

橡胶厚制品硫化温度与等效硫化时间的测定

傅彦杰

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 为了了解橡胶厚制品硫化过程中各部位的热历程,采用了直接测量法,即将测温热电偶埋设于制品的指定位置以测量其温度变化,然后用相对硫化速率表求得各部位在不等温硫化过程中对应于基准温度下的等效硫化时间,并与相应半成品基准温度下的正硫化时间进行比较,用以分析其实际硫化程度。采用此方法对某些厚制品进行了实际测量,发现测量结果可以反映实际情况,并可对提高制品质量提供十分有益的指导和帮助。

关键词 硫化, 橡胶厚制品, 硫化温度测定, 等效硫化

硫化是橡胶制品生产中重要的工艺过程之一, 温度和时间是这一过程的主要控制条件。对于大型橡胶制品, 尤其是轮胎这样的多层复合厚制品, 为满足其各个部位特定的性能要求, 需有物理性能和硫化特性各不相同的多种胶料予以适应。橡胶是热的不良导体, 致使其在硫化过程中各部位胶料的受热历程有较大的差异, 因此对橡胶厚制品来讲, 硫化的热过程, 实际上是一个温度场分布不均的不等温过程。考察和分析橡胶厚制品的硫化质量水平, 准确地选择各部位用胶的硫化特性, 合理地制定硫化工艺条件, 对于改善制品的使用性能、提高硫化设备的利用效率、节约动力和能源, 无疑是极富意义的。

以轮胎为例, 其硫化工艺条件的制定, 应以轮胎在硫化结束时, 各部位胶料均能获得最佳硫化程度为原则。一般是先对轮胎各部位进行实际硫化温度的测定, 再将各部位胶料经受的热历程转换为半成品等温硫化(实验室硫化温度)下的等效硫化时间, 以求得各

部位的实际硫化程度, 再分别与其用胶半成品的正硫化状态进行比较, 根据整体轮胎的硫化匹配状态, 最后确定其硫化工艺条件。

以往对轮胎硫化温度的测定, 多以手动电位差计进行。此法操作麻烦, 并且不可避免地产生人为误差。在等效硫化时间的计算过程中, 不论是何种胶料, 在何种温度下, 所用硫化温度系数这一重要参数一般均假定为 2, 然而, 根据范德霍夫规则而定的硫化温度系数并非是一固定不变的常数。显然, 以固定温度系数的方法进行等效硫化时间的计算, 也必将给试验结果带来误差。

我们开发的硫化测温仪系列产品, 对轮胎硫化过程中各部位的温度分布可方便、简洁、精确地进行测定。

在等效硫化时间的计算中, 自 1979 年开始, 我们在国内首先采用世界橡胶业界公认能准确反映硫化反应速率与温度关系的阿累尼乌斯方程式^[1]进行计算的方法。采用本系列产品中的简易型测温仪, 可将测得的硫化时间-温度关系曲线, 按随机附带的根据阿氏方程以电子计算机制作的“相对硫化速率表”, 通过查表方式而快速获得其相应的等效硫化时间。而采用微电脑式测温仪时, 可以在测温过程中自动完成被测部位硫化程度的分析, 并自动提供各项试验结果。

作者简介 傅彦杰, 男, 58 岁。高级工程师。主要从事 SR 的应用开发, 主持开发和推广实用效果较好的科研项目有“橡胶厚制品(轮胎等)在非等温硫化中的温度测定”、“等效硫化时间计算及最佳硫化匹配技术”等。获省部级鉴定成果 3 项。已发表论文 50 余篇, 多篇被美国《化学文摘》(CA)收录, 译著 60 余万字。

现仅以轮胎为例对橡胶厚制品硫化温度的测定和利用活化能进行等效硫化时间计算的方法、原理等做一介绍。

1 硫化温度的测定

由于橡胶是热的不良导体,而厚制品在模压加热硫化中,温度总是由模型经橡胶传递到中心去的,以致制品的不同部位因与热源距离不同而存在明显的温度梯度。为了对制品的硫化状态进行评价,首先要获得制品各部位在硫化过程中的受热历程,即时间-温度关系曲线。这一步通常可采用两种方法:一是直接测量法,即将热电偶埋置在制品的不同部位,在硫化过程中记录下随时间而变化的温度;二是利用傅立叶方程进行热传导计算的纯算法。后一种方法对于外形简单的制品可以说是比较简单、精确的,但对轮胎这样外形复杂的复合体来讲,由于其计算过程极其复杂,即使在计算机普遍使用的今天,在轮胎行业中仍未获得广泛应用。

