

国家职业资格证书培训教程

GUOJIA ZHIYE ZIGE ZHENGSHU PEIXUN JIAOCHENG

技术工人培训用书

橡胶加工系列

XIANGJIAO LIUHUAGONG

橡胶硫化工



- 化学工业职业技能鉴定指导中心 组织编写
- 蒋 亿 编著



化学工业出版社

国家职业资格证书培训教程

GUOJIA ZHIYE ZIGE ZHENGSHU PEIXUN JIAOCHENG

技术工人培训用书

橡胶加工系列

XIANGJIAO LIUHUAGONG

橡胶硫化工



- 化学工业职业技能鉴定指导中心 组织编写
- 蒋 亿 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书介绍了橡胶硫化的基本原理、轮胎硫化、胶管硫化、胶带硫化、模型制品硫化、胶鞋硫化及硫化工艺方法、常见硫化设备的基本知识和基本结构及使用和维护,橡胶产品硫化过程中出现的质量问题及解决方法。

本书可供橡胶制品生产企业技术工人及相关人员学习使用,可以作为橡胶硫化工职业技能鉴定培训教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶硫化工/化学工业职业技能鉴定指导中心组织编写;蒋亿编著. —北京:化学工业出版社,2009.3

国家职业资格证书培训教程. 橡胶加工系列

ISBN 978-7-122-04130-2

I. 橡… II. ①化…②蒋… III. 硫化(橡胶)-技术培训-教材 IV. TQ330.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第178525号

责任编辑:李玉晖

文字编辑:徐雪华

责任校对:边涛

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张16½ 字数409千字 2009年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:32.00元

版权所有 违者必究

《国家职业资格证书培训教程（橡胶加工系列）》编审委员会

主任委员 潘茂椿 北京市化工学校
副主任委员 潘正安 化学工业出版社
刘迺兰 化学工业职业技能鉴定指导中心
杨厚俊 天津渤海化工集团公司
田国庆 天津工贸学校
金万祥 徐州化工职业技术学院
姚琦 沈阳化工学校
杨宗伟 四川化工职业技术学院
朱信明 徐州化工职业技术学院
聂秋海 首创轮胎公司

委员（按拼音排序）

丛后罗	侯亚合	胡浚	胡秀军	蒋亿	金万祥
李秋生	李玉晖	刘东方	刘建国	刘迺兰	刘佩田
马东卫	孟凡强	聂秋海	潘茂椿	潘正安	田国庆
王国志	王家骧	王梅丽	王宗意	翁国文	徐淳
徐云慧	杨慧	杨厚俊	杨宗伟	姚琦	姚秀红
朱信明	邹一明				

前言

随着经济的高速发展,我国橡胶工业的技术水平和生产工艺得到很大程度的提高。为了适应橡胶制品生产企业技术工人提高专业知识和操作技能的需要,满足橡胶工业生产技术和现代化企业生产工人的培训要求,原劳动和社会保障部颁布了橡胶炼胶工、橡胶硫化工、橡胶半成品制造工、橡胶成型工的国家职业标准。这些职业标准由化学工业职业技能鉴定指导中心组织编制,中心还组织编写了配套的《国家职业资格证书培训教程(橡胶加工系列)》,包括《橡胶加工基础》《橡胶炼胶工》《橡胶硫化工》《橡胶半成品制造工》《橡胶成型工 轮胎》《橡胶成型工 胶管胶带胶鞋》《橡胶成型工 杂品》7个分册。

硫化是橡胶制品生产的最后一道工序。橡胶在硫化过程中,结构发生较大的变化,从而使其性能也发生了较大的改变,使橡胶具有应用价值。本书按照《国家职业标准 橡胶硫化工》的要求,介绍了橡胶硫化的基本原理、轮胎硫化、胶管硫化、胶带硫化、模型制品硫化、胶鞋硫化及硫化工艺方法、常见硫化设备的基本知识和基本结构及使用和维护,橡胶产品硫化过程中出现的质量问题及解决方法。

本书内容主要围绕硫化岗位操作,在编写过程中立足生产实际和现状,侧重实用技术和操作技能。本书主要供橡胶制品生产企业技术工人及相关人员学习使用,可以作为橡胶硫化工职业技能鉴定培训教材使用。为便于培训和自学,本书还在每章后编写了练习与思考,在书后附职业技能鉴定要素细目表和理论知识模拟试卷。限于篇幅,仅摘录了橡胶硫化工职业技能鉴定要素细目表(部分)。

本书在编写过程中得到天津工贸学校、天津国际轮胎有限公司、桦林佳通轮胎有限公司、天津机带有限公司等有关专家和工程技术人员的帮助,并提出了许多宝贵的意见,谨此一并致谢。

