

橡胶硫化仪的概况

刘心慧, 高 健

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 阐述橡胶硫化仪的工作原理和结构以及胶料硫化特性的测试方法, 分析硫化仪技术参数对测试结果的影响, 介绍国内外胶料硫化特性试验方法标准和硫化仪标准, 概述硫化仪的校准方法和技术进展。

关键词: 硫化仪; 硫化特性; 试验方法; 标准; 校准

1 硫化仪的工作原理和结构

橡胶硫化是在一定温度、压力和时间条件下分子链发生交联, 形成立体的网状结构, 从而制约分子链相互移动, 使材料塑性消失, 弹性增强, 模量增大, 从而改变材料的物理性能。

为使胶料达到要求的性能, 必须确定最佳的硫化条件。温度、压力、时间是胶料硫化的3个要素。硫化仪是对胶料硫化过程特性变化进行连续测试的仪器总称, 它可表征胶料硫化全过程特性, 测得硫化曲线和硫化特性参数。

硫化仪测试具有连续、快捷、精确、方便和省料等优点, 其应用广泛, 并得到不断改进和完善, 自动化程度和测控精度不断提高。

在胶料硫化过程中, 随着硫化时间的延长, 胶料的交联程度增大, 橡胶分子的移动性降低, 胶料模量增大。随着模量增大, 胶料在一定应力下产生的应变减小或产生一定应变所需的应力增大, 也就是说通过测定一定应力下胶料产生的应变或胶料产生一定的应变所需的应力可反映胶料模量, 从而得出胶料的交联程度。硫化仪根据胶料剪切应力与交联密度成正比或剪切应变与交联密度成反比的基本原理来测定胶料硫化特性。

硫化仪经过近60年的发展, 种类多样。目前广泛使用的硫化仪有圆盘振荡硫化仪(有转子硫化仪)、无转子硫化仪。其中, 无转子硫化仪应用越来越广泛, 它又分为两模间往复相对运动的线性剪切硫化仪、模腔边缘扭转振荡的无密封剪切转矩无

转子硫化仪和模腔边缘扭转振荡的密封剪切转矩无转子硫化仪。常用的产品有美国孟山都(阿尔法)公司的R100, R100S, ODR2000和MDR2000型硫化仪, 英国华莱士的MKV II型硫化仪, 德国GOTTERT公司的RT2000型硫化仪, 日本的JSR-III和RLR-3型硫化仪。这些硫化仪反映出产品结构改进和测控技术、数据处理技术的进步。

目前, 我国生产和进口的硫化仪主要有圆盘振荡硫化仪以及无密封和密封无转子转矩硫化仪。有转子硫化仪的结构及其各部件功能如下: 气缸控制启模和闭模并使模腔保持一定压力。上模和下模闭合形成模腔, 下模中心开孔, 孔可插入转子轴, 转子定位后由弹性夹头夹紧, 由驱动传动装置(由电机、减速机、偏心块、连杆、传感梁、夹紧机构等构成)使转子做 $\pm 1^\circ$ 或 $\pm 3^\circ$ 的摆动; 上模体和下模体分别设置加热器和测温元件, 并与温度显示和控制仪表连接, 使模腔温度控制在设定范围内; 应力-应变传感梁在驱动转子往复摆动中测量胶料受剪切变形时产生的反转矩(力), 转矩(力)信号传至测力仪表[显示记录转矩(力)], 从试验开始至结束仪表全程记录转矩(力)的变化。

2 胶料硫化特性测试

硫化仪模体预热至试验温度, 将准备好的试样放入模腔, 闭模, 启动驱动装置, 转子(或下模)以一定的频率和振幅摆动, 转矩传感器测量反转矩(力)并将信号传送至测力仪, 由测力仪显

示并记录转矩(力)信号。随着胶料硫化程度增大,转子转矩(力)增大,硫化过程结束时停机。记录仪记录试样从加热流动、初始硫化到硫化完成全过程的变化情况。转子摆动是 0° 到正、负振幅的振荡摆动,其对胶料施加的剪切形变在振幅范围内呈周期性变化,产生的转矩(力)也呈周期性变化。硫化仪记录的胶料硫化曲线是正弦曲线;将连续记录的正弦曲线最大值进行拟合处理,得到圆滑的包络曲线,如图1所示。图1中,(1)为有最大值的硫化曲线, $F_{\max}(1)$ 对应的时间为 $t_{\max}$; (2)为平坦的硫化曲线, $F_{\max}(2)$ 对应的时间为 $t_{\max}$; (3)为继续增高的硫化曲线, $F_{\max}(3)$ 对应的时间为 t_e 。

