



现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶硫化

■ 侯亚合 游长江 主编

XIANGJIAO LIUHUA



化学工业出版社



现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶硫化

XIANGJIAO LIUHUA

■ 侯亚合 游长江 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先对橡胶的硫化原理、硫化设备、硫化体系的选取、硫化介质、硫化工艺方法进行了介绍,然后对各种橡胶的硫化特性以具体实例进行了说明,最后对硫化工艺常见质量问题及解决方法等进行了概述。

本书可供橡胶工业从事橡胶制品科研、设计、生产、应用、管理等方面人员使用,也可供高等院校、高职院校、中专学校有关专业的教师、学生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶硫化/侯亚合,游长江主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 3

(现代橡胶技术丛书)

ISBN 978-7-122-16274-8

I. ①橡… II. ①侯…②游… III. ①硫化(橡胶)
IV. ①TQ330.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第003686号

责任编辑:赵卫娟

文字编辑:冯国庆

责任校对:蒋宇

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张13½ 字数265千字 2013年4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:48.00元

版权所有 违者必究

《现代橡胶技术丛书》编委会

主 编：游长江

副主编：刘安华 朱信明

编 委（按姓氏笔画排序）：

马 翔	王 进	王志坤	王国志	王凌云
王雪飞	王慧敏	邓 峰	邓名煊	古年年
石小华	关安展	刘安华	刘秀玲	朱泓锁
朱信明	许志定	邢立华	何孟群	吴丽娟
宋帅帅	张 通	张 博	张 锐	张 馨
张小萍	张兆红	张安强	张秋扬	李 惠
李晓光	杨 昭	杨 超	杨 慧	迟 霞
邱志文	陈绍军	周春民	林达文	侯亚合
姚 亮	胡宇新	赵 军	钟燕辉	唐凤满
涂华锦	莫晓滨	庾光忠	黄 捷	黄自华
黄良平	彭立群	游长江	游海琦	蔡 辉

前 言

硫化是橡胶制品制造工艺的最后一个流程，也是橡胶制品加工中最主要的物理-化学变化过程。这一过程使未硫化胶料转变为交联硫化胶，从而赋予橡胶各种宝贵的物理机械性能，使橡胶成为应用广泛的工程材料，在许多重要部门和现代尖端科技领域如交通、能源、航天航空及宇宙开发等方面都发挥了重要作用。

本书主要介绍橡胶硫化的基本原理；常见硫化设备的基本知识、基本结构、使用和维护；常见硫化体系的组成与选择；常用的硫化介质和硫化工艺方法；常用橡胶的硫化特性；硫化常见质量问题及解决办法。

本书共分六章，第一章~第三章、第六章由侯亚合编写；第四章由张小萍编写；第五章由宋帅帅编写。全书由侯亚合、游长江审定并组织编写。

本书在编写过程中，参阅了大量的现行有效国家标准和其他技术资料，并得到华南理工大学、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等单位及其专家、教授、工程技术人员的大力支持和帮助。

徐州工业职业技术学院朱信明教授、聂恒凯教授、翁国文教授和徐轮橡胶有限公司韦帮风总工程师等橡胶技术专家及工程技术人员在编写过程中提供了有关技术资料与图片，并提出了许多宝贵的意见，在此特别鸣谢。

由于参加编写的单位和个人很多，在此恕不一一列举，仅向他们表示衷心的感谢。

尽管全书经过认真校订，但由于编写人员多、资料来源与编者水平的局限，难免有疏漏之处，敬请读者指正。

编 者

2013 年 1 月

目 录

第 1 章 硫化原理	1
1.1 硫化历程	3
1.1.1 焦烧阶段	4
1.1.2 热硫化阶段	5
1.1.3 平坦硫化阶段	5
1.1.4 过硫化阶段	5
1.1.5 理想硫化过程	6
1.1.6 正硫化及其测定方法	7
1.2 硫化机理	14
1.2.1 交联反应	14
1.2.2 热塑性弹性体	27
1.2.3 几种橡胶硫化机理	30
1.3 硫化条件的选取与确定	40
1.3.1 硫化温度	41
1.3.2 硫化压力	43
1.3.3 硫化时间	45
第 2 章 硫化设备	56
2.1 卧式硫化罐	56
2.1.1 用途和分类	56
2.1.2 规格表示	56
2.1.3 基本结构	56
2.1.4 可编程逻辑控制器在卧式硫化罐上的应用	64
2.1.5 维护保养	64
2.2 平板硫化机	65
2.2.1 用途和分类	65
2.2.2 规格表示	65
2.2.3 基本结构	66
2.2.4 主要零部件	69
2.2.5 维护保养	73
2.2.6 抽真空平板硫化机	74