由于作者对橡胶生产掌握水平有限,编写时间仓促,经验不足,书中的不妥之处在所难免,恳请广大读者批评和指正。

作者

2008年9月于天津工贸学校

目 录

第1章 橡胶的硫化	1	2.3 轮胎硫化设备	47
1.1 硫化定义	1	2.3.1 个体硫化机	47
1.1.1 橡胶硫化的概念	2	2.3.2 外胎定型硫化机	56
1.1.2 硫化过程中橡胶结构及性能的变化	2	2.3.3 立式硫化罐	66
1.1.3 硫化历程图	3	2.3.4 硫化介质与动力装置	69
1.1.4 合理硫化历程的要求	5	2.4 外胎硫化	72
1.2 正硫化及正硫化时间	6	2.4.1 外胎硫化前准备工作	73
1.2.1 正硫化及正硫化时间的概念	6	2.4.2 外胎硫化方法	74
1.2.2 理论正硫化	7	2.5 内胎硫化	80
1.3 正硫化的测定方法	7	2.6 垫带硫化	82
1.3.1 物理-化学法	7	2.7 胶囊硫化	83
1.3.2 物理性能法	8	2.8 水胎硫化	88
1.3.3 专用仪器法	9	2.9 力车胎	89
1.4 硫化工艺条件的确定	11	2.9.1 力车轮胎分类、结构、规格表示	89
1.4.1 硫化温度	12	2.9.2 力车胎外胎硫化工艺	91
1.4.2 硫化压力	13	2.9.3 力车胎内胎的硫化工艺	93
1.4.3 硫化时间	15	练习与思考	94
1.5 橡胶硫化介质	21	第3章 胶管的硫化	96
1.5.1 饱和蒸汽	22	3.1 胶管表示方法及技术性能	96
1.5.2 过热蒸汽	23	3.1.1 胶管的规格与计量表示方法	96
1.5.3 热空气	23	3.1.2 技术性能要求	96
1.5.4 过热水	24	3.2 胶管硫化设备	98
1.5.5 固体熔融液	24	3.2.1 硫化罐	98
1.6 硫化方法	24	3.2.2 硫化管道	100
1.6.1 室温硫化法	25	3.2.3 硫化槽	100
1.6.2 冷硫化法	26	3.2.4 胶管硫化罐维护保养	101
1.6.3 热硫化法	26	3.2.5 硫化罐的安装	102
练习与思考	39	3.2.6 硫化罐的检验和压力试验	102
第2章 轮胎硫化	41	3.3 硫化工艺	103
2.1 轮胎规格表示	41	3.3.1 硫化条件	103
2.1.1 汽车轮胎规格表示方法	41	3.3.2 硫化方法	105
2.1.2 拖拉机轮胎规格表示方法	45		
2.2 轮胎制作工艺	46		

3.4	胶管硫化安全技术操作规程	109	5.1.1	模具的组成	143
3.5	常见质量问题及改进措施	110	5.1.2	常用橡胶成型硫化模具要求	143
3.5.1	起泡脱层的历程	110	5.1.3	常用橡胶成型硫化模具分类	144
3.5.2	解决起泡脱层的几点措施	111	5.1.4	模具结构	153
3.5.3	胶管在硫化工序中常见的质量缺陷及分析、处理方法	113	5.1.5	模型制品的收缩率	158
	练习与思考	113	5.1.6	模具的污染、清洁和保养	159
第4章	胶带的硫化	114	5.1.7	新制模具检查及试模	164
4.1	运输带规格及计量表示方法	114	5.2	模型制品的硫化设备	165
4.2	运输带硫化设备	115	5.2.1	模型制品平板硫化机	166
4.2.1	平板硫化机	115	5.2.2	硫化前的准备工序	171
4.2.2	鼓式硫化机	117	5.2.3	硫化方法	175
4.3	运输带硫化工艺	124	5.3	模具启模、制品取出和修边	184
4.3.1	硫化方法	124	5.3.1	启模	184
4.3.2	硫化条件	124	5.3.2	制品取出	184
4.3.3	硫化伸长及压缩比	125	5.3.3	修边	192
4.3.4	尼龙聚酯输送带的垫铁配备及硫化拉伸定型	125	5.3.4	成品检验	195
4.3.5	硫化有关技术规定与操作要点	126	5.3.5	模型制品常见质量问题及解决方法	195
4.3.6	商标的贴法	127	5.4	模具的管理	198
4.3.7	输送带修补	127	5.5	模型制品硫化生产记录表	201
4.4	硫化工艺常见质量问题分析	127		练习与思考	201
4.4.1	运输带边胶磨损、脱落及脱层问题	127	第6章	胶鞋硫化	203
4.4.2	带体横向断裂	128	6.1	胶鞋的起源和发展	203
4.4.3	运输带覆盖胶掉块问题	128	6.1.1	胶鞋的起源	203
4.4.4	输送带硫化中常见的外观质量缺陷、原因及措施	128	6.1.2	胶鞋的发展	203
4.4.5	输送带硫化记录表	129	6.1.3	布面胶鞋、胶面胶鞋的结构知识	205
4.5	传动带	130	6.2	胶靴生产工艺流程	209
4.5.1	平带的结构和组成	130	6.3	胶鞋硫化设备及保养	211
4.5.2	普通V带结构及组成	134	6.3.1	硫化设备的种类、规格与结构特点	211
4.5.3	硫化工艺常见质量问题分析	140	6.3.2	鞋用硫化设备的维护与保养	212
4.5.4	贮运和保养	141	6.4	布面胶鞋硫化工艺	213
4.5.5	普通V带成品检验	141	6.4.1	布面胶鞋硫化方法	213
第5章	模型制品硫化	143	6.4.2	硫化条件的制定与硫化操作	215
5.1	硫化模具	143			

6.4.3	微机自控硫化	218
6.4.4	胶鞋硫化常见的质量缺陷及原因	219
6.5	胶面胶鞋硫化工艺	222
6.5.1	硫化条件的制定	222
6.5.2	硫化方法	223
6.5.3	胶面胶鞋硫化工艺	224
6.5.4	胶面胶鞋外观缺陷、产生原因及改进措施	225
6.5.5	胶面胶鞋外观质量检验	226
6.6	胶鞋模压硫化成型	228
6.6.1	胶鞋二次硫化成型	228