利用直接测量法进行温度测定,首先要确定在轮胎内部的测温点,按一般比较重要而且具有代表性的部位,选择如图1所示的测温位置。

在轮胎成型时,将测温热电偶埋于指定的某个位置,并将热电偶导线由轮胎内引出,在硫化装机时,再与由同样材料制成的补偿导线联通,引出硫化机外,最后与测温仪表接通。

在整个硫化过程中,测温仪表按一定的时间间隔记录下各测温点的温度变化,即得到整体轮胎各部位包括升温、正硫化、后冷却等各个过程的硫化时间-温度曲线,即制品在整个硫化过程中,内部温度场的变化情况。

值得注意的是,硫化机与硫化罐的测温方式不尽相同。当进行硫化罐硫化轮胎的温度测定时,首先需确定罐内最低温度区,测温时将被测轮胎置于最低温度区,才能获得正确和满意的试验结果。

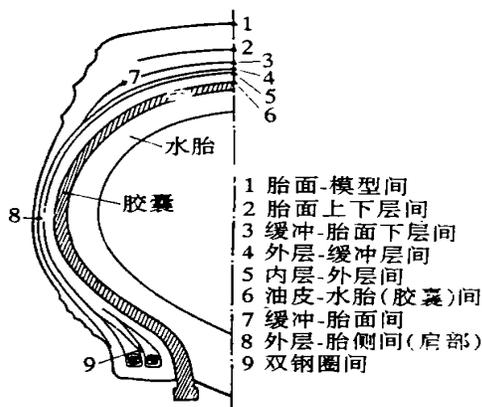


图1 轮胎测温位置示意图

另需强调的是,以往测温用热电偶导线的外覆绝缘包皮,多是由橡胶材料制成,由于普通橡胶在硫化时的高温下强度损失很大,在导线由被测温轮胎经模型合模开口处外接时,经常发生绝缘包皮被压破,致使部分热电偶之间相互短路而无法得到完整的试验结果。我们目前所提供和使用的热电偶导线已全部改用可耐250℃高温的聚四氟乙烯绝缘包皮,同时,补偿导线电缆也改用可耐高温的硅橡胶外覆绝缘包皮,使上述问题得到了很好的解决。

2 等效硫化时间的计算

不同硫化温度或不等温硫化下胶料的硫化状态,一般是采用“等效硫化”的概念来衡量的。所谓“等效硫化”是指一种胶料在一定温度和时间条件下的硫化状态(硫化程度),与在另一温度和时间条件下的硫化状态相同而言的。而在具体对比中,则运用“等效硫化时间”这一数量概念。它是指胶料在不同硫化温度下达到相同硫化效果的时间(也称为“等价硫化时间”或“当量硫化时间”)。对于不等温硫化,需先将这一过程的硫化效应换算为相对于等温条件下的硫化效应,才能对其硫化状态作出评价。

一般认为,不等温硫化计算中,阿累尼乌斯方程式在试验容许的温度范围内可以比较

精确地表征硫化反应速率和温度之间的对应关系。

$$K = Ae^{-E/(RT)} \quad (1)$$

式中 K —— 硫化反应速率常数;

A —— 常数;

E —— 硫化反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

R —— 气体常数;

T —— 硫化温度, K 。

由方程式(1)可以得到:

$$v = \frac{r}{r_0} = \frac{K}{K_0} = e^{E/R \cdot (1/T_0 - 1/T)} \quad (2)$$

式中 T_0 —— 基准硫化温度。一般为半成品进行硫化时的试验温度, K ;

