

測定熱固性塑料的硬化速度和流動性的新方法

И. Ф. Канавец

(原文載“Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений”, Изд. АН СССР, 1952; 第 204 頁)

熱固性塑料製品在加工時的基本特性之一是它的流動性和硬化速度。

在壓製過程中，由於樹脂在熱的作用下的硬化反應，熱固性塑料具有在工藝上很寶貴的性質。經過壓製，樹脂轉變到硬化的最後階段，成為不熔不溶狀態的產物，因此很難對它進行化學分析。

目前，壓製材料的流動性和硬化速度是用不準確的方法來進行測定，而且，用這些方法進行試驗要費很長的時間。

例如，流動性可用壓錠長度、壓製毛邊厚度或其它特定的指標來估計。

熱固性塑料的硬化速度可用經不同的壓製規範壓出的製品的外狀、靜彎曲強度極限、製品的變形量以及某些其他的特定指標來進行測定。

在化學方法中，必須提到由 Г. С. Петров 建議的，根據樹脂在乙醇或丙酮中的抽出量和溴值來測定製品硬化過程的方法。這種方法已在工業中廣泛應用，並且對於工藝目的它是最可靠的。不過，和所有的化學方法一樣，它也需要用很長的時間(大約一晝夜)來進行試驗。

必須指出，製備塑料的熱固性樹脂並不是均一的產物，而是由複雜的化學成分的混合物組成的。樹脂的物理和化學性質與其他高分子化合物的性質一樣，依賴於巨分子的大小、形狀以及它的分散性。因此，對塑料在不同的硬化階段的測定方法，應當基於對混合物特性的測定才是合理的。對於塑料以及其他高分子化合物，最有特徵的指標是內摩擦係數(或粘度)。

熱固性塑料在製品的壓製時間裏，它的物理和化學性質在從粘流狀態到固體狀態的相當大的範圍裏變化。

塑料的流動性用內摩擦係數的倒數(或切變阻力)來表示是最正確的。

早在 1867 年，Maxwell 就第一次發表了關於在剪切應力作用下，液體和固體能夠同時具有的流動性和彈性係隨切變速度而改變的概念。這個概念現在成為無定形物體的鬆弛流動性和由

П. А. Ребиндер, П. П. Кобеко, В. А. Каргин, В. Д. Кузнецов, Я. И. Френкель 的研究發展起來的物理-化學材料學新領域的理論基礎。

必須指出，到目前為止，所有已經知道的塑性計和穿透計都不適於測定塑料的內摩擦係數。雖然它們中間有不少種可以在相當大的範圍裏（如 Волорovich 粘度計及其他的粘度計，可達 10^{12} 泊）用來測定那些能够在熔化下轉變成整塊狀的材料（如地瀝青和熔玻璃）。在沒有加外壓時，塑料不可能轉變成整塊狀，即使是加熱也仍然是鬆散的。

本文所敘述的熱固性塑料流動性和硬化速度的測定方法係基於在一定的切變速度梯度、溫度和壓力（也即相同於製品的壓製條件）下，用塑性計來測定塑料在硬化過程中切變阻力的大小；而這個力在時間上的變化則表徵着硬化反應的動力學。

塑性計（作者設計的型式）。 這種塑性計是由兩個同心圓筒組成的壓模（圖 1），被試驗的材料在壓力下充填在圓筒中。

材料成型和壓模開啓所須的壓力都由一個有小型唧筒的液壓機供給。壓模用電加熱，加熱絲的分佈應使被試驗的材料處在一個均勻的溫度場中。試驗過程中溫度的穩定用溫度調節器自動控制。

在溫度調節器工作時，自動繼電器只是切斷或接通塑性計所消耗的全部功率的一部分（約為 5—10%），而非全部。這樣，溫度調節器很容易就能保證溫度的穩定在 $\pm 1^\circ$ 以內。

被試驗試件的內表面由一個固定在“無摩擦支承”的軸承系統上的銷柱成型。

壓模的外部固定在軸承上，並由電動機通過減速器和螺絲齒輪的傳動帶動它旋轉。藉助於減速器可以改變壓模的轉速，使速度梯度改變十倍（從 $1 \cdot 10^{-2}$ 厘米/秒到 $1 \cdot 10^{-3}$ 厘米/秒）或更多一些。

