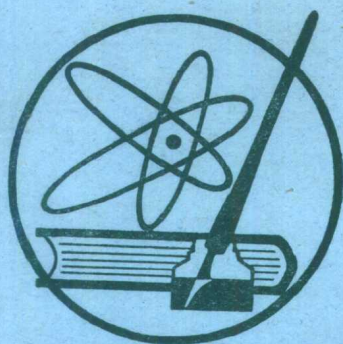




高等学校试用教材

橡胶加工工艺

北京化工学院等合编
陈耀庭主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

橡胶加工工艺

北京化工学院等 合编

陈 耀 庭 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书的主要内容有橡胶加工工艺的物理化学基础、橡胶加工工艺过程及橡胶机械概论三个方面。在叙述上以阐述基本原理方面的基础知识为主,同时介绍与设备密切相关的橡胶加工性能及工艺原理。全书共分九章,主要包括橡胶加工的物理化学基础、橡胶制品原材料、塑炼、混炼、压延、压出、制品成型、硫化和注射成型。书末附录还对胶料加工性能的测定方法专门做了介绍。

本书除作为高等院校橡胶机械专业学生的教材外,还可供橡胶厂和科研设计单位的技术人员以及高分子材料科学领域的有关工作者参考。

高等学校试用教材

橡胶加工工艺

北京化工学院等 合编

陈 耀 庭 主编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $18^{5/8}$ 字数454千字 印数1—7,200

1982年11月北京第1版 1982年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3445(K-267) 定价1.90元

前 言

橡胶加工工艺无论对工艺专业工作者或从事橡胶机械设计的人员都极为重要，但他们的要求和重点却又各不相同。机械工作者特别需要了解加工工艺的基本原理，加工过程中物料的流变性能，热物理性质等方面与机械设计直接有关的重要内容，而一般工艺教材往往用大量的篇幅介绍原材料性质、配方设计及产品性能，至今还没有一本适合于机械专业的此类教材。因此在1977年北戴河教材会议上决定专门为橡机专业编写一本工艺教材。目的是使学生了解橡胶工业概况，熟悉橡胶制品生产设备的基本结构，掌握橡胶加工工艺的基本原理。它是一本专业基础教材，为进一步深入学习橡机专业课程奠定基础。

根据这一目的和要求，确定本教材内容包括：橡胶加工工艺的物理-化学基础，橡胶加工工艺过程及橡机概论三个方面。重点在于阐述与橡胶机械密切相关的橡胶加工性能及工艺原理。在内容上，以阐述基本原理方面的基础知识为主，同时注意介绍国内外新技术和发展趋向。例如：本书中除对一般加工原理的介绍外，对橡胶的流变性能、热物理性质，都编写了专门的章节，并适当注意到设备附机的介绍。因为在橡机设备专业课中，附机方面的内容，一般是介绍较少的。此外，本书还对橡胶加工过程中的胶料性能测定方法作了必要的介绍。除可塑度、门尼粘度、振动硫化仪外，还介绍了毛细管流变仪，布拉本达扭矩塑化仪等近年来开始推广应用的重要测试手段。这样，本教材既不同于一般的橡胶工艺教科书，也不同于橡胶机械设计的教材，而具有自己的特点。因此，本书除适合橡胶机械专业的学生学习及橡胶工作者参考外，对于从事加工工艺工作的同志了解工艺过程原理与机械设备的关系来说也有一定的参考价值。

本书在单位制上，力求采用国际单位制（SI），但由于数据处理换算上的具体困难及时间仓促，有些地方仍然沿用了原有单位制（主要是厘米·克·秒制即CGS制），待再版时再行修订。

本教材由北京化工学院、华南工学院及山东化工学院分章编写。其中绪论、第一章、第九章及附录由北京化工学院陈耀庭执笔，第二、三、四章由山东化工学院安洪夫执笔，第五、六章和第七、八章分别由华南工学院张海和蔡群英执笔。全书由陈耀庭主编，张海主审。

本教材在审编过程中曾经多次讨论和反复修改。在审定过程中曾获得了吴祥龙、周国楹、李学琛等专家的指导，在具体内容上，梁星宇同志协助审阅了第一章、第九章、李学琛同志审阅了第二、三、四章，唐国俊同志审阅了第五、六章，柳柏坚同志审阅了测试方法，对他们提出的宝贵意见和付出的辛勤劳动，在此深表谢意。但由于作者的水平所限，教材中遗漏和错误之处仍然在所难免，望读者惠予批评和指正，以便再版时进行修改校正。