T —— 试验温度, K ;

r_0, K_0 —— 基准温度 T_0 时的硫化反应速率和硫化反应速率常数;

r, K —— 试验温度 T 时的硫化反应速率和硫化反应速率常数;

v —— 在试验温度 T 时, 对应于 T_0 时的相对硫化速率。

由于轮胎的硫化是一个不等温过程, 其对应于基准温度下的等效硫化时间 t^* , 可用下式计算:

$$v_0 t^* = \int_0^t v dt = \int_0^t e^{E/R \cdot (1/T_0 - 1/T)} dt \quad (3)$$

式中 t 为硫化结束时的时间。由于在基准温度下的相对硫化速率 v_0 为 1, 从而式(3)可改写为:

$$t^* = \int_0^t e^{E/R \cdot (1/T_0 - 1/T)} dt \quad (4)$$

已知某部位所用的胶料活化能, 应用式(4)便可求得该部位在不等温硫化过程中对应于基准温度下的等效硫化时间。

在具体运算中, 我们预先已将各种温度对应于基准温度的相对硫化温度, 按活化能的大小列出一系列相对硫化速率用表, 将测到的时间-温度曲线根据预先测得的胶料活化能大小, 将每一温度值通过随机附送的“相

对硫化速率表”, 查得该试验温度相对于基准温度下的硫化速率, 然后将其累加, 便可得到整个不等温过程中该部位胶料相对于基准温度下的等效硫化时间 t^* 。

随机附送的技术资料中, 除有可将非等温硫化过程转化为基准温度下的等效硫化时间、由 148 张表格组成的“相对硫化速率表”外, 还有“制作活化能-等效硫化时间图的方法”, 这也是本技术的核心资料。它除具有提供分析被测制品硫化程度的各项数据的作用外, 还有对该制品各部位所用胶料配方的硫化速率、硫化平坦性及制品最佳硫化时间等提出定量要求的功能, 这是以往所有其它测温方法所无法做到的。以上两方面的资料是我们开发系列测温仪中简易型测温仪所必不可少的, 而笔记本式电脑型高档测温仪则完全不需要, 上述试验结果完全可在彩屏上自动显示。但以往由我们开发并投放市场的以单板机制作的中档微电脑自动硫化测温仪, 由于单板机本身的功能所限, 虽不需人工查“相对硫化速率表”, 而由本机自动提供等效硫化时间的试验结果, 但它却不能对被测制品各部位用胶配方的硫化速率、硫化平坦性、制品最佳硫化时间等方面提出定量要求, 而仍需按随机附送的“活化能-等效硫化时间图制作方法”进行人工制作而获得。

3 胶料硫化反应活化能的测定

阿累尼乌斯在解释自己的经验公式时曾提出了反应活化能和活化分子的概念。他认为在化学反应中, 不是所有的分子都能参与反应, 只有活化分子才能参加反应, 而它们所具有的能量必须比分子的平均能量高出一定的数值, 这一超过平均能量的部分, 被称为反应活化能, 即为 E , 其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若对阿累尼乌斯方程式(1)两边取自然对数, 则得到

$$\ln K = \ln A - E/(RT) \quad (5)$$

硫化反应速率常数 K 可用最适硫化时间(如

硫化仪 t_{90}) 的倒数予以表征, 如果将其代替式(5)中的 K 值, 则有,

$$\ln t_{90} = E/RT - \ln A = E/R \cdot 1/T - \ln A \quad (6)$$

显然, 式(6)可以看作是一简单的直线方程式:

$$y = bx + a \quad (7)$$

式中 y —— $\ln t_{90}$;

x —— $1/T$;

a —— $-\ln A$, 直线的截距;

b —— E/R , 直线的斜率。

当求得直线的斜率时, 乘以常数 R , 便可得到 E 值。

关于 E 值的具体求法, 有许多种手段, 目前最通常的方法是利用硫化仪试验法。测定经工艺过程以后的轮胎各部位胶料在不同硫化温度下的 t_{90} , 并进一步求得该胶料的活化能值。

在具体操作中, 直线斜率有两种求法: 一是在坐标纸上以 $\ln t_{90}$ 对 $1/T$ 作图法; 一是根据最小二乘法原理, 求得一次项系数 b (E/R)。前者由于在作图时会带入人为误差, 因而不如后者准确。

4 制品硫化程度的分析

首先将测到的各时间-温度对应值列表或绘成曲线图。由于被测轮胎中与任一部位相关的测温点可有多个, 需将各部位的最高受热界面(把测温点温度看作是界面的温度)和最低受热界面找出, 利用前述等效硫化时间计算方法, 求得最高、最低受热界面的等效硫化时间。将各部位的等效硫化时间与其所用胶料在实验室半成品的正硫化时间进行比较, 在最低受热界面必须要满足正硫化的要求, 而最高受热界面的硫化程度应以不超出该胶料的硫化平坦范围为佳。当然, 也可以将测得所有时间-温度曲线的等效硫化时间全部计算出, 以便能精确地分析各部位在硫化结束后所获得的硫化程度。通过这样的

