

配方组分和混炼顺序对白炭黑和炭黑填充胶料流变性能和加工性能的影响

Stéphane Schaal¹, Aubert Y. Coran¹, Syed K. Mowdood²

(1. Institute of Polymer Engineering, The University of Akron USA; 2. Pirelli Tire LLC, USA)

摘要:本工作的目的是研究在各种不同的存储温度下,硫化剂、填料品种(如白炭黑)及其水分含量、混炼程序以及混炼顺序对轮胎胶料流变性能和加工性能损失的影响。流变性能在很宽的剪切速率范围内得到表征。对于延缓胶料存储期间加工性能劣化的发展(假设至少一部分是填料粒子的重新附聚造成的),最有效的配合剂有促进剂 DPG、PEG 和促进剂 CBS,在不是很高的存储温度下(低于 70 °C),后一种尤其有效。考察了两种混炼顺序(①Y 混炼:将白炭黑母炼胶与炭黑母炼胶进行混炼;②全部一次混炼:在一次混炼中,同时将各种橡胶和填料进行混炼)。还观察到,在老化后,Y 混炼胶料的门尼峰(在较低应变速率下开始流动时的应力峰)和挤出物粗糙度(加工性能劣化的表现)的增长比全部一次混炼胶料要慢得多,而且,白炭黑中的水分含量较低和在混炼阶段高温热处理一样,都会导致加工性能的劣化。

中图分类号:TQ330.6⁺1;TQ330.38 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2001)07-0418-07

对用户来说,轮胎的重要性能,如胎面的耐磨性、湿牵引力和近来常说的滚动阻力,在很大程度上取决于胎面胶料的配方。但是仅仅通过调整胶料配方很难同时改善以上 3 项性能。例如,仅改变补强炭黑的品种和用量,很难在提高一种或两种性能的情况下不对第 3 种性能产生负面影响。

早在 20 世纪 70 年代,就知道采用沉淀法细粒子白炭黑与双官能团有机硅烷并用可扩大白炭黑的配合范围。在特定的混炼条件下,白炭黑可以部分或全部替代原配方中的炭黑,而且可以消除胎面磨损和滚动阻力之间的相互钳制。

然而,在胶料中使用白炭黑会给原材料成本和加工性能(硫化前)带来相当大的负面影响。因此,提高加工性能,尤其是存储后未硫化的白炭黑填充胶料的加工性能是一个重要的经济问题,在某种程度上甚至是生态问题。未硫化轮胎胎面胶料的流变性能表征及其与加工性能的关系以前已有过报道。

本工作将重点研究硫化剂等配合剂(逐一考察)、白炭黑品种及其水分含量、混炼程序和混炼顺序对在不同温度下存放后的轮胎胶料流变性能和加工性能下降程度的影响。加工性能

通过对应的门尼峰情况进行评价。每一试样配方都包含一种不同的硫化剂或聚乙二醇(PEG),这些试样在不同的温度下老化以获得加工性能下降(门尼峰增大)的阿累尼乌斯曲线。研究的其它样品则不包含任何硫化剂。

1 实验

1.1 原材料

本研究中所使用的原材料都是可用于目前制备轿车轮胎胎面的产品。两种溶聚丁苯橡胶:SBR I,苯乙烯质量分数为 0.25,乙烯基质量分数为 0.55,重均相对分子质量为 380 000;SBR II,苯乙烯质量分数为 0.20,乙烯基质量分数为 0.60,重均相对分子质量为 240 000,由三元胺和羟基基团进行端基改性。SBR II 的端基可通过酸-碱和氢键机理与炭黑的氧化表面相互作用。SBR I 更适合使用白炭黑填充体系,它未经过化学改性。使用了两种填料:沉淀法白炭黑和炭黑。白炭黑 VN3, BET 比表面积为 $175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 德固萨公司产品;炭黑 Vulcan 1380, 卡博特公司产品。芳烃油 Sundex 8125, Sun 公司产品,作为操作油。蜡和 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(防老剂 6PPD), Vulkanox 4020L G, 拜耳公司产品。另外,还使

