

子午线轮胎硫化温度的测定

韩雷 沈世刚 栗波 林化 刘淑梅

(桦林集团有限责任公司 157032)

摘要 采用 ZLW 型智能硫化测温仪对现行配方及工艺下 9.00R20 14PR 轮胎硫化过程中的温度变化进行了测定,并进一步分析了其硫化程度。结果表明,轮胎各部位胶料在现行工艺下都存在一定程度的过硫化,而且有的部位过硫化程度还相当严重(按硫化仪数据统计分布在 189 %~523 %,按平板硫化机数据统计分布在 43 %~200 %)。分析认为,有必要缩短现行硫化时间并对部分胶料的硫化特性进行调整。

关键词 子午线轮胎,硫化温度,测温仪,过硫化

多年来,我公司生产的各种规格子午线轮胎一直沿用国外引进技术的硫化条件。由于我们与国外轮胎生产中使用的原材料、设备、能源和人员状况等存在明显的差异,因此完全套用引进技术的条件是欠妥当的,有必要对其进行适当的修正。修正的方法是对现生子午线轮胎外胎硫化温度与硫化时间重新进行测定,利用测得的数据,制定出最佳的硫化条件。

轮胎在硫化过程中,热总是由模型经外层传递到中心部位去的。橡胶是热的不良导体,轮胎又是一种典型的厚橡胶制品,因此其内部存在明显的温度梯度,这就会造成轮胎各部位的硫化程度不同。科学地确定硫化温度与硫化时间这两个条件,应以在硫化结束时轮胎各部位胶料均获得最佳硫化程度为原则。通常的做法是先对轮胎各部位进行实际硫化温度的测定,再将各部位的受热历程转换为半成品实验室硫化温度,即所谓的基准温度下的等效硫化时间,求得各部位的 actual 硫化程度,再与半成品在基准温度下的正硫化时间进行比较分析,最终得到最佳的硫化时间和硫化温度。

1 实验

1.1 被测轮胎

现生产的 9.00R20 14PR 子午线轮胎。

1.2 主要试验设备

(1) 用北京橡胶工业研究设计院研制的 ZLW-16 型智能硫化测温仪进行硫化温度的测定。它允许配置 16 对测温热电偶进行多点测

定,定时自动记录各点温度,并自动给出以阿累尼乌斯方程式和温度因数为 2 的两种方式计算所得的等效硫化时间。配套的 E 型(镍铬-康铜)热电偶直径 0.36 mm,外覆耐高温的聚四氟乙烯绝缘包皮。

(2) 用美国孟山都产 MDR-2000 型无转子硫化仪,在不同硫化温度下测定被测轮胎各部位用胶的硫化反应活化能,并在 151 °C 下测定各胶料于正硫化时间和不同过硫化时间下的滞后损耗角。

1.3 轮胎测温部位的选择

利用热电偶测温,首先要确定轮胎内部的测温点,选择那些重要而又具有代表性的部位为最佳测温点。在如图 1 所示的轮胎断面上,在轮胎各部位的界面处,共选定 12 对热电偶埋置点。为叙述方便,本文仅选取最具代表性的 5 个测温点予以说明。

1.4 埋线与测温

将预先制备好的 E 型热电偶按图 1 所示的位置,在轮胎成型操作中按顺序进行埋线,埋线过程中,热电偶不要相互搭接,同时要留有足够的伸展长度,以防止在合模定型时被拉断。测温轮胎装入硫化机后,测温热电偶经模型合模开口处引出机外,经 10 m 长的热电偶补偿导线电缆与 ZLW-16 型智能硫化测温仪相连,硫化计时开始后,测温仪即按规定的的时间间隔记录各测温点的硫化温度值。在轮胎硫化结束出模之后,继续测定各部位温度直至降至 80 °C 为止。