硫化仪测得的典型硫化曲线和计算方法如图2所示。

从硫化特性曲线可得以下硫化参数:转矩(力)[最小转矩(力) F_L 、特定时间转矩(力) F_t 、最大转矩(力) F_H 、稳定增长特定时间转矩(力)]、时间(起始硫化时间 t_{10} 、中间硫化时间 t_{50} 、正硫化时间 t_{90} 等)、硫化速率。

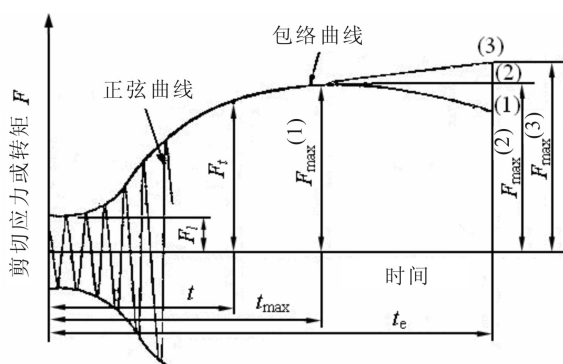


图1 硫化正弦曲线和包络曲线 $F=f(t)$

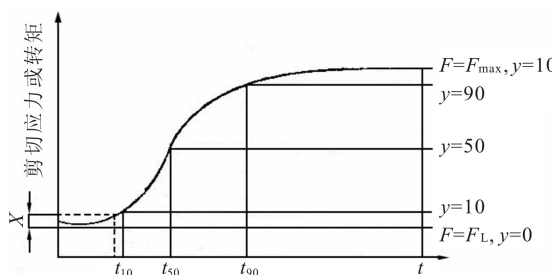


图2 典型硫化曲线及计算方法示意

在胶料配方设计和橡胶制品生产过程中,硫化仪除广泛用于胶料质量控制外,还用于原材料性能检验,是胶料硫化动力学的测试工具。

3 硫化仪技术参数对测试结果的影响

硫化仪参数主要为测试温度、转子(或模型)振幅和振动频率、测力系统精度。

3.1 温度

胶料硫化是一种化学反应过程,据范特霍夫定律,胶料温度每升高 10°C ,硫化反应速度就增大1倍,具有良好的控温性能是硫化仪最基本的、也是最重要的要求。

硫化仪温度控制包含动态调控速度和稳态测控精度,即调控温度尽快达到试验温度,测试过程中温度稳定在试验温度范围内。

3.2 振幅

随着转子(或模型)振幅增大,转矩(力)增大。增大转子(或模型)的振幅有利于提高测力灵敏度,但振幅过大易造成试样与转子盘(或模腔)间打滑,导致硫化曲线变形。

3.3 振动频率

转矩(力)小时,随着转子(或模型)振动频率增大,转矩(力)增大;随着转矩增大,转子(或模型)振动频率的影响变小。

3.4 转矩(力)测量系统

转矩(力)测量系统的灵敏度和精度直接影响测试的硫化曲线准确度,故应尽量提高转矩(力)测量系统精度,消除附加转矩(力)的产生;此外,模腔的构形和清洁度、试样体积等对转矩(力)测量值产生一定影响。

硫化仪结构不同,试样厚度、受热情况和应变状况不同,测得的硫化特性数据不同,无可比性。但同型号硫化仪的测试数据具有可比性,其重复性、稳定性应符合要求。

4 试验方法和仪器标准

4.1 试验方法标准

为保证胶料硫化特性测试的准确性,各国对硫

化仪的试验方法制定了标准,规范了硫化仪的基本参数和试验程序。

4.1.1 有转子硫化仪

1974年起,我国研制和生产的HL-I和HL-II型有转子硫化仪得到广泛应用,1976年我国为此类硫化仪制定了部颁标准HG 4-826-76《橡胶胶料硫化特性测定方法》。1977年国际标准化组织(ISO)发布了ISO 3417—1977《用橡胶摆动圆盘硫化仪测定橡胶的硫化特性》,以后又进行了修订。我国硫化仪的生产和应用逐渐走向国际化,试验方法也随ISO的修订进行修订。我国等同采用ISO 3417—1991修订了GB/T 9869—1997《橡胶胶料硫化特性测定(圆盘振荡硫化仪法)》。