用了氧化锌和硬脂酸。在使用白炭黑填充体系时还要使用偶联剂 X50S,即 50 % TESPT 和 50 % 炭黑 N330 的混合物,德固萨公司产品。各种硫化剂,即促进剂 CBS(环己基苯并噻唑次磺酰胺)、促进剂 DPG(二苯胍)、硫黄、添加剂 PEG1000、Carbowax ,联合碳化公司提供,它们的浓度都经过调整,以使其与典型的硫化配方(见表 1)相当。

表 1 典型试验配方			份
组 分	白炭黑胶料	炭黑胶料	
SBR I	100	0	
SBR II	0	100	
白炭黑 VN3	60	0	
炭黑 Vulcan1380	0	60	
硬脂酸	3	3	
偶联剂 X50S	9.6	0	
氧化锌	2	2	
防老剂 6PPD	1.5	1.5	
蜡	1	1	
芳烃油	12	10	
硫化剂 *	变品种、变量	变品种、变量	

注:硫化剂为硫黄,促进剂 CBS、促进剂 DPG 和 PEG1000 中的一种,其用量见文中叙述。

1.2 试样制备

橡胶与其它配合剂的混炼在实验室用凸轮转子布拉本德密炼机上进行。密炼室的容积为 420 mL(包括转子),填充因数调整为 0.7,混炼时转速为 75 r ·min⁻¹,混炼的初始温度为 100 °C。白炭黑或炭黑填充胶料的典型配方见表 1。炭黑填充和白炭黑填充胶料试样的混炼程序如表 2 所示。高于 150 °C的终炼温度和混炼时间都被记录下来。混炼后,所有胶料都要经室温双辊开炼机再混炼 7 min 以达到充分分散(如有必要,在此时加入硫化剂),然后将胶料装

入聚乙烯袋并置于冰箱中等待测试。因为在较低的冰箱温度下(- 10 °C),存储对加工性能(或填料粒子重新附聚)的影响很小,甚或根本没有影响。

1.3 测试条件

流变性。本工作在较宽的剪切速率范围内测试了胶料的流变性能与填料品种、填充量、老化时间和老化温度的关系。当剪切速率很低时(1 ×10⁻⁶~1 ×10⁻² s⁻¹),使用夹层粘度计。这种仪器的试样呈片状,未硫化胶料放置在两个盘片之间并粘附在一起。这两个盘片一个固定,另一个可移动。这样就可以通过蠕变试验测出填充胶料的屈服应力。当剪切速率中等时(1 ×10⁻²~10 s⁻¹),使用可施加压力、多速度、改进的孟山都门尼粘度仪。Montes 及其同事曾对这种仪器进行过描述。对于较高的剪切速率(10~1 ×10⁴ s⁻¹),使用孟山都加工性能测试仪(MPT)考察胶料的流变特性。在以前的文章中曾对这种仪器进行过简短的描述。无论剪切速率如何,除非有特殊规定,所有测试均在 120 °C下进行,测试前试样要先在此温度下预热 10 min 达到热平衡。通过所有上述仪器测得的原始数据计算得到定量流变性参数的必要计算细节都在其它地方另有说明。另外,我们在开炼机上对胶料的混炼质量均进行了优化,即保证胶料中配合剂充分分散,以排除混炼对考察加工性能差异的影响。

加工性能的评价。在最近的工作中发现,加工性能可反向定义为从固定柱塞速度和口型长径比的 MPT 中挤出物的粗糙度,而且加工性能与用改进的多速门尼粘度仪在极低转速(0.1 r ·min⁻¹)下进行初始流动试验所得的门

表 2 试验胶料的混炼程序

时间/ min	炭黑胶料 NSB-03	白炭黑胶料 BuSi-03	程序 01	程序 03	程序 04	程序 05	程序 06
0	聚合物	聚合物	聚合物	聚合物	聚合物	聚合物	聚合物
2	炭黑 + 所有配合剂	白炭黑 + 6PPD 外的所有配合剂	白炭黑 + 6PPD 外的所有配合剂	白炭黑 + 油	白炭黑 + 油 + 偶联剂 X50S	白炭黑 + 偶联剂 X50S	白炭黑
5.5	结束	6PPD	6PPD	其它配合剂	其它配合剂	其它配合剂	其它配合剂
6.5	—	结束	结束	结束	结束	结束	结束