2.3	注射成型机	76
2.3.1	用途和分类	76
2.3.2	规格表示	78
2.3.3	注射机的结构	78
2.3.4	安全操作与维护保养	86
2.4	个体硫化机	87
2.4.1	用途和分类	87
2.4.2	外胎个体硫化机	88
2.4.3	内胎个体硫化机	90
2.4.4	安全操作与维护保养	90
2.4.5	外胎定型硫化机	91
2.4.6	活络模具	100
第3章	硫化体系	105
3.1	硫黄硫化体系	105
3.1.1	硫化剂	106
3.1.2	促进剂	111
3.1.3	活性剂	120
3.1.4	防焦剂	124
3.2	过氧化物硫化体系	126
3.2.1	过氧化物类型	126
3.2.2	过氧化物硫化的配方设计	127
3.2.3	过氧化物的半衰期	127
第4章	硫化介质和硫化工艺方法	129
4.1	硫化介质	129
4.1.1	饱和蒸汽	129
4.1.2	过热水	131
4.1.3	热空气	131
4.1.4	固体熔融液	133
4.2	硫化工艺方法	134
4.2.1	室温硫化法	135
4.2.2	冷硫化法	135
4.2.3	热硫化法	135
第5章	常用橡胶的硫化特性	153
5.1	天然橡胶	153
5.2	丁苯橡胶	156
5.3	顺丁橡胶	157

5.4	异戊橡胶	158
5.5	氯丁橡胶	158
5.6	三元乙丙橡胶	163
5.7	丁基橡胶	166
5.8	丁腈橡胶	169
5.9	氢化丁腈橡胶	173
5.10	卤化丁基橡胶	173
5.11	硅橡胶	177
5.12	氟橡胶	178
5.13	氯醚橡胶	179
5.14	聚氨酯橡胶	181
5.15	氯磺化聚乙烯橡胶	182
5.16	各种橡胶并用及其硫化特性	183
5.16.1	NR 并用胶	183
5.16.2	丁苯橡胶并用胶	184
5.16.3	顺丁橡胶并用胶	184
第6章	硫化工艺常见质量问题及解决办法	185
6.1	硫化制品外观质量缺陷与状况	185
6.1.1	表面状况	187
6.1.2	缺料	187
6.1.3	缺胶	187
6.1.4	表面空隙	189
6.1.5	产生麻点	189
6.1.6	内部缺陷	189
6.1.7	熔合部不良	189
6.1.8	开模缩裂	190
6.1.9	制品变形	191
6.1.10	流痕	191
6.1.11	表面破坏	192
6.1.12	尺寸变化	192
6.1.13	脱模不良	193
6.1.14	模具污染	194
6.1.15	黏合不良	195
6.1.16	喷霜	196
6.1.17	渗出	196
6.1.18	变色与污染	196

6.1.19 老化	196
6.2 加工工序的影响	197
6.2.1 计量	197
6.2.2 混炼工序	198
6.2.3 保管	199
6.2.4 预成型	200
6.2.5 硫化	200
6.2.6 修边	201
6.2.7 检查	202
6.3 解决硫化质量缺陷的对策	202
参考文献	204

第 1 章 硫化原理

在加热或辐射条件下，胶料中的生胶与硫化剂发生化学反应，由线型大分子链通过交联而成为三维立体网状结构，并使胶料的物理机械性能及其他性能随其发生根本变化，这个过程称为硫化。

硫化是橡胶加工的主要工艺之一，也是橡胶制品生产的最后一道工序，使未硫化胶料转变为硫化胶，从而赋予橡胶各种宝贵的物理性能，使橡胶制品更好地适应和满足使用要求，成为应用广泛的工程材料，在许多重要部门和现代尖端科技如交通、能源、航空航天及宇宙开发的各个方面都发挥了重要作用。

