硫化时间的试片置于适当的溶剂（如苯、甲苯、汽油等）中，在恒温下经一定时间达溶胀平衡后，将试片取出称重，计算出溶胀率，绘出溶胀曲线，如图 7-4 所示。溶胀率的计算公式为：

$$\text{溶胀率} = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\% \quad (7-1)$$

式中  $G_1$ ——试片溶胀前的质量，g；

$G_2$ ——试片溶胀后的质量，g。

硫化橡胶的溶胀程度随交联度增大而减小，在充分交联时将出现最低值。图 7-4 中天然橡胶的溶胀曲线呈 U 字形，曲线最低点对应的时间即为正硫化时间；合成橡胶的溶胀曲线类似

于渐近线，其转折点即为正硫化时间。

溶胀法是公认的测定正硫化时间的标准方法，由此法测得的正硫化时间为理论正硫化时间。

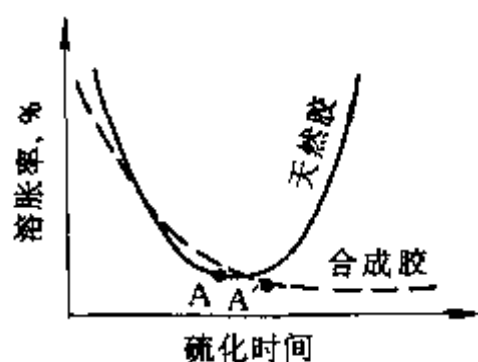


图 7-4 溶胀曲线

A, A'—正硫化时间选择点

## 2. 物理机械性能测定法

通过测定硫化胶物理机械性能来确定正硫化时间的方法是一种常用的既简单又实用的方法。其根据是利用胶料在硫化过程中性能变化的特征来确定。通常是测定一定硫化温度下，不同硫化时间制得硫化胶的物理机械性能（抗张强度、定伸应力、扯断伸长率等），作出胶料的物理机械性能与硫化时间曲线，再按产品的要求进行综合分析，找出适宜的正硫化时间。

在实际应用中，选用哪些性能作为判断的依据，要取决于产品的要求。若产品的性能要求侧重于强度，应从抗张强度曲线选取；若性能要求侧重于变形，则从压缩变形曲线选取；若要兼顾强度与伸长率两方面的性能，应从抗张积（即为抗张强度与扯断伸长率的乘积）曲线选取。此外，也有从抗张强度、定伸应力、硬度和压缩永久变形四项性能分别取最佳值所对应的硫化时间求取平均值作为胶料的正硫化时间的综合取值法，计算式如式（7-2）：

$$\text{正硫化时间} = \frac{4T + 2S + M + H}{8} \quad (7-2)$$

式中  $T$ ——抗张强度最高值对应的硫化时间；

$S$ ——压缩变形率最低值对应的硫化时间；

$M$ ——定伸强度最高值对应的硫化时间；

$H$ ——硬度达最高值时所对应的硫化时间。

由此法确定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

## 3. 专用仪器法

用于专门测定橡胶硫化特性的测试仪器有各类硫化仪和门尼粘度计。硫化仪和门尼粘度计的结构特点请参阅本书附录。用这种方法可连续测定硫化的全过程，如胶料的初始粘度、焦烧时间、硫化速率及正硫化时间等。

这类仪器的测定原理是测量胶料在一定温度的硫化过程中剪切模量的变化，而剪切模量是与交联度成正比的，因此实际上它反映了胶料在硫化过程中交联度的变化。

（1）硫化仪法 硫化仪是目前常用的专门测试橡胶硫化特性的试验仪器。它的形式有多种，但根据其作用原理可归纳为两大类型。第一类是在硫化中对胶料施加一定振幅的应力，测得相应的变形量，如克洛硫化计等。第二类是在硫化过程中对胶料施加一定振幅的剪切形变，测出相应的剪切力，如振动圆盘流变仪等。中国制造的 LH-I 型和 LH-II 型硫化仪及美

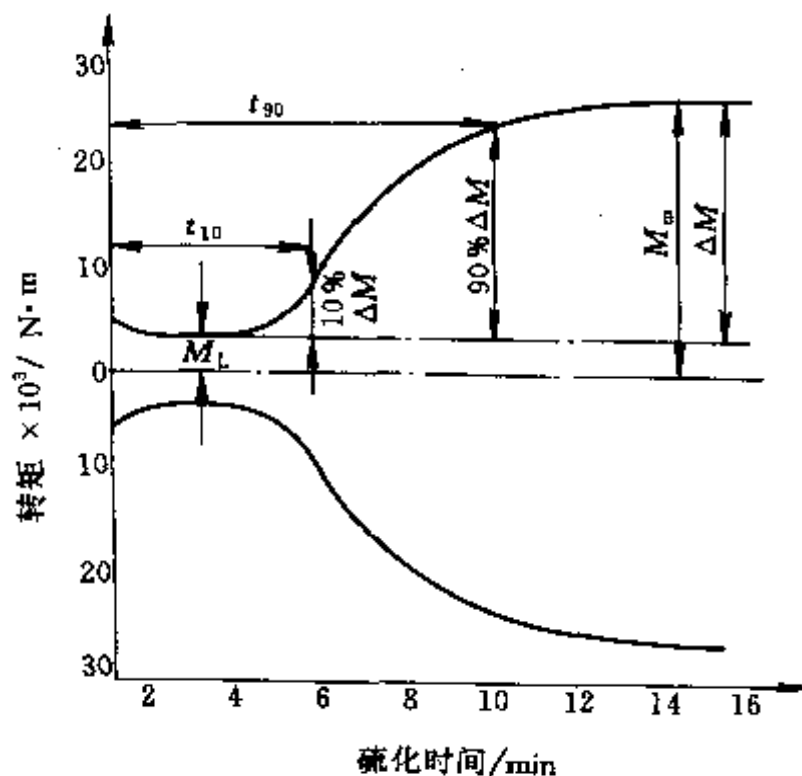


图 7-5 硫化曲线及取值图解

图中  $\Delta M = M' - M''$

国 M2000 型流变仪均属此类。

由 LH-Ⅰ 型硫化仪测得胶料的硫化曲线如图 7-5 所示。从图 7-5 中可直接取得各种硫化参数。

硫化仪测得的转矩读数实际上是反映胶料的剪切模量，而剪切模量与交联度成正比，当剪切模量达最高值并能保持基本不变时，胶料的交联密度达到平衡，胶料的综合性能达较佳范围。

在实际应用中，一般都直接从硫化曲线图上求取硫化参数。取值法如图 7-5 所示。 $\Delta M$  为最大转矩值与最小转矩值之差，90% $\Delta M$  对应的时间  $t_{90}$  为工艺正硫化时间，10% $\Delta M$  所对应的时间为焦烧时间。

(2) 门尼粘度计 门尼粘度计也可用来测试胶料的硫化特性。由这种仪器测得胶料的硫化曲线称为门尼硫化曲线，见图 7-6。

由图 7-6 可见，随着硫化时间增加，胶料的门尼粘度值（实际上是转矩值）先是下降，至最低点后又开始上升。一般取由最低点上升 5 个门尼值时所对应的时间为门尼焦烧时间 ( $t_5$ )，从最低点上升至 35 个门尼值时所需的时间为门尼硫化时间 ( $t_{35}$ )。在门尼硫化时间与门尼焦烧时间之间，单位时间的粘度上升值称为门尼硫化速度 ( $\frac{30}{t_{35}-t_5}$  门尼值/min)。

由门尼粘度计不能直接测出正硫化时间，但可用式 (7-3) 经验公式来推算之：

$$\text{正硫化时间} = t_5 + 10(t_{35} - t_5) \quad (7-3)$$

## 第二节 硫化条件的选取及确定

硫化条件通常是指硫化压力、温度和时间。这些因素对胶料的硫化质量有非常重要的影响，因此，通常被称为硫化三要素。

### 一、硫化压力

除某些胶布等薄制品在常压下硫化外，一般的橡胶制品在硫化时往往要施加压力。

硫化压力可保证制品胶料的致密性，消除气泡。胶料中的生胶和配合剂含有少量的水分和空气，在硫化过程中会产生气泡；另外，在硫化过程中也会因产生某些挥发性的气体而导致气泡。为防止这种现象的发生，硫化时就必须施加大于胶料内气泡压力的硫化压力。实验表明，施加较高硫化压力不仅能防止产生气泡，而且还能提高胶料的致密性，以保证制品的质量。

硫化压力可促进胶料在模内的流动，使其迅速充满模腔，以制得花纹清晰的制品。试验表明，若在 100~140℃ 温度范围内进行模压时，则必须施用 2~5MPa 的压力才能使胶料充满压模，获得清晰的花纹轮廓。如若在 40~50℃ 进行模压时（如注射充模定型），则压力应提高到 49.0~78.6MPa 才能获得良好的充模效果。

硫化压力可提高制品中各层（胶层与布层或金属层、布层与布层）之间的粘着力和产品的耐屈挠性能。实验表明，在硫化天然橡胶制成的汽车外胎时，随着水胎内压力的增加，外胎内层帘布的屈挠性也增加，其关系如表 7-1 所示。

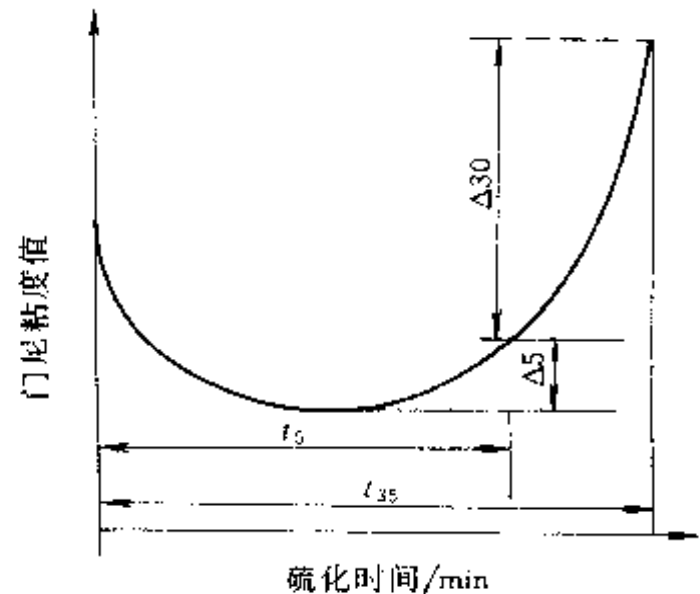


图 7-6 门尼硫化曲线

表 7-1 硫化压力与帘布层耐屈挠性关系

硫化压力/ MPa	帘布层屈挠到破坏的次数/次
1.6	46 500~47 000
2.2	90 000~95 000
2.5	80 000~82 000

此外,随着硫化压力的增加,硫化胶的一些物理机械性能,如强度、动态模量、耐疲劳性,耐磨性等都会相应地提高。这就使制品的使用寿命也得以延长。实验表明,用 5.0MPa 压力硫化的轮胎,其耐磨性比一般压力 2.0MPa 硫化的提高 10%~20%。

然而过高的压力对橡胶制品的性能也有不利影响。如过高压力反而使帘布层的屈挠性下降(尤其是棉帘布),胶料性能也有降低的趋向。这是因为高压易破坏纺织材料的结构,也易加速橡胶分子链的热降解。

通常,硫化压力的大小应根据胶料的配方、可塑性大小、产品结构特点等来决定。从工艺考虑,一般原则是:可塑性大,压力宜小些;产品厚、层数多、结构复杂压力宜大些;薄制品压力宜小些,甚至可用常压。

目前工厂常用的硫化压力范围如表 7-2 所示。

表 7-2 几种硫化工艺所采用的硫化压力

硫化工艺	加压方式	压力/MPa	硫化工艺	加压方式	压力/MPa
汽车外胎硫化	外胎内过热水加压	2.2~2.8	汽车内胎蒸汽硫化	蒸汽加压	0.5~0.7
模型制品硫化	平板加压	24	胶管直接蒸汽硫化	蒸汽加压	0.3~0.5
传动带硫化	平板加压	0.9~1.6	胶鞋硫化	热空气加压	0.2~0.4
运输带硫化	平板加压	1.5~2.5	胶布直接蒸汽硫化	蒸汽加压	0.1~0.3
注射硫化	注射机加压	120~150			

硫化加压的方式通常有下列几种:一是液压泵通过平板硫化机把压力传递给模型,再由模型传递给胶料;二是由硫化介质(如蒸汽)直接加压;三是由压缩空气加压;四是由注射机注压等。

## 二、硫化温度和硫化时间

热硫化本身是一个化学反应过程,该过程的一个决定性条件是硫化温度,它直接影响硫化速度和产品质量。硫化温度高,硫化速度快,生产效率高;硫化温度低,硫化速度慢,生产效率低。目前,随着科技发展,助剂、配方的发展和生产的要求,硫化趋于向“高温短时”发展。但提高硫化温度应考虑下列因素:高温容易引起橡胶分子链裂解和硫化返原,结果导致胶料的拉伸性能下降;高温还会使橡胶制品中的纺织物强度降低,影响制品的综合性能;高温导致胶料的焦烧时间缩短,减少了流动充模时间,易造成制品局部缺胶;对于厚制品,因橡胶是不良导热体,高温会增加制品的内外温差,导致硫化程度不一致。因此,硫化温度不宜过高。硫化温度的选取应综合考虑橡胶的种类、硫化体系及制品结构等因素。试验表明,各种橡胶的最宜硫化温度一般认为是:天然橡胶<143℃;丁苯橡胶<180℃;异戊橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶<151℃;丁基橡胶<170℃;丁腈橡胶<180℃。

硫化时间是完成硫化反应过程的条件,它是由胶料配方、硫化温度来决定的。对于给定的胶料,在一定的硫化温度和压力条件下,有一最宜的硫化时间(即通常所称正硫化时间)。时间过长产生过硫,时间过短产生欠硫,过硫和欠硫都使制品性能下降。

硫化温度与硫化时间是互相依赖的,它们的关系可用式(7-4)表示:

$$\frac{t_1}{t_2} = K^{(T_1 - T_2)/10} \quad (7-4)$$

式中  $t_1$ ——温度为  $T_1$  时的硫化时间;

$t_2$ ——温度为  $T_2$  时的硫化时间；

$K$ ——硫化温度系数（通常取  $K=2$ ）。

式（7-4）表明，硫化温度与硫化时间是互为指数关系。若取  $T_1 - T_2 = 10$ ， $K=2$ ，则式（7-4）变为：

$$\frac{t_1}{t_2} = 2^{10/10} = 2$$

这说明，硫化温度相差  $10^\circ\text{C}$ ，硫化时间则相差两倍。即温度增加  $10^\circ\text{C}$ ，硫化时间缩短一倍，温度降低  $10^\circ\text{C}$ ，硫化时间延长一倍。

值得注意的是硫化温度系数  $K$  是随胶料的配方和硫化温度而变化的，几种胶料在不同温度下的  $K$  值如表 7-3 所示。

表 7-3 在  $120\sim 180^\circ\text{C}$  范围内几种胶料的  $K$  值

胶料种类	温 度 范 围 $/^\circ\text{C}$			
	120~140	140~160	160~170	170~180
天然橡胶	1.70	1.60		
丁苯橡胶	1.50	1.50	1.95	2.30
氯丁橡胶	1.70	1.70		
丁基橡胶		1.67	1.80	
丁腈橡胶-18	1.85	1.60	2.00	2.00
丁腈橡胶-26	1.85	1.60	2.00	2.00
丁腈橡胶-40	1.85	1.50	2.20	2.00

注：表中的  $K$  值是用拉伸强度法测得。

从表 7-3 中可以看出， $K$  值约在  $1.5\sim 2.5$  之间变化，其变化范围很宽，宜通过实验来确定。

### 三、硫化效应及其应用

#### （一）硫化效应

硫化温度与硫化时间的换算是在硫化工艺条件不变的基础上进行的。在实际生产中，常常会因为设备条件或工艺条件等的突然改变而不得不相应改变原订的硫化条件，以期在不同的硫化条件下，制得具有相同物理机械性能的硫化成品。

根据硫化理论，硫化胶的所有性能都取决于其硫化程度，即交联程度，因此，要使在不同硫化条件下制得的硫化胶能具有相同的物理机械性能，这就要使它们达到相等的硫化程度。在工艺上常用硫化效应来衡量硫化程度的深浅。

硫化效应等于硫化强度和时间的乘积，即：

$$E = I \cdot t \quad (7-5)$$

式中  $E$ ——硫化效应；

$I$ ——硫化强度；

$t$ ——硫化时间。

硫化强度是胶料在一定温度下单位时间内所达到的硫化程度。它与硫化温度系数和硫化温度有关。

$$I = K^{(T-100)/10} \quad (7-6)$$

式中  $K$ ——硫化温度系数（由实验测定，或一般取  $K=2$ ）；

$T$ ——硫化温度。



若将式 (7-6) 代入式 (7-5), 则得:

$$E = K^{(T-100)/10} \cdot t \quad (7-7)$$

只要保持产品的硫化效应相等, 应用式 (7-7) 或式 (7-5) 就可将原订的硫化条件换算为任意的硫化条件。

[例 1] 某胶料的硫化温度系数为 2, 当硫化温度为 150℃ 时, 测出其正硫化时间为 20min, 若硫化温度降低到 140℃ 时, 求其达正硫化所需时间?

[解] 设  $T_1 = 150^\circ\text{C}$ ,  $t_1 = 20$ ,  $T_2 = 140^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = ?$

令  $E_1 = E_2$ , 即  $K^{(T_1-100)/10} \cdot t_1 = K^{(T_2-100)/10} \cdot t_2$

故  $2^{(150-100)/10} \cdot 20 = 2^{(140-100)/10} \cdot t_2$

$$t_2 = \frac{640}{16} = 40\text{min}$$

在实际计算中, 由于每一种胶料硫化时, 在硫化曲线上都有一段平坦范围, 因此在改变硫化条件时, 一般只要把改变后的硫化效应控制在原来的硫化条件的最大和最小硫化效应的范围内, 制品的物理机械性能就可相近。设原来的最大硫化效应为  $E_{\text{大}}$ , 最小硫化效应为  $E_{\text{小}}$ , 改变后的硫化效应为  $E$ , 则要求:

$$E_{\text{小}} < E < E_{\text{大}}$$

例如, 测得某一制品胶料的正硫化时间为  $130^\circ\text{C} \times 20\text{min}$ , 平坦硫化范围为  $20 \sim 120\text{min}$ , 其最小和最大的硫化效应为:

$$E_{\text{小}} = 2^{(130-100)/10} \cdot 20 = 160$$

$$E_{\text{大}} = 2^{(130-100)/10} \cdot 120 = 960$$

因此, 要求该制品在改变硫化条件后的硫化效应  $E$  必须满足下列条件:

$$160 < E < 960$$

## (二) 厚制品硫化条件的确定

橡胶是一种热的不良导体, 随着制品厚度的增加, 外层及内层之间的温差增大, 所以在相同的硫化时间内所取得的各层硫化效应就不相等。为此, 在确定原制品的硫化条件时, 首先要算出各层的硫化效应, 然后使其处于试片的最大和最小硫化效应范围内, 使内层的硫化效应大于试片的最小硫化效应, 外层的硫化效应小于试片的最大硫化效应。

为了计算各层的硫化效应, 首先必须知道各层的温度。各层温度一般可用热电偶测知, 也可以通过热传导计算求得。这里只讨论如何用热电偶测温 and 计算硫化效应。

热电偶测温的方法简单, 要测制品某一部位的温度时, 在该部位埋置一对热电偶, 热电偶的导线一般应经过同温层引出, 然后将各对热电偶接上测量毫伏计。从制品开始加热起, 每隔一段时间 (通常为每隔 5min) 测量一次温度或连续记录温度随时间变化的状况, 则可得到一条温度-时间曲线, 如图 7-7 所示。将图 7-7 中各段或诸点温度代入 (7-6) 式, 便可得出硫化强度随硫化时间变化的曲线, 如图 7-8 所示。

图 7-8 中曲线所包围的面积 (即阴影部分) 即为硫化效应  $E$ 。如用积分式表示, 则为:

$$E = \int_{t_1}^{t_2} I \, dt \quad (7-8)$$

硫化效应的积分值也可用近似值来计算, 即:

$$E = \Delta t \left( \frac{I_0 + I_n}{2} + I_1 + I_2 + \cdots + I_{n-1} \right) \quad (7-9)$$

式中  $\Delta t$ ——测温的间隔时间（通常取 5min）；  
 $I_0$ ——硫化初始温度下相应的硫化强度；  
 $I_1$ ——第一个间隔时间温度为  $T_1$  的硫化强度；  
 .....  
 $I_n$ ——第  $n$  个间隔时间温度为  $T_n$  的硫化强度。

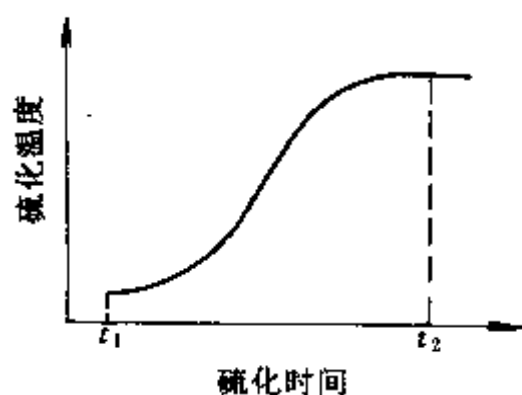


图 7-7 实测的制品内层温度-时间曲线

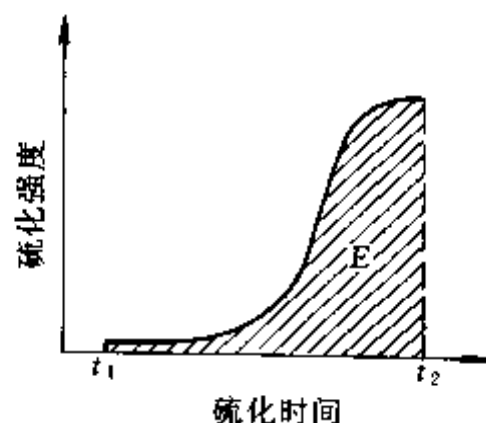


图 7-8 硫化强度与硫化时间的关系

### （三）等效硫化时间

为了便于与试片硫化条件相比较，检验胶料是否达到正硫化，需要换算等效硫化时间。等效硫化时间是胶料在实际生产中的硫化效应与该胶料在试验条件下的硫化强度之比，其表示式为：

$$S = \frac{E}{I_T} \quad (7-10)$$

式中  $S$ ——等效硫化时间；  
 $E$ ——制品中某一部件胶料的实际硫化效应；  
 $I_T$ ——该胶料在实验硫化温度时的硫化强度。

若计算的等效硫化时间在该胶料的硫化平坦期范围之内，则说明该部位在生产中达到正硫化。

〔例 2〕 外胎缓冲层胶料的硫化温度系数为 2，在实验室于 143℃ 下，测出正硫化时间为 24min，平坦范围在 20~100min，在实验生产中硫化了 70min，用热电偶测出其温度变化如下：  
 硫化时间，min：0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70  
 硫化温度，℃：30、40、80、100、110、113、120、124、127、131、133、137、138、140、141，求缓冲层胶料的等效硫化时间，并判断它是否达到正硫化？

〔解〕（1）从题可知测温间隔时间为 5min。

（2）按式（7-6）算出各温度下的硫化强度。

当  $T_0 = 30^\circ\text{C}$  时， $I_0 = 2^{(30-100)/10} = 2^{-7} = 0.008$

当  $T_1 = 40^\circ\text{C}$  时， $I_1 = 2^{(40-100)/10} = 2^{-6} = 0.016$

.....

当  $T_n = 141^\circ\text{C}$  时， $I_n = 2^{(141-100)/10} = 2^{4.1} = 17.2$

按式（7-9）求出硫化效应  $E$ ：

$$\begin{aligned} E &= 5 \times \left( \frac{0.008 + 17.2}{2} + 0.016 + 0.25 + 1 + 2 + 2.46 + 4 + 5.28 + 6.5 \right. \\ &\quad \left. + 8.58 + 9.86 + 13 + 13.97 + 16 \right) \\ &= 5 \times 91.52 = 457.61 \end{aligned}$$

胶料在 143℃ 时的硫化强度为 19.7, 按式 (7-10) 可求出等效硫化时间  $S$ :

$$S = \frac{E}{I_{143}} = \frac{457.61}{19.7} = 23.2 \text{ min}$$

即缓冲层胶料在外胎硫化中硫化 70min 的硫化效应, 相当于试片在 143℃ 硫化 23.2min, 其等效硫化时间在该胶料的硫化平坦范围之内, 因此达到正硫化。

目前, 在橡胶制品硫化生产中有采用等效硫化时间的硫化速度积分仪来控制复杂制品的硫化周期。该仪器可自动计算和绘制出硫化效应曲线, 当硫化效应达到预定的硫化程度, 则结束硫化。这样, 它可根据硫化过程中影响胶料硫化的各种因素的变化来修正硫化时间。由于它控制的是等效硫化时间而不是实际硫化时间, 所以可达到制品的生产效率和生产质量的最佳平衡。

### 第三节 硫化介质及硫化热效应

#### 一、硫化介质

在大多数情况下, 橡胶硫化都是在加热条件下进行的。对胶料加热, 就需要使用一种能传递热能的物质, 这种物质称为加热介质, 在硫化工艺上则称为硫化介质。

常用的硫化介质有: 饱和蒸汽、过热蒸汽、过热水、热空气、热水及其他固体介质等。近年来研究采用电流和各种射线 (红外线、紫外线、 $\gamma$  射线等) 做硫化能源, 也取得很大成果。

硫化介质是一种载热体, 因此, 评价硫化介质的重要标准就是要具有良好的传热性和热的分散性, 同时还要具有高的蓄热能力。

常用的硫化介质: 空气、饱和蒸汽和水在 150℃ 下的主要物理性能见表 7-4。

表 7-4 几种硫化介质的性质 (150℃)

性 能 项 目	空 气	饱 和 蒸 汽	水
比热容 $C/(\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1})$	1.2	2.38	4.27
压力为 1MPa 时密度 $\rho/(\text{kg}/\text{cm}^3)$	8.1	5.14 (180℃)	918
动力粘度 $\eta \times 10^5/\text{Pa} \cdot \text{s}$	234.2	144	1853
热导率 $\lambda/(\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1})$	0.035	0.026	0.684
蒸汽潜热 $\gamma/(\text{kJ}/\text{kg})$	—	—	2113

#### (一) 饱和蒸汽

饱和蒸汽是应用最广泛的一种硫化介质。用饱和蒸汽加热时所使用的热量来自汽化潜热, 因此给热系数大, 导热效率高, 放热量大。应用饱和蒸汽加热时, 可以通过改变蒸汽压力而准确地调节加热温度, 操作方便, 而且成本低。

饱和蒸汽作为加热介质也有其不足。如, 加热温度要受到压力的牵制, 温度越高, 压力就越大, 饱和蒸汽压与温度的对照见表 7-5; 在硫化中, 饱和蒸汽易产生冷凝水, 造成局部低温; 硫化时对硫化容器内壁有较大腐蚀作用。

#### (二) 过热蒸汽

过热蒸汽是将饱和蒸汽通过加热器加热而获得。在使用直接蒸汽加热的硫化罐中, 若设有加热管道, 通过它向罐内的饱和蒸汽提供热量, 则蒸汽可在压力不提高的情况下进一步提高温度, 此即过热蒸汽。过热蒸汽可不受压力的牵制, 适于用作硫化温度要求较高的硫化介质。但过热蒸汽中过热部分的热量很小, 给热系数较饱和蒸汽压低, 而且对设备的腐蚀性较强, 容易损坏设备, 因此在应用上受到一定限制。

表 7-5 饱和蒸汽的压力与温度对照

压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃
0.0	100.0	196.1	132.8	392.3	150.9	784.5	174.4
19.6	104.2	215.7	135.0	411.9	152.5	833.6	176.8
39.2	108.7	235.4	137.1	431.5	153.9	882.6	178.9
49.0	110.8	245.2	138.1	441.3	154.6	931.6	181.0
58.8	112.7	255.0	139.1	451.1	155.3	980.7	183.0
78.5	116.3	274.6	140.0	470.7	156.5	1078.7	187.1
98.1	119.6	294.2	142.8	490.3	159.9	1176.8	190.7
117.7	122.6	313.8	144.6	539.4	161.4	1274.9	194.1
137.3	125.4	333.4	146.3	588.4	164.0	1372.9	197.4
147.1	126.8	343.2	147.1	637.4	166.7	1471.0	200.4
159.6	128.0	353.0	147.9	686.5	169.5		
176.5	130.5	372.7	149.5	735.5	172.0		

### (三) 热空气

热空气也是常用的硫化介质，热空气硫化可在常压和加压情况下进行。前者只适应于薄制品硫化；后者是在硫化罐中进行，空气通过罐内的加热管和循环装置进行加热和循环，可使罐内温差小于 20℃。采用热空气加热的好处是加热温度不受压力的影响，可以高压低温，也可以高温低压，比采用蒸汽加热为优。另一个好处是比较干燥，不含水分。用热空气硫化所得之产品表面光滑，外观漂亮，而且不受罐壁腐蚀的影响。

但热空气的给热系数小，导热效率很低，硫化时间比蒸汽硫化长一倍，同时热空气中含有大量氧气，特别是在高温高压下，易使制品氧化。

为了克服热空气加热时橡胶氧化的缺点，工业上常采用热空气和蒸汽混合作硫化介质，即在硫化的第一阶段以热空气为介质，在第二阶段再通入蒸汽作介质。胶鞋硫化采用该方法。

### (四) 过热水

过热水也是一种常用的硫化介质，使用这种硫化介质的好处是既能保持较高的温度，又能赋予较大的压力，因此常用于高压硫化场合。但过热水的热含量小，给热系数也小（比饱和蒸汽压小），因此导热效率低，且温度不易掌握均匀。典型的用途是轮胎硫化时，将过热水充注于水胎中，以保持内温（目前轮胎用的内压水温为 160~170℃）。

### (五) 热水

热水作硫化介质的优点是传热比较均匀，而且密度较高，使制品变形倾向较小，但热水的热含量不高，与过热水相似，因此导热效率不高。

### (六) 固体介质

这类硫化介质常用于压出制品的连续硫化工艺，它们的导热效果良好，可提供 150~250℃ 的温度，能使硫化在极短的时间内完成。其方法是将压出制品驱经一盛有低熔点物的长槽而获硫化，所用低熔点材料主要有共熔金属和共熔盐两种。

共熔金属最常用的是铋钨合金和铋锡合金（58：42），熔点为 140℃。缺点是相对密度太大，易将压出物压扁变形。

共熔盐混合物是由 53% 的硝酸钾、40% 的亚硝酸钠及 7% 的硝酸钠混合而成，熔点为 142℃。能为成品提供良好的外观，能硫化各种压出胶条，海绵胶条和电线等，而且成本低，稳定性好。但缺点是相对密度低，易使制品在表面漂浮，另外，由于介质粘于成品表面，需要进行清洗。

### (七) 微粒玻璃珠

这种介质是由直径为 0.13~0.25mm 的玻璃珠组成。玻璃珠由电或热气体加热。硫化时，

玻璃珠与翻腾的热气体组成一种有效相对密度为 1.5 (玻璃珠的相对密度为 2.6) 的沸腾床, 导热效率很高。

此外, 还有用有机热介质, 如亚烷基二元醇、硅油等作硫化介质的。

## 二、硫化热效应及热平衡

### (一) 硫化热效应

硫化过程中, 生胶与硫黄之间的化学反应是一个放热反应过程。实验证明, 在 184℃ 下硫化时, 含 4% 硫黄的胶料的反应放热为 41.87J/g, 这种生成热随结合硫黄的增加而增高, 当结合硫量为 32% 时, 产生 1.85kJ/g 热量。在软质橡胶中, 因含硫量低, 这种硫化热效应对硫化过程影响不大, 但在含硫量较高的硬质胶中, 这种热效应对硫化过程影响很大, 故在制定硫化条件时, 要考虑这种因素的影响。

在硫化开始阶段, 因硫黄的熔融需要吸收热量, 会出现温度降低的现象, 但这只是暂时的现象。

### (二) 硫化热平衡

硫化可看成是热交换过程, 在供热方面有来自加热介质升温时的热量及胶料的反应生成热; 在耗热方面, 则有胶料的吸热, 设备的散热, 以及冷凝水的吸热等。

硫化热量主要消耗于硫化容器和模型 (因金属材料的导热性高), 另外, 还有相当一部分消耗于冷凝水及设备散热, 真正耗用于橡胶半成品硫化的, 仅占一小部分。

充分利用热量的措施是: 尽可能防止设备与模型的散热, 特别是开罐启模过程最易散热, 所以一般应做到快装快卸, 缩短进出间歇时间。并在设备外表包上隔热层, 使用汽水分离器, 充分利用饱和蒸汽的汽化潜热, 减少冷凝水; 最大限度地利用硫化罐或平板容积, 提高装载量。

## 第四节 硫化方法

橡胶制品是多种多样的, 各种制品要求的性能各不相同, 使用的硫化方法也各有所异。因此, 硫化方法很多, 可按其使用设备的类型、加热介质的种类、硫化工艺方法来分类。

### 一、室温硫化法

硫化是在常温常压下进行。例如, 供航空、汽车及建筑业等应用的胶粘剂往往要求在现场施工, 且要求在室温下快速硫 (固) 化。室温硫化胶粘剂通常制成两种组分: 将硫化剂、溶剂及惰性配合剂配成一个组分; 将橡胶、树脂等配成另一组分。使用时根据需要量进行混合。

天然橡胶或其他通用合成橡胶亦有制成室温硫化胶浆 (亦称自硫胶浆) 的, 这类自硫胶浆常用于运输带的冷接和橡胶制品的修补。自硫胶浆中加有二硫代氨基甲酸盐或黄原酸盐等超促进剂, 硫化是在开放条件下进行, 不需硫化设备。

### 二、冷硫化法

此法多用于薄膜浸渍制品的硫化。制品在含 2%~5% 一氯化硫的溶液中 (溶剂为二硫化碳、苯、四氯化碳) 浸渍, 浸渍时间为几秒至几分钟不等 (视制品的厚度而定), 浸渍后要在氨水中除去残存的酸分 (硫化时有盐酸形成), 最后用水洗净并干燥之, 即完成硫化。

另外也有把制品置于有氯化硫蒸汽的衬铅室中进行硫化, 此即称为氯化硫蒸汽硫化。

此法硫化的产品老化性能差, 目前很少使用。

### 三、热硫化法

热硫化法是橡胶工艺中使用最广泛的硫化方法，加热是增加硫化反应活性，加速交联的一个重要手段。热硫化方法很多，有些制品是硫化前已成型好的，有些则在成型同时进行硫化（如注射硫化）。

### （一）直接硫化法

#### 1. 热水硫化法

热水硫化法是将半成品浸于热水或盐水中煮沸（盐水的沸点可达  $110^{\circ}\text{C}$ ），适用于胶乳薄膜制品的硫化。

在热水中也可加入足量的水溶性超促进剂，橡胶可从溶液中吸收促进剂而发生硫化。硫化时的水温为  $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，制品经浸入一定时间可完成硫化。

一些大型化工容器衬里，由于体积过大而不能进入硫化罐时，常采用热水硫化。

#### 2. 直接蒸汽硫化罐硫化法

直接蒸汽硫化罐硫化法是将蒸汽直接通入硫化罐中硫化，具体分为 4 种。

（1）裸硫化法 成型好的半成品不包覆任何外物即送入硫化罐内以直接蒸汽硫化，常用于纯胶管、胶布和力车胎有接头内胎的硫化。

（2）包布硫化法 将成型好的制品缠上湿包布，然后放入硫化罐中直接通入蒸汽来硫化，缠布是为了使制品表面不与蒸汽直接接触，避免在硫化开始时橡胶受热软化而产生变形，且起加压作用。这种方法常用于夹布胶管、胶辊等制品的硫化。

（3）模型硫化法 将待硫化的半成品先装于模型中，用螺旋拧紧，然后放入硫化罐中通入蒸汽加热硫化。这种方法曾用于轮胎和力车胎的硫化，但现在只用于小规格的三角带、风扇带及一些规格较大的模型制品。

（4）埋粉硫化法 一些长度较大的挤出制品（如纯胶管、挤出嵌条等）由于容易变形，可盛放于滑石粉盘中进行埋粉硫化。

直接蒸汽硫化所用的设备为硫化罐，分为立式和卧式两种，其中卧式的用途较广。卧式硫化罐罐体是由钢板焊接而成，其一端开口，蒸汽由罐底的中部进入，通过钻有小孔的横管而喷入罐内，罐盖用螺栓或液压紧固。

直接蒸汽硫化的优点是效率高，传热效果好，温度分布较均匀，硫化温度容易控制，但制品表面容易被水渍污染，导致其表面不光滑。在使用这种硫化方法时，要求胶料的硫化起点要快些，以防产生变形。

#### 3. 热空气硫化法

热空气硫化包括两种方式，一种是将半成品放在加热室中加热硫化，如胶乳浸渍制品常用此法硫化；另一种是烘箱硫化，适用于硅、氟和聚丙烯酸酯等特种橡胶的二次硫化<sup>①</sup>。

### （二）间接硫化法

间接硫化即是用间接蒸汽硫化，常用于胶鞋、胶靴等制品。因为这类制品要求表面美观，颜色鲜艳，故要求在干燥的条件下进行硫化（胶靴的亮油还要进行氧化结膜）。其使用的设备一般为卧式硫化罐。这种硫化罐为夹套式的或者装有加热蛇形管，通蒸汽加热，罐内的加热介质为热空气，它由鼓风机鼓入并具有  $0.1\sim 0.3\text{MPa}$  的压力，以防止制品起泡。

单纯用热空气作加热介质时，容易使制品产生氧化，而且导热性差，故常改为使用热空

<sup>①</sup> 二次硫化，某些特种橡胶，如硅胶、丙烯酸酯橡胶等结构稳定，硫化困难，故硫化过程需分二段进行。第一段加压或常压加热定型，第二段是在烘箱中高温热空气硫化，称为二段或二次硫化。



气和蒸汽混合体作为加热介质，即在最初阶段通入热空气使制品硫化定型，在第二阶段中通入蒸汽以加强硫化。

### (三) 加压硫化法

加压硫化法是将胶料装入模内，在加压加热条件下进行硫化。加压硫化的优点是橡胶的密着性好，产品结构致密紧实，不易产生气泡，表面光滑、花纹清晰。加压硫化的压力一般为水压、油压及机械螺旋压，也有利用海绵胶的发泡力加压的，热源为蒸汽、电热及热液。

#### 1. 压力机硫化法

压力机的类型很多，通常使用的为立式平板压力机，如图 7-9 所示。此外，还有专用的平板压力机，如颚式平板机、胶鞋模压机、折页式平板硫化机等。

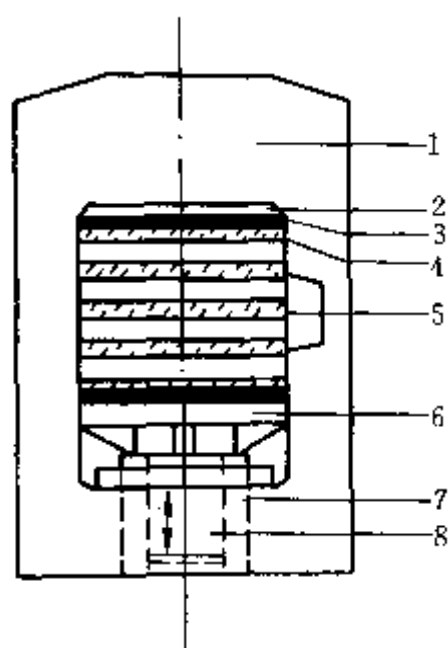


图 7-9 框式多层平板硫化机

1—框架；2—上横梁；3—隔热板；  
4—上加热板；5—活动加热板；  
6—硫化机台板；7—液压缸；  
8—柱塞

平板压力机是由单层或多层平板构成，平板内可通蒸汽加热或电加热，平板的面积最小为  $300\text{mm} \times 300\text{mm}$ ，最大可达  $2.3\text{m} \times 13.3\text{m}$ （用于制造胶带）。压力通常是由液压（水压或油压）泵提供，常用的压力范围为：轻泵为  $15 \sim 20\text{MPa}$ ，重泵为  $200 \sim 250\text{MPa}$ ，也有用螺旋来提供压力的。硫化时，先把半成品放入模型中，然后把模型推入平板间，启动开始时要放气数次，以排除型腔中窝存的空气，在上下两平板压紧下进行硫化。新型的平板机装有微机自动控制系统及机械推模器，以实现自动化操作。

胶鞋模压机则将模型分别固定在上下平板上，其模型是由楦和底模组成，楦是可移动的，底模装在油压平板上，当油压平板上升（或下降）时，底模便可与楦吻合，从而实现自动开模与合模。

抽真空平板硫化机是用来硫化形状复杂的精细橡胶制品，如“O”型圈、药瓶塞、油封、垫圈或带嵌件的橡胶制品等的一种新型机台。机器上、下板间设有上、下真空罩，工作时制品模具用真空罩密封，在真空状态下，经过几次合模放气动作，由真空系统将胶料中的气体排除，然后合模硫化。硫化出的制品密实，气孔少，提高了质量和成品率。

传递模压平板硫化机用于生产具有金属嵌件或没有金属嵌件的大断面、形状复杂的大型橡胶模型制品，如水泵叶轮等。其工作原理如图 7-10 所示。工作时将预热打卷的胶料置入料筒〔图 7-10 (a)〕，主液压缸柱塞上升，将模顶至传递注射料筒〔图 7-10 (b)〕，启动上部传递压注油缸，柱塞将料筒中的胶料传递注入模型中〔图 7-10 (c)〕。加一次料传递模压一个零件。传递模压硫化制品质量好，成品尺寸精确；飞边少，外观好，硫化周期短。

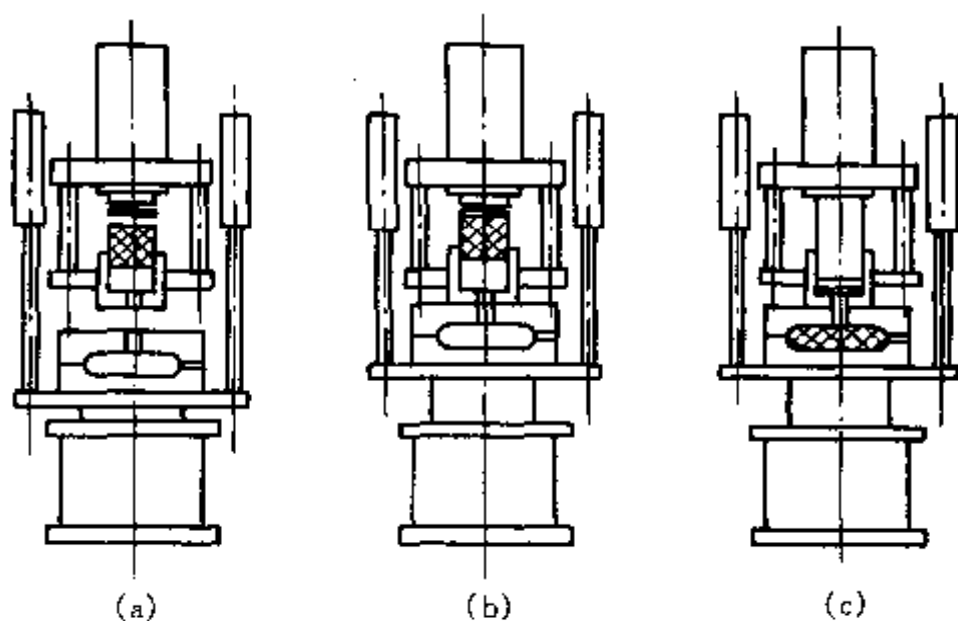


图 7-10 传递模压平板硫化机的工作原理

(a) 胶料置入料筒；(b) 主油缸、辅助油缸柱塞上升；  
(c) 压注柱塞压注胶料

注射法硫化则是模压硫化的一种进展，它是通过注射筒将胶料自动注入模型中，通过移模装置自动地装卸模型，从而实现了操作自动化。

注射硫化所用的设备为注射机，它分为立式和卧式两种，由注射筒、底盘、模具三部分组成。注射筒的作用是将胶料注入模具内，注射筒有螺杆式和柱塞式两种。模具固定于底盘上，底盘可以移动或旋转，以使模具交替地进行注胶——硫化——起模——合模等操作。模具与一般模压模具不一样，它开有注胶口，有专门的机构控制启闭。注射硫化的优点是成型快、自动化程度高，硫化周期短，产品致密性高。

