

橡膠譯叢

第十輯

上海橡膠工業制品研究所主編

上海市科學技術編譯館

33

2/10

21.

2-2/10

橡胶译丛~第十辑

上海橡胶工业制品研究所主编

*

上海市科学技术翻译馆出版

(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 4 10/16 字数 143,000

1965年7月第1版 1965年7月第1次印刷

印数 1—2,500

编号 15·304 定价(科七) 0.65 元

目 录

关于天然胶与丁苯胶的混炼·····	1
高聚物系统中的自扩散和互扩散现象·····	7
弹性体及塑料的电性能·····	16
影响帘布粘着力的因素·····	29
某些结构钢丝帘线的机械性能·····	33
关于胶料性能计算数据的应用问题·····	36
制造高塑性胶料的研究·····	39
氯丁橡胶工艺(第二部份)·····	46
应用炭黑母胶改善胶料质量·····	50
化工用橡胶衬里的发展·····	52
促进剂 CZ 的热分解温度·····	55
以双指示电极电流滴定法测定橡胶中的促进剂 M·····	56
胶乳态橡胶硫化的某些特点·····	59
橡胶工业中通风及有关问题·····	63
国外新技术	
模压机热液加热法·····	66
用各种不同工具磨削待翻新外胎的胎面硫化胶·····	69
胶布试验法·····	72
二硫化四甲基秋兰姆的测定·····	73

FB7P/03

关于天然胶与丁苯胶的混炼

井本稔, 箕浦有二等

天然胶与丁苯胶的混炼

在对天然胶与丁苯胶所作的一系列混炼试验中, 主要是根据混炼胶与硫化胶的各种性质来探求良好的混炼方法及掺用比例对各种性能的关系。同时还研究了其混炼的难易。

在用开放式炼胶机、密炼机进行塑、混炼及用母炼胶混炼时, 都采用 #2 糊片胶或 JSR#1502 丁苯胶作胶料, 配合剂则用一般产品。

在基本配方中, 天然胶与丁苯胶的掺用比例分别为 100/0, 80/20, 65/35, 50/50, 35/65, 20/80, 0/100 等, 如表 1 所示。

表 1 混合比及基本配方

配 合 组 份	用 量						
天然胶	100	80	65	50	35	20	0
丁苯胶	0	20	35	50	65	80	100
氧化锌*1	5	5	5	5	5	5	5
硫黄	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 T T	0.00	0.04	0.07	0.10	0.13	0.16	0.2
DEG (软化剂)	3	3	3	3	3	3	3
硬质陶土*	100	100	100	100	100	100	100

* Dexie 牌陶土

混炼用的炼胶机的规格为,

滚筒直径 6" 及 12", 速比为 25:25 转/分钟。

所用密炼机为,

B 型

容量 1.0~1.1 升

转子速比 77:101 转/分钟

上顶栓压力

2.3~2.8 公斤/厘米²

配套的压片机为:

10"×20"

速比 22:28 转/分钟

开放式炼胶机混炼的加料顺序和试片硫化条件如下:

1. 先加入硬脂胶;
2. 加入一半填充剂(切割翻炼);
3. 加入剩余的一半填充剂;
4. 填充剂将混完时加入软化剂(DEG);
5. 加入氧化锌及促进剂;

3 A 型

混炼容量 44 升

转子速比 35:41 转/分钟

上顶栓压力

7 公斤/厘米²

18"×48"

速比 17:21.3 转/分钟

6. 加入硫黄。

下片放置 1 日后硫化试片, 试片硫化条件为 蒸汽压 40 磅/吋² (141°C), 硫化时间取正硫化点前后各五处。

用密闭式炼胶机混炼时, 有以下两种方法:

1. 将天然胶与丁苯胶按混合比称取 1 公斤置于 B 型密炼机中, 混炼 3.5 分钟后排出。混合塑炼胶停放 1 日后加入粉剂进行混炼, 然后用 10" 开放式炼胶机薄通 2 次。

2. 使用 3 A 型密炼机进行掺合塑炼, 其掺合比, 配合及混炼方法如下:

经密闭式炼胶机掺合塑炼后, 使用下列规格的开放式炼胶机进行混炼:

开放式炼胶机规格为 9"φ×25", 速比为 16.06:18.48, 滚温 50~60°C, 档板宽度为 30 厘米。

加药顺序:

1. 滚距 1.3 毫米, 加入硬脂酸, 翻炼一次;
2. 滚距 1.3 毫米, 加入半量的填充剂, 切割翻

表 2 配合及混合比

天然胶/丁苯胶	100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
混合塑炼胶	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
硫黄	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
氧化锌	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 T.T	—	0.4	1.00	1.60	2.00
D.E.G.	30	30	30	30	30
硬质陶土(Dexie)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

炼 1 次;

3. 滚距 1.3~3.0 毫米, 加入另一半填充剂至粉料大部混入后, 将 D.E.G. 分三次加入;

4. 同上;

5. 滚距 1.3 毫米, 加入氧化锌, DM 混入后切割翻炼 3 次;

6. 滚距 1.3 毫米, 加入硫黄, 混入后切割翻炼 3 次;

7. 滚距 0.5 毫米, 薄通三角包翻炼 3 次;

8. 滚距 3.0 毫米, 下片。

在这些实验中, 作了温度条件、(即低温为 50~60°C, 高温为 120~130°C)、加药顺序、滚距、轧炼次数和时间对混炼胶质量影响的研究。

对混炼胶和硫化胶进行如下各项试验和测定:

门尼粘度: 在 100°C 下预热 1 分钟后读取经 4 分钟对转剪切后的数值。

门尼 1/4 减期: 在测定上述门尼粘度之后, 关上开关, 停止转子转动, 测定其 1/4 减期。

门尼焦烧: 在 141°C 或 121°C 下预热 1 分钟后, 从最低的门尼值逐步上升, 取 5 或 10 点。转盘为 S 型(即小型——编者注)。

粘着性: 定性的。

平坦性: 定性的。

收缩: 取附在滚筒上的标记至被传印在橡胶压片上的标记间距为 I (厘米), 将在室温下放置 24 小时后的标记间距为 I' (厘米)*, 以下式计算并表示

$$\text{之: 收缩率 \%} = \frac{I - I'}{I} \times 100$$

抗张试验:

抗张强度 } 用 3 号哑铃试片, 取试料
定伸强力(100%, 300%) } 纵向的 4 个片的平均值,
伸长率 } 按 JIS 规格进行。

撕裂试验: 按 B 型。

硬度: 萧氏硬度计, 定负荷型。

磨耗试验: 试片贴在阿克隆磨耗轮上, 试料与压延方向平行。角度 15°, 负荷 6 磅, 预磨 200 转然后记下 1000 转时的磨耗值(cc), 并测定硫化胶的比重(只对正硫化点进行试验)。

永久变形: 当胶料伸长 200% 后放在热老化箱中进行 70°C×2 小时的老化, 取出后在室温下放置 30 分钟用 1 号哑铃型试片进行测定。

膨胀: 用苯浸泡, 测定 30°C×48 小时后增加的体积。

试验证明, 在用开放式炼胶机混炼时, 并用比与各种物理性能在充分进行混炼的情况下成直线关系。亦即, 生胶及其加入粉剂的混合胶的门尼值随丁苯胶量增大时下降或上升均呈直线变化。而收缩在丁苯胶量增大时几乎肯定成直线增大。在试验硫化橡胶时只有定伸强力呈直线变化, 其他性能都没有表现出很好的比例关系。这可能是因为生胶混炼非常困难的缘故(参照图 1, 2, 3a、b、c、d、e)。