在壓模成型試件的表面上刻有槽溝，以防止材料和壓模壁的滑動。

作用於材料上的比壓從很小到 600 千克/厘米² 以上都能進行試驗。在這情況下，最重要的問題是使影響測量準確度的摩擦力達到最小。

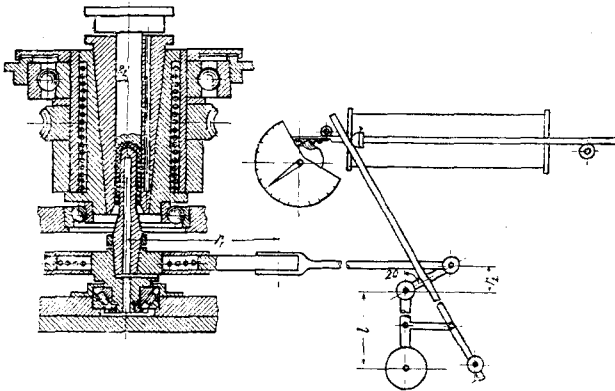


圖 1. 塑性計

擺錘係在軸承上轉動，它和銷柱的聯系係藉助於槓桿通過刀口來實現。這樣就使得儀器有較高的靈敏度。

儀器的讀數能够自動地在圖表上記錄下來。改變懸掛在擺錘上的載荷的重量，可以改變塑性計的度量範圍。

這種塑性計是重要的特性係在於被試驗材料在成型和在試驗過程中都是處在壓力下的。因此，如上所述，這種成型的必要性是由於塑料單是加熱而不加外壓時不能轉變成整塊狀，而仍然是鬆散這一性質引起的。

固定銷柱的軸承的摩擦可以用造成“無摩擦支承”的方法來使其達到最小。這種支承的工作原理在於，銷柱上的壓力均勻地分佈在兩個以不大的速度反向旋轉的相同的軸承上。這就消除了“靜摩擦”並獲得在軸承中的相等的反向摩擦力矩。銷柱和外面的模體的接觸地方很窄（在 1 毫米以內），它的摩擦比材料中的切變力小——小於 1%。

在材料中的切變阻力由擺錘的偏轉來進行測量。

其他類型的塑性計由於沒有規定材料的成型，因此它們不能用來測定塑料的流動性和硬化速度。

用塑性計測定流動性

在到達試驗溫度的壓模裏，裝進定量的壓製材料(粉末狀、壓片狀或壓塊狀的)，進行成型，同時藉助於電動機使壓模旋轉。

根據圓筒和半球面所組成的成型試件(在圖 1 中用陰影表示的部分)的正確幾何尺寸、給定的材料流動的速度梯度(即壓模旋轉一週的時間)和剪切力的數值(根據擺錘的偏轉)，我們可以按照已知的公式計算出在一定的流動狀況下被試驗材料的粘性係數 η ^[6]。計算公式的最後形式如下：

$$\eta = kmT \sin \alpha = k_1 m T n \quad \text{克/厘米} \cdot \text{秒}, \quad (1)$$

式中 k_1 ——取決於儀器幾何尺寸的常數； m ——擺錘上的載荷重量(克)； T ——壓模旋轉一週的時間(秒)； α ——擺錘偏轉的角度； n ——儀器標度尺上的刻度讀數。

除了 n 以外，所有其它的值在試驗前都是已知的，今用 A 表示。於是，(1)式化為下式：

$$\eta = An, \quad \text{克/厘米} \cdot \text{秒}. \quad (2)$$

上式表明從儀器的標度尺(用泊表示)上直接讀出粘度係數的可能性。於是，材料的流動性 φ ，也即粘度值的倒數，可由下式得到：

$$\varphi = \frac{1}{\eta}, \quad \text{克/厘米} \cdot \text{秒}. \quad (2')$$

試驗表明，在對不能硬化的(熱塑性塑料型的)材料進行試驗時，擺錘係偏轉一個與內摩擦係數(即粘度)成比例的角度，這角度不隨時間而變。在這個試驗中由儀器繪下來的圖是一條平行於坐標橫軸的直綫。