## 2. 罐式硫化机硫化法

这种硫化机用于硫化轮胎外胎，它由蒸汽硫化罐与水压机相结合而构成，如图 7-11 所示。在罐底部装有柱塞水压筒，向水压筒内通入高低压水（低压水压力为 2.5MPa，作升降模型用，高压水压力为 13.5MPa，作压紧模型用），便可使模型升降和压紧。硫化时，除用蒸汽从模型外部加热之外，还用过热水（压力为 2.0~2.5MPa，温度一般为 150℃）从水胎内部加热，以补充外热之不足，过热水也起一种内压作用，使轮胎外胎的花纹清晰。

硫化罐的容量视各种规格而定，最多的一罐可容纳 20 多条轮胎，因此，硫化罐的生产能力是很大的。

轮胎是多层制品，为了有利于热传导，使内外胶料的硫化程度均匀一致，并使胶料有充分的流动时间充满模型，在用硫化罐硫化时，一般都采取逐步升温的方法，即先使其逐步达到规定的硫化温度，进入硫化阶段，经过正硫化时间后，冷却起模出罐。

用罐式硫化机硫化的优点是设备结构简单，占地面积小，产量大。但热水和蒸汽耗用量多，劳动强度大，罐内外胎硫化程度易出现不均匀现象。

硫化罐内的温度及压力目前已采用各种自动化程序控制来操纵硫化的全过程，采用罐式硫化机硫化轮胎，由于功能上的限制将日趋减少，而下述的个体硫化机将增多，然而，对于工程轮胎及巨型轮胎，目前国内主要采用罐式硫化机硫化。

## 3. 个体硫化机硫化法

个体硫化机是带有固定模型的特殊结构的硫化机，包括从老式的表壳式硫化机到新式的双模定型硫化机。个体硫化机的最大特征是模型与机体连在一起，半边模型装于固定的下机

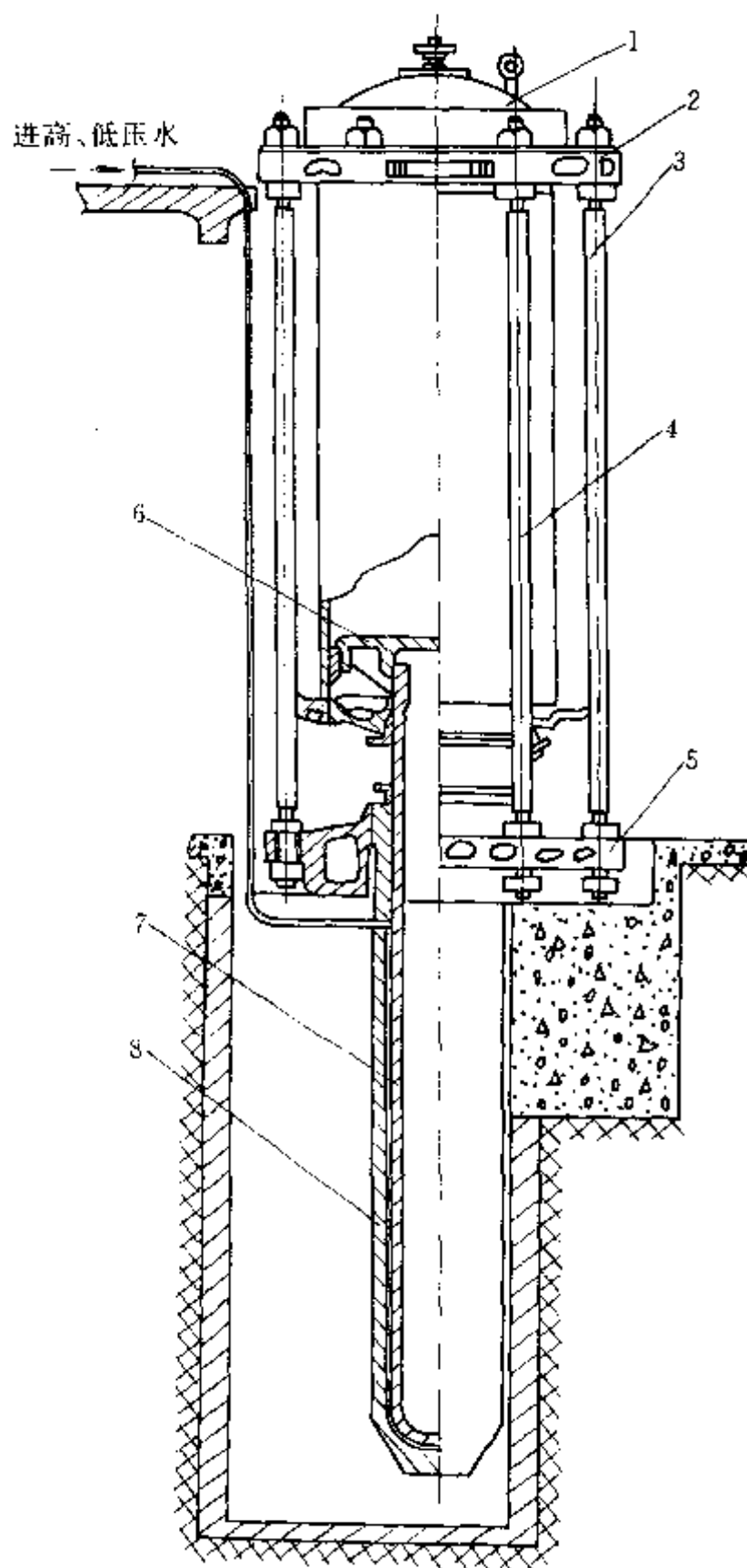


图 7-11 硫化罐结构

1—罐盖；2—上横梁；3—拉杆；4—罐体；  
5—下横梁；6—平衡盘；7—柱塞；8—液压缸

台，另半边模型则装于可动部分。可动部分可用水压、油压或立杆活动机构启闭。通常用于

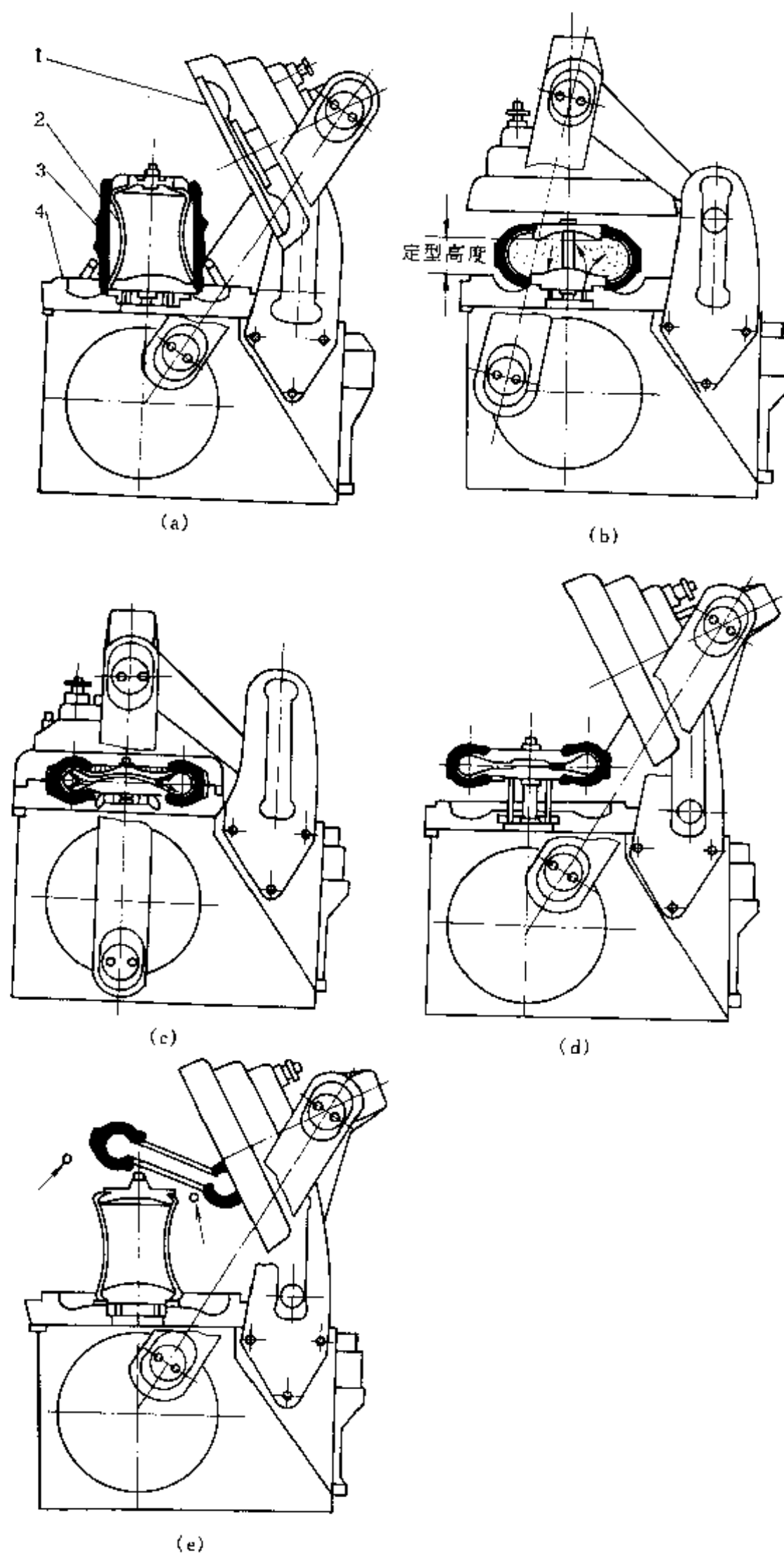


图 7-12 B 型硫化机硫化操作过程示意图

(a) 装胎；(b) 定型；(c) 闭模硫化；(d) 启模；(e) 卸胎

1—上模；2—胶囊；3—外胎；4—下模

硫化轮胎内外胎、垫带、力车内外胎等。轮胎外胎使用的个体硫化机大多为杠杆式机械硫化机，有单模式和双模式两种。这种硫化机不带隔膜，硫化时要先在胎坯内装入水胎，利用过热水作为内部加热介质，模型外部则以蒸汽加热。

目前硫化轮胎普遍采用的另一种硫化机为定型硫化机。定型硫化机能把硫化前后的工序如装胎、定型、硫化、拨水胎、卸胎等都在硫化机上完成。

定型硫化机的种类按其工作原理和发展的先后，主要有 A 型硫化机和 B 型硫化机。近些年来也在 A 型和 B 型硫化机的基础上开发出了 AB 型及 RIB 型硫化机。

A 型定型硫化机的特点是隔膜（或称胶囊）向下呈收藏的形式，在开闭模时，上盖先是垂直上下移动，后作水平移动，上横梁本身保水平而不倾斜。B 型定型硫化机的隔膜是不可收藏的形式，开模时，上盖先是垂直升起后斜倾后翻。B 型硫化机的操作全过程，即装胎定型——闭模硫化——启模——卸胎，如图 7-12 所示。

A 型多用于中小型轮胎外胎的硫化，B 型多用于载重汽车轮胎外胎的硫化。

硫化机的硫化模型目前采用两半模和活络模两种，普通结构轮胎一般采用两半模，见图 7-12。对于子午线轮胎，为保证其胎体帘线排列的正确性，应采用活络模型。所谓活络模型是将硫化模型分成上侧模、下侧模和冠部模三部分，冠部模由 5~8 块活动的扇形模型块组成，这种活动模快能作径向移动，在合模时，能合拢成一个完整的模型。因这种模型能容纳尺寸与成品轮胎非常接近的生胎，从而可避免硫化中轮胎结构的变化。另外，还可避免启模时造成轮胎的缺陷，因胶料在高温下的抗张强度和耐撕裂性能较差，上下模分开时，易引起轮胎崩花裂口等毛病。采用两半模硫化轮胎时，一般要冷却后启模，以减少上述毛病的产生。

硫化机组是由多个定型硫化模型组成，并带有活动的合模、装胎装置。硫化机组除具有个体定型硫化机的优点外，还可以大量节省钢材和占地面积。

目前有适用于硫化 9.00-20 规格轮胎的 B24C-1800 机组和适用于硫化 7.50-20 以下规格轮胎的 C-1450 机组。

B24C-1800 机组的结构如图 7-13 所示。其结构特征有 3 点。

①硫化模型呈平行排列，并设置在一隧道式的硫化室内。活动压模装置横向移动，每次操作两副模型。

②每副模型单独拥有与 B 型硫化机相似的中心机构。

③模型采用错齿锁模，在往胶囊充内压前，先往橡胶平板下充压力水，这时橡胶平板受压向上膨胀而将上下模压紧。这种方法产生的压模力大，所以制品的飞边较少，开模前先卸掉胶板的压力。

机组拥有的硫化模型数  $n$ ，可按式 (7-11) 计算：

$$n = n_1 \left\{ \frac{t + t_1 + t_2}{t_2} \right\} + z \quad (7-11)$$

式中  $n_1$ ——一个工位的硫化模型个数，个；

$t$ ——产品的硫化周期时间，min；

$t_1$ ——主机在一个工位的操作时间（包括进至下一工位的时间），min；

$t_2$ ——主机在末工位返回首工位所需时间，min；

$z$ ——机组备用的硫化模型数，个。

力车外胎使用的硫化机一般是立式个体硫化机。按动力驱动形式可分为电动硫化机和水压硫化机两种。前者由电动机通过螺杆带动连杆使硫化模型开启、闭合及锁模；后者用高低

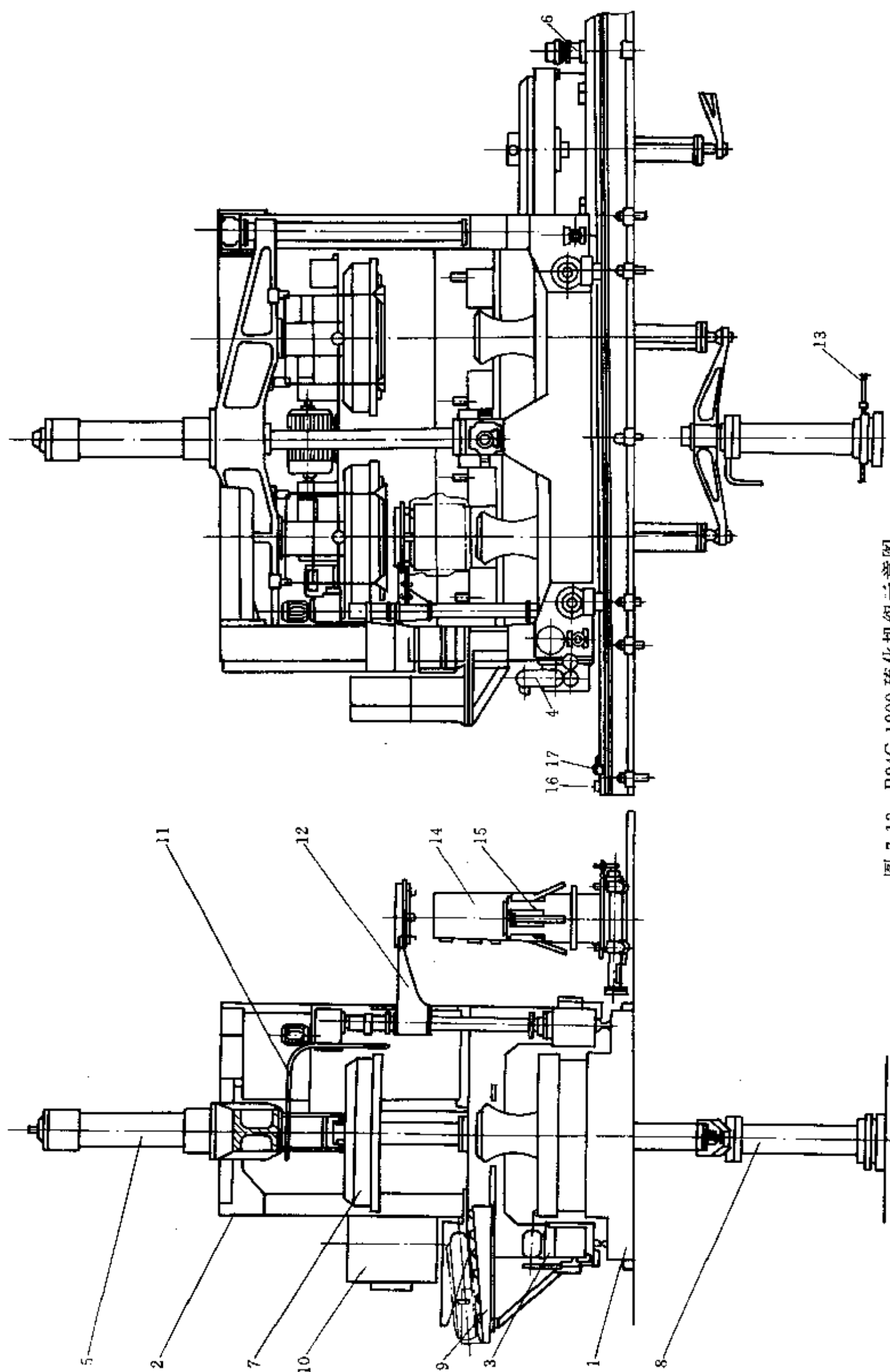


图 7-13 B24C-1800 硫化机组示意图

1—底座；2—机架；3—后传动装置；4—升降机构；5—锁模装置；6—锁模装置；7—夹套模；8—中心机构；  
9—卸胎装置；10—液压系统；11—安全杆；12—装胎装置；13—管路系统；14—仪表柜；15—存胎器；16—挡块；  
17—刹车器

压水通过水缸柱塞的升降使硫化模型开启、闭合及锁模。同样，近年来也发展了隔膜式力车胎定型硫化机。

个体硫化机硫化的优点是自动化程度高、劳动强度低、热量耗失少、蒸汽利用率高、硫化周期短和产品质量好。缺点是占地面积大、设备投资高及不容易变换产品规格等。

#### 四、连续硫化法

随着胶板、胶布、运输带及压出制品等产品的发展，为了提高质量、增加产量以及工艺操作方面的革新，逐步发展了连续硫化法。其优点是产品不受长度的限制，无重复硫化区，劳动生产率高。

##### 1. 鼓式硫化机硫化法

鼓式硫化机是平板硫化机的一种发展。其特点是以一圆鼓进行加热，鼓内多采用蒸汽加热，温度为  $150^{\circ}\text{C}$ ，鼓外采用电热，其温度为  $200^{\circ}\text{C}$  左右。圆鼓外绕着环形钢带，制品放于圆鼓与钢带之间进行加热硫化。钢带起加压作用，其压力可达  $0.5\sim 1.0\text{MPa}$ ，圆鼓可以转动，转速为  $1\sim 20\text{m/min}$ （可根据硫化条件来选择）。该机用于连续硫化胶板、胶带和三角带，其工艺流程如图 7-14 所示。

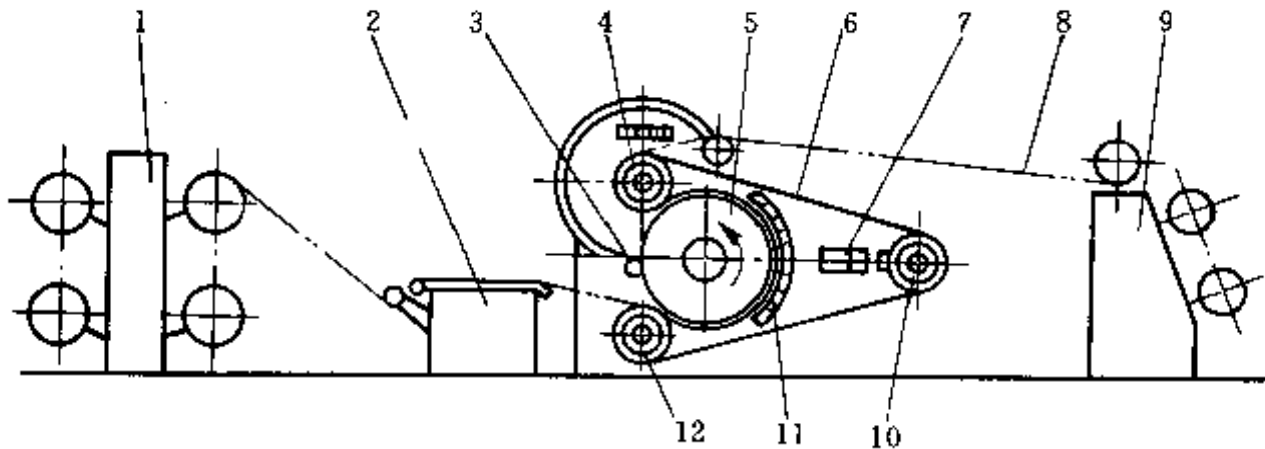


图 7-14 鼓式硫化机连续硫化流程图

1—导开架；2—预热台；3—毡辊；4—上辊；5—硫化鼓；6—加压钢带；7—液压缸；  
8—硫化制品；9—卷取装置；10—拉紧辊；11—电加热器；12—下辊

##### 2. 热空气连续硫化

热空气连续硫化是一种常压硫化方法，主要用于硫化雨布和胶乳制品。产品连续通过硫化室进行加热硫化。硫化室分三段，第一段为预热、升温，第二段为恒温硫化（可根据硫化条件来调节制品的行进速度），第三阶段为降温冷却。硫化室可用间接蒸汽加热或电热。

##### 3. 管道硫化法

管道硫化方法的特点是使制品连续地通过密封的硫化管道进行硫化。硫化管道与压出机相连，制品经压出后直接进入硫化管道，管道长为  $50\sim 80\text{m}$ ，管道中通入高压蒸汽，在管道尾部接有高压冷却水管道进行冷却，管道长  $10\sim 25\text{m}$ 。硫化管道的两端都要安装防止蒸汽泄漏的装置，以防止高压蒸汽泄漏。防泄装置一般是使用迷宫式垫圈水封法密封装置。

这种硫化方法主要用于胶管、电缆、电线等制品，其工艺流程如图 7-15 所示。

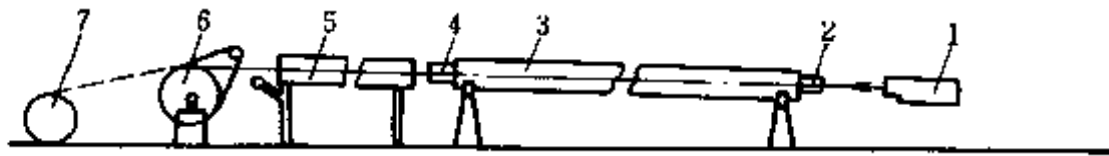


图 7-15 卧式蒸汽管道连续硫化示意图

1—压出机；2、4—防泄装置；3—硫化管道；5—冷却槽；6—牵引装置；7—卷取装置

##### 4. 液体介质连续硫化法



液体介质连续硫化方法是将压出的半成品在储有高温液体介质的槽池中加热硫化。液体介质硫化装置通常由排气式压出机、液体硫化槽（包括加热器和运输装置）、洗涤装置等部分构成，如图 7-16 所示。液体连续硫化常用的加热介质为熔融合金（即含锡 42% 和铋 58% 的共融合金，其熔点为 150℃）或熔融盐（如含硝酸钾 53%、亚硝酸钠 40%、硝酸钠 7% 的共融盐，其熔点为 140℃，沸点为 500℃）或甘油、硅油、聚烷烃乙二醇等。硫化前，先将槽中的液体介质加热至 180~250℃，然后使半成品迅速通过硫化槽（通过时间依胶料硫化条件而定）便可硫化。硫化后的橡胶制品再经冷却和清洗以降低制品温度和清洗制品表面粘附的加热介质，方可卷曲包装。该硫化方法常用于胶管、电缆等制品：

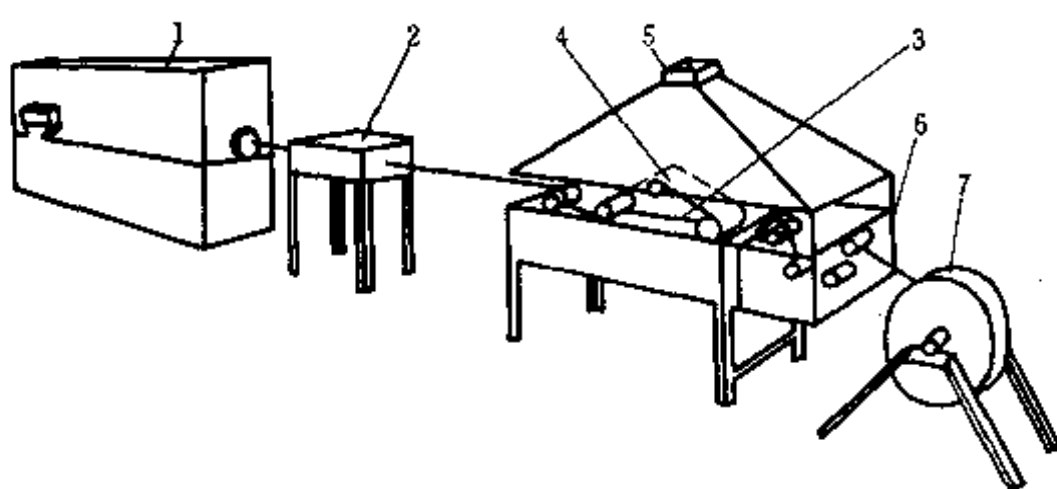


图 7-16 液体介质硫化过程示意图

1—压出机；2—表面处理；3—胶料；4—环形带；  
5—排气罩；6—洗净槽；7—卷取

化，短波红外线适于薄制品的硫化。

红外线硫化是用红外线辐射硫化箱进行加热，在硫化箱中的适当位置装上红外线灯泡（或灯管），使制品在红外线发热源之间通过而受到辐射加热。通过速度视制品的硫化条件和设备的长度而定。

红外线硫化适用于胶乳制品、雨布、密封条等薄壁制品。

必须注意的是红外线硫化是在常压下进行的，为了避免制品硫化时起泡，在胶料配方上应采取相应措施，如控制配合剂的水分，加入氧化钙类的吸水剂等。在硫化体系上应选用能使胶料在高温时迅速定型的配合剂。

红外线硫化的工艺流程如图 7-17 所示。

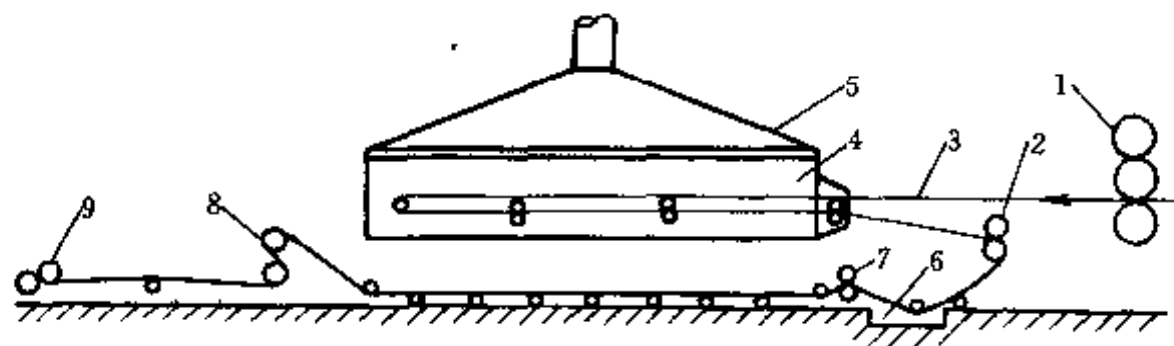


图 7-17 红外线硫化过程示意图

1—压延机；2—冷却辊；3—胶布；4—红外线硫化箱；  
5—通风罩；6—粉箱；7—压辊；8—冷却辊；9—卷取

## 6. 沸腾床硫化法

沸腾床的构造原理与液体硫化槽类似，只不过床内所贮存的不是液体，而是由固体、气

体构成的悬浮系统。在操作过程中,热气体(热空气或蒸汽)自下而上流经由无数固体粒子(一般为直径 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 的玻璃珠)构成的粒层,使粒层翻腾,形成沸腾状态的加热床。加热介质为固体粒子分散在气体中的悬浮体,具有液体的各种特征:沸腾床的形状取决于容器的形状,无论加入或抽出物体时,其平面始终不变;流动阻力小,与液体相近,因而成品较易通过沸腾床;流体床的导热率很高,比空气大50倍,传热均匀,整个床的温差不大于 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ ;床内各处的压力与所在的深度成正比。

沸腾床硫化除具有液体硫化的特点外,还具有其他若干优点,如热传递能力高;受热均匀;比液体介质的温度极限和化学惰性高;操作安全;不沾污成品和简化清洁工序等。沸腾床除用于硫化橡胶制品外,还可用于金属、织物、坯料、模型的预热及原料的干燥等。

常用的沸腾床设备有卧式、立式和加压沸腾床三种。

卧式沸腾床床身由钢板制成,在距床底约 $0.0762\sim 0.1016\text{m}$ 的位置上安设有一隔离板。隔离板由钢板制成,或用厚度为 $0.0254\text{m}$ 的瓷砖砌成,板面布满无数的小孔作为进气通道。玻璃珠铺满孔板上的整个空间。在孔板下面设有进气管,以便通入气体。在隔板的上部设置有加热器,用来加热沸腾床。压出机的机头靠近沸腾床,压出的制品以水平方向立即进入床内,以免变形。在成品的硫化出口端设有牵引装置和卷取装置。卧式沸腾床在常压下硫化,对胶料的要求与液体硫化槽硫化相同。卧式沸腾床装置如图7-18所示。

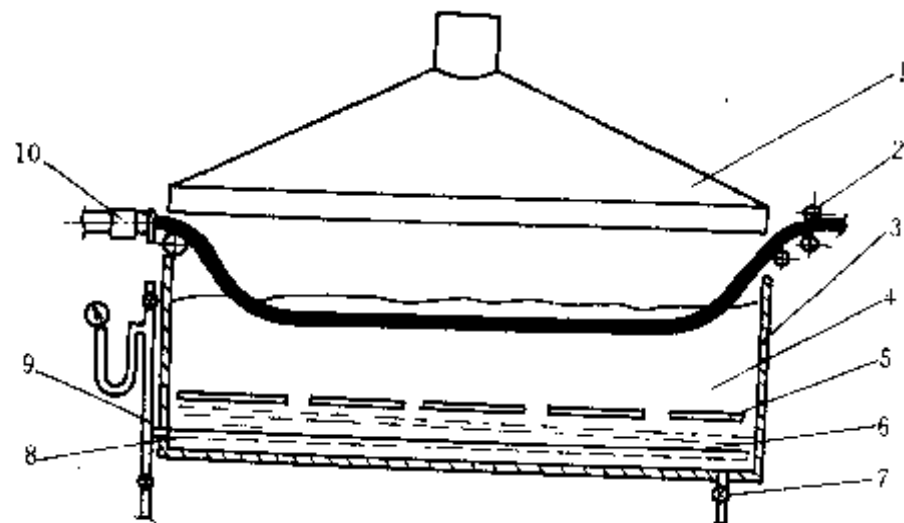


图 7-18 卧式沸腾床结构示意图

- 1—通风罩; 2—牵引装置; 3—床体; 4—玻璃珠粒层;  
5—电热器; 6—隔离板; 7—旋塞; 8—进气管;  
9—T形三通阀; 10—压出机头

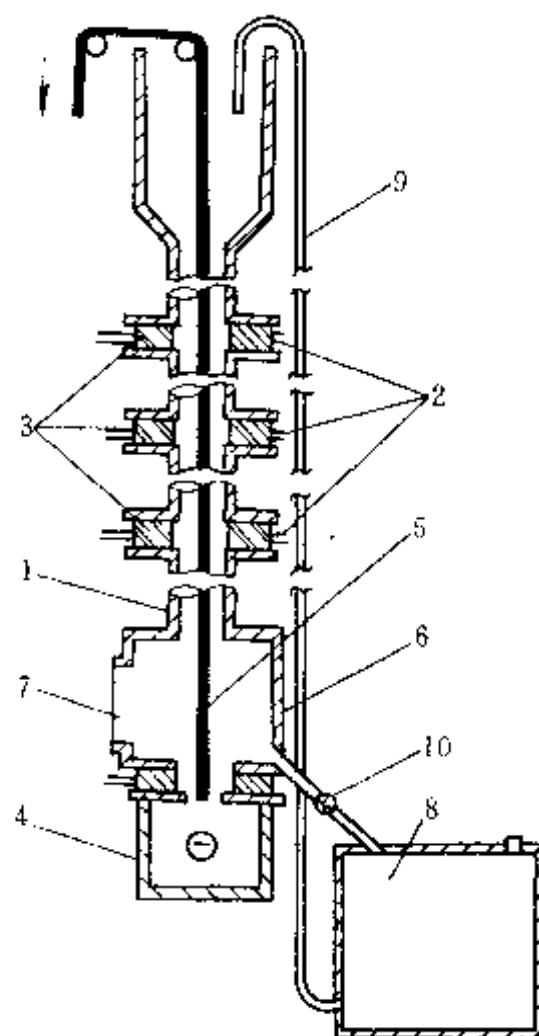


图 7-19 立式沸腾硫化床

- 1—床身; 2—环; 3—环形瓷砖;  
4—压出机; 5—压出的胶管; 6—箱柜;  
7—孔径; 8—玻璃珠贮槽; 9—导管; 10—阀门

立式沸腾床是利用容器中的静态压力与深度成正比的原理,对由底部进入的未硫化压出制品进行压力硫化,可避免制品发泡。其结构见图7-19,使用主体床时,先将贮槽中的玻璃珠加热后,借空气压力流经铁管,以流态进入床身,此时环内各汽门进行充气,构成流体层,与此同时,压出的半成品自床底由下至上地流经床体加热硫化。硫化结束后,打开阀门将玻璃珠回收收到贮槽中。

加压沸腾床的工作原理与普通沸腾床相似。它是一个封闭系统,蒸汽从沸腾床的顶部排出,后回流至底部,温度为 $230^{\circ}\text{C}$ ,压力为 $0.41\text{MPa}$ 。在制品的进出口处有密封装置。出口

处的密封装置将胶管表面上的微玻璃珠清除掉,使之保留在沸腾床中。其结构可参见图 7-20 和 7-21。沸腾床硫化被广泛应用于无芯制品的连续硫化,如海绵条、门窗条、胶绳、胶条及异形压出制品、电线、电缆、纯胶管、薄膜制品等。

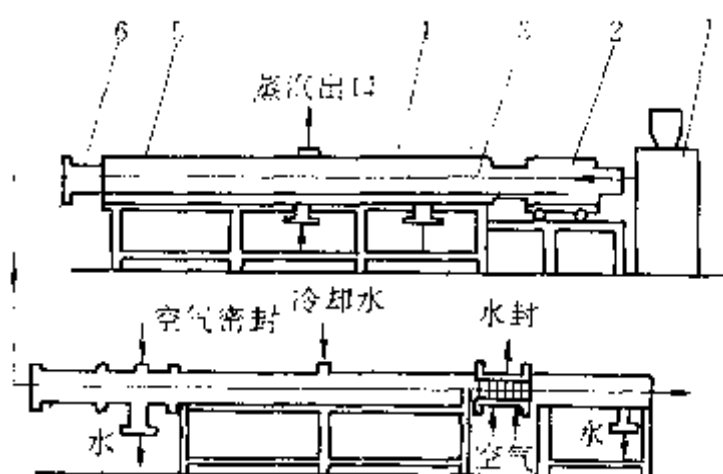


图 7-20 加压沸腾床流程图

1—挤出机; 2—伸缩装置; 3—挤出半成品;  
4—玻璃珠; 5—蒸汽管; 6—玻璃珠消除装置

该设备造价高,不适宜于大截面制品的硫化和难以保持各部分压力的均匀。

#### 7. 微波预热热空气硫化法

微波预热热空气硫化法是压出制品先采用微波预热,接着让其进入热空气管道中硫化。

微波通常是指频率在  $300 \sim 30000 \text{ MHz}$  之间的电磁波,由于其波长比通常的无线电波更为微小,故称“微波”。微波是一种高频交变的电场,它可以使偶极材料(即电绝缘体和不良导体)的原子或分子极化,并随电场的迅速变化而运动,从而使材料本身生热。这种加热方法称为介电加热,适用于偶极材料的快速均匀加热。

微波加热装置是由磁控管或调速管振荡器、波导管和发散场组成。由振荡器产生微波,微波通过波导管进入发散场而形成电场。把物体置于电场中即可被加热。

橡胶是一种偶极材料,适合于微波加热。但由于橡胶分子振动的强度不仅取决于电场的强度和频率,而且也取决于大分子的极性和配方成分。因此,用这种方法来加热和硫化橡胶制品时,必须对电场强度、频率及胶料配方等加以选择才能取得好的效果。一般电场强度大,频率高,其加热效率也高。胶料极性大,加热效率也大。目前用于橡胶硫化的微波加热装置的频率为  $2450 \text{ Hz}$ 。胶料通过电磁场后,胶温就可以迅速上升,据报道只需  $30 \sim 40 \text{ s}$  就可以从  $90^\circ \text{C}$  上升至  $190^\circ \text{C}$ ,微波预热热空气硫化法还可以用于厚制品硫化。高频微波硫化法也可以用于厚制品的硫化。高频微波硫化是一种发展迅速的新工艺,其具有效率高,占地少、制品清洁等优点,适用于各种尺寸和断面构型复杂的制品。可以用于胶带、胶管及电线等的连续硫化。

#### 8. 电子束辐照连续硫化

电子束辐照连续硫化是电子技术在橡胶工业中一种新的应用,也是较有发展前途的新型硫化方法。该方法是通过电子束装置发射的高速电子束辐照橡胶半成品,使胶料离子化、活化,并产生交联反应。通常打开一个化学键所需能量为  $125 \sim 500 \text{ kJ/mol}$ ,它可由快速电子获得。当快速电子穿透受照胶料时,与橡胶中的电子相互作用,将能量传递给橡胶分子,而逐渐消耗自身能量,胶料完成交联反应所需的能量便由该部分能量提供。

用电子束辐照硫化橡胶与普通化学硫化法相比,具有许多优点,如可在常温下快速连续

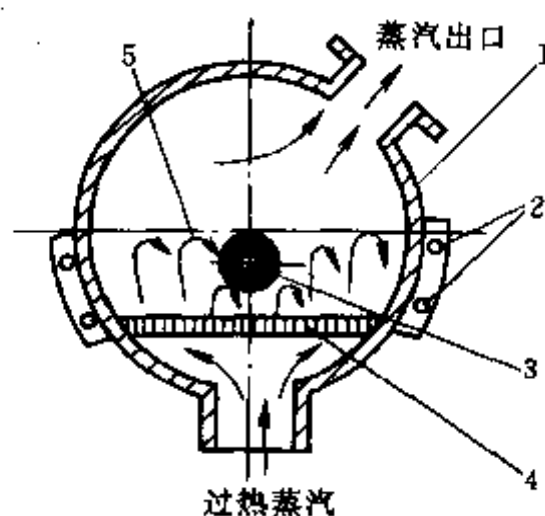


图 7-21 加压沸腾床断面图

1—绝热钢管; 2—电热元件; 3—压出制品;  
4—细钢丝筛; 5—玻璃珠粒流

地进行硫化；交联程度可通过调整电子束的能量来实现，且操作简便；可以屏蔽不用部分的电子，进行胶料的局部交联等。

电子束辐照硫化可用于多种制品，如轮胎、胶管、电线和防水卷材等。还可采用电子束辐照对胶料进行轻度预硫化，从而保证其成型挺性，确保制品硫化后的形状与尺寸不变。

近年来，除上述各种连续硫化工艺外，还发展有剪切机头预热及热空气硫化工艺。剪切机头安装在挤出机上，是一种利用机械能转变成热能而实现对胶胚加热的方法。加热速度比微波快几倍。可用于短纤维增强弯管的生产。还有一种称高速气体连续硫化的工艺方法，它是利用高速及反复循环的氮气产生硫化作用。据报道，温度可高达 350℃，最大压力为 1MPa，适用于电缆生产。

## 第五节 硫化制品的质量检测

硫化工艺中产品质量与胶料的流动性、热历史、热能提供、硫化压力和硫化设备等合理与否密切相关。如果忽视其中某一个方面，都可能会造成质量问题，给工厂带来损失。因此，质量检测是橡胶制品生产中不可缺少的最后一段工序。一般从制品外观、成品使用性能及剖析分析等方面检测。

### 一、硫化制品的外观检测

硫化后的橡胶制品应该是表面平整光滑，无气泡，棱角分明，形状与模型内腔相同，制品尺寸与模型内腔尺寸之间差异应保持在设计时选定的硫化收缩率范围。

在硫化工艺中常见的制品外观缺陷、产生的原因及改进的办法如表 7-6 所示。

### 二、成品性能的检测

硫化成品的性能可通过其实际应用的效果检测，但这是一个周期长，环境因素影响颇为复杂的评价过程，不能及时有效地控制生产中制品的质量。工业上橡胶制品的成品性能检测一般可通过实验室模拟应用的检测手段及抽样进行破坏性试验来进行。

表 7-6 硫化制品常见的质量缺陷、产生原因及改进方法

质 量 缺 陷	产 生 原 因	改 进 方 法
缺胶（明疤）	①在模具中窝藏有空气 ②压力不足 ③胶料的流动性太差或装胶量不足 ④胶料的焦烧时间太短	①加开排气槽或加压回松让空气逸出 ②提高硫化压力 ③提高胶料的可塑度 ④调整配方，延长焦烧时间
起泡、发孔呈海绵状	①欠硫或硫化压力不足 ②胶料含挥发分或水分太多 ③压出、压延中夹带空气 ④硫化温度太高	①提高硫化压力 ②调整配方，减少挥发分，原材料预热、干燥 ③改进压延、压出条件 ④进模前用针挑破气泡，增加合模后的回松次数
重皮或表面开裂	①胶料的焦烧时间短，硫化速度快，流动不充分 ②模具不净，胶料表面沾污 ③成型形状不合理 ④隔离剂选用或涂擦不当	①调整硫化体系，减慢硫化速度 ②加强模具与半成品管理 ③改变成型形状，使各部位同时与模具接触 ④减少隔离剂用量

续表

质 量 缺 陷	产 生 原 因	改 进 方 法
分 层	①胶料表面沾污或有喷霜 ②硫化压力不足	①保持胶面清洁, 减少喷霜物的用量 ②加大硫化压力
喷霜、喷硫	①欠硫 ②某种配合剂的用量超过它在胶料中的溶解度 ③混炼温度太高	①增加硫化时间 ②调整配合剂用量 ③混炼时辊温要适当
色泽不均	①升温过急或硫化平板温度不均匀 ②某些配合剂分布不均匀	①适当降低升温速度, 调整平板温度 ②多薄通几遍, 使配合剂分散均匀

输送带一般需进行全截面拉伸强度、定负荷伸长率、扯断伸长率、帘布层与胶间的粘附强度、导电性、动态屈挠性、实验室模拟的使用寿命等检测项目。胶管一般要测定其耐压、耐低温弯曲、弯曲半径及长度变化等特性, 特种胶管还要测定其耐油、耐燃烧等性能。轮胎检测的项目更多, 如: 轮胎的强度、高速性能(测损坏速度)、快速模拟转鼓试验(轮胎的实验室寿命)、平衡性及均匀性试验, 实际装车跑里程等。此外, 还有非破坏性实验, 如 X-射线、全息照相、红外线、超声波等检测手段, 用来探查轮胎的内部结构。其他橡胶制品成品的检测也有相应的实验方法。

在生产上为了检测制品中各部件的物理机械性能及其相互排列状态, 常通过抽样解剖进行测试。如可割出或剥出制品的截面或层面, 检查骨架材料及其与胶料的相互排列方式及状态。对大型制品可直接剥出胶料进行成品胶物理机械性能试验。对小型制品性能可通过相应胶料的硫化胶性能代替。

总之, 橡胶制品的结构形状各异, 要求不同, 其成品的测试手段也各有特色, 具体内容请参阅橡胶手册或国家测试标准。

## 第六节 塑料的交联

塑料的交联反应是塑料制品成型加工中的一个重要化学反应过程。它是通过加热或化学试剂的作用, 使线型结构的塑料大分子转变为体型结构的过程。体型结构的形成能极大地改进塑料的机械、耐热及耐溶剂腐蚀性能, 故得到广泛应用。