4.1.2 无转子硫化仪

1983年ISO发布ISO 6502—1983《用橡胶无转子硫化仪测定硫化特性》,其后修订为ISO 6502—1991。20世纪90年代我国进口此类产品增多,同时开始批量生产无转子硫化仪。1996年我国等效采用ISO 6502—1991制定了GB/T 16584—1996《用橡胶无转子硫化仪测定硫化特性》。ISO 6502—1999《橡胶硫化仪使用指南》代替ISO 6502—1991,此版标准针对各国硫化仪的工作原理和结构不同,涵盖了多种形式的硫化仪参数指标及硫化特性测试方法。我国等同采用ISO 6502—1991的标准为GB/T 25286—2010《橡胶硫化仪使用指南》。

国内外橡胶硫化特性试验方法的主要技术参数见表1和2。

4.2 仪器标准

在国外,一般在硫化特性试验方法标准中规定对硫化仪的要求。我国为保证硫化特性试验方法的有效实施,根据试验方法标准的有关要求和硫化仪生产和使用状况,20世纪80年代制定了有转子硫化仪标准以规范仪器的生产和配套试验方法,国家专业标准为ZB N 72022—1989《橡胶圆盘振荡硫化仪技术条件》,1998年该专业标准修订为行业标准HG/T 3121—1998《橡胶圆盘振荡硫化仪技术条件》。1991年制定JJG(化)101—1991《橡胶圆盘摆动硫化仪检定规程》。2003年制定HG/T 3709—2003

《无转子硫化仪技术条件》,配套GB/T 16584—1996的实施。

我国硫化仪标准的主要技术参数见表3。

5 仪器校准

硫化仪模腔尺寸只进行初始校准。闭模力变化不大,一般不进行周期校准。

5.1 闭模力校准

将负荷传感器置于上、下模之间,合模测定闭模力。

5.2 转矩(力)校准

(1)用校准圆盘和砝码校准。有转子硫化仪将带轴的圆盘插入下模转子孔固定,圆盘圆周固定的钢丝绳通过滑轮后下挂砝码,从砝码质量和圆盘半径计算转矩(力)。无转子硫化仪将钢丝绳固定在转动模型上,经滑轮后下挂砝码来校准转矩(力)。

(2)用转矩(力)弹簧杆标准器校准。用经过定标的转矩(力)弹簧杆标准器装于上、下模间并固定,启动模型摆动一定角度,测校转矩(力)。

(3)用标准转矩(力)传感器校准。将标准转矩(力)传感器装于上、下模间并固定,对标准转矩(力)传感器施加一定转矩,读出硫化仪转矩(力)值,两者进行比对。

5.3 振幅(摆角)校准

(1)用校准圆盘和百分表等校准。校准圆盘的钢丝绳经滑轮后下挂砝码,砝码下接触百分表表头。圆盘摆动带动砝码运动,百分表显示行程,从而计算出圆盘振幅。

(2)用摆角和百分表校准。在上、下模中心轴线上装一中心轴,轴上装一与轴垂直的摆杆,模体带动摆杆一起摆动,摆杆拨动百分表,从百分表读数计算振幅。此法仅适用于较小振幅。

5.4 温度校准

以硫化仪上、下模模腔壁作为上、下模的测温区,用测温模型进行测量。此法能清楚地区分上、下模温度,测试温度准确、稳定、重复性好。在操作过程中应注意测温模型上、下部的导热金属表面

