

橡胶加工技术读本

橡胶硫化

翁国文 编著

RUBBER

30.6



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

橡胶加工技术读本

橡 胶 硫 化

翁国文 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶硫化/翁国文编著. — 北京: 化学工业出版社,
2005. 8

(橡胶加工技术读本)

ISBN 7-5025-7591-X

I. 橡… II. 翁… III. 硫化(橡胶) IV. TQ330.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 101416 号

橡胶加工技术读本

橡 胶 硫 化

翁国文 编著

责任编辑: 宋向雁 李晓文

文字编辑: 林 丹

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 字数 180 千字

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7591-X

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版说明

我国橡胶工业近几年发展迅速，橡胶制品的品种和规格明显增加，产品质量有较大的提高。橡胶工业的发展离不开先进的生产技术和设备，更离不开具有一定橡胶加工知识和熟练操作技能的生产人员。因此，提高从业人员专业技术水平和实际操作技能是我国橡胶工业一项重要的工作。

为了适应我国橡胶工业技术发展的需要，提高橡胶企业工程技术人员和技术工人的专业知识水平与生产操作技能，化学工业出版社在广泛调研的基础上，在徐州工业职业技术学院等单位的大力支持和协助下，组织有关专家编写了《橡胶加工技术读本》。

按照橡胶产品的生产工艺和制品种类，读本共分为九本：

- 《橡胶材料基础》
- 《橡胶塑炼与混炼》
- 《橡胶压延成型》
- 《橡胶挤出成型》
- 《橡胶硫化》
- 《轮胎加工技术》
- 《胶管胶带加工技术》
- 《胶鞋加工技术》
- 《橡胶工业制品加工技术》

读本以橡胶制品生产工艺的单元操作和产品种类为主线，深入浅出地讲解各种橡胶制品的生产工序和几类主要制品的基本知识、简要生产原理、生产设备和工艺操作。特别是结合了橡胶企业生产一线的需要，突出实用性，将设备操作和维护、生产工艺操作要点和规程、常见质量问题分析和解决作为重点内容介绍给读者，并附有思考题，从而有利于橡胶技术人员和操作工人在较短时间内有针

对性地学习专业知识和提高操作技能。同时这套读本也特别适用于橡胶加工生产企业对技术人员和操作工人进行业务培训。

参与编写的各位作者都是具有丰富生产实践和教学经验的专业人士，他们在时间紧、任务重的情况下，为编写工作付出了辛勤的劳动。徐州工业职业技术学院的翁国文老师作为主要策划者和主审参与了编写大纲的审定，并对所有书稿进行了认真严格的审阅、修改。席远东老师在策划和组稿阶段作了大量组织协调工作，保证了编写工作的顺利完成。徐州工业职业技术学院领导以及相关单位专家对本读本的组织编写给予了大力支持和帮助，在此向他们表示诚挚的感谢。

由于编者水平所限，部分内容在一致性、深浅度把握等方面仍存在问题，读者在阅读使用时如发现书中存在错误，请及时与我社联系，也可以直接告知各位编者，以便及时更正。

化学工业出版社
2005年9月

前 言

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。

随着我国经济的高速发展，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人员和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发展和现代化企业生产工人的培训要求，本人将有关技术资料和工作中的经验体会加以归纳汇总，编写了《橡胶硫化》一书。

作者在编写过程中立足生产实际，侧重实用技术和操作技能，内容力求深浅适度，通俗易懂，主要供橡胶生产企业一线技术人员和技术工人及相关人员学习参考，也可作为职业培训教材。

本书主要介绍橡胶硫化的最基本简要的原理，硫化常用的介质及硫化工艺方法、常见硫化设备的基本知识和基本结构及使用和维护、通用橡胶和常用特种橡胶的硫化特性、硫化常见质量问题及改进等五个部分内容。

本书在编写过程中得到徐州工业职业技术学院、徐工轮胎有限公司、徐州华辰胶带有限公司等有关橡胶专家和工程技术人员的帮助，提出了许多宝贵的意见，谨此一并致谢。

由于编者水平有限，编写时间仓促和编写经验不足，书中的不妥之处在所难免，恳请广大读者批评和指正。

翁国文

2005年8月于徐州工业职业技术学院

内 容 提 要

硫化成型是橡胶加工的重要工艺之一。本书针对不同硫化方法介绍了橡胶制品的硫化原理、硫化介质、硫化工艺，以及常用硫化设备的基本结构、使用和维护。其中，对通用橡胶和常用特种橡胶的硫化特性和硫化工艺常见质量问题及解决办法做了重点介绍。为配合学习，章后还附有思考题。