塑料按其热性能可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料在加工过程中一般只发生物理变化, 即受热时能软化并发生粘性流动, 冷却后又凝固变硬得以定型。它可以反复被加热、冷却而重复流动——变硬——流动——变硬。热固性塑料是用某些分子量小于几千的低聚物经过有目的地加热, 或加入某些交联剂, 使可流动的分子转变为不溶不熔的三维立体结构的一类高分子材料。

热固性塑料只有经过交联成为体型结构的高聚物, 方能具有使用价值。热塑性塑料也可通过交联改性提高其综合性能, 拓宽其应用领域。

### 一、热固性塑料的交联

常用的热固性塑料有酚醛塑料、氨基塑料、环氧塑料、不饱和聚酯塑料、聚氨酯塑料、有机硅塑料等数种。它们的产量在塑料中约占五分之一。

热固性塑料的交联反应主要是通过化学方法完成的。一种是通过树脂自身含有的多官能

团的进一步反应而交联，如热固性酚醛树脂、氨基树脂、有机硅树脂、聚氨酯等。另一种是通过加入适量的引发剂、催化剂、固化剂等而发生交联反应，如热塑性酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等。

热固性塑料可以制成交联度很高的材料，经过填充和增强后，可作为结构材料，耐烧蚀材料、耐高温材料使用。

### (一) 酚醛树脂的交联

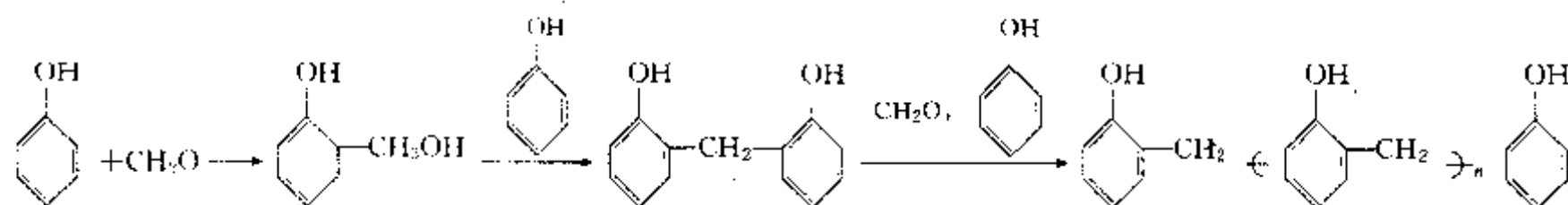
酚醛树脂是由酚类和醛类化合物经过缩聚而得到的树脂，其中以苯酚和甲醛缩聚而成的酚醛树脂为最主要的品种。

按原料的结构、配比及催化剂的不同，酚醛树脂可以分为热塑性酚醛树脂与热固性酚醛树脂两大类，两类树脂均可发生交联固化。由于交联后的酚醛塑料机械强度高、坚硬耐磨、耐热、耐燃、耐腐蚀、电绝缘性优良，价格低廉，故被广泛用于电子、机械、汽车、化学及航空工业等，如粘合剂、防腐涂料、电气零件、耐磨齿轮、刹车片及瞬时耐数千度高温的烧蚀材料。

#### 1. 热塑性酚醛树脂

热塑性酚醛树脂又称为线型酚醛树脂。它是在酸性介质中，由甲醛与二官能度或三官能度的酚经过缩聚反应而成，若采用三官能度的酚，则酚必须过量，否则会生成热固性树脂。

由于在酸性介质中，羟甲基与酚环上的氢原子的缩合反应速度比甲醛与酚的加成速度及羟甲基彼此之间的缩合反应速度大，因此，热塑性酚醛树脂主要是按下列反应生成的：

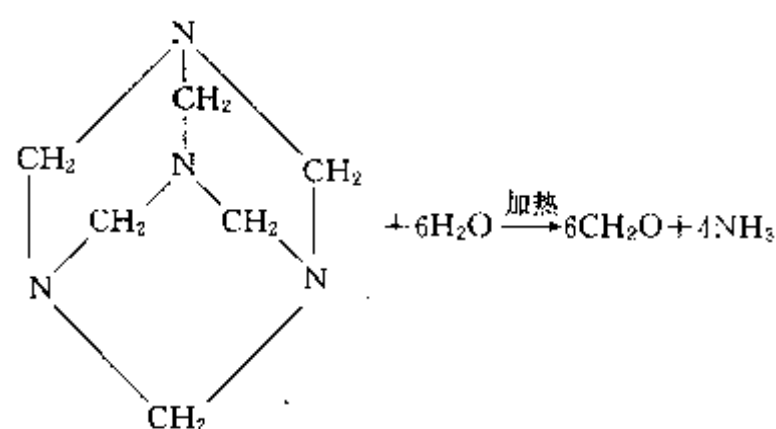


缩聚度  $n$  一般为 4~12，其数值大小与原料中苯酚过量的程度有关。

缩聚反应是在水溶液中进行，催化剂常用盐酸，也可用硫酸、草酸等。因为反应的平衡常数很大 ( $k=10000$ )，因此反应析出的水不会影响平衡过程。反应的后期需要减压脱水，以提高树脂的软化点，最后生成的产物是浅棕色透明的脆性固体。

由于在线型分子链中不含未反应的羟甲基，所以当树脂加热时，仅仅熔化而不会发生进一步的缩聚反应，故称为热塑性树脂。若在该树脂中再加入甲醛或加入六次甲基四胺（乌洛托品）时，就可以继续发生缩聚反应，最终生成交联的体型结构。

六次甲基四胺在加热时，会分解产生甲醛，使树脂发生交联固化。分解产生的氨亦可加速交联反应。

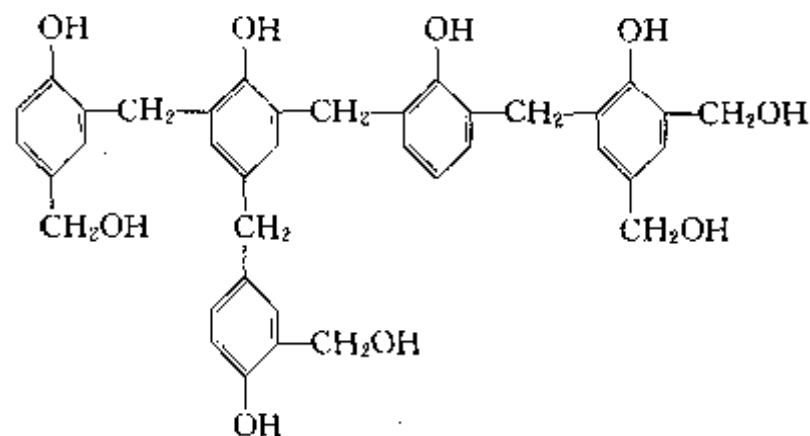




## 2. 热固性酚醛树脂

热固性酚醛树脂又称为可溶性酚醛树脂或甲阶树脂。它经加热后可固化交联成体型结构。

热固性酚醛树脂是由三官能度的酚（或二、三官能度的混合物）与甲醛进行缩聚反应而成。一般是在碱性介质中进行反应，如果是在酸性介质中反应，则甲醛应该适当过量。通过多次缩合反应，结果生成含有羟甲基的带支链的多酚型树脂（甲阶酚醛树脂）等：



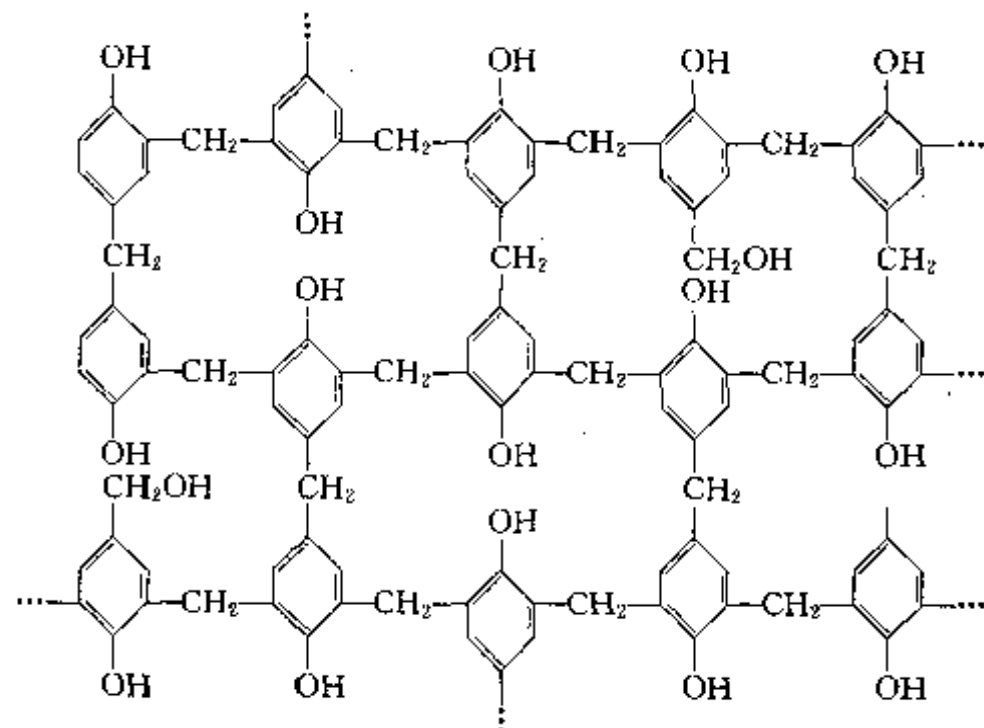
热固性酚醛树脂根据缩聚反应程度的不同，可以分成几个阶段。

甲阶树脂—平均含有 4~10 个酚环，含有 2~5 个未反应的羟甲基基团。主要为带支链的酚醇，能溶解于酒精、丙酮及碱性水溶液中。

乙阶树脂—部分交联结构，不溶于碱性水溶液，可部分或全部溶于丙酮或乙醇中。

丙阶树脂—交联结构，不溶不熔的固体物质。

甲阶树脂加热时，由于通过缩聚反应而逐步交联，因此可转变为乙阶树脂，最后成为体型结构的丙阶树脂。丙阶酚醛树脂的结构可示意如下：



在合成热固性酚醛树脂的过程中，一般都要控制反应程度，使其停止在甲阶树脂阶段。甲阶树脂与各种添加剂（填料、润滑剂、染料等）配合后，在成型加工中使其固化而成为制品。若在合成过程中树脂发生交联固化，则就成为无法使用的废物了。

酚醛压制塑料是以酚醛树脂为粘合剂，加入大量填料和其他添加剂（如中和剂、固化剂、润滑剂、颜料等），然后以压制的方法加工成各种制品。热塑性酚醛树脂配制酚醛压塑粉（也称电木粉）的典型配方如下：

	树脂	木粉	六次甲基四胺	石灰	硬脂酸	颜料
质量份	47.0	45.5	5.0	1.0	0.5	1.0

将各组分均匀混合，然后在 70~130℃ 下用二辊塑炼机或挤出机进行塑化，在热和机械力的作用下，树脂首先熔化并浸透填料，树脂在六次甲基四胺作用下，发生进一步缩聚反应，产

生轻度交联。塑化后的物料经粉碎,即成为酚醛塑料粉。

酚醛塑料粉再经加热压制成交联分子结构的成品。压制成型条件:  $165 \pm 5^\circ\text{C}$ ; 压力  $9806.67 \sim 29420\text{kPa}$ ; 时间约  $1\text{min/mm}$  厚。

酚醛塑料粉常用于制作电器零件,如插头、插座、继电器骨架等,仪表壳体及日常用具等。

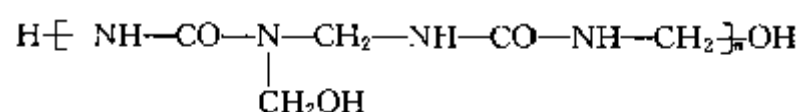
## (二) 氨基树脂的交联

氨基树脂是以含有氨基的原料与甲醛经缩聚反应而制成的,它包括脲甲醛树脂、三聚氰胺树脂、苯胺甲醛树脂以及脲、三聚氰胺与甲醛的混缩聚树脂。工业上主要生产的是前两种树脂。

### 1. 脲醛树脂的交联

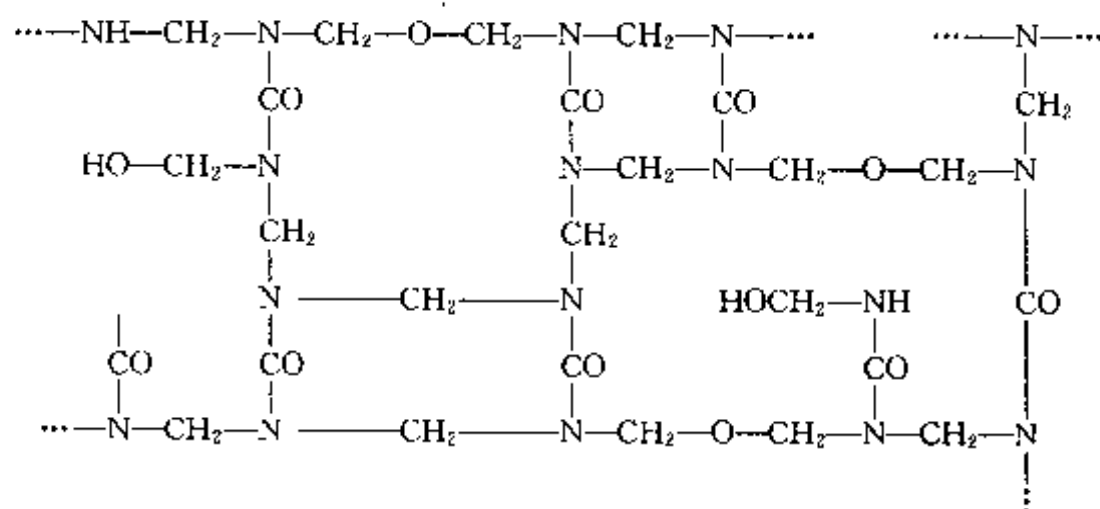
脲甲醛树脂又简称脲醛树脂,它早在 1920 年就开始生产,由于原料脲和甲醛便宜,目前仍是热固性塑料中的一大品种。

脲与甲醛在碱性或酸性条件下,经加成和多步缩聚反应后,得到树脂状产物。它是含有游离羟甲基,以次甲基相互连接起来的脲醛树脂的低聚物,其结构大致为:



该分子具有线型或分枝结构,平均分子量为  $400 \sim 600$ ,脲分子链节为  $6 \sim 8$  个,含有  $30\% \sim 40\%$  的游离羟甲基。

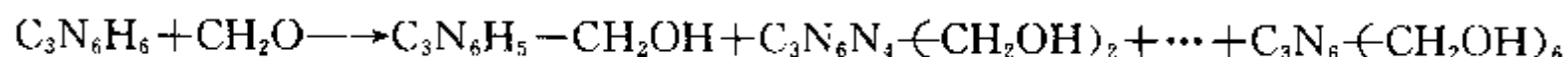
脲醛树脂的低聚物在加热时,或在酸催化剂的作用下,游离的羟甲基与  $-\text{NH}$  基团或羟甲基相互之间可发生进一步的缩聚反应,最后生成以次甲基或次甲基醚键 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) 交联的体型结构。交联结构可表示为:



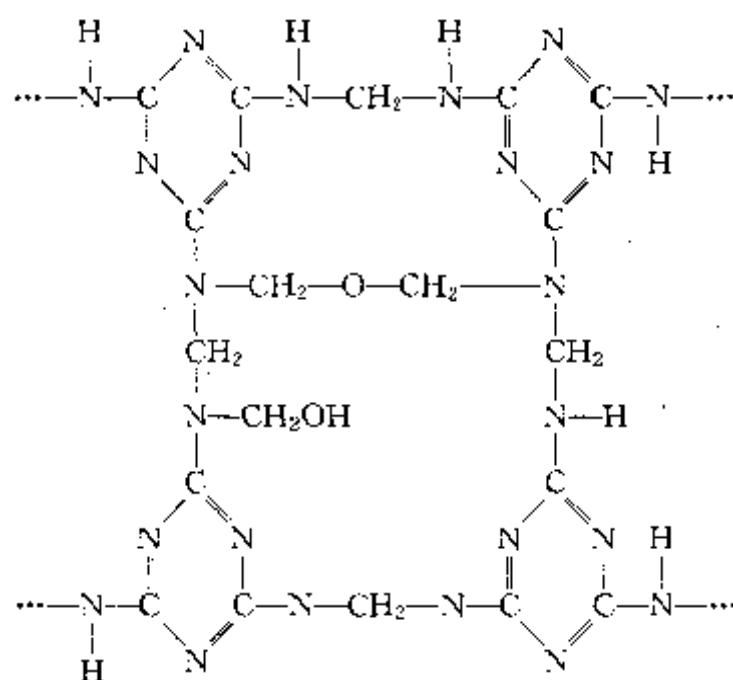
在交联结构中,会残存少量的未反应的羟甲基,它们具有吸水性,因此,会使脲醛树脂对水的稳定性降低。

### 2. 三聚氰胺甲醛树脂

三聚氰胺甲醛树脂又称为蜜胺树脂。三聚氰胺与甲醛的缩聚反应同脲与甲醛的缩聚反应相似,首先甲醛与胺基发生加成反应而生成羟甲基衍生物。由于三聚氰胺是六官能团化合物,因此,随三聚氰胺与甲醛摩尔比的不同生成一~六羟甲基衍生物。



生产上一般采用的三聚氰胺: 甲醛 (摩尔比)  $= 1:3$ 。生成的羟甲基衍生物在加热时可进一步发生缩聚反应,生成以次甲基或次甲基醚连接起来的低聚物。蜜胺树脂的初聚物是线型或具有分枝结构的产物,平均分子量为  $800 \sim 1000$ 。当进一步加热时,即可通过缩聚反应而交联成体型结构。其交联结构示意如下:



由于蜜胺树脂的交联密度大，因此与脲醛树脂和酚醛树脂比，它的强度、耐热性、耐水性以及耐电弧性都更好些。但其价格较高。

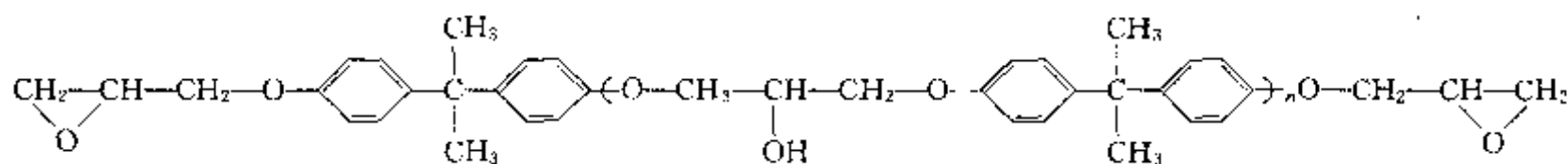
脲醛树脂和蜜胺树脂可用纸浆（ $\alpha$ -纤维素）、木粉等作填料制成压塑粉，也可用纸、玻璃布、木片为填料制成层压塑料。由于它们可配成多种鲜艳的色彩，固化可制作日用品、器皿、电话机壳等电器制品，建筑与家具装饰板、电气绝缘板等。

向脲醛树脂水溶液中通入空气，用机械搅拌使树脂发泡，然后经交联固化可得脲醛泡沫塑料。

### （三）环氧树脂的交联

#### 1. 环氧树脂的结构

凡是含有环氧基团的树脂统称为环氧树脂。工业上生产最多的是由双酚 A 与环氧氯丙烷合成的双酚 A 型环氧树脂。线型环氧树脂通式如下：



$n$  为 0~10，分子量约 340~3000，随聚合度不同，产物呈淡黄色的粘稠液体至脆性固体。

环氧树脂属低聚物，未交联前没有什么使用价值，只有加入固化剂，通过交联反应形成体型结构，方能作为高分子材料使用。

#### 2. 环氧树脂的交联

环氧树脂常用的固化剂有三类。第一类为胺类化合物，如乙二胺、二乙撑三胺、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷及一些二元胺与环氧乙烷加成物等。脂肪族胺类多在室温下固化，而芳香族胺类则多需加温固化，但所得制品的耐热性较好；第二类为酸酐类化合物。常用的有邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、顺丁烯二酸酐等。它们需要在加温状态下固化；第三类为树脂类固化剂，如酚醛树脂、氨基树脂、低分子聚酰胺、聚酯树脂等。由于它们的分子中都含有酚基、羟甲基、氨基、羧基等，通过与环氧树脂中的环氧基、羟基，甚至苯环上的氢发生反应而使树脂固化。同时，树脂类固化剂还可改进环氧树脂的某些性能，亦也起到改性剂的作用。例如，酚醛树脂和苯胺甲醛树脂可提高环氧树脂的耐热性。

此外，在环氧树脂的交联固化过程中，除固化剂外，若再加入一些酚、有机酸、醇、胺类等，则可加速固化过程，起到促进剂的作用。

由于环氧树脂具有良好的粘结性、绝缘性及耐化学腐蚀性等特点，故被广泛用作涂料，粘

合剂、浇铸塑料、层压塑料及电绝缘材料。若采用含卤素的固化剂，固化后的环氧树脂可作为航空、船舶、建筑业等的耐燃材料。

#### (四) 不饱和聚酯树脂的交联

由二元醇与饱和二元酸及不饱和二元酸进行混缩聚反应，可以制成线型不饱和聚酯。它的分子中同时含有酯键和不饱和双键，当加入其他不饱和单体后，树脂中的双键在引发剂的作用下，可以和单体通过自由基共聚反应发生交联，生成体型结构的产物。

不饱和聚酯树脂可以在常温常压下发生交联，又可以用玻璃纤维增强，很容易加工，发展很快，主要用来制作玻璃钢制品，少量用于涂料、腻子等。

##### 1. 主要原料

合成线型不饱和聚酯树脂所用的主要原料为二元酸、二元醇、不饱和单体、引发剂、阻聚剂、填料、染料及润滑剂等。

(1) 二元酸 不饱和二元酸有顺丁烯二酸及其酸酐、反丁烯二酸等。饱和二元酸常用的是苯二甲酸酐（苯酐），为了增加制品韧性可使用己二醇、癸二酸等脂肪族二元酸。

(2) 二元醇 常用的有乙二醇、一缩乙二醇、内二醇、环氧丙烷等。

(3) 交联单体 最常用的是苯乙烯。为提高制品透光性可用甲基丙烯酸甲酯，为提高制品的耐热性可使用多官能团的邻苯二甲酸二烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯等。

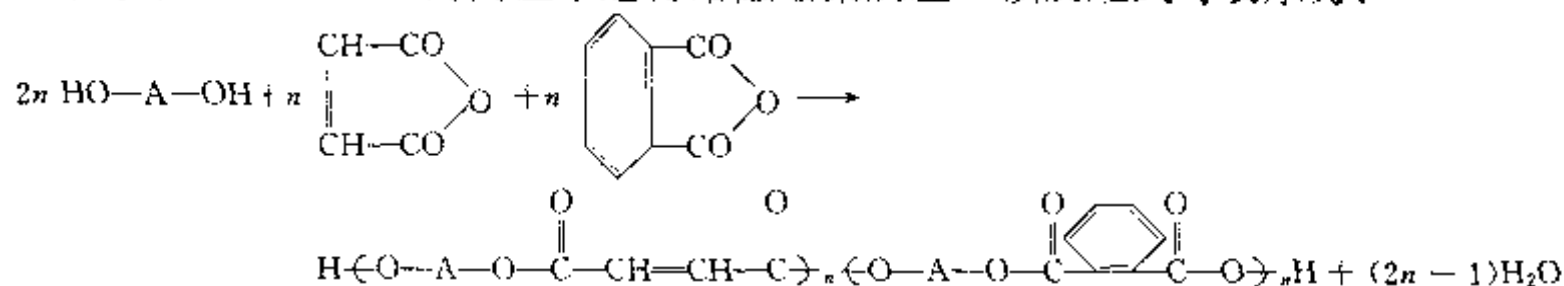
(4) 其他 常用的引发剂为有机过氧化物，如过氧化苯甲酰、过氧化环己酮等，用量约 0.5%~2.0%。由于它们的临界温度分别为 70℃ 和 90℃，所以若在室温下固化，还要加入少量促进剂，如二甲基苯胺、环烷酸钴等，用量 0.1%~0.5%。为防止树脂在室温贮存时交联固化，要加入对苯二酚类阻聚剂。

##### 2. 树脂的合成与交联反应

不饱和聚酯合成的典型配方为：

组分	丙二醇	顺丁烯二酸酐	苯二甲酸酐	对苯二酚	苯乙烯
摩尔比	2.2	1.0	1.0	0.0005	2.0

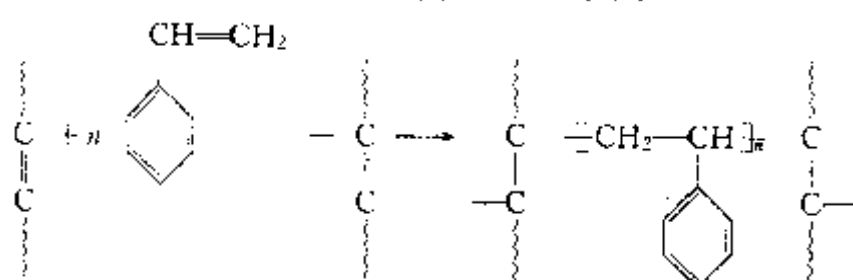
二元醇和酸在 190~200℃ 的高温下进行熔融缩聚反应，该反应式可表示为：



不饱和二元酸为四官能度单体，在缩聚反应中仅需两个羧基参加酯化反应，而不饱和双键应留在下一步交联反应中使用。因此，为防止双键在缩聚过程中发生交联反应，需要在反应后期通入氮气等惰性气体及加入阻聚剂。反应后期采用真空减压脱水，以提高分子量。常用不饱和聚酯的分子量约 1000~3000。

缩聚反应完成后，聚合物降温至 95~70℃ 时，加入苯乙烯单体进行混溶。

交联固化反应是在成型加工过程中加入过氧化物引发剂，使聚酯中的双键与苯乙烯单体经自由基共聚反应而形成体型结构。其反应可简单表示为：



其中  $n=1\sim 3$ 。

### 3. 固化特性

不饱和聚酯的交联固化特性可用固化过程中的凝胶时间, 最小固化时间及放热峰温度来表示。固化过程中温度与时间的变化曲线如图 7-22 所示。在  $80^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴中, 物料由初始温度上升至  $85^{\circ}\text{C}$  的时间定为凝胶时间, 从初始温度到达最高放热温度的时间为最小固化时间。测定升温曲线对选择配方及制定成型工艺条件都有重要意义。

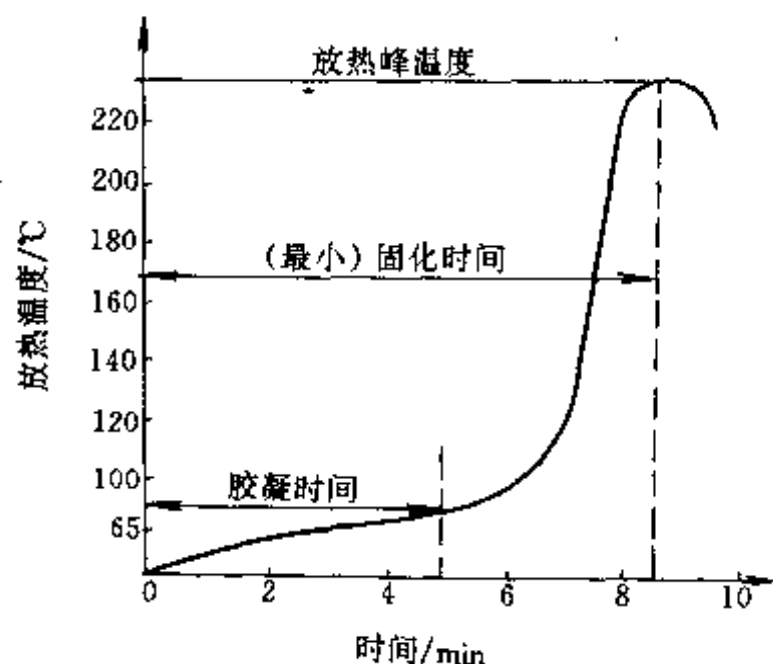


图 7-22 树脂的固化放热曲线

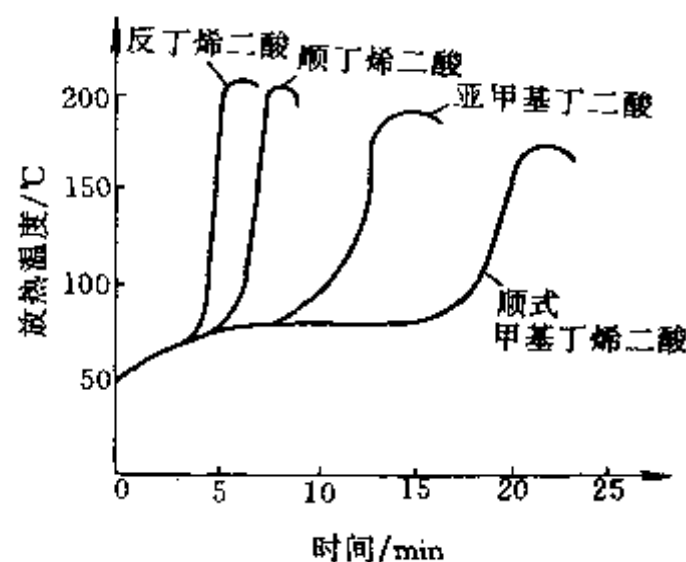


图 7-23 用各种不饱和酸合成树脂的放热曲线

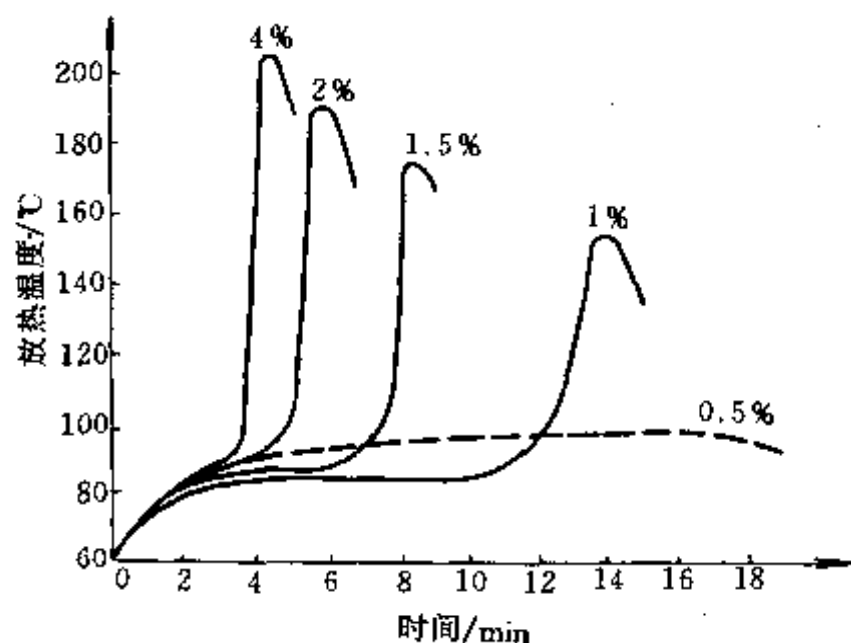


图 7-24 过氧化苯甲酰用量对树脂放热曲线的影响

图 7-23 是采用活性不同的不饱和酸合成的聚酯树脂的放热曲线。从图 7-23 看出, 不饱和酸的活性明显影响胶凝时间及固化速度。

图 7-24 示出了引发剂 (过氧化苯甲酰) 不同用量对树脂放热曲线的影响。随引发剂用量增加, 胶凝时间缩短, 固化反应速度加快, 最高反应温度升高, 交联度增大。

### 4. 应用

不饱和聚酯根据树脂配方及添加剂种类的不同可用于涂料、感光树脂、胶泥、浇注塑料及玻璃纤维增强塑料 (俗称玻璃钢) 等。

### (五) 聚氨酯的交联

主链上含有许多重复的氨基甲酸酯基团 ( $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ) 的高分子化合物称为聚氨基甲酸酯, 通常简称为聚氨酯。它是由多异氰酸酯 (含有活泼的异氰酸酯基团  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  的化合物) 和多元醇 (含有两个以上羟基的化合物) 通过逐步加成聚合反应生成的聚合物。

根据选用原料所含官能团数的不同, 可以制备线形分子结构的热塑性聚氨酯或体型结构的热固性聚氨酯。

#### 1. 主要原材料

生产聚氨酯所用的主要原料为多元异氰酸酯和多元醇。另外还有一些其他试剂, 如扩链剂、催化剂等。

用于合成聚氨酯的异氰酸酯是多官能团的, 主要品种有: 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 多苯基多次甲基多异氰酸酯 (PAPI)、苯二甲撑二异氰酸酯 (XDI)、六甲撑二异氰酸酯 (HDI)。其中 TDI 常用于软泡沫塑料, PAPI 用于硬制品, MDI 常用于弹性体。

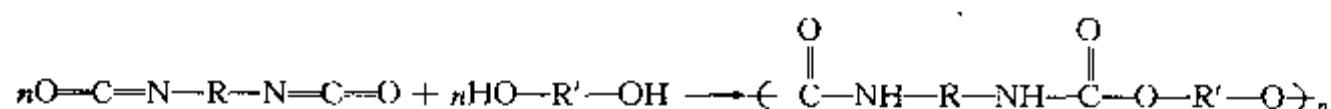
合成聚氨酯所用的多元醇主要为聚酯多元醇与聚醚多元醇两大类。聚酯多元醇是由二元酸与过量的多元醇进行缩聚得到的羟端基聚酯, 产物的分子量约 500~10000。使用的二元酸有己二酸, 癸二酸、苯二甲酸等。多元醇有乙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等; 聚醚多元醇是由起始剂同环氧乙烷或环氧丙烷进行开环聚合得到的主链由醚键组成, 端基或侧基含有羟基的低分子齐聚物, 分子量约 300~7000。常用的起始剂有醇类和胺类物质, 如乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、乙二胺等。

扩链剂常用二元醇或二元胺, 如 1, 4-丁二醇、乙二胺等。

催化剂常用有机锡和胺类, 如二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡、三乙撑二胺等。

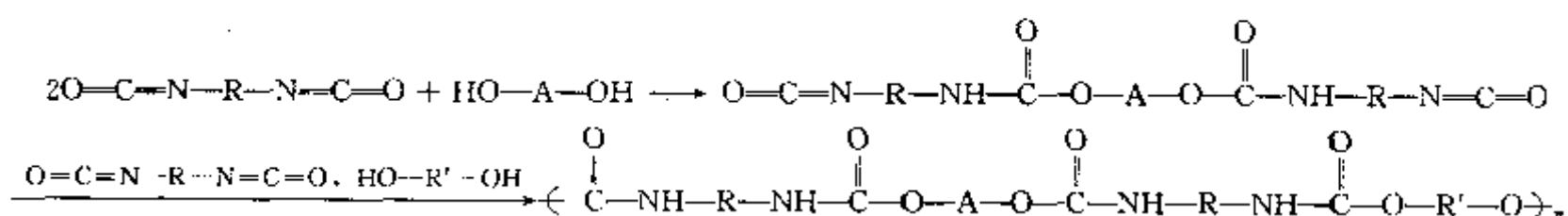
## 2. 聚氨酯的结构

当用二官能团的原料, 按等摩尔比一次加料, 通过逐步加聚反应, 可以生成线型聚氨酯。

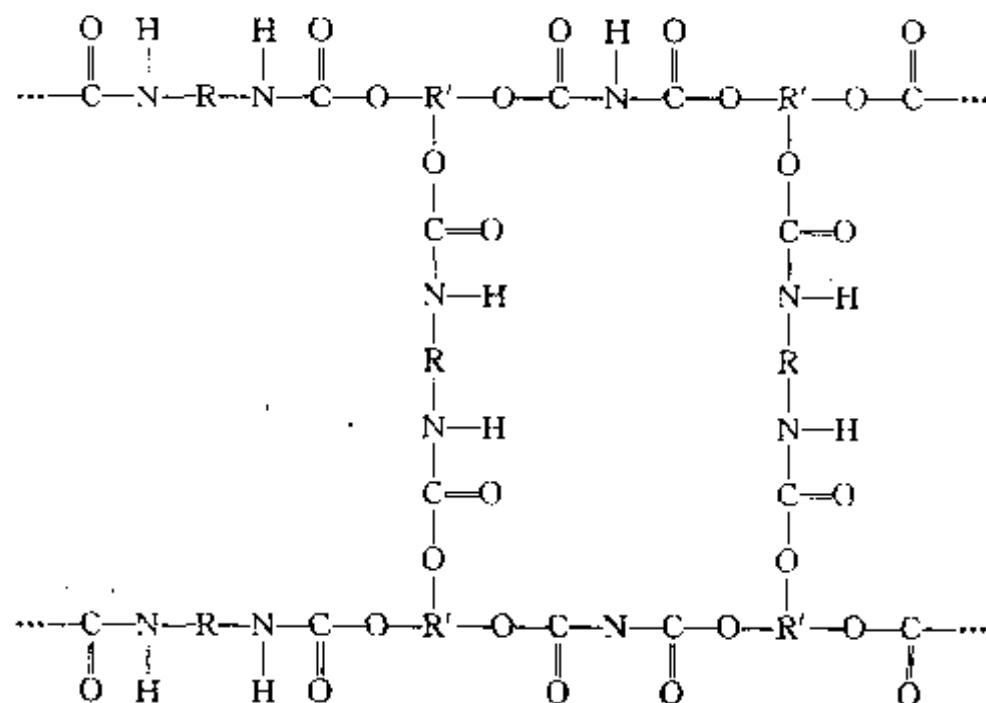


例如最早的聚氨酯就是由六次甲撑二异氰酸酯与丁二醇合成的, 用来制成纤维, 与尼龙纤维相竞争。若选用聚酯, 聚醚型的分子量大的二元醇时, 则可生成具有柔性分子链的弹性体。

另一种生成聚氨酯的方法为先将聚醚(或聚酯)二元醇与过量的二异氰酸酯进行反应, 生成分子量约 1~2 万的预聚体, 然后再加入扩链剂(醇或胺), 使其进一步增链(或交联)而成为聚合物。其反应可表示如下:



此分子是两种链段的嵌段聚合物, 其中链段 A (聚醚醇) 是一种柔性链段, 又称软段, 其内聚能密度约 3~12kJ/mol。而 R 附近为强极性的刚性链段, 又称硬段, 内聚能密度约 35kJ/mol。软段的存在使材料具有弹性, 而硬段则会使分子间通过氢键或结晶作用产生物理交联, 赋予材料强度及良好的粘接性能。通过调节硬段与软段的比例, 就可控制产品的性能。





当使用的异氰酸酯或多元醇的官能团大于2时，NCO基与—OH基反应可直接形成氨基甲酸酯交联，交联结构为上页所示：

在水和胺及过量的异氰酸酯存在下，水和胺均可与异氰酸酯反应生成脲结构，并可进一步与过量的异氰酸酯反应生成缩二脲交联；在羧酸存在下，异氰酸酯与羧酸反应生成酰胺结构，在高温下可进一步与异氰酸酯反应生成酰脲交联；氨基甲酸酯基在高温或催化剂存在下可进一步与异氰酸酯反应生成脲基甲酸酯交联；含有不饱和键的聚氨酯也可用硫黄或过氧化物交联等。总之，采用上述诸化学反应均可生成体型结构的聚氨酯，满足制品的使用要求。

### 3. 聚氨酯的应用

(1) 聚氨酯弹性体 通过调节聚氨酯分子中软段和硬段的比例可制成类似橡胶的弹性体，称为聚氨酯弹性体。聚氨酯弹性体随着品种的不同可有软有硬，邵氏硬度可为10~100，抗张强度可高达70MPa，扯断伸长率为500%~1000%，使用温度为-20~80℃。另外，它具有极好的耐磨性、耐油性、耐臭氧性等。广泛用来制造轮胎、胶辊、胶鞋，室温硫化制品等。

聚氨酯弹性根据其加工特性可分为浇注型、混炼型和热塑性弹性体三种。

浇注型聚氨酯弹性体是将液体原料直接浇注入模具后，经化学交联而成制品。例如二步法生产过程是先用异氰酸酯和二元醇合成低分子量的预聚体，预聚体的端基一般应是异氰酸基。然后经过加热脱泡、再同扩链剂二胺进行混合，趁热迅速浇注到模具中，经加热交联即成制品。此时，扩链剂也起交联剂的作用。

混炼型聚氨酯可采用常规的橡胶加工方法成型。它是分子量为几万的线型预聚体，预聚体应具有羟端基，这样才有贮存稳定性。混炼型聚氨酯可以用硫黄交联，也可以用过氧化物或异氰酸酯交联。用硫黄交联者在分子中应含有一定数量的不饱和键，一般是在合成预聚体时，加入一定量的烯丙基甘油。

热塑性聚氨酯弹性体可用普通塑料成型加工方法生产制品。它基本上是线型结构。柔性链段与刚性链段通过化学键相连。柔性链段为聚醚或聚酯链段，分子链一般较长，分子量在1.5万以上，属于低熔点链段。刚性链段包括聚醚二醇或聚酯二醇与异氰酸酯反应得到的氨基甲酸酯，以及异氰酸酯和扩链剂反应形成的脲基或氨基甲酸酯基，属高熔点链段。氨基甲酸酯的高极性使分子间互相作用形成结晶区，而起到类似交联点的作用，从而该材料在常温下具有高强度和高弹性。

(2) 聚氨酯泡沫塑料 聚氨酯大量用于生产泡沫塑料。由于其制品性能优异，生产工艺简单，因此发展迅速，广泛用作缓冲材料、绝缘材料、建筑材料等。

聚氨酯泡沫塑料根据其性能可分为软质和硬质泡沫塑料。

制造软质泡沫塑料时，选用羟值较低(54~57mg KOH/g)、分子量较大的聚酯或聚醚。软质泡沫塑料的典型配方如下：

聚醚多元醇 (甘油型 $\bar{M}=3000$ )	TDI-80	水	三乙撑二胺	辛酸亚锡	硅稳定剂	Fl (一氟三氯甲烷)
100	38	2.8	0.2~0.5	0.1~0.2	1~2	0~5

将上述物料(聚醚多元醇、多异氰酸酯、发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂)分别经计量泵计量后加至混合头，经高速搅拌混合后的物料注入输送带或模中进行链增长、发泡和交联反应，最后生成发泡均匀稳定的制品。该生产工艺称为一步法。若先使聚酯或聚醚与过量的异氰酸酯反应，生成末端含有未反应的异氰酸酯基的聚氨酯，称为预聚体，然后再将它与其余助剂混

合发泡,称为二步法生产工艺。由于一步法操作便利、投资少、生产周期较短,用的较多。

制造硬质泡沫塑料时,宜使用羟值较高(350~780mg KON/g)、分子量较低的聚酯或聚醚。

虽然软硬程度不同的聚氨酯泡沫塑料都可采用聚酯或聚醚树脂,但聚醚树脂能得出更柔软而回弹性更好的泡沫体,耐火性亦优良。而聚酯树脂则制得抗张强度较高且耐油、耐溶剂性及抗氧性能较好的泡沫体。

(3) 聚氨酯注射反应成型制品 反应注射成型(RIM)是70年代发展起来的一种新型热固性塑料的成型加工方法。RIM是使用液体原料,分别经高压计量泵打入混合头,然后注入模具,经发泡交联成制品。由于RIM加工设备费用低,能量消耗小,能够制作大型结构件,因此,广泛应用于汽车构件的生产。

目前又开发了一种增强反应注射成型(RRIM),它是采用切碎的玻璃短纤维进行增强。短纤维长度为0.8~3mm,纤维用量为5%~20%。通过玻璃纤维增强可使RRIM制品的模量比RIM制品提高一倍,更适于作结构件使用。