采用母炼胶混炼能使各种组份分散更趋均匀, 各种物理性能表现出有很好的直线关系(参照图 4, 5, 6)而且混炼较易, 胶料的质量也好[3(a~e), 4]。

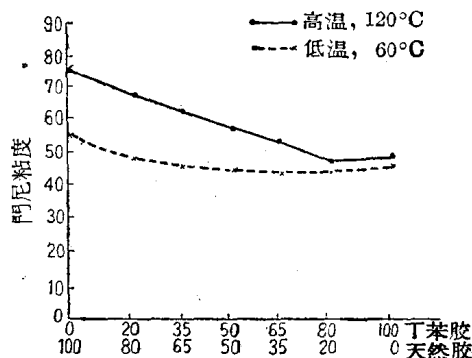


图 1 生胶的门尼粘度

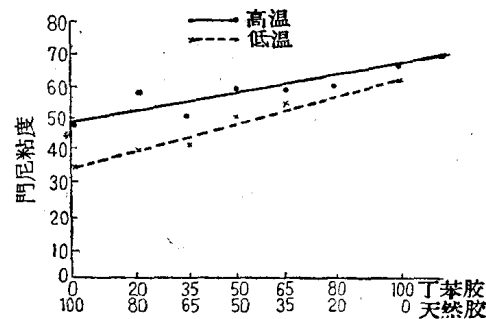


图 2 加入粉剂后的门尼粘度

* 原文误印为米

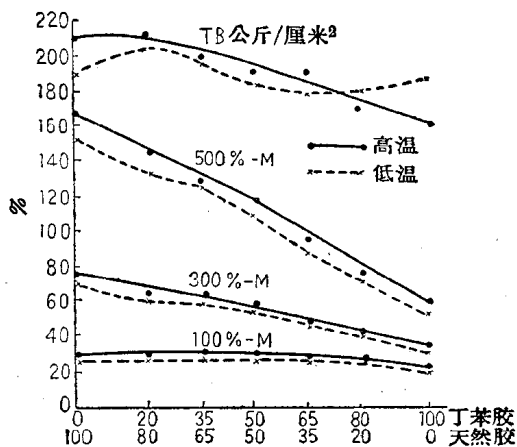
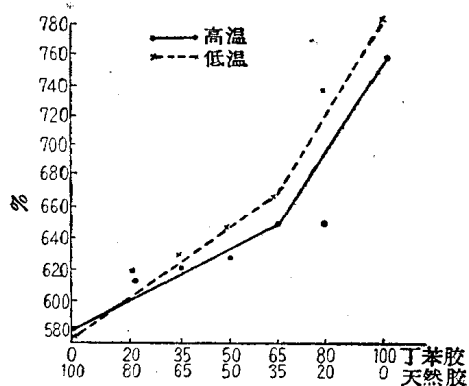
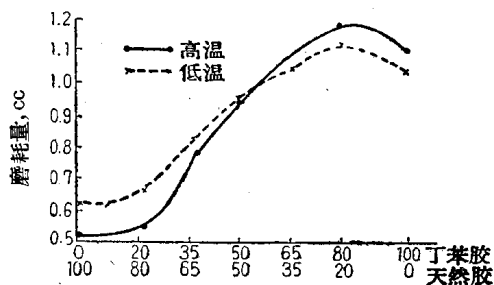


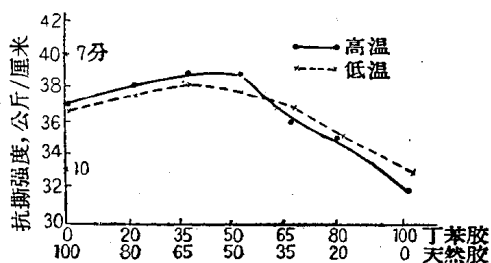
图 3 a 抗張强度



b 伸长率



c 磨耗



d 撕裂

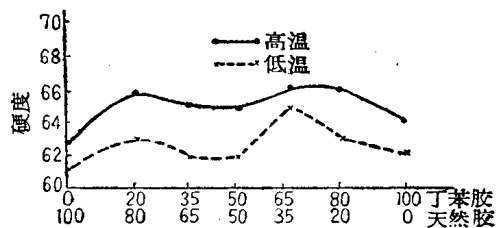


图 3e 硬度

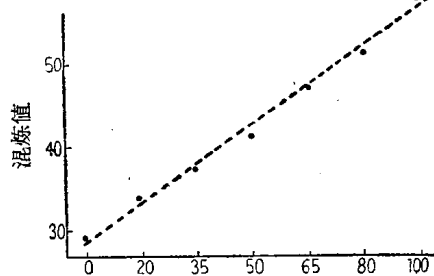


图 4 混炼胶的門尼粘度

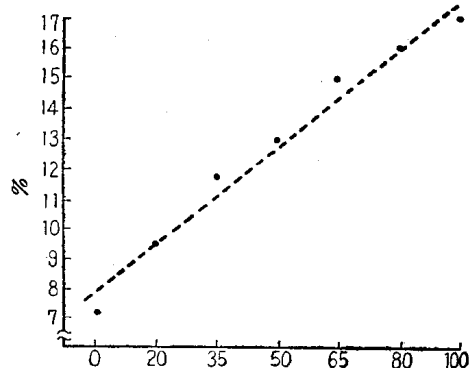


图 5 混炼胶的收缩率

将用密炼机混炼的与用开放式炼胶机混炼的混合炼胶作比较后看出,前者的性能有不規則傾向。这是因为混炼沒有勻透。为使混炼胶的质量更均匀,在密炼机混炼后再在开放式炼胶机上进行补充加工。

用密炼机混炼时,由于天然胶与丁苯胶的併用比不同而电力消耗也不同。丁苯胶增多时电力消耗大;丁苯胶单用时消耗更大。至于混炼温度,不論低或高都沒有太大的影响,几乎看不出两者之間有何差別。

天然胶与丁苯胶併用胶的塑炼

曾对天然胶与丁苯胶的塑炼速度、可塑度变化、滾距与排胶速度等关系作了研究。天然胶与丁苯胶

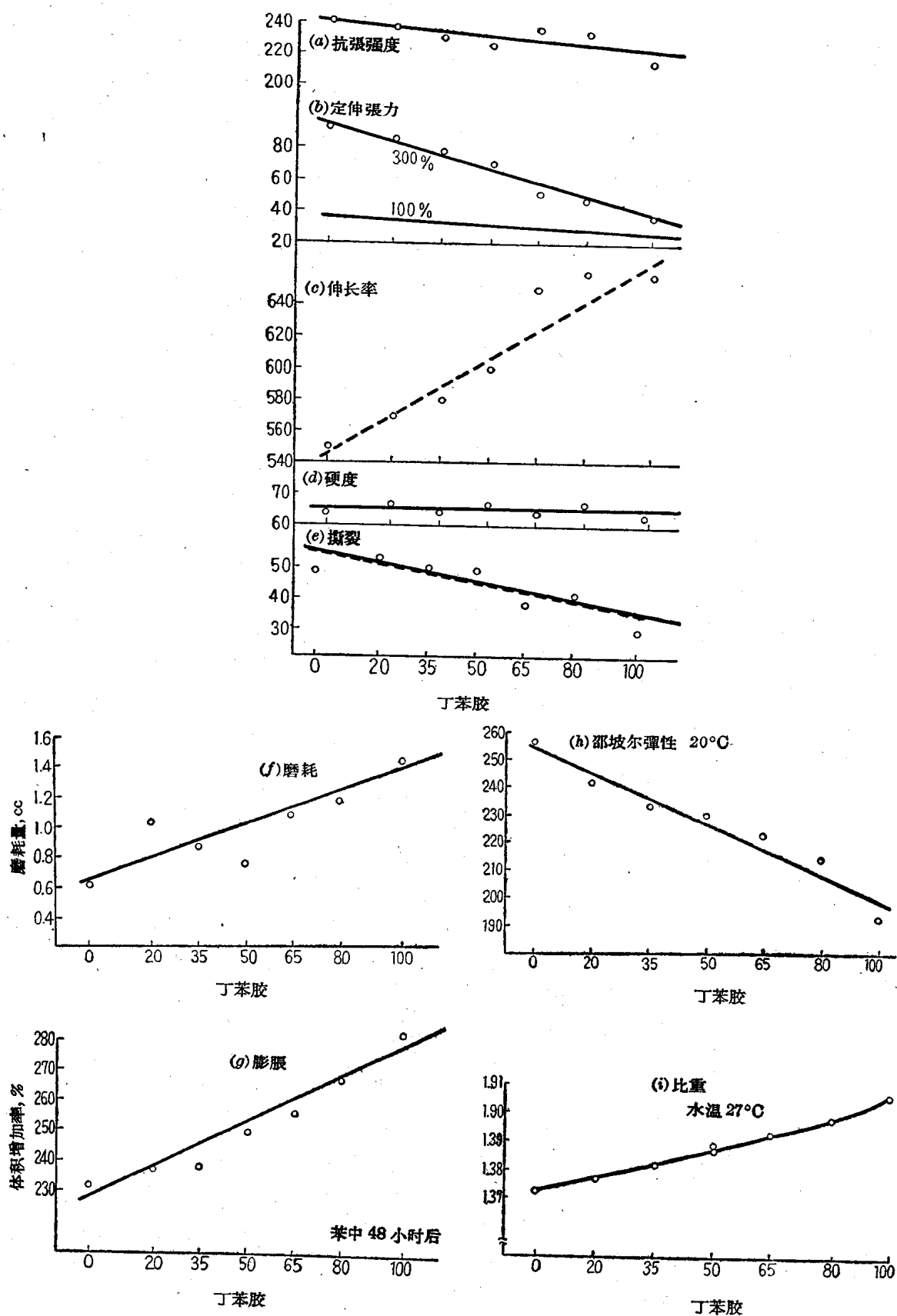


图 6 (a~i) 硫化橡胶的性质

的門尼粘度在混合中下降。在单独对橡胶进行塑炼时,塑炼次数 n 与門尼粘度值 M 之間有如下关系:

$$\log M = A - Bn$$

滾距与門尼粘度間的关系为:

$$M = a + b \log L (L = \text{滾距})$$

滾距与排胶速度之間的关系为:

$$\log D = K \log L + \log C$$

式中: D = 排胶速度

C = 常数

可以看出,門尼值与門尼 1/4 減期有比例关系。

当滾距大时,門尼值下降較少(参照表 3)。但

表 3 滾距与塑炼次数对門尼粘度的关系

高温 天然胶(綢片#2) 門尼 1+4 分値*					
塑炼次数 滾距, 毫米	1	5	10	20	30
0.2	82.5				
0.5	85.0	76.5	72.0	62.5	57.0
1	86.5	80.0	75.0	68.5	68.5
2	82.5	88.0	82.0	79.0	78.0
4	94.0	89.0	88.0	86.0	83.5

高温 丁苯胶 1+4 分値					
塑炼次数 滾距, 毫米	1	5	10	20	30
0.2	53.0	52.5	50.5	47.5	47.0
0.5	52.5	54.0	52.5	50.0	49.5
1	53.0	58.25	57.5	55.5	54.5
2	54.5	57.75	58.25	58.0	57.75
4	51.25	51.5	54.0	59.5	59.25

表 4 塑炼次数对門尼粘度及門尼 1/4 減期的影响

塑 炼 次 数	6		11		16	
	門尼粘度		門尼粘度		門尼粘度	
	ML	M1/4	ML	M1/4	ML	M1/4
試 料	1+4 100°C	減期	1+4 100°C	減期	1+4 100°C	減期
丁苯胶 JSR 1502	47.5	12.0"	44.5	7".9	41.0	7"
綢片#2	66.0	50.0"	48.0	13".0	31.0	6".5

下,各种混合胶都具有同样的比例关系(参照图 7)。

門尼 1/4 減期与混炼胶收縮成比例关系,因此在併用胶中,門尼值小的(因門尼值与門尼 1/4 減期有比例关系)收縮也小。

天然胶与丁苯胶的胶乳共沉及 溶液共沉混合

为得到更均一的併用胶,研究了用天然胶乳与

低温 天然胶(綢片#2)門尼 1+4 分値

塑炼次数 滾距, 毫米	1	5	10	20	30
0.2	88.5	77.5	58.0	27.5	13.5
0.5	87.0	67.0	70.5	49.0	35.5
1	89.0	86.5	80.5	66.5	55.5
2	89.5	87.5	85.5	88.5	74.0
4	89.0	89.0	89.0	87.0	86.0

低温 丁苯胶 1+4 分値

塑炼次数 滾距, 毫米	1	5	10	20	30
0.2	51.5	42.25	37.75	35.5	34.5
0.5	53.25	50.5	46.5	44.5	44.0
1	55.25	55.5	53.5	51.5	49.0
2	55.0	57.5	56.5	56.5	54.0
4	51.5	53.5	56.0	58.0	57.5

生胶种类	天然胶(綢片#2)	丁苯胶
1+4分値	93.5	53.0
1/4減期	23.38	13.25

* 門尼 1+4 分値是胶料在作門尼粘度試驗时,先用大盤預热 1 分钟,接着再在 100°C 下受 4 分钟小盤的剪切作用,最后測得的門尼值——編者注

丁苯胶类在滾距大时門尼值反而增大。这是否因氧化而生成凝胶,尚未清楚。

塑炼次数变化时門尼粘度也随之变化(参照表 3)。塑炼次数对門尼粘度与門尼 1/4 減期的影响如表 4 所示。

門尼粘度与門尼 1/4 減期在同样的混合条件

丁苯胶乳共沉及溶液共沉的方法。因此法能够很好地使天然胶与丁苯胶混合均匀,所以不論生胶、混炼胶、硫化胶对于混合比几乎都成很整齐的直綫关系(见图 8、9)。

并且可以下列关系式表示之:

$$M_{ms} = C_N M_N + C_S M_S$$

把胶乳共沉及溶液共沉混合的天然胶与丁苯胶和用开放式炼胶机、密炼机等机械摻合的併用胶相

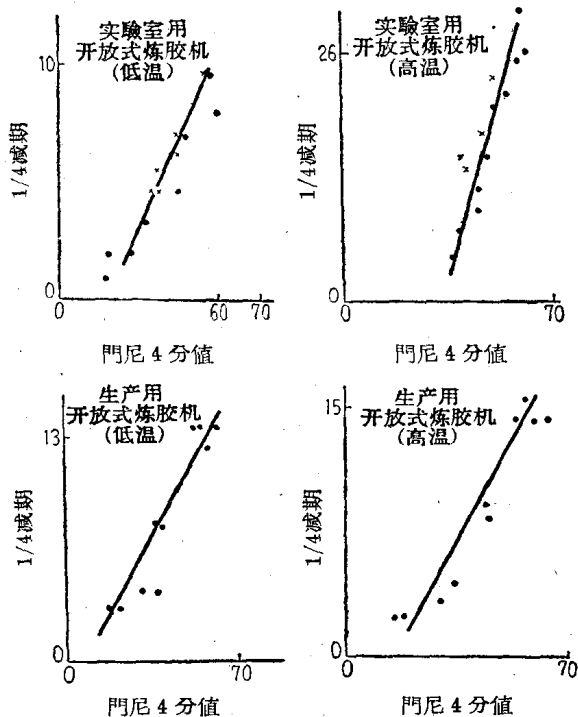


图 7 門尼粘度与門尼 1/4 減期的关系

×混合橡膠 ●混煉膠料

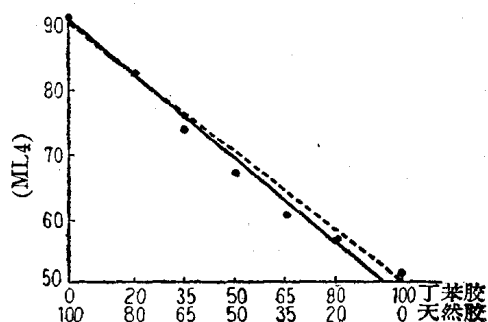


图 8 膠乳共沉橡膠的門尼粘度

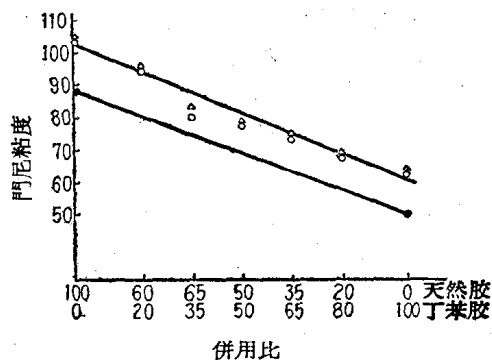


图 9 溶液共沉橡膠的門尼粘度

Δ 最高值 ○ 平均值

比較可以說明，只要混煉均勻，都能得到很好的質量，但用機械方法難于混煉均勻。

從所有實驗中可知，天然膠與丁苯膠雖然不能很好地溶解在一起，但因兩者的性質很相似，不致產生反常現象。

另外，這個試驗所以用陶土作填充劑，是因為陶土的補強性較弱，不會影響天然膠與丁苯膠性能，而得到較好的結果。

另外還進行了與硫化速度（焦燒）有關的試驗，結果發現在丁苯膠用量增大的同時，出現硫化遲延現象（見圖 10）。

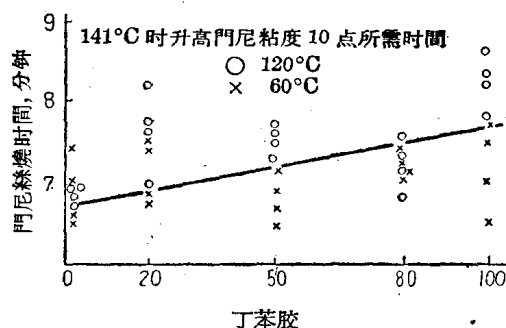
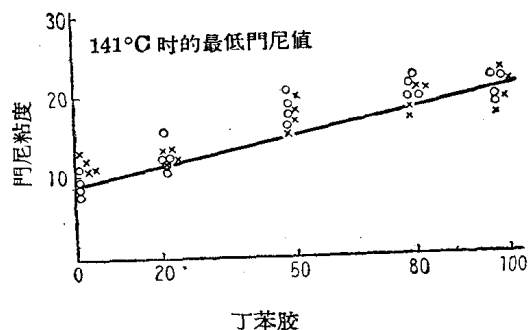