试验结束后,测温仪自动给出各测温点在不同硫化时间下的温度值及其相对于基准温度

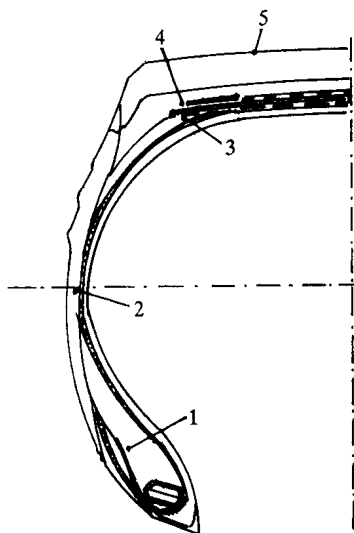


图 1 轮胎测温部位示意图

1—胎圈(钢丝圈外上 2 cm 处);2—胎侧-胎体(胎侧);
3—胎体-带束层(肩部);4—带束层-胎面(肩部);
5—胎面-模型(冠部)

151℃下的等效硫化时间。

1.5 测温轮胎所采用的硫化工艺条件

采用现生产 9.00R20 14PR 轮胎硫化工艺条件对测温轮胎进行硫化。具体如下：

内压	0.8 MPa 蒸汽	5.5 min
	一次过热水	0.5 min
	二次过热水	36 min
	冷却水	2 min
	排抽	1 min
	合计	45 min
外压	闭汽	6 min
	正硫化(156℃)	33 min
	排余压	6 min
	合计	45 min

2 结果与讨论

2.1 胶料硫化反应活化能

通过阿累尼乌斯方程式对测温轮胎各部位

用胶进行硫化反应活化能的测定,阿氏方程为

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 K ——硫化反应速度常数;
 A ——常数;
 E ——化学反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 R ——气体常数,其数值为 $0.008\,314$,
 $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;
 T ——化学反应温度, K 。

将方程两边取对数,得

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$$

硫化反应速度常数 K 可以用硫化仪所测得的正硫化时间的倒数予以表征,则上式可表示为

$$\ln t_{90} = -\ln A + \frac{E}{RT}$$

根据测温轮胎各部位选择胎面胶、胎侧胶、胎体胶、带束层胶、胎肩胶和上三角胶等 6 个工艺过程之后的胶料,以 MDR 2000 型无转子硫化仪求得上述各胶料在 151,161,171 和 181℃下的正硫化时间 t_{90} ,根据最小二乘法原理对各胶料的 $\ln t_{90}$ 和 $1/T$ 线性回归,求得一次项因数 E/R ,再乘以气体常数 R ,即得到该胶料的硫化反应活化能。各胶料的硫化仪参数与活化能如表 1 所示。

由表 1 可见,各胶料在间隔 10℃变化的硫化温度下,它们的硫化速度,即所谓的温度因数并非恰好等于 2。另外,硫化反应活化能的高低,反映了这些胶料硫化反应速度与温度依赖关系的大小。

2.2 测温轮胎的内部温度分布

图 2 为被测轮胎各部位在硫化过程中的温度分布曲线。

由图 2 可见,本次硫化机硫化 9.00R20 14PR 子午线轮胎各部位均表现出较快的升温速度,其内部各部位由于与内外硫化

表 1 子午线轮胎测温部位用胶的活化能

部 件	151℃		161℃		171℃		181℃		活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	回归因数
	t_{90}	$\ln t_{90}$	t_{90}	$\ln t_{90}$	t_{90}	$\ln t_{90}$	t_{90}	$\ln t_{90}$		
胎面胶	13.55	2.61	7.37	1.98	3.55	1.27	1.97	0.68	101.7	0.998 3
胎侧胶	18.52	2.92	9.67	2.27	5.07	1.62	2.68	0.99	100.8	0.999 1
垫肩胶	7.27	1.98	3.92	1.37	2.20	0.79	1.27	0.24	90.9	0.999 6
胎体胶	11.80	2.47	4.98	1.61	2.57	0.94	1.40	0.34	110.9	0.999 1
带束层胶	14.87	2.70	7.47	2.01	3.83	1.34	2.08	0.73	103.1	0.999 5
上三角胶	11.42	2.44	6.00	1.79	3.30	1.19	1.85	0.62	95.0	0.999 7