本书的内容深入浅出，以基础知识和实际操作为主，使读者阅读后能了解并掌握橡胶硫化的工艺要点和相关要求，有助于提高企业工程技术人员和技术工人的知识水平、生产操作能力和解决问题能力，因此适于作橡胶制品生产企业的培训用书及技术工人、初级技术人员学习用书，同时也可作为中专和高职高专相关专业的教学参考用书。

目 录

第 1 章 硫化原理	1
1.1 橡胶的硫化历程	3
1.1.1 橡胶硫化前后的性能变化	3
1.1.2 橡胶硫化历程	7
1.2 正硫化、欠硫、过硫	10
1.2.1 正硫化及正硫化时间	10
1.2.2 正硫化的测定方法	12
1.3 硫化工艺条件	19
1.3.1 硫化温度	19
1.3.2 硫化压力	23
1.3.3 硫化时间	25
思考题	37
第 2 章 硫化介质和硫化工艺方法	38
2.1 硫化介质	38
2.1.1 饱和蒸汽	38
2.1.2 过热水	39
2.1.3 热空气	40
2.1.4 固体熔融液	40
2.2 硫化工艺方法	40
2.2.1 室温硫化法	41
2.2.2 冷硫化法	42
2.2.3 热硫化法	42
思考题	54
第 3 章 硫化设备	55
3.1 平板硫化机	55

3.1.1	用途和分类	55
3.1.2	规格表示与技术特征	56
3.1.3	基本结构	61
3.1.4	工作原理与压力计算	76
3.1.5	维护保养	80
3.2	卧式硫化罐	84
3.2.1	用途和分类	84
3.2.2	规格表示与技术特征	85
3.2.3	基本结构	87
3.2.4	维护保养	89
3.3	注射硫化机	93
3.3.1	用途和分类	93
3.3.2	规格表示	96
3.3.3	注射机的结构	97
3.3.4	生产能力	106
3.3.5	维护保养	107
3.4	鼓式硫化机	111
3.4.1	用途和分类	111
3.4.2	规格表示及技术特征	111
3.4.3	基本结构	113
3.4.4	生产能力	116
3.4.5	维护和保养	118
3.5	个体硫化机	120
3.5.1	用途和分类	120
3.5.2	外胎个体硫化机	121
3.5.3	内胎个体硫化机	123
3.5.4	力车胎硫化机械	124
3.5.5	维护保养	128
3.6	外胎定型硫化机	134
3.6.1	用途和分类	134
3.6.2	规格表示方法	136

3.6.3	基本结构	137
3.6.4	定型硫化机的操作过程	143
3.6.5	A型与B型定型硫化机比较	147
3.6.6	维护保养	148
3.7	立式硫化罐	150
3.7.1	用途、规格	150
3.7.2	基本结构	150
3.7.3	操作步骤	152
	思考题	154
第4章	常用橡胶的硫化特性	155
4.1	天然橡胶的硫化特性	155
4.2	丁苯橡胶的硫化特性	157
4.3	丁二烯橡胶的硫化特性	158
4.4	乙丙橡胶的硫化特性	159
4.4.1	三元乙丙橡胶的硫化特性	159
4.4.2	二元乙丙橡胶的硫化特性	163
4.5	氯丁橡胶的硫化特性	164
4.6	丁腈橡胶的硫化特性	169
4.7	丁基橡胶的硫化特性	178
4.7.1	硫黄硫化	179
4.7.2	树脂硫化	180
4.7.3	醌肟硫化体系	182
4.8	硅橡胶的硫化特性	182
4.9	氟橡胶的硫化特性	190
4.10	氯醚橡胶的硫化特性	195
4.10.1	硫化方法	196
4.10.2	硫化条件	198
4.11	丙烯酸酯橡胶的硫化特性	199
4.12	硫化工艺的质量问题及改进	205
	思考题	206
	参考文献	207