分析, 便可发现整体轮胎在现有硫化工艺条件下, 或有良好的硫化状态, 或过硫严重(或某些部位过硫严重), 或有欠硫现象(或某些部位有欠硫现象), 或各部位胶料硫化特性匹配不合理等现象。若发现有问題, 应在各部位用胶硫化特性上或在硫化工艺条件上采取相应的措施, 以保证轮胎各部位在硫化结束时均获得最佳硫化程度。

此外, 要考察一种轮胎在不同硫化时间的硫化状态, 无需分次进行硫化温度的测定, 只进行一次时间足够长的温度测定即可。在此时间-温度曲线上, 按规定的方法在取得任意时间(在实测的时间范围内)的硫化时间-温度曲线的基础上, 获得轮胎在不同硫化时间的硫化程度。这对于现生产中过硫化比较严重的轮胎硫化时间的缩短, 具有良好的实用意义。但轮胎在所有条件不变的前提下进行硫化时间缩短时, 必须慎重对待, 并保证要留有一定的保险余地。

应该指出, 对于罐硫化来讲, 由于罐内温度分布不均, 同一罐内不同部位轮胎的硫化程度也不一样。为了确保罐内轮胎皆不致欠硫, 在试验中应采用最低部位的轮胎温度曲线, 故所测结果系生产中过硫程度最低的结果。对于罐中温度较高部位的轮胎来讲, 必然会有一定程度的过硫, 有些部位的过硫甚至相当严重。

有鉴于此, 为了提高轮胎的硫化质量, 就应该对现有轮胎的硫化条件进行测算, 如果整个轮胎的过硫程度较大, 即可缩短硫化时间。对于个别部位过硫程度不大而大部分部位胶料过硫比较严重者, 可以在调整个别部位所用胶料的硫化特性之后再行缩短硫化时间。

此外, 由于同一胶料在不同部位的过硫程度不同, 在保证受热程度低的部位不欠硫的情况下, 要想使受热程度高的部位物理性能不出现大幅度的降低, 胶料应有良好的硫化平坦性。当然, 硫化罐中温度的均匀分布

对提高轮胎质量也是非常重要的。因为硫化温度的均一性,对制定合理的工艺参数,最大限度地提高轮胎硫化质量的均匀性具有重要作用。

5 本法在现生产轮胎中的应用

为了考察本方法在现生产轮胎硫化中的实用效果,曾先后在 11 家知名的轮胎厂进行了实际应用。在轮胎硫化测温的基础上,对大至 24.00—25 工程机械轮胎,小至 6.50—16 轻型载重车轮胎的多种规格轮胎,应用本方法对其硫化质量进行了考察分析。

一般地说,提高轮胎硫化质量水平的途径有二:(1)可以根据各部位等效硫化时间计

算结果,调整 and 选择轮胎整体配方的硫化特性,以适应既定的硫化工艺条件,使轮胎在硫化结束时各部位用胶均呈最佳硫化状态。(2)在所有条件不变的情况下按最低受热部位的等效硫化时间来选定轮胎的硫化时间。第一种方法可以使轮胎获得最佳硫化状态,但需有大量的配方试验量。第二种方法虽不能保证轮胎各部位均能获得良好的硫化状态,但对于严重过硫的轮胎来说,可以明显地提高硫化质量水平,且十分简单。针对前述部分被测轮胎,以第二种方法进行了缩短轮胎硫化时间的试验,现仅以部分 9.00—20 尼龙轮胎为例,试验前后的成品性能如表 1 所示。