编 者

一九八〇年九月

目 录

绪论	1
一、橡胶工业在国民经济中的地位及橡胶制品的分类	1
二、橡胶工业发展简史	2
三、橡胶制品生产的基本工艺过程	4
第一章 橡胶加工的物理化学基础	6
第一节 橡胶分子结构的基本概念	6
一、高分子化合物	6
二、分子量和分子量分布	7
三、橡胶分子的几何形状和性质	11
四、橡胶分子链的柔性	12
五、链状分子柔性的量度——链段	13
第二节 橡胶的聚集态结构	14
一、聚集态与相态	14
二、橡胶的液体性质	15
三、橡胶的结晶	17
四、取向	20
第三节 橡胶的温度-形变性能	22
一、物理三态的一般概念	22
二、产生物理三态的原因	23
三、影响物理三态的因素	24
四、低温性能	26
五、粘流特点	28
第四节 橡胶的粘弹性质	31
一、弹性的基本概念	31
二、橡胶的力学松弛现象	34
三、粘弹性的力学模型	40
第五节 橡胶的流变性质	45
一、聚合物材料形变的类型	46
二、粘度的定义	47
三、影响橡胶粘度的因素	51
四、液体在圆管中的流动	59
五、橡胶的不稳定流动——高弹湍流现象(熔体破裂)	64
第六节 橡胶的热物理性质	66
一、体积特性	66
二、受热时的尺寸变化(热膨胀)	69

三、热容	71
四、导热性	75
五、导温系数	77
第二章 橡胶制品原材料	80
第一节 生胶和再生胶	80
一、天然橡胶	80
二、合成橡胶	85
三、粉末橡胶、液体橡胶和热塑性橡胶	93
四、再生胶	96
第二节 配合剂	98
一、硫化剂	98
二、硫化促进剂	101
三、硫化活性剂	107
四、防焦剂	107
五、防老剂	108
六、软化剂	111
七、补强剂和填充剂	111
八、其它配合剂	115
第三节 配方	115
第四节 纤维材料和金属材料	116
一、橡胶制品工业常用骨架材料的种类及性能	116
二、常用的纺织物种类及其规格表示	117
三、金属材料	118
第三章 生胶的塑炼	120
第一节 塑炼目的	120
第二节 塑炼方法和机理	121
一、塑炼方法	121
二、塑炼机理	121
第三节 生胶的机械塑炼	125
一、生胶塑炼前的准备加工	125
二、用开放式炼胶机塑炼	126
三、用密闭式炼胶机塑炼	130
四、用螺杆塑炼机塑炼	134
第四节 合成橡胶机械塑炼的特性	135
第四章 胶料的混炼	140
第一节 混炼的基本理论	140
一、混炼胶的结构	140
二、混炼过程	141
第二节 混炼前的准备	142
一、配合剂的准备加工	142

二、配合剂的称量和配合	143
第三节 混炼工艺	145
一、开放式炼胶机混炼工艺	145
二、密闭式炼胶机混炼工艺	147
三、连续混炼	152
四、混炼胶的冷却、停放和过滤	155
第四节 混炼胶质量检验	155
第五章 压延工艺	157
第一节 压延机简介	157
第二节 压延过程中胶料的流动	158
一、胶料压延时的塑性变形	159
二、压延时胶料的应力松弛现象	162
三、压延效应	163
第三节 压延前的准备	163
一、胶料热炼和供胶	163
二、纺织物的预加工	164
第四节 压延工艺过程	166
一、帘布和帆布的压延	166
二、钢丝帘布的压延	169
三、压片和压型	170
第五节 压延质量	172
一、影响压延半成品厚度的因素及厚度的测量方法	172
二、压延工艺中常见的质量问题	174
第六章 压出工艺	175
第一节 橡胶挤出机	175
第二节 胶料在挤出过程中的流动	176
一、胶料在螺杆和机筒间的流动	176
二、胶料进入挤出机的条件	178
三、胶料在机头内的流动	178
四、胶料在口型中的流动和压出变形	179
五、挤出机的生产能力	180
第三节 压出工艺过程	182
一、热炼和供胶	182
二、胎面的压出工艺	182
三、滤胶与内胎的压出	186
四、压出过程的影响因素	187
第四节 压出工艺的新发展	190
第七章 橡胶制品的成型	192
第一节 轮胎的种类与结构	192
一、轮胎的种类	192