第1章 硫化原理

橡胶是三大高分子材料之一，高弹性是其独有的特性。高弹性赋予橡胶及橡胶制品在一定的温度范围内在较小外力作用下能发生较大的变形，当外力消失后又能以较快的速度恢复原形。这就使橡胶具有缓冲、减振、吸声、密封、柔软可屈挠的特点，同时多数橡胶还绝缘、绝热、耐寒、耐酸碱等，因而广泛地应用于减振、密封等场所。橡胶可用于制造轮胎、胶带、胶管、胶鞋、密封件、减振件、绝缘件、胶黏剂等，但生胶多数情况下在高温时发黏而在低温时发硬发脆，均不表现出高弹性，很大程度上限制了橡胶的使用，这也是橡胶自发现后较长时间内得不到广泛应用的主要原因。1839年美国固特异（Goodyear）通过硫化彻底改变橡胶这一的缺陷，是橡胶工业的一次伟大的变革。

硫化（有时也称为加硫）通常是橡胶制品生产的最后一个工艺过程，也是橡胶制品加工中的一个化学过程。硫化是指，具有一定塑性和黏性的胶料（生胶、塑炼胶、混炼胶）经过适当加工（如压延、压出、成型等）而制成的半成品在一定外部条件下通过化学因素（如硫化体系）或物理因素（如 γ 射线）的作用，重新转化为软质弹性橡胶制品或硬质韧性橡胶制品，从而获得使用性能的工艺过程。在硫化过程中，外部的条件（如加热或辐射）使胶料组分中的生胶与硫化剂（交联剂）或生胶与生胶之间发生化学反应，由线型的橡胶大分子交联成立体网状结构的大分子，见图 1-1。通过这一反应，大大改善了橡胶的各项性能，使橡胶制品获得了能满足产品使用需要的物理机械性能和其他性能。硫化的实质是交联，即线型的橡胶分子结构转化为空间网状结构过程。

传统的硫化指橡胶与硫黄之间发生的交联反应，到现在为止，

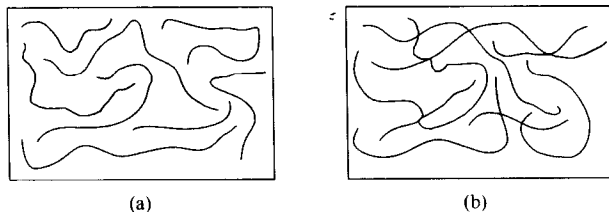


图 1-1 硫化前后橡胶结构的变化

科学家已发现了许多物质也能与橡胶产生交联反应作为橡胶的交联剂使用，如有机过氧化物、金属氧化物、树脂类物质、胺类、醌类物质等，甚至某些高能射线也能使橡胶产生交联反应。虽然有些橡胶不能与硫黄产生交联，但硫黄来源广泛、价格低、硫化产品的综合性能较好、用量最大，因而仍在世界橡胶工业交联剂中占有主要地位，硫化也成了橡胶交联的代表性术语。

硫化过程是交联过程，或称网络结构化过程，但 20 世纪 60 年代末期和 70 年代初期热塑性橡胶的出现和发展、合成橡胶的发展及通过对各种合成胶结构、硫化过程及硫化胶结构的研究发现，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。这些形式所缔合的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，由于极性基团的原因，形成离子键的特殊结构分子网。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一些硬链段靠分子间作用力结合在一起的。热塑性弹性体通过各种分子间作用力如氢键、结晶、聚集相（即硬嵌段）等约束成分缔合的网络都是物理交联键；而其他化学形式的交联如通过络合离子键或可逆共价键或接枝所形成的热塑性弹性体的网络结构与硫化形成的化学交联概念不同，它们是可逆的，又称“热消除”交联键。在高温下，热塑性弹性体表现为塑性，交联键消失，在 100℃ 以下，又具有硫化胶的综合性能。由此看来，原来硫化的概念是描述线型分子的橡胶通过化学共价键的交联转化为三维网络，

现在应扩展为硫化交联既包括化学交联也包括物理交联。但是，现代的硫化概念仍然是指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。

使橡胶发生硫化的物质称作橡胶的硫化剂（也称为交联剂），工业上使用的硫黄的主要品种有硫黄粉、不溶性硫黄、胶体硫等。此外，交联剂有过氧化物〔如 DCP——过氧化二异丙苯、双-2,5-2,5-二甲基双（叔丁基过氧基）己烷、BP——过氧化苯甲酰〕、金属氧化物（如氧化锌、氧化镁、氧化铅、氧化钙）、树脂、胺类物质。仅仅使用交联剂多数情况下硫化速度很慢，不具有使用价值（特别对硫黄），还需要加入能提高橡胶硫化速度、降低硫化温度、降低交联剂用量、提高硫化程度的硫化促进剂和提高促进剂活性的硫化活性剂。多数情况下两种以上的促进剂并用以获得较好的效果，常用的活性剂有无机活性剂（金属氧化物如氧化锌）、有机活性剂（有机酸如硬脂酸）。