6.6.2	胶鞋模压成型硫化	229
6.7	胶鞋注塑成型	229
6.8	胶鞋成品	231
6.8.1	冷却脱楦	231
6.8.2	质量控制和分级	231
	练习与思考	233

橡胶硫化工职业技能鉴定要素细目表

(部分)	234
------------	-----

橡胶硫化工(轮胎 高级)职业技能鉴定

定理论知识模拟试卷	251
参考文献	256

第 1 章 橡胶的硫化

硫化胶能作为结构材料应用，首先在于它具有独特的性能：在很小的机械力作用下，变形可高达百分之数百而不损坏；在机械力作用下，形状发生变化而体积保持不变；除去外力后，能恢复原来的形状；在变形过程中吸收机械能，在随后的恢复中又释放出机械能。

硫化胶的力学性能和金属的性能截然不同，金属在其变形不大于 1% 的情况下，才能保持弹性和具有高的抗变形性。塑料和化学纤维与硫化胶的区别在于：它们除去机械力后，不能迅速恢复原来的形状。

硫化胶的力学性能决定于它的高弹性和松弛性质，即决定于应力与负荷作用的时间和变形速度的依赖关系。在静态和动态负荷下，硫化胶均呈现出这些性质。

硫化胶力学性能的研究，是以研究其物理和化学结构、高弹变形和松弛过程的性质为基础的。虽然有许多著作研究了分子水平或超分子水平的橡胶结构与性能之间的关系，但所得结果尚不能具体地预告成分复杂的复合材料——硫化胶的力学性能。因此，虽然在大多数情况下，在理论上可以解释具体硫化胶力学行为的特点，但却不能作为制备具有指定力学性能的硫化胶的充分根据。本教材主要研究不同橡胶制品的硫化。那么，硫化胶从何而来？

1.1 硫化定义

硫化是橡胶制品生产的最后一个工艺过程。硫化是指将具有塑性的混炼胶经过适当加工（如压延、压出、成型等）而成的半成品，在一定外部条件（加热或辐射）下通过化学因素（如硫化体系）或物理因素（如 γ 射线）的作用，重新转化为弹性橡胶或硬质橡胶，从而获得使用性能的工艺过程。硫化的实质是橡胶的微观结构发生了变化，即通过交联反应，使线型的橡胶分子转化为空间网状结构（软质硫化胶）或体型结构（硬质硫化胶）。因此硫化使橡胶获得宝贵的物理机械性能，成为有使用价值的工程材料。

为顺利完成硫化过程，保证产品的质量，在配方设计时，必须恰当地选用硫化体系，制定合理的硫化条件。而硫化体系包括硫化剂、促进剂、活性剂和防焦剂等。配合剂的结构、性能、组成，影响着橡胶的硫化（交联）反应机理；影响着硫化胶结构和性能的关系；影响着硫化工艺及产品的性能等。

生胶中加硫黄经过加热后，可以使其拉伸力增大，弹性提高，永久变形降低等。这一发现，让人类社会认识了弹性材料。利用弹性材料制作为人们服务的产品应运而生，在不断的研究摸索中，新原料、新配合剂不断涌现，新工艺、新生产方法不断地提高产品的质量。现在人们认识到硫黄可以使生橡胶的分子结构由线型交联搭接成为立体网状结构（三维结构），从而改变了生胶的塑性特征，使其成为弹性橡胶。在这一转变过程中，硫黄起到了积极的促

进作用。所以，人们就习惯将这一变化过程叫做硫化，并将硫黄称为硫化剂。随着生产的发展和技术的进步，硫化剂的种类越来越多，特别是非硫硫化剂，以满足各种橡胶的不同性能的需求，但人们仍习惯于将这一转变过程称做硫化。

在硫化过程中橡胶大分子链发生主要的化学变化是形成交联。促使这个转化作用的外部条件就是硫化所必需的工艺条件：硫化温度、时间和压力。在生产加工过程中，这种交联反应是在一定温度和压力下，经历一段时间才完成的。因此，硫化工艺条件是指橡胶制品在硫化过程中所承受的硫化压力、硫化温度和硫化时间，称为硫化三要素，它们对硫化质量有决定性影响，生产中要合理正确选取和确定硫化工艺条件。严格控制硫化工艺条件是决定橡胶制品质量的关键一环。

1.1.1 橡胶硫化的概念

无论天然橡胶还是合成橡胶的生胶在绝大多数情况下是不具有使用价值的，这是因为生胶的线型分子对温度较敏感并缺乏良好的物理机械性能，例如，生胶不仅强度低，遇溶剂则溶胀并进而溶解。而且，其弹性、强力受温度影响很大，遇冷变硬，遇热则变软发黏。这些缺点使生胶的使用范围很窄。为克服这些弊病，1839年固特异发现橡胶和硫黄共热后可得到坚实而带有弹性的物质，这就是早期的橡胶硫化概念。

随着橡胶工业的不断发展，新型合成橡胶不断涌现，人们在生产实践中对客观事物的认识不断深化，发现除了硫黄以外，还有许多化学物质，诸如有机多硫化物、过氧化物、金属氧化物、醌类、胺类及树脂等也能使橡胶发生“硫化”作用。甚至，用高能辐射的方法也能使橡胶“硫化”。因此，橡胶硫化的现代概念则包含了更广泛的含义：橡胶的硫化就是将线型的橡胶分子在特定的条件下转变成空间网络结构，从而改善橡胶性能的化学反应过程。由于引起这一过程的物质已不仅仅局限于硫黄，所以硫化又可称为交联。橡胶分子硫化前后的结构如图1-1所示。正因为结构的变化使橡胶成为具有宝贵性能的材料。