图 10 混合橡膠的門尼焦燒

這些實驗說明，在天然膠與丁苯膠的混煉中，應尽可能地混煉均勻，在混煉均勻的情況下各種性能表現較好，而在混煉不均勻時則各種性能缺乏一致性和再現性。同時也說明了要想把天然膠與丁苯膠混煉得十分均勻是比較困難的。

洪聲鉅摘譯 王振庭校

摘譯自《日本ゴム協會誌》

Vol 35, No. 11(1962)836~861

高聚物系統中的自擴散和互擴散現象

С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула

由于試驗方法上的巨大困難和理論解釋的複雜性,直到今天,仍很少有人研究過聚合物中的自擴散和互擴散現象。但這些現象是具有相當大的科學和實踐價值的。

本文旨在總結發表於某些文獻中的帶柔性分子鏈的聚合物(彈性體)的自擴散和互擴散資料,並指出進一步研究這一問題的途徑。

聚合物系統中自擴散和互擴散現象的試驗研究方法

聚合物自粘的原理為柔性大分子在熱運動的影響下相互滲透、相互交織,其研究方法在於測定同一種聚合物的兩個試樣接觸一定時間後的剝離強度。在獲知自粘力與接觸時間關係的同時,再以粘合強度作為度量聚合物擴散能力的標準,就可借助於與阿累尼烏斯方程式相似的方程式求出擴散過程的表現活化能。

1952年 F. Bueche 等首次利用示踪原子測量聚合物的自擴散。在他們的工作中,採用了已增塑的聚苯乙烯以及 99% 正-丙烯酸丁酯同 1% 示踪苯乙烯的共聚物,示踪苯乙烯側鏈第二個原子系同位素 C^{14} 。擴散的測量方法如下:將具有放射性的物質薄層塗覆於非放射性的同種塊狀聚合物上。隨著放射性物質向非放射性物質擴散,由安裝於試樣上方的計量器測得的 β -粒子輻射強度將由於塊狀物吸收輻射而不斷降低。這樣,就可以根據輻射強度的降低來判斷擴散速度。

據稱,運用此法求得的自擴散系數值在 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 厘米²/秒之間,並大致與聚合物的粘度成反比。對正-丙烯酸丁酯與苯乙烯的共聚物來講,其自擴散活化能等於 13.2 千卡/克分子,而同種共聚物的粘流活化能則等於 13.8 千卡/克分子。在其他場合也獲得了類似的數據,即在試驗誤差範圍內,自擴散活化能和粘流活化能是相等的。

С. Е. Бреслер 等也曾利用示踪原子研究過聚合物的擴散。據他們測定,在 100°C 時,分子量不等

(8×10^3 到 2.8×10^4) 的各種合成聚異戊二烯對天然膠的擴散系數在 $6 \times 10^{-13} \sim 0.9 \times 10^{-13}$ 厘米²/秒範圍內。這要比上述數據低得多。

由於這樣低的活化能與聚合物擴散大分子的體積無論如何是不相稱的,故 С. Е. Бреслер 等認為,能參與每個單元擴散過程的只是聚合物鏈的一部分,它可能由一個或若干個鏈節組成。

在上述試驗中,還曾測得擴散系數對擴散顆粒的分子量的依賴性較弱,這證明分子量在 30000 以下的聚合物的分子鏈是不會相互交織的。此外,所觀察到的向硫化膠擴散時的擴散系數較低是硫化時聚合物中生成了網狀結構之故,因為網狀結構能對擴散產生附加阻力。

Л. П. Морозова 等曾用顯微鏡觀察分別由不同聚合物製成的雙層薄膜切片。當兩個非极性聚合物(如聚乙烯和聚異丁烯)相互接觸時,其相間界面模糊。在這種場合,粘附鍵的確立取決於接觸區域內的互擴散過程。後來曾利用顯微鏡對具有螢光性質的諸聚合物界面進行了紫外綫觀察。結果證明,對於兩結構相近的非极性聚合物,其相間界面十分模糊。對雙層薄膜進行熱加工可使界面模糊程度顯著提高。在由化學結構迥異的組份(极性的與非极性的)組成的系統中,界面模糊的區域很窄(僅幾微米或更少些)。Л. П. Морозова 等認為,界面模糊並不是由於大分子及其鏈段擴散的結果,而是由於整個結構組份產生相轉移的結果。

在研究聚合物擴散現象的方法中,最有前途的要推輻射測量法。利用普通光或紫外光,以顯微鏡觀察聚合物相互滲透的方法,由於靈敏度較低,故效果較差。然而,用電子顯微鏡來研究聚合物的雙層薄膜切片,由於其分辨能力高達 $15 \sim 20 \text{ \AA}$,無疑將可獲得十分有益的數據。

亦可用紅外光譜來研究聚合物的擴散。將兩片含有不同示性基(易於在能量上相互作用的)的高聚合物透明薄膜貼合時,隨著擴散過程的發展,由於兩聚合物基團相互作用,吸收譜帶亦隨之變化,這就是不

同属性聚合物間扩散的证明。

最后,核磁共振法在聚合物自扩散和互扩散的研究中也将是卓有功效的。

必須指出,聚合物的自扩散和互扩散与低分子物质向聚合物扩散的现象显然不同。

低分子物质的分子向被作用物扩散时,可以完全不取决于該低分子物质的其他分子;而大分子鏈段的扩散却不同,因为大分子会相互交織,形成网络。这样,正在扩散的鏈段迟早会因分子鏈內产生应力的結果而終止向前运动,于是扩散过程就将停止。聚合物中微晶或其他結構元素(如分子束)的存在同样也能阻止扩散过程的进一步发展。

因此可以认为,表示聚合物扩散分子端基前向前运动的扩散速度可能不是常数,而是在一定時間內不断減緩的,并且整个系統实际上都不会达到与最大熵平衡的状态。因而只有能在很小的深度內測出分子相互渗透的方法(如电子显微镜观察、輻射測量),才适用于測定大分子鏈段的扩散系数。

聚合物的自扩散和互扩散机理

与低分子液体一样,在带柔性分子的无定形聚合物中存在着“近程有序”,而不存在“远程有序”。象一般液体那样,这种系統呈現微孔。但是这些微孔并未大到足以容納整个分子。此外,高聚物中每一鏈节的位置不仅取决于相邻分子与鏈节的相互作用;同一分子鏈上相邻的及較远的鏈节对它也有影响因此整个大分子不可能同时位移到新的位置。实现这种位移需要相当大的活化能。

然而,在具有柔性的大分子中,个别鏈段可能发生位移,因而微孔附近的分子鏈段就能在不影响大分子其他部分位置的条件下发生位移。显然,实现这种位移并不需要很大的能量,因此,彈性体自扩散和互扩散的各单元过程就是少数碳原子組成的鏈段(而不是整个大分子)跳跃式地趋向新的平衡的过程。当綫型分子中的碳原子数增加到25~30个时,分子位移的活化能就会趋近于定值。此外,用外推法还证明了高分子綫型碳氢化物的粘流活化能等于約由20个碳原子組成的鏈段所需的粘流活化能。因此,对长鏈分子來說,能按上述方式移动的鏈段的平均大小約等于由20~30个原子組成的分子鏈片段。当然,作为动力单元的鏈段的大小并不是不变的,而是首先取决于分子鏈的柔性、分子間力和溫度。