用塑性計測定硬化速度

在試驗那些在溫度作用下性質隨時間而變的熱固性材料時，我們將觀察到，擺錘偏轉角度(即粘度)係隨時間而增大。

硬化過程在圖上繪下來的是一條曲綫，這說明切變阻力，也即內摩擦係數值隨時間的變化。

圖 2 和圖 3 表示這種類型的曲綫，它們係用塑性計對工廠生產牌號為 K-21-22 和 K-18-2 的可溶酚醛樹脂型和綫型酚醛樹脂型的壓製材料在不同的溫度下、壓力約為 350 千克/厘米² 和流動速度梯度為 $2 \cdot 10^{-3}$ 厘米/秒時進行試驗而繪出的。

熱固性塑料的粘度係數的整個變化範圍很廣，可以從 10^6 泊到 10^{10} 泊以上。硬化時間如圖 2 和圖 3 所示，係取決於溫度，大約為從 3 到 20 分鐘。這些數據可以幫助我們合理地選擇塑性計中的擺錘測力器。因為在比較短的試驗時間裏，粘度變化的範圍又是這樣大的情況下，只有用

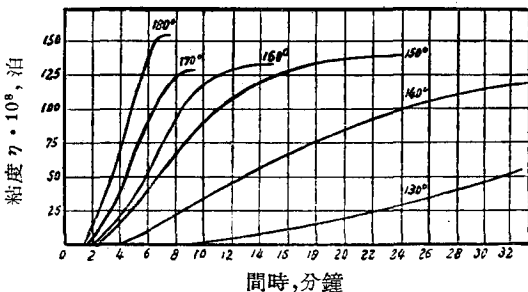


圖 2. K-21-22 壓製材料在不同的溫度下和 $p = 350$ 千克/厘米²； $h = 3$ 毫米時的硬化反應動力學

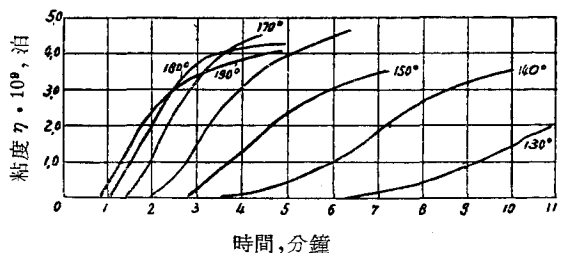


圖 3. K-18-2 壓製材料在不同的溫度下和 $p = 350$ 千克/厘米²時的硬化反應動力學

這方法才能最簡便地保證必要的加載速度。

在硬化過程中，已知縮合初產物和中間產物間產生主價鍵的鍵合。結果，在被硬化的混合物中，反應物質的濃度就發生變化。根據這個見解，可以認為，在塑性計上所得到的粘度隨時間而增大的試驗曲線（如圖 2 和圖 3 所示）是積分曲線，它表徵出每一瞬間參加反應物質的比例數。因此，這些曲線的斜率（也即這些曲線對於時間的導數）將是一個只和參加反應物質的數量或硬化反應速度有關的量。

於是，在塑性計上所測得的硬化反應速度 w 可由下式決定：

$$w = K \frac{d\eta_t}{dt}, \quad (3)$$

式中 K ——比例係數； η_t ——在時間 t 時的粘度係數（由圖 2 和圖 3 的試驗曲線得到）。

在實用上，熱固性塑料的硬化速度可以用時間來表示。這時間是從試驗開始到達到一定的粘度係數值或是達到當製品具有最優良的物理-機械性能的材料硬化程度的時間。

已知為了測定化學反應速度，必須知道參與反應的物質在單位時間裏濃度的變化。用這種方法來測定塑料的硬化反應速度將很感困難並且要耗費很長的時間。而在塑性計的幫助下，即如以上所介紹的，我們可以比較簡便而又迅速地測得熱固性塑料的硬化速度。