除此之外,聚氨酯交联结构体在皮革、油漆、涂料、粘合剂等领域也有广泛应用。

对于其他品种的热固性塑料的交联请参阅专业书刊。

## 二、热塑性塑料的交联

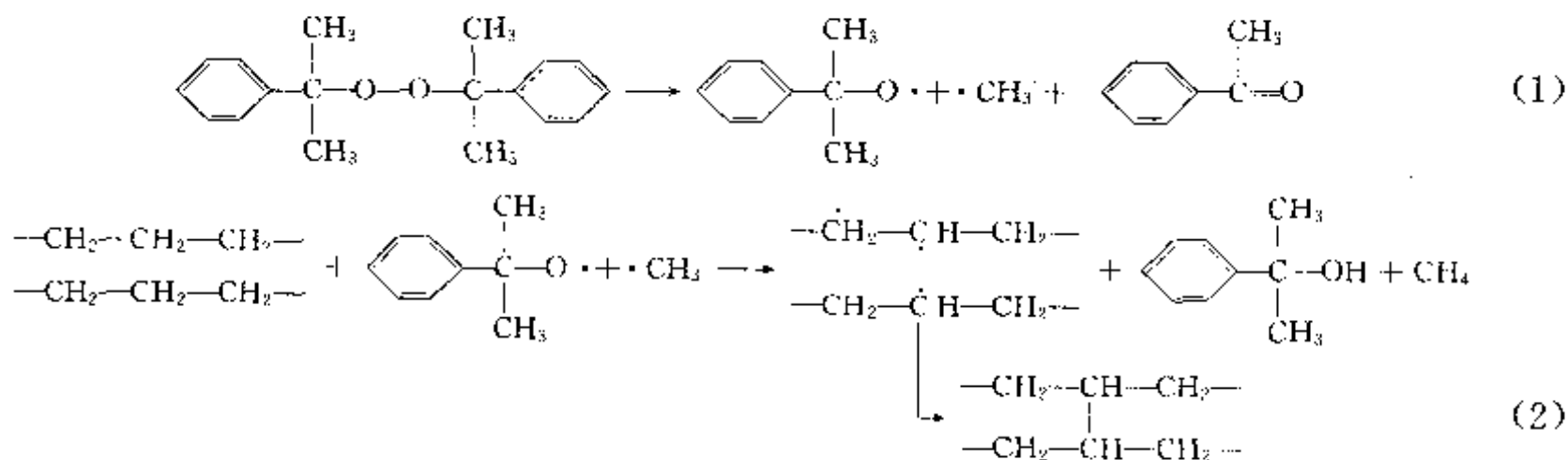
大部分热塑性塑料通过热成型—冷定型的方法便可制成各种制品,尽管这些塑料制品具有优异的机械性能,耐化学腐蚀性能及电性能,但热变形温度较低,抗蠕变性及耐应力开裂性较差。然而,通过交联会显著改善这些不足,同时还会增加某些特殊功能,如形状记忆功能。因此,热塑性塑料的交联反应在电缆、管材、泡沫制品和热收缩管生产中获得广泛应用。

### (一) 聚烯烃的交联

#### 1. 交联原理

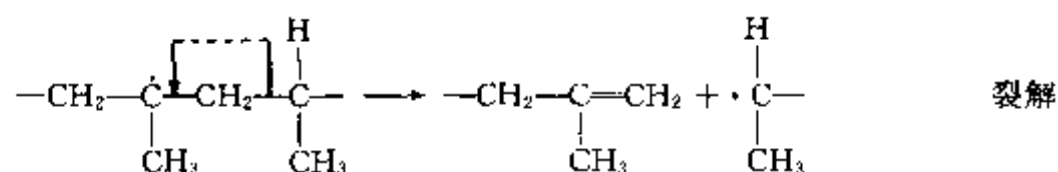
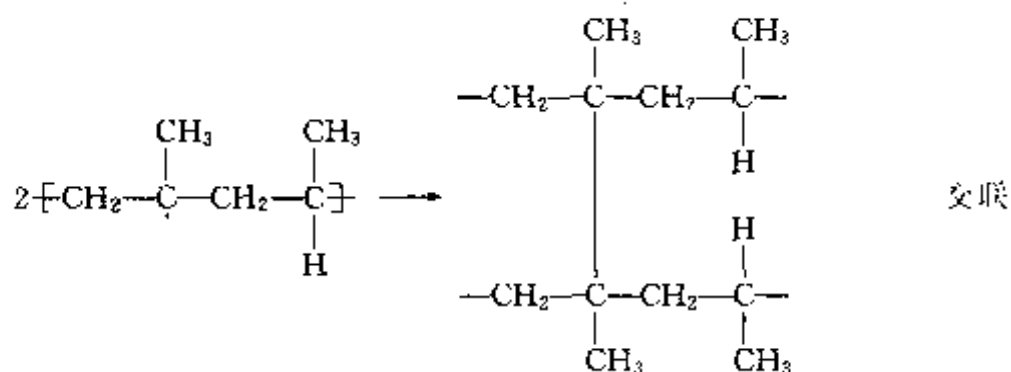
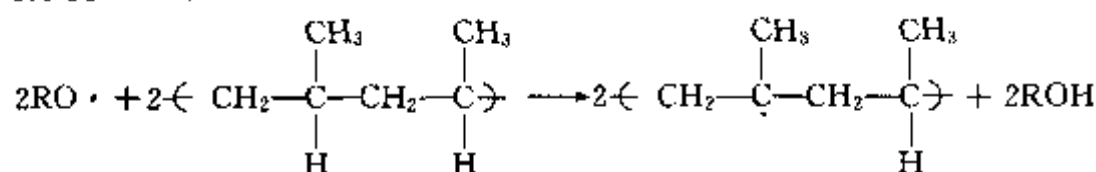
通过辐射交联或化学交联的方法均可使线型聚烯烃成为三维网络结构。但通常用后一种方法,即加入交联剂和交联助剂通过化学反应而完成交联过程。交联剂有过氧化物、偶氮化合物和硅烷化合物数种,用过氧化物交联具有价格低廉,工艺简单,设备投资少等优点,故被广泛采用。

过氧化物分子中的—O—O—键的键能小,在热和光的作用下易分解出游离基,游离基夺取聚烯烃中的氢,并由此产生的聚合物自由基再结合形成交联C—C键。用过氧化二异丙苯使聚乙烯的交联反应为:



由于聚丙烯主链旁附有甲基,所以它不太容易发生交联反应。其次交联时所产生的聚丙烯大分子游离基很不稳定,容易发生 $\beta$ -裂解而使聚丙烯降解,所以不能单纯采用过氧化物进行化学交联。通常采用过氧化物并用助交联剂体系,也可选过氧化物作为交联剂。聚丙烯

的交联与裂解机理如下:



助交联剂是多官能团类物质, 如对醌二肟、二乙烯基苯、马来酰亚胺等。它们的主要作用是防止聚合物游离基断裂, 提高交联效果, 改善交联聚合物的物理机械性能。

## 2. 交联效率与交联度

同一种有机过氧化物对不同聚合物的交联能力是不同的, 一般用交联效率来表示, 即同一基准数量的有机过氧化物对不同品种聚烯烃作用时所产生交联物的数量比。例如, 用等量的过氧化二异丙苯对聚乙烯、聚丁二烯和聚丙烯进行交联时, 其比值相应为  $1 : >10 : <1$ 。之所以不同的原因在于聚乙烯的交联是比较正常的; 聚丁二烯所带双键能因交联剂的引发而参加反应, 因此其交联效率高; 相反, 聚丙烯在交联反应中会发生降解, 所以交联效率低。通常情况下, 如果在加入过氧化物的同时加入适量的助交联剂, 即可以提高过氧化物的交联效率。

交联度是定量的过氧化物使定量的聚合物产生的交联物对原聚合物的重量比值。交联物是不溶性的, 所以可以用交联后聚合物在沸腾二甲苯或甲苯中的不溶解物百分率表示, 这一百分率也称凝胶百分率。凝胶百分率高则交联度大。有些塑料制品要求其材料的交联度达一定值, 方可保证制品性能。例如, 用凝胶百分率在  $30\% \sim 80\%$  之间的高、低压聚乙烯树脂可得到均匀稳定的发泡体。低于  $30\%$  时, 气泡易破裂, 膨胀比不可能再上升; 超过  $80\%$  时发泡困难, 且气泡不均匀。

## 3. 影响交联度的因素

(1) 聚合物的分子结构 分子量愈大, 结晶度愈低, 支链愈多的聚合物对过氧化物所表现的交联效率愈高。所以制造同样发泡倍率的泡沫塑料时, 用高压聚乙烯比用低压聚乙烯所需加入的交联剂要少。

(2) 交联剂用量 交联剂用量增加, 可提高聚合物的交联度。但通常有一最适宜用量, 超过该较佳用量后交联度增加并不明显。例如, 要求聚乙烯交联效率为 1 时,  $100\text{g}$  聚乙烯需过氧化二异丙苯  $0.01\text{mol}$ , 即大约相当于  $2.7\text{g}$ 。如欲提高交联度, 应采用过氧化物与助交联剂并用体系。

(3) 其他助剂的影响 加入防老剂有抑制过氧化物交联活性的倾向, 因大多数防老剂为还原剂。其中以胺类抗氧剂的抑制作用最大, 酚类次之。一般防老剂的用量不应超过  $0.5$  份。如用量增加, 则要相应增加过氧化物的用量, 以补偿被抗氧剂抵消的部分。

为了改善聚烯烃的某些物理机械性能，常需加入一定量的填充剂，而大多数填充剂都会降低过氧化物的交联效率，因此，要相应增加过氧化物的用量来补偿。

(4) 交联时间 这是指在聚合物中的过氧化物耗尽所需的时间。一般是取预定交联温度下过氧化物半衰期的10~12倍的时间。几种有机过氧化物的半衰期与交联温度的关系如图7-25所示。

有机过氧化物的反应是从其分解开始的。因此，在加工中应防止其过早达到分解温度。或者说选用的过氧化物的稳定性要适合交联起始要求和加工要求。

此外，过氧化物，特别是过氧化二异丙苯和叔丁基异丙苯基过氧化物，所生产的制品都有极难闻的气味。为了减少气味，可选用二烷基过氧化物，或采用助交联剂与过氧化物并用体系以减少过氧化物的用量，借以避免或减轻难闻的气味。

## (二) 交联聚烯烃的生产及应用

### 1. 泡沫塑料

交联聚烯烃可以制造发泡倍数从几倍到数十倍的发泡体。这种泡沫塑料具有轻量、绝热、缓冲和漂浮等优良性能，因而大量用于建材、包装和漂浮材料等方面。

某些聚烯烃树脂，例如聚乙烯、聚丙烯等，是结晶性聚合物，在接近熔融温度时会出现急剧的粘弹性变化，直接用其制造高发泡倍数的泡沫体是困难的。因此，要通过有机过氧化物的交联，扩大它们的粘弹性区域的温度范围，这样就可制造出稳定的高发泡倍数的泡沫体。

生产泡沫塑料时对交联剂和发泡剂的选择很重要。交联剂的分解温度应低于发泡剂的分解温度，要使材料先交联后，发泡剂再分解放气，从而形成微细、均匀、稳定的泡孔。例如，高压聚乙烯常用过氧化二异丙苯作交联剂，偶氮二甲酰胺为发泡剂。生产时，先按配方配齐原料，而后在二辊机（或密炼机、挤出机）上进行混炼，混炼温度应在树脂熔点以上，但须保持在交联剂和发泡剂分解温度以下，以防过早交联和发泡致使以后发泡不足或降低制品的质量。经过充分混炼的料片裁切后即放入模具并放进压机，在加热加压下，交联剂分解使树脂交联，随之再进一步提高温度使发泡剂分解而发泡。一般控制压力为5.0~21.0MPa。发泡剂分解完毕后，卸压使热的熔融物料膨胀弹出而完成发泡。

这种快速膨胀发泡，易使制品形成细泡孔，但发泡倍率却不高，发泡剂分解出来的气体压力与熔料粘度之间难于达到平衡。因此生产高发泡体都用二步法，即当交联完毕和发泡剂部分分解时，也就是物料部分发泡时，即将泡沫物冷却脱模，随后再将泡沫物进行二次加热使其在常压下继续发泡。

### 2. 电缆

交联后的聚烯烃在耐热性、机械性能和电性能方面有明显改善，例如，聚乙烯在接近熔点时即开始流动，而交联聚乙烯表现出较高的模量，热变形温度也提高了，如图7-26所示。由于交联，分子间的键合力增大，阻碍结晶，因而提高了聚乙烯的耐常温收缩性、耐应力龟裂性和透明性。因此，用交联聚乙烯作电缆材料具有优异的综合性能。除优异的电性能外，交联聚乙烯即使在熔点以上也不变形，从而使电缆中的导体容许温度显著提高，在短路的短时间内允许电流增大，不损伤电缆。

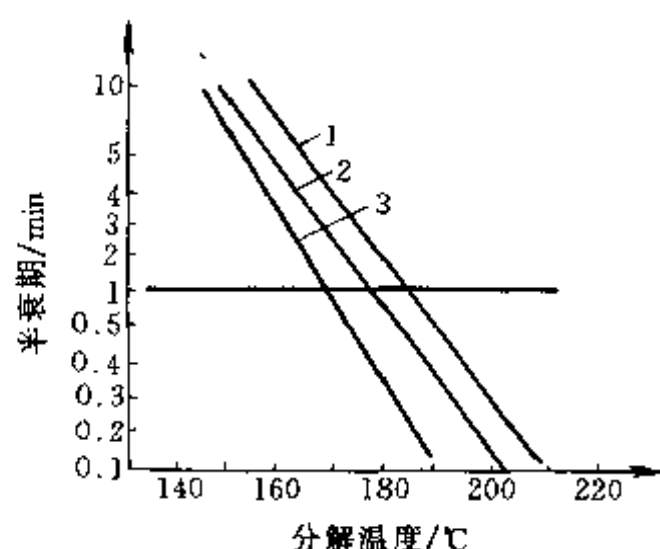


图7-25 几种过氧化物的半衰期与交联温度的关系

1—过氧化二叔丁烷；2—2, 5-二甲基-2, 5-双叔丁基过氧己烷；3—过氧化二异丙苯

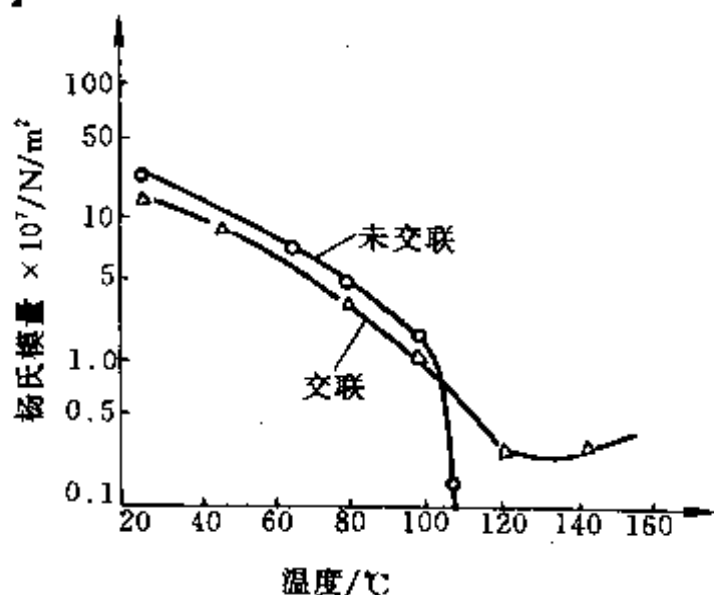


图 7-26 交联及未交联聚乙烯的温度与杨氏模量图

交联聚乙烯电缆的成型是材料先经螺杆挤出机挤出，之后进入与机头出口直接相连的交联管道进行交联。交联剂采用过氧化二异丙苯时，挤出成型的电缆要在低于其分解温度，即 125~127℃ 时进入交联装置，在交联管道内被加热到 200℃ 以上，产生交联反应。交联后的电缆经过冷却即为成品。

### 3. 管材

高密度聚乙烯常被用来制造各种管材，为了提高管材尤其是热水管材的应用温度范围，并改善其性能，常常采用交联的方法。

第一种工艺是将  $M_w = 500000$  的高分子量聚乙烯和过氧化物混合在一起，送入柱塞式往复挤压机，在约 200~500MPa 的高压条件下，颗粒状的聚乙烯

被熔结到一起，然后通过长长的加热塑模，并在那里发生交联。

第二种工艺是与制造电缆相似的技术，它使用较低分子量 ( $M_w = 2 \sim 5$  万) 的高密度聚乙烯和过氧化物混合，挤压成管材，然后在温度高于 200℃ 的盐溶液中进行交联。

高频交联是管材生产中的一种新的技术。所用的过氧化物对微波很敏感，如 4-氯叔-丁基过氧化苯甲酸酯、二叔丁基过氧化对苯二酸酯等均如此。超高频电磁波使这些过氧化物分子的偶极运动加剧而产生内热，从而加速其分解，发生大分子的交联。

除过氧化物外，偶氮化合物也可用于高密度聚乙烯管材的交联。这个技术与过氧化物交联有许多相同之外，偶氮化合物受热分解形成氮气并能从聚乙烯分子链中夺取氢原子的游离基。将其用于高密度聚乙烯交联的优点是偶氮化合物在受热时较稳定，因而可以简化挤压过程。交联在盐浴或固化管中进行，温度约为 240~270℃。

### 4. 热收缩管、片

具有形状记忆功能的热收缩管、套筒及片材是一种新型的塑料制品。它是由聚烯烃经过辐照（辐射剂量为 10~16Mrad）交联改性后加工生产出的高新技术产品。其机理是经交联后的聚烯烃制品加热到高弹态以后，在外力作用下很容易扩张及拉伸，冷却后，扩张及拉伸状态就被保留下来，再加热时便会产生热收缩功能。依该特性可将一定尺寸的管、片等制品紧紧地包覆在各种被保护的部件上，起到绝缘，密封和防水等作用。因此，热收缩塑料制品在电缆接头保护，电气仪表的绝缘保护、石油化工管道的接头保护、防滑保护等方面得到广泛应用。

除上述外，热塑性塑料的交联在涂料，薄膜等生产中也有广阔应用。

### 习题与思考题

1. 生胶和硫化胶在分子结构及性能上有何不同？
2. 橡胶的硫化历程分为几个阶段？各阶段的实质和意义是什么？
3. 何谓硫化三要素？对硫化三要素控制不当会造成什么后果？
4. 何谓正硫化和正硫化时间？工艺正硫化与理论正硫化的区别在何处？
5. 正硫化时间的测定方法有哪几种？各有何特点？
6. 某一胶料的硫化温度系数为 2，当硫化温度为 137℃ 时，测出其正硫化时间为 80min，

若将硫化温度提高到  $143^{\circ}\text{C}$ ，求该胶料达正硫化所需要的时间？

7. 上述胶料的正硫化时间缩短到 60min 时，求所选取的硫化温度是多少？

8. 某胶料的硫化温度系数为 2，在实验室中用试片测定，当硫化温度为  $143^{\circ}\text{C}$  时，硫化平坦时间为 20~80min，该胶料在  $140^{\circ}\text{C}$  下于模型中硫化了 70min，问是否达到正硫化？

9. 某外胎缓冲层胶料的硫化温度系数为 2，在实验室中测得的正硫化条件为  $141^{\circ}\text{C} \times 24\text{min}$ ，硫化平坦范围为 24~100min。在实际生产中，硫化时间为 70min，并测出其温度变化如下：

硫化时间/min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
胶层温度/ $^{\circ}\text{C}$	30	40	80	100	110	113	120	124	127	131	133	137	138	140	141

试判断其是否达到正硫化？

10. 试分别选择硫化轮胎外胎、布面胶鞋、纯胶管及油封的最佳硫化介质、硫化设备和硫化工艺方法。

11. 塑料交联的目的是什么？

12. 热固性和热塑性塑料的交联反应有何不同？成型各有何特点？

13. 举例说明交联塑料的应用。



## 第八章 其他成型工艺

在塑料成型工艺中,还采用其他成型工艺来生产各种型材和制品,如铸塑、回转成型、热成型、喷涂与印刷及塑料镀膜等。下面将分别对这些成型工艺作简单介绍。

### 第一节 铸 塑

塑料的铸塑类似于金属的浇铸,也称浇铸成型。这种方法是将已准备好的浇铸原料(通常是单体、经初步聚合或缩聚的浆状物或聚合物与单体的溶液等)注入一定的模具中使其固化(完成聚合或缩聚反应),从而得到与模具型腔相似的制品。这种方法也称静态浇铸法。在此基础上还发展了一些其他铸塑方法,如嵌铸、离心浇铸、搪塑、滚塑、流延铸塑等。

铸塑成型时一般不需加压,对模具及设备的强度要求低。铸塑对制品的尺寸限制较小,宜于生产大型制品。制品的内应力较低,质量良好。因而近年来生产上有较大增长。缺点是成型周期长,制品的尺寸精确性较差。

#### 一、静态浇铸

静态浇铸是一种简便且应用广泛的成型工艺。聚酰胺、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯常用此法。浇铸成型一般分四个步骤:模具的准备;原料的配制;浇铸及固化;制品的后处理。

##### (一) 模具的准备

包括模具的清洁、涂脱模剂、嵌件准备与安放及预热等步骤。

模具应是清洁、干燥的。有些要求较高的,如有机玻璃板材浇铸所用的硅酸盐玻璃板,应经仔细洗涤、擦净和干燥后再用。环氧树脂粘性很高,需要使用脱模剂。常用的脱模剂有矿物润滑油、润滑脂,如机油、液体石蜡、凡士林、201号油膏、4号高温润滑脂等。此外,还使用某些配制好的高分子溶液,如聚苯乙烯溶液、过氯乙烯清漆、聚乙烯醇溶液、有机硅橡胶和有机硅油溶液等。

##### (二) 原料的配制

使用原料不同,其配制方法也不同。

#### 1. 聚己内酰胺

浇铸聚己内酰胺是用己内酰胺单体在碱性催化剂存在下加入助催化剂使之进行聚合而制得。助催化剂有乙酰基己内酰胺、2,4或2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、碳酸二苯酯等。

己内酰胺单体<sup>①</sup>在反应器中加热,当单体开始熔化时抽真空以脱去部分水分,待全部熔化后(约120℃)加入催化剂,再加热、抽真空,在140~150℃下维持20~30min,当水分降至 $3 \times 10^{-4}$ 以下时,迅速加入助催化剂并均匀搅拌,反应物立即浇铸到已预热至140~160℃的模具中。

#### 2. 环氧树脂

环氧树脂浇铸料常用双酚A型环氧树脂,常用固化剂有胺类和酸酐类两种。前者可室温

<sup>①</sup> 白色片状晶体,有薄荷味,熔点69.2℃,沸点266.9℃,易潮解。

固化, 后者加热才能固化。为降低浇铸液粘度, 常加入稀释剂。为提高制品韧性, 常加入增塑剂。

配制过程中要注意三点: ①使各组分完全混合均匀; ②排除溶液中的空气和挥发物; ③控制好固化剂的加入温度。

固化剂的加入温度视其活性而定, 活性较大的固化剂, 如乙二胺、二乙基三胺、三乙基四胺等, 加入环氧树脂中的温度可控制在  $28\sim 32^{\circ}\text{C}$ ; 间苯二胺、己二胺与间苯二胺配制的混合胺, 可控制在  $30\sim 45^{\circ}\text{C}$ ; 使用咪唑则可控制在  $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

物料中的挥发物及在配制过程中带入的空气, 易使制品产生气泡。除对添加剂充分干燥外, 还可在配制好后用抽真空或常压下放置脱泡。配制好的浇铸原料, 经脱泡后即可进行浇铸。

### 3. 聚甲基丙烯酸甲酯

其浇铸液的配制有两种方法。一种是在甲基丙烯酸甲酯中加入增塑剂(如  $1\%\sim 10\%$  单体量的邻苯二甲酸二丁酯)、引发剂(常用  $0.02\%\sim 0.12\%$  单体量的过氧化二苯甲酰或  $0.02\%\sim 0.05\%$  的偶氮二异丁腈)和润滑剂, 在  $80\sim 110^{\circ}\text{C}$  下预聚, 当粘度达到  $70\sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$  时迅速降温到  $30^{\circ}\text{C}$  左右, 真空脱泡后即可浇铸, 也可在  $-5^{\circ}\text{C}$  下贮存一段时间。另一种是将一定量的聚合物溶在单体内使成为均匀的溶液, 经脱泡后即可浇铸。

## (二) 浇铸及固化

### 1. 聚己内酰胺

将预先配制好的活性原料灌入已涂好脱模剂并预热好的模具( $160^{\circ}\text{C}$ )中, 己内酰胺即快速开环聚合, 反应所放出的热量, 能自动地将模腔内成型物料的温度维持在高转化率温度范围内。由于反应温度低于聚合物熔点, 故聚合体一旦形成就立即结晶出来成为固体料块。约半小时后, 聚合与结晶过程完成, 即可逐步冷却取出制品。

### 2. 环氧树脂

将已加入固化剂并混合均匀的原料灌入已涂好脱模剂的模具中。固化时的工艺条件, 随所用固化剂不同而异。采用室温固化剂时, 只需在  $25^{\circ}\text{C}$  左右放置一段时间即可。为了加速固化, 也可在升温下进行。但升温速度不宜太快, 以免造成某些固化剂的挥发损失。同时原料中的空气、水分和低分子物逸失太快时, 易引起制品起泡, 造成次品和废品。

### 3. 聚甲基丙烯酸甲酯

浇铸时将配好的浆状物用漏斗灌注入模具中, 尽量避免带入气泡, 灌满后即将模具封闭。固化通常是在常压于烘房或水浴中进行, 固化温度逐步分段提高, 必要时还需增加冷却阶段。各段的固化温度和时间取决于制品厚度。转化率低于  $92\%\sim 96\%$  时, 固化温度均不能高于  $100^{\circ}\text{C}$ , 此后则要提高到  $100^{\circ}\text{C}$  或更高, 且维持几小时。

固化也可在高压( $1.013\times 10^6\text{Pa}$  左右)的高压釜内进行, 这样可提高固化温度( $70\sim 135^{\circ}\text{C}$ ), 缩短生产周期。

## (四) 制品后处理

### 1. 聚己内酰胺

所得制品在机油中于  $150\sim 160^{\circ}\text{C}$  下保温 2h, 与油一起冷却至室温, 再放入水中煮沸 24h, 再逐步冷却至室温以消除制品内应力, 提高制品尺寸稳定性。

### 2. 环氧树脂

脱模后制品可不经处理即可修整、检验、包装入库。

### 3. 聚甲基丙烯酸甲酯

脱模后制品在 70~80℃ 下烘 3~4h, 有助于消除制品内应力, 提高制品表面抗裂性。

## 二、嵌铸

嵌铸是浇铸带有嵌件的工艺, 又叫封入成型。它是用聚合物熔融包封非塑料件, 如各种标本、样品、纪念品、电气元件及零件等, 使之与外界隔离, 起到长期保存、装饰、绝缘、防腐、防震等作用。标本、样品、纪念品常用透明的塑料, 电气元件则要求电性能。凡是熔体粘度不太大的塑料均可使用此法。常用的塑料有: 有机玻璃、不饱和聚酯、酚醛、环氧树脂等。所用模具与一般浇铸用模具相似。

嵌件的预处理很重要, 不同材料和制品的要求及处理方法不同, 如表 8-1 所示。

表 8-1 嵌件预处理

预处理	功 能	措 施
干 燥	生物标本等带有水分, 不干燥会使制品产生气泡	依次在 30%、50%、80%、100% 的甘油中浸泡一天, 用吸水纸吸干, 也可将标本埋于硅胶中数日
表面润湿	有的嵌件与树脂粘合不牢或夹带气泡	嵌件在苯乙烯单体中润湿一下
表面涂层	有的嵌件对树脂 (如含铜物质对不饱和聚酯阻聚) 硬化有阻碍作用	嵌件上涂一层惰性物质, 如水玻璃、聚乙烯醇
表面糙化	金属嵌件与塑料的热膨胀系数相差大, 使用时会因受热而开裂或脱开	将嵌件与塑料接触部分进行喷砂或粗砂纸打磨糙化, 以提高两者粘结力

热固性塑料如酚醛、不饱和聚酯、环氧树脂等嵌铸工艺与静态浇铸法相同。但有机玻璃的嵌铸一定要用预聚体, 否则会因大量的聚合热无法逸散而引起爆聚, 为此常采用在高压釜内惰性气体下进行聚合的方法。如在用有机玻璃嵌铸一只蝴蝶时, 先用甲基丙烯酸甲酯单体与其悬浮聚合物以 50:50~30:70 比例混合配制成浆状的甲混合物。在另一容器中放入 100 质量份单体, 加入 120 份聚合物搅拌制成乙浆状物。将乙浆状物倒入模具中, 放入要嵌铸的蝴蝶, 再倒入甲混合物于蝴蝶之上, 在表面贴上玻璃纸, 静置一夜。然后将模具放到高压釜中, 通入二氧化碳, 釜内压力达 1MPa 时停止加热, 此时釜内压力上升到 1.3MPa。釜内逐渐冷却, 卸压, 将模具从釜中取出, 脱模即可。由于釜内二氧化碳压力会使贴在有机玻璃表面的玻璃纸向下塌陷, 出模后尚需将塌陷变形的表面削平、抛光。

## 三、离心浇铸

离心浇铸是将液状塑料浇入旋转的模具中, 在离心力的作用下使其充满回转体形的模具, 再使其固化定型而得到制品的一种方法。离心浇铸生产多为圆柱形或近似圆柱形的制品, 如大型管材、轴套等, 也用于齿轮、滑轮、转子和垫圈的生产。

离心浇铸的设备根据制品的形状和尺寸可分为卧式和立式两种。当制品轴线方向尺寸很大时, 宜采用卧式设备; 当制品的直径较大而轴线方向尺寸较小时, 宜采用立式设备。单方向旋转的离心浇铸设备一般用来生产空心制品; 当制造实心制品时, 除需单方向旋转外还需在紧压机上进行旋转, 以保证产品质量。

熔体粘度小、热稳定性好的塑料都可进行离心浇铸, 如聚酰胺、聚烯烃等。

离心浇铸与静态浇铸相比其优点是宜于生产薄壁或厚壁的大型制品, 如大型轴套; 制品无内应力或内应力很低, 外表面光滑, 内部也不会产生缩孔, 其制品的精度比静态浇铸高, 因

此机械加工量小,且制品质量好,力学强度也比静态浇铸的高。

其缺点是成型设备比静态浇铸复杂,生产周期长,难以成型外形复杂的精密制品。但与其他成型工艺相比,其设备及模具仍是比较简单的,投资也小,工艺过程也不复杂,制品尺寸和重量范围均较广,离心浇铸单件制品的重量常可达到几十千克。

#### 四、搪塑

搪塑又称为涂凝成型或涂凝模塑。是用糊塑料制造空心软制品(如玩具)的一种重要方法。其法是将糊塑料(塑料溶胶)倒入预先加热至一定温度的模具(只用阴模)中,接近模壁的塑料即因受热而胶凝,将没胶凝的塑料倒出,并将附在模子上的塑料进行热处理,经冷却即可取出空心制品。目前国内多以聚氯乙烯糊用该法生产中空塑料玩具。搪塑的优点是设备费用低,生产速度快,工艺控制也较简单,但制品的厚度、质量等的准确性较差。以下以聚氯乙烯糊为例进行介绍。

##### (一) 糊塑料在热处理过程中的物理变化

糊塑料由悬浮体变为制品的过程称为热处理。一般分为“胶凝”和“熔化”两个过程。

胶凝阶段是从糊塑料开始受热到形成薄膜表现出一定力学强度这一阶段。由于受热,塑料不停吸收分散剂并溶胀。随着凝胶过程的进行,液体部分不断挥发,使糊塑料粘度逐渐增大,塑料颗粒间距离逐渐减小,成为连续相把剩余的液体包在凝胶颗粒之中。在更高温度和较长加热时间条件下,残余液体挥发或被吸收,糊塑料就成为一种表面无光而易碎的固体物料,胶凝阶段达到终点。热处理温度通常在 $100^{\circ}\text{C}$ 以上。

熔化是指糊塑料在继续加热下,从胶凝终点发展到机械性能达到最佳的一段时间内的物理变化。在这一阶段,溶胀的塑料颗粒首先在互相接触的界面上发生粘结,即开始熔融。随着液体组分挥发,界面减小直至消失。塑料从颗粒形式逐渐成为连续的透明体或半透明体,形成均一的单一相,冷却后仍能保持这种状态,并且有高的力学强度。糊塑料熔化阶段终点的加热温度应控制在 $175^{\circ}\text{C}$ 左右。

##### (二) 搪塑工艺

先将配制好并经过脱泡的糊塑料灌入到预先加热到 $130^{\circ}\text{C}$ 左右的阴模中,并使整个模具内壁均为该糊所润湿,避免模具的凹陷或突出部位的空气未排除而形成气泡。待糊塑料灌满模具后,停留约 $15\sim 30\text{s}$ ,将糊塑料倒回盛料容器中,此时模腔壁剩下一层约 $1\sim 2\text{mm}$ 厚的糊塑料已部分发生胶凝。立即将模具送到烘箱内于 $160^{\circ}\text{C}$ 左右加热 $10\sim 40\text{min}$ ,然后取出模具并放入冷水中冷却 $1\sim 2\text{min}$ 或采用风冷至 $80^{\circ}\text{C}$ 以下,用抽真空或手工方法取出制品。

搪塑工艺对糊塑料的要求是:粘度适中,一般在 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,使其注入模腔后整个型腔表面都能充分润湿,并能使制品表面上细微凸凹或花纹均呈现清晰,粘度太大达不到这种要求。粘度过低则制品厚度太薄。搪塑制品多用作玩具,从配方上要求无毒。制品应柔软,富有弹性,适当的透明,表面不易污染,容易用肥皂水清洁,增塑剂不易游移,有足够的强度及伸长率。

搪塑模具应能承受 $220^{\circ}\text{C}$ 以上的温度,其型腔部分不能有过深的凸出、凹入或尖角,凸出或转弯部分的最高点不能超过主体部分。否则很容易灌注不满而产生气泡。所用模具大多是整块阴模并在一端开口,通常由电镀法制成。制造过程是先用泥土捏成制品形状,再用石膏翻成阴模,然后在石膏阴模内浇铸熔化的石蜡。蜡模经仔细修整后涂以石墨,再镀铜。铜层厚达 $1.5\text{mm}$ 左右即可。加热把蜡熔化倒出,清洗,锯去浇口,然后进行表面抛光及镀镍。用这种方法制得的模具在 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下退火 $2\text{h}$ 即可使用。

## 五、流延铸塑

其生产过程是将热塑性或热固性塑料配成一定粘度的溶液，然后以一定的速度流布在连续回转的基材上，通过加热以脱掉溶剂并进而使塑料固化。从基材上剥离下来就成为流延法薄膜。薄膜宽度取决于基材宽度，长度是可以连续的，厚度则取决于所配溶液的浓度和基材的运动速度等。

流延法薄膜的特点是厚度小（最薄可达  $5\sim 10\mu\text{m}$ ），厚薄均匀，不易带入机械杂质，因而透明度高、内应力小，多用于如电影胶卷等光学性能要求很高的塑料薄膜的制造。缺点是生产速度慢，需消耗大量的溶剂，成本高，强度低。

可用于流延铸塑的塑料有：三醋酸纤维素，聚乙烯醇，氯乙烯和醋酸乙烯的共聚物等。现以三醋酸纤维素薄膜的生产工艺来进行说明，其过程包括：三醋酸纤维素溶液的配制，溶液的铸塑及干燥和溶剂回收等。生产流程图如图 8-1 所示。

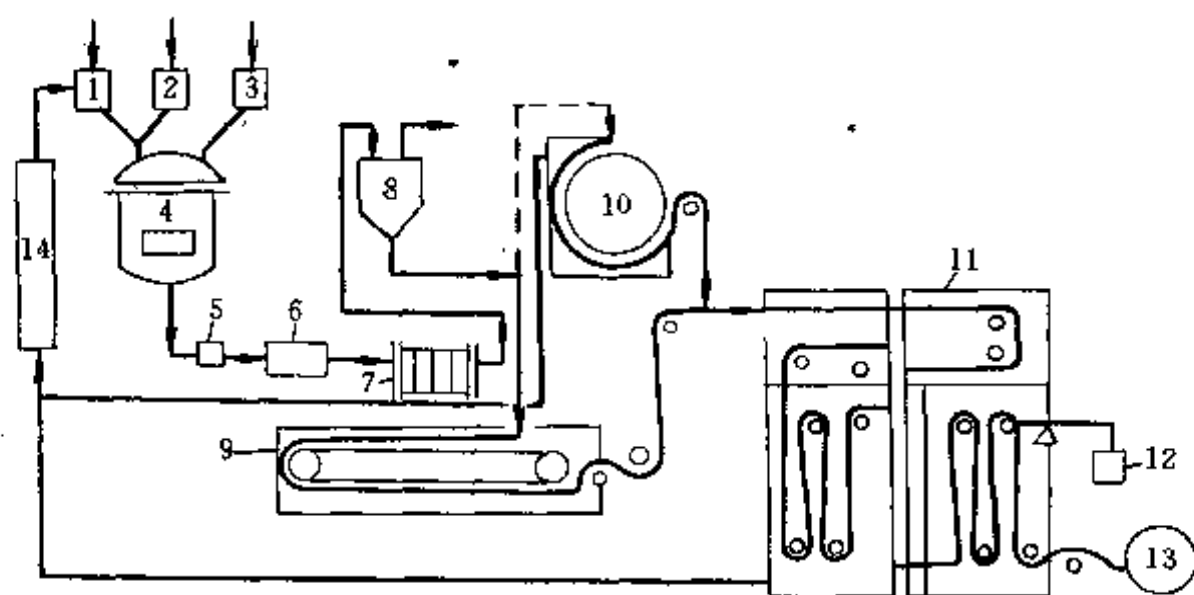


图 8-1 三醋酸纤维素薄膜生产流程示意图

1—溶剂贮槽；2—增塑剂贮槽；3—三醋酸纤维素贮槽；4—混合器；

5—泵；6—加热器；7—过滤器；8—脱泡器；9—带式烘房的烘房；

10—转鼓烘房的烘房；11—干燥室；12—平衡用的重体；13—卷取辊；14—溶剂回收系统

### （一）溶液配制

事先干燥三醋酸纤维素，使含水量小于 1%。使用溶剂一般为混合溶剂，以便得到溶解度高、粘度低和有一定挥发速度的溶液。通常使用的溶剂组分有：二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、丁醇等。有时还加入少量增塑剂。溶液各组分在混合器中配制后经过过滤并在恒温下（如  $30^{\circ}\text{C}$ ）静置 8h 以脱去气泡，便可用作铸塑。

### （二）铸塑

所用设备主要是带式流延机，也有采用大型镀银金属回转转鼓的。流延机由不锈钢带及加热装置等组成。不锈钢带由两个回转辊筒张紧并带动。在前回转辊筒处不锈钢带的上部有流延嘴，流延嘴下部有开缝。配好的溶液送至流延嘴并从开缝处流布于不锈钢带上。流布溶液厚度由不锈钢带的转速和流延缝口的距离决定。从不锈钢带下面逆向吹入热空气（约  $65^{\circ}\text{C}$ ），使溶液逐步干燥。带有溶剂的气体从上部排气口排出并送至回收装置。送入流延机的热空气主要是在回收装置排出的尾气中加入少量新鲜空气并经过加热器而来。溶液从流延嘴流布在不锈钢带上即随之转动，由前辊筒上部绕至后辊筒上部，至前辊下部时，溶液已初步干燥并能形成薄膜，此时即与不锈钢带剥离，再送去进一步干燥。

### （三）干燥



从不锈钢带上剥下来的薄膜含有 15%~20% 的溶剂，需再进行干燥。干燥有烘干法和熨烫法两种。烘干在烘房进行，温度顺薄膜前进方向逐渐升高，然后由高温突然变为低温。烘干后薄膜所含挥发物（大部分为水）应小于 1%。熨烫法是利用一系列加热辊直接熨烫薄膜达到干燥的目的。

## 第二节 回转成型

回转成型又叫滚塑，是制取大型中空制品最经济的方法。其法是将定量的液状或糊状塑料加入模具中，通过对模具的加热及纵横向的滚动旋转，使塑料熔融塑化并借塑料自身的重力作用均匀地布满模具型腔的整个表面，待冷却固化后脱模即可得到中空制品。

回转成型与离心浇铸生产的制品是类似的，但由于回转成型的转速不高，故设备简单，有利于小批量生产大型的中空制品。回转成型制品的厚度比挤出吹塑制品均匀，废料少，产品几乎无内应力，因而不易发生变形、凹陷等缺点。回转成型工艺是从 50 年代后期开始出现的，最初主要用于聚氯乙烯糊塑料生产小型制品，如玩具、皮球、瓶、罐等。近年来在大型制品生产上也有较多的应用。目前粉状塑料常代替液状或糊状塑料用于回转成型，下面以粉状塑料为例进行介绍。

### 一、回转成型原理及工艺过程

将粉料计量装入模具中，由于心轴的转动而进入加热室，加热室内保持预定温度。模具在加热时还不停地转动，翻滚的塑料粉末就和热的模具内表面相接触，并逐渐熔结成均匀的熔体。图 8-2 表示圆筒形模腔在旋转时的粉状塑料流动形态。

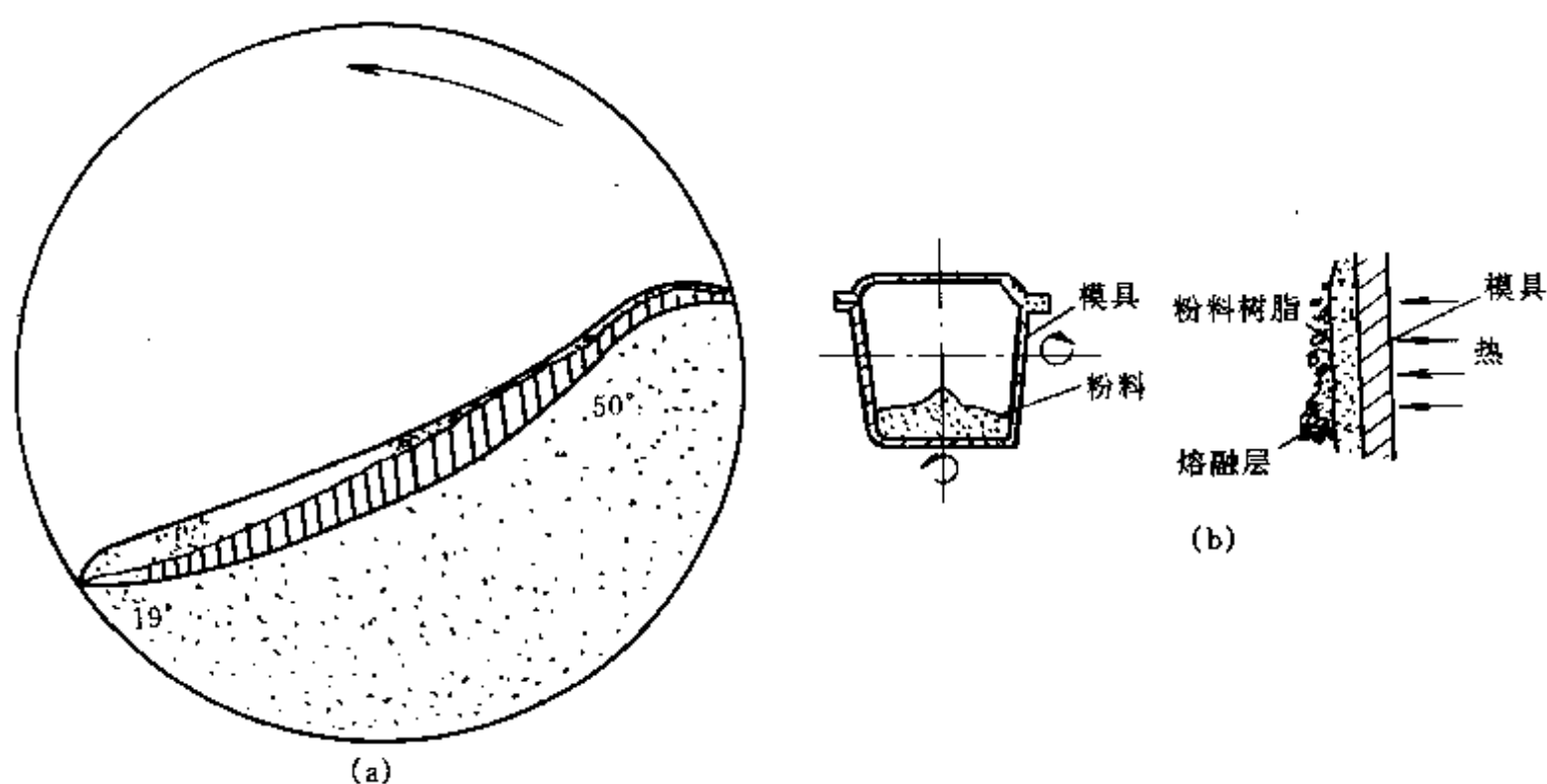


图 8-2 回转成型时粉末流动状况

(a) 卧式圆筒中状况；(b) 回转成型时状况

$\phi 152\text{mm}$ , 5.6r/min

由于粉末之间的摩擦和旋转模具内表面的拖曳，使粉末池中的物料向模壁上方运动，直到当粉末重力足以克服此作用力时，物料才越过粉末池顶部落到对面模壁。粉状物料下落时的位置见图 8-2。可见粉状物料并不是随模具作 360° 转动，通常用动态休止角来表征粉末下落时的位置，此角约为 20°~50°。物料在模腔内通过这样两种形式流动得到混合和热交换：一种是物料周期性地从模具内表面某一位置跌落，另一种是物料的剪切流动。