大分子鏈段的位移总会導致分子鏈形状的某些变化。这样,鏈段大量相继位移将不仅导致大分子

形状的改变(微布朗运动),还将导致其重心的移动,即聚合物块中大分子的“离散”(大布朗运动)。当然,由于聚合物系統的粘度很大,整个大分子在聚合物整体中的移动将十分緩慢,而在某些場合,由于分子間形成了交联,这种运动可能完全不存在。

在沒有外力作用下,聚合物分子鏈的微布朗运动和布朗运动可以按任一方向进行。外力(如剪切应力)对微布朗运动和布朗运动均有影响。在外力作用下的大布朗运动是不可逆的,于是就产生了流动过程。在外力作用下的微布朗运动,如果不伴有整个分子的相互位移,則分子将沿应力作用方向取向。但是,一旦外力作用停止,由于由微布朗运动所决定的形状(熵)彈性的作用,分子将重新恢复热力学最自由的状态。

溫度对聚合物自扩散和互扩散的影响与其对低分子液体扩散的作用相似。溫度升高时,由于聚合物热膨胀,內部的微孔增多,裂隙附近鏈段的活化几率增大,結果使鏈段容易克服向微孔移动的能垒(能峰),而且扩散速度也加快了。

W. W. Brandt 认为,聚合物扩散的基本方式如下:两个已活化的聚合物分子鏈分离,从而让小分子(或大分子鏈段)通过。他还认为,聚合物中的扩散活化能是由两个組份組成的:1)由相邻分子間的內压力所决定的分子間組份 E_i ; 2)大分子內旋轉阻力决定的分子內組份 E_o 。

显然,随着溫度升高,将有更多的、动能更大的大分子鏈段参与扩散现象。最后,在一定溫度下就会出现个别鏈段活化能的总和大于整个大分子能峰的时刻。这时整个大分子就能参与扩散过程。当然,只有当上述溫度低于聚合物的分解溫度时这种情况才能出現。

P. M. Васенин 曾试图定量地分析聚合物的自扩散现象。他假设只有分子的端基能够扩散;短的支鏈短的将妨碍扩散,而长支鏈却能起游离端基的作用,从而导出了自粘力与粘合损坏的速度、接触時間和聚合物分子量等結合起来的方程式。檢驗該方程式,在一級近似上获得了滿意的結果:表示自粘力跟接触時間、聚合物分子量大小之关系的图表,在形状上与相应的試驗曲綫十分接近,然自粘力的絕對值却高于試驗值。

这个理論尚不完善。其中分子是否仅以自己的端基扩散亦还是个疑問。正象 P. M. Васенин 指出的那样,在一定条件下,分子鏈的中間区域或許也能扩散。此外,該理論并未考虑分子鏈交織对扩散的

影响。自粘力的计算值所以高于试验值，其原因可能就在这里。

目前，人们越来越广泛地承认聚合物“分子成束”结构的概念。在聚合物中，分子束和其他更高级结构单元(带、瓣、粒子)的存在无疑将以各自的特点给自扩散和互扩散以很大的影响，从而使后者的单元过程变得更加复杂。显然，自扩散和互扩散的定量理论必须根据聚合物中超分子结构的存在而加以修正。

时间、温度和浓度对聚合物自扩散和互扩散的影响

时间的影响 关于聚合物自扩散的时间依赖性，可根据不同分子量聚异丁烯的自粘力(用剥离法测得)与接触时间的关系来讨论。由扩散而导致的分子链相互渗透决定了聚合物的自粘力。在任何情况下，在一定时间内自粘力的增长，起初总是很迅速的，然后越来越慢，并趋于一定的极限。在这种情况下，分子越小，一定时间内自粘力的增长就越快。这些结果证明，聚合物主要是依靠分子链的端基扩散的，这时线性大分子是沿着扩散方向取向的。

有人在研究高聚物的自粘时，按同一属性的两高聚物试样接触后的扯离强度测定了自粘力。他们发现，对各种聚合物来讲，使自粘力等于内聚力所需时间的波动范围很广，例如，对于丁基胶，这段时间仅3~5分钟；而对于天然胶，需4~5小时，对于丁苯胶则需14~17小时。

温度的影响 试验证明，温度升高时，聚合物的自扩散和互扩散能力将按指数曲线增长。在有机分子向聚合物扩散时也具有类似的关系。

在一定程度上属于低分子的有机物向聚合物扩散时，扩散过程的活化能随分子量的增大而增长。这是因为分子量越大，它从一种平衡状态突变为另一种状态时所需的能量就越大。在研究分子量相当高的聚合物的自扩散和互扩散对温度的关系时会证明，活化能实际上并不取决于大分子的尺寸。这说明在分子链的扩散过程中动力单元不是整个分子，而是链段。

高聚物的自粘力随温度升高而增长，此情况只能发生于一定的温度范围内(受玻璃化温度和粘流态温度所限制)。在低于玻璃化温度时，不可能有自扩散，因而就谈不上自粘问题。在使聚合物处于粘流态温度下，于规定接触时间内的自粘力并不取决于温度，因为在这种条件下，聚合物表面能在瞬间完

成结合，并极快地在接触处建立起与整个聚合物中任何区域相同的聚合物结构。

这种见解也可推广到两个不同聚合物相粘附的场合。

浓度的影响 在理想情况下，扩散系数不取决于扩散物质的浓度。但是当扩散物质的分子能相互作用时，这种相互作用将对扩散系数产生影响。水在聚乙烯中扩散是扩散物分子相互作用影响扩散速度的例子。水分子渗透入聚乙烯达到一定浓度时即开始通过氢键形成缔合物，这将导致其活动性和扩散系数的降低。

另一方面，低分子物质的分子扩散入聚合物后，将会使大分子间的键裂解，导致扩散系统的结构发生变化(疏松化)。显然，扩散物的浓度愈大，变化愈大，扩散系数的增长愈剧烈。

聚合物互扩散时，上述两个过程都会产生。最终效应将决定于扩散物质分子之间，及其与被扩散聚合物分子间的相互作用活化能的比例。

分子结构和性质对聚合物自扩散和互扩散的影响

分子尺寸的影响 据 I. Auerbach 等称，扩散系数 D 与分子量 M 的关系可由下列方幂式表示：

$$D = KM^{-\gamma} \quad (1)$$

式中， K 和 γ 是常数。

然而，扩散系数与扩散物的分子体积之间存在着更明显的关系。据测定，扩散系数 D 随着分子体积 v 的增大而缩小，但并不如根据分子体积对分子量近似比例所推测的那样，呈方幂关系，而呈指数关系：

$$D = A \cdot e^{-\rho v} \quad (2)$$

式中 A 和 ρ 也是常数。 D 与 v 之间的指数关系证明，分子体积对聚合物中扩散速度的影响要比分子量对其影响为大。

对聚合物的自扩散和互扩散情况来讲，扩散系数与分子长度的关系特别重要。S. Prager 等曾以链烷烃对聚合物的扩散进行研究。如所预料的那样，曾发现扩散系数随着分子长度的增大而缩小，而且这种缩小对处于烷烃系系首的物质最明显。

P. M. Васенин 假设扩散入聚合物的分子将沿着其运动方向取向，并根据这时阻力的计算方法与两液层运动时阻力的计算方法相似的原理，以下述方式解释了扩散系数与扩散入聚合物的烷烃分子尺寸的关系。设没有侧基团的烷烃分子是由 n 个相同的 CH_2 或 CH_3 组成的。如果每个基团的质量为 m ，