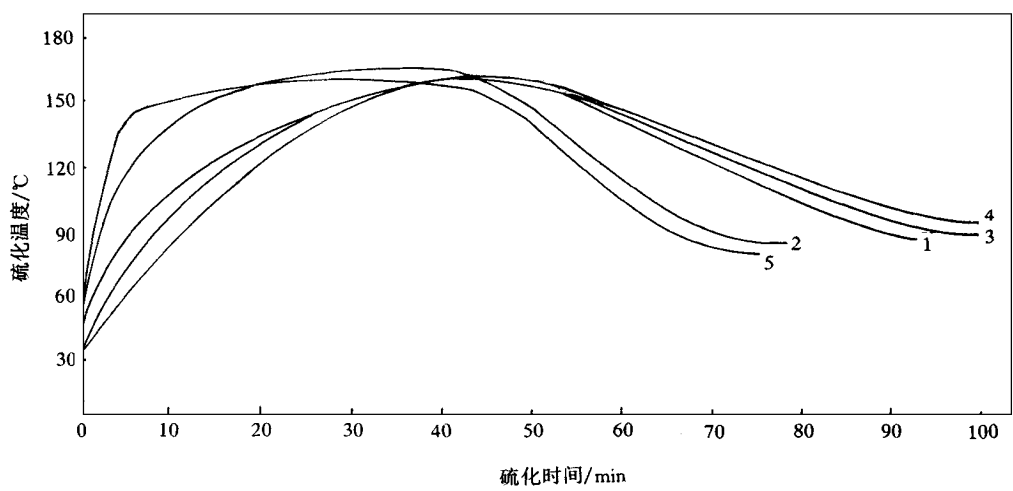


图 2 被测轮胎硫化温度分布曲线

注同图 1

模型的距离不同,存在着明显的温度梯度。在升温阶段各部位因升温速率的不同而形成的快慢顺序,在降温阶段该顺序恰恰相反,这充分显示了橡胶厚制品由于橡胶的不良导热性而存在的硫化特征。

另外,图 2 还显示出,在轮胎硫化结束后的冷却阶段,那些处于轮胎断面内部的各胶料,仍有可观程度的热效应。若能通过有关部件所用胶料硫化速度特性的调整,对硫化后效应加以有效利用,这对改善轮胎产品质量,尤其是提高硫化设备的利用效率,无疑是很有益的。

2.3 硫化程度

表 2 列出了测温轮胎各部位胶料在整个硫化周期之后所获得相对于基准温度 151 °C 下的等效硫化时间。它们分别由 ZLW-16 型硫化测

温仪按阿氏方程和温度因数 2 两种方式自动求出。

表 2 还列出了各胶料所获得的等效硫化时间分别与硫化仪 t_{90} 、平板硫化机正硫化时间相比较后所存在的过硫化程度。

表 2 所示,按现在生产硫化工艺条件进行硫化的轮胎,各部位均存在不同程度的过硫化现象,即使硫化程度相对较低的胎面部位,按平板硫化机正硫化时间计算尚有 43 % 的过硫,若以硫化仪的 t_{90} 作为最适硫化时间时,各部位的过硫化程度则更为可观。

上述的过硫化现象,各部位大多是指在其低受热界面的硫化程度而言的,它们在高受热界面的过硫化应当更严重。

表 2 所列结果还显示出,就整体轮胎的硫

表 2 9.00R20 轮胎硫化测温结果

项 目	测 温 部 位							
	胎圈	胎面-模型	胎侧-胎体	胎侧-胎体	带束层-胎体		带束层-胎面	
胶料	上三角胶	胎面胶	胎侧胶	胎体胶	垫肩胶	带束层胶	胎面胶	带束层胶
活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	95	101.7	100.8	110.9	90.9	103.1	101.7	103.1
受热界面	低	高	低	低	低	高	低	低
正硫化时间(151 °Q/min								
硫化仪(t_{90})	11.42	13.55	18.52	11.80	7.27	14.87	13.55	14.87
平板硫化机	20	30	30	20	20	30	30	30
等效硫化时间(151 °Q/min	53.5	51.2	61.8	64	45.3	44.7	42.8	43
过硫程度/ %								
按硫化仪计	360	278	234	442	523	201	201	189
按平板硫化机计	163	71	106	220	127	49	43	43
等效硫化时间(温度因数为								
2,151 °Q/min	51.2	50.4	61.9	61.9	47.5	47.5	44	44