硫化反应是美国发明家查理·固特异（Charles Goodyear）于 1839 年发现的，他将硫黄与橡胶混合加热制得性能较好材料。这一发现是橡胶发展史上重要的里程碑。英国发明家托马斯·汉考卡（Thomas Hancock）最早把这一方法用于工业生产，他的朋友威廉·布罗克登（William Brockdon）用“硫化”命名这个过程。至今，人们仍然沿用“硫化”这一术语。

“硫化”一词有其历史性，是因最初的天然橡胶制品用硫黄作交联剂进行交联而得名。随着橡胶工业的发展，硒、碲、多硫化物以及非硫黄交联剂，如有机过氧化物、金属氧化物、苯醌及其衍生物、合成树脂、胺类化合物等都可以使橡胶硫化，有些胶料甚至不需要交联剂，采用 γ 射线也能硫化。因此硫化的更科学的意义应是“交联”或“架桥”，即线型高分子通过交联作用而形成的网状高分子的工艺过程。从物性上即是塑性橡胶转化为弹性橡胶或硬质橡胶的过程。“硫化”的含义不仅包括实际交联的过程，还包括产生交联的方法。

20 世纪 60 年代末期和 70 年代初期，热塑性橡胶（thermoplastic rubber, TPR）的出现使橡胶交联过程的概念得以扩展。随着合成橡胶的发展，并通过对各种合成橡胶的结构、硫化过程和硫化胶结构的深入研究，发现硫化胶的结构是复杂的，其中有化学交联键，也有分子间作用力所形成的组合，如结晶区和氢键，或其他形式的化学键，如离子键的交联。这些交联形式使硫化胶结构形成三维网状。例如氯丁橡胶、羧基橡胶等在硫化过程中，由于极性基团的存在，形成离子键的特殊结构分子网（图 1-1）。

热塑性弹性体的嵌段共聚物所形成的三维网络的连接点是分子链中的一些硬链段靠分子间作用力结合在一起，如图 1-2 所示。但是，现代的硫化概念仍然是线型的橡胶分子链通过化学交联形成三维网状结构的过程。

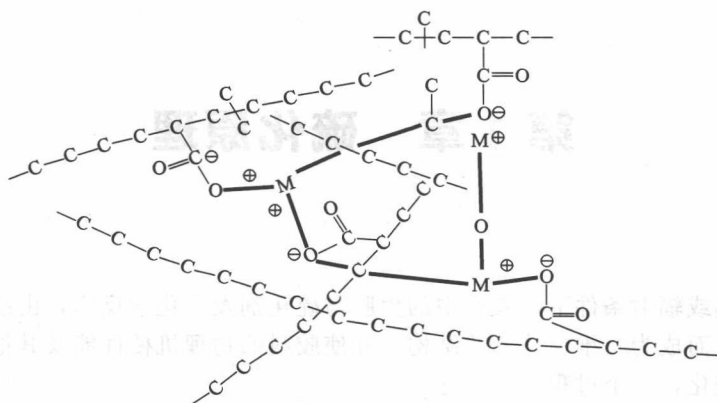


图 1-1 羧基橡胶硫化胶网络结构示意图
羧基阴离子和金属阳离子的静电结合

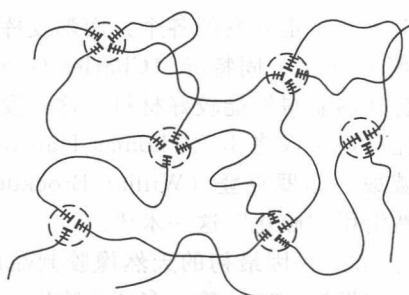


图 1-2 热塑性弹性体网络示意
聚苯乙烯——；橡胶分子链——

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，橡胶在硫化过程中物理机械性能的变化如图 1-3 所示。

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增加，而达到一个极限值后又有所下降。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。

由如图 1-3 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，除了拉断伸长率和永久变形下降外，其余指标均提高。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，伸长率高，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状结构，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的作用，并且因交联键的存在，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，拉断伸长率小，而弹性大，并失去可溶性，而只产生有限溶胀。