二、普通轮胎的结构	192
三、轮胎的尺寸及规格表示	195
四、其它结构轮胎	196
第二节 轮胎成型	198
一、轮胎成型工艺流程	198
二、帘布、帆布的裁断	198
三、轮胎部件的制造	204
四、普通结构轮胎成型	207
五、子午线轮胎成型	217
第三节 胶管的成型	220
一、胶管的结构与种类	220
二、胶管的成型	223
第四节 胶带的成型	228
一、胶带的种类	228
二、运输带的结构与成型	228
三、传动带的结构与成型	230
第八章 硫化	235
第一节 概述	235
一、硫化	235
二、硫化过程中胶料性能的变化	235
三、硫化历程	236
第二节 正硫化及正硫化条件	237
一、正硫化及正硫化点的测定	237
二、硫化条件	239
第三节 硫化介质和硫化热效应	244
一、硫化介质	244
二、硫化热效应	246
第四节 硫化方法	246
一、概述	246
二、轮胎外胎硫化	248
三、胶管硫化	255
四、胶带硫化	258
第五节 连续硫化	259
一、液体连续硫化	259
二、流体化床硫化工艺	260
三、微波预热及连续硫化	262
四、其它连续硫化方法	265
第九章 注射成型	266
第一节 概述	266
第二节 注射过程与原理	268

一、注射工艺过程·····	268
二、热压硫化·····	269
第三节 注射设备·····	270
一、规格和容量·····	270
二、分类·····	270
三、基本结构·····	271
第四节 注射工艺·····	274
一、温度·····	274
二、压力·····	277
三、时间——成型周期·····	277
四、胶料的注射能力·····	279
附录 胶料加工性能的几种测定方法·····	280
一、可塑度的测定·····	281
二、门尼粘度和门尼焦烧·····	282
三、振动硫化仪·····	283
四、毛细管流变仪·····	286
五、综合工艺性能的测定·····	288

绪 论

一、橡胶工业在国民经济中的地位及橡胶制品的分类

橡胶工业在国民经济中占有极其重要的地位。肩负着自己光荣而艰巨的任务。

从材料学的观点来说，材料大致可以分为两大类。一类是**结构材料**，主要使用它的强度、弹性等力学性能；另一类是**功能材料**，主要使用它的声、光、电磁、热等功能。橡胶既是一类重要的结构材料，又具有一定的功能。由于橡胶具有独特的高弹性能、优异的疲劳强度、极好的电绝缘性和耐磨性等，被广泛用于制造轮胎、减震制品、密封制品、化工防腐材料和电缆绝缘材料。此外，它又可制成声学橡胶、磁性运输带、特种电热片等。因此，无论是在国防工业、交通运输、机械制造方面，还是在农业、医学卫生、日常生活方面，橡胶都有着极其广泛的用途。从现代化的尖端科学技术到日常生活用品，从宇航飞船到雨鞋、奶嘴，无处不留下橡胶的踪迹。例如，一架飞机需要橡胶零件2000多件，耗胶560公斤；一辆四吨解放牌载重汽车需用橡胶制品178件，橡胶183公斤；一台轧钢机需要橡胶1800公斤；而一艘万吨轮船则需要橡胶达一万多公斤。

橡胶制品品种虽然繁多，但主要可以归纳为下面几类。

1. 轮胎

轮胎是橡胶制品中的主要产品，世界上50~60%的生胶都用于生产各类轮胎，其世界年产量约为5亿条。轮胎有实心轮胎和充气轮胎两类。虽然实心轮胎制造方便，工艺简单，负荷量大，起动阻力小，但缓冲性能差，动力消耗大，不适合于高速车辆。因此除短途运输的起重车、电瓶车等少数情况外，汽车、飞机、拖拉机以及各种工程机械车辆，都采用空心充气轮胎。而充气轮胎的结构也随着汽车、交通运输工业的发展而不断改进，特别是子午线轮胎，由于它具有一系列的优点，如胎面耐磨性好、负荷量大、缓冲性能好等，近年来获得了迅速的发展，我国也已开始成批生产。

2. 胶带

胶带按其功能的不同，可以分为运输物料用的和传递动力用的两类。前者叫**运输胶带**，后者叫**传动胶带**。

运输胶带是胶带运输机上的主要部件之一。胶带运输机在矿山、冶金、煤炭、化工、建筑、水电、航运、铁路等工业交通部门应用十分广泛。因为它是一种连续化、高效率、经济而又有发展前途的现代化工具，近年来获得了迅速的发展。据一些国外统计资料报道，胶带运输的经济效果，在一定范围内比汽车运输、铁路运输都好，甚至可以与船舶运输相媲美。采用胶带运输，不仅运费低廉，而且操作安全，使用简便，维修容易。此外，运输带的运送坡度大，可以缩短运输距离，降低工程造价。目前运输胶带用于填海工程已收到了很好的成效。世界上载人运输带交通线也已出现。

传动胶带包括平型传动带、三角带以及近年发展起来的同步齿形带、无级变速带、高速环行带等，都是供传动动力用的。由于采用传动带传动时，运行平稳，没有噪音，并能缓和载荷的冲击，制造和安装也较方便，因此很多机械设备都采用胶带传动装置。胶带传

动也有打滑、传动比不精确等缺点，因此出现了带上有齿、能使带与带轮不发生滑动的“同步”齿形带。聚氨酯同步齿形带可用于气流高速纺纱设备、飞机自动记录仪表、潜艇示波器现代化工业和国防工业中。其它各类传动胶带也正随着各类机械的发展而迅速增多。