表 1 9.00—20 轮胎缩短硫化时间试验结果

项 目	9.00—20 8PR(机)		9.00—20 6PR(机)		9.00—20 6PR(罐)		9.00—20 8PR(罐)	
	原	试	原	试	原	试	原	试
轮胎正硫化时间/min	72	60	57	47	65	60	80	60
上层胎面胶性能								
邵尔 A 型硬度/度	61	62	60	62	59	59	56	56
拉伸强度/MPa	23.3	23.9	21.8	23.4	24.3	24.3	21.5	22.4
扯断伸长率/%	581	572	601	592	556	535	612	612
300%定伸应力/MPa	8.7	9.2	8.5	8.8	10.5	11.4	7.8	7.7
扯断永久变形/%	12	12	12	13	11	10	15	12
磨耗量/[$\text{cm}^3 \cdot (1.61 \text{ km})^{-1}$]	0.062	0.061	0.066	0.064	0.059	0.075	0.156	0.095
粘合强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)								
胎面-缓冲层	5.5	5.7	4.3	4.7	—	—	4.3	4.7
缓冲层-外层	5.6	5.7	3.1	3.4	7.4	7.1	3.5	5.1
胎侧-外层	3.6	3.7	3.2	3.1	3.8	4.5	3.9	4.7
缓冲层-缓冲层	5.4	5.5	5.0	5.0	4.8	5.3	4.3	4.7
2-3 层	2.9	3.0	3.1	2.5	3.0	3.1	3.3	3.7
3-4 层	3.7	3.3	2.8	2.7	3.0	3.5	2.4	3.1
4-5 层	3.0	3.1	3.3	3.6	3.6	3.5	3.1	3.6
5-6 层	3.1	4.1	2.9	3.4	4.3	5.0	2.7	3.8
6-7 层	3.5	3.8	—	—	—	—	4.7	4.7
7-8 层	5.4	5.8	—	—	—	—	4.3	5.1
机床运转试验								
运转时间/h	—	—	65.9	165	65	70.9	—	—
损坏原因	—	—	胎肩脱层	胎肩鼓泡	—	—	—	—

由表 1 可见,按本方法计算结果缩短硫化时间后,轮胎解剖性能基本与原生产条件生产的相当或稍好,轮胎机床运转试验结果还有一定程度的提高。

值得注意的是,在本试验中,虽然被测单位都是国内知名的大型轮胎企业,但被测轮胎几乎全都存在着一定程度的过硫化现象,有的甚至相当严重。这不仅仅是能源、人工、

设备的严重浪费,造成生产成本的提高,而且降低了产品质量。

通过测算,以年产100万套9.00—20 8PR标准轮胎规模的厂家为例,按15年前的价格计算,全部采用硫化罐硫化时,硫化周期由125 min缩短10 min时,每年可节省经营、管理、动力、工资等费用为179万元,省煤4 860t,省电306万度;全部为硫化机硫化时,硫化周期由83 min缩短10 min时,每年可节省经营、管理、动力、工资等费用为325万元,省煤8 810 t,省电55万度。

辽宁轮胎厂1992年在我们的协作下开展了轮胎硫化测温工作,成功地对罐硫化的载重轮胎、拖拉机轮胎缩短硫化时间10~20 min;硫化机硫化的9.00—20轮胎缩短硫化时间10 min后,内压温度又降低10℃,使机硫化9.00—20轮胎的耐久性由原来的B级水平一跃达到A级,并大大提高了生产效率,节省了能源,降低了轮胎成本,每年可为厂创造经济效益250万元以上。

北京某橡胶厂生产的直径400 mm,高度142 mm的大型建筑用橡胶隔震垫,在试生产中,经常发生外缘胶料过度硫化而中心欠硫的问题,试制产品在实地检测中总达不到标准的要求。通过我们对其进行硫化温度测定,并以此为依据,建议厂方对硫化时间、硫化方式、出模后的后硫化效应利用等方面进行调整,建议实施后,硫化时间由原来的240 min缩短到160 min,使上述问题得到极好的解决,产品最终顺利通过了使用方的标准检测。

由此可见,在目前国内橡胶产品,尤其是像轮胎一类的大型橡胶制品普遍存在过硫化的情况下,通过对其硫化温度的测定,尔后制定一个尽量合理的硫化工艺条件,对产品质量水平的提高和工厂经济效益的增加是何等的重要。