化状态而言,部分胶料硫化速度的匹配并非合理,它们过硫化程度的差异之大,即说明有对部分用胶硫化速度进行调整的必要性。

另外,表 2 显示出了以固定温度因数 2 与阿氏方程两种方式计算出的等效硫化时间存有一定的差异。

为考察过硫化状态下轮胎和部位用胶物性的变化,对测温轮胎各部位用胶分别以平板硫化机的正硫化时间与本次测温中低受热界面所获得的等效硫化时间进行硫化,除进行常规物性检测外,还以孟山都 MDR 2000 型硫化仪进行了滞后损耗特性的测定,结果如表 3 所示。

表 3 胶料在不同硫化程度下的物理性能(151 °C)

项 目	胎面胶			胎侧胶			垫肩胶		
硫化时间/ min	30	40	51	30	40	62	20	30	45
邵尔 A 型硬度/ 度	66	67	66	60	60	60	64	65	65
拉伸强度/ MPa	29. 2	29. 6	30. 5	21. 3	22. 0	21. 1	29. 6	28. 5	28. 5
300 %定伸应力/ MPa	12. 6	12. 9	13. 7	6. 0	6. 4	6. 0	13. 0	12. 1	12. 1
扯断伸长率/ %	566	566	564	700	691	685	546	539	537
回弹值/ %	47	47	50	50	51	50	59	59	58
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 32	0. 28	0. 40	—	—	—	—	—	—
粘合强度/ (kN · m ⁻¹)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
滞后损耗角/ (°)	5. 75	—	5. 85	8. 38	—	8. 66	4. 12	—	4. 67

项 目	上三角胶			胎体胶			带束层胶		
硫化时间/ min	20	30	53	20	30	64	30	40	45
邵尔 A 型硬度/ 度	62	62	60	76	76	78	76	76	76
拉伸强度/ MPa	29. 2	28. 5	28. 1	28. 5	27. 2	25. 1	26. 8	26. 6	25. 7
300 %定伸应力/ MPa	9. 6	9. 4	9. 6	18. 9	18. 1	16. 3	18. 3	19. 0	19. 0
扯断伸长率/ %	593	591	590	448	438	438	419	406	400
回弹值/ %	54	54	53	53	50	50	50	50	50
阿克隆磨耗量/ cm ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粘合强度/ (kN · m ⁻¹)	—	—	—	10. 4	10. 4	10. 0	8. 7	8. 5	8. 3
滞后损耗角/ (°)	5. 05	—	5. 41	3. 75	—	5. 41	4. 38	—	4. 91

由表 3 可见,各胶料以本次试验所测得的等效硫化时间进行硫化时,与平板硫化机正硫化时间硫化的物理性能比较,就拉伸强度而言,除胎面胶变化不大外,其它 5 种胶料均呈现下降趋势,同时,胎面胶的耐磨性变差,胎体胶和带束层胶与钢丝的粘合性能略呈下降趋势。

表 3 结果还表明,所有胶料的滞后损耗性能,在过硫化状态,即在现行硫化工艺条件下,与其胶料正硫化状态相比均不同程度地变差。上述各种性能的降低以胎侧胶最为明显。

过硫化胶料各项物性,特别是滞后损耗性能变差,必将导致轮胎产品质量的降低,加速轮胎行驶过程中的升温速度,缩短轮胎的使用寿命。因此有必要缩短被测轮胎现行硫化工艺条件中的硫化时间,并对部分胶料配方进行调整。

3 结 论

(1) 以北京橡胶工业研究设计院研制的 ZL W-16 型智能硫化测温仪对现生产 9. 00R20

14PR 子午线轮胎进行硫化机硫化温度测定的结果发现,轮胎内部各部位因与热源距离不同而存在明显的温度梯度,因而在轮胎硫化结束后,各部位的硫化程度也各不相同。

(2) 现生产所用硫化工艺条件的轮胎,存在一定程度的过硫现象,这种过硫导致轮胎多项实用性能,尤其是滞后损耗性能的变差,因而有必要对现行硫化时间进行适当缩短。

(3) 通过测温试验还发现,整体轮胎硫化特性不尽合理,欲使轮胎各部位硫化匹配合理,需对部分胶料的硫化特性进行调整。

(4) 本次测温试验结果说明现生产其它规格轮胎也有进行全面测温试验的必要,依此制定出基本合理的硫化工艺条件,对提高产品质量,降低能源的无形浪费,提高企业经济效益具有一定的作用。