而分子运动速度为 v ，则个别基团的动量将为 mv 。与较不活动的大分子相互作用的結果，每一基团都引起了聚合物大分子中相似基团的运动，設后者的运动速度为 v' ，則根据动量守恒定律 $mv = 2mv'$ ，由此得出 $v' = \frac{1}{2}v$ 。因此在单位時間內，每个基团所傳遞的动量为 $1/2mv\gamma$ ，其中 γ 为每一基团与周围大分子基团碰撞的頻率。单位時間內所有基团所傳遞的动量为

$$F = \frac{mv}{2} \gamma n \quad (3)$$

如果将作为阻力系数 F 的值代入爱因斯坦方程式，并設 $\gamma = 10^{13} \text{ 秒}^{-1}$ ， $T = 300^\circ \text{K}$ 和 $m = 16$ ，則扩散系数将等于 $3 \cdot 10^{-4} \text{ 厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1}$ 。这要比一般液体的扩散系数高一級。P. M. Васенин 认为，这种偏差应归因于上述計算中，只考虑了由运动分子“側面”摩擦而产生的阻力——“側面”阻力或粘滯阻力。然而，欲使分子在聚合物中移动，就必须耗費一定的应力，使大分子不断分离。这一应力的尺寸取决于微隙的規格，而后者本身却取决于扩散分子的尺寸。因此，扩散时，除了粘滯阻力外，还必须考虑分子运动的“正面”阻力。于是，在一級近似上，聚合物中分子运动的阻力等于

$$F = A \frac{mv}{2} \gamma S^\alpha n \quad (4)$$

式中： S ——扩散分子端基的横截面积；

A 和 α ——常数。将求得的 F 值代入爱因斯坦方程式，便可求出扩散系数、 S 和 n 之間的关系

$$D = \frac{2kT}{Am\gamma S^\alpha n} \quad (5)$$

已經证明，气体和低分子物质向聚合物扩散的速度以及与此相应的扩散过程活化能，实际上都不取决于聚合物分子量。这种情况是由于，聚合物大分子鏈段热波动而在聚合物中形成了可让扩散分子渗入微孔的結果。

由于聚合物粘度是随着分子量的降低而下降的，故根据所得数据可以作出結論：分子量較低的聚合物的扩散速度較高。C. E. Бреслер 等在研究 100°C 下聚异戊二烯合成橡胶向天然胶扩散时，也得出了类似的結論。对于这两种聚合物来讲，扩散顆粒的扩散系数 D 与其分子量 M 的关系可用下列經驗方程式来表示： $D = 6.6 \times 10^{-8} M^{-1.31}$ 。

C. C. Воюцкий 等在研究聚合物自粘和粘附的試驗中，曾間接地研究了自扩散和互扩散速度与大

分子尺寸的关系。他們曾以不同分子量的聚异丁烯为例，证明了分子量越小，在一定時間內由分子相互渗透而决定的自粘力就越大。同样，对于丁腈胶，其扩散分子的分子量越低，則其大分子鏈段向聚酰胺扩散的速度与深度就越大。还必须指出，游离端基的存在会导致聚合物的疏松化，从而促进扩散过程的发展。

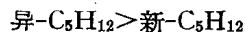
无疑，下述現象对高聚物扩散系数同其分子量的关系也有影响：大分子鏈在聚合物整体中位移时的障碍不仅来自与相邻大分子的摩擦，还来自与相邻大分子鏈段的交織。分子量越大，交織数量越多。

現在简单地来探討一下，关于聚合物中扩散活化能与扩散分子尺寸的关系。鉴于扩散活化能 E 与形成微孔（扩散分子或鏈段向其內位移）所需的能成一定比例，故动力单元的尺寸越大，扩散活化能就越大。

对于烷烴分子向聚合物扩散的情况而言，已經判明， E 值并不随着分子鏈的增长而无止地升高，而是趋近于一个常数。这說明，当烷烴分子在同一属性的聚合物中扩散时，每一单元过程均将导致分子以一不取决于其鏈长的值位移。

C. C. Воюцкий 等在測定不同分子量聚异丁烯的自粘力与温度的关系时，首次研究了聚合物自扩散的表观活化能与其分子量的关系。試驗证明，这时活化能不是聚合物分子量的函数。这是因为参与自扩散的动力单元的大小是相同的，它在上述試驗所选择的分子量范围内与分子鏈的长度无关。

分子形状的影响 能对大分子在聚合物中的运动速度产生强烈影响的不仅是扩散分子的长度，而且还有其側鏈情况。在分子中引入側甲基而导致扩散系数的降低比将其引入主鏈而引起的降低要大得多。据称，不同結構的丁烷和戊烷在橡胶中的扩散系数是按下列順序递减的：



試驗证明，扩散系数与扩散分子的最小尺寸乘积呈綫性关系。

P. M. Васенин 认为，分子中存在側基团时，扩散系数所以下降，是必然要消耗一定的应力来扩大微孔（扩散分子向其內位移）的尺寸所致。这种应力可能与側基团的存在而导致分子横截面积的扩大成正比。根据上述扩散系数同分子截面积 S 及鏈节的基团数 n 的关系式，P. M. Васенин 求得了分子扩散系数 D 与同系系首的扩散系数 D_1 的关系式：

$$D = \frac{D_1}{\sigma^n} \quad (6)$$

式中, $\sigma = S/S_1$, 因侧基团存在而导致分子横截面积的相对扩展。

测定正-烷烃和异-烷烃的线性尺寸, 可以求出碳氢化合物分子横截面相对扩展的近似值。分别将异-烷烃分子的最小尺寸及甲烷分子的最小尺寸连乘起来, 并以后一乘积除前一乘积, 求得新-戊烷的 $\sigma = 2.1$, 而异-烷烃则为 $\sigma = 1.75$ 。

不仅扩散分子上侧基团的存在会影响扩散系数, 而且被扩散聚合物链上的侧基团也能影响扩散系数。但在后一种场合, 侧基团对扩散的作用正相反, 因为它将导致分子链相互作用的削弱和聚合物中大分子堆积密度的降低。大分子中长侧链的存在对扩散也有影响。

С. С. Воюцкий 等以大量实验材料证明了, 由分子互扩散决定的聚合物的粘附力总是随着分子链上侧基团数量的增加而下降。此外, 粘附力也还是随着侧基团体积的增大而下降。例如, 当聚合物分子链节中有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 之类侧基团时, 含侧甲基的聚合物的粘附力总是最高, 而含侧苯基的聚合物的粘附力总是最低。

长的侧链结构不但降低粘附力, 而且有助于提高粘附力。因为线性大分子的每一个长的侧链都能起个别链的作用而独立扩散。

极性基团的影响 扩散分子和聚合物中极性基团的偶极矩越大, 扩散系数就越小。因为这时发生位移的分子同与其相互作用的聚合物基团分离比较困难。正是由于这一原因, CH_3CHCl_2 和 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 虽然质量和组成相同, 但对聚苯乙烯的扩散速度却不一样——极性分子移动得比非极性的慢。此外, 聚合物偶极矩的增大和极性基团数量的增加都会使其密度提高, 从而亦对扩散产生不良影响。

曾多次发现, 被扩散聚合物的极性增长时, 扩散系数会随之减小。例如, 气体对丁腈胶的扩散是随腈基含量的增加而减缓的。据测定, 扩散活化能是与作用于聚合物大分子之间的内聚力成正比例的, 故将聚乙烯醇缩醛不断皂化为聚乙烯醇时, 水的扩散系数会剧烈下降。

С. С. Воюцкий 等在研究丁腈胶与聚酰胺的粘附时, 也曾发现极性基团含量的增加会削弱大分子的扩散能力。至于极性基团对聚合物中扩散过程活化能的影响, С. С. Воюцкий 和 Б. В. Штарх 曾通过测定含有不同量腈基的丁腈胶的自粘力与温度的

关系而加以研究。其表观活化能 E 值如下:

丁腈胶中腈基的含量, %	E , 卡
19.6	4760
28.0	8670
36.9	16590

可见, 腈基含量越高, 活化能愈大。这种关系可归因于: 随着聚合物极性的提高, 保证扩散链段渗入分子间微孔所需的活化能也就越大。

分子不饱和度的影响 已经知道, 含有双键的分子在聚合物中位移的阻力较相应的饱和化合物分子小。Р. М. Васенин 在研究了分子的不饱和度与其扩散能力的关系后认为, 与饱和分子相比, 不饱和分子运动阻力较小的原因是向介质大分子传递动量的个别动力单元数减少。这可从 CH_4 和 C_2H_4 分子的运动情况中看出。在 C_2H_4 分子中有两个碳原子, 它们以双键相连, 是一个动力单元。甲烷和乙烯的分子的阻力可用下式表示:

$$F_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} m v \gamma \quad (7)$$

$$F_{\text{C}_2\text{H}_4} = M m (M + m) \gamma v \quad (8)$$

式中, M —— C_2H_4 分子的质量;

m ——聚合物分子单一链节的质量 (在上述场合为 CH_2 —基团的质量, 即 $M = 2m$)。将乙烯的扩散系数 $D_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 与甲烷的扩散系数 D_1 相比, 得下式

$$D_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{3}{4} D_1 \quad (9)$$

用上式计算得的扩散系数值基本上与试验数据相符 (误差在 10% 以下)。Р. М. Васенин 认为由此而得出的关于用一个双键代替一个单键时, 能传递动量的动力单元数减少的假设是十分合理的。