注:混炼起始温度均为 100 °C。

尼峰相关性能很好。因此,在本研究中,加工性能将通过其所对应的门尼峰值进行评价。门尼峰值越大, MPT 挤出物越粗糙, 加工性能也就越差。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系组分和添加剂对流变性能和加工性能的影响

2.1.1 存储时间和温度对门尼峰的影响

被混合的两种不同的母炼胶是:典型的炭黑配方(SBR II+炭黑,称作 NSB-03)和典型的白炭黑配方(SBR I+白炭黑,称作 BuSi-03),具体配方见表1。每一种组分,即促进剂 CBS(1.8份)、硫黄(1.2份)、促进剂 DPG(1.25份)或 PEG1000(1.2份)都在后来7 min的混炼中在开炼机中加入。除了 Carbowax,其它每一组分浓度都是经过选择的,以与典型硫化配方相当。这样,每一混炼胶中只包含有促进剂 CBS、促进剂 DPG、硫黄和 PEG1000 中的一种。包裹在铝箔中的胶片放入冰箱等待门尼粘度测试(测试条件是 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.052 s^{-1})。胶料要在不同温度下存储不同的时间以获得阿累尼乌斯曲线,目的是描述门尼峰随温度增长的动力学。结果见图1~6。

由图1~6可见,所有胶料都是在较高的存储温度下门尼峰增长较快。首先注意到,在添加剂存在情况下,门尼峰的下降可能是由于这些化学助剂会吸附在填料的粒子上,因此减弱

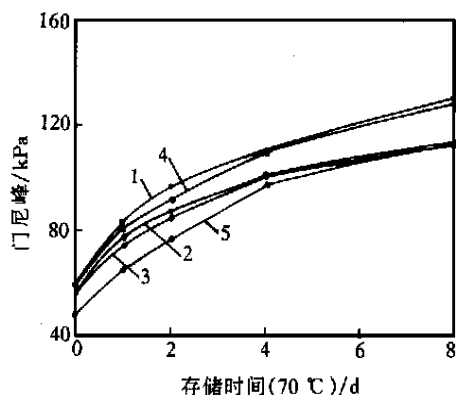


图1 存储时间对白炭黑胶料门尼峰的影响

1—无硫化剂;2—加促进剂 DPG;3—加 Carbowax;
4—加硫黄;5—加促进剂 CBS

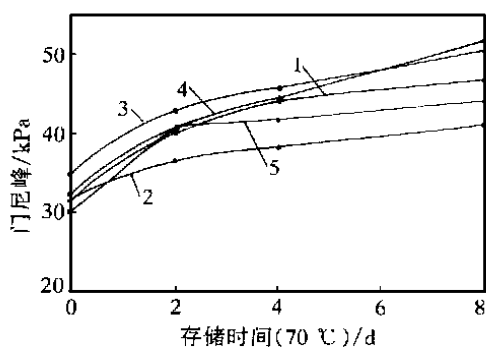


图2 存储时间对炭黑胶料门尼峰的影响
注同图1

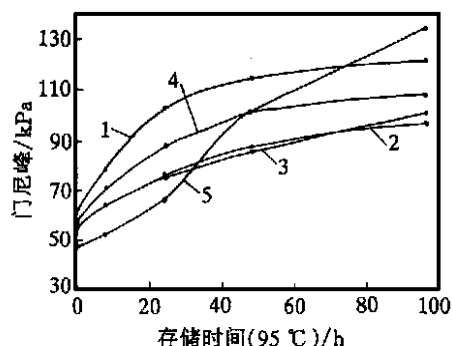


图3 存储时间对白炭黑胶料门尼峰的影响
注同图1

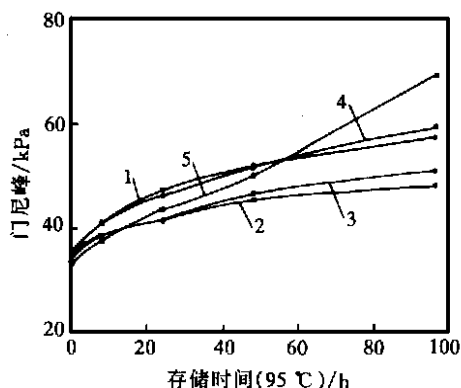


图4 存储时间对炭黑胶料门尼峰的影响
注同图1

了存储期内填料粒子可能重新附聚的粒子间的相互作用。