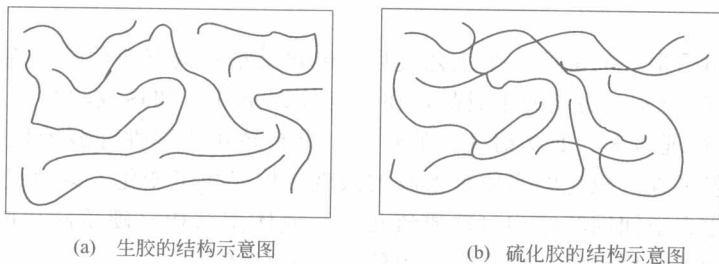


图 1-1 硫化前后橡胶结构的变化

1.1.2 硫化过程中橡胶结构及性能的变化

橡胶经硫化（交联）使原结构发生改变，这必然导致橡胶在物理及化学性质方面的变化。橡胶在硫化过程中性能的变化见表1-1。

橡胶的硫化过程，是硫化胶结构连续变化的过程。如天然橡胶的交联键数量在一定的硫化时间内逐渐地增加，而达到一个极限值后又有所下降。但不同的橡胶其硫化过程有所不同，如图1-2所示。此外，硫化过程中所生成的交联键类型以及交联键的分布都依硫化过程有所变化。

表 1-1 硫化前后橡胶性能的变化

性 能	硫化前	硫化后	性 能	硫化前	硫化后
可塑性	有	无	自黏性	有	无
弹性	低	高	电性能	相同	相同
强度	低	高	适用温度范围	狭	广
伸长率	高	低	致密性	低	高
压缩变形	大	小	耐磨性	低	高
耐老化性	差	好	耐介质性	差	好
溶解性	溶解	溶胀	硬度	低	高

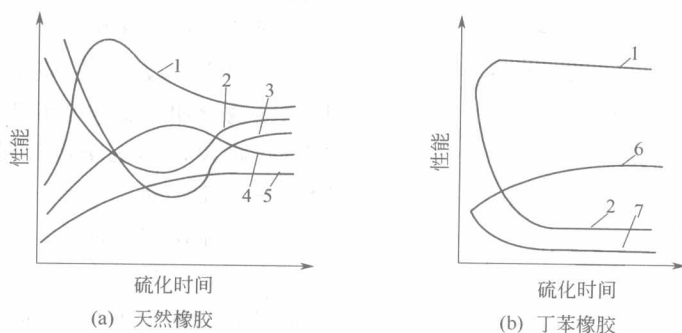


图 1-2 硫化过程中橡胶物理机械性能的变化

1—拉伸强度；2—扯断伸长率；3—溶胀性能；
4—回弹性；5—硬度；6—定伸应力；7—永久变形

由图 1-2 可知，不同结构的橡胶，在硫化过程中物理机械性能的变化虽然有不同的趋向，但大部分性能的变化却基本一致，即随硫化时间的增加，除了扯断伸长率和永久变形是下降外，其余指标均是提高的。因为，未硫化的生胶是线型结构，其分子链具有运动的独立性，而表现出可塑性大，伸长长，并具有可溶性。经硫化后，在分子链之间形成交联键而成为空间网络结构，因而在分子间除次价力外，在分子链彼此结合处还有主价力发生作用，并且交联键的存在，使分子链间不能产生相对滑移，但链段运动依然存在。所以硫化胶比生胶的拉伸强度大、定伸应力高、扯断伸长率小而弹性大，并失去可溶性而只产生有限溶胀。

此外，硫化胶的耐温范围大大变宽。以天然橡胶为例，其生胶仅在 $5\sim 35^{\circ}\text{C}$ 范围内保持弹性，而硫化胶可在 $-40\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的广泛温度范围内保持高弹性。因为交联限制了分子链的运动，使低温下不易结晶变硬，而高温下又不产生塑性流动。

另外，硫化过程中，一方面交联作用使橡胶分子结构中的双键或活性官能团的数量逐渐减少，另一方面，交联键的不断形成使橡胶分子链段的热运动减弱，低分子物质的扩散作用受到阻碍。上述两点，使橡胶的耐化学稳定性、耐热氧化性得到提高，同时，橡胶的耐透气性及密度也有所提高。

1.1.3 硫化历程图

从图 1-2 可以看出，天然橡胶在硫化过程中，拉伸强度、回弹性、伸长率和溶胀性能都是按照出现极大值或极小值的动力学曲线而变化。而对于带有乙烯侧基的丁苯橡胶、丁腈橡胶等，在硫化过程中也有类似的变化，只不过在较长的硫化时间内，各种性能的变化较为平

坦, 曲线出现的极大值或极小值不甚明显。在工艺加工中正确掌握这种变化规律, 以控制橡胶的性能是非常重要的。

在硫化过程中, 胶料各种性能变化的转折时间, 主要决定于生胶的性质、硫化条件、配合剂尤其是硫化体系配合剂的性质和用量。因此, 研究硫化过程对于研究硫化配合剂和正确掌握配方技术极有裨益。通常, 多采用橡胶的某一项物性随硫化时间的变化曲线, 来表征硫化的历程和胶料性能变化的规律。图 1-3 是用拉伸强度与硫化时间的变化关系曲线来描述整个硫化历程的, 故称为硫化历程图。图 1-3 中曲线的前半部是由门尼焦烧曲线作成, 后半部