根据上述关于含 n 个碳原子的分子运动时介质阻力机理的概念, Р. М. Васенин 导出了扩散系数 D 和重键数 q 之间的一般关系式:

$$D = \frac{D_1 (2n - q)}{\sigma^n (2n - 2q)} \quad (10)$$

上式比方程式 (6) 更为概括, 因为它不仅反映了扩散分子的尺寸和形状对扩散系数的影响, 而且亦反映了分子不饱和度对扩散系数的影响。

当然, 方程式 (6) 和方程式 (10) 只能是近似的, 因为: 1) 它们是根据测定分子运动阻力时, 采用的简单方式求得的; 2) 在推导这些方程式时, 曾不正确地假设扩散活化能与分子的尺寸及形状无关。用上述方法计算出的在天然胶中扩散的扩散系数值如下表所示:

天然胶綫型分子鏈和分子鏈片段的扩散系数近似值

M	D(40°), 厘米 ² ·秒 ⁻¹	D(60°), 厘米 ² ·秒 ⁻¹
68	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$7.4 \cdot 10^{-7}$
138	$0.7 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
1360	$0.7 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$
13600	$0.7 \cdot 10^{-11}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$
136000	$0.7 \cdot 10^{-13}$	$1.6 \cdot 10^{-13}$

这些計算值可与 С. Е. Бреслер 等通过試驗而求得的聚异戊二烯对天然胶的扩散系数值相比。

对于被扩散的聚合物, 介质分子的不饱和度也能促使扩散系数提高。I. Auerbach 等证明, 十八烷对不饱和聚合物的扩散系数, 在将此不饱和聚合物用加氢法饱和后会减小 47~61%。据他們求得, 向不饱和聚合物扩散的活化能值为 8~9 千卡/克分子, 而在向饱和聚合物扩散时, 此值为 10~11 千卡/克分子。

大分子中有双鍵存在时, 由于鍵局部呈現剛性, 并由此而产生空間障碍, 阻止較密堆积的形成, 故大大地增加了聚合物整体中形成微孔的可能性。

但是, 不饱和聚合物經加氢作用后, 密度变化不大, 这证明, 扩散能力的下降并不限于有利于大分子較紧密地堆积条件的形成。十八烷对被完全氢化的聚丁二烯、聚异戊二烯和丁苯胶的扩散系数仍比其对聚异丁烯的扩散系数大得多, 这一事实证明, 大分子碳鏈骨架的特点对聚合物中的扩散过程也有着重大的意义。

分子規整度 (Взаимоупорядоченность) 及聚合物相态的影响 上面所談的扩散現象基本上都是对典型的橡胶——分子鏈規整度較差的聚合物——而言的。但是, 近来下述观点正得到越来越广泛的承认, 即在大多数彈性体中, 除了个别分子外, 还含有超分子結構, 即分子束、带、瓣及由个别較整齐分子鏈組成的其他形状。上述概念用于这些聚合物时, 必須加以适当修正。这些結構可能是由于分子取向的結果而形成的。而只有当分子鏈或其鏈段在聚合物整体中位移时才能产生分子取向。在这两种情况下所产生的过程就是扩散。超分子結構一般具有很大的不稳定性, 它的破坏当然也是扩散过程。可以认为, 在一定条件下, 聚合物中可能产生整个分子束或甚至具有更高度組織的結構单元的扩散位移。此外, 由于每个分子束都是起伏地形成的, 其存在時間虽长, 但总是有限的, 因此一个分子束表面的分子完全有可能全部或部分地轉移到另一个上去。这种

分子的轉移也應該是扩散过程。也可以提出这样的假設: 在粘附时(也即諸属性不同的聚合物粘合时)也会产生类似的过程。这时, 将观察到一个典型的特点: 除了决定粘附可能性的基本条件(諸聚合物具有热力学相容性)外, 还得具有結構或形状的相容性。

至于与大分子的規整度有关的許多因素, 如聚合物中大分子的堆积密度(聚合物密度)、分子鏈的取向程度、聚合物的相态等, 对聚合物中扩散的影响, 已积累了許多实验材料。

聚合物的密度可看作衡量聚合物中微孔容量的标准。扩散着的低分子物质的分子或大分子鏈段在聚合物中的运动显然可能与聚合物中微孔生成的能力、微孔容量及扩散动力单元由一个微孔向另一微孔轉移等因素有关。

实验证明, 扩散速度一般均随聚合物密度的提高而下降, 对于饱和聚合物, 这种下降比不饱和聚合物更甚。

W. W. Brand 在研究乙烷对聚乙烯的扩散时, 也曾发现扩散系数会随聚合物密度的提高而下降。他认为, 乙烷对聚乙烯的扩散只能在无定形部分发生, 而且, 这时的扩散系数約等于 $3 \cdot 10^{-6}$ 厘米²/秒。H. С. Тихомирова 等证明, 提高堆积系数(即提高物质对聚合物空間的填充程度)能导致气体扩散系数的降低。

G. I. Amerogen 在詳細研究聚合物中結晶含量对气体經过聚合物而扩散的扩散速度的影响时证明, 結晶能导致扩散系数的降低。

据 I. Auerbach 等实验測定, 有机物质对結晶聚乙烯和巴拉塔橡胶的扩散活化能值很大, 依次为 12.2 和 16.3 千卡/克分子。也有人曾发现, 扩散活化能会随着聚合物中結晶相濃度的增大而提高。結晶聚合物的低扩散系数和高活化能显然应归因于在这类聚合物中大分子堆积較密。С. Н. Журков 等也都曾发现, 升高溫度使聚合物从結晶态或玻璃化状态轉化为高彈态, 可使活化能提高。С. Н. Журков 等将这种聚合物中扩散的一般概念所未包含的关系, 归因于活化能的溫度依賴性。D. Ieschke 等认为, 所以出現这一現象, 是因为扩散主要在具有被破坏結構的結晶相範圍內或无定形相与結晶相界面处进行。

W. P. Slichter 认为聚合物中大分子鏈段的运动是由各种不同类型的运动組成的。在晶相部分, 运动的性质与在无定形部分不同。在晶相部分, 碳原子只能在 C-C 鍵附近摆动。在无定形部分可能

发生鏈段的旋轉及其向前运动,这种运动的强度决定于聚合物的結晶程度。結晶部分尺寸的增加会产生补充应力,限制聚合物鏈在無定形部分的活动性。

溫度升高能导致微晶熔融,从而使分子鏈的活动性提高。在一定的溫度範圍内会发生大分子的大区域在微晶間“集体运动”。当然,如果大分子的規整度較高并堆积較密,則将阻碍大分子的这种运动。正因为这一原因,等規聚丙烯中鏈段的活动性較无規聚合物中的小。

相邻大分子間的各种相互作用也能限制大分子鏈段的运动。例如,对聚酰胺来讲,这将是相邻鏈之間的一CONH—基团的相互作用;对于丁腈胶,这将是—CN基团之間的相互作用。

以任何方式(升温、在分子中掺入非极性基团等)减弱分子間的相互作用均可提高大分子鏈段在这些聚合物中运动的强度。

聚合物中交联結構存在的影响 R. Barrer 等曾仔細研究过聚合物分子的交联程度对其透气性的影响。据他們证明,扩散系数是随結合硫量的增加而降低的。A. Aitken 在研究用过氧化物交联的橡胶試样时,亦获得了类似的结果。在这些研究中,还会发现,扩散系数是随聚合物分子交联程度的提高而减小的,此减小与两相邻交联鏈之間的分子鏈片段的长度成正比。

Ю. М. Малинский 等曾就輻射(Co^{60} 的 γ -射线)的結聚作用对气体在各种聚合物中的扩散进行了研究。他們的研究证明,气体的扩散速度在受輻射的聚乙烯、聚酰胺和丁苯胶 CKC-30 中会下降。可能是这些聚合物大分子間形成了交联之故。

不久以前, I. Auerbach 等研究了十八烷对用二枯基过氧硫化的天然胶的扩散。这时,在較低的交联度範圍内,扩散系数并不如預料的那样随交联度的提高而下降,相反有提高的現象。这是因为,交联度較低时,网状結構缺陷的作用特大,从而破坏了聚合物結構的紧密性,并有助于大尺寸微孔(与生胶中的微孔比)在硫化条件下的形成。