对于炭黑胶料,不经存储时,所有胶料的门尼峰都十分相似。当在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下存储后,在所有添加剂中加促进剂 DPG 胶料的门尼峰最低。注意到在较高老化温度下发生的情况十分有趣。在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,含促进剂 CBS 的胶料转矩急剧升高,这可能是由于形成了少量的交联。含

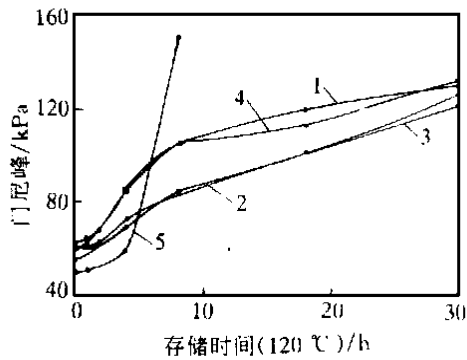


图 5 存储时间对白炭黑胶料门尼峰的影响
注同图 1

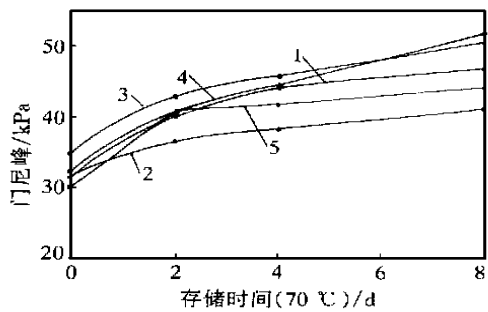


图 6 存储时间对炭黑胶料门尼峰的影响
注同图 1

促进剂 CBS 或硫黄的胶料在 120 °C 下也出现了同样的情况。可以认为,促进剂或其产物可能与炭黑粒子的表面多硫配位化合物发生了反应,从而引入了少量的交联键。

对于白炭黑填充胶料,在 70 °C 存储温度下存储 8 d 后,含 Carbowax、促进剂 DPG 和促进剂 CBS 的胶料的门尼峰值相同,其门尼峰值大约比不加上组分的白炭黑填充胶料和加入硫黄胶料的门尼峰值低 20 %。在 95 和 120 °C 的存储温度下,观察到含促进剂 CBS 和偶联剂 Si69 的胶料出现了与炭黑胶料相同的转矩迅速增大。可能产生的部分硫化也许是由于此时偶联剂释放出一些硫黄并与促进剂 CBS 发生了反应。

通过上述分析可作简要评论。可以看到,通常,对于所有胶料,在所有存储温度下,能够最有效抑制门尼峰增大(即加工性能变差)的两种材料是 Carbowax 和促进剂 DPG。有趣的是,就门尼峰增长动力学来说,用这两种配合剂改性的胶料都有着相似的表现。还需指出,如

果胶料在低到可以避免产生部分交联的存储温度下,促进剂 CBS 比我们前面指出的那两种配合剂更能有效地抑制门尼峰的增大。

2.1.2 加工性能下降速率常数

获得了炭黑填充和白炭黑填充胶料存储中随温度变化的门尼峰增长速率常数 k 。获得 k 值的方法在其它文章中已有叙述。发现 n 的平均值为 1.91,标准偏差为 0.17。因此我们认为门尼峰的增长近似遵循二阶动力学反应。因此在所有 k 值的计算中都取 $n = 2$ 。 k 值以及 MP_{∞} 值(无限长存储时间后门尼峰的估计值)都示于表 3。可以看到,加工性能下降速率常数随存储温度增高而增大。