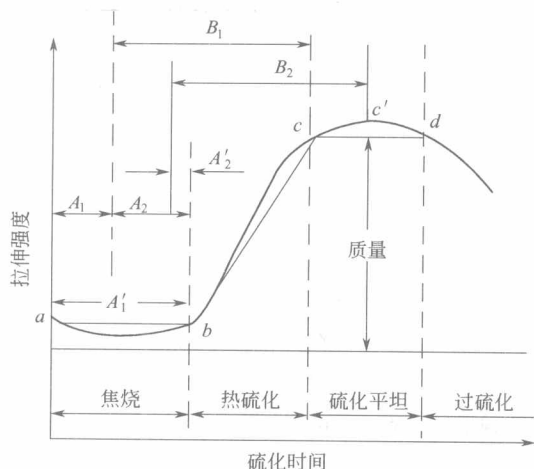


图 1-3 硫化历程图

是由拉伸强度曲线作成, 两部分曲线构成一个完整的硫化历程。

通过对图 1-3 的分析, 橡胶的硫化历程可分为四个阶段, 第一阶段是硫化进行前期, 是硫化诱导期 (也称焦烧时间); 第二阶段是热硫化阶段; 第三阶段是硫化平坦期; 第四阶段是过硫化期。

(1) 硫化诱导期

为图 1-3 中的 ab 段。硫化诱导期系指正式硫化开始前的时间。即胶料放入模内随着胶料温度上升开始变软, 黏度下降, 会出现一个最低值, 由于继续受热, 胶料开始硫化。从胶料放入模内至出现轻度硫化的整个过程所需要的时间称为硫化诱导期, 通常称作焦

烧时间。从此阶段的终点起, 胶料开始发硬并丧失流动性, 因此焦烧时间也可看作是胶料的定型时间。焦烧时间的长短是衡量胶料在硫化前的各加工过程, 如混炼、压延、压出或注射等过程中, 受热的作用发生早期硫化 (即焦烧) 现象难易的尺度。该时间越长, 越不容易发生焦烧, 胶料的操作安全性越好。而焦烧时间的长短则主要取决于配方中的硫化体系, 尤其是促进剂的品种和用量。

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。操作焦烧时间是指在橡胶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 (如胶料返炼次数、热炼程度及压延、压出工艺条件等)。剩余焦烧时间是指胶料在模型中受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热历程越多, 它占用的操作焦烧时间就越长 (如图 1-3 中 A_1' 所示), 则剩余焦烧时间就越短 (如图 1-3 中 A_2' 所示), 胶料在模型中流动时间就减少, 影响胶料的冲模性, 会出现缺胶、气泡等质量问题。因此一般的胶料都应避免经受反复多次的机械作用。

(2) 热硫化期

图 1-3 中的 bc 段为热硫化时间。此阶段中胶料进行着交联反应, 逐渐生成网状结构, 于是橡胶的弹性和拉伸强度急剧上升。此段时间的长短是衡量硫化速度快慢的尺度。从理论上讲, 该时间越短越好。热硫化时间的长短, 是由胶种、配方和硫化温度所决定。

事实上, 胶料在模型内的加热硫化的时间应等于剩余焦烧时间加上热硫化时间, 即图 1-3 中所示的模型硫化时间 B_1 。然而每批胶料的剩余焦烧时间会有所波动, 因而每批胶料的

热硫化时间也会有所波动,其波动范围则在 B_1 和 B_2 之间。

(3) 硫化平坦期

图 1-3 中的 cd 段。此时交联反应已趋于完成,反应速度已缓和下来,随之而发生交联键的重排、热裂解等反应,由于交联和热裂解反应达到一种相对动态平衡,所以胶料的扯断强度曲线出现平坦区。因为在此阶段中硫化胶保持有最佳的性能,因此成为工艺中取得产品质量的硫化阶段和选取正硫化时间的范围。平坦范围的宽度,可表明胶料热稳定性的好坏。而硫化平坦时间的长短也决定于胶种、胶料配方(主要是生胶品种以及硫化剂、促进剂和防老剂的品种和用量)。

(4) 过硫化期

如图 1-3 中 d 以后的部分。该阶段主要进行着交联键的重排以及交联键和橡胶分子主链热裂解的反应。对于天然橡胶,由于网构裂解渐趋显著,因此胶料的扯断强度显著下降。这种因交联键断裂而出现的性能(如拉伸强度、定伸应力、硬度等)下降现象称为硫化返原。当采用普通硫黄配合,天然橡胶于过硫化时硫化返原现象一般较重,会出现硫化胶发黏的现象。对于二烯类合成橡胶,在过硫化期网构裂解不明显,且断裂后的交联键可重新交联和环化,因此扯断强度下降不明显(但硬度增大,弹性下降),不易产生硫化返原,且硫化返原现象较轻。