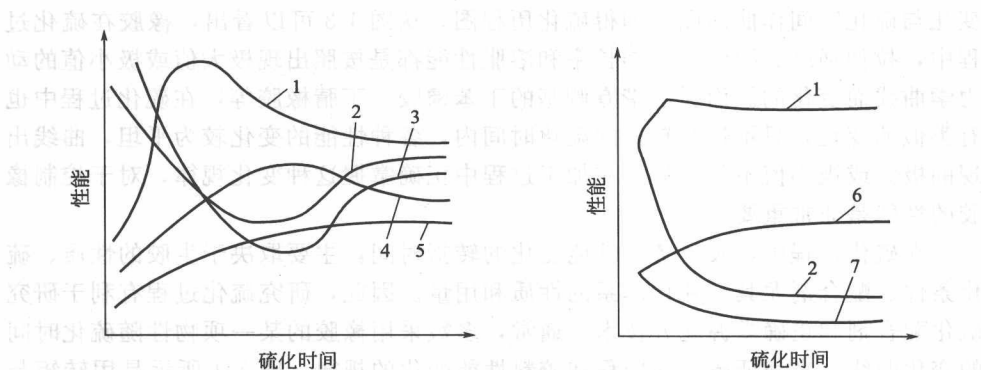


图 1-3 橡胶在硫化过程中物理机械性能的变化

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

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 $-40\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内保持高弹性。这是因为交联限制了分子链的运动，使其在低温下不易结晶变硬，而在高温下又不产生塑性流动的结果。

还有，在硫化过程中，由于交联作用，使橡胶分子结构中的双键或活性官能团的数量逐渐减少。另外，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。因此，使橡胶的化学稳定性、耐热氧化性能得到提高，同时，橡胶的耐气透性及密度也有所提高。

1.1 硫化历程

一个完整的硫化体系主要由硫化剂、活化剂、促进剂所组成。硫化反应是一个多元组分参与的复杂的化学反应过程。它包含橡胶分子与硫化剂及其他配合剂之间发生的一系列化学反应。在形成网状结构时伴随着发生各种副反应。其中，橡胶与硫黄的反应占主导地位，它是形成空间网络的基本反应。

硫化过程的第一阶段为焦烧阶段，也称硫化诱导期。在这个阶段中，先是硫黄、促进剂、活化剂的相互作用，使氧化锌在胶料中溶解度增加，活化促进剂，使促进剂与硫黄之间反应生成一种活性更大的中间产物；然后进一步引发橡胶分子链，产生可交联的橡胶大分子自由基（或离子）。第二阶段为热硫化阶段，也称预硫化，即可交联的自由基（或离子）与橡胶分子链产生反应，生成交联键。第三阶段为硫化平坦阶段，也称正硫化阶段，此阶段的前期，交联反应已趋于完成，初始形成的交联键发生短化、重排和裂解反应，最后网络趋于稳定，获得网络相对稳定的硫化胶。第四阶段是过硫化阶段（对天然橡胶来说是硫化返原阶段）。

在硫化过程中，橡胶的各种性能随硫化时间而变化。将橡胶的某一种性能的

变化与硫化时间作曲线图，即得硫化历程图。从图 1-3 可以看出，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的。而对于带有侧基的丁苯橡胶、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，曲线出现的极大或极小值不甚明显。在加工过程中正确掌握这种变化规律，对于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，主要取决于生胶的性质、硫化条件、配合剂尤其是硫化体系的性质和用量。因此，研究硫化过程有利于研究硫化配合剂和正确掌握配方技术。通常，多数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 1-4 所示是用转矩与硫化时间的变化关系曲线来描述整个硫化历程的，所以称为硫化历程图。