表 3 门尼峰增长的速度常数

胶 料	存储温 度/ °C	MP_{∞} kPa	k/h^{-1}
白炭黑胶料			
白炭黑	70	168	8.89×10^{-8}
白炭黑	95	130	1.00×10^{-6}
白炭黑	120	145	1.77×10^{-6}
白炭黑 + 硫黄	70	165	9.26×10^{-8}
白炭黑 + 硫黄	95	120	7.31×10^{-7}
白炭黑 + 硫黄	120	170	8.25×10^{-7}
白炭黑 + 促进剂 DPG	70	132	2.03×10^{-7}
白炭黑 + 促进剂 DPG	95	115	3.84×10^{-7}
白炭黑 + 促进剂 DPG	120	140	7.10×10^{-7}
白炭黑 + PEG	70	140	1.37×10^{-7}
白炭黑 + PEG	95	130	2.19×10^{-7}
白炭黑 + PEG	120	170	3.83×10^{-7}
炭黑胶料			
炭黑	70	51	9.27×10^{-7}
炭黑	95	63	1.47×10^{-6}
炭黑	120	65	3.77×10^{-6}
炭黑 + 硫黄	70	74	1.07×10^{-7}
炭黑 + 硫黄	95	68	9.49×10^{-7}
炭黑 + 硫黄	120	75	3.23×10^{-6}
炭黑 + 促进剂 DPG	70	47	5.22×10^{-7}
炭黑 + 促进剂 DPG	95	52	2.95×10^{-6}
炭黑 + 促进剂 DPG	120	62	4.95×10^{-6}
炭黑 + PEG	70	60	3.26×10^{-7}
炭黑 + PEG	95	57	1.34×10^{-6}
炭黑 + PEG	120	74	1.95×10^{-6}

还绘出了阿累尼乌斯曲线,但发现 $\ln k - 1/T$ 关系是一条曲线。这表明存在着由于存储温度变化填充胎面胶料的加工性能下降的机理。但它是什么还不知道,需要进一步研究。

但目前至少可以从表3总结出,在白炭黑填充胶料中加入促进剂 DPG 或 PEG 可以显著延缓存储期内加工性能的恶化,但这一结果在炭黑填充胶料中表现得不是很明显。

如前所述,发现加工性能下降动力学近似呈二阶反应。这可能意味着结合橡胶细粒的聚结或许是填料粒子的重新附聚。而这需要进一步研究以取得对此现象更好的判断。

2.2 混炼程序和混炼顺序对加工性能和流变性能的影响

2.2.1 混炼程序的影响

在这一部分,我们仅研究了白炭黑填充胶料(胶料配方见表1)。所选定的混炼程序如表2所示。胶料剪切应力与剪切时间的关系示于图7。

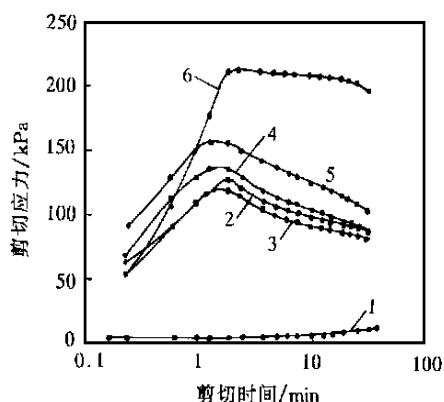


图7 胶料剪切应力-剪切时间的关系

1—纯SBR;2—程序01;3—程序03;4—程序04;
5—程序05;6—程序06

由图7可见,尽管所有胶料的配方完全相同,但是它们在中低剪切速率(0.052 s^{-1})下的剪切应力峰却有着很大的差别。关于作为剪切时间函数的剪切应力曲线有两点要特别注意:(1)油和白炭黑在同一段加入的胶料,与在不同段加入的胶料相比(03比05,04比06),胶料的应力峰和粘度都降低,这表明油有助于白炭黑粒子在橡胶基体中的分散;(2)当偶联剂和白炭黑同段加入时,可获得较低的应力峰和粘度(05和06对比)。