表1 国内外橡胶硫化特性试验方法的主要技术参数之一

项 目	ISO 3417	ASTM 2084	Γ OCT 12535	BS 1673	NFT 43-015	SRIS 3105	GB/T 9869
模腔直径/mm	41.9 ± 0.10	41.91 ± 0.03	41.91 ± 0.10	41.91 ± 0.03	41.91 ± 0.03	41.91 ± 0.03	41.91 ± 0.01
模腔高度/mm	5.35 ± 0.01	5.35 ± 0.01	5.35 ± 0.01	5.35 ± 0.01	5.35 ± 0.01	5.35 ± 0.13	5.35 ± 0.01
转子圆盘直径/mm	35.55 ± 0.01	35.55 ± 0.03	35.55 ± 0.01	35.55 ± 0.03	35.55 ± 0.01	35.55 ± 0.01	35.55 ± 0.01
试样体积/cm ³	8	8 ~ 11	8	8	8	8	8
振动频率/Hz	1.7 ± 0.1, 0.05 ~ 2.0	1.7 ± 1% ¹⁾	1.7 ± 0.1	1.7, 0.05, 0.17	1.67, 0.05, 0.17	1.7, 0.17, 0.05, 0.1	1.7 ± 0.1, 0.05 ~ 2.0
振幅/(°)	± 1.00 ± 0.02, ± 3	± 1.00 ± 0.03	± 1.00 ± 0.02, ± 3, ± 5	± 1.00 ± 0.02, ± 3.00 ± 0.03	1.00 ± 0.02, 3.00 ± 0.03	1.00 ± 0.03, ± 3.00 ± 0.03	± 1.00 ± 0.02
试验温度精度/℃	± 0.3	± 0.5	± 0.5	± 0.5	± 0.5	± 0.3	± 0.3
试样至150℃的 时间/min	3	4	2				2
测力系统精度/%	± 0.5	± 0.5					± 0.5
闭模力/kN	11.0 ± 0.5	11.0 ± 0.5					11.0 ± 0.5

注：1) 原文如此。

表2 国内外橡胶硫化特性试验方法的主要技术参数之二

项 目	ISO 6502	ASTM D 5289	GB/T 16584	ASTM D 6204-05 ¹⁾	ISO/DIS 13145 ²⁾
模腔直径/mm	尺寸公差 ± 0.2%, 无转子 $\phi 40$, 分离角 7 ~ 18°; 线性 $\phi 44$	$\phi 40 \pm 2$, 分离角7 ~ 8°	旋转 $\phi 40 \pm 2$, 分 离角7 ~ 18°; 线性 $\phi 30$		$\phi 40$
模腔高度/mm	中心间隙: 无转子 0.5; 线性2	中心间隙0.5, 密封形 边缘0.1; 非密封形 边缘0.02 ~ 0.20	中心间隙0.5, 边 缘0.05 ~ 0.20	中心间隙0.45 ± 0.05 分离角7 ~ 10°	
转子圆盘直径/mm	公差 ± 0.03%				
试样体积/cm ³	无转子 ≤ 5	3 ~ 5	3 ~ 5	5 ~ 6	5 ~ 6
振动频率/Hz	1.7 ± 0.1, 0.05 ~ 2	1.7 ± 0.1, 0.5 ~ 2	1.7 ± 0.1, 0.5 ~ 2	频率扫描 0.03 ~ 30	± 0.1, ± 0.005
振幅/(°)	有转子 ± 1, ± 3; 无 转子 ± 0.1 ~ ± 2; 线 性 ± 0.01 ~ ± 0.1	± 0.5, ± 0.1 ~ ± 3.0	± 0.5, ± 0.1 ~ ± 2.0	应变扫描 ± 0.5	
试验温度/℃	(100 ~ 200) ± 0.3	110 ~ 200, 标准160 ± 0.3 试样内温差 ± 1	(110 ~ 200) ± 0.3 试样内温差 ± 1	温度扫描(40 ~ 200) ± 0.5	60 ~ 220, 试验100 ± 0.3
试样至150℃ 的时间/min	线性1.5, 无转子 33	1.5	1.5	1	
测力系统精度/%	± 1	≤ 0.5	< 1	± 1	± 1 响应时间 < 1 s
闭模力/kN	有转子11.0 ± 0.5, 无转子7 ~ 8	8	8	11	> 7

注：1) 测未硫化胶流变性能；2) 测胶料粘度和应力松弛。

表3 我国硫化仪标准主要技术参数

项 目	HG/T 3121—1998 (有转子)	HG/T 3709—2003 (无转子)
模腔直径/mm	41.9 ± 0.1	40 ± 2, 分离角7 ~ 18°
模腔高度/mm	5.35 ± 0.01	中心间隙0.5
转子圆盘直径/mm	35.55 ± 0.01	
振动频率/Hz	1.7 ± 0.1, 0.050 ± 0.002	1.67 ± 0.01, 0.05 ± 0.002
振幅/(°)	1.00 ± 0.02, 3.00 ± 0.03, 5.00 ± 0.05	0.5 ± 0.01, 1 ± 0.02, 3 ± 0.03
试验温度/℃	(100 ~ 200) ± 0.3, 分辨率0.1	(50 ~ 200) ± 0.3, 分辨率0.1
恢复至试验温度时间/min		1.5
测力系统精度/%	0.5	± 0.5, 线性度 ± 0.5, 空载转矩 < 1 dN · m
闭模力/kN	11.0 ± 0.5	8