致谢 北京橡胶工业研究设计院傅彦杰高级工程师曾对本工作给予帮助,特致谢意。

Determination of Radial Tire Curing Temperature

Han Lei , Shen Shigang , Li Bo , Lin Hua and Liu Shumei
(Hualin Group Co. , Ltd. 157032)

Abstract The temperature change during vulcanization of 9. 00R20 14PR tire produced with the existent formula and technique is determined by ZLW Smart Curing Temperature Detector ,and the curing state of the tire is analysed. The results show that the overcure occurs more or less in various parts of tire ,and quite seriously in some parts. It is considered from the analysis that it is necessary for the existent curing time to be shortened and for the curing characteristics of compounds in some parts to be adjusted.

Keywords radial tire ,curing temperature ,thermometer ,overcure

荣成橡胶厂采用 QC 法改造压延机

荣成橡胶厂购买的 XY-4 1A1730 型纤维帘布四辊压延机 ,由于设计上存在问题 ,投入使用后即出现压出的挂胶帘布两边过紧过密 ,裁好的帘布两边卷曲的“边密”现象 ,两边必须都撕掉 20 mm 才能使用 ,既费时 ,又费料。

为了解决这一难题 ,决定采用 QC 管理方法和网络计划实行联合攻关 ,对该设备进行技术改造。为此专门成立的 QC 攻关小组 ,从设备、原材料和工艺技术等 3 个方面查找可能存在问题的原因。经过认真分析 ,攻关小组排除了材料、干燥辊温度、前储布架扩布辊、主机前扩布器等多种因素 ,最后认为是由于帘线张力增大后 ,原设备扩布装置达不到使用时的工艺要求所致。

QC 攻关小组决定在主机压延辊前面 ,靠近辊筒的对称部位增加两套扩布装置 ,以平衡帘布中间与两边的扩布效果 ,并制定了详细的改造方案。

由于采用了 QC 管理方法和网络计划 ,大大缩短了改造时间 ,由原计划的 30 天缩短为 25 天 ,并通过试车一次性成功。经使用证明 ,已根本上解决了挂胶帘布的“边密”现象。仅使用 4 513 h 就可比改造前减少损失 6 956 375 元 ,平均每小时减少损失 1 541. 4 元。按每年开机 300 天计算 ,每年即可为企业减少损失 1 109 万元 ,而改造费用仅需 3 000 元。

(山东成山橡胶集团《成山报》社
王茂生供稿)

北京轮胎厂子午线轮胎成型机获奖

由北京轮胎厂研究所、机械分厂研究开发的 JR 系列子午线轮胎成型机 ,近日荣获北京市科学技术进步奖。同时 ,JR500-A 和 JR730-B 型子午线轮胎成型机被认定为 1998 年度国家级新产品。

JR500-A 和 JR730-B 型成型机是用于生产 304. 8~406. 4 mm 轿车和轻型半钢子午线轮胎的关键设备。JR 系列成型机生产技术居国内领先地位 ,每台成本仅是进口同类机的 1/ 4 ,在国内外均有着明显的竞争力。目前该厂正在开发 JR + 2F 一次法子午线轮胎成型机。

(摘自《中国化工报》,1999-05-19)

联信扩大在亚洲的生产能力

美国《史密斯公司报告》1999 年 12 卷 5 期 1 页报道 :

联信公司将扩大在亚洲尺寸稳定型聚酯 (DSP) 纤维的生产能力 ,以满足该地区汽车轮胎工业对这种材料日益增长的需求。该公司说 ,亚洲新崛起的轿车和轻型载重车子午线轮胎市场为用作子午线轮胎骨架材料的 DSP 帘线长期增长提供了机会。联信与中国开平聚酯厂在中国的合资厂的生产能力将得到扩大 ,而且产品将在标准聚酯纱线的基础上增加新一代 DSP 1 ×30 和 1 ×50。联信是第 1 家在中国生产先进的 DSP 产品的公司 ,该厂还将继续生产标准的 DSP 1 ×9 纱线。

(涂学忠摘译)