另一种描述硫化历程的曲线是用硫化仪测出的硫化曲线,见图 1-4,其形状与硫化历程曲线相似,但是曲线是连续的,其纵坐标是硫化过程中转子的转矩,间接反映胶料的交联程度、硬度或定伸应力。从图中可直接计算各硫化阶段所对应的时间。曲线图中显示出胶料在过硫化阶段中可能出现的三种状态。第一种是曲线继续上升,如图 1-4 中曲线 M ,这种状态是在过硫化阶段中产生结构化作用所致。非硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶等会出现这种现象。第二种是曲线保持较长的平坦期,如图 1-4 中曲线 P ,通常硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶等会出现这种现象。第三种是曲线呈下降形,如图 1-4 中曲线 R ,这是胶料在过硫后产生网络结构裂解所致,通常普通硫黄硫化的天然橡胶会出现这种现象,工艺上称此现象为硫化返原。

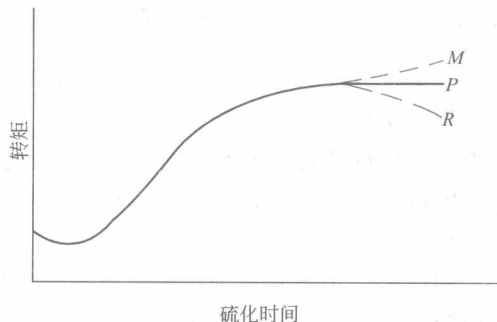


图 1-4 硫化仪曲线

1.1.4 合理硫化历程的要求

为了适应橡胶产品的硫化需要,每一产品,应绘出最佳的硫化仪曲线来满足生产需求。因此,在配方设计时,硫化体系设计的根本原则是正确控制硫化历程。在制定配方时,须经多次试验,找出合理的硫化历程。合理的硫化历程应具备 4 个条件。

① 应有足够的焦烧时间,要与加工过程相适应。要充分保证胶料在加工过程中不发生焦烧,对于模型制品还要保证胶料在硫化模型内有一定的软化和流动,以充满模型,所以焦烧时间不应太短。但焦烧时间也不应过长,否则会拖长硫化时间。对于非模型制品,因需要较快的定型速度,焦烧时间更不能过长。

② 应有较快的硫化速度(在制品厚度、热导率、热源允许的条件下),以提高生产

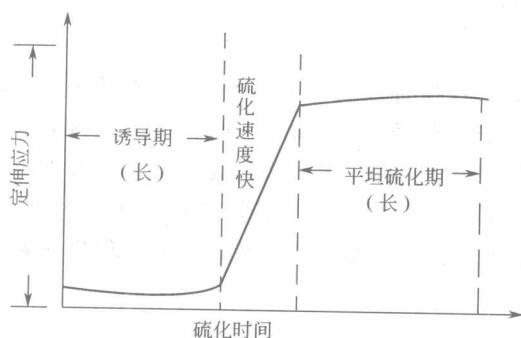


图 1-5 理想的硫化曲线

理想的硫化曲线如图 1-5 所示。

1.2 正硫化及正硫化时间

1.2.1 正硫化及正硫化时间的概念

一个橡胶配方的工艺条件的确定，通常也称为正硫化或最宜硫化，是指该配方的主要性能能达到或接近最佳值的硫化状态。实际上正硫化时间不是一个点而是一个阶段，在正硫化阶段中，胶料的物理机械性能能保持最高值或略低于最高值。如果实际胶料的硫化未达到正硫化，则称为欠硫；超过正硫化，则称为过硫。欠硫和过硫都会使胶料的物理机械性能和耐老化性能下降。

相应地，把胶料达到正硫化所需要的最短硫化时间称为正硫化时间。把保持胶料处于正硫化阶段所经历的时间称为平坦硫化时间。平坦期越长，橡胶制品的物理性能越稳定。

胶料正硫化时间的长短不仅与胶料的配方、硫化温度和硫化压力等有直接的关系，而且要受到硫化工艺方法，尤其是受到所考察的某些主要性能的影响。因为在硫化工艺条件下不可能使胶料所有的性能同时达到最佳值，另外有些特性还会在一定程度上出现相互矛盾。如橡胶的撕裂强度、耐裂口性能在达到正硫化时间前稍微欠硫时最好。胶料的回弹性、生热性、抗溶胀性能及压缩永久变形等则在轻微过硫时最好。而胶料的拉伸强度、定伸应力（指天然橡胶硫黄硫化时）、耐磨及耐老化性能则在正硫化时为最好。把这种考察上述诸多因素之后而得到的正硫化时间，称为“工艺正硫化时间”。在硫化历程图上 t_{90} 为工艺正硫化时间。显然，工艺正硫化时间更具有现实的工艺意义。但在生产厚制品时（如轮胎），情形就不一样了。由于胶料的导热性差和高温硫化脱模后的后硫化特性，因而不能取理论正硫化时间或工艺正硫化时间作为它的硫化时间。据资料报道，一般的载重轮胎，脱模后能产生 20%~30% 的硫化程度。如果以理论正硫化时间或 t_{90} 作为轮胎正硫化时间，产品的硫化程度已经过硫化了。因此生产上只能根据某些主要指标来选择正硫化时间，称为工程正硫化时间。它与工艺正硫化的 t_{90} 又有区别。当制品厚度少于 6mm 时，硫化仪测定的工艺正硫化时间 t_{90} 与制品的工程正硫化时间相同。但在生产厚制品时（如轮胎），情形就不一样了。由于胶料的导热性差和高温硫化后的后硫化特性，就不能取 t_{90} 作为它的工程正硫化时间。

