

硫化仪, 橡胶, 硫化,

硫化仪在生产与科研中的应用

③

12-14

华南热带农产品加工设计研究所

钱红莲

TQ 330.67
TQ 330.492

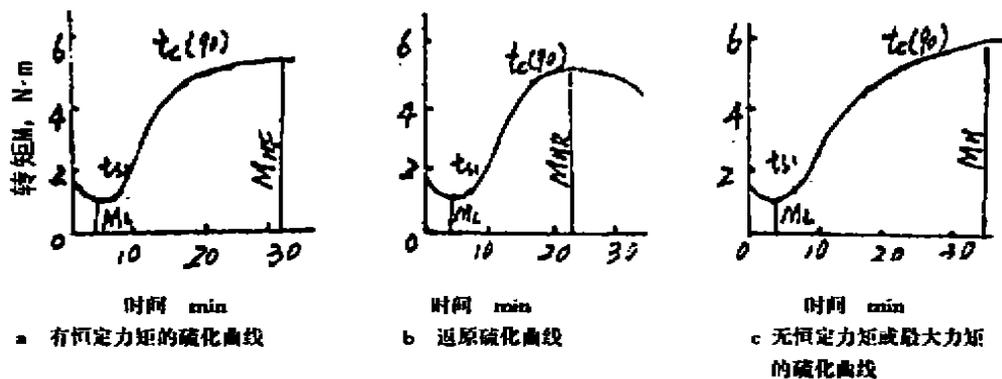
1、前言

硫化仪是一种连续测定橡胶硫化过程中胶料硫化性能的仪器，由于它具有用量少、速度快、测量结果精确度高等特点，自二十世纪六十年代发明以来，各式各样的硫化仪纷纷研制出来，并在橡胶制品生产和科研中得到了较为广泛的应用。硫化仪的种类很多，目前使用最广的是盘式振荡硫化仪。本文对硫化曲线及硫化仪在生产与科研中的应用，作以下简介。

2、硫化仪的曲型硫化曲线

硫化仪测出的是模腔中胶料在温度和压力作用下逐渐硫化的模量变化，模

量以转矩表示，硫化仪记录的硫化曲线就是剪切应力（或交联点密度）——时间曲线。典型硫化曲线可分成三个阶段，第一阶段代表胶料的加工性，胶料在硫化温度下的粘度或流动性可由此阶段看出；第二阶段描述胶料硫化速度，硫化速度的快慢可由此阶段看出；第三阶段表明胶料达到所要求的物理性能。根据胶料达到所要求的物理性能后的变化，典型硫化曲线又可分为三种情况：第一、有恒定力矩的硫化曲线；第二、呈硫化返原的硫化曲线；第三、不能获得恒定力矩或最大力矩的硫化曲线。如图一所示。



图一 典型硫化曲线

根据 GB9869—88，从硫化曲线上可以得到如下测量值：

M_2 ——最小转矩， $N \cdot m$

M_{1F} ——平衡状态的转矩， $N \cdot m$ ；

M_{1t} ——到规定试验时间之后，仍然没有出现最高转矩的硫化曲线，所达到

的最高转矩, $N \cdot m$:

t_{12} —当硫化仪振幅为 1° 时: 初期硫化(焦烧)时间, 即从试验开始到曲线由最小转矩上升 $0.1N \cdot m$ 时所对应的时间, min ;

t_{22} —当硫化仪振幅为 3° 时, 初期硫化(焦烧)时间, 即从试验开始到曲线由最小转矩上升 $0.2N \cdot m$ 时所对应的时间, min ;

t_{cy} —试样达到某一硫化程度所需要的时间: 即试样转矩达到 $[M_L + y(M_H - m_L)]$ 时所对应的时间;

t'_{cy} —试样达到最适宜硫化的时间, 即由试验开始到转矩达到 $[M_L + y(M_H - m_L)]$ 时所对应的时间, 建议 y 值取 0.9 , min ,