根據在圖 2 和圖 3 上所示的數據，我們想法找到能表徵出在硬化反應時間內的過程的方程式。為此，我們把比值 $(\eta_K - \eta_t) : (\eta_t - \eta_0)$ 作為半對數坐標的縱軸，而以時間 $\theta = t - t_{\text{最大}}$ 做為橫軸。在這裏， η_K 代表硬化最後階段的粘性係數， η_0 代表硬化開始階段的粘性係數，而 η_t 為在時間 t 時的粘性係數。 t 代表時間，而 $t_{\text{最大}}$ 代表從試驗開始到曲線最大值的時間。

這樣轉換後，所得到的點都正好落在直線上，正如圖 6 所示。這些直線符合方程式：

$$\ln \left(\frac{\eta_K - \eta_t}{\eta_t - \eta_0} \right) = -\lambda \theta. \quad (4)$$

即

$$\frac{\eta_K - \eta_t}{\eta_t - \eta_0} = e^{-\lambda \theta}. \quad (5)$$

令 $\eta_t - \eta_0 = \Delta \eta_t$ ； $\eta_K - \eta_0 = \Delta \eta_K$ 。於是(5)式可轉化如下：

$$\Delta \eta_t = \frac{\Delta \eta_K}{1 + e^{-\lambda \theta}}. \quad (6)$$

因此， $\Delta \eta_t$ 取決於 λ 和 θ 兩個參數。參數 λ 取決於被試驗的壓製材料的化學性質和溫度。

上面所引用的粘性係數的差 $\eta_t - \eta_0 = \Delta \eta_t$ 可以近似地把它視為和在時間 t 內反應了的物質數量成比例的量。從式(5)得知，未起反應物質數量和反應了的物質數量的比值在時間 t 內按指數規律減小。

方程式(6)很好地描述了圖 2 和圖 3 的試驗曲線。因此，可以說，酚-甲醛樹脂以及以它為基礎的壓製塑料的硬化反應動力學服從於分析式(6)，這曾由 Н. Н. Семенов 院士由蛻化爆炸的鏈式反應理論(теория цепных реакций вырожденного взрыва)中導出過。

方程式(6)中的參數 λ 可由式(4)得出。在 θ 值比較大，也即在時間足夠長時，式(6)分母中的第二項即趨近於零，而 $\Delta \eta_t$ 即趨近於硬化最後階段的粘度值 $\Delta \eta_K$ 。當 $t = t_{\text{最大}}$ ， θ 即為零，而 $\Delta \eta_t$ 等於 $\frac{\Delta \eta_K}{2}$ 。這說明，在相應圖 4 和圖 5 曲線最大值的時間內，有一半的反應物質起反應，而且曲線的最大值係位於硬化反應過程的中期。

須要着重指出，酚-甲醛樹脂從可凝酚醛樹脂階段轉變到已凝酚醛樹脂階段的硬化反應服從於同樣的規律：起反應物質的數量隨時間而增加。這曾由 Н. Н. Семенов 院士對於在氣相和溶液中的各種反應的研究中確定過^[1]。

硬化反應速度和溫度的關係

如確立溫度和硬化反應速度的關係，必須知道一定的反應階段的速度。現在我們採用圖 4 和圖 5 曲線最大值的速度(如上所說，它處於硬化反應過程的中期)，並將它們置於半對數坐標的