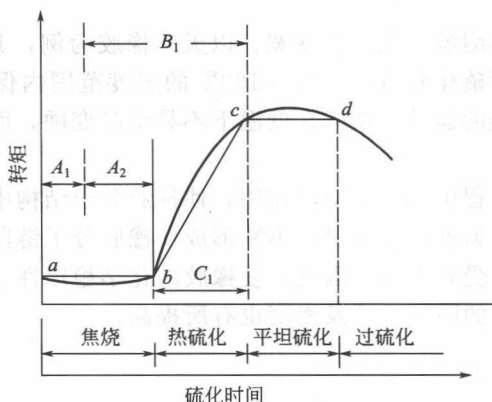


图 1-4 硫化历程图

橡胶硫化历程图基本呈卧 S 形，刚开始时胶料的温度较低，因而胶料的黏度较大，随着胶料不断加热，温度上升，胶料的黏度下降，经过一定时间后胶料开始硫化交联，胶料黏度（强度）不断上升，达到最大值时进入硫化动态平衡，此时强度维持基本不变，最后橡胶开始裂解（或结构化）后强度下降。整个橡胶硫化历程图按各过程的实质分为焦烧、热硫化、平坦硫化和过硫化阶段四个阶段。

1.1.1 焦烧阶段

焦烧阶段（硫化诱导期）是图 1-4 中 ab 段，胶料有很好的流动性。这一阶段决定了胶料焦烧性及加工安全性。这一阶段的终点，胶料开始交联，丧失流动性。此段曲线呈 U 形，焦烧阶段橡胶基本上没有发生交联，胶料呈黏流状态。焦烧阶段是热硫化开始前的延迟作用时间，相当于硫化反应中的诱导期，称为焦烧时间。这段时间的长短与生胶本身的性质、胶料配方有关，主要取决于所用助剂，如果采用迟延性促进剂，可以得到较长的焦烧时间，而且有较高的加工安全

性。在工艺操作过程中胶料的受热历程也是一个重要的影响因素。

胶料在加入硫化剂和促进剂后,就具有了硫化的内在条件,可以说橡胶的硫化从此点已经开始。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了操作焦烧时间 A_1 和剩余焦烧时间 A_2 。

A_1 是指橡胶加工过程中因热积累效应所消耗去的焦烧时间,这个时间取决于加工条件,例如胶料混炼、热炼、压延、压出等工艺条件。 A_2 是指胶料在模型加热时保持流动性的时间。在 A_1 和 A_2 之间没有固定界限,随着胶料操作和停放条件而变化,一个胶料经历的加工次数越多,加工温度越高,时间越长,停放时间越长,停放温度越高,其操作焦烧时间就越长,如图 1-4 所示。

同时,相应缩短了剩余焦烧时间即缩短了胶料在模型中的流动时间,通常胶料在保证基本工艺要求前提下应尽量避免经受多次的机械作用。如果胶料在加入硫化剂和促进剂后,在硫化前的加工工艺过程中因出现温度过高和经过多次的返工处理等时,则胶料或部分胶料可能出现早期的硫化现象,这种现象称为焦烧现象。胶料出现焦烧时,胶料已进入硫化阶段,胶料在模型中已不能流动。

1.1.2 热硫化阶段

热硫化阶段是图 1-4 中 bc 段,它是从热硫化交联至一定轻微程度点(轻微程度点不是很明确的)开始,此段曲线呈直线上升的趋势,逐渐产生立体网络结构,橡胶的弹性和拉伸强度快速上升。胶料已失去流动性,呈固体状态,产品可以整体取出,但性能不高。这段时间的长短取决于胶料配方。热硫化阶段通常作为衡量硫化反应速率快慢的标志。

1.1.3 平坦硫化阶段

图 1-4 中的 cd 段相当于硫化反应中网络结构形成期,这时交联反应已趋于完成,并开始发生交联键的重排和裂解反应。在这个阶段内,这两种反应与交联反应处于平衡状态,所以在硫化曲线中呈现一段较为平坦的曲线区间。该平坦期的长短取决于配方中的促进剂和防老剂。在这个硫化区间,橡胶保持最佳性能,所以一般橡胶硫化应在该区间中一点结束。

1.1.4 过硫化阶段

图 1-4 中 d 点以后的部分相当于硫化反应中网络结构形成的后期,存在着交联的重排,但主要是交联键及链段的热裂解反应,因此胶料的强力性能显著下降。

在硫化历程图中,从胶料开始加热起至出现平坦期止所经过的时间称为产品的硫化时间,也就是通常所说的“正硫化时间”,它等于焦烧时间和热硫化时间之和。但由于焦烧时间有一部分被操作过程所消耗,所以胶料在模型中加热的时间应为 B_1 ,即模型硫化时间,它等于剩余焦烧时间 A_2 加上热硫化时间。然而每