促使橡胶硫化这个转化作用的外部条件就是硫化所必需的工艺条件，即温度、时间和压力。因此，硫化工艺条件的合理确定和严格控制，是决定橡胶制品质量的关键环节。

确切地说，硫化就是在温度、压力和时间这三个要素的条件下，橡胶通过交联剂或交联引发剂使大分子产生交联的过程，该过程使橡胶从塑性状态变成弹性状态。

1.1 橡胶的硫化历程

1.1.1 橡胶硫化前后的性能变化

橡胶硫化后，其绝大多数物理机械性能和化学性能发生了变化，变化情况见表 1-1。

胶料性能在硫化过程中发生的变化是分子结构发生变化的结果，未硫化的生胶是线型结构大分子，分子链可自由运动，当受外力作用时，其分子链段容易发生位移，表现出较大的变形与塑性流动，并可溶解于某些溶剂中，具有可溶性。经硫化的橡胶大分子，

表 1-1 硫化前后橡胶物理机械性能和化学性能的变化

性 能	硫 化 前	硫 化 后	性 能	硫 化 前	硫 化 后
可塑性	有	无	自粘性	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

其分子结构中各部位已不同程度地形成了网状结构，使大分子的相对运动受到限制，导致硫化胶比生胶的拉伸强度大、伸长率小、弹性大等。但是，橡胶的性能随硫化时间的增加并不都是一直是增加或下降，通常以胶料的下列主要物理机械性能作为表征（以天然橡胶为例），见图 1-2。

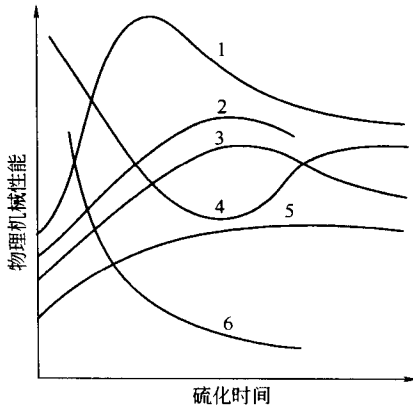


图 1-2 硫化过程胶料性能的变化

1—拉伸强度；2—定伸应力；3—弹性；
4—伸长率；5—硬度；6—永久变形

1.1.1.1 定伸应力 S_e

定伸应力是指橡胶拉伸到一定长度时的拉伸应力，拉伸应力是指橡胶在拉伸时产生的应力，其值为所施加的力与试样的原始截面

积之比。橡胶未硫化时，线型分子间可自由滑动，在塑性范围内显示出非牛顿流动特性，但随着硫化程度加深，这种流动自由性愈来愈小，对确定长度的拉伸时所需之变形力则愈来愈大。

1.1.1.2 拉伸强度 TS

拉伸强度是指橡胶拉伸至断裂过程中的最大拉伸应力。而原来习惯上拉伸强度是指橡胶在拉伸断裂时的拉伸应力，现国标 GB/T 528—1998 则称为断裂拉伸强度 TS_b 。如果橡胶断裂在屈服点之前，则 $TS=TS_b$ ；如果断裂在屈服点之后，过屈服点后继续伸长并伴随着应力下降，这时 TS 和 TS_b 的值不相同， $TS<TS_b$ 。天然橡胶的拉伸强度是随着交联程度的增加而逐渐提高的，直到出现最高值为止。当过硫后，拉伸强度急剧下降，这种硫化后期性能下降的现象称为硫化返原。

但是在硫黄用量高的硬质橡胶中，其拉伸强度则下降后又复上升，一直到硬质胶的水平为止，见图 1-3。

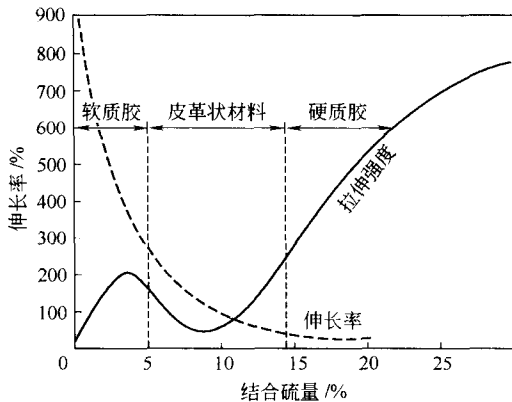


图 1-3 橡胶强伸性能与结合硫量的关系

1.1.1.3 扯断伸长率 E_b

扯断伸长率是橡胶扯断时的长度减去原长后与原长的百分比。在软质胶中扯断伸长率开始随硫化时间增加而下降，但过硫后扯断伸长率又不断增加（见图 1-2）。在硬质胶中如图 1-3 虚线所示，橡