3. 胶管

胶管是用橡胶和纤维材料制成的可曲绕的软管，有时还采用金属编织物和金属螺旋线，以便进一步提高胶管的耐压强度和抗挤压能力。它主要用来输送液体、气体或粒状固体物质。金属管和水泥管等虽然也可以输送这些物质，但它们不能随意弯曲，而且笨重。胶管正好具有易弯曲、柔性大、重量轻、安装存放方便等一系列优点，而且有良好的耐化学腐蚀性，因此其用途非常广泛。例如，胶管在石油工业中用来输油，在农业上用以排灌农田，在地质勘探及港湾疏浚中用来排吸泥浆。液压制动胶管是飞机、汽车、坦克等不可缺少的重要零件。在一般工厂中胶管则广泛地用来输送酸、碱、蒸汽及其它各种气体、液体和粉状物质。

为了满足各种用途所提出的各式各样的要求，胶管的品种和规格很多。按照使用特性来分，胶管可分为**耐压胶管**、**吸引胶管**和**耐压吸引两用胶管**（即排吸管）三类。但工厂中习惯按胶管材料和结构将其分成为**全胶胶管**、**夹布胶管**、**编织胶管**、**缠绕胶管**、**针织胶管**和**吸引胶管**六种。

4. 胶鞋

胶鞋不仅是人们日常生活中的一般用品，而且在工矿企业、体育运动等方面也应用很广。我国人口众多，对各种胶鞋需求量很大，因而胶鞋是橡胶制品中的重要产品之一。

胶鞋因使用的目的不同，种类很多，若以使用对象来分，有军用鞋、工矿鞋、农林劳动鞋、一般穿用鞋、运动鞋等数类，各类中又有许多品种。由于生产方法的不同又有贴合鞋、模压鞋、注压鞋之分。不过根据胶鞋的结构特点和形式来分，大至可以归纳为**布面胶鞋**和**胶面胶鞋**两大类，其它还有皮面胶鞋、海绵拖鞋、微孔胶鞋等品种。

5. 橡胶工业制品

橡胶制品除轮胎、胶鞋、胶管、胶带几大品种以外，还有许多其它的制品，如油封、胶辊、空气弹簧、离合器、胶布、胶板等。从直径仅几毫米的精密仪器橡胶配件到数十米长的橡胶水坝，从飞机的防弹油箱、大型海轮的橡胶护舷到眼药水瓶塞、学生用橡皮之类的文化医药用品，其品种和数量不胜枚举，并且随着工农业的发展，还将更加日新月异。所有这些制品统称为**橡胶工业制品**，为了与轮胎、胶带、胶管、胶鞋等大宗制品区别，习惯上叫它们为橡胶“杂品”。

从生产过程来看，橡胶工业制品可以概括为**模型制品**和**非模型制品**两大类。凡是用金属模型制造的都叫模型制品，其它不用模型制造，而是用压延后的胶片、胶布贴合制造的橡胶制品，如橡皮船、氧气袋、橡胶水坝及胶辊之类都是非模型制品。从广义来说，轮胎、三角胶带等也都属于模型制品，但通常都把轮胎、胶带、胶管、胶鞋单独分类。

橡胶工业制品在耗胶量上所占比例虽不甚多，但它是各种重要设备和现代化精密仪器必不可缺的配件，因而已成为橡胶制品中一类极其重要的产品，它在橡胶工业中的地位正在与日俱增。

二、橡胶工业发展简史

人类在历史上，从石器时代，经过青铜器时代、铁器时代，如今已进入到广泛使用高

分子材料的时代。橡胶是高分子材料的重要品种之一，它既古老又欣欣向荣。

从考古资料确认，早在十一世纪，美洲的劳动人民已在长期的生产实践中开始利用橡胶了。欧洲人第一次认识橡胶是在十五世纪哥伦布发现美洲大陆的时候，他的同伴在海地看到当地居民用“弹性树脂”做成的球做游戏。1735年法国科学家康达明参加巴黎科学院赴南美考察队，在美洲住了八年。在那悠长的旅行岁月中，他曾详细地记叙了当地劳动人民从橡胶树上割取胶乳制造胶鞋、容器等橡胶制品的生动情景，并把样品寄回了巴黎。在他写给科学院的特别备忘录上写道：在爱斯美拉尔达地区，生长着一种当地土人称为Hevea的树木，从这种树皮的切口分泌出一种白色乳汁，在空气中很快变硬而成黑色。在奇托地区，人们把它涂在织物上面，使织物不透水。亚马孙河岸也生长着同样的树木，当地居民把采自这种树木的产品叫做“考乌-丘克”。它的原意就是“树木流泪”的意思，法、德和俄文中“橡胶”一词就是这一译音。