还值得注意的是,混炼程序05和06导致胶样易散碎,尽管它们仍可在开炼机上混炼和压片,而且这些试样比其它试样(程序01,03和

04)具有更高的应力峰和粘度。

对于同样的试样,还采用MPT在较高的剪切应力和剪切速率下考察了它们的粘度(见图8和9)。此时得到的数据差别就不像低剪切速率下那样明显了。

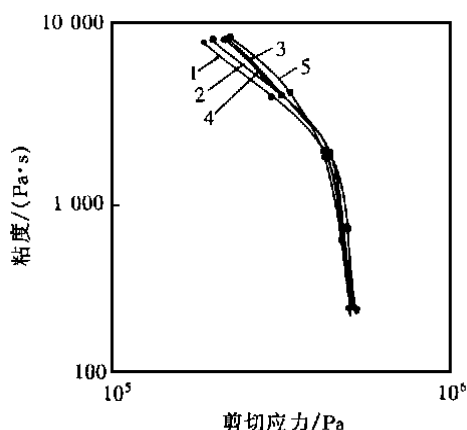


图8 胶料粘度-剪切应力关系曲线

1—程序03;2—程序04;3—程序01;
4—程序05;5—程序06

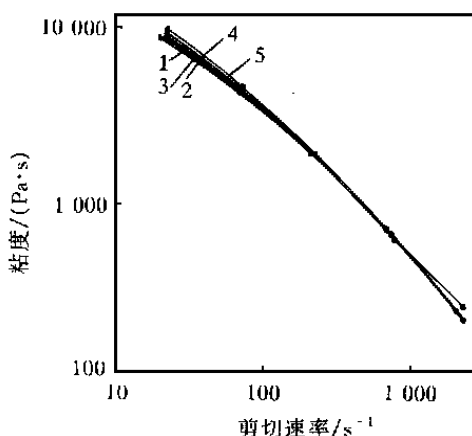


图9 胶料粘度-剪切速率关系曲线

1—程序03;2—程序05;3—程序06;
4—程序04;5—程序01

2.2.2 混炼顺序的影响

炭黑胶料(NSB-03)和白炭黑胶料(BuSi-03)在布拉本德密炼机上,按照表1和2所示的配方和混炼程序进行混炼。两种胶料还都要在室温双辊开炼机上再混炼7 min。这就是Y混炼胶料的程序。至于全部一次混炼的胶料(NSB-01),其配方与程序均列于表4中。

胶料一制备好就在室温下老化30 d,并监视此期间门尼峰的变化(见图10)。

表 4 全部一次混炼的程序

时间/ min	加入物
0	聚合物
2	1/ 2 炭黑 + 白炭黑
4. 5	另 1/ 2 炭黑 + 除 6PPD 外的其它所有配合剂
7. 5	6PPD
8. 5	结束

注:混炼起始温度 100 ℃。胶料配方:SBR I 50;SBR II 50;Vulcan 1380 30;白炭黑 VN3 30;硬脂酸 3;氧化锌 2;6PPD 1. 5;偶联剂 X50S 4. 8;蜡 1;芳烃油 11。

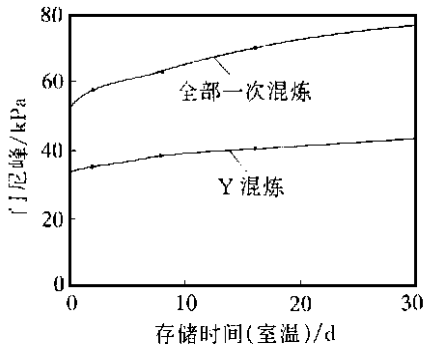


图 10 混炼顺序对胶料加工性能的影响

首先发现,Y 混炼胶料的门尼峰比全部一次混炼胶料低得多。实际上,Y 混炼胶料的门尼峰值与纯炭黑胶料非常相近。使用夹层粘度计通过蠕变试验所测得的屈服应力也证明了这一点。典型蠕变试验结果如图 11 所示。