回转成型工艺过程如图 8-3 所示。图示设备的四个臂绕同一心轴转动，每一臂上有一套模具以该臂为轴旋转，模腔中的物料就同时绕互相垂直的两轴转动，前一种转动称为“公转”，后一种转动称为“自转”。“公转”使得当一个模具在装料（或脱模）工位时，其他三个模具分别在加热、风冷、水冷工位。回转成型的周期性操作：装料—加热—冷却—脱模。

## 二、回转成型工艺的控制

### 1. 回转成型的树脂条件

用于回转成型的树脂主要有聚乙烯、改性聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯和 ABS 树脂等。

树脂的粒度和形状对成型工艺有很大影响。回转成型过程中，熔融树脂所需的热量是从模具壁通过热传导得到的，要取得良好的传热效果，原料颗粒间必须有尽可能大的接触面积。颗粒越细，其表面越大，热传导效果也就越好。细度相同的树脂，其比表面积的大小以立方体形的最大，薄片次之，球形最小。

### 2. 加热周期及影响因素

加热周期包括四部分：加热模具、把全部粉状物料加热到熔融温度、把物料熔结为三维网络结构及排除气泡和孔隙、使制品成为密实的均相结构。

(1) 加热温度的影响 加热温度越高，加热周期越短。对循环热风加热装置的加热室温度一般为  $285\sim 345^{\circ}\text{C}$ ；热油夹套装置的温度在  $190\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。当加热室温度从  $205^{\circ}\text{C}$  升高到  $315^{\circ}\text{C}$  时，高密度聚乙烯制品加热周期的变化如图 8-4 所示。

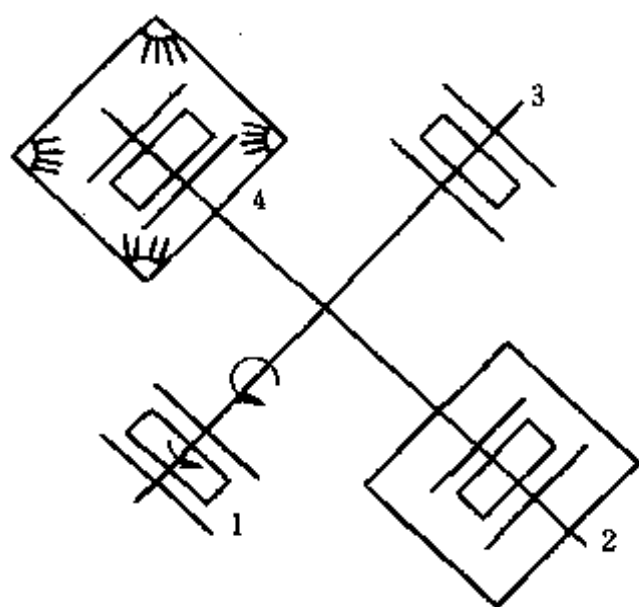


图 8-3 四工位回转成型过程示意图

1—装料或脱模；2—加热室；3—风冷；4—水冷

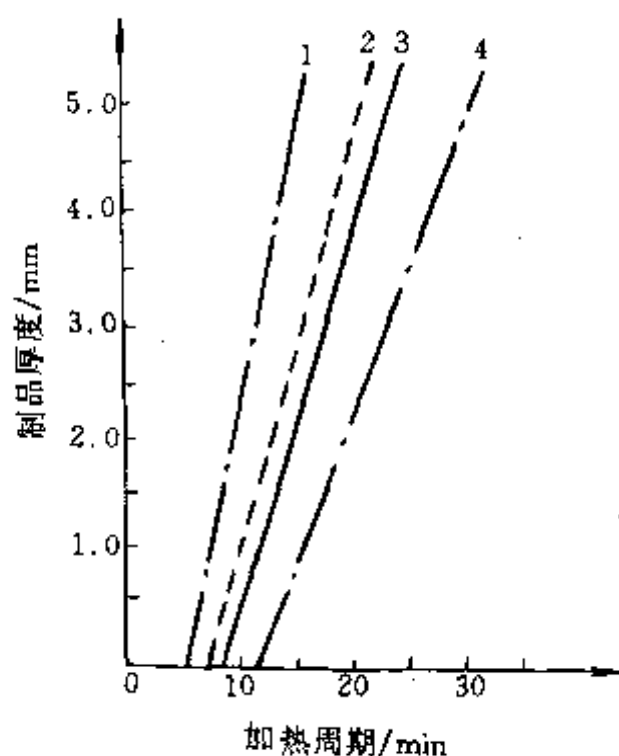


图 8-4 加热室温度和循环热风速度对加热周期的影响

1— $315^{\circ}\text{C}$  高速风；2— $315^{\circ}\text{C}$  低速风；

3— $205^{\circ}\text{C}$  高速风；4— $205^{\circ}\text{C}$  低速风

(2) 加热介质速度的影响 加热介质流动速度不同，加热模具所需时间可相差三倍。

(3) 制品壁厚的影响 塑料的熔结时间主要受制品壁厚控制。以聚乙烯为例，制品的壁厚增加 50%，熔结时间将增加 25% 左右，但制品壁厚超过 10mm 后，熔结时间将增加一倍。

(4) 模具材料的影响 由于加热模具所需时间是加热周期中的主要部分，因而模具材质对加热周期影响很大。在  $205^{\circ}\text{C}$  的条件下，厚度为 3.2mm 的镍制模具与厚度为 614mm 的铅模相比，前者的加热时间比后者少四分之一。

(5) 树脂熔体粘度的影响 熔体粘度小的树脂较易覆盖在模具内壁发生粘结, 在较短的加热周期内即达到最佳熔结状态。熔体粘度大的树脂达到最佳粘结状态的加热周期与熔结过度的加热周期很接近, 要制得最佳粘结的制品很困难, 薄壁制品尤其困难。

回转成型中, 加热周期太短, 则粉状树脂没完全熔结, 会致使制品表面粗糙, 制品不密实, 制品的拉伸强度、冲击强度和抗应力开裂性均不好。

加热周期过长, 会产生熔结过度, 制品内表面会变色, 内表面树脂发生氧化降解, 使制品低温冲击强度下降、抗应力开裂性及耐候性变坏。

为了制得具有理想性能的制品, 加热周期应正好使树脂达到最佳熔结状态。用热风加热回转模具时, 加热周期约 13~14min, 明火加热约需 9min。

### 3. 冷却温度和冷却时间

物料全部熔结后, 模具就由加热工位进入冷却工位。聚乙烯等结晶性材料, 其结晶增长速率变化对温度极为敏感。如果冷却不均匀, 将使制品收缩不均而发生翘曲, 因此应先将模具进行风冷, 再用冷水冷却。大型制品还应先经水雾喷洒, 然后再用水冷却, 必要时甚至要先用热水冷却。但冷却速度也不能过于缓慢, 以防聚合物形成较大球晶而使制品的冲击强度和抗应力开裂性下降。一般冷却时间为 9min 左右。

### 4. 模具自转和公转速度比

要制得壁厚均匀的制品, 模具的自转和公转速度及速比是非常重要的影响因素。自转速度不能太快, 否则产生的离心力会使粉料飞出模腔, 恰当的自转速度应保证模具每转一周就有一层料粘在模壁上。模具自转速度依赖于树脂粘度, 高粘度树脂在比较缓慢的转速下才能均匀覆盖在模腔表面。

模具公转速度一般比自转速度低, 通常为 1:4, 有时为 1:1 或 1:8 左右, 转速比值取决于制品形状和模具悬挂方式。表 8-2 为常见回转成型制品生产时所推荐的转速。

表 8-2 不同形状制品回转成型转速

制 品	转速/(r/min)		制 品	转速/(r/min)	
	公转	自转		公转	自转
正方形、球、特殊形状制品、带弯腿支架的矩形箱	8	10	扁平矩形中空制品(汽油桶、手提箱外套等)	4	15
长方形桶(卧式放置)	8	9		6	22.5
防冻装置管道	5	6		9.6	36
球或球形容器	8	9.75	弯管、扁平矩形制品	4	20
球形中空制品	6	9		5	25
	8	12		6	30
	10	15	圆桶(垂直放置)	4	24
	12	18			

## 三、回转成型模具

模具结构由制品形状决定, 但大体上是壳体结构, 为方便脱模, 一般采用对开模。模具壁厚应尽量薄, 这不仅可节省动力, 而且对制品的壁厚及性能都有直接影响, 模具壁太厚, 易导致模腔内物料温度不匀。模具的壁厚还与回转成型方式和加热系统有关, 用于热液体传导加热的模具, 壁厚应加厚, 一般为 12~15mm, 以保证因将液体快速加热所致的高温均匀分布, 不致发生过热点; 用于热风循环式加热的模具, 壁厚就薄一些, 一般为 5~7mm。

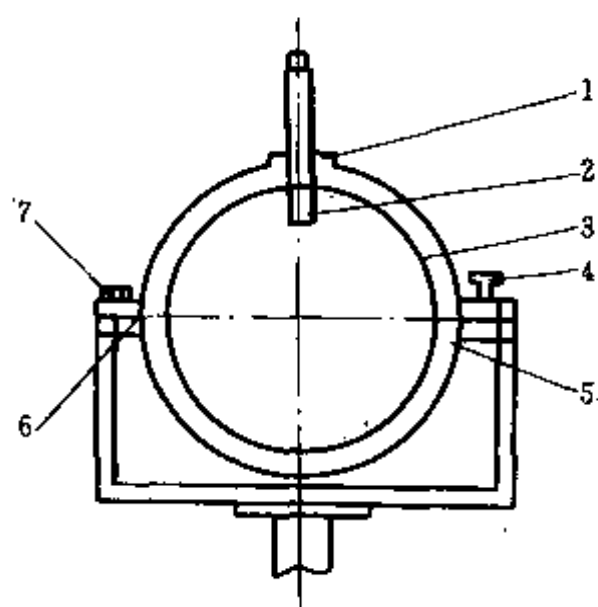


图 8-5 回转模具示意图

- 1—加料口；2—排气口；3—上片模；  
4—开模螺钉；5—下片模；6—固定模板；  
7—锁紧螺钉及定位销

料靠自身重量，随模具移动，在内壁形成均匀的熔融层，并逐渐达到完全熔化。随所用糊塑料的性质和制品厚度的不同，所需的旋转和加热时间约为 5~20min。塑料完全熔化后即可冷却，然后开模取出完整的空心制品。

模具应有排气口，以便排出因模内压力上升，低分子化合物分解而成的气体。\*排气口是一个薄壁金属氟塑料管，设在上盖或有孔的地方，伸到模腔的中心。为避免旋转时粉状树脂从排气口溢出，该孔要用玻璃丝、石墨粉之类材料填满。图 8-5 为回转模具示意图。

回转成型模具对材料强度要求不高，只要导热性、延展性、焊接性、耐热性好即可，钢和铝是最常见的材料。

#### 四、小型回转成型制品的生产

用聚氯乙烯糊生产小型制品时，先将一定量的糊塑料加入到型腔可以完全闭合的模具中，然后将模具合拢并将它固定在能够使其顺着两根或几根互相垂直的轴同时进行旋转的机器上（见图 8-6），模具一边旋转，一边用热空气或红外线对它进行加热。模具主轴的“公转”速度为 5~20r/min，次轴的“自转”速度为主轴的 0.2~1 倍，并且可以调整。模具内半液态物

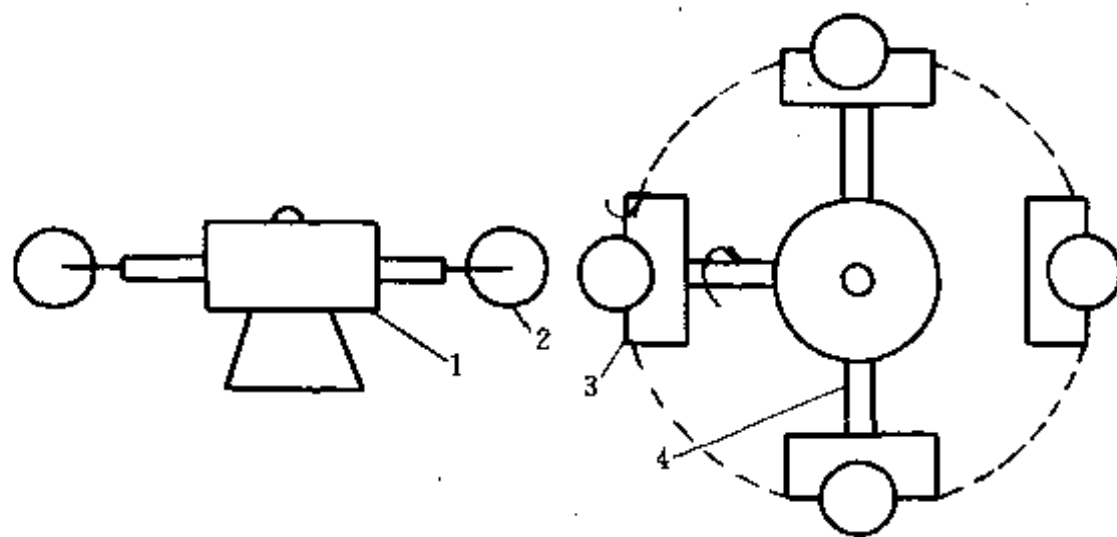


图 8-6 旋转机示意图

- 1—旋转机；2—模具；3—次轴；4—主轴

成型过程中，加热不能过快，否则制品厚度不易均匀。糊塑料的粘度低可提高制品厚度的均匀性，旋转速度快可增加糊塑料的流动性，使制品厚度均匀。

#### 五、大型中空制品的生产

目前较多使用聚乙烯生产大型容器，如贮槽，车船及飞机壳体或结构体。为使制品具一定韧性，常将高压聚乙烯（约占 70%）和低压聚乙烯（约 30%）混合使用，使用粉料。成型设备如图 8-7 所示。主轴由电动机经减速机械带动。主轴的转动带动模架和模具旋转，转速约为 7~28r/min。主轴的转动同时通过其他传动机械带动次轴转动，其转速为主轴的一半左右。整个装置固定在支承架上，并通过导轮作来回移动。成型时将配好的聚乙烯粉料加入模具中，闭模后固定在模具架上，将整个装置推入已加热的烘箱中，使联轴器与传动机械啮合。关闭

烘箱，开动电机，模具即在烘箱内朝着两个方向同时旋转。烘箱温度维持在  $230^{\circ}\text{C}$  左右。温度较高可加速物料的熔融，缩短生产周期，易于排出气泡，制品表面光洁。但温度过高容易使制品变色。保温及旋转时间随制品大小和厚薄而定。待物料全部熔融后，从烘箱中推出支承架，模具在转动下自然冷却或经喷水冷却后才能开模取出制品。

在实际生产中，聚乙烯粉料在配制时加入  $1\% \sim 2\%$  抗氧剂，可防止其在高温下发生氧化。加入  $5\% \sim 10\%$  石蜡，可改善其熔融流动性能，在较低的成型温度下即可制得内壁光滑的制品，但制品刚性会有所下降。某些在加热下易氧化变色、变质的塑料，如聚酰胺，整个成型过程应在惰性气体保护下进行。

选择适宜的脱模剂也是很重要的。目前比较理想的脱模剂是有机硅类。

近年来生产交联聚乙烯回转成型制品有较大的进展，其特点在于制品的耐油性、耐应力破坏及冲击性能都比较高，并且适于生产带嵌件的中空制品。

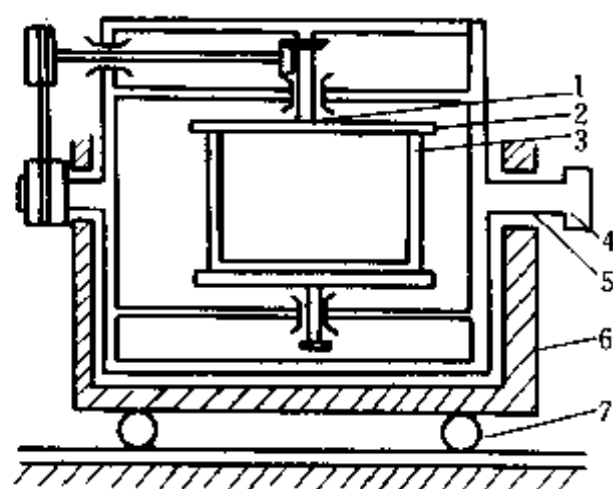


图 8-7 滚塑设备示意图

1—次轴；2—模架；3—模具；4—联轴器；  
5—主轴；6—支承架；7—导轮

### 第三节 热成型

热成型是利用热塑性塑料的片材作为原料来制造塑料制品的一种方法。制造时，先将裁成一定尺寸和固定形样的片材夹在框架上并将它加热到具有一定塑性，然后借施加的压力使其贴近模具的型面，从而得到与型面相仿的形样。成型后的片材经冷却后，从模具中取出，最后经过适当的修饰即成为制品。

热成型方法制品的特点是：①壁厚薄，用作原料的片材厚度一般只有  $1 \sim 2\text{mm}$ ，甚至更薄，制品的厚度比这一数值还小；②热成型制品的表面积可以很大，小型制品如杯、碟和其他日用器皿、医用器皿、电子仪表附件、收音机与电视机外壳、玩具、帽盔；③大型制品有汽车部件、建筑构件、化工设备及飞机舱罩等。

与注射模塑相比，热成型方法的另一特点是生产效率高，如采用多槽模生产时，每分钟产量可高达 1500 件。设备较简单、投资少。但由于所采用的原料是片材，故加工成本较高且后加工工序多。由于它能制造面积大的制品，且设备投资少，故近年来发展较快。

#### 一、热成型的基本方法

##### 1. 差压成型

差压成型是热成型方法中最简单的一种，也是最简单的真空成型。它的实施方法是：先用夹持框将片材夹紧在模具上并用加热器进行加热，当片材被热至足够的温度时，移开加热器，且采用适当措施使片材两面具有不同的气压，产生差压有两种方法。一种是从模具底部抽空，称为真空成型。其成型的基本过程是借助已预热片材的自密封能力，将其覆盖在阴模腔的顶面上形成密封空间，当密封空间被抽真空时，大气压即使预热片材延伸变形而取得制品的型样，如图 8-8 所示。另一种是从片材顶部通入压缩空气，称为加压成型。其成型的基本过程是：放在阴模顶面上的已预热过的片材，其上表面与盖板形成密闭的气室，向此气室内通入压缩空气后，高压高速气流产生的冲击式压力，使预热片材以很大的形变速率贴合到模腔壁上，这一过程如图 8-9 所示。

差压成型制得的制品的特点是：①结构上比较鲜明，精细部位是与模具贴合的一面，光洁度较高。②成型时，凡片材与模面在贴合时，后贴合的部位，其厚度小，厚度分布如图 8-8 所示。

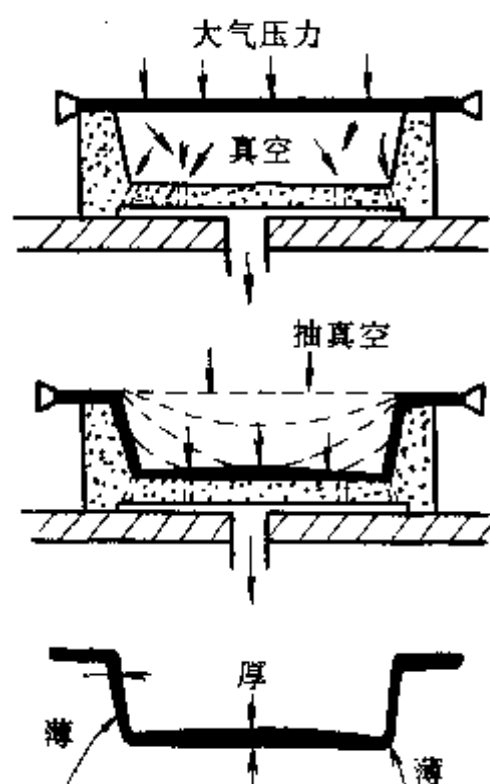


图 8-8 真空成型

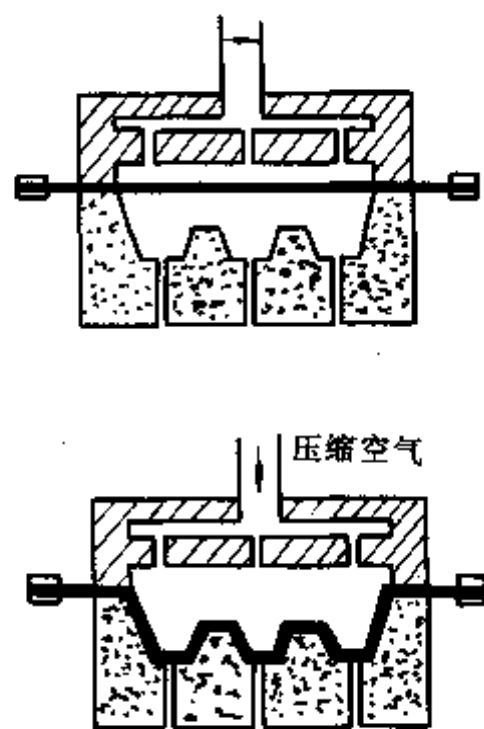


图 8-9 加压成型

用于差压成型的模具都是单个阴模，也可不用模具。不用模具时，片材就夹持在抽空柜（真空成型时用）或具有通气孔的平板上（加压成型时用），其情况分别见图 8-10 和图 8-11。成型时，抽空或加压只进行到一定程度即可停止。这种方法主要形成碗状或拱顶状构型物件，其制品特点是表面十分光洁，但不能制造出像模具那样一致的形状。然而为了特定产品，还充分认可这种成型技术并照常采用。例如，许多天窗、仪器罩和窗附属装置都按这种方式生产。

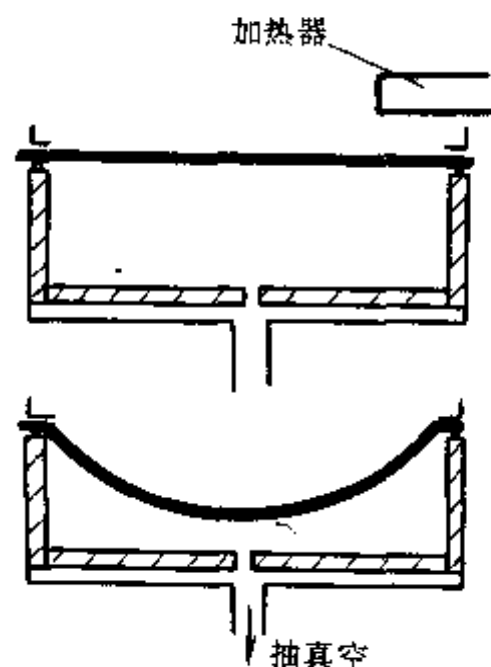


图 8-10 不用模型的真空成型

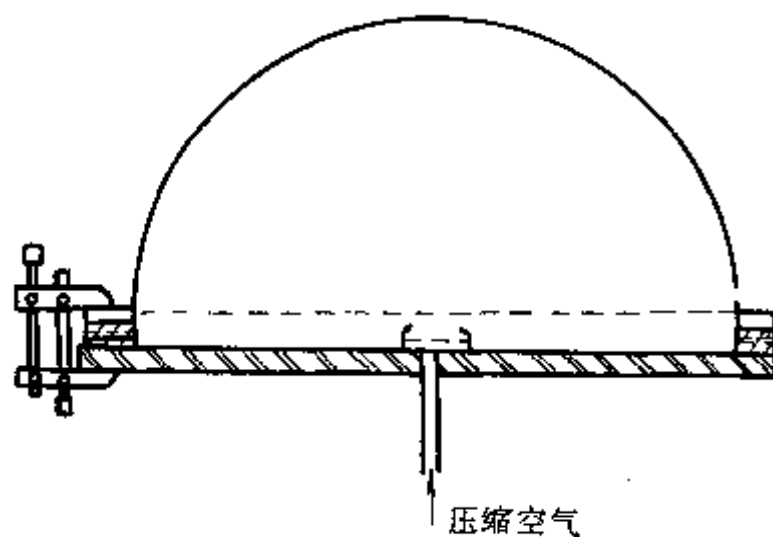


图 8-11 不用模型的加压成型

## 2. 覆盖成型

覆盖成型多用于制造厚壁和深度大的制品。它的实施步骤是：①模具安装定位。成型时夹紧的片材移动并覆盖于模具之上。②夹片加热。将塑料片材夹持于阳模上方，并进行预热使片材软化。③片材接触模具。片材预热好后，用适当的机械力移动框架将片材扣覆在模具上，使模具下表面边缘处产生一种密封效应。④抽真空成型。当软化的塑料与模具表面间达

到良好密封时,模底抽真空。软化和覆盖的塑料片材与模具间能夹藏空气,此空气靠抽真空而排出,这就使片材与模面完全贴合。⑤吹气脱模。当成型制件与较冷的模具接触而完全冷却时,从模底吹气,制品脱模。⑥完成周期。脱模后,夹片机构上移,准备成型下一制品。整个过程如图 8-12 所示。

由覆盖成型所制制品的特点是:

①与差压成型一样,与模面贴合的一面表面质量较高,在结构上也比较鲜明和细致。②壁厚的最大部位在模具的顶部,而最薄的部位则在模具侧面与底面的交界区。③制品侧面上常会出现牵伸和冷却的条纹。造成条纹的原因在于片材各部分贴合模面时间上有先后之分。先与模面接触的部分先被模具冷却,因而在后继的扣覆过程中,其牵引行为就不如没有冷却的部分强。这种条纹通常以接近模面顶部的侧面处最多。

覆盖成型所用模具为单个阳模。一般制品设计规则是深度与直径之比为 1:1,对于可深度拉伸的片材,如压延聚氯乙烯,其比例可提高到 1.5:1。此成型法在应用中多用于制造家用电器,如电冰箱门和内部部件,但不利于制备有轻微倾角的制品。

### 3. 柱塞助压成型

差压成型的凹形制品底部偏薄,而覆盖成型的凹形制品侧壁偏薄,为了把这两种方法结合使用以扬长避短,产生了柱塞助压成型的方法。此法又有柱塞助压真空成型和柱塞助压气压成型两种,分别见图 8-13 和图 8-14。真空法选用阴模,先用夹持框将片材紧夹在模具上,并用加热器将片材加热至足够的温度,在真空抽吸之前,用柱塞将热软的片材压入模具型腔,然后借真空抽吸把片材拉离柱塞,并贴附于模具型腔内壁。气压法的过程与真空法相似,只是当柱塞将片材压入模具型腔后,随即通入压缩空气将片材吹制成型。柱塞压入片材的速度很快,可达 750mm/s。而当片材一经真空抽吸或压缩空气吹压,柱塞立即抽回。成型的片材经冷却、脱模和修整后,即成为制品。

为了得到厚度更加均匀的制品,还可使用气胀柱塞助压成型的方法。它的实施方法是:在柱塞下降之前,从模底送进压缩空气使热软的片材预先吹塑成上凸适度的泡状物,然后柱塞压下,再真空抽吸或空气压缩使片材紧贴模具型腔而成型,如图 8-15 所示。前者称气胀柱塞助压真空成型,后者称为气胀柱塞助压气压成型。气胀柱塞助压成型是采用阴模得到均匀制品的最好方法,它特别适合于大型深度拉伸制品的制作。冰箱的内箱,多采用此法成型。

柱塞助压成型制品的最大特点是厚度分布均匀,其他特点与差压成型相似。

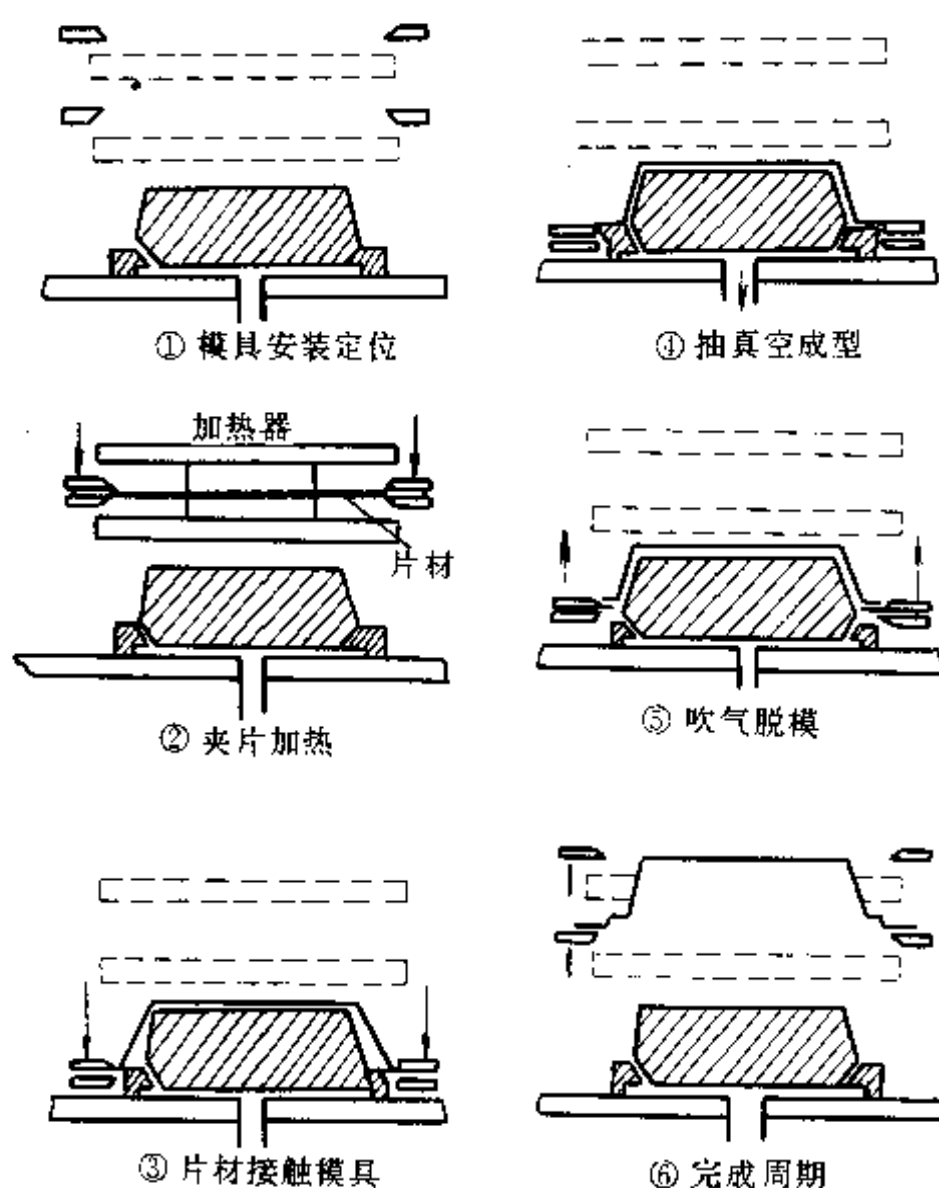


图 8-12 覆盖成型



#### 4. 回吸成型

回吸成型技术有真空回吸成型、气胀真空回吸成型和推气真空回吸成型等。

真空回吸成型如图 8-16 所示。用这种方法成型时，其最初几步，如片材的夹持，加热和真空吸进等都与真空成型相似。当热就的片材已被吸进模内而达到预定深度时，则将模具从上部向已弯曲的片材中伸进，直至模具边沿完全将片材封死在抽空区上为止。而后，打开抽空区底部的气门并从模具顶部进行抽空。这样，片材就被回吸而与模面贴合。在冷却，脱模和修整后即成为制品。

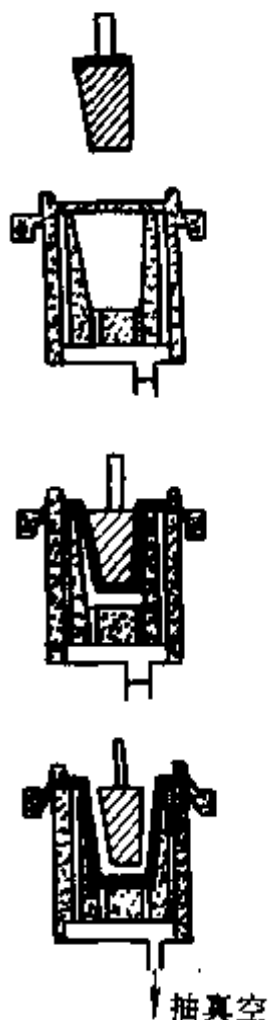


图 8-13 柱塞助压真空成型

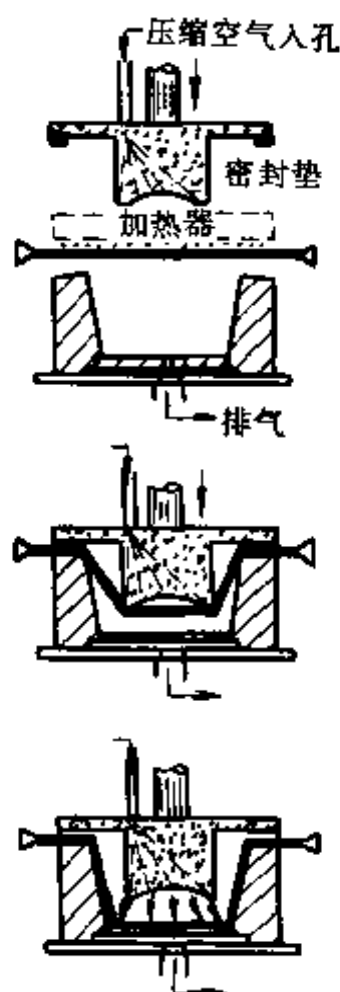


图 8-14 柱塞助压气压成型

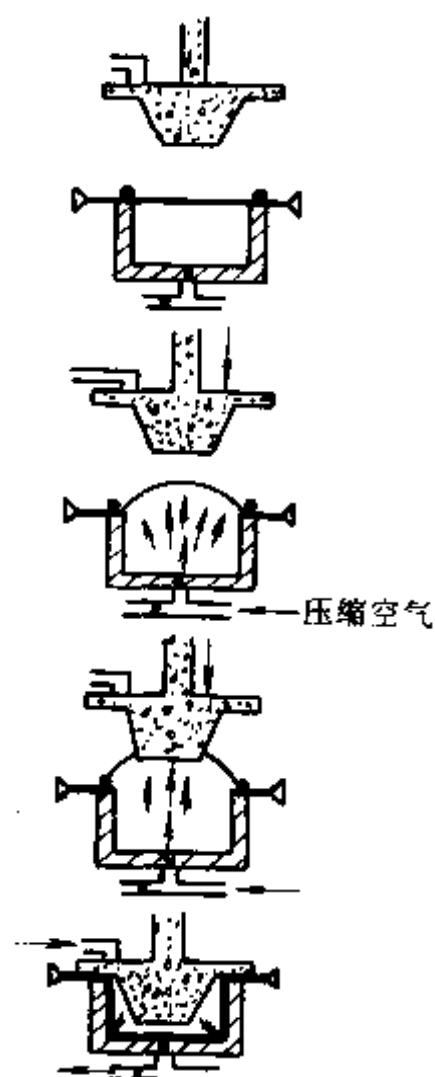


图 8-15 气胀柱塞助压真空成型

气胀真空回吸成型如图 8-17 所示。这种成型技术使片材弯曲的方法不是用抽空而是靠压缩空气。压缩空气从箱底引入，使热就的片材上凸成泡状物，达到规定高度后，用柱模将上凸的片状物逐渐压入箱内。在柱模向压箱伸进的过程中，压箱内维持适当气压，利用片材下部气压的反压作用使片材紧紧包住柱模。当柱模伸至箱内适当部位致使模具边缘顶部完全将片材封死在抽空区时，打开柱模顶部的抽空气门进行抽空。这样片材就被回吸而与模面贴合，完成成型，在冷却、脱模和修整后即成为制品。

推气真空回吸成型如图 8-18 所示。成型时片材预成泡状物，不是用抽空和气压而是靠边缘与抽空区作气密封紧的模具上升。模具升至顶部适当位置时，即停止上升。随之就从其底部进行抽空而使片材贴合在模面上，经冷却、脱模和修整后即成为制品。

#### 5. 对模成型

这种方法如图 8-19 所示。它是采用两个彼此扣合的单模，即配对的单模来成型的。成型时，先将片材用框架夹持于两片之间并用可移动的加热器对片材进行加热，当片材已被热至足够温度时，移去加热器并将两片合拢。合拢时上片或下片的升降通常由液压机操纵，而在合拢过程中，片材与模具间的空气则由设置在模具上的气孔向外排出。经冷却、脱模和修整

后即成为制品。

对模成型制造的制品的特点是：①复制性和尺寸准确性好；②结构上可以复杂些，甚至可以制成具有花纹或刻字的表面；③厚度的分布在很大程度上依赖于制品的式样。



图 8-16 真空回吸成型

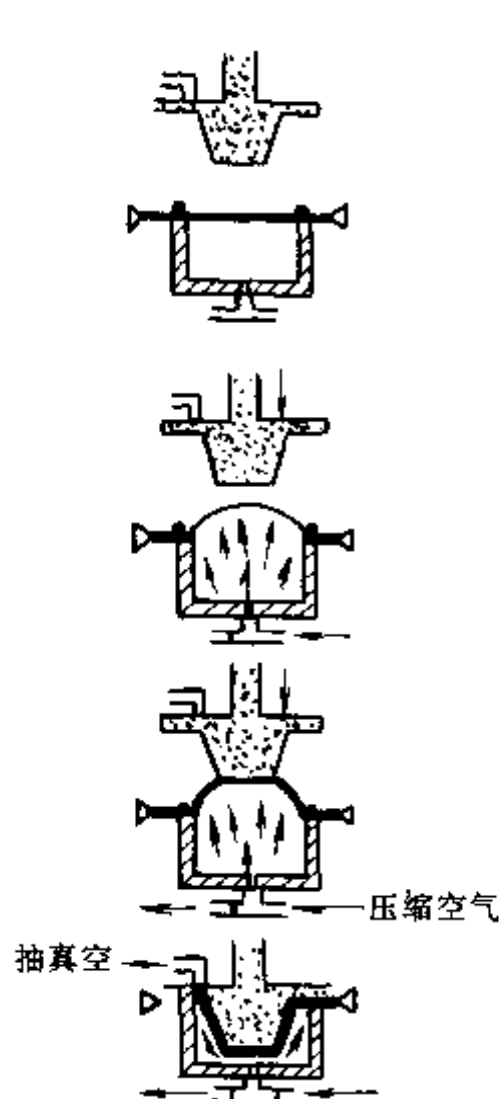


图 8-17 气胀真空回吸成型

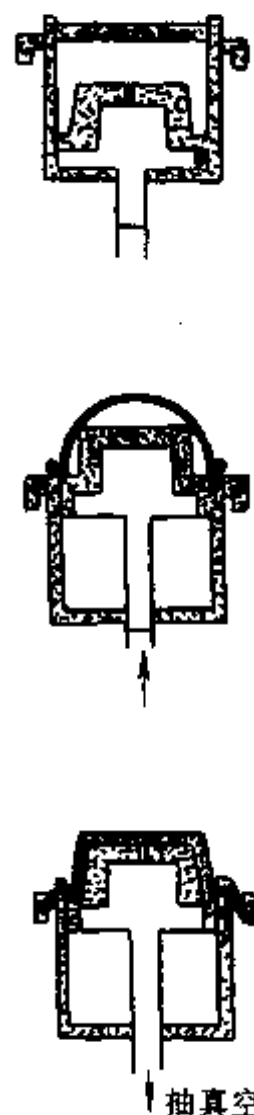


图 8-18 推气真空回吸成型

## 6. 双模成型

双模成型是用热成型方法生产中空制品的一种代表性方法。它是由两卷塑料片材自动地加料，一片位于另一片之上，两片之间相隔有一定的距离，通过加热工位进入成型工位。一根吹针伸入两片之间，上下模闭合并夹住两张片材，并切除模具四周的余料。高压空气从吹针引入两片之间。在模具壁中抽真空，使片材形成中空制品，冷却后开模，制件移向脱模工位，同时后两张片材重又进入成型工位。图 8-20 为双模成型过程示意图。

此法的一种变化是用聚氨酯泡沫塑料代替压缩空气充入两片之间，聚氨酯粘结两层表面，形成结实的夹芯结构。这种技术可用于制造聚氨酯泡沫填充的船体。

## 二、热成型用塑料

热成型用原料均为热塑性塑料片材，主要有纤维素塑料、氯乙烯类塑料、苯乙烯类塑料、聚烯烃类塑料及其他工程塑料等。作为原料的片材概用浇铸、压延或挤出方法制造。

### 1. 纤维素塑料

包括醋酸纤维素和乙酸丁酸纤维素。可用于制造透明的包装容器，但这种材料易燃烧，故目前使用不多。

### 2. 氯乙烯类塑料

包括软聚氯乙烯、硬聚氯乙烯和氯乙烯共聚物。硬聚氯乙烯极坚韧，适合于室外使用，多用于制造小型船体、滑槽、盘、机壳等部件，其表面可压上花纹。软聚氯乙烯可用于制造手提箱和汽车中的内门板及装饰件等。

### 3. 苯乙烯类塑料

包括聚苯乙烯、苯乙烯共聚物。其中 ABS 树脂机械强度好, 可用于制造大型精致结构的制品, 如飞机、汽车和某些设备的部件、冷藏车的衬材等。双轴定向的聚苯乙烯片材可制小型包装容器、护罩等。