1823年在英国建立了世界上第一个橡胶工厂，生产防水胶布。但那时并没有什么特殊的橡胶加工设备，因为它采用的是溶解法，即将橡胶溶于有机溶剂中，然后涂到布上。专用橡胶机械的诞生是在1826年汉考克（Hancock）发现橡胶可以塑炼以后。他发现橡胶反复通过两个转动圆筒间的缝隙后，弹性下降，可塑度增加。这一现象奠定了现代橡胶加工方法的基础。此后逐渐形成了塑炼、混炼、压延、压出、成型这一完整的加工过程，相应的设备也随之先后出现。

当时，橡胶制品冷则变硬，热则发粘，受温度影响变化很大。1839年美国科学家固特异（Goodyear）发现了橡胶与硫黄一起加热可以消除上述变硬发粘的缺点，而且可以大大增加橡胶的弹性和强度。硫化过程的发现，有力地推动了橡胶工业的发展，因为硫化胶的性能比生胶优异得多，从而开辟了橡胶制品广泛应用的前景。此后，橡胶工业开始蓬勃兴起，一日千里地突飞猛进。1839年世界生胶消耗量不过388吨左右，然而到了1937年就达到了100万吨，在一个世纪中，猛增2000倍以上。特别是二十年代汽车工业的发展，使橡胶制品从雨衣、雨鞋等日常用品而转入以轮胎、胶带等工业用品为主，这当然是与硫化工艺的建立联系在一起。直到今天，橡胶工业基本上依然采用硫黄硫化的方法，这就足以说明硫化工艺在橡胶工业发展中的地位了。应该指出，早在固特异发明硫化之前，印第安人已经知道硫化了。经分析，在他们制造的产品中含有一定数量的硫黄。据外国专家分析推测，这是印第安人在乳胶中加入火药制造的，这就是说，我国古代四大发明之一——火药，可能是橡胶工业最早采用的硫化剂和补强剂。

1916年开始正式提出用炭黑作橡胶补强剂，这不仅降低了成本，而且大大改善了汽车轮胎的强度、磨耗等物理机械性能。在橡胶工业史上，炭黑的应用也是一件极为重大的事件。由于橡胶与炭黑混炼要求有专门的设备，就在当年，美国法勒尔-伯明翰公司开始采用“本伯里（Banbury）”椭圆形转子橡胶密炼机。我国是世界上最早生产炭黑的国家，早在公元三世纪的晋朝，炭黑的生产已十分兴旺，后来随笔、墨、印刷术传入日本、东方各国，然后传到希腊、罗马，最后传入欧洲。

随着橡胶工业的迅速发展，天然橡胶已远远不能满足需要，特别是象德国和俄国这样没有橡胶资源的国家。于是一些国家便开始积极从事合成橡胶的研究工作。1918年德国首先人工合成了橡胶。1932年苏联开始了丁钠橡胶的工业化生产。第二次世界大战期间，美国也开始生产丁苯、氯丁等合成橡胶。六十多年来，合成橡胶的品种已达三、四十种，产量远远超过了天然橡胶。1976年世界合成橡胶的总产量已突破1000万吨。

近年来，橡胶工业又出现了新的突破，液体橡胶、热塑性橡胶及粉末橡胶的研制成功，为橡胶工业的发展开辟了崭新的远景。液体橡胶可以直接进行浇注，广泛用来制造胶粘剂、塑料改性材料、橡胶垫圈及形状复杂的橡胶零件。热塑性橡胶则不必硫化，就象塑料那样，可以直接注射成型。而粉末橡胶对加工过程自动化及推广电子计算机技术有重要意义。因而，所有这些，可能引起整个橡胶加工工业根本的变革。

我国的橡胶工业，仅有六十多年的历史，1917年萌芽于广州，在那里建立了第一个规模甚小的胶鞋工厂，随后在上海、天津、青岛等地相继出现了一些小型橡胶加工工厂。

解放前，我国的橡胶工业不仅规模很小，技术落后，劳动条件恶劣，而且所需设备、原料甚至半成品都依靠进口。

解放后，我国橡胶工业有了迅速的发展。1950年到1951年先后在海南岛、云南地区开辟了天然橡胶种植园，同时新建和扩建了许多大中小型的橡胶加工厂。产品品种成倍增加，产品质量有了大幅度提高。三十多年来，我国的橡胶工业有了根本性的变化，生胶、炭黑和其它原材料生产及橡胶机械设备，基本上都能生产，并且不断提高自给水平，初步形成了自己的橡胶工业体系。但是，目前我国的橡胶工业与世界先进水平还有很大的差距。无论是生产效率、产品品种、数量和质量还是自动化、联动化的水平，都远远不能与“四个现代化”的要求相适应。展望我国面临着新技术的发展前景，我们充满信心，橡胶工业的面貌必将获得迅速的改变。