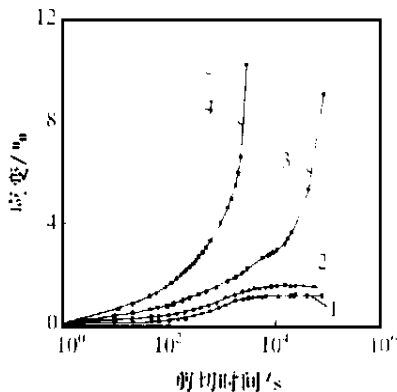


图 11 夹层粘度计蠕变试验结果

1—15 580 Pa;2—19 432 Pa;3—22 092 Pa;4—57 283 Pa

表 5 所示为混炼顺序对屈服应力的影响。Y 混炼胶料的屈服应力与纯炭黑胶料非常相近。这也许表明,白炭黑填充微区(高粘度)分散在炭黑补强的基体(低粘度)之中了。这也许可以解释为何全部 Y 混炼胶料的临界流动应力(屈服应力)与纯炭黑胶料十分相似。

表 5 混炼顺序对屈服应力的影响

胶 料	屈服应力/ Pa
纯炭黑胶料	9 970 ±540
纯白炭黑胶料	20 760 ±1 330
炭黑/ 白炭黑胶料(Y 混炼)	11 450 ±940
炭黑/ 白炭黑胶料(全部一次混炼)	17 500 ±1 920

因此可以说白炭黑填料微区(高粘度)分散在炭黑胶料基体(低粘度)中。从图 10 可见,Y 混炼胶料与全部一次混炼胶料相比,因老化而导致的门尼粘度增大明显减小,说明 Y 混炼胶料在存储后有着较好的加工性能。这可能是由于炭黑胶料基体包住了白炭黑填充微区,因此干扰了填料粒子间强烈的作用力。想来这就是经存储后流变性能变化的原因了。

2. 3 白炭黑水分含量和热处理的影响

研究了未经任何非生产性准备的白炭黑 VN3 包装袋外的白炭黑。据生产者说,这样的白炭黑的表面水分质量分数大约为 0. 05~ 0. 07。通过将这种白炭黑在烘箱中烘干(110 ℃×24 h)后使用,考察了水分含量的影响,还通过在 160 ℃下多混炼 4 min(即将全部混炼时间由 6. 5 min 延长至 10. 5 min)考察了混炼阶段热处理的影响。然后将胶料在环境温度下的双辊开炼机上混炼 7 min,下片并在 70 ℃老化箱中老化 8 d。监测此期间门尼峰的增长情况(见图 12)。

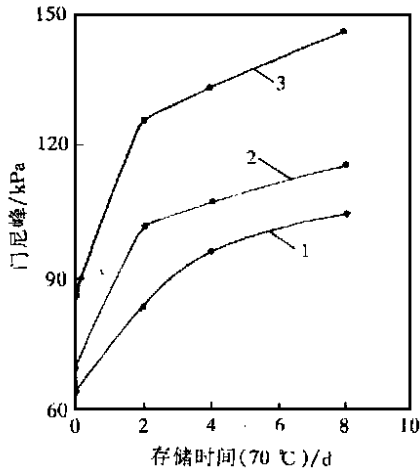


图 12 干燥和热处理对胶料加工性能的影响

1—未干燥白炭黑;2—干燥白炭黑;3—热处理白炭黑

有趣地注意到加入未经干燥白炭黑 VN3 的未老化胶料具有最好的加工性能(即门尼峰

最低)。使用干燥白炭黑的胶料加工性能下降,而热处理白炭黑胶料的结果则更差。在 160 °C 和剪切条件下水分蒸发得很快,从这一点上可以认为,热处理在某种程度上等同于延长了白炭黑表面干燥的时间。这可能是由于吸附在白炭黑粒子表面的水分子“屏蔽”了粒子间的相互作用。因此,水分从白炭黑表面的解吸附可导致粒子间作用力增大,结果是加工性能下降。