批胶料的剩余焦烧时间都有所差别,其变动范围在 A_1 和 A_2 之间。

1.1.5 理想硫化过程

理想的硫化历程应具备四个条件。

(1) 应有足够的焦烧时间与加工过程相适应。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率,焦烧时间更不能过长。

(2) 应有较快的硫化速率(在制品厚度、热导率和热源允许的条件下),以提高生产效率。

(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,从而适应厚制品和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,必须正确选择硫化条件和硫化体系。目前比较理想的是具有迟效性的次磺酰胺类促进剂的硫化体系。理想的硫化曲线如图 1-5 所示。

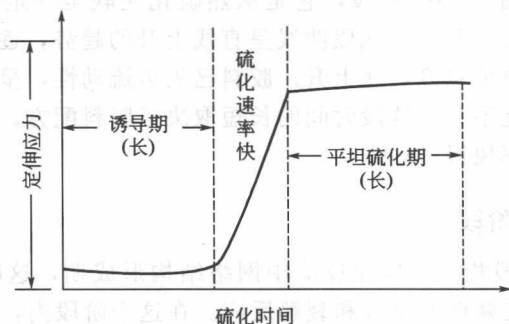


图 1-5 理想的硫化曲线

另一种描述硫化历程的曲线是采用硫化仪测出的硫化曲线,其形状和硫化历程图相似,是一种连续曲线,如图 1-6 所示,从图中可以直接计算各阶段所对应时间。

由硫化曲线可以看出,胶料硫化在过硫化阶段可能出现三种形式:①曲线继续上升,这种状态是由于过硫化阶段中产生结构化作用所致,通常非硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和乙丙橡胶都可能出现这种现象;②曲线保持较长平坦期,通常用硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶等都会出现这种现象;③曲线下降,这是胶料在过硫化阶段发生网络裂解所致,例如天然橡胶的普通硫黄硫化体系就是一个明显的例子。

由图可见,在硫化温度下,转矩开始下降,也就是黏度下降,到最低点后又

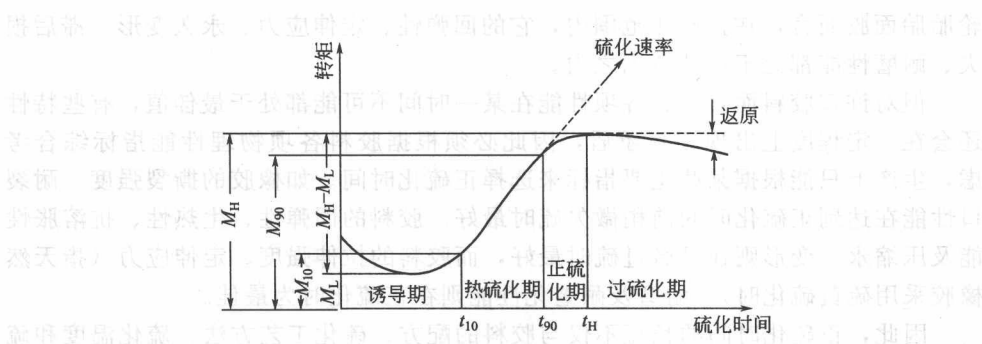


图 1-6 硫化曲线及其参数

开始上升, 这表示硫化的开始, 随着硫化的进行, 转矩不断上升并达到最大值。

从图 1-6 的硫化曲线上可见下列参数: M_L (最小转矩); M_H (最大转矩); t_H (理论正硫化时间); $M_{10} = M_L + (M_H - M_L) \times 10\%$; t_{10} (焦烧时间); $M_{90} = M_L + (M_H - M_L) \times 90\%$; t_{90} (工艺正硫化时间)。