胶的伸长率随着交联程度的增加而逐渐降低。

1.1.1.4 压缩永久变形

橡胶的压缩永久变形随着交联度增加而渐减（见图 1-2），天然橡胶因存在着复原性，过硫后压缩永久变形又逐渐增大。

1.1.1.5 弹性

橡胶的弹性来源于大分子柔性链段的微观无规则的运动位置的可逆变化。由于硫化后橡胶分子网络结构的相对定位作用，链段在外力作用下产生位移后又趋向于回到原来位置。天然橡胶硫化时开始是随着时间增加而增大，过硫后由于交联程度的下降橡胶的弹性而下降。在硬质胶硫化过程中随着交联密度的继续增大，弹性减弱，并开始由弹性体弹性转变成刚体弹性。这时，分子间微布朗运动已受定位效应限制而极大减弱，见图 1-4。

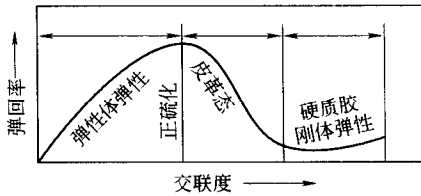


图 1-4 橡胶交联程度与弹回率之间的关系

1.1.1.6 硬度

硬度指橡胶的抗压入特性，硫化胶随着交联度时上升，其硬度也逐渐加大，在到达平坦区后保持恒定，见图 1-5。

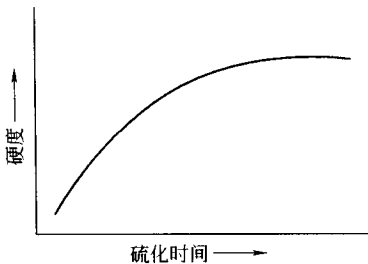


图 1-5 硫化时间与硬度的关系

1.1.1.7 抗溶胀性

未硫化胶与其他聚合物一样，在某些溶剂中产生溶胀并吸收溶剂，直到其内聚力消失，橡胶分子进入溶剂为止，即橡胶已被溶剂溶解。硫化橡胶由于分子被交联键所限制，分子不能被溶剂完全分离，只能产生溶胀，且

随着交联密度的增大溶胀程度下降，即抗溶胀性提高。抗溶胀性能还取决于其本身的分子结构和溶剂的化学结构。

1.1.1.8 透气性

橡胶的交联密度增加后，网状结构中的空隙减小，气体在橡胶中通过和扩散能力因受阻而减弱。达到正硫化点的橡胶比硫化不足的耐透气性稍好。耐透气性主要决定于橡胶的品种和配方成分。例如丁基橡胶的气密性大大优于天然橡胶。

1.1.1.9 耐热性

耐热性与交联度没有直接关系，依赖于橡胶的化学结构和交联键的化学性质。

1.1.1.10 耐磨性

胶料在正硫化时耐磨性能最好，欠硫对耐磨性尤为不利。

1.1.2 橡胶硫化历程

从上可知，橡胶的多种（各种）性能都随着硫化时间变化而产生连续变化。如果把橡胶硫化过程中某一项性能的变化与硫化时间作曲线图，可以得出硫化历程图。硫化刚开始一段时间内胶料没有交联，多数性能无法测定，有时硫化历程图中前部分需用其他曲线组合。图 1-6 是典型的硫化历程图曲线，前半部由门尼焦烧曲线做成，后半部由拉伸强度曲线做成，两条曲线不能很好地衔接。

橡胶历程图基本呈卧 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，此时强度维持基本上不变，最后橡胶开始裂解（或结构化），强度下降。整个橡胶历程图按各过程的实质分为焦烧阶段（期）、热硫化阶段（期）、平坦阶段（期）、过硫阶段（期）四个阶段（期）。

1.1.2.1 焦烧阶段

焦烧阶段是图 1-6 中的 *ab* 段，它从硫化开始点至热硫化交联