三、橡胶制品生产的基本工艺过程

虽然橡胶制品的种类很多，品种规格数不胜数，但是生产各种橡胶制品的原材料、工艺过程及设备，却有许多共同之处。

橡胶制品的主要原料是生胶，同时还要添加各种配合剂，采用纤维织物和金属材料作骨架。制造胶浆时，还需要大量的溶剂。橡胶制品生产的基本工艺过程包括塑炼、混炼、压出、压延、成型、硫化六个基本工序，如图0-1所示，现分述如下。

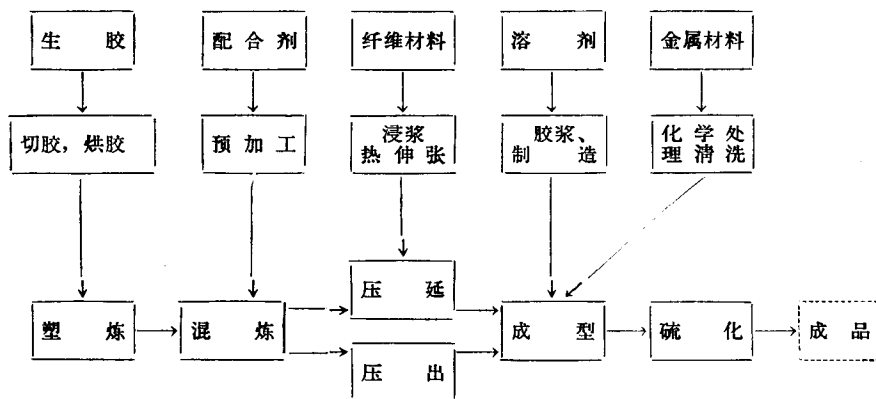


图 0-1 橡胶制品生产基本工艺过程示意图

1. 塑炼

未经预加工处理的天然橡胶和合成橡胶统称为生胶。生胶块一般都较大，需要进行切胶，大多牌号的天然胶则还要进行塑炼以减小弹性，增加可塑性。塑炼后的生胶叫塑炼胶。

塑炼可以采用密炼机、开炼机或螺杆塑炼机进行。

2. 混炼

为了提高橡胶的物理-机械性能,降低成本,改善加工工艺,除选用合适的橡胶外,还要加入各种配合剂。所谓**配合剂**是指橡胶加工中用的硫化剂、硫化促进剂、活化剂、防老剂、补强剂、填充剂、软化剂、着色剂等各类化学药品。而橡胶与配合剂混炼后的材料就叫**混炼胶**或俗称**胶料**。通常采用密炼机混炼,量少品种也宜用开炼机混炼。世界上各种新型的螺杆连续混炼机也已研制成功并开始试用。

3. 压出、压延和成型

这三道工序用以制造一定形状的半成品。混炼胶经压出后可制成一定形状的坯料(如胶管、轮胎胎面、胶鞋大底等)。通过压延可进行织物挂胶,然后将一定形状的坯料和压延胶布、胶片在专门的成型设备上粘贴、压合,制成各种未经硫化的橡胶制品的半成品。

4. 硫化

上述已成型的半成品,在一定温度和压力下,经过一定时间后,橡胶与硫黄(或其它硫化剂)发生化学反应,这样就可以得到弹性好、强度高的橡胶制品。

整个橡胶加工的工艺过程,主要是解决塑性和弹性的矛盾的过程。先使弹性的橡胶变成具有塑性的胶料,并制成半成品,然后反过来,通过硫化的办法使具有塑性的半成品又变成弹性高、物理-机械性能好的橡胶制品。

橡胶加工工艺学是一门研究橡胶制品生产和加工原理方法的科学,它与橡胶机械设计有着十分密切的关系,是橡胶机械设计的基础之一。对学习橡胶机械专业的学生来说,除必须学好机械设计的基础课程外,学习橡胶加工工艺的知识,不但是有意义的,而且是必不可少的。如果缺少这方面的专业知识,要想成为一名优秀的橡胶机械专业工作者是很难设想的。

回顾橡胶工业发展的历史,可以看到,橡胶工艺每一重大的变革,总是伴随着机械设备的诞生,而新设备又保证了新工艺的实现,促进了橡胶工业的迅速发展。

从另一方面来看,在日常生活中,大家看到,肉末的加工是用螺杆进行的,豆油则是将黄豆在螺杆榨油机中挤压出来的。螺杆挤出机还可以用于多种材料的脱水和塑料制品的加工。而橡胶工业中则用螺杆挤出机来压出轮胎胎面、内胎、胶管、电缆、胶鞋大底等半成品。那么不禁要问,橡胶工业用的压出机与绞肉机、榨油机、脱水机、塑料挤出机等同类设备到底有什么不同?橡胶压出机具有些什么根本的特点,在设计上要考虑哪些特殊的要求?这些正是橡胶机械专业人员应该知道和回答的问题。然而,这些问题并不是三言两语就可以简单说清楚的。只有学好和基本掌握橡胶加工工艺过程原理和方法后,才能获得比较全面深入的理解。所以说,橡胶机械专业的学生学习一些加工工艺的知识是不容置疑的。