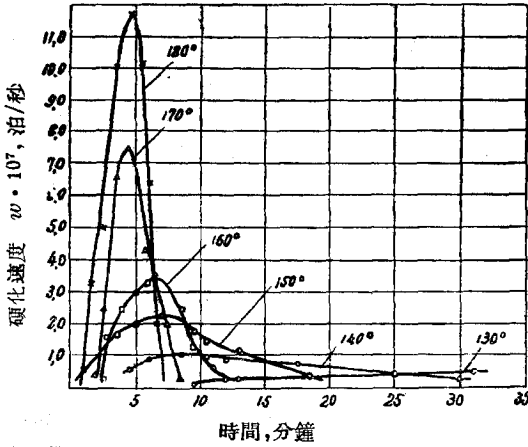


圖 4. 可溶酚醛樹脂型壓製材料 K-21-22 在不同溫度的壓製過程中硬化速度的變化

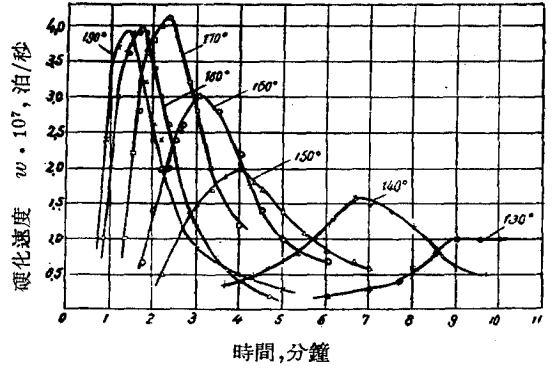


圖 5. 綫型酚醛樹脂型壓製材料 K-18-2 在不同溫度的壓製過程中硬化速度的變化

縱軸，而以絕對溫度的倒數作為橫軸，於是，我們即得到示於圖 7 的直線。這些曲線可準確地寫如下式：

$$\ln w = \ln A - \frac{\Delta F}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

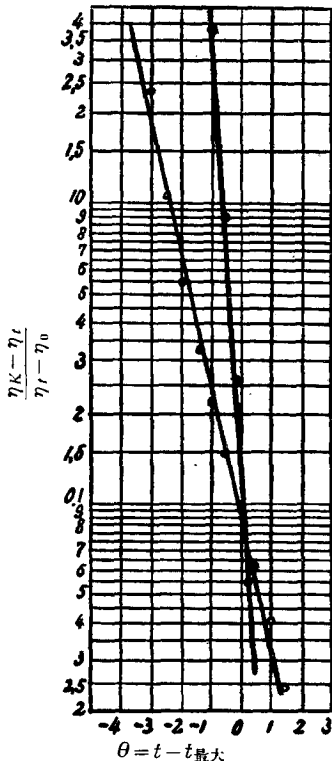


圖 6. 壓製材料 K-18-2(·) 和 K-21-22(○) 在 170° 下， $\frac{\eta_K - \eta_t}{\eta_t - \eta_0}$ 和 θ 的關係

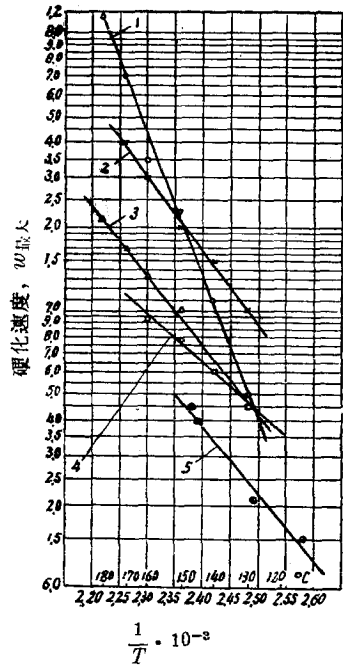


圖 7 不同材料的硬化速度和絕對溫度倒數的關係：

- 1——K-21-22;
- 2——K-18-2;
- 3——可溶酚醛樹脂;
- 4——綫型酚醛樹脂;
- 5——氯樹脂。

根據這些曲線的傾斜角可以確定硬化反應的活化能(見表 1)。

我們從式(7)得知,溫度和硬化反應速度的關係服從於 Arrhenius 方程:

$$w = Ae^{-\frac{\Delta F}{RT}} \quad (8)$$

式中 A ——依賴於碰撞數和位阻效應的常數; ΔF ——活化自由能; T ——絕對溫度; R ——氣體常數。

我們知道,簡單的、單分子的、雙分子的以及絕大多數接觸反應的反應速度都按 Arrhenius 規律隨溫度而增大。可見熱固性塑料的硬化速度也按同樣的規律隨溫度的增高而增大。H. H. Семенов 院士指出非支化連鎖反應通常滿足 Arrhenius 定律。