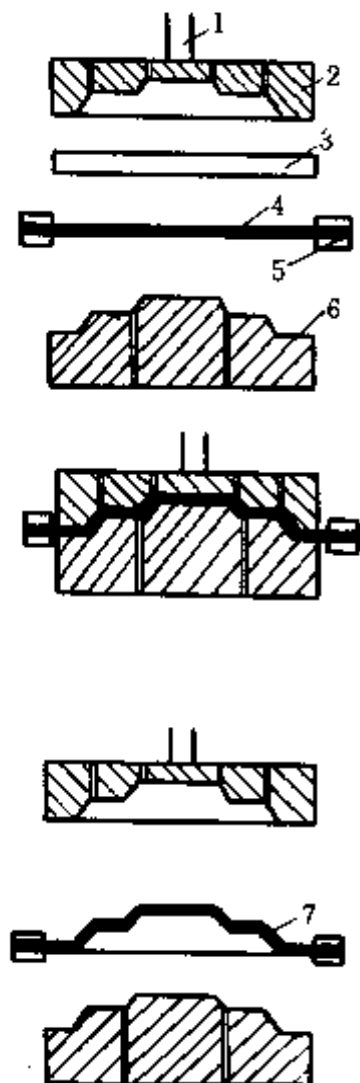


图 8-19 对模成型

1—压机柱塞; 2—阴模; 3—加热器; 4—塑料片材;  
5—夹持架; 6—阳模; 7—成型后的制品

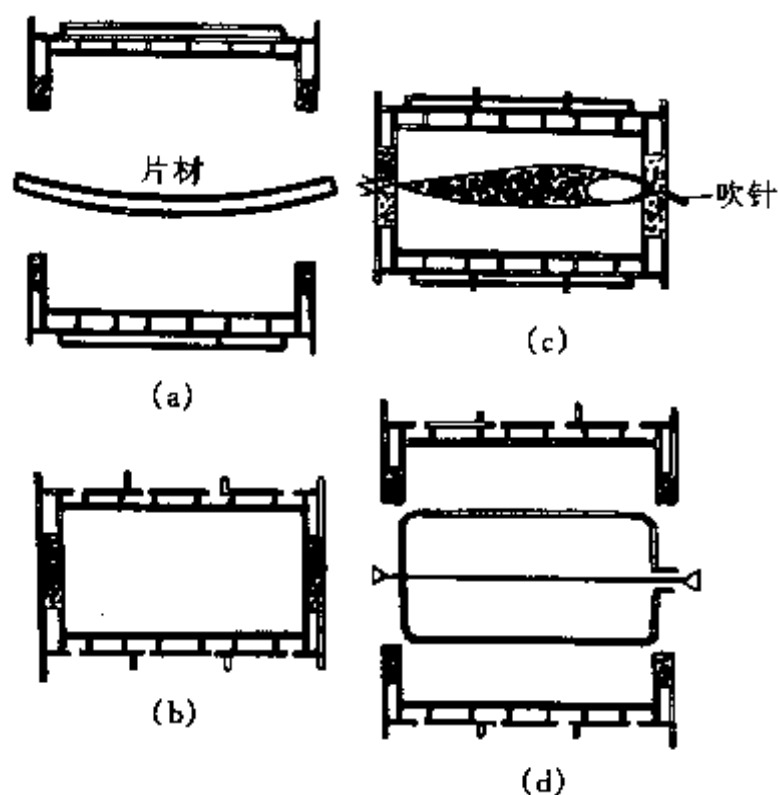


图 8-20 双片热成型

(a) 塑料片进入成型工位;  
(b) 吹针伸入片材之间的模具闭合;  
(c) 真空和压缩空气作用冷却; (d) 开模取出制品

### 4. 聚烯烃类塑料

包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯等。

### 5. 丙烯酸酯类塑料

主要有聚甲基丙烯酸甲酯, 它具有透光性强和优异的抗老化和抗冲击性, 可制造飞机舱罩、灯罩、天花板等。

### 6. 其他工程塑料

包括聚碳酸酯、聚砜、改性聚苯醚及含氟塑料。其中聚对苯二甲酸乙二醇酯是一种较刚性的材料, 且具有优异的电性能, 适用于制作电视机显像管的盖和衬里, 无线电扬声器隔膜以及表面型包装。

聚碳酸酯是一种透明材料, 其机械强度高, 常用来制造飞机部件、仪表部件、医疗器皿、照明部件及包装容器等。

## 三、热成型的设备

热成型包括片材的夹持、加热、成型、冷却和脱模五个工序。

按供料方式成型设备可分为分批进料和连续进料两种类型。分批进料多用于生产大型制

件, 采用的原料一般是不易成卷的厚型片材, 但这种设备同样也适合于用薄型片材生产小型制件。工业上常用的分批进料设备是三段轮转机。这种设备按装卸、加热和成型的工序分作三段。加热器和模具设在固定区段内, 片材由三个按  $120^\circ$  角度分隔且可以旋转的夹持框夹持, 并在三个区段内轮流转动, 如图 8-21 所示。连续式进料的设备通用为生产薄壁小型的制件, 如杯、盘等, 而均属于大批生产。其中供料虽属连续性的, 但其运移仍然是间歇的, 间歇时间自几秒到十几秒不等。设备也是多段式, 每段只完成一个工序, 如图 8-22 所示。

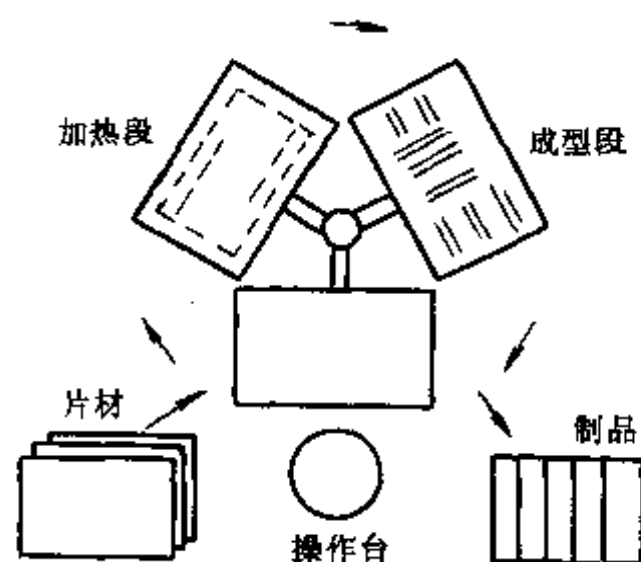


图 8-21 三段轮转机操作示意图

### 1. 加热系统

为片材的加热方法可以是热板的传导, 也可是红外线的辐照。供给热板热量的方法有油、电、过热水和蒸汽等。较厚的片材通常用另外的烘箱进行预热, 以减轻成型机的负荷, 并提高生产效率。

目前成型机的加热器几乎都是红外线辐照式。红外线的辐照效率依赖于加热器的温度、辐照的密度、片材与加热器的距离及片材吸收辐射线的性能。因此所有设备对前三项都有一定的规定并附有准确有效的调整和控制装备。加热器的温度一般为  $370\sim 650^\circ\text{C}$ ; 功率约为  $3.5\sim 6.5\text{W}/\text{cm}^2$ 。使用时片材与加热器的距离变化范围为  $8\sim 30\text{cm}$ 。片材厚度大于  $3\text{mm}$  时, 应使用在片材上下各用一套加热器的两面加热方法, 且下加热器温度比上加热器低, 以防止片材加热时的过分下垂。

成型完成后对初制品的冷却, 应越快越好。冷却方法有内冷与外冷两种: 内冷是通过模具的冷却来使制品冷却的。外冷是用风冷法或空气-水雾法。

成型中, 模具温度一般约保持在  $45\sim 75^\circ\text{C}$ 。金属模具, 将温水循环于模内预设的通道即可。非金属制造的模具, 由于传热性较差, 只能采用时冷时热的方法来保持它的温度。加热时用红外线辐照; 而冷却则用风冷。

### 2. 夹持系统

夹持框架由上下两个机架组成。上机架受压缩空气操纵, 能均衡有力地将片材压在下机架上。压力范围为  $0.5\sim 5\text{t}$ 。框架上有自动补偿压力的装置, 使夹持压力不会因片材厚度不同而不均。夹持片材应具可靠气密性, 以防成型时漏气或滑动。

### 3. 真空系统

需用抽空的热成型设备, 一般都附有自给的抽空设备, 只有在设备数量较多的工厂中才使用集中抽空系统。自给设备中采用的真空泵多是叶轮式的, 所能达到的真空度通常是

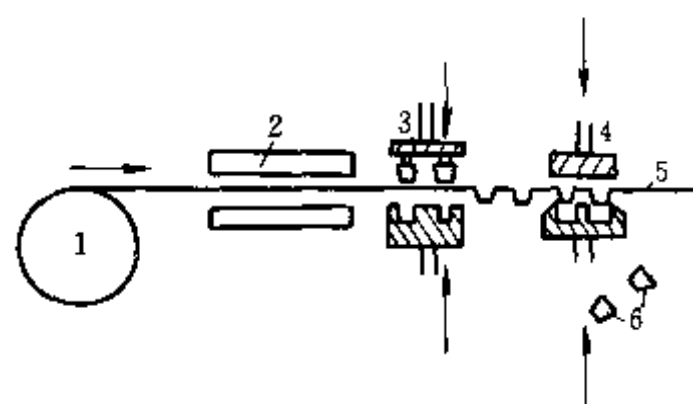


图 8-22 连续进料式的设备流程图

1—片料卷; 2—加热器; 3—模具; 4—切边;  
5—废片料; 6—制品

69.33kPa, 有时亦可达 89.33kPa。集中抽空系统的大小视工厂生产及发展要求单独设计。采用真空泵的类型有叶轮式和蒸汽喷射式等。

#### 4. 压缩空气系统

压缩空气除大量应用于成型外, 还有相当一部分是用于脱模、初制品的外冷却、操纵模具和框架的运动和运转片材的。压缩空气系统也有自给和集中两种形式。中等大小设备所附的空气压缩机多为单级或双级的压气机, 其定额容量约为  $0.15 \sim 0.3 \text{ m}^3/\text{min}$ , 压力范围  $6 \sim 7 \text{ MPa}$ 。任何压缩空气系统均应附有贮压器, 以平稳所施的压力。

#### 四、模具

塑料片材热成型所用的模具, 既可由钢材也可以由其他材料, 如木材 (硬木和压缩木料)、石膏、塑料 (酚醛、环氧塑料等)、铝等材料制成。选用制模材料的主要依据是制品的生产数量和质量。试制产品时, 一般用硬木或石膏作模, 产量不大的用塑料, 高产量或高质量 (表面光洁度高或结构较为精细的) 的可用铝或钢。

热成型中, 既可以用阴模也可以用阳模。通常, 用阴模成型的制品由于在底部减薄作用, 其深度不可能像阳模成型那样深。一般规律是: 如果制品的任何部分的深度超过制品最窄处宽度的一半, 则最好不要用阴模。

模具表面光洁与否与制品表面的光洁度有密切的关系, 高度抛光的模具将制得表面有光泽的制品。由于各种塑料有其自身的热强度和拉伸强度以及对模面的粘附性, 所以对模面的要求也不尽相同。比如聚烯烃用光滑模面成型就比较困难, 因此用于该种塑料热成型的模具, 其表面应适当糙化。

由热成型制成的制品, 其收缩率均在  $2\% \sim 9\%$ 。为求得制品尺寸的精确, 设计模具时应对此种收缩率给予考虑。

无论采取何种成型方法, 模具均应具有适当的排气孔。排气孔的设置可缩短成型时间, 保证制品质量。

#### 五、成型工艺

表 8-3 加热时间与片材 (聚乙烯)  
厚度的关系

项 目	数 量		
片材的厚度/mm	0.5	1.5	2.5
加热到 $121^\circ\text{C}$ 需要的时间/s	18	36	48
单位厚度加热时间/(s/mm)	36	24	19.2

实验条件: 加热器的温度,  $510^\circ\text{C}$ , 加热功率  $4.3 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 加热器与片材间的距离  $125 \text{ mm}$ 。

##### 1. 加热

将片材加热到成型温度所需的时间, 一般约为整个成型周期的  $50\% \sim 80\%$ 。因此考虑如何缩短加热时间是有重要意义的。加热 (或冷却) 片材的时间, 随片材厚度和比热的增大而加多, 但却随片材的导热系数和传热系数的增大而减少。在相同条件下, 对不同厚度的一种片材进行加热, 其情况见表 8-3。

采用的片材应力求厚薄均匀, 不然会出现温度不均的现象, 从而使制品具有内应力。塑料片材的厚薄公差通常不应大于  $4\% \sim 8\%$ , 否则就应延长加热时间, 让热传至厚壁内部。由于塑料的导热系数小, 在加热厚片材时, 如果采用加热功率较大的加热器或加热器离片材太近, 容易发生烧伤, 此时最好采用双面加热、预热或高频加热来缩短加热时间。成型温度的下限应以片材在牵伸最大的区域内不发白或不出现明显的缺陷为度, 而上限则是片材不发生降解和不会在夹持器上出现过分下垂的最高温度。以 ABS 为例, 其最低成型温度可至  $127^\circ\text{C}$ , 上限可达  $180^\circ\text{C}$ , 用快速真空成型低牵伸制品时, 成型温度约为  $140^\circ\text{C}$  左右。深度牵伸的制品, 温度约为  $150^\circ\text{C}$ , 只有较为复杂的制品才用偏高的成型温度, 约为  $170^\circ\text{C}$ 。

各种塑料片材的成型条件和热膨胀系数见表 8-4 所示。

## 2. 成型

成型时最容易产生的毛病是制品厚薄不均，其主要原因是制品各部分所受牵伸不同。此外，牵伸或拖曳片材的速度快慢也会影响制品厚度均匀性。一般速度应尽可能快，这对成型本身和缩短成型周期均有利，因而有时甚至将孔改为长而窄的缝。例如电冰箱衬套成型时，用正常的真空孔，抽气时间需 2~5s，而改用长窄缝后，抽气时间可降至 0.5s。牵伸速率还取决于片材的厚度，薄型片材的牵伸一般都应快于厚型的。

表 8-4 各种塑料片材的成型条件和热膨胀系数

塑 料 种 类	成 型 条 件				热膨胀系数  10 <sup>-6</sup>  cm/(cm·C)
	成型温度/℃		模具温度  ℃	辅用柱塞  温度/℃	
	最佳值	最低值			
硬聚氯乙烯	135~180	93~127	41~46	60~149	6.6~8
聚乙烯(低密度)	121~191	107	49~77	149	15~30
聚乙烯(高密度)	135~191	121	64~93	149	15~30
聚丙烯	149~202				11
聚苯乙烯(双轴定向)	182~193		49~60	116~121	6~8
苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物	149~177	140~160	72~85		48~11.2
聚甲基丙烯酸甲酯(铸塑)	143~182				
聚甲基丙烯酸甲酯(挤出)	110~160				7.5~9.0
醋酸纤维素	132~163	99~121	52~60		8~6
聚酰胺-6	216~221	210	77~93		10
聚酰胺-66	221~249				10
聚对苯二甲酸乙二酯(定向)	177~254				
聚对苯二甲酸乙二酯(非定向)	177~204				

成型时，如果在所有方向上的牵伸都是均匀一致的，则制品各向上的性能就不会出现不同。但这种牵伸在实际中很难遇到。实践证明：在正确的成型温度下，如果单向牵伸的数值和双向牵伸的差值都保持在一定范围内，则制品的各向异性程度不会很大。

## 3. 冷却脱模

在片材热成型中，为了缩短成型周期，一般都要采用人工冷却的方法。冷却分内冷和外冷两种，它们既可单独使用也可组合使用。成型好的制品必须冷却到变形温度以下才能脱模。例如聚氯乙烯为 40~50℃，醋酸纤维素为 50~60℃，聚甲基丙烯酸甲酯为 60~70℃。冷却不足，制品脱模后会变形。

# 第四节 塑料的涂层与印刷

## 一、塑料涂层

利用塑性溶胶或有机溶胶涂覆于布或纸等基材的表面，制成仿皮革制品、漆布或塑料壁纸等，或将粉状塑料涂覆于金属表面的工艺都称为塑料的涂层工艺。塑料的金属涂层制品，在某种程度上既可保持金属原有的特点，又具有塑料的特性。这些涂层制品性能好、成本低，对



国民经济有重大意义。

### (一) 布(或纸)基的涂层工艺

布(或纸)基的涂层工艺通常分为压延法和涂覆法两种。

#### 1. 压延法

将聚氯乙烯压延成的薄膜与基材贴合成为人造革的方法称为压延法。压延法生产人造革可分为贴胶法和擦胶法两种,其中贴胶法又分内贴法和外贴法。详见第四章的PVC人造革的压延成型工艺。

#### 2. 涂覆法

先将聚氯乙烯塑性溶胶均匀地涂(或刮)在基材上,而后再对它进行热处理使其成为涂层制品,这种方法称为涂覆法。涂覆法可分为直接涂覆和间接涂覆。

(1) 直接涂覆 直接涂覆是把聚氯乙烯塑性溶胶直接涂覆在经过预处理的布基上,再使其通过熔融塑化、轧花、冷却、表面处理等工序成为人造革的工艺。用这种工艺可生产各种布基的普通人造革、贴膜革和泡沫革。其工艺流程如图8-23所示。涂覆方法有刮刀法和辊涂法两种。

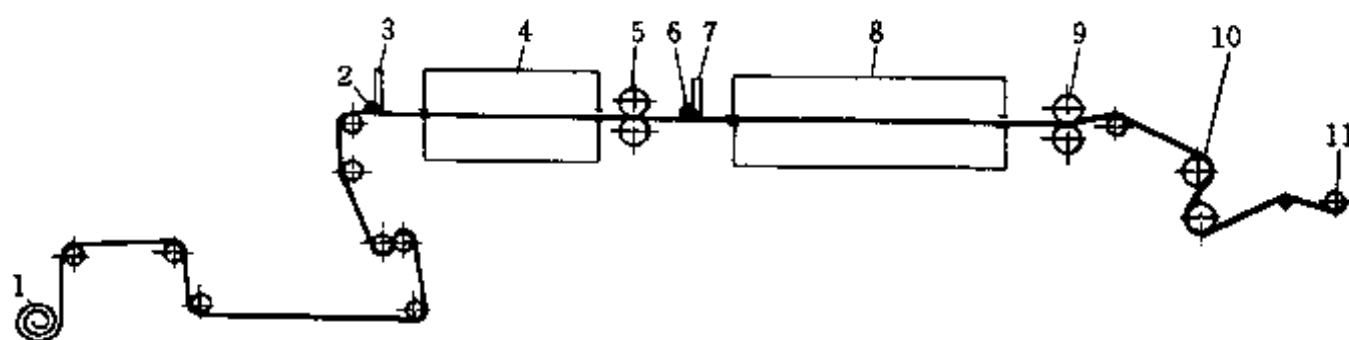


图 8-23 直接涂覆法工艺流程图

1—布基; 2—塑性溶胶(底胶); 3—刮刀; 4—烘箱; 5—压光辊; 6—塑性溶胶(面胶);  
7—刮刀; 8—烘箱; 9—压花辊; 10—冷却辊; 11—成品

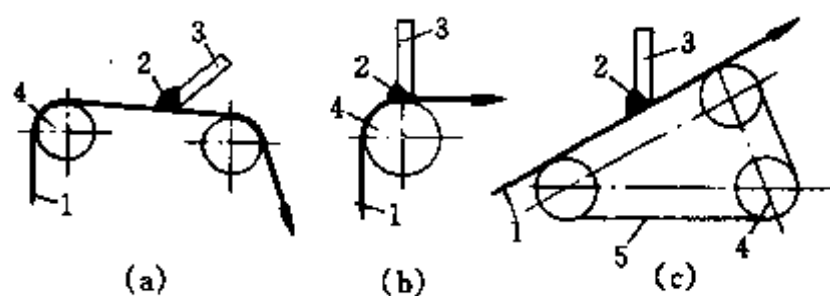


图 8-24 刮刀法涂覆示意图

1—布匹(或纸); 2—塑性溶胶; 3—刮刀;  
4—承托辊; 5—输送带

a. 刮刀法,主要用于布基的刮涂,其装置可见图8-24。

b. 辊涂法,用辊筒将塑性溶胶涂覆在基材上的方法称为辊涂法。目前常用的是逆辊涂胶法。逆辊涂胶装置示意图见图8-25。采用这种装置涂胶时,不仅对布(或纸)的强度要求不高,涂层厚度可变化或可精确控制,而且一次就可涂上较厚的涂层。其次是涂层的表面质量及涂层与基材的贴紧程度比刮刀法好。

(2) 间接涂覆法 直接涂覆法不宜采用强度较低的布基、纸基及易产生变形的针织布基,增塑剂也易渗入布基。为了克服这一缺点,产生了间接涂覆法。间接涂覆法是将塑性溶胶用刮刀法或逆辊涂覆的方法涂覆到一个循环运转的载体上,通过预热烘箱使溶胶在半凝胶状态下与布基贴合,再使其进入主烘箱塑化或发泡。然后冷却并将其从载体上剥下,再经轧花、表面涂饰处理即可成为成品的成型方法。

在同一载体上如用两台涂覆机即可进行二次涂覆,例如做泡沫人造革时,第一次可涂一层薄而不含发泡剂的涂层,以形成耐磨的面层;第二次可涂较厚并含发泡剂的涂层,以形成

柔软而有弹性的泡沫层，然后贴上布基就形成既有表面耐磨性，又有柔软性特点的双层结构泡沫人造革。其工艺流程如图 8-26 所示。

## (二) 金属材料的涂覆

在金属表面涂覆塑料常用的方法有火焰喷涂、流化喷涂、热熔喷涂、悬浮液涂覆和静电喷涂等。涂覆用的塑料都是粉状的，细度在 80~120 目之间。为了提高涂层与金属之间的粘结力，涂覆前须对金属进行表面处理，使表面无尘、干燥、无锈迹及油脂等。涂层与各种金属粘结的牢固程度，按钢、铸钢、铸铁和有色金属的顺序依次减弱。

### 1. 火焰喷涂

将粉状或糊状塑料通过喷枪发射的火焰变成熔融或半熔融状态，并随火焰的气流喷射到金属表面而结成塑料涂层的方法称为火焰喷涂。火焰喷涂的涂层厚度约为 0.1~0.7mm。火焰喷涂主要设备装置如图 8-27 所示。优点是：设备投资不大，对罐槽内部和大型工件的喷涂比其他方法有效。

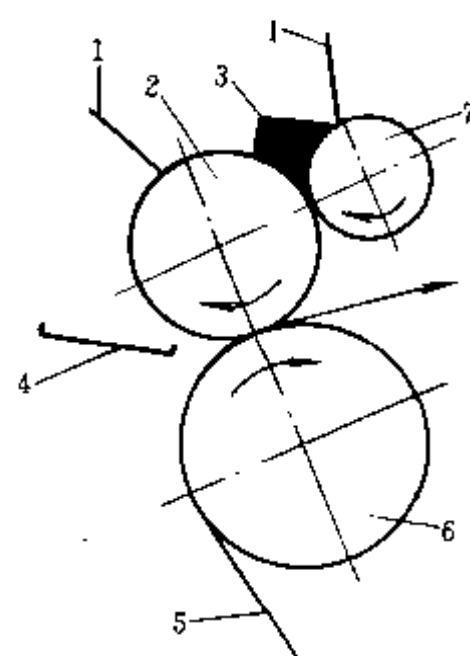


图 8-25 逆辊涂胶

1—调节板；2—涂胶辊；3—聚氯乙稀糊；4—接料盘；5—布匹或纸张；6—后辊；7—前辊

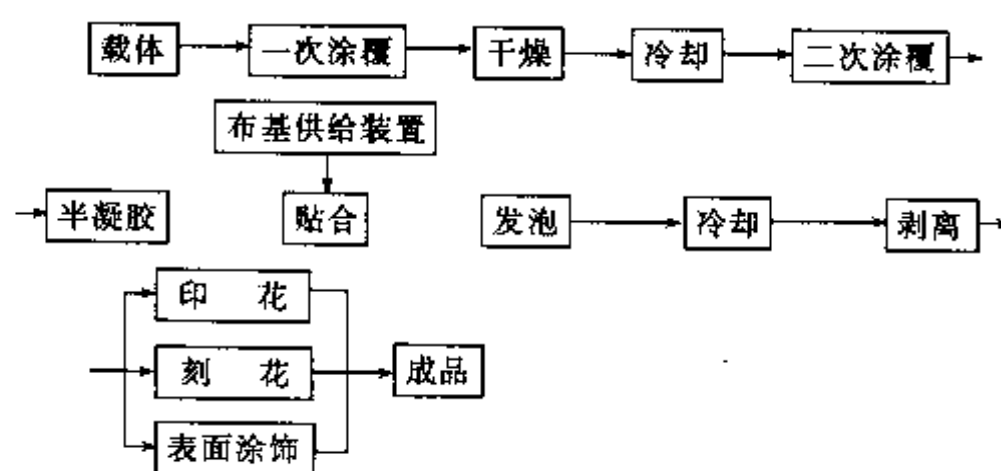


图 8-26 间接涂覆法生产工艺流程

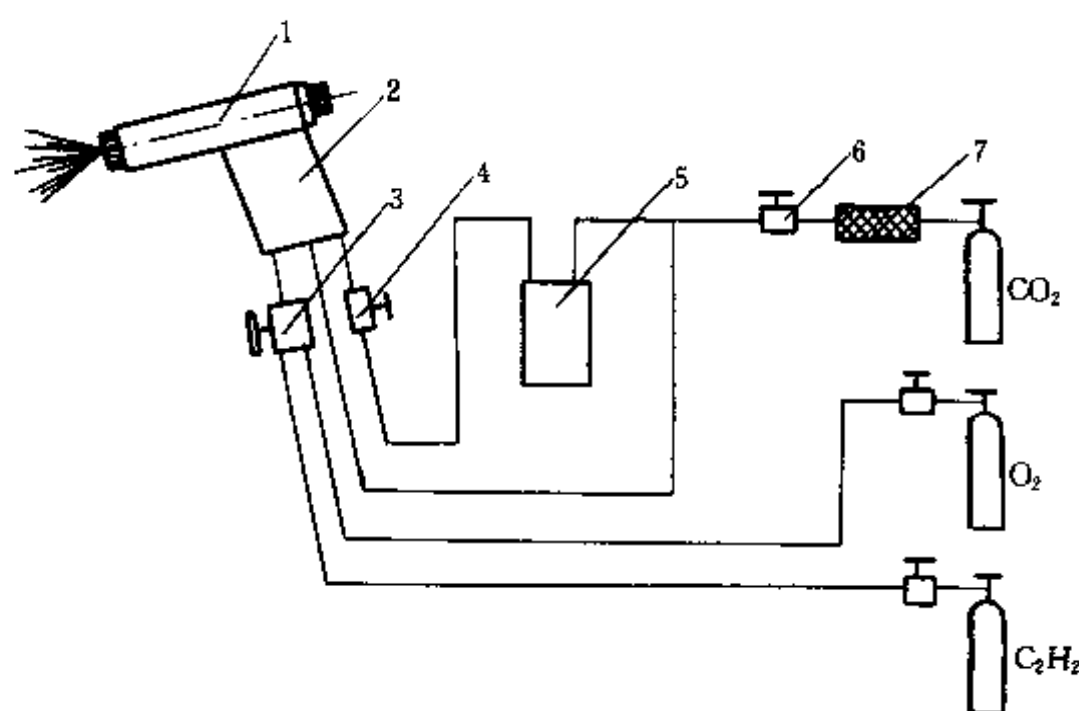


图 8-27 火焰喷涂装置示意图

1—塑料喷枪；2—枪柄；3—氧-乙炔混合器；4—进粉调节器；5—粉桶；6—压力调节器；7—加热器

## 2. 热熔喷涂

在已经预热好的工件上用喷枪喷上塑料粉末，借工件的热量使塑料熔融，冷却后在工件上涂覆上塑料涂层的方法称为热熔喷涂法。工件的预热温度是热熔喷涂工艺的关键条件，不同种类塑料的工件预热温度为：

聚氯乙烯	低压聚乙烯	尼龙 1010	氯化聚醚
170℃	310℃	290℃	230℃

热熔喷涂所得到的涂层质量好，外表美观，粘结力强，其喷枪不带燃烧系统，结构简单，可利用普通喷漆用喷枪。

## 3. 流化喷涂

流化喷涂的工作原理是，将塑料粉末放在一个内部装有一块只能通空气而不能通粉末的多孔板的筒形容器上部（见图 8-28），压缩空气从容器下部进入就能将粉末吹起并使之悬浮于容器中。此时若将经预热的工件浸入其中，塑料粉末就会因熔化而粘附在工件上而成为涂层。工件所得涂层厚度决定于工件进入流化室的温度、比热、表面系数、喷涂时间和所用塑料的种类。适用于作流化喷涂的塑料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺和环氧树脂等。

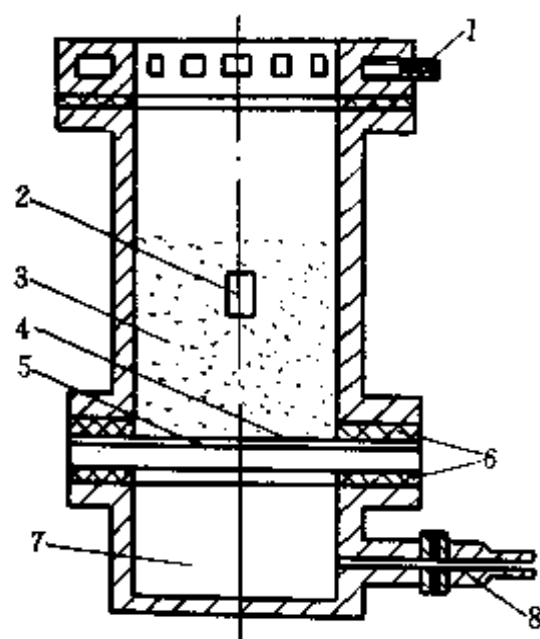


图 8-28 流化床示意图

- 1—抽吸接头；2—被涂物体；  
3—流化室中的流化塑料粉；  
4—过滤网；5—透气板；  
6—密封垫；7—空气室；  
8—入气口

流化喷涂的优点是能涂覆形状复杂的工件，涂层质量高，一次就能涂覆较厚的涂层，塑料粉末几乎无损失。缺点是难以加工大型工件。

## 4. 悬浮液涂覆

悬浮液涂覆是将三氟氯乙烯、氯化聚醚、聚乙烯等悬浮液先用适当方法涂覆在工件上，然后经加热塑化使其成为粘

结较牢的塑料涂层。图 8-29 为其工艺过程。

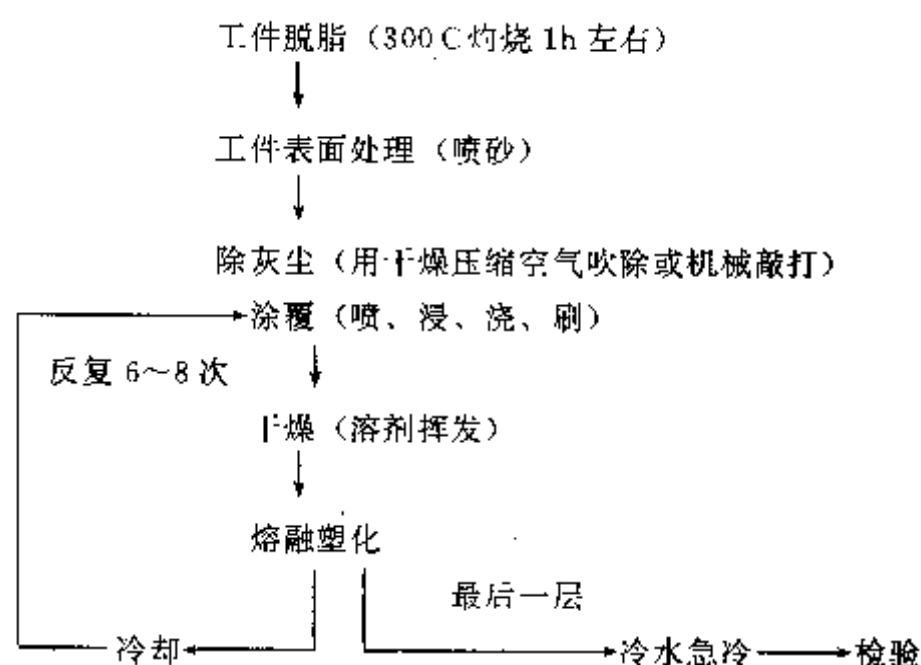


图 8-29 悬浮液涂覆工艺过程

整个工艺过程与火焰喷涂工艺基本相同，主要区别在于涂覆的方法不同。

(1) 喷涂 将塑料悬浮液灌注入喷枪料筒内，以表压不大于 0.1MPa 的压缩空气使涂液均匀地涂覆在工件表面上。

(2) 浸涂 将工件浸入塑料悬浮液中，数秒后取出、静置。一部分料自行流下后即有一层悬浮液附着在工件表面。此法适用于体积较小而外表又需全部涂覆的工件。

(3) 涂刷 用毛刷或毛笔将悬浮液直接涂在工件上。这种方法适用于局部涂覆或涂覆面较窄的单面涂覆。

(4) 浇涂 将悬浮液浇注入转动的中空工件内,使其内表面完全为悬浮液所覆盖,然后把多余的料液倒出而形成内涂层。此法适用于小型反应锅、管道、弯头、阀门、泵壳及三通等工件的涂覆。

### 5. 静电喷涂

利用高压静电发生器所形成的静电场,将被喷涂的工件作为高压正极,塑料粉未经传送系统输入喷枪由作为高压负极的喷口喷出,在静电场作用下向工件飞去,在工件表面沉积成均匀的粉末层,再经加热塑化、冷却而得到均匀的塑料涂层。适用于此法的粉状塑料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯和聚酰胺等。

静电喷涂是较先进的涂层方法,其生产效率和自动化程度均较高,一次喷涂便可得到较厚的涂层,涂层均匀且与金属的粘结力强。

## 二、塑料的印刷

塑料的印刷主要指的是在塑料制品表面上印刷彩色图案。按制品类型可分为薄膜类(平面的)印刷和器皿及其他制品类(平面部分及圆柱体、锥体、椭圆及不规则的曲面部分、凹凸不平的部分)的印刷。按印刷版式可分为凸版印刷、凹版印刷和丝网印刷等。一般凸版多适用于工业包装等粗线条图案的印刷。凹版适用于精细、多层次的图案印刷。凸版,尤其是凹版特别适用于大批量薄膜卷材的连续性印刷。器皿类多用丝网印刷。要求根据塑料材料、印刷版式来选择油墨。

### (一) 印刷版式

#### 1. 凸版

印刷的图纹部分是凸起的,犹如阳纹图章,由凸起的图纹蘸取油墨并转印到承印物表面上,这种印刷版式称为凸版(见图 8-30)。

#### 2. 凹版

印刷的图纹部分是凹进去的,印刷时凹进部分充满油墨,在印刷的压力下,将凹进图纹内的油墨转印到承印物表面上,这种印刷版式称为凹版(见图 8-31)。

#### 3. 丝网版

在版框上绷以丝网,丝网上刷感光胶液,然后进行感光制版。图纹部分是透孔的丝网,油墨穿过透孔渗漏到承印物表面上,其他部分涂生漆保护。丝网印刷犹如用蜡纸刻版一样(见图 8-32)。



图 8-30 凸版示意图

1—凸版; 2—油墨



图 8-31 凹版示意图

1—凹版; 2—油墨



图 8-32 丝网版示意图

1—丝网; 2—油墨

### (二) 塑料薄膜的凸版印刷

#### 1. 轮转型橡皮凸版印刷机

这种印刷机采用丁腈橡胶作印刷版,该机主要由解卷装置、四组印刷装置、牵引冷却装置、再卷装置、通风干燥系统、机械传动、液压传动和电器系统等部分组成(见图 8-33)。被

印刷成卷的塑料薄膜，安放在解卷装置上，薄膜通过机架上一系列导向辊筒到达印刷装置，印几色就通过几组印刷装置。印刷完后薄膜通过机架顶部再次吹热风，然后冷却，最后重新缠绕成卷。

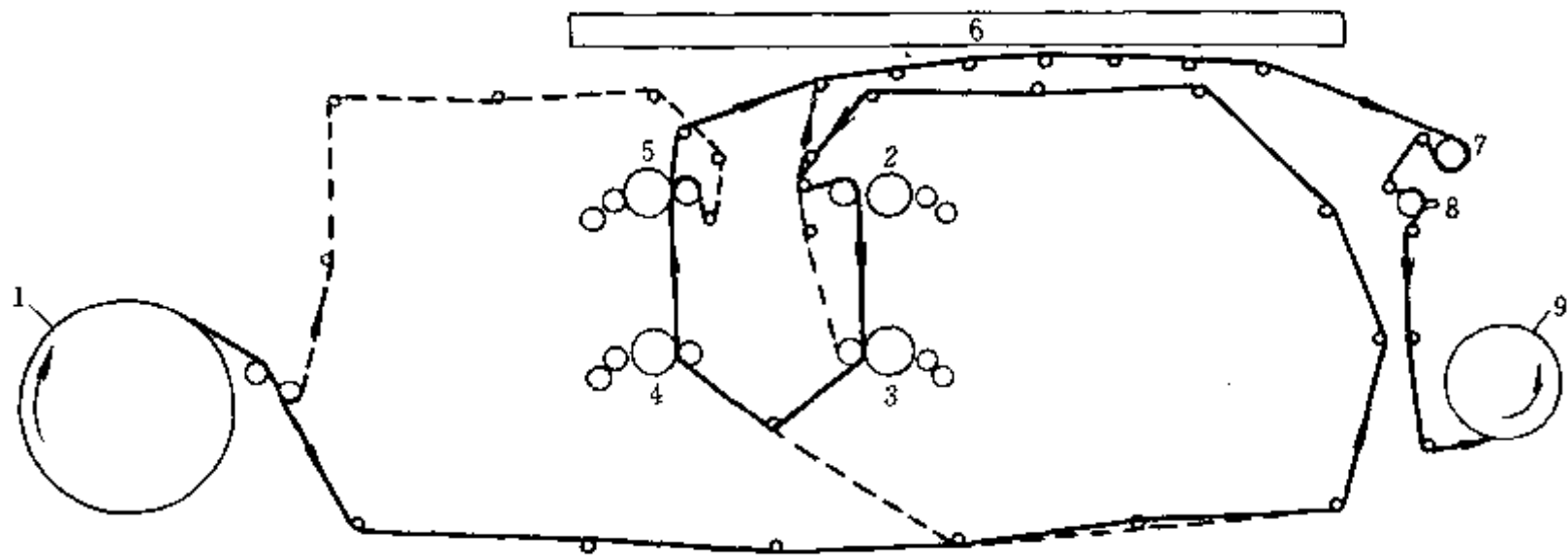


图 8-33 凸版印刷机示意图

1—薄膜卷安放在解卷机装置上；2—1色印刷装置；3—2色印刷装置；4—3色印刷装置；5—4色印刷装置；6—顶桥吹风干燥系统；7—冷却辊筒；8—牵引辊筒及压紧装置；9—再卷装置

每组印刷装置由墨辊筒、传墨辊筒、印版辊筒和反压辊筒组成（见图 8-34）。墨辊筒浸泡在墨斗的油墨里，通过超越离合器带动传墨辊筒进行研墨。研墨时印版辊筒被油缸顶起，研墨完成后印版辊筒回到正常位置，由主电动机通过机械传动系统使反压辊筒旋转，反压辊筒通过齿轮带动印版辊筒，印版辊筒通过另一个超越离合器带动传墨辊筒进行印刷。

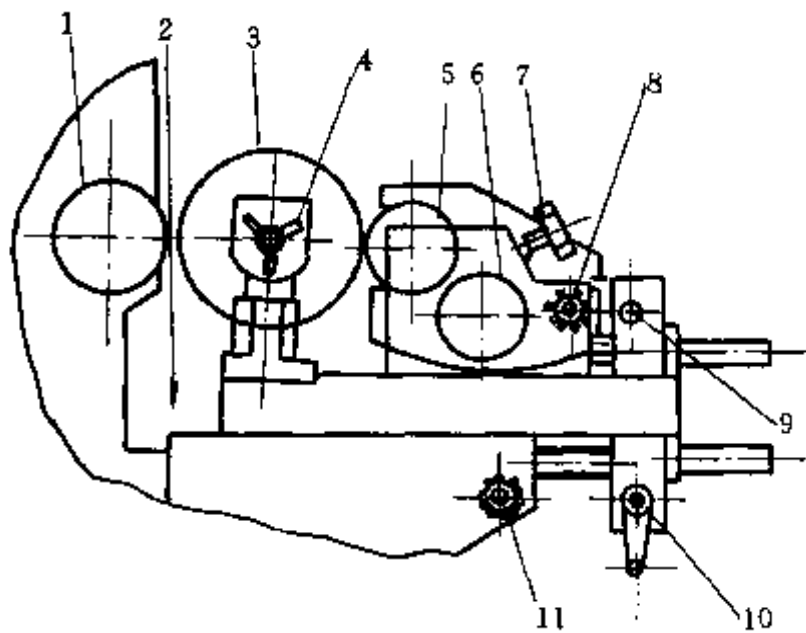


图 8-34 印刷装置

1—反压辊筒；2—薄膜；3—印版辊筒；4—印版辊筒横向调整手把和紧固手轮；5—传墨辊筒；6—墨辊筒；7—反压辊筒和墨辊筒间距调节手轮；8—印版辊筒和传墨辊筒间距微调手轮；9—印版辊筒和传墨辊筒间距快速进给杆；10—反压辊筒和印版辊筒间距快速进给杆；11—反压辊筒和印版辊筒间距微调手轮

## 2. 油墨

印刷烯烃类薄膜，采用聚酰胺油墨，使用时要加入溶剂稀释。溶剂采用异丙醇、二甲苯和乙醇混合溶剂，其配比由印刷速度决定。

## 3. 印刷操作技术

(1) 粘贴橡胶凸版 粘贴前将版辊筒的外表面清洗揩拭干净。然后用双面胶纸把橡胶凸版按要求贴到版辊筒上。橡胶凸版须全面与版辊筒粘贴牢固，不得有边缘翘起及中间存有气泡。

(2) 塑料薄膜的安置 把待印薄膜装在解卷辊上。装好后把三位四通滑阀扳到下面位置使解卷装置两臂下降，将装有成卷薄膜的解卷轴安放其上，把滑阀扳到上面位置。然后如图 8-34 所示线路牵引薄膜，把压紧装置的手柄扳到压紧位置，并调整压紧端压力。

(3) 投墨和研墨 仔细清洗擦拭好墨斗、墨辊筒、传墨辊筒、反压辊筒及橡皮凸版后，将

各色油墨倒入所需墨斗中,调节墨斗高度使墨辊筒浸泡在墨斗油墨中。启动油泵,操纵二位四通电磁阀使版辊筒抬起,然后操纵三位四通电磁阀,调节墨辊筒和传墨辊筒间隙,进行研墨。

(4) 印刷机的启动 主机启动前 15min, 打开电器控制柜上的两个四位开关, 使加热器投入工作。临主机启动时, 将牵引装置之两辊筒内通入冷水, 下降印版辊筒及调节印刷装置各辊筒。启动主电动机, 使其以最低速度运行, 进行印版辊筒纵横向位置的调节。然后开动调速旋钮, 逐渐增加正面印刷速度, 相应用节流阀调整油马达转速和用正面手辊调整墨辊筒与传墨辊筒的间隙, 使油墨量与印刷速度相适应。

#### 4. 对承印物的要求和对印刷牢度的评定

待印刷的薄膜需厚度均匀, 表面平整。印刷前薄膜须经电晕处理。处理后的薄膜卷要两端整齐。

评定油墨在塑料表面的附着牢度, 采用粘胶脱墨实验, 即用压敏胶带贴于印刷图案的油墨层上, 然后将胶带撕下, 看有无油墨被粘下来, 反复三次, 油墨层没随之撕下来者, 为印刷合格。

### (三) 塑料薄膜的凹版印刷

#### 1. 凹版印刷装置及印刷机

凹版印刷机以一个个印刷装置为主, 加上解卷、取卷、速度控制、张力控制、干燥、排风等装置组成。有几套印刷装置则称为几色印刷机。每套印刷装置包括印版辊筒、油墨池、刮刀和衬印轴筒四部分 (见图 8-35)。

刮刀是凹版印刷的关键所在。其作用主要是将印刷表面的油墨刮清, 使之保持准确油墨量在凹纹之中。重刮时, 辊筒上留的油墨较少, 轻刮时辊筒上留的油墨多。若要求印刷色调浓艳或在较硬表面上印刷, 采用轻刮; 色调要清淡, 图纹精致时, 则采用重刮。刮刀与塑料薄膜之间的位置以及刮刀的角度都是决定印刷质量的重要因素。若为提高印刷速度, 使用挥发较快的溶剂调配油墨, 则刮刀位置应尽量靠近薄膜印刷点, 以免油墨提前干燥。

#### 2. 印刷工艺

(1) 校装印刷辊筒 首先要拆除印刷机上的刮刀、压铁、挡墨钢片及墨池。同时检查印版辊筒表面有无砂眼、线眼、碰伤等不利于印刷的现象。然后将辊筒套上轴心, 将紧固螺帽张力扳紧, 用铜丝刷加上溶剂洗刷辊筒表面。再用手试转看运转是否灵活, 然后将辊筒两端的进退螺杆同时推向反压衬印辊筒。