图 1-6 中曲线上显示了各硫化阶段: 硫化诱导期、热硫化期、正硫化期、过硫化期。在硫化反应开始前, 胶料必须有充分的迟延作用时间以便进行混炼、压延、压出、成型及模压时充满模型。一旦硫化开始, 反应要迅速。因此, 硫化诱导期对橡胶加工生产安全至关重要, 是生产加工过程的一个基本参数。在热硫化阶段, 橡胶与硫黄的交联反应迅速进行, 曲线的斜率即硫化速率与交联键生成速率基本一致, 并符合一级反应方程式。它与图 1-6 的热硫化段的硫化曲线相同。从理论上讲, 胶料达到最大交联密度时的硫化状态称为正硫化, 它与图 1-6 中的对应点是硫化仪中的最大转矩 M_H 。

1.1.6 正硫化及其测定方法

1.1.6.1 正硫化及正硫化时间

在硫化历程中, 橡胶的各种性能都随硫化时间而变化。当硫化达到某一阶段时, 硫化胶的主要物理机械性能均达到或接近于最佳值, 或者说硫化胶的综合性能达到最佳值时的硫化状态, 既称为正硫化, 又称为最宜硫化。

处在正硫化前期的称为欠硫, 处于正硫化后期的称为过硫, 处于欠硫和过硫期的硫化胶的物理机械性能都较差。

正硫化时间是指橡胶制品达到正硫化状态所需的最短时间。实际上, 从硫化历程图可知, 正硫化时间是一个范围, 而不是一个点。平坦期越长, 橡胶制品的物理性能越稳定。

实际上, 橡胶的各项性能指标往往不会在同时间达到最佳值, 只能根据某些主要性能指标来选择最佳点, 确定正硫化时间, 这种正硫化时间具有工艺意义, 故常称为工艺正硫化时间。

处于正硫化阶段时, 胶料的物理机械性能能保持最高值或略低于最高值。就

轮胎胎面胶而言,在正硫化范围内,它的回弹性、定伸应力、永久变形、滞后损失、耐磨性能都处于最佳范围之内。

但对许多胶料而言,其各项性能在某一时间不可能都处于最佳值,有些特性还会在一定程度上出现相互矛盾,因此必须根据胶料各项物理性能指标综合考虑,生产上只能根据某些主要指标来选择正硫化时间。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(指天然橡胶采用硫黄硫化时)、耐磨及耐老化性能则在正硫化时为最佳。

因此,正硫化时间的长短不仅与胶料的配方、硫化工艺方法、硫化温度和硫化压力等有直接的关系,而且受到所考察的某些主要性能的影响。这种以物理机械性能为考察对象,即物理机械性能处于最高值或接近最高值的硫化状态称为工艺正硫化。把这种考察上述许多因素之后而得到的正硫化时间称为工艺正硫化时间,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),情形则不同。由于胶料的导热性差和高温硫化启模后的后硫化特性,则不能取理论正硫化时间、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、工艺正硫化时间作为硫化时间,产品的硫化程度实际已经过硫化。把这种考察胶料性能、硫化工艺、制品特性等许多因素之后而得到的正硫化时间,称为工程正硫化时间。一般当制品厚度少于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。

以上谈及的都是属于非增长型的硫化曲线情形,比较容易确定其理论正硫化时间、工艺正硫化时间。但对于三元乙丙橡胶(EPDM)、丁基橡胶(IIR)以及它的橡塑共混体系,其硫化曲线是增长型的,从交联密度、硬度、定伸应力等无法区分欠硫、正硫化和过硫化,只能按产品主要性能指标来确定正硫化时间。

橡胶硫化的交联密度达到最大时所对应的理论正硫化时间具有科学性,但工程正硫化时间的确定,则具有指导生产的实践意义和经济意义,因为工程正硫化时间的确定取决于生产工艺条件、产品物性指标等因素。只有加工条件严格控制并使其标准化,才能生产出品质优良的产品。

1.1.6.2 正硫化的测定方法

测定正硫化时间的方法很多,在工艺上常用的有物理-化学法、物理性能法、仪器法三种。前两种方法是在一定的硫化温度下测定不同硫化时间的硫化胶样品的物理化学参数或物理机械性能,然后绘出硫化历程曲线,找出最佳值作为正硫化时间;后一种是用硫化仪在选定硫化温度下测定硫化曲线,直接从曲线上找出正硫化时间。

(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,然后绘出游离硫含量-硫化时间曲线,从曲线上找出游离硫含量最小值