根據過渡態理論,按照方程 $\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ 將 ΔF 用熱和熵替代後,我們可將式(8)轉化如下:

$$w = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (9)$$

式中 ΔH^* 和 ΔS^* ——體系在從始態到活化態轉變時內能和熵的變化; k ——波爾茨曼常數; h ——普朗克常數。

在這轉變中,被吸收了的熱 ΔH^* 相當於活化能 ΔE , 而指數前項和活化熵或活化複合物形成的幾率有關。如果這幾率大,即絕大多數的活性碰撞導致反應;如果幾率小,祇有小部分的這種碰撞形成活化複合物發生反應。

活化能 ΔE 對於各種反應是不同的,它是反應物質最重要的動力學常數。由塑性計測得的活化能、活化熵和式(8)中的指數前項 A 的數值列於表 1。

表 1

材 料	活化能 卡/度·克分子	活 化 熵	係 數 A	溫 度, °C
K-18-2	24093	28	1.18×10^{19}	150
K-21-22	12053	0.46	1.11×10^{13}	150
可溶酚醛樹脂	11190	-4.0	1.18×10^{12}	150
綫型酚醛樹脂	7883	-9	9.1×10^{10}	150
氨基塑料	10720	-3.3	1.7×10^{12}	145

在 B. A. Ломакин 和 Кутузов 的研究中^[5], 活化能大約具有 14000 卡/度·克分子的數值(用折射率測定法對用氨催化劑的酚-甲醛樹脂在縮合過程中進行測定)。

已凝酚醛樹脂的結構和硬化過程

雖然酚-甲醛樹脂的結構很複雜;但以上所提供的試驗數據可以用來推出關於已凝酚醛樹脂的結構和硬化過程的機理的某些論斷。

圖 4 和圖 5 曲線的形狀表示硬化過程是按統計學的規律進行的。這些曲線的特點在於,它們都經過位於硬化反應中期的最大點。曲線上升部分比下降部分要陡一些,也即反應的物質的濃度在反應初期要比反應終期大一些。

按方程式(9),試驗的溫度愈高,最大值的高度(或硬化速度的數值)也愈高。由於硬化反應的活化熵隨着溫度的升高而增大,因此,在升高溫度下得到的曲線即比較尖銳。在低溫時,由於只有小部分的活性碰撞導致反應,因此最大值即往右移。

在熱固性樹脂硬化的初期,低分子產物比較多。它在加熱下能熔融的特性說明,質點是以 van der Waals 力結合着的。因此,這時材料具有較小的切變阻力。在硬化過程中,材料切變

阻力(或剛度)的增大,說明以主價鍵代替了次價鍵的較複雜化合物的形成。

應當考慮到,分子表面的“反應點”的分佈是沒有規律的,因此,在硬化過程中通過與低分子產物的化合,分子的成長將生成不規則的各種可能的支鏈空間結構。這些鏈可以彼此交纏或互相伸入,而在若干個別的點上,它們可以以主價鍵聯結起來,這即導致硬化塑料的“鬆散無定形結構”。

在硬化進行中,切變位移沿着支鏈結構的更複雜的面發生,因此即呈現切變阻力的增大。在這情況下,如果切變速度梯度大於鬆弛時間,在個別的支鏈上即會發生主價鍵的破壞。

A. A. Ваншейдт 根據純化學的概念說明已凝酚醛樹脂支鏈結構的形成^[1]。П. М. Козлов 認為在 C 階段已凝酚醛樹脂是三向聚合體粘結在互溶的低分子物質溶液中所組成的二元體系;他第一次推翻了關於已凝酚醛樹脂的結構是一個分子的概念。