第一章 橡胶加工的物理化学基础

橡胶的特性，无论是加工特点或使用性质，主要取决于它的内部结构，因而在讨论橡胶的加工工艺时，首先要了解橡胶的分子结构。

自从橡胶由南美传入欧洲后，科学工作者对橡胶为什么具有优异的高弹性能，发生了浓厚的兴趣。特别是随着汽车工业的发展，迫切需要大量的橡胶，而天然胶的供应却远远不能满足工业发展的需要，从而提出了人工合成橡胶的课题，并对天然橡胶的化学结构进行了大量的分析研究工作。到十九世纪后半期，1860~1892年间，根据天然橡胶热分解获得的材料和异戊二烯的聚合试验证明，天然橡胶是由分子量很大的碳氢化合物组成的，它的化学组成是 $(C_5H_8)_n$ 。1934年H. 施陶丁格 (Staudinger) 和C. O. 韦伯 (Weber) 等人提出了橡胶分子具有链状结构的理论，确定了橡胶是高分子化合物。这一正确的理论，奠定了高分子科学发展的基础，成为高分子材料合成、加工及应用研究的理论依据。今日橡胶、塑料、纤维各部门获得如此飞速的进展，都是与对分子结构的正确认识分不开的。在学习橡胶加工工艺时，我们也首先要从分子结构的基本概念谈起。

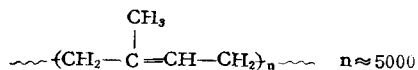
第一节 橡胶分子结构的基本概念

一、高分子化合物

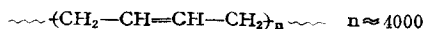
不论是天然橡胶或是合成橡胶，它们的分子量都很大，都是**高分子化合物**。高分子化合物这一名称的来源，就是由于它的分子量很大而区别于低分子化合物的缘故。例如，天然橡胶的分子量一般都高达三十万左右，而普通低分子化合物的分子量，很少达到几百。除橡胶外，塑料、纤维等的分子量也都很大，因此它们也都是高分子化合物。

当物质的分子量大到一定程度后，它们的机械性能和物理性质都会出现一系列低分子化合物所没有的特殊性质。例如，在一定条件下具有高弹性，溶液和融体的粘度特别大，能抽丝，拉成薄膜等。

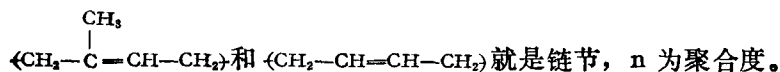
高分子化合物的分子量虽然很大，但它们的化学组成一般都比较简单，是由一种结构并不复杂的组分重复构成的。例如，天然橡胶是由大约五千个左右的异戊二烯单元重复组成的：



顺丁橡胶的分子大约由四千个丁二烯聚合而成的：



因此高分子化合物又称**高聚物**。高分子化合物组成中最小的重复单元称为**链节**，链节的数量称**聚合度**。上面例子中



二、分子量和分子量分布

大家知道,物质的分子是十分微小的,1摩尔的水(18克)中含有 6.02×10^{23} 个水分子。高分子化合物的分子量虽然比低分子物质大几十万倍,但一块具体的高分子材料中所包含的分子数,仍然是十分可观的。在低分子物质中,同一种物质的分子,尽管它数量很大,它们的大小,却完全是一样的。如果分子大小有了改变(分子量不同),就说明它已经是另外一种物质了,同时它们的物理性质也有很大的差别。例如,甲烷和乙烷,由于分子量不一样,因此是两种完全不同的物质。而高分子化合物中的分子,却总是大小不一的。例如,天然橡胶的分子量,前面说在三十万左右,实际上有比三十万还大的,为一百多万;也有比较小的,只有几万,甚至更小些。到现在为止,还没有办法把这种分子大小不等的混合物,完全按其大小单独地分离开来。

由此可见,我们前面谈到的橡胶分子量只是一种统计平均值。所以一般所说的高分子化合物的分子量都是指的平均分子量,它不仅因原料来源、产地、合成方法不同而有差别,而且在加工过程中,特别是在塑炼、混炼、压出等工艺过程中,还会发生很大的变化。这种分子量的变化对橡胶的强度、可塑性、收缩率、粘合性能等都有十分重大的影响。