(2) 磨刀 将刀片磨平磨光。方法是先用油石平磨, 再略加斜磨, 倾斜度为  $45^\circ$  左右, 然后用零号水砂纸磨擦光洁。

#### (3) 校正刀架

测定刀架两端是否与印刷辊筒平行, 刮刀轴与印刷辊筒的距离应以走刀器长短为准。印刷辊筒过大, 须提高刮刀与刮刀轴之间的距离; 反之则应放低这个距离。

(4) 调整挡墨器 将拦墨器的一边平行而紧贴印刷辊筒, 刀口需露出  $1\sim 2\text{mm}$ 。

(5) 试空车 包括检查油墨泵是否正常工作、刮刀是否干净及油墨厚度是否符合印刷要求等。

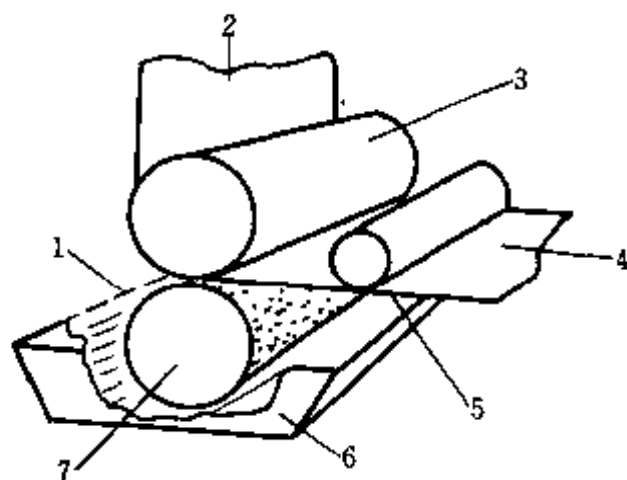


图 8-35 凹版印刷示意图

1—刮刀; 2—薄膜; 3—衬印辊筒;  
4—薄膜; 5—输送辊筒;  
6—油墨池; 7—印版辊筒



(6) 调整冷热风

(7) 开印 包括校正第一色印版辊筒的平行度与衬印辊筒的压力，根据前一道颜色的印迹依次套正下一道色，调好计数器以及测定油墨干燥及印刷牢度情况。

3. 印刷中注意事项

(1) 张力控制 印刷中，解卷张力不恒定而影响套色。薄膜卷不圆也会使套色不良。可采用储料器或补偿器来解决这个问题。用两排辊筒使薄膜形成一连串环道，辊筒在无摩擦轴承上横向移动以改变环道长度，薄膜在储料器上的长度也随之改变。通过一系列装置使储料器进料速度与印刷速度同步，以保持印刷中张力恒定。

(2) 油墨变化 油墨中溶剂的挥发速度与印刷速度成正比。两个速度不适应就会出现粘坏、脱墨、图案残缺等现象。因此要根据印刷情况及气温和冷热风的变化，及时补充溶剂，控制油墨挥发速度。

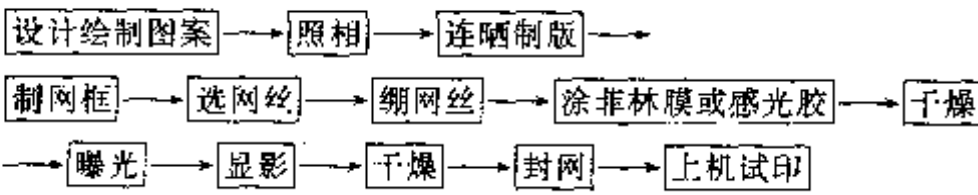
(四) 塑料的丝网印刷

1. 塑料制品表面处理

对聚烯烃塑料制品表面进行电晕或火焰处理。对沾有油污的制品可先用酒精将表面擦拭干净，再按除油工艺除掉油污，即：在 50℃ 的氢氧化钠水溶液中浸泡 10min 后用水洗净、晾干；对 ABS 树脂制品要进行表面粗化处理，使其表面形成很多微孔，增加与油墨的附着力。

2. 丝网版的制作

丝网版制作过程如下所示：



丝网版采用感光法制版。制网的材质为蚕丝、尼龙网、钢丝及其他合成纤维等。感光液由重铬酸胺及明胶等配制而成。丝网版感光液配方如表 8-5 所示。

表 8-5 丝网感光液配比

原 料	用 量	原 料	用 量	原 料	用 量	原 料	用 量
明 胶	180g	乙 醇	25ml	红矾钾	30g	硫酸钡	10g
柠檬酸	10g	水	1000ml	重铬酸铵	10g	氨 水	55ml

感光液加热溶解过滤后，保持 70℃，在暗室中涂于丝网版背后，自晾干后，夹上网稿，经日光或灯光感光后，先用温水冲洗面层胶液，然后用清水冲洗，即可出现透明图案印版。经修补后，在非着墨部分加涂一层生漆以保护版面，叫封网。

表 8-6 丝网印刷油墨配比

原 料 名 称	配 比/kg	原 料 名 称	配 比/kg
氯乙烯-醋酸乙烯共聚树脂	1.7	环 己 酮	2.5
二甲苯	11	邻苯二甲酸二丁酯	0.4
醋酸丁酯	7	油溶性颜料 <sup>②</sup>	0.4%
苯甲酸乙酯 <sup>①</sup>	2		

① 冬天改用醋酸乙酯，醋酸丁酯各 5kg。

② 白色用钛白粉或立德粉 20%~30%。

### 3. 丝网印刷油墨

根据塑料品种选择和配制油墨。印刷聚苯乙烯、改性聚苯乙烯、ABS 及有机玻璃制品多采用 SLA 型油墨。这些油墨的细度 $\leq 30\mu\text{m}$ ，耐磨性在 3 000 次以上，结网时间 $\geq 5\text{min}$  (20℃)。印刷聚氯乙烯制品通常配制油墨，配方可参照表 8-6。

## 第五节 塑料镀膜

目前塑料镀膜的方法主要有化学镀膜和真空镀膜两种。

### 一、化学镀膜

化学镀膜，主要借助于已溶解的还原剂，将溶液中的金属离子优先还原在呈催化活性的物体表面，从而形成镀层。化学镀膜全过程分为四个步骤，即：表面粗化、表面敏化活化、沉积导电层和电镀。因为塑料为非导体材料，要在其表面进行电镀，需先沉积上一层导电层，一般是铜或镍的导电层。塑料表面粗化可使该导电层与塑料结合牢固。敏化活化处理是使塑料表面吸附一层易氧化物质及一种贵金属膜，使沉积导电层的反应顺利加快进行。

#### (一) 表面粗化处理

##### 1. 高压喷砂法

用细度很高的金钢砂进行高压喷砂，使塑料制品表面形成极细微的麻坑，以增大表面积，提高结合力。

##### 2. 化学粗化法

把塑料制品浸没在强氧化剂溶液中，如铬酸、磷酸、硝酸、重铬酸钾等强氧化剂的混合溶液。侵蚀时间极为重要，如时间太短，则制品表面结构变化不大，麻坑不能完全侵蚀出来；时间太长，则基体被破坏，反而降低了附着力并使外观变坏。根据不同情况，侵蚀时间从 5~30min 不等，温度为 60℃。塑料制品经侵蚀后，表面的六价铬须有效地中和，否则会影响敏化反应。化学粗化剂参考配方如下：

铬酸酐 100g，重铬酸钾 20g，硫酸 400g，硝酸 10ml，蒸馏水 150ml。称好后在 60℃ 下搅拌 80min。

#### (二) 表面敏化活化处理

敏化活化处理分两步进行，先敏化后活化。敏化剂是一种还原剂，而活化剂是一种贵金属盐。当敏化剂附着在塑料制品表面时，可使活化剂的贵金属离子还原成一层贵金属膜，该膜对导电层的沉积起催化作用。通常敏化剂组成如下：

氯化亚锡（化学纯）	10g，盐酸（化学纯）	40ml，
锡屑	适量，蒸馏水	1000ml

加入盐酸可防止氯化亚锡水解生成碱式二氯化锡而使溶液浑浊污染制品；加入锡可防止二价锡被氧化成四价锡而失去敏化作用。敏化操作温度为 15~30℃，处理时间 1~3min，溶液 pH 值要小于 1。此外敏化液需不时进行过滤，以免溶液表面出现乳白色膜层而污染制品表面。

活化处理用的活化剂通常为硝酸银溶液。配制法是将 2g 硝酸银（化学纯）溶于 1000ml 蒸馏水中，再滴入氢氧化铵使溶液透明为止。在硝酸银溶液中，塑料表面的氯化亚锡与硝酸银发生氧化还原反应，使银离子还原成银而呈一层膜状覆于塑料表面，对导电层的沉积起引发、催化作用。活化处理温度为 15~30℃，时间 1~3min。

#### (三) 导电层的沉积

沉积导电层是一种化学还原过程，靠金属离子在含有还原剂的水溶液中催化还原而连续

地沉积金属,从而为电镀创造必要条件。通常采用化学镀铜法。此外也可采用化学镀镍,此时镀件需用钯盐而不能用银盐活化,因为银对镍不具催化活性。镍层较铜层耐腐蚀,但此法成本高,限制了该技术的推广。化学镀铜常用配方和工艺条件如表 8-7 所示。

表 8-7 化学镀铜的配方及工艺规范/(g/L)

组成与工艺	1	2	3	4	5	6 <sup>②</sup>	7 <sup>③</sup>
硫酸铜	5	10	14	29	100	5~10	10~15
氢氧化钠						20	
酒石酸钾钠	25	50	44.5	142			
甘 油					100	0.1	0.1
三乙醇胺				5			
碳酸钠			4.2	9	10		
甲 醛 <sup>①</sup>	10	10	51	117	40	10~15	5~8
氯化镍			4				
EDTA-钠盐				12		30~40	30~45
pH 值	12.8	12.9	12.5	11.5	12.5	12.5~13	13.5
温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温	70~90	25~35
处理时间/min	20~30	20~30	20~30	5	5		

① 甲醛为 36%~40% 水溶液。

② 高稳定、高温化学镀铜配方。

③ 高稳定、低温化学镀铜配方。

#### (四) 电镀

将沉积了铜层的塑料件清洗后,先镀光度镍再镀铬。

##### 1. 光亮镀镍

电解液配方如下:

硫酸镍 300g, 硼酸 40g, 硫酸钠 20g, 氯化镍 40g, 糖精 1.2g, 1,4-丁炔二醇 0.4g, 十二烷基磺酸钠 0.05g, 蒸馏水 1000ml。

硫酸镍是金属镍离子的来源,它在电解过程中离解出镍离子并在阴极(塑料制件)放电形成镍层。硫酸钠可提高导电性,氯化镍能加速反应进行。糖精、1,4-丁炔二醇及十二烷基磺酸钠为光亮剂。电镀温度为 38~42℃,时间 20~30min,电解液 pH 值在 4.8~5.2 之间,阴极电流密度 1.5~1.7A/dm<sup>2</sup>,阴极移动速度 20~30 次 1min。

##### 2. 镀铬

工业用塑料电镀多采用中浓度配方,而在装饰电镀上则使用高浓度的配方(见表 8-8)。

表 8-8 镀铬电解液配方

电解液成分	含 量	
	中浓度	高浓度
铬酐 CrO <sub>3</sub>	250g	400g
硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5g	4.0g
蒸馏水	1000ml	1000ml

镀铬液其金属离子不由阴极补充。镀铬采用的不溶性阳极,常用锡铅合金制造。电镀温度为 40~55℃,时间 3~5min,电流密度 15~30A/dm<sup>2</sup>。

#### 二、真空镀膜

在高度真空( $1.3 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa)条件下,使金属加热蒸发并附着于被镀塑料上形

成一层金属膜的方法称为真空镀膜。可用于真空镀膜的金属有铝、铬、钼、金、银、铜、锡、铅等。可真空镀膜的塑料有聚酯、聚苯乙烯、改性聚苯乙烯、ABS、尼龙、硬聚氯乙烯、聚丙烯以及聚乙烯等。

与化学镀膜相比，真空镀膜有消除三废污染、减轻劳动强度、提高劳动生产率和降低成本等优点。但该法形成的金属膜层较薄，厚度一般为  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，而化学镀膜形成的金属膜层厚度为  $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 。真空镀膜的具体操作可分为 5 个步骤。

### 1. 预处理

预处理的主要目的是去掉塑料制品表面上的污垢、油腻和灰尘等，常用的方法是溶剂清洗法。采用的溶剂随塑料种类而异；一般以不伤害塑料制品表面且能迅速挥发的为最好。由于聚乙烯和聚丙烯的表面与油漆附着力不强，必须在清洗后再用高温（ $1100 \sim 2800^\circ\text{C}$ ）火焰或重铬酸钾-硫酸溶液作较短时间的处理，以提高对油漆的附着力。

### 2. 上底漆

涂底漆的目的在于使被镀塑料制品表面更加光滑，提高镀膜的光泽度；又使被镀塑料的表面被封闭，降低塑料在高真空情况下的挥发，保证镀膜室的真空度，使镀膜操作顺利进行，并提高金属膜层与制品表面的附着牢度。上底漆的种类应满足：①对塑料制品无明显蚀刻作用，但彼此之间应有良好的附着力；②形成的漆膜既不应有任何残留的挥发物，也不致于为塑料中的增塑剂所伤害；③漆膜应有很好的光泽和柔曲性。

### 3. 沉积金属

将已涂好底漆的制品连同机架装在真空沉积设备的主机架上。主机架的中心轴上（见图 8-36）设有用钨丝扭成的通电加热装置若干个，加热部分置有按所需沉积厚度而算出的恒定铝丝。机架装上主机架后，即将主机架推到真空室中。关合真空室并开动抽空系统。当室内压力达至  $0.04 \sim 0.06 \text{ Pa}$  时，开通加热器的电流。这样，铝丝就被熔化，且凭毛细引力将钨丝“浸湿”。进一步提高电压而使钨丝温度上升至  $1000^\circ\text{C}$  时，铝丝就被蒸发成为气体且在较冷的制品表面上进行沉积。凡处于“视线”内的制品表面，都会被铝蒸气沉积。凡处于“视线”外的制品表面，其沉积会受到阻碍。为此，通常将夹持制品的机架设计为能在主机架上作旋转运动的，借以克服上述困难。沉积金属的时间（开始对加热器通电至沉积完毕）一般约  $5 \sim 15 \text{ s}$ 。

### 4. 上面漆

上面漆的作用在于保护镀层，防止其脱落并提高光洁度、耐腐蚀性和耐候性。面漆可以是无色的，也可以着色。但必须透明度极好。除可采用涂面漆的方法来保护镀层外，还可采用喷镀一氧化硅或二氧化钛保护膜的方法。

### 5. 检验

通常检验的项目有外观、镀层牢度、硬度、耐水性、防湿、耐酸、耐碱、耐醇、耐洗涤剂、耐盐水、耐热、耐气候、耐磨、耐冲击等。一般根据塑料制品的不同用途和使用要求选择其中几项进行检测。

真空镀膜常见故障及排除措施见表 8-9。

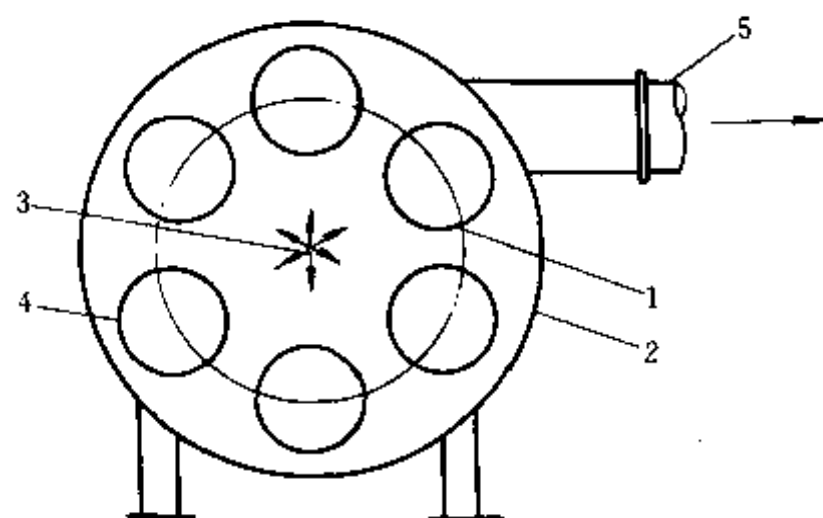


图 8-36 真空沉积设备布置示意图

1—主机架；2—真空室；3—加热装置；4—夹持制品的机架；5—通向抽空系统的通道

表 8-9 真空镀铝膜常见故障及排除措施

故 障	原 因	解 决 办 法	故 障	原 因	解 决 办 法
铝层表面变色	真空度低 蒸发速度慢 铝层偏厚	提高真空度 加大蒸发功率 适当降低铝材 厚度	纹 路	基材厚度不均、过 薄、强度差、擦拭后 出现纹路	按标准筛选基 材
			气 泡	真空度低 基材污染	提高真空度 排除机械返油 故障
通 孔	基材清洁度差 铝层过薄	重新清理基材 增加镀层厚度	印 迹	基材原有斑点	做好基材净化 处理
灰 点	真空室脏	清理	局部烘伤	坩埚功率过大,升 电电流过快,有未汽 化金属颗粒	控制升温电流 和坩埚功率

## 习题与思考题

1. 铸塑成型工艺具有哪些工艺特点? 它包括哪些成型方法?
2. 简述静态浇铸成型工艺的生产步骤?
3. 什么是塑料的涂层工艺? 可制得哪些塑料制品?
4. 布(或纸)基涂层工艺包括几种方法? 简述这些方法。
5. 金属表面涂覆塑料的方法有几种? 简述这些方法。
6. 塑料片材热成型的工艺原理是什么? 列出五种具体方法, 说明其成型过程。
7. 根据印刷版式, 塑料的印刷分为哪几种?
8. 试述塑料电镀的过程。说明为什么必须要经过这五个步骤。

## 附录 橡胶与塑料加工性能的测定方法

橡胶机械设计与胶料性能的关系十分密切,在考虑设备功率、转速大小之类设备参数时,都会直接涉及到胶料的可塑度和粘度,挤出机的螺杆设计、注射过程等还必须考虑胶料的硫化特性;同时以粒料聚合物为原料的塑料成型加工过程都要经过塑化熔融,其成型就是靠熔体的流动和变形来完成的,研究塑料的流变性能和测试方法,对于确定塑料加工成型时的配方设计、成型设备结构设计及成型工艺条件等都十分重要。这里介绍的是与加工设备有关的物料加工、流动性能的几种测定方法,其中包括:

1. 可塑度的测定;
2. 门尼粘度和门尼焦烧性能的测定;
3. 振荡硫化仪测定胶料的硫化曲线及其有关的硫化特性;
4. 综合工艺性能的测定;
5. 熔体流动速率的测定;
6. 毛细管流变仪。

### 一、可塑度的测定

生胶、塑炼胶和混炼胶的可塑性测试方法和仪器分为静负荷压缩型塑性计、转动粘度计和压出型塑性计等三种类型。

静负荷压缩型塑性计有威廉姆塑性计、快速塑性计(华莱氏塑性计)和定变形塑性计(德弗硬度计)等。

转动粘度计有门尼粘度计和硫化仪等。

压出型塑性计有格里费斯压出塑性计和毛细管流变仪等。

威廉氏、德弗和门尼三种塑性计早已订入国家标准。快速塑性计和硫化仪也已于 80 年代订入国家标准。其中威氏塑性计作为胶料工艺性能鉴定检测手段,长期以来广泛地在橡胶生产中得到应用。到目前为止,凡未加特别注明的胶料可塑度指标,一般都是指威氏可塑度。但在新的国家标准及 ISO 中已被快速塑性计取代。

#### 1. 威氏塑性计及其可塑性测定方法

(1) 原理 威氏可塑性是指试样在外力作用下产生压缩形变的大小和去掉外力作用后保持形变的能力。与其他塑性计相比,威氏塑性计除了能测胶料的塑性外,还能测胶料的弹性复原。测试时,将试样置于两平行板之间,于一定温度和一定负荷下作用一定时间,测其高度变化,故又叫定负荷压缩塑性计。

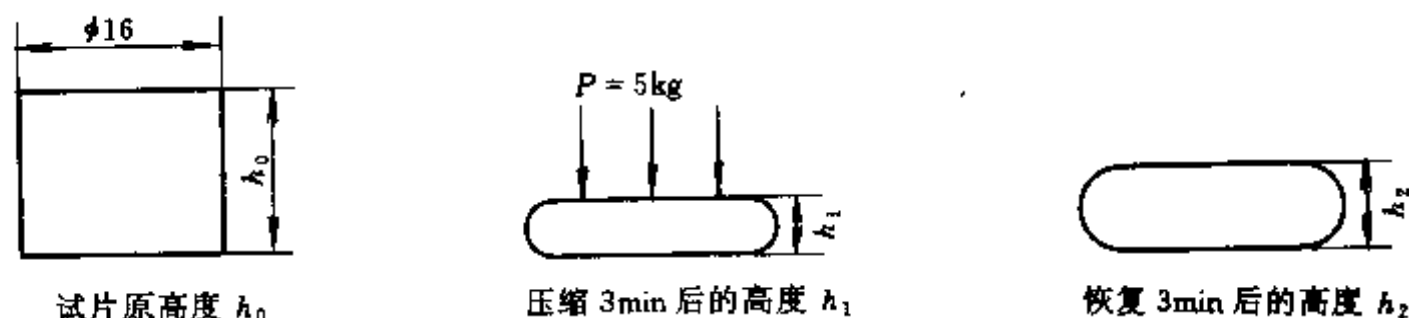
试样为直径 16mm、高度 10mm 的圆柱体,在 70℃ 下预热 3min,用 5kg 的负荷压缩 3min,再去掉负荷让试样于室温下恢复 3min,分别测定试样压缩和恢复后的高度,并计算威氏可塑度,如附图 1 所示。

(2) 计算 威氏可塑度 ( $P$ ) 为试样的柔软性 ( $S$ ) 与弹性复原性 ( $R$ ) 的乘积:

$$P = S \cdot R \quad (1)$$

试样的柔软性是指平均单位高度的压缩形变量。压缩形变量为  $(h_0 - h_1)$ , 平均高度为





附图1 试样压缩前后的高度变化

$(h_0 + h_1) / 2$ , 则  $S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1} \times 2$ 。

为了便于计算, 取其值的一半定为指标, 即取:

$$S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1} \quad (2)$$

弹性复原性为

$$R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \quad (3)$$

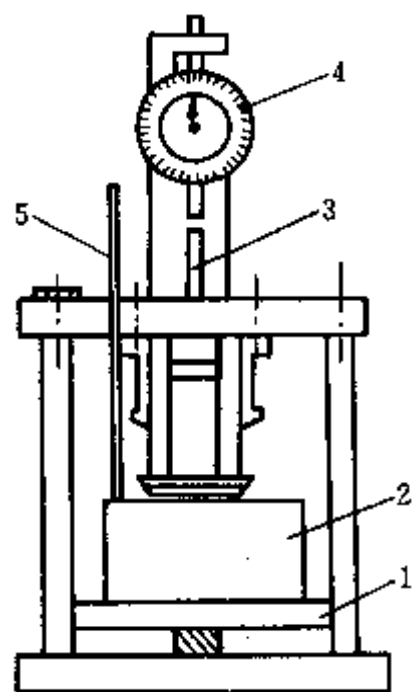
将 (2)、(3) 代入 (1) 得威氏可塑性为

$$P = \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1} \quad (4)$$

$P$  值范围在 0~1 之间, 其值越大表示胶料越柔软, 可塑性越大。

为简化试验操作, 有时亦可直接采用  $h_1$  数值 (通常以 1/100mm 为单位) 表示可塑性的大小。弹性复原性的数值也可以单独考虑。

(3) 仪器 威氏塑性计结构如附图 2。



附图2 威氏塑性计构造示意图

1—下压板; 2—重锤; 3—支架;

4—百分表; 5—温度计

将试样置于重锤 2 与平板 1 之间, 压缩变形量由百分表 4 指示。通常由操作人员读数计时, 操作误差较大。若采用试验程序自动控制器控制, 可以实现自动化操作, 减少误差, 提高测试结果的准确程度。

威氏塑性计的缺点是切变速率很小, 近乎于零, 从而不能真实地反映出测试胶料在高切速条件下的实际加工性能。只能作为胶料性能的相对比较。故威氏可塑性只是控制胶料加工流动性能曲线上开始的一个点而已。其他测可塑性的仪器如门尼粘度计和硫化仪等也存在该缺点。

## 2. 快速塑性计

快速塑性计又叫华莱氏塑性计, 与威氏塑性计同属于静负荷压缩塑性计。它是由威氏塑性计改进而来, 主要作了以下四方面的改进: ①将上平板改成直径为 7.3、10 和 14mm 的三种压头, 以直径为  $10 \pm 0.02$ mm 压头为标准压头, 这样可使单位压力恒定, 增大切变速率, 减小切变速率范围。

②进行预压缩, 保证试样厚度准确, 温度均匀。③提高塑性实验温度为  $100^\circ\text{C}$ , 减小实验误差。④提高实验压力 ( $100 \pm 1$ N), 可提高切变速率, 减少实验时间。改进后的快速塑性计, 实验误差小, 且达到了快速的要求, 更适合于实际生产中的质量检查控制需要, 并已订入国家标准。

(1) 原理 在规定的温度下将一圆形试样置于两平行的平板之间, 压缩至 1mm 的厚度,

并保持 15s 时间,使试样与两平板的温度基本达到平衡。然后施加一定的压力 (10kg) 将试样压缩 15s 时间,并将此时的试样厚度作为快速塑性的量度。

(2) 仪器 快速塑性计的结构原理如附图 3 所示。仪器由压头 1 和底盘 2 两部分组成。其圆形工作面平整、光滑、可相对移动。压头和底盘均装有加热装置,能使试样和周围环境保持在规定的试验温度范围内。压头是用不锈钢制成的圆柱体,直径应为:  $7.3 \pm 0.02\text{mm}$ ;  $10 \pm 0.02\text{mm}$ ;  $14 \pm 0.02\text{mm}$ 。同一直径的压头,其试验结果才有可比性。试验时对压头直径的选择应使其测量的塑性值在 20~85 之间。并规定 10mm 的压头为标准压头。底盘可用不锈钢或镀铬青铜材料制造,其直径应比压头直径稍大。

该仪器能使压头和底盘两平面中的任何一个垂于另一个表面移动,并能把试样压至  $1 \pm 0.01\text{mm}$  厚度,无论压头与底盘之间有无试样,压头或底盘的移动速度均应在 2s 内完成。操作过程中由弹簧提供至少 300N 的力,并能适当调节该力的大小。仪器配有能以  $100 \pm 1\text{N}$  的压缩力压缩试样的装置,且力垂直地施加于压头或底盘的表面上;并配有能测出压头与底盘之间试样厚度的百分表,其精度为 0.01mm。计时器以秒 (s) 为单位,并精确到 0.2s。

(3) 试样的制备 试样从塑炼或混炼后的胶料中切取。先由切片机切取约 20g (允许有  $\pm 5\text{g}$  的偏差) 的胶片,再用冷辊开炼机薄通 3 次,薄通后的胶片厚度应为 1.5mm 左右,并立即将胶片折迭起来,用手压紧,使两胶片之间紧密贴合,不得有气孔。再用切片机从胶片上切取厚度约为 3mm、直径约为 13mm、体积恒定为  $0.4 \pm 0.04\text{cm}^3$  的圆柱形试样。

也可以由混炼均匀的胶料中直接割下一小块厚度为 3~4mm 的平滑胶片,并从中切取试样。

(4) 试验温度与步骤 试验应在  $100 \pm 1^\circ\text{C}$  温度下进行。当仪器压头和底盘加热稳定 10min 后,将两张具有一定韧性、厚度为  $0.04 \pm 0.002\text{mm}$  (约  $23\text{g}/\text{m}^2$ )、规格为  $40 \times 35\text{mm}$  的烟纸置于压头与底盘之间;闭合后在正式试验之前及试验中,分别调整测厚百分表,使其读数均为零。

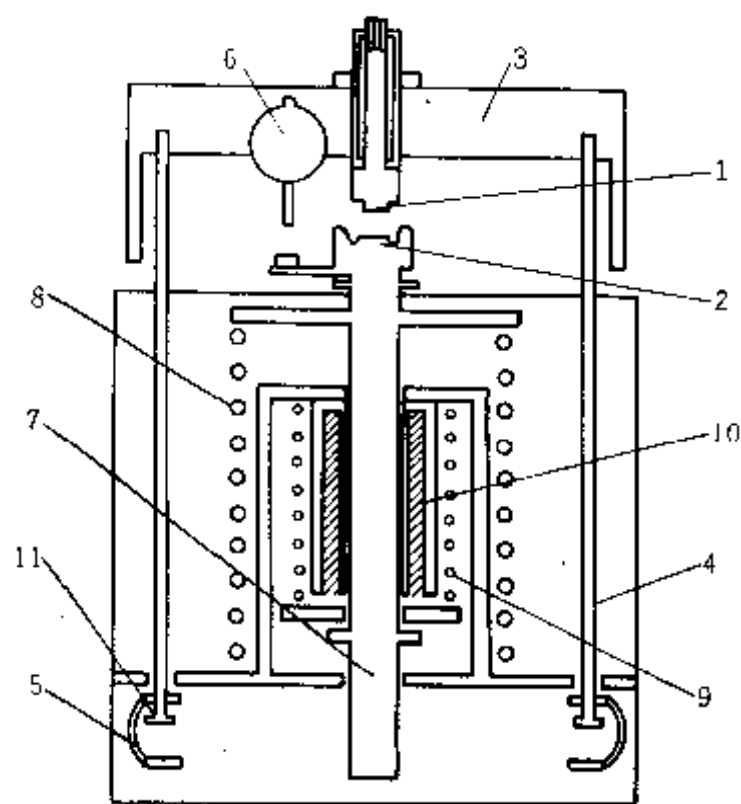
将试样平放于两烟纸之间,然后放入压头与底盘之间,将试样压至  $1 \pm 0.01\text{mm}$ ,并在此厚度下预热  $15 \pm 1\text{s}$ ,使试样达到  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ ,然后再施加  $100 \pm 1\text{N}$  的压力,持续至  $15 \pm 0.2\text{s}$  时间,立即读出仪器中百分表指针的读数。

(5) 试验结果的表示方法 压缩试样 15s 后,读取此时的试样厚度,即为快速塑性值。以 0.01mm 表示 1 个快速塑性值单位,其读数应精确到 0.5 个塑性值单位。以 3 个试样的中值表示测试结果。试验中如果烟纸破裂,该试验应重做。

本标准适用于测定生胶和未硫化混炼胶的快速塑性值。

## 二、门尼粘度和门尼焦烧

生胶和胶料粘度的测定方法很多。根据测定方法的不同,表示方法及其物理意义也不相



附图 3 快速塑性计结构原理图

1—压头; 2—底盘; 3—横梁; 4—支杆; 5—肘节;  
6—百分表; 7—主杆; 8—加压弹簧; 9—卸压弹簧;  
10—电磁铁; 11—小弹簧

同。在工业生产中，各国都普遍采用门尼粘度计来测定。门尼粘度计又叫转动粘度计，用它测得的粘度就叫门尼粘度或转动粘度。

从门尼粘度的大小可以预知物料加工性能的好坏。门尼粘度高，说明物料的可塑性小，反之则可塑性大。门尼粘度过大的生胶不容易塑炼，胶料也不容易混炼均匀，其加工流动性和挤出性能也差；门尼粘度过小，则生胶和胶料在加工时容易发生粘辊现象，还会降低硫化胶的力学强度。门尼粘度计的切变速率为  $\dot{\gamma} \approx 1.57 \text{ s}^{-1}$ ，较压缩型塑性计更为接近胶料的实际加工操作条件，但它也只有一个切变速率，故其实验数据的参考性仍受到很大局限。

门尼粘度计除了可以测定生胶和混炼胶胶料的粘度外，还可以用来测定混炼胶胶料的硫化特性——门尼焦烧。

### 1. 原理

门尼粘度计是根据溶液的流体力学原理设计的。门尼粘度实际上是指生胶或胶料在  $100^\circ\text{C}$  温度下对粘度计转子转动所产生的剪切阻力。通常用  $ML_{1+4}^{100}$  来表示 (M 表示门尼粘度；L 表示为大转子；1 表示预热 1min；4 表示转子转动时间为 4min)。

### 2. 结构

门尼粘度计的结构如附图 4。

试样模型又称密闭室或模腔，由上、下两部分组成，工作时紧密闭合在一起形成模腔，模腔的平面上有两组相互垂直的矩形断面的沟槽，侧面上有与转子轴线平行的矩形断面沟槽。上、下模分别由电热丝加热，室内温度可自动控制。试验温度通常控制在  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ ，并通过压缩弹簧加压，压力为  $3.4 \sim 5.9 \text{ MPa}$ 。上、下模腔分别固定在上、下电热平板上。

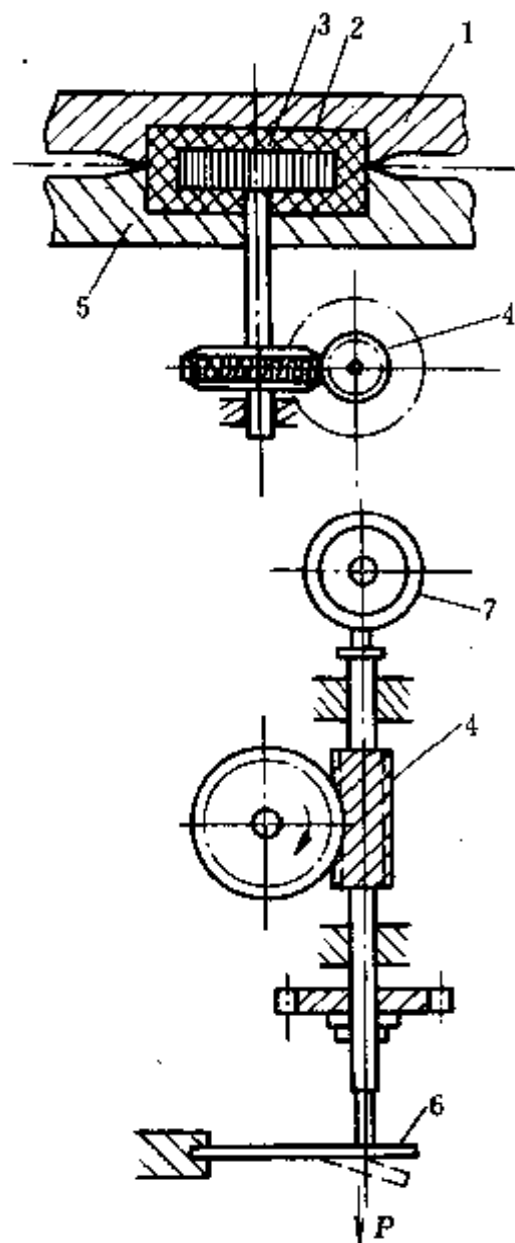
门尼粘度计的转子有大小两种规格，直径分别为  $38.1 \text{ mm}$  和  $30.48 \text{ mm}$ 。测试门尼粘度时一般使用大转子，当测试高粘度的胶料时，允许使用小转子。使用小转子所得的试验结果与用大转子所得的结果是不相等的，但在比较试样性能时却能导致相同的结论。

转子的平面上刻有两组相互垂直的矩形断面沟槽，

侧面上有与其轴线平行的沟槽。转子固定在转动轴上，当模腔密闭时，转子的上、下平面与模腔的内表面之间的间隙相差不得大于  $0.25 \text{ mm}$ ；转动时转子的偏心率应不大于  $0.13 \text{ mm}$ 。转子轴与下模腔中心孔之间的孔隙应足够小，并加有密封圈，以防漏料。试验时转子的转速为  $2.00 \pm 0.02 \text{ r/min}$ ，其最大的剪切速率为  $1.57$ 。

胶料的粘度由扭矩的大小表示。扭矩则通过蜗杆传递至弹簧板 6，并使之产生变形，其形变大小在百分表 7 上显示出来。故百分表的读数既是弹簧板的形变量，又是胶料对转子转动剪切作用的阻力矩。施于转子轴上  $84.6 \pm 0.2 \text{ N} \cdot \text{m}$  的转动力矩为 100 个门尼粘度值单位 (100 个转动粘度值)。

改进后的自动记录转动粘度计，其弹簧的形变量可直接通过传感元件、差动变压器进行



附图 4 门尼粘度计结构示意图

1—上密闭室；2—胶料；3—转子；4—蜗杆；  
5—下密闭室；6—弹簧板；7—百分表

自动记录。

### 3. 试验方法

先将上、下模腔和转子的温度升至  $100^{\circ}\text{C}$ ，再将试样装入模腔，并预热  $1\text{min}$ ，开动仪器使转子转动  $4\text{min}$  时读取百分表上的读数，即为试样的门尼粘度值。每种试样的数量不少于 2 个，其测定结果之差值不得大于 2 个门尼值（转动粘度值）单位。否则应重复试验。

若不用记录仪连续记录门尼粘度值，则应在规定的读数时间内（ $30\text{s}$ ）连续观测刻度盘上的示值，并将这段时间的最低门尼粘度值作为该试样的粘度，读数精确到 0.5 个门尼粘度值。试验结果精确到整数位。

### 4. 门尼焦烧的测定

门尼焦烧试验是在特定的温度条件下根据未硫化胶料的粘度变化，测定胶料开始出现硫化现象的时间和硫化指数。

试验时，门尼粘度计采用小转子（ $\phi=30.48\text{mm}$ ），试验温度一般控制在  $120\pm 1^{\circ}\text{C}$  的范围内。若有特殊需要，也可改用其他试验温度。不同温度下的测试结果不能进行对比。试验开始先将试样装入模腔中预热  $1\text{min}$ ，再开动仪器使转子转动，试样粘度开始下降，然后趋向平坦，到某个时间后复又上升，从试验开始（转动）到粘度降低至最低点，再转入上升 5 个门尼粘度值为止所需要的试验时间，即为胶料的门尼焦烧时间。试验曲线如附图 5。测定结果精确到  $0.5\text{min}$ 。

采用大转子试验时，焦烧时间为从试验开始到胶料粘度下降到最低点，再转入上升 5 个门尼粘度值所对应的时间。采用小转子试验时，焦烧时间  $t_5$  为从试验开始到胶料粘度下降到最低点，再转入上升 3 个门尼粘度值所对应的时间。

用大转子试验时，硫化指数为  $\Delta t_{30} = t_{35} - t_5$ ；

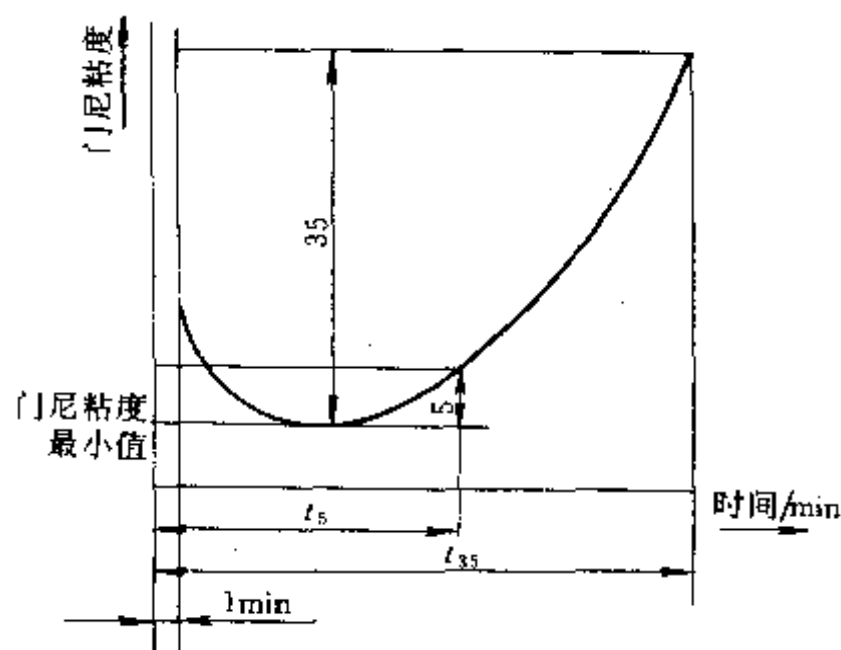
用小转子试验时，硫化指数为  $\Delta t_{15} = t_{18} - t_3$ 。

硫化指数小表示硫化速度快，反之表示硫化速度慢。不同尺寸转子测定的焦烧时间和硫化指数之间没有可比性。

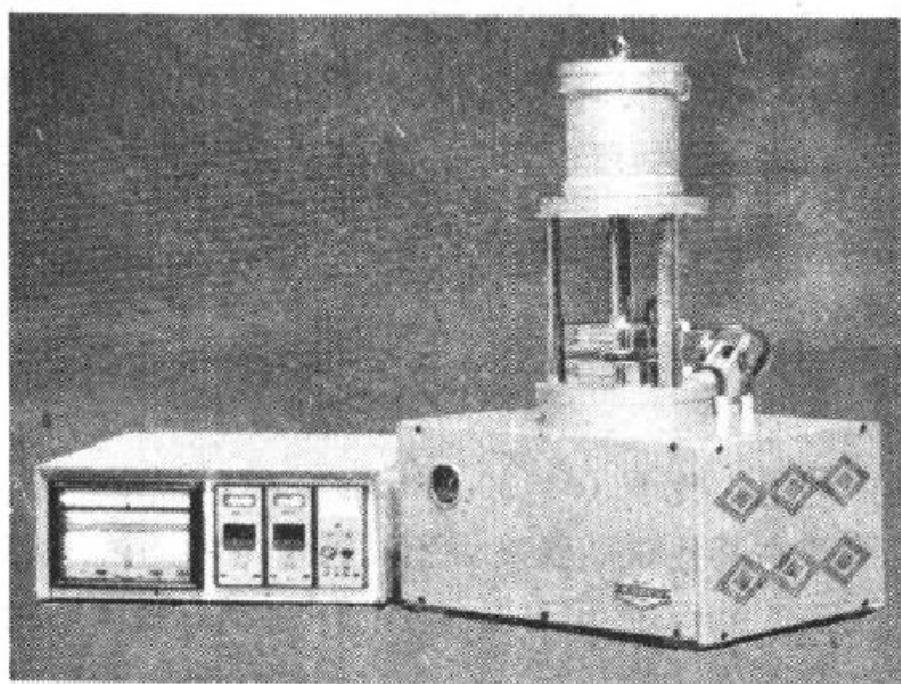
焦烧时间在  $20\text{min}$  以下者，两个试样的测定结果之差不得大于  $1\text{min}$ ；焦烧时间在  $20\text{min}$  以上者，两个试样的测定结果之差不得大于  $2\text{min}$ ，超过允许偏差者应重复试验。测定值精确到  $0.5\text{min}$ ，计算结果精确到整数位。

### 三、胶料硫化特性的测定——圆盘振荡硫化仪法

硫化仪是测定胶料在受热硫化过程中的模量变化的一类仪器。圆盘振荡硫化仪是 ISO 规定使用的一种类型，并订入了国家标准。圆盘振荡硫化仪能快速、精确和连续地绘出胶料的剪切模量随着受热时间而变化的关系曲线，即硫化曲线，并可由曲线分析给出胶料的起始粘度、焦烧时间、正硫化时间和硫化平坦性等一整套的硫化性能。因而广泛用于橡胶制品的科研和生产。附图 6 为国产 LH-Ⅱ 型硫化仪外观。



附图 5 胶料的门尼粘度-时间关系曲线  
 $t_5$ —门尼焦烧时间



附图 6 国产 LH-I 型硫化仪外形图

### 1. 原理

按照橡胶弹性的统计理论，胶料的剪切模量与其交联密度成正比：

$$G = VRT$$

式中  $V$ ——橡胶的交联密度；

$R$ ——气体常数；

$T$ ——试验温度，K；

$G$ ——剪切模量。

通过测量  $G$  值随着硫化时间的变化，即可反映出胶料的交联密度，即硫化程度及其变化规律。

试验时，将胶料放入具有规定初始压力并保持硫化温度的密闭模腔内，试样中嵌入一个以固定频率（1.7Hz）和振幅振荡的双锥形圆盘，通过圆盘的振荡使试样产生剪切应变，并测定试样对圆盘振荡剪切作用的阻力矩（转矩），即为胶料的剪切模量或刚度。随着胶料的交联反应开始，交联密度逐渐增加，记录仪的转矩随之不断上升，当转矩上升到稳定值或最大值时（如附图 7），便得到一条转矩随硫化（受热）时间变化的连续曲线，即为硫化曲线，该曲线的形状与试验温度及胶料的特性有关。