如上所述,硬化過程不可能瞬間進行,而是需要一段時間,這時間基本上取決於樹脂的分子結構和溫度。這即給予了熱固性塑料製品壓製時間的限制;這時間不應當小於鬆弛時間。

聚合物分子的鬆弛時間,正如 Я. И. Френкель 指出的,係按照下式的規律隨分子的增大而加長的^[7]

$$\tau = \tau_1 e^{\sigma \sqrt{z}}, \quad (10)$$

式中 z ——大分子的鏈節數; τ_1 ——單體的鬆弛時間。

溫度和硬化速度的幂指數定律關係^[8]說明了在硬化過程中,稍為提高一些溫度即可顯著地縮短硬化時間的可能性。

例如,在 Б. Н. Рутковский 和 М. А. Стальнова 對透明已凝酚醛樹脂的硬化試驗裏曾經指出,如果以 110° 來代替 100° 進行硬化,即能夠將硬化時間從 100 小時縮短到 24 小時(這時樹脂的溴值還是同樣的)。

工廠生產的塑料製品,它的硬化過程沒有進行到最後,而是在粘度達到 $2 \cdot 10^9$ 泊時即中止了。在硬化範圍中樹脂的溶解度降低;未參加到反應中的低分子產物分佈在已凝酚醛樹脂的支鏈結構的鏈間。它們促進了材料的熱變形和影響了材料的熱穩定性。在溶劑的作用下它們會轉變成溶液。Г. С. Петров 的研究確定,即使是在深度硬化時,已凝酚醛樹脂中也仍含有約 3—4% 的可溶性樹脂。在 Г. С. Петров 和 М. Б. Выгодский 的研究中指出,硬化過程的進行是由於亞甲基鍵形成的縮聚反應(氨基樹脂);在這過程中呈現溴值的減小和揮發物的析出。這影響到可溶酚醛樹脂的體積電阻係數。在作者和 Л. Ф. Григорьева 的研究中確定,在凝液排除後,不論硬化時間長短如何,可溶酚醛樹脂的體積電阻係數都是 $5 \cdot 10^{13}$ 歐姆·厘米。

實驗方法和塑性計的應用範圍

上述的方法和塑性計在塑料工業中,可以根據流動性、硬化速度用來對模壓產品進行控制,以及用來測定硬化反應的作用時間。

在塑性計上測得的流動性和硬化速度是作為各種樹脂、壓製材料和加工規範的比較數值。正是這些方法給出對各種壓製材料和加工規範的普通的和獨特的試驗結果。

用這種新方法可以得出作為各種類型的塑料特徵,即處在粘-流態下的時間、硬化速度、流動性和在硬化終了階段時的粘度。例如,可以測知,對於氨基塑料粘度達到 $2 \cdot 10^9$ 泊的硬化時間為 1 分 30 秒,對於壓製材料 K-18-2 為將近 2 分鐘,對於 K-214-2 則約為 4 分 30 秒。有些牌號的壓製材料的硬化時間約達 10 分鐘。

新方法可以很有成效地用來研究一些和模壓粉的生產工藝有關的問題(樹脂、填料、揮發物含量、預熱、滾軋時間等等因素對壓製材料性質的影響)。在硬化過程的研究方法中,這種方法可以被認為是一種快速方法。

在塑性計上所得到的數據可用以確定酚基塑料和氨基塑料製品的最優良加工規範，這在工業上是很重要的。

結 論

1. 藉助特殊構造的塑性計，研究出了測定熱固性塑料的流動性和硬化速度的新方法。
2. 塑性計可以在相當寬的溫度和壓力範圍內（也即在相當於製品的壓製條件下）測定壓製材料、塑料和樹脂的硬化反應作用時間、流動性和粘性係數。此外，在塑性計上還可以測定這些數值隨時間的變化，因此，可以用以得出熱固性塑料的粘-流態和硬化反應的動力學。

參 考 文 獻

- [1] А. А. Ваншейдт, Тр. сессии АН СССР по органической химии, 1939.
- [2] Г. С. Петров, ПОХ, № 6, 1945.
- [3] Б. Н. Рутовский и М. А. Стальнова, ПОХ, № 7, 1939.
- [4] Н. Н. Семенов, Цепные реакции. Госхимиздат, 1934.
- [5] Б. А. Ломакин и Кутузов, Пластические массы, № 3, 1934.
- [6] И. Ф. Канавец, ПОХ, № 7, 1940.
- [7] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945.
- [8] П. М. Козлов, ПОХ, № 23, 1935.