效率。

③ 应有较长的硫化平坦期，以保证硫化操作中的安全，减少过硫危险以及制品各部位胶料硫化均匀一致，从而适应厚制品、多部件制品均匀硫化的需要。

④ 在满足上述要求的同时，应有较高的性能，即增高硫化曲线的峰值，以提高制品的质量。

要实现上述条件，必须正确选择硫化工艺条件和硫化体系。目前应用较广比较理想的是后效性的次磺酰胺类促进剂的硫化体系。

1.2.2 理论正硫化

如果从理论上加以分析,硫化是化学交联反应过程,那么,正硫化与交联密度之间存在着怎样的关系呢?从硫化反应的动力学研究表明,正硫化是指胶料达到最大交联密度时的硫化状态。“正硫化时间”是指达到最大交联密度时所需的时间。显然,由交联密度确定正硫化是比较合理的。为了与习惯上的工艺正硫化和工艺正硫化时间相区别,可将其分别称为理论正硫化和理论正硫化时间。理论正硫化和理论正硫化时间与工艺正硫化和工艺正硫化时间是有着一定差别的。

1.3 正硫化的测定方法

测定正硫化的方法很多,可分为物理-化学法、物理性能法及仪器法三大类。前两类方法是在一定的硫化温度下,用不同的硫化时间制得硫化试片,然后根据测试方法测得各硫化点的各项性能后,绘制成曲线。从曲线中找出最佳值所对应的时间,作为该配方在一定温度下的正硫化时间。后一类是用硫化仪器在选定硫化温度下连续绘制硫化曲线,直接从曲线上取值,找出正硫化时间。

1.3.1 物理-化学法

(1) 游离硫或结合硫测定法

此法分别测定各个不同硫化时间试片中的游离硫含量,然后绘出游离硫量-时间曲线,从曲线上找出游离硫量最小值所对应的时间即为正硫化时间。因为橡胶的硫化过程是分子链与硫黄反应的过程。在硫化过程中,随着交联密度的增加,结合硫黄量也增加,游离硫越来越小,当结合硫达到最大值、游离硫达最小值时,即为最大交联密度,因此用此方法测得的正硫化时间与理论正硫化时间相一致。此法简单方便,但硫化过程所消耗的硫黄并非全部构成有效交联键。因此所测得结果不能准确地反映胶料的硫化程度,且不适合非硫黄硫化胶料。唯一优点是能说明硫化胶料游离硫含量的高低,以及胶料喷霜程度的可能性。

(2) 溶胀法

此法是将不同硫化时间的试片置于良溶剂(苯、汽油等)中。在恒温下经过一定时间达到溶胀平衡后,将试片取出称量,然后计算溶胀率,绘出溶胀曲线,如图1-6所示。

$$\text{溶胀率} = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\%$$

式中 G_1 ——试片在溶胀前的质量, g;

G_2 ——试片在溶胀后的质量, g。

天然橡胶的溶胀曲线呈“U”形,曲线的最低点所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,其转折点所对应的时间即为正硫化时间。

橡胶在溶剂中的溶胀程度是随交联密度的增大而减小的,在充分交联时,出现最低值。用此方法测得的正硫化时间与理论正硫化时间相一致。

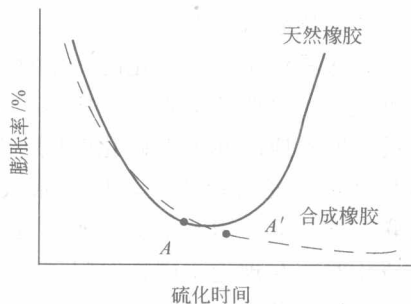


图1-6 硫化胶的溶胀曲线

(A, A'为正硫化选择点)

1.3.2 物理性能法

在硫化过程中,混炼胶料的物理机械性能随交联程度增加而变化,由于交联键的不断形成,后期还伴有重排和裂解等,硫化胶的物理机械性能都随之发生变化。因此所有的橡胶物理性能的测定方法都可用作正硫化的测定方法。一般根据产品实际使用的需求,某项产品仅采用一项或几项关键性能的试验作为测定正硫化的方法。例如轮胎胎侧,则采用测定拉伸强度、定伸应力二项试验来标定正硫化;又例如某些密封制品可测定压缩永久变形来标定正硫化。常用的几种方法如下。

(1) 300%定伸应力法

此法测定不同硫化时间的 300% 定伸应力,绘成曲线,如图 1-7 所示。图中曲线的急转弯处所对应时间为正硫化时间,或采用坐标零点连接定伸应力上的硫化终点 E 成直线,再作一条与之平行的直线相切于定伸应力的曲线于 F 点。 F 点对应的时间为正硫化时间。

在一般情况下,定伸应力是与交联密度成正比的。硫化过程中定伸应力的增大在某种程度上是反映橡胶弹性的增大,其曲线是随结合硫量的增加而至最高值。据实验证实,300% 定伸应力与交联密度值密切相关,由 300% 定伸应力确定的正硫化时间与理论正硫化时间一致。