C. С. Волюцкий 等在研究分子交联程度不等的各种天然胶的自粘时,也曾发现过类似的关系。他們将硫化初期自粘力的提高归因于:由于分子間鏈或甚至大分子本身因氧化降解而受破坏的结果,使扩散强度得到提高。但进一步的硫化导致了三度結構的形成和交联聚合物扩散能力的急剧下降。

C. E. Бреслер 等以分子量为11000的聚异戊二烯对天然胶生胶和天然胶硫化胶的扩散为例,利用

輻射测量法直接研究了硫化时的結聚作用对聚合物互扩散的影响。

在使用硫化胶时,扩散系数較使用生胶时小得多。C. E. Бреслер 认为,这是因为在生胶硫化过程中,大分子交联成网状結構,后者能阻止进一步扩散。

利用核磁共振法研究时会发现,硫化作用对小分子鏈及个别基团参与一般分子运动能力的影响很小。这证明,聚合物硫化时,其扩散能力的急剧下降与分子鏈的較大区域不能移动有关。

聚合物在加工和应用时的自扩散 和互扩散現象的研究

自扩散对聚合物粘彈性的意义 因为扩散是粘流的基础,所以自扩散在聚物流动方面的作用是明显的。然而,鏈段的自扩散对聚合物的弹性也有很大的意义。这是因为高彈性具有熵的属性之故。

最近 M. Mooney 对高彈性的扩散理論进行了詳尽的分析,并提出了相应的数学仪器。

根据高彈性扩散理論可預料应力松弛速度的分布情况,其結果与实验值十分吻合。按所提出的机理:由于外力作用而导致分子鏈形状的統計学分布发生破坏时,新的形状起初并不能与该負荷达到平衡状态,結果使分子鏈的形状逐渐向新的平衡状态变化,这些形状变化是分子鏈个别鏈段热运动(亦即“强制”扩散)的结果。負荷移去后,聚合物試样就因鏈段的逆扩散而收缩。

聚合物自扩散对自粘及其加工过程的意义 自扩散是自粘現象的本质,而自粘則是聚合物的一系列重要技术加工过程及应用的基础。

本文上面曾提及过,自粘力是由于两同种聚合物层接触后,大分子或其鏈段自扩散的結果而产生的,它导致了牢固的自粘鏈的生成。

自粘力同接触時間、接触溫度的关系,扩散过程活化能值接近的自粘活化能值,以及聚合物分子尺寸、形状和結構能对自粘力产生特殊的影响——这些都证明将自粘看作是扩散过程是正确的。

当然,关于把自粘現象看作为由扩散决定的聚合物个别分子鏈相互交織的概念在很大程度上是简单化了。它仅多少符合于結構上与聚合物“毛毡”模型相似的高聚物。当聚合物中存在成束結構或更高级結構时,虽然自扩散仍不失为自粘現象的首要原因,然而却复杂得多了。可以认为,这时自扩散現象基本上将归结于大分子由某一聚合物层中的分子束

結構局部扩散轉移到另一聚合物层中的分子束結構。

自粘現象亦即扩散現象，是決定聚合物加工時能否進行某些重要過程(如塑煉和混煉)的基礎。首先，聚合物在開放式煉膠機上或密煉機內的流動將取決於其分子鏈段或整個分子的扩散位移。其次，如果沒有自扩散，則在混煉設備內加工聚合物(如在捏煉生膠或混煉膠時)將不可能獲得均勻的固體，而只能獲得小碎塊或不相粘接的片狀物。只有大分子自扩散的結果，從開放式煉膠機滾距間擠出的生膠薄層才能緊密貼合成實心厚膠板。

壓延時，自扩散現象也具有十分重大的意義。膠料在壓延機滾筒間進行時，由於大分子及其鏈段的扩散位移，導致了膠料機械性能上的各向異性，即“壓延效應”。扩散是膠料貯存時壓延效應降低或加熱壓延膠料時壓延效應完全消失的原因。

橡膠工業中，制品的貼合及半成品的共硫化也是以自粘現象為基礎的。在半成品共硫化時，大分子的扩散發生於硫化初期，此時溫度已很高，但尚未因硫橋的形成而發生分子的交聯。

在焊接熱熔性塑料時，扩散具有同等重要的意義。例如有機玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)和某些熱熔性塑料，在焊接過程中亦可發現自粘現象所特有的關係。在焊接聚甲基丙烯酸甲酯時曾發現，在與聚合物高彈態相應的溫度下，由於只能產生鏈段扩散，故焊接強度總低於材料的內聚力。與此相反，在使聚合物呈粘流態時，由於整個大分子能夠扩散，故焊接強度和材料強度相等。

用已經取向的聚甲基丙烯酸甲酯進行試驗的結果證明，在與高彈態相應的溫度下，大分子取向方向與焊接平面平行的試樣，其焊接強度比大分子取向方向與焊接平面垂直的試樣高得多。這是因為，在前一種場合，大分子鏈段的互扩散和交織比較容易，而在後一種場合，欲使鏈段沿取向方向扩散是十分困難的。

扩散也是粉或粒狀熱熔性塑料模壓成型的基礎。據測定，隨著聚合物極性基團的含量及分子量的增加和增塑劑含量的減少，粉狀模壓材料的熔結效果下降。這完全與上述因素對自粘現象的影響吻合。據稱，“交聯”聚合物的粉末不能進行完全的不可逆熔結。這固然與交聯鏈的存在提高了聚合物的流動溫度，並使這一數值高於聚合物的分解溫度有關，但也與分子間交聯的存在阻礙分子互扩散有關。

在用模壓粉料制造成品時發現：當壓力超過某

一數值時，試樣的致密程度和強度反而惡化。這是由於壓力提高時熱熔性塑料的大分子的剛度增加，使分子的自扩散能力削弱之故。

最後還應該指出，可以用自扩散和自粘現象來解釋由天然及合成膠乳彈性體的分散體制造薄膜的過程。只有薄膜中相鄰粒子的大分子互扩散的結果才能用簡單的干燥法，由彈性體的水分散體制得堅實而耐水的薄膜。若分散體中的聚合物相處於玻璃化狀態，則干燥時不能獲得致密的薄膜而只能獲得粉末。然而，如果升高溫度，使聚合物轉化為高彈態或粘流態後再行成膜，則由於這時已有可能進行互扩散，故也能制得致密的薄膜。

由彈性體分散體形成致密薄膜的機理與一般自粘現象所不同的只是在分散體粒子表面被覆蓋穩定劑，從而使扩散複雜化。這些穩定劑，以雜質或網狀形式留於薄膜中，使之呈多相性(不均一性)；但也有可能溶解於薄膜中。這時，穩定劑能導致聚合物粒子表面層的溶脹和軟化，因此穩定劑甚至能促進扩散及形成均質的膜。分散體薄膜的顯微結構所以多種多樣是因為有分散體粒子表面穩定劑的存在，及其成膜行為的不同。

聚合物扩散對粘附、填充劑的補強作用和聚合物相容性的意義 粘附與自粘的區別僅在於自粘時發生自扩散，即同種分子的扩散，而粘附則系不同大分子的扩散。雖然當一種聚合物為彈性體，而另一種為剛性鏈聚合物時，只可能由彈性聚合物的大分子向剛性鏈聚合物扩散，然而這時仍會發生分子鏈的相互交織。顯然，這種對粘附的解釋只適用於兩種聚合物具有一定相容性的場合，因為只有在這個條件下，互扩散才屬可能。

粘結組份的互溶性基本上取決於高聚物極性的相互關係。根據 Дебройн 法則得知，只有兩極性高聚物或兩非極性高聚物之間才有高的粘附力，而極性聚合物與非極性聚合物之間卻很難粘附。

扩散理論與其他粘附理論的根本區別在於：前者認為粘附縫的形成不是一種表面現象，而是一種整體現象。由於扩散的結果，粘結劑與被粘物間界面消失並形成特殊的“焊接”，即，一種聚合物不斷地向另一種聚合物轉移。

兩聚合物間粘附鏈的強度與時間及溫度的關係證明扩散理論是正確的。例如，與自粘一樣，粘附時粘附鏈的強度亦隨接觸時間的增加而增長，並趨近一極限，不過這種增長要慢得多，這可能是向一般呈玻璃態或結晶態的被粘物扩散困難較大之故。粘附