值得向橡胶行业同仁们提示的是,目前

一般的硫化测温仪供应商,仅能向用户提供测温仪主机,而不能向用户同时提供测温试验必备的实用资料,有的甚至连测温用热电偶或补偿导线都无法配套供应,即使能够供应的,其导线外覆绝缘包皮也均为不能耐较高温度的普通橡胶材料,因而使测温者无法通过测温获得更多的试验结果,更不能针对测温制品所用胶料的硫化速率和硫化平坦性在配方中提出定量要求,甚至测不到制品硫化过程中完整的温度分布。我们在向用户提供测温仪一系列型号而满足不同使用者要求的同时,还随机附送一套约有9万字篇幅的测温试验必用资料,使用户不仅由此而掌握测温的全部技术,并且可以比较全面地分析测温制品的硫化状态及其整体匹配,还可对制品配方的调整提出较准确的定量要求。

6 结语

橡胶厚制品,尤其是多层多部件的复合制品的硫化,要获得一个良好的硫化状态,首先各部位用胶硫化特性应有良好的匹配,同时尚需选定一个可以与之相适应的硫化工艺条件。

采用阿累尼乌斯方程式进行等效硫化时间计算的本方法,可对制品的硫化状态进行较为准确的分析评价,这对于提高制品硫化质量和设备的利用效率,节省动力和能源的消耗都有很大的实用意义。

我们经过近20年的应用开发,向市场推出的从简易型到笔记本电脑式高档型硫化测温仪系列产品,可以最大限度地满足不同用户的使用要求。并在测温、等效硫化时间计算与制品硫化状态分析等方面提供了一整套更加简捷、精确的实用技术。

参考文献

- 1 霍夫曼 W(德). 橡胶硫化与硫化配合剂. 王梦蛟译. 北京:石油化学工业出版社,1975. 30

Determination of Curing Temperature and EV Time for Thick-walled Rubber Article

Fu Yanjie

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract A direct measurement used to determine the heat history at various parts of thick-walled rubber article during vulcanization was proposed. The thermo-couples were embedded in the specified parts to measure the changing temperatures there. The EV time relative to the standard temperature at said parts during anisothermal curing process was calculated with the relative curing rate table. Then the resultant EV time was compared to the optimum cure time of corresponding semi-product at the standard temperature to obtain the practical curing state. It was found through the measurements of some thick-walled rubber articles with the said method that the measuring results could reflect the reality during vulcanization.

Keywords vulcanization, thick-walled rubber article, curing temperature, EV

白色硫化胶的制备

白色胶料在胶鞋行业中应用较为广泛。白色胶料在未硫化前一般都有理想的白度,而硫化后则会发生不同程度的泛黄变色,使胶料的白度下降。云南个旧制鞋厂以生产配方为基础,采用现有原材料,应用正交试验的方法考察了主要原材料对硫化胶白度的影响,经过新的配方设计,获得了理想的生产配方。

根据生产经验,把对胶料白度影响较大的硫化体系以及钛白粉、立德粉、LEE 白滑粉作为考察因素,用正交法定出试验配方,再将按试验配方制备的胶料成型成薄片,放入硫化罐内硫化后进行对比,以目测对比打分的方式评价试验胶样。

选用 7 因素 3 水平和 2 因素 2 水平以及正交表 L_{18} 进行试验(见表 1)。基本配方为: NR 100; 软化剂 8。

试验表明,在白色胶料配方设计中,硫磺用量宜大一些,这样可使胶料在硫化时有较

表 1 L_{18} 因素和水平

因 素	水 平		
	1	2	3
硫黄	2.1	2.2	2.3
促进剂 M	0	0.6	1.2
促进剂 D	0	0.3	0.6
促进剂 DM	0	1.0	2.0
活性氧化锌	3	3.5	4
钛白粉	20	25	30
硬脂酸	1	1.5	2.0
LEE 白滑粉	0	50	—
立德粉	0	50	—

高的交联密度,胶料硫化后不易泛黄变色,从而保证胶料的白度;促进剂 D 对硫化胶白度影响较大,最好少用或不用;硬脂酸和活性氧化锌对胶料的白度无不良影响,可根据实际情况采用高量配合;钛白粉的用量以 30 份左右为宜;立德粉会使白色胶料色泽暗淡,且胶料硫化后极易泛黄,制备特白胶料时不宜使用;LEE 白滑粉可提高胶料白度,且胶料色泽明亮,胶料硫化后不易泛黄,是较为理想的增白剂。

(云南个旧制鞋厂 聂 勇 供稿)