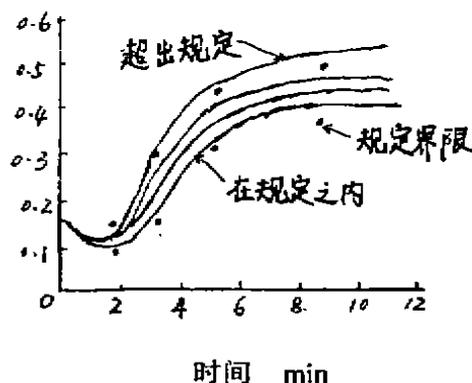
V_c —硫化速度指数, ($V_c = \frac{100}{t_{90} - t_{s(x)}}$)

3、应用

3.1 硫化仪被广泛用来测定胶料的最适硫化时间。测定胶料最适硫化时间的传统方法是用分步法, 选定一系列硫化点硫化胶料, 再进行应力应变试验, 根据胶料强度变化, 作出硫化曲线, 结合强度、伸长率等性能来判断胶料的最适硫化时间。而使用硫化仪来测定, 可直接从所测出的硫化曲线上选定最佳硫化时间, 与传统方法相比, 具有简便、快速、精确、用量少、人为误差小等特点。

3.2 用硫化仪进行生产质量控制。生产中成品的质量受炼胶, 配料等

多环节的影响, 生产中的质量控制意义重大, 硫化仪是橡胶工业生产中有效的质量控制手段之一。通常的方法是在沿硫化曲线上的几个点上建立规定的界限值, 而每批做成品的混炼胶做硫化仪试验, 获得该批胶料的硫化曲线, 并用该曲线与规定的界限值进行比较, 其曲线偏离这些界限值之外的胶料作废胶处理(如图二所示), 这样可减少无用加工, 达到生产质量控制目的。



图二 硫化仪生产控制试验

3.3 配方的调整和开发。从硫化曲线上可以看出配方调整时的细微变化, 配方变化对粘度和焦烧的影响可由曲线的开头部分测出, 而从硫化曲线的交联度和硫化平坦线的区域则可以看出配合剂对硫化速度及定伸应力的影响, 这样, 技术人员可利用硫化仪方便、快捷地进行配方调整, 使配方达到欲达到的工艺和硫化特性。

3.4 对聚合物、填充剂、促进剂等原材料进行性能鉴定。在这方面, 广

泛使用的试验方法是从硫化曲线上选定最佳硫化时间，而对要鉴定的聚合物、填充剂、促进剂做鉴定时，只准备单块试样进行应力应变试验，从应力应变试验结果来判断原材料性质。用这种方法进行原材料鉴定，可节约大量的时间。

3.5 作硫化动力学方面的研究。硫化曲线是近四十年在研究硫化动力学方面用得最多的方法。因硫化反应的实质是交联，所以可以用交联度变化来表示反应动力学，通常用典型硫化曲线达到最大转矩点表示硫化结束，之后转矩变化是由老化过程引起的，老化过程是交联和断裂的竞争过程，生胶不同，硫化剂的化学性质和硫化温度等因素的不同，也就得出不同的硫化曲线，在老化过程中，由于交联和断裂的竞争情况不同，会得出三种典型的硫化曲线。如图一所示。

硫化反应动力学是研究诱导期之后到最大转矩这一段曲线的变化，对硫化曲线的动力学处理方法，有几种不同看法：①A·Y·Coran 和 D·Crain 把这段曲线当作一个整体看，所不同的是 A·Y·Coran 提出这一段曲线转矩变化服从一级反应规律，而 D·Crain 则认为二级反应。②D·Pal 把这段曲线分成两阶段，分别用两个活化能不同的一级反应公式描述。③J·Furukawa 等把硫化曲线分成三个阶段，分别用三个方程式来表示。除此之外，许多科研人员一直在利用硫化仪测硫化反应速度、活化能等硫化动力学参数，对橡胶反应动力学提出自己的观点。

总之，硫化仪在橡胶制品生产上和科研中都起着很重要的作用，对于橡胶制品的生产和科研，不失为一种精确、快捷的不可缺少的工具。

参考文献

1. M·Morton 等著，橡胶工业技术，第1册。上海橡胶函授中心，1992. 7.
2. 橡胶工业手册（修订版），第八分册，化学工业出版社，1992. 第1版.
3. J·Furukawa 等著，王振海译，摆动转盘式硫化仪上所得硫化曲线的解析，橡胶参考资料，1982.(8).40
4. 李咏今，橡胶硫化反应动力学的表征方法，特种橡胶制品，1993.(6).43.