与上、下模的模腔表面良好接触, 模体外围需适当保温, 确保温度稳定后才读数。

6 仪器改进

硫化仪的改进主要体现在结构更合理, 操作更便捷, 参数控制和测量精度更高, 数据采集和处理更简捷、准确, 功能更多等方面。在应用过程中, 硫化仪各项技术不断创新, 同时也随着相关专业技术的发展, 特别是电子测控技术和计算机技术进步而日臻完善。

有转子硫化仪不是直接加热转子, 而由上、下模体向模腔内试样传热, 故从装填试样到升温至试验温度的时间较长, 还会由于转子轴的导热造成模腔内的温度分布不均。有研究提出用加热器直接加热转子, 使模腔温度迅速达到试验温度, 以较好保证和控制试验温度, 更准确测试等温硫化曲线, 但转子的安装定位和夹持难度增大。

有转子硫化仪转子摆角精度受驱动系统中摆杆长度、偏心距尺寸精度、转子夹紧定位精度、摆杆(应变梁)形变和转子扭转刚度等因素的影响。前几个因素由仪器制造精度决定, 而摆杆应变梁的变形则随转矩增大而增大, 转子轴, 特别是电加热转子轴转角损失在转矩增大时也增大。转矩和摆角之间呈线性关系, 有研究提出用计算机对转矩变化引起的摆角偏差进行修正, 以减小摆角误差。

硫化仪以微机控制采集和处理数据, 以包络曲线表征胶料硫化特性, 自动取值计算硫化特性参数, 取值和计算快捷、准确。

无转子硫化仪的推出是硫化仪的重大进步, 它

减小了试样体积, 加速了试样升温速度, 大大改善了模腔中试样温度的均匀性。增大了扭转驱动部件的刚性, 减小了振幅随转矩增大而产生的偏差, 应用日益广泛。部分型号无转子硫化仪的主要技术参数见表4。可以看出, 与有转子硫化仪相比, 无转子硫化仪的各项性能有所提高。

7 流变性能测试

橡胶加工除硫化工序外, 还有塑炼、混炼、压延、挤出、成型、模压、注压等多种工序, 这些工序中胶料在外力作用下产生流动或变形, 橡胶分子间未交联, 这种现象称为流变。胶料的流变性能也是橡胶加工过程中重要的工艺特性, 其主要的工艺条件是加工温度和剪切速率。

硫化仪也可用于测定胶料硫化前的流变性能。一般硫化仪只能有1~2种剪切速率, 不能满足上述加工工序的多种剪切速率要求, 同时其测量值的参考性有限。为此, 以测试流变性能为目的的剪切式多功能流变仪(橡胶加工分析仪)得以产生并运用。橡胶加工分析仪的模腔和两模间相对运动形式与无转子硫化仪无差异, 但振动频率和振幅范围更大, 剪切速率范围为 $10 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$, 测量和可输出的参数有弹性转矩 S' 、粘性转矩 S'' 、复合转矩 S^* 、弹性剪切模量 G' 、损耗剪切模量 G'' 、复数剪切模量 G^* 、损耗因子 $\tan \delta$ 等。它可根据试验条件设定温度和剪切速率, 可进行频率扫描、应变扫描、温度扫描, 通过应变、频率和温度变化表征胶料在密炼机、挤出机中流动的情况, 辨别胶料加工性能、生热和耐老化性能差异, 模拟不同速度下轮胎胶料的

应变性能,推测轮胎行驶状况。橡胶加工分析仪的测试结果与门尼粘度计测试结果具有很好的相关性,且准确性优于门尼粘度计测试结果;橡胶加工分析仪在橡胶加工性能测试分析中的应用日益广泛。

美国材料实验协会(ASTM)和ISO制定了用硫化仪测定未硫化胶流变性能的标准。ASTM D 6601-2为用无转子硫化仪测定胶料硫化和硫化后动态特性的标准。ISO/DIS 13145为无转子密封摆动剪切硫化仪测定胶料粘度和应力松弛的标准。