从硫化曲线上可以得到如下测量值：

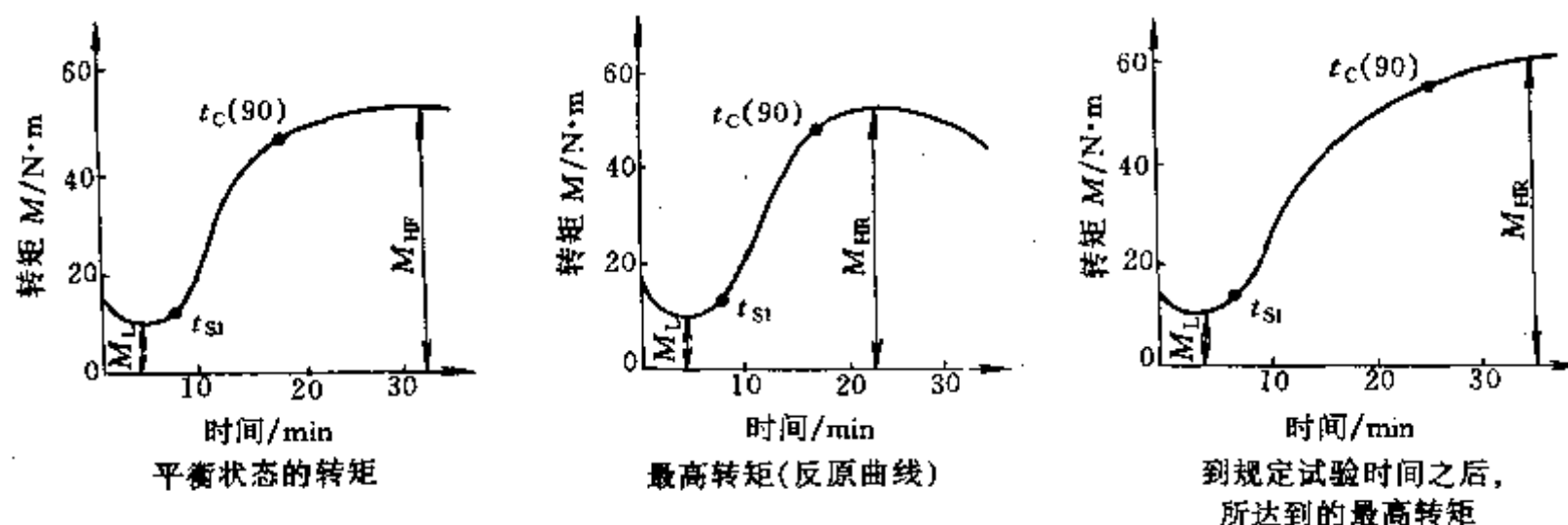
- a. 最小转矩 ( $M_n$ )；
- b. 硫化起始时间（焦烧时间）；
- c. 达到某一硫化程度所需要的时间；
- d. 达到正硫化程度所需要的时间。
- e. 硫化指数。

最小转矩取决于未硫化胶在低剪切速率下的刚度和粘度。

硫化起始时间是衡量加工安全性的标准。正硫化时间是根据最高转矩的某一百分比来测定的。最高转矩是试验温度下充分硫化的硫化胶刚性的量度。硫化指数是上升阶段的硫化曲线之斜率。这些数值的关系均示于硫化曲线的分析，如附图 8 所示。

### 2. 硫化仪结构及温度控制

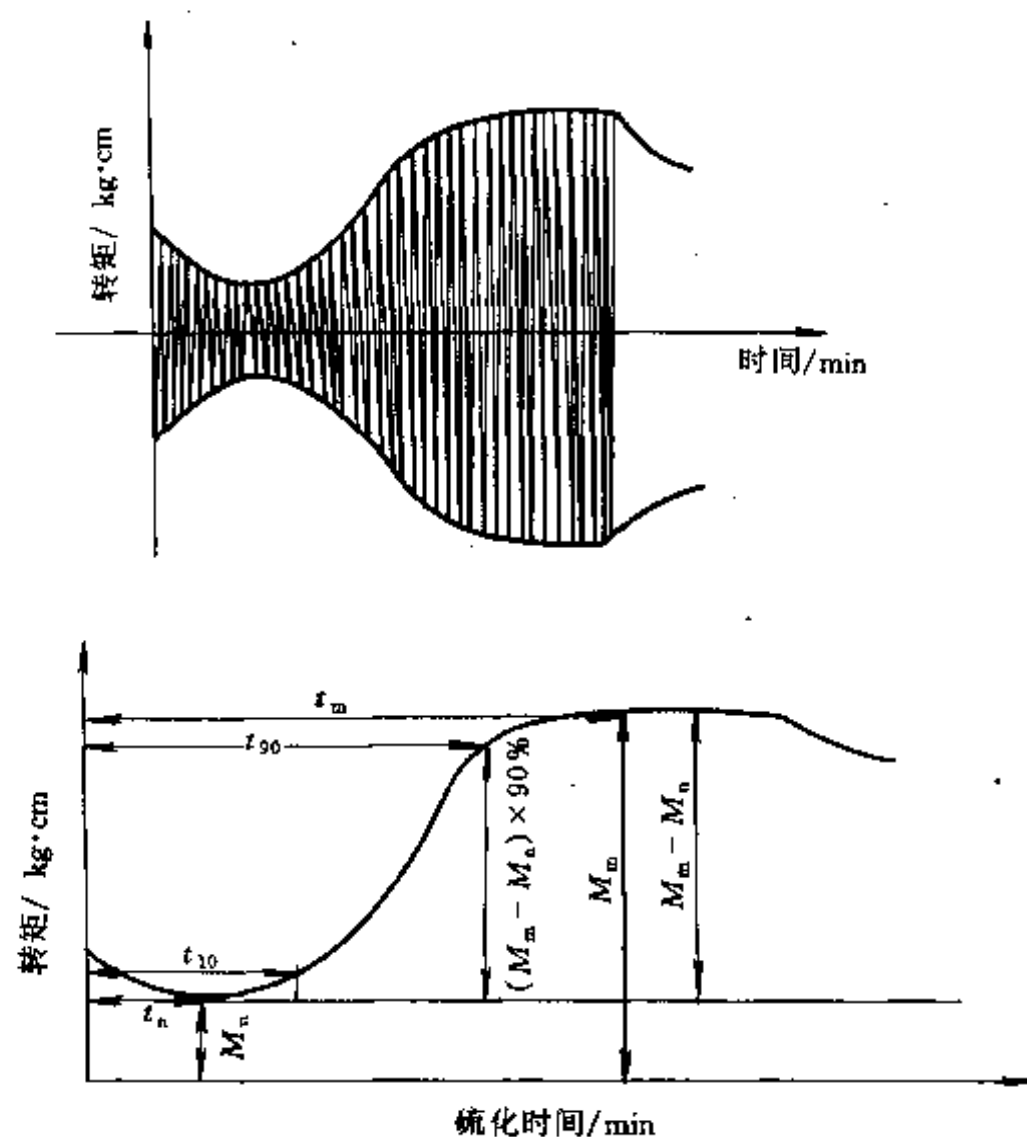
结构 圆盘振荡硫化仪的整体结构如附图 9 所示。其组成共分为两部分：主体部分和电



附图7 各种类型的硫化曲线

气控制记录部分。主体部分运行时由电动机7带动减速器, 减速器的主轴上安有偏心机构8, 该偏心机构经力矩传感器6可使主轴5产生左右三度的摆动; 主轴上套有两个向心球轴承及一个推力轴承, 使其既可自己摆动, 又可以承受轴向压力; 胶料受试部分由温度受控制的密闭模腔和装在模腔中的双锥形圆盘组成, 圆盘轴被紧固在主轴上, 并以规定的振幅振荡, 作用于圆盘上的转矩表示胶料对圆盘的阻力; 模腔由上、下两部分组成, 分别固定在上、下平板上, 下平板4装有电热器, 下模腔中心有一圆孔, 转子插入孔内就可以同主轴连接, 并跟着主轴一起摆动; 上平板2上也装有电热器, 并同活塞杆固定在一起, 由压缩空气带动平板上下移动, 并使工作时保持模腔内的压力。扭矩的大小由记录仪9自动记录, 由温度调节器控制温度。模腔与圆盘的关系如附图10所示。

**温度控制** 模腔温度测量系统精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。使用插入模腔内的热电偶或其他适宜的温度传感器。模腔在稳态下的温度波动不得超过 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

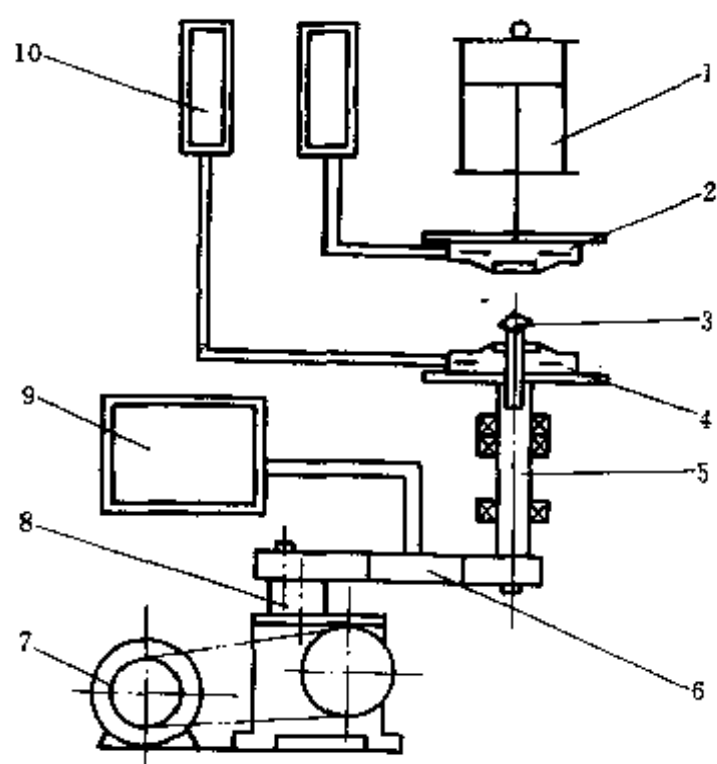


附图8 硫化历程曲线

(a) 记录图形; (b) 曲线分析

 $M_n$ ——最小转矩(反映胶料在一定温度下的流动性); $M_m$ ——最大转矩(反映硫化胶的最大交联度); $t_n$ ——达到最低粘度对应的时间; $t_m$ ——达到最大粘度对应的时间; $t_{10}$ ——转矩达到 $[M_n + (M_m - M_n) \times 10\%]$ 所需要的时间(焦烧时间); $t_{90}$ ——转矩达到 $[M_n + (M_m - M_n) \times 90\%]$ 所需要的时间(正硫化时间)





附图9 圆盘振荡式硫化仪结构示意图

1—风筒；2—上平板；3—转子；4—下平板；  
5—主轴；6—传感器；7—电动机；8—偏心机构；  
9—扭矩记录仪；10—温度控制仪

中作 $\pm 3^\circ$ 的摆动。

当硫化曲线达到平衡或最高转矩值，亦或达到规定的试验时间后，关闭电机，打开模腔取出圆盘试样，迅速清理圆盘和模腔上的附胶。

#### 4. 实验数据及分析

$t_{10}$ ——试样的焦烧时间，即由试验开始到转矩达到  $[M_n + 0.1(M_m - M_n)]$  时所需要的时间，min；

$t_{c(y)}$ ——试样达到某一硫化程度所需要的时间，即试样转矩达到  $[M_n + y(M_m - M_n)]$  所对应的时间，min；

$t_{90}$ ——试样达到最适宜硫化的时间，即由试验开始到转矩达到  $[M_n + 0.9(M_m - M_n)]$  时所对应的时间，min；

$V_c$ ——硫化速度指数，由下式计算：

$$V_c = \frac{100}{t_{90} - t_{10}}$$

其值越大，胶料的硫化速度越快。

#### 四、综合工艺性能的测定

所谓工艺性能通常是指生胶和胶料在设备上操作时的综合加工性能。最主要的有可塑度、

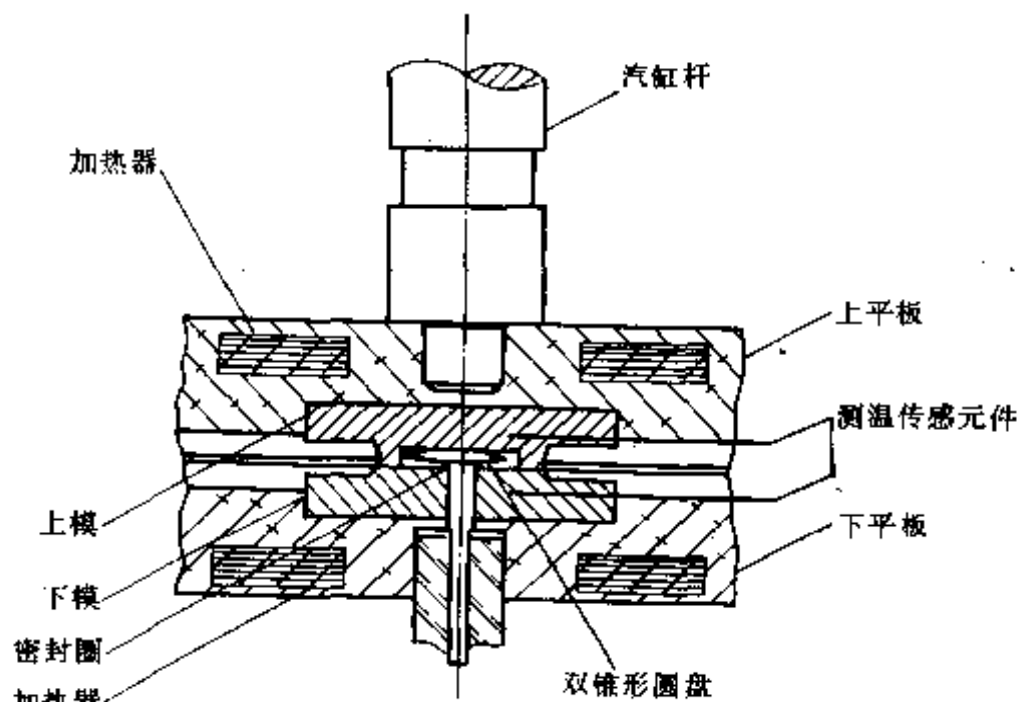
转矩测量 转矩满量程偏转的响应速度不得超过 1s，记录精度应为转矩满量程的 $\pm 0.5\%$ ；并应有 0—2.5、0—5.0、0—10Nm 三个转矩量程。

记录与显示 打印和显示出整个硫化历程（完整的硫化曲线），并能显示和打印出  $M_n$ 、 $M_m$ 、 $t_{90}$ 、 $t_{10}$ 、 $V_c$  5 个主要的参数。

同一台微机控制的多台硫化仪可以同时进行工作。

#### 3. 试验操作步骤

将装有圆盘的模腔加热到规定的试验温度（即硫化温度），然后将记录仪上的记录笔调至记录纸指示的零转矩和零时间的位置上，并选好转矩量程。然后打开模腔，将试样（直径约为 30mm，厚度约为 12.5mm 的圆片，或体积约为  $8\text{cm}^3$  的胶料）放在圆盘的顶部，并在 5s 内使模腔完全闭合；从模腔闭合的瞬间起计算时间。圆盘可在零时间处开始启动，也可以在零时间以后开始启动（转动），但圆盘开始启动的时间不得超过模腔闭合后 1min。使转子在胶料



附图10 模腔与圆盘组合结构图

粘度、均一性、收缩率以及胶料与设备工作面之间的相互作用特性等。这些性能直接涉及加工的难易和产品的质量。一般粘度较低的胶料其工艺性能较好,加工时的能量消耗较少,在开炼机和压延机加工时的横压力较小,注射时也能在较低的注射压力下很快充满模型。但是,并不是胶料的粘度越低,其加工性能就越好。因为若胶料的粘度过低,则加工时的有效剪切作用亦会降低,这又不利于配合剂在胶料中的分散及混合,而且还容易发生粘辊。

从收缩率来看,收缩率较小,表面光滑的胶料,其工艺加工性能较好,胶料的收缩率大小对压延和压出过程非常重要。胶料与设备工作面之间的相互作用也是十分重要的。如果它们之间的相互作用太大,即产生粘连,则加工中不易操作;相互作用过小又会使胶料在工作面上发生打滑。但是到目前为止,还没有理想的方法可以直接衡量胶料的全部综合加工性能。前面所述加工性能的单指标往往与实际生产中的加工性能有很大出入,只能作为相对比较的参考。如果采用一种模拟加工过程的仪器设备,全面测定胶料加工性能的指标,并在所得各种数据的基础上再加以类比处理,就可以得到接近实际生产的各种工艺参数。扭矩流变仪就是这类仪器中的一种。

### 1. 仪器介绍

扭矩流变仪又称布拉本达塑性记录仪 (Brabender plastograph),其外观如附图 11 所示。它由记录仪主体、可变换的测量装置及电控仪表等三个部分组成。

记录仪主体主要由电机,扭矩记录仪及底座组成,而测量装置是可以拆卸变换的,分为密闭式混炼器和挤压式螺杆两大类。附图 12 为密闭式混炼器的部件图,它配有各种形状的转子(又叫测量头)。加温方式有电热和油浴两种,最高温度可达  $400^{\circ}\text{C}$ 。此外,还可以在惰性气体(如  $\text{N}_2$  气)保护下进行试验。

若要进行压出试验,则可将密闭式混炼器卸下,装上压出测量器,组装后即成附图 13 形式。它可以测定和记录包括扭矩、机头压力、挤出压力、沿机筒各段的温度和机头温度等多种参数。可以置换各种不同结构的螺杆。另外还配有多种机头和口型,用以研究各种条件下胶料的流变性能。

### 2. 应用举例

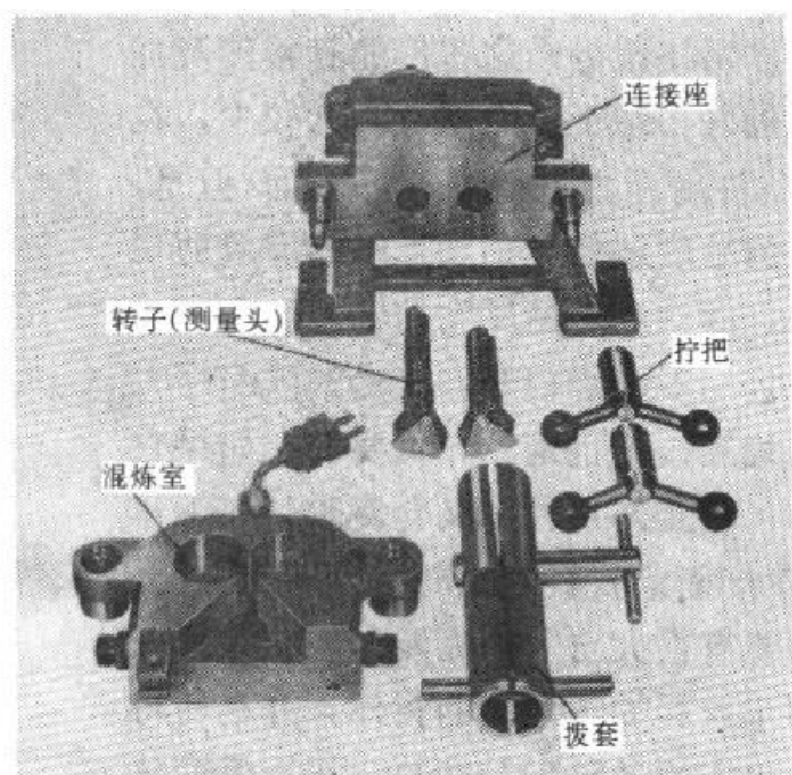
布拉本达塑性计的多用扭矩记录仪的适用性较广,不仅可以用于普通胶料工艺性能的测定,也可用于特种橡胶和塑料等其他高分子材料加工性能的研究。例如,在塑料生产中用于测试 PVC 的增塑剂吸收特性(增塑剂种类和用量不同,转矩值和吸收时间也不同)、PVC 的塑化性能(可根据最大转矩值和塑化时间确定所需功率和一些设备参数)、PE 的流动性(考察润滑剂、过氧化物的作用)及热固性塑料的挤出性能等。下面仅以模拟密炼机装置测得的数据来举例说明。

在密闭室内投入胶料后,可直接测得在一定温度和转矩下的转矩随时间的变化,如附图 14 所示。

转矩的大小直接反映胶料的性质和功率消耗的多少。加工生胶和胶料时测得的数据表明,转矩的大小与被测物料的表观粘度成正比。转矩随时间的变化反映胶料的均匀程度变化。扭



附图 11 布拉本达 PLV-151 型塑性记录仪外形图



附图 12 密闭式混炼器部件图

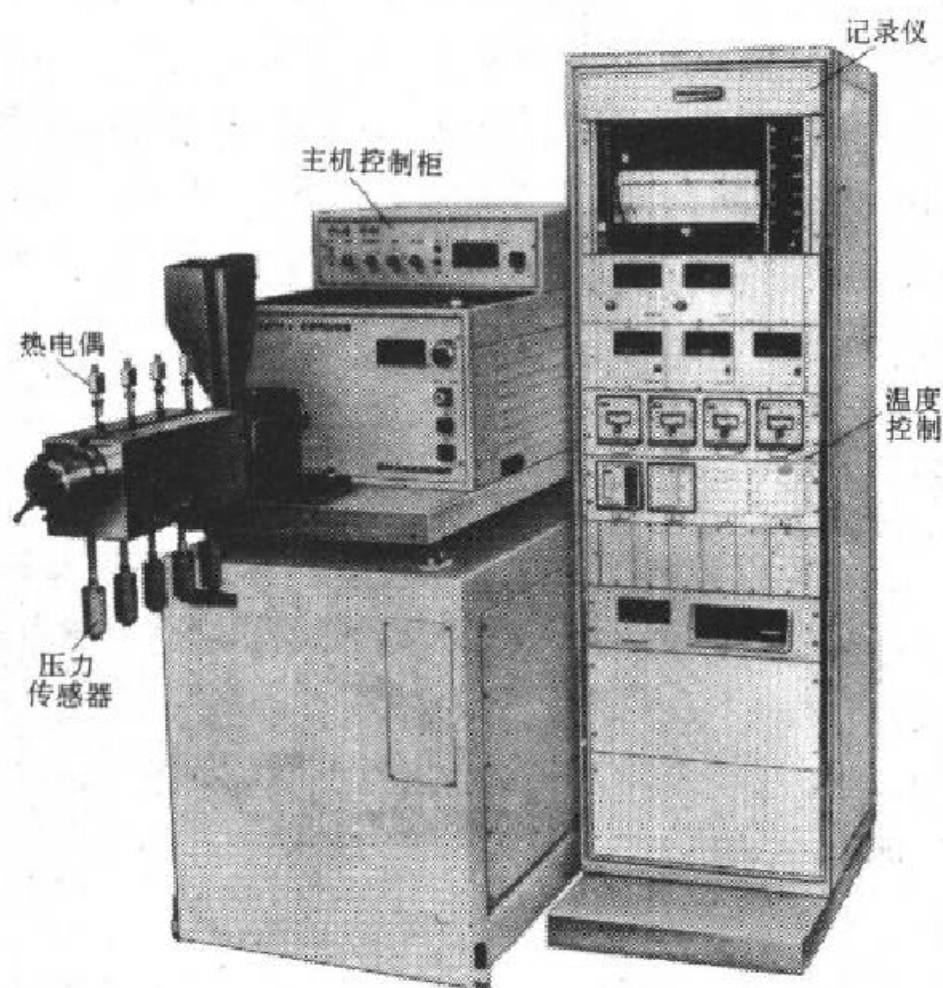
矩急剧下降说明物料在不断均化；扭矩趋于稳定反映胶料本身混合的均匀程度也趋于稳定。从而提供了该条件下混炼所需的最短时间的数据；若扭矩急剧上升，则反映胶料发生了焦烧或出现了其他化学变化。

文献指出，除了扭矩的绝对值的大小以外，扭矩大小的波动幅度也是衡量物料混炼加工性能的重要参数。通常用单位平均扭矩的波动值  $\lambda$  来表示，即扭矩波动  $(Mt_{\max} - Mt_{\min})$  除以平均扭矩  $\left( \frac{Mt_{\max} + Mt_{\min}}{2} \right)$ ：

$$\lambda = \frac{2(Mt_{\max} - Mt_{\min})}{Mt_{\max} + Mt_{\min}}$$

式中  $Mt_{\max}$ ——最大扭矩（当速比为 1:1.5 时，通常在投料后 2~3 转时达到；

$Mt_{\min}$ ——是随着时间逐渐减小达到平衡时的最



附图 13 布拉本达压出测定记录仪外形图

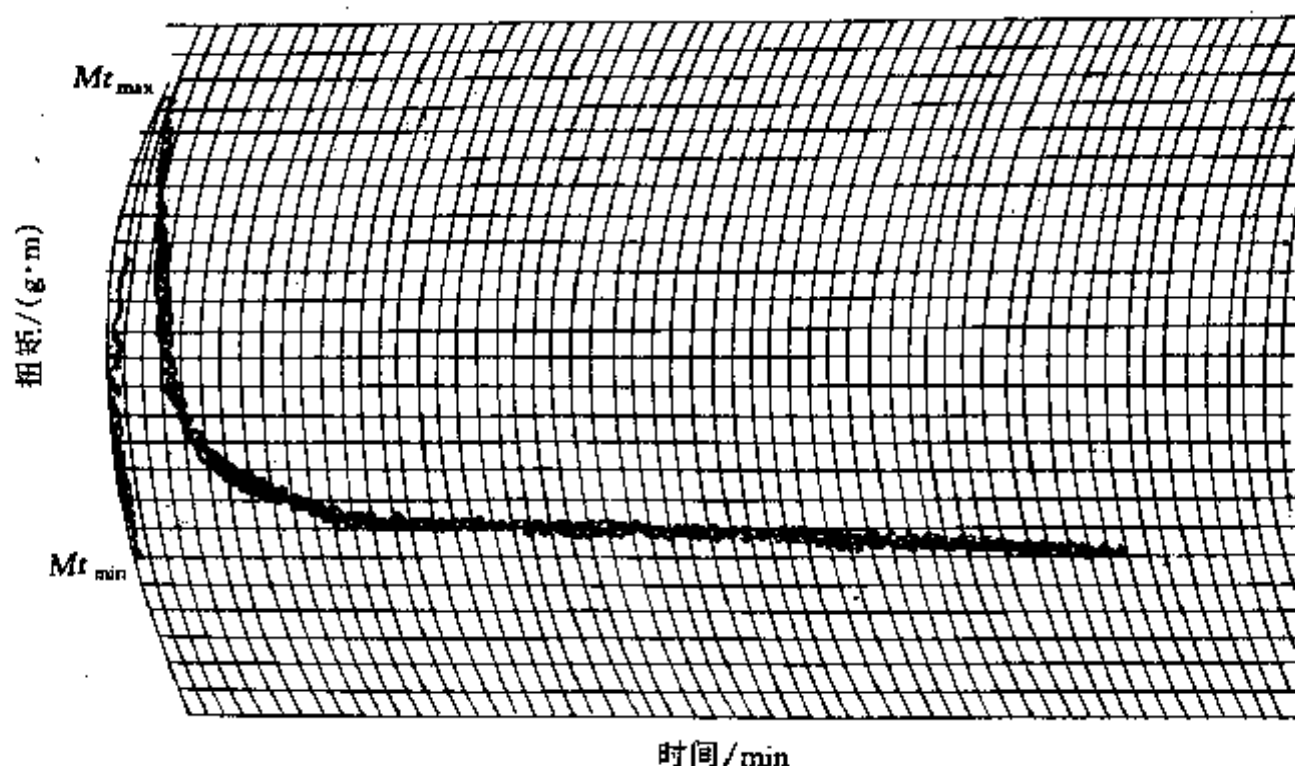
小扭矩。

$\lambda$  值的大小与三个因素有关：

- ① 胶料的均匀程度；
- ② 胶料与转子和混炼室内表面的接触状况（打滑还是粘连）；
- ③ 胶料的流变状态。

一旦胶料发生湍流， $\lambda$  值便会急剧上升。

对应于胶料混炼的最佳工艺条件，便有一个相应的恒定的  $\lambda$  值，此值约为 0.05~0.07。若胶料在工作面上发生打滑、高弹湍流或物料十分均匀时， $\lambda$  值就比较高，部分物料不发生剪切



附图 14 胶料混炼时扭矩随时间变化的曲线图

 $Mt_{max}$ —最大扭矩;  $Mt_{min}$ —最小扭矩

变形, 而与转子一起转动。

所以生胶和胶料在扭矩流变仪中加工时的扭矩大小及单位平均扭矩波动的幅度大小, 可以用以表征生胶和胶料的工艺性能。同样, 在该仪器上还可以进行一系列的压出试验和研究。

### 五、熔体流动速率的测定

熔体流动速率是热塑性物料在一定温度、一定压力下, 熔体在 10min 内通过标准毛细管的质量值, 以 g/10min 表示, 它可用来区别各种热塑性材料在熔融状态时的流动性。同一类型的高聚物, 其熔体流动速率愈大, 分子量就愈小, 加工性能就相应好一些, 但其强度、硬度、韧性、抗冲击等性能均有所下降。

#### 1. 仪器介绍

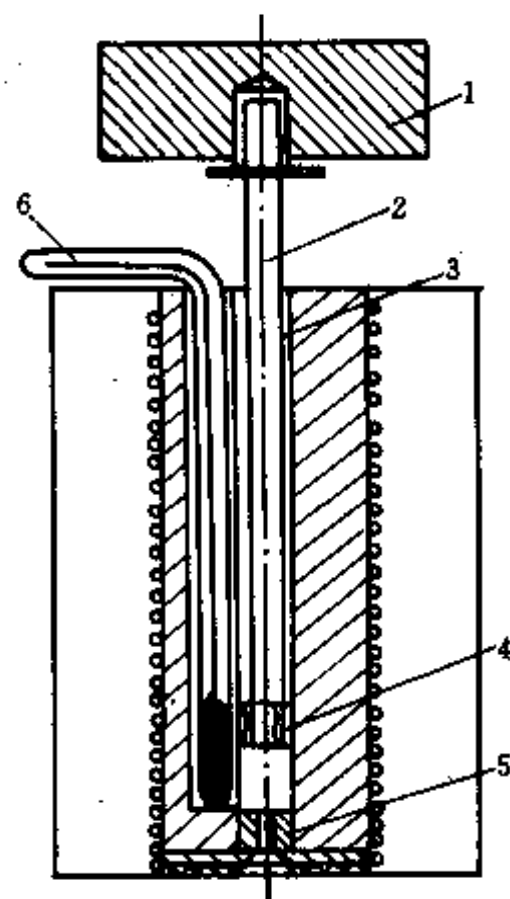
熔体流动速率仪是一种毛细管式的在低切变速率下工作的仪器。它由主体和加热控制两部分组成。主体结构见附图 15。

(1) 圆筒 应是不锈钢制的, 长度应大于 115mm, 内径为 9.5~10.0mm, 筒壁要求直而光滑。

(2) 活塞 包括活塞杆及活塞头。由不锈钢制成, 其长度大于圆筒长度, 活塞杆直径为 9mm, 活塞头长为  $6.35\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ , 活塞头直径与圆筒内径有关, 要求圆筒与活塞头直径之差为  $0.075\text{mm} \pm 0.015\text{mm}$ , 差值增大, 熔体流动速率就增加。

(3) 毛细管 由耐磨损的钨钢材料制成, 外径稍小于圆筒内径, 高度为  $8.000\text{mm} \pm 0.025\text{mm}$ , 中心孔径为  $2.095\text{mm} \pm 0.005\text{mm}$ , 另一种规格的中心孔径为  $1.180\text{mm} \pm 0.020\text{mm}$ , 毛细管要求直而光滑。

(4) 温度计 要求精度为  $0.1^\circ\text{C}$ 。



附图 15 熔体流动速率仪主体结构

1—法码; 2—活塞杆; 3—圆筒;

4—活塞头; 5—毛细管; 6—温度计

(5) 加热系统 圆筒是用电来加热的, 加热器是由两组加热元件组成, 一组热元件用来维持圆筒处于规定温度所需的 90% 左右的电量。另一组热元件用来维持温度经常处于规定温度波动范围内所需的电量, 电源供给是可控制的。

## 2. 熔体流动速率测定方法

(1) 试样 试样可以是能放入圆筒中的热塑性粉料、粒料、条料薄片或模压块料。根据熔体流动速率的大小取试样量, 其关系见附表 1。

附表 1 熔体流动速率与料量关系

熔体流动速率/ (g/10min)	圆筒中试样料量/g	毛细管孔径/mm
0.1~1.0	3~4	2.095
1.0~3.5	4~5	2.095
3.5~25	6~8	2.095
>25	6~8	1.180

## (2) 测试条件

①温度、负荷的选择。测试温度选择的依据, 首先要考虑热塑性高聚物的流动温度。所选择温度必须高于所测材料的流动温度而低于其分解温度。负荷的选择, 要考虑到熔体粘度的大小, 对熔体粘度大的试样, 应取较大的荷重。适当地选择温度、负荷, 既可

使测试顺利进行, 又可得到比较可靠的结果。例如聚乙烯由于聚合条件不同, 其熔体流动速率大小相差可达千倍以上。一般聚乙烯熔体流动速率小于 10 以下者, 温度、负荷选择取 190℃/2160g; 熔体流动速率在 10~80 之间, 取 190℃/325g; 熔体流动速率大于 80 以上, 取 125℃/325g。ASTMD-1238 方法中, 将温度负荷及适用塑料的范围用附表 2 形式分成若干类。

附表 2 各种塑料熔体流动速率测定的标准条件 (ASTMD-1238)

条 件	温度/℃	荷重/g	压力/MPa	适 用 塑 料		
1	125	325	0.46	聚乙烯	纤维素酯	
2	125	2160	3.04			
3	190	325	0.46			
4	190	2160	3.04			
5	190	21600	30.40			
6	190	10000	14.06	聚醋酸乙烯酯		
7	150	2160	3.04			
8	200	5000	7.03	聚苯乙烯	ABS 树脂	
9	230	1200	1.69		丙烯酸树脂	
10	230	3800	5.34			
11	190	5000	7.03			
12	265	12500	17.58	聚三氟乙烯树脂		
13	230	2160	3.04	聚丙烯		
14	190	2160	3.04	聚甲醛树脂		
15	190	1050	1.48			
16	300	1200	1.69	聚碳酸酯		
17	275	325	0.46	尼龙		
18	235	1000	1.41			
19	235	2060	3.04			
20	235	5000	7.03			



②切取样条时间的选择。当圆筒内的试样达到规定温度时,就可加上负荷,熔体通过毛细管而流出,用锐利刀刃在规定时间内切割流出的样条称切取样条。一般而言,流出速度快,切割时间就短。一个试样要连续切取至少三段,分别称重到毫克,若最大值与最小值之差超过三段平均值的10%,则要重新切取试样进行测定。切割时间与流出速度关系见附表3。

### 3. 测试步骤

附表3 流出速度与切割样条时间的关系

流出速度/(g/10min)	切割样条时间/s
0.10~0.5	240
0.5~1.0	120
1.0~3.5	60
3.5~10	30
10~25	10~20
25~250	30

注:毛细管孔径为1.180mm。

首先接通加热系统,将圆筒和活塞加热到预定温度,并维持15min。取出活塞,装入试样后再插入活塞。试样加入约4min后,圆筒温度回复到预定温度。在活塞顶部加上预定负荷,熔体就通过毛细管而挤出。在试样加入圆筒的20min内切割几个样条,第一个及含有气泡的样条应丢弃。连续切取至少三个样条,按下式计算其熔体流动速率(MFR):

$$MFR = \frac{w \cdot 600}{t} \quad (\text{g/10min})$$

式中  $w$ ——三个切割样条质量的算术平均值, g;

$t$ ——切割样条所需时间, s。

### 六、毛细管流变仪

毛细管流变仪是一种常用的测定聚物流变性能的仪器。可用来测定胶料、塑料的流动性。熔体流动速率仪即属于恒定剪切应力的毛细管流变仪。而通常用毛细管流变仪是恒切变速率型的,剪切应力为 $10^5 \sim 10^7 \text{MPa}$ ,因而可测出高聚物在各种加工条件下的粘度。

#### 1. 仪器介绍

附图16为毛细管流变仪示意图,它主要由柱塞、加热器及毛细管组成。聚合物在柱塞加荷的作用下经毛细管流出。柱塞下降速度为 $V$ ,直径为 $D_p$ ,而毛细管直径为 $d_c$ ,长为 $L$ ,半径为 $R$ 。

#### 2. 计算方法

测定不同压力下的体积流量来计算剪切应力和剪切速率,从而获得聚合物在各种温度时不同剪切速率下的流动指数及表观粘度。

$$\text{压力差 } \Delta P = \frac{4F}{\pi D_p^2}$$

$$\tau_w = \frac{F d_c}{\pi L D_p^2}$$

式中  $\tau_w$ ——剪切应力。

体积流量 $Q$ 与柱塞下降速度 $V$ 的关系是:

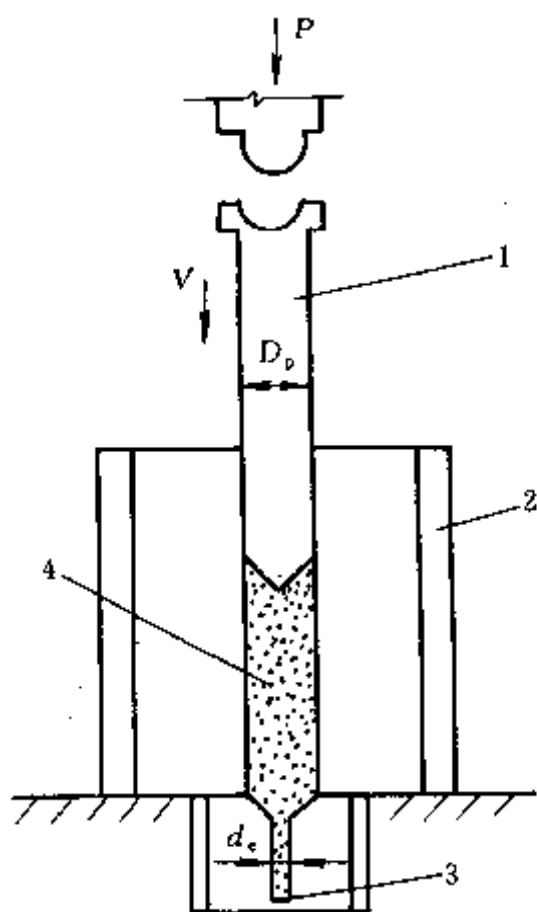
$$Q = \frac{\pi}{4} D_p^2 V$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{2D_p^2 V}{15d_c^3}$$

$$\dot{\gamma}_w^{\text{表}} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_w$$

$$n = \frac{d \lg \tau_w}{d \lg \dot{\gamma}_w} = \frac{d \lg \Delta p}{d \lg Q}$$



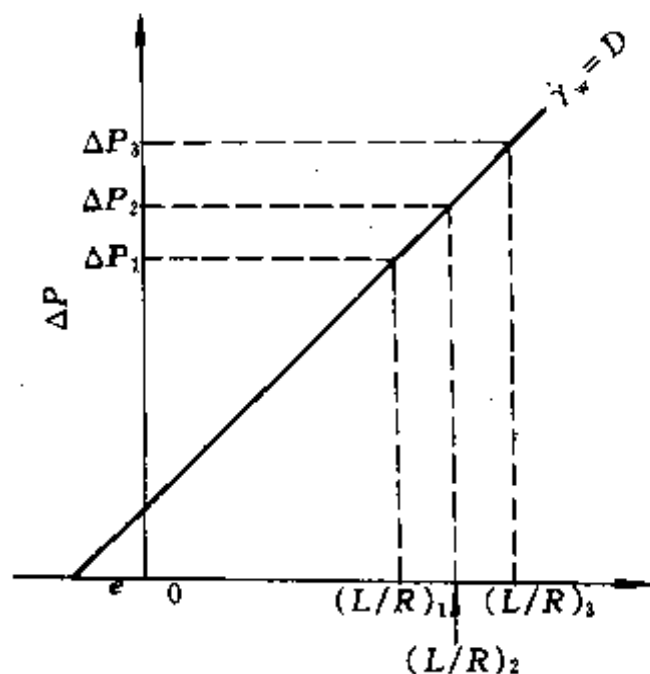


附图 16 毛细管流变仪示意图

1—柱塞；2—加热器；

3—毛细管；4—聚合物料

②求有效管长  $L_{\text{有效}}$ 。先需求出改正因子  $e$ ，可用不同的长径比  $L/R$  来测定。先求出不同  $L/R$  时的  $\lg \Delta P \sim \lg \dot{\gamma}_w$  图，得直线  $(L/R)_1$ 、 $(L/R)_2$  及  $(L/R)_3$ ，然后取任一流速（相应于图中  $D$  值），得  $\Delta P_1$ 、 $\Delta P_2$  及  $\Delta P_3$ ，然后作  $\dot{\gamma}_w = D$  时  $L/R \sim \Delta P$  图，即可求出  $e$  值（参看附图 18）。



式中  $\dot{\gamma}_w$ ——剪切速率， $s^{-1}$ ；

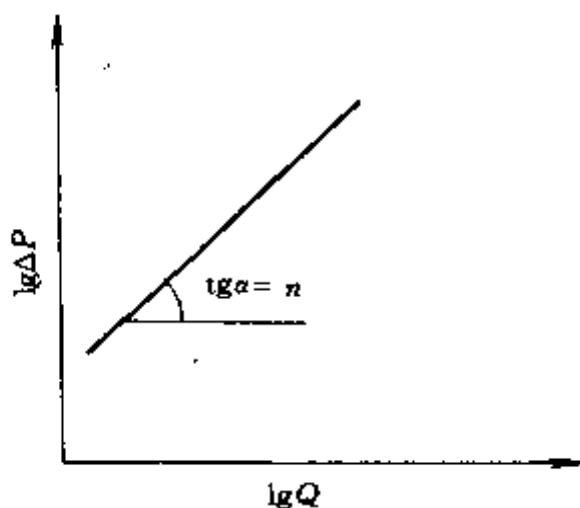
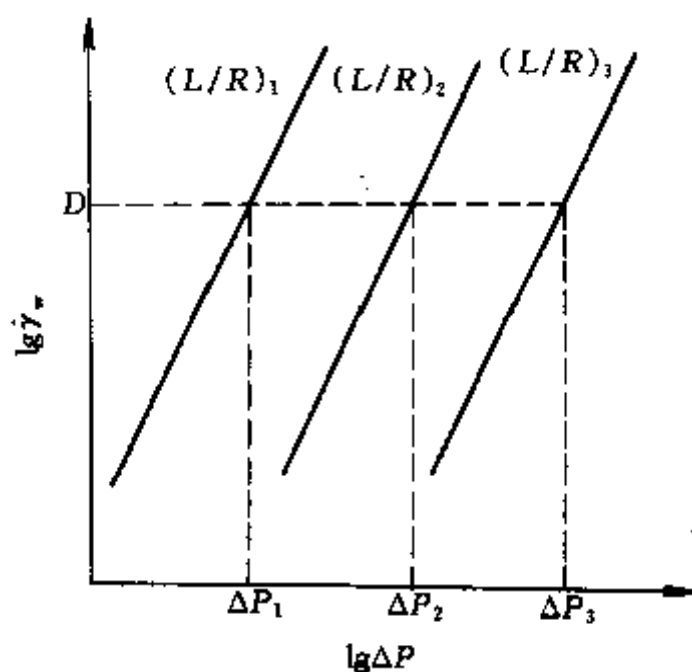
$\dot{\gamma}_w^{\text{改}}$ ——有效管长时的剪切速率， $s^{-1}$ 。

### 3. 实验步骤

①求流动指数  $n$ 。流动指数  $n$  在切变速率不大时是一常数，通过  $\Delta P$  对  $Q$  对数作图的斜率求出。选用不同负荷及合适的记录速度，记录下柱塞下降速度  $v$  随时间变化曲线，即可计算出  $\Delta P$  及  $Q$ 。

$$n = \frac{d \lg \Delta P}{d \lg Q} = \tan \alpha$$

相对  $\lg \Delta P \sim \lg Q$  作图即可求出  $n$  值，如附图 17 所示。

附图 17 流动指数  $n$  值计算图附图 18 改正因子  $e$  值计算图

③求表观粘度。知道  $n$  及  $L_{\text{有效}}$  值后，即可算出  $\tau_w^{\text{改}}$  及  $\dot{\gamma}_w^{\text{改}}$  值，然后按公式得到  $\eta_{\text{表}}$  值，并给出  $\tau_w^{\text{改}} \sim \dot{\gamma}_w^{\text{改}}$  及  $\eta_{\text{表}} \sim \dot{\gamma}_w^{\text{改}}$  图。

$$\eta_{\text{表}} = \frac{\tau_w^{\text{改}}}{\dot{\gamma}_w^{\text{改}}}$$