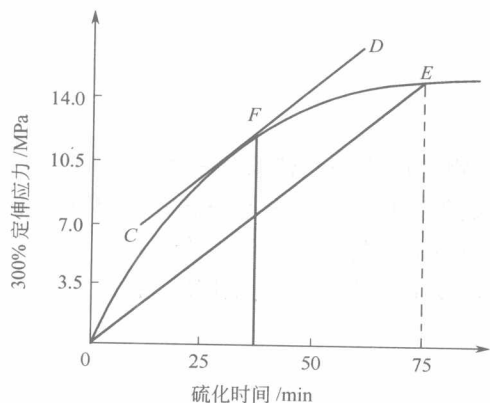


图 1-7 用定伸应力求正硫化时间的图解

伸应力与交联密度值密切相关,由 300% 定伸应力确定的正硫化时间与理论正硫化时间一致。

(2) 拉伸强度法

此法与定伸应力相似。通常采用拉伸强度最大值或平坦线的初始点所对应的时间作为正硫化时间。

在硫化过程中随交联密度的增加,拉伸强度有最大值。也即交联密度适当时,拉伸强度可达最大值。这是因为适当的交联程度,有助于分子链的定向排列和伸长结晶,所以强度上升;而过密的交联网构则阻碍分子链的定向排列,妨碍了结晶,所以强度反而下降。同时,交联密度过高时,会更加重交联键分布的不均匀性,致使应力分布更不均匀,也使拉伸强度下降。本方法测定的工艺正硫化时间与硫化仪测定的 t_{90} 正硫化时间相同。

(3) 压缩永久变形法

此法是测定不同硫化时间试样的压缩永久变形值,绘出曲线如图 1-8 所示。曲线的第二个拐点所对应时间为正硫化时间。压缩永久变形与交联密度密切相关,压缩永久变形越小,交联密度越大。因此由压缩永久变形所测得的正硫化时间与理论正硫化时间一致。

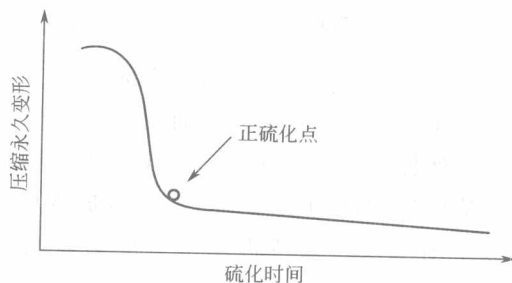


图 1-8 压缩永久变形与硫化时间的关系

上述三种物理性能法,各个方法有不同侧重点,生产中依据产品性能而定测定正硫化方法。因为以上各种方法测得的正硫化时间有差异。丁苯胶料以不同方法测得的正硫化时间如图 1-9 所示。用拉伸强度测得的正硫化时间为

60min; 而按 t_{90} 原则, 它的正硫化时间取 45min; 若按定伸应力方法判断, 弯曲转折点或平行直线法求得正硫化时间约为 70min; 若按扯断伸长方法测定它的正硫化为 25~30min。以上说明, 用物理机械性能方法测定的正硫化时间有时相差甚大。对于一种高性能的橡胶制品, 必须综合各种物性指标, 才能客观地平衡各种性能, 取得满意效果。

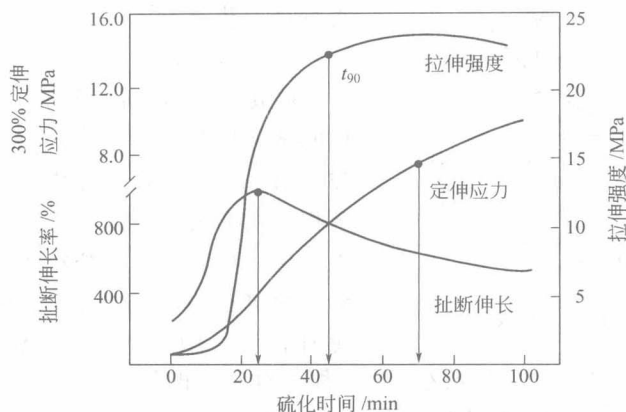


图 1-9 不同的硫化测试方法对硫化状态的影响

(4) 综合取值法

此法分别测定不同硫化时间的拉伸强度、硬度、压缩永久变形和定伸应力, 分别找出四项性能最佳值所对应的硫化时间, 然后按下式加权平均值作为正硫化时间。

$$\text{正硫化时间} = \frac{4t + 2S + M + H}{8} \quad (1-1)$$

式中 t ——拉伸强度最高值的对应时间, min;

S ——压缩永久变形最低值对应时间, min;

M ——定伸应力最高值的对应时间, min;

H ——硬度最高值对应时间, min。

1.3.3 专用仪器法

这种方法是使用专门仪器, 如门尼黏度计和各种硫化仪等进行测试。它们都可以连续地测定硫化全过程的参数, 例如初始黏度、焦烧时间、硫化速度、正硫化时间等。这类仪器的原理是测量胶料在硫化过程中剪切模量的变化, 而剪切模量与交联密度有正比例关系。因此, 硫化曲线实际反映了胶料在硫化过程中交联密度的变化。

(1) 门尼黏度计法

门尼黏度计法不但能测定生胶门尼黏度或混炼胶门尼黏度, 表征胶料流变特性, 而且能测定胶料的触变效应、弹性恢复、焦烧特性及硫化指数等性能, 因此它是最早用于测定胶料硫化曲线的工具。虽然门尼黏度计不能直接读出正硫化时间, 但可以用它来推算出硫化时间。门尼黏度计测定胶料的硫化曲线称为门尼硫化曲线, 如图 1-10 所示。由图可见, 随硫化时间增加, 胶料门尼值下降到最低点又复上升, 一般由最低点上升至 5 个门尼值所对应的时间称为门尼焦炼时间 t_5 , 由最低点上升至 35 个门尼值所需硫化时间称为门尼硫化时间 t_{35} 。 $t_{35} - t_5 = \Delta t_{30}$, 称为门尼硫化速度。再用下列公式近似计算正硫化时间。