随着硫化仪和橡胶加工分析仪性能的不断改进,其应用将更加广泛,但目前还不能代替门尼

粘度计、塑性计、应力松弛试验机等。应根据实际用途来选用硫化仪(流变仪)或橡胶加工性能分析仪。在日常生产中为控制生产过程质量首选硫化仪测试胶料硫化特性,其价格较低,实用性较好;在科研中多用橡胶加工分析仪研究胶料性能。

8 结语

科技的发展推动硫化仪成为形式多样、操作简便、精度较高的胶料性能测试仪器。硫化仪今后的发展方向是进一步提高自动化程度、数据处理功能和数据准确性,简化操作规范,增加数据输出形式,实现胶料的在线质量检控。

表4 部分型号无转子硫化仪主要技术参数

型 号	试验温度/℃	恢复至试验温度 时间/min	试样体积/ cm ³	振动频 率/Hz	振幅/(°)	测力系统 精度%	闭模力/ kN
国产LH-II	(100~200)±1	4~6	8	0.05	±3.0		9.8
国产GK-100	(100~200)±0.5	4~6	8	1.67	±1.0, ±3.0, ±0.5		11
国产R100E	(室温~200)±0.2 分辨率±0.1	1.5		1.70	±1.0, ±3.0	±0.5 分辨率0.1 dN·m	11
国产P3555	~200±0.1			1.67	±1.0, ±3.0	分辨率0.01 dN·m	
国产RC2000E	(室温~200)±0.2 分辨率±0.1	1~1.5		1.70	±0.5, ±0~±3	±0.5 分辨率0.1 dN·m	11
国产MDR2000	(室温~200)±0.2			1.70	±0.5, ±1.0	分辨率0.1 dN·m	
国产MR-C3	(室温~200)±0.1 分辨率±0.1			1.67	±0.5, ±1.0	分辨率0.01 dN·m	
华莱士MK-VII	(室温~250)±0.5		0.46	14(次·min ⁻¹)	直线0.4(mm)		
华莱士硫化分析仪	~300±0.3	0.1	0.003	1.67	±0.5		8
GOTTERT RT 2000	~250±0.5	0.25	2.9~9.0	0.17, 0.83	±0.2, ±0.5, ±1.0		
孟山都R100	(100~200)±0.3	4.5~6	8	1.67	±1.0, ±3.0, ±5.0		11
孟山都ODR2000	(100~200)±0.3		9	1.67	±1.0, ±3.0		11
孟山都MDR2000	(100~200)±0.3	0.8		1.67	±0.5, ±1.0, ±3.0		11

注:除GOTTERT RT 2000型硫化仪温度调控方式为PD/PID、国产LH-II型硫化仪温度调控方式为时间比例外,其余硫化仪温度调控方式为PID。

Overview of Rubber Curemeter

Liu Xinhui, Gao Jian

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: This paper describes the working principle and structure of rubber curemeter, and the test methods of vulcanization characteristics. Firstly, the influence of the rheometer technical parameters on the test results was analyzed. Then, the corresponding national standards and international standards in regards to the test methods and curemeter were introduced. And the calibration methods and recent technological progress of rubber curemeter were summarized.

Keywords: curemeter; curing characteristic; test method; standard; calibration

信息·资讯

2013年美国轮胎销售量有望增长1.57%

据美国橡胶制造商协会(RMA)预测,2013年美国轮胎销售量有望增长1.57%,达到2.9亿条。其中,轻型载重汽车和载重汽车原配轮胎的销售量预计比2012年增长近13%,替换轮胎销售量增长

1.3%。

该预测是基于美国2013年经济有望增长2.5%,由此将带来汽车里程增长而得出的。

邓海燕

印度天然橡胶消费量下降

据印度橡胶局发布的数据:2013年6月,印度天然橡胶产量为5.40万t,同比下降12.9%;消费量为8.20万t,同比下降2.3%。轮胎需求放缓是天然橡胶消费量下降的主要原因。

印度汽车轮胎制造商协会(ATMA)称,汽车

行业增速放缓,近9个月汽车原配轮胎市场需求持续走弱,原配轿车轮胎市场尤为明显,这也影响了天然橡胶进口。2013年6月,印度天然橡胶进口量为1.97万t,同比下降4.97%。

郭 朱

欢迎参加第九期轮胎结构设计技术高级培训班(10月11-23日 北京)