1. 平均分子量的表示方法

平均分子量通常用符号 $\bar{M}$ 表示。但根据平均方法的不同,又可分数均分子量 $\bar{M}_n$ 、重均分子量 $\bar{M}_w$ 、粘均分子量 $\bar{M}_v$ 和z均分子量 $\bar{M}_z$ 等。

(1) 数均分子量 $\bar{M}_n$ 。数均分子量 $\bar{M}_n$ 是按分子的总数来平均计算的:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots} = \frac{W_1 + W_2 + W_3 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots}$$

式中 N_1 ——第一种分子的分子数,摩尔(克分子数);

M_1 ——第一种分子的分子量;

N_2 ——第二种分子的分子数;

M_2 ——第二种分子的分子量;

W_1 ——第一种分子的重量;

W_2 ——第二种分子的重量。

这样,
$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (1-1)$$

式中 M_i ——第*i*种分子的分子量;

N_i ——第*i*种分子的分子数;

$\sum W_i$ ——第*i*种分子的总重量;

$\sum N_i$ ——第*i*种分子的分子总数。

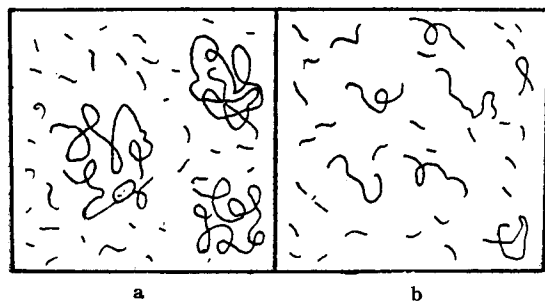
假如说我们有两块橡胶(见图1-1),橡胶a中含分子量250万的分子2摩尔,分子量为1万的500摩尔,那么它的数均分子量为:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{250 \times 2 + 1 \times 500}{2 + 500} \approx 2 \text{万}$$

另一块橡胶b中,含分子量为6万的分子100摩尔,1万的400摩尔,则

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{6 \times 100 + 1 \times 400}{100 + 400} = 2 \text{万}$$

由图可见, 试样 b 的分子大小, 虽然与试样 a 完全不同, 但计算所得数均分子量 $\bar{M}_n$ 却



—— M 为 1 万的分子;
 —— M 为 6 万的分子;
 —— M 为 250 万的分子

图 1-1 分子大小示意图

都一样, 等于 2 万左右。由此可见, 数均分子量不能体现出这两种不同情况的差别。在一块具体的橡胶中, 分子量大的分子, 重量比较大, 作出的贡献也大。这种大分子, 数量上可能并不多, 但往往影响很大。例如, a 中 250 万的那些分子, 在数均分子量中的贡献不是很多, 而在重量贡献上却很大。这种为数不多、分子量较大的分子, 对加工性能影响尤其突出。一般说来, 对加工不利。为了体现分子重量贡献的特点, 因此引入了重均分子量的概念。

(2) 重均分子量 $\bar{M}_w$ 重均分子量 $\bar{M}_w$ 是以分子总重量为基准平均计算的, 即:

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{W_1 M_1}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots} + \frac{W_2 M_2}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots} + \frac{W_3 M_3}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots} + \dots \\ &= \frac{N_1 M_1}{\sum W_i} M_1 + \frac{N_2 M_2}{\sum W_i} M_2 + \frac{N_3 M_3}{\sum W_i} + \dots \\ \bar{M}_w &= \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \left(\frac{W_i}{\sum W_i} \right) M_i\end{aligned}\quad (1-2)$$

式中 W_i ——分子量为 M_i 的分子重量;

$\frac{W_i}{\sum W_i}$ ——分子量为 M_i 的分子重量在总重量中所占的分数;

$\left(\frac{W_i}{\sum W_i} \right) M_i$ ——分子量为 M_i 的分子对平均分子量 $\bar{M}_w$ 的贡献。

若按重均分子量 $\bar{M}_w$ 计算, 则上例所述两种试样的重均分子量就完全不同。

对 a
$$\bar{M}_w = \frac{500}{1000} \times 250 + \frac{500}{1000} \times 1 = 125.5$$

对 b
$$\bar{M}_w = \frac{600}{1000} \times 6 + \frac{400}{1000} \times 1 = 3.6 + 0.4 = 4$$

从以上计算可以看出, 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, 就能够反映出这种差别, 所以重均分子量更接近于实际, 更为有用些。

上例可知, $\bar{M}_w$ 总是大于 $\bar{M}_n$, 只有当分子大小完全均一时, $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ 。 $\bar{M}_w$ 与 $\bar{M}_n$ 的差别越大, 表示分子大小愈不一致。因此 $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 的比值表示具体试样中分子大小的均一程度。