最近的研究可能发现了另一个原因,它表明白炭黑表面的水分促进了白炭黑和偶联剂间的反应,从而降低了粒子间的作用力。另外,在 Si69 存在时进行热处理会产生部分交联,它进一步解释了加工性能下降的原因。

3 结论

研究了门尼峰增长(加工性能差的表现)动力学与配方中存在的某些添加剂(如促进剂 CBS、促进剂 DPG、硫黄和 PEG1000)、存储温度和存储时间的关系,以了解如何防止因存储而导致的流变性能变化。加工性能下降动力学近似遵循二阶反应,这可能表明结合橡胶粒子的聚结或者是填料粒子的重新附聚,但有必要进一步研究以获得对此现象更深入的理解。在较高的存储温度(95 或 120 °C)下,胶料似乎会

与硫黄或促进剂 CBS 发生部分交联。

在白炭黑填充胶料中,减缓假定的填料粒子重新附聚最有效的配合剂是促进剂 DPG 和 PEG,如果存储温度不高(低于 70 °C),促进剂 CBS 也很有效。

混炼程序和混炼顺序对胶料的流变性能有着重大的影响。与纯白炭黑胶料相比,采用 Y 混炼得到的白炭黑/炭黑胶料的粘度较为接近纯炭黑胶料。

这一现象与蠕变试验得到的屈服应力表明,白炭黑填料微区(高粘度)可能分散在炭黑填充胶料基体当中。另外,与全部一次混炼胶料相比,Y 混炼胶料随老化时间延长而发生的门尼峰增长要慢得多。

降低白炭黑水分含量和在混炼阶段的热处理都会导致加工性能劣化。可以认为,吸附在白炭黑表面的水分部分地阻碍了白炭黑粒子间的相互作用力。另一个原因可能是由于干燥白炭黑中水分较少,从而降低了白炭黑与偶联剂 TESPT 之间的相互作用力,或者是在热处理中 TESPT 在胶料中引入了部分交联。

(黄向前摘译 涂学忠校)

译自美国“Rubber Division 156th Technical Meeting”,Paper No. 75

自行车、摩托车轮胎全自动胎面输送、定长、裁断装置制造成功

中图分类号:TQ330.4*6 文献标识码:D

日前,无锡市第一橡塑机械设备厂和安徽佳通轮胎有限公司合作,制造了一种专门用于自行车、摩托车轮胎成型机的全自动胎面输送、定长、裁断装置。经实测,该装置的各项主要性能指标均达到进口设备标准。

该装置总长度 4.5 m,能根据需要安装大小不同的胎面卷取筒,自动进行输送、定长和裁断作业,胎面长度和坡口角度可根据实际要求任意调节,胎面裁断精度可控制在 $-1 \sim +1$ mm。该装置采用特殊的破口式裁刀,转速为 $280 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,坡口截面呈弧状浅型条纹,裁断时胶浆贮存装置自动输送胶浆,可使胶浆均匀覆盖在坡口截面上,胶浆渗入浅型条纹内,不会

产生滴漏现象,从而使粘合后的胎面坡口正确、平整、无凹凸,可大大提高胎筒的整体质量。该设备采用 PLC 控制、光电定长和变频调速,无需专人操作。

该装置的原型是日本进口成型机的配套设备。原设备每台成型机配一台该装置,而经实际测定,在成型相同规格轮胎时,每台该装置可提供 2~3 台成型机所需的胎面。本机主要技术指标与进口机相当,而整机造价仅为进口机价格的 1/5。

该装置的特点是能提高胎面层的成型质量,避免上胎面时产生拉伸和坡口角度不正确造成的突起,另外,由于胶浆均匀、坡口角度正确,胎面吻合效果极佳,可使成品轮胎的跳动减小、均衡性大大改善。

(无锡市第一橡塑机械设备厂 万果照供稿)