

# 炼胶车间的在线质量控制

Limper A 著 谭向东译 涂学忠校

RELMA(遥控激光微观分析仪)是一家合资公司开发出来的,经实验室试验后已成功地德国一家轮胎厂投入使用。计算机根据所产生的信号可以在线测定胶料组分均一性的波动,提高混炼工序质量及成本效益。

汽车工业正处于严峻的结构调整阶段,除了降低内部成本计划外,还迫使其原材料和配件供应商将价格降低 20%—30%。因此橡胶加工厂都尽可能地寻求降低成本的措施。生产成本本身有相当大的裕量,甚至在目前,生产中各道工序的废品所造成的成本浪费仍相当高。令人吃惊的是仅炼胶车间废品率低于 1%,而其它各道后续工序废品率比它高 5—10 倍。

产生这种现象的原因之一是炼胶车间质量控制仍不够完善。对一些相关的原材料供应商及生产厂进行大量调查表明,尚未有一种实验室试验能满足各种生产实际需要。

## 1 控制概念

一想到质量控制,人们就必然会意识到只有很短的试验时间能用于鉴定一批胶料的特性。在轮胎工业中,混炼一批胶料所需总的时间可以缩短到 2min,因此实验室检验应在相同的时间内完成。那么生产厂所感兴趣的有关性能是什么呢?表 1 示出了要测定的性能、试验原理和试验频度。

此表表明有些性能没有可以量度的客观数值。炭黑分散性的测定取决于试验人员的主观印象。因检测时间短,无法进行十分复杂的试验,所以每批胶料一般仅用门尼粘度和硫化仪试验来测定。

如果将其与以后加工过程中的相关性能

表 1 测定的性能及试验原理和试验频度

性能	测定原理	最少试验时间	试验频度
粘度	毛细管式流变仪	4h	每批
	门尼试验	5h	每批
硫化活性	硫化仪	3min	每批
密度	不同	2—10min	随机
机械性能	拉伸试验	1h	随机
	对比试验		
炭黑	(显微镜)	10min	随机
	电阻测量	10min	随机
硬度	德弗试验	15min	随机

相比较,这些有限的试验数据显然有问题。轮胎生产厂需要了解胶料的挤出性能,因此应当检验粘性、弹性熔体特性。如图 1 所示,进

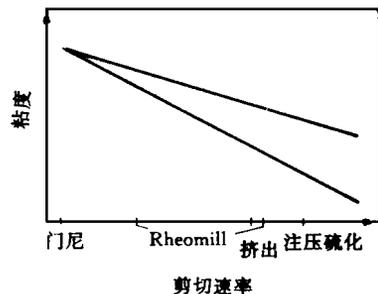


图 1 剪切速率与粘度的关系

行门尼试验时剪切速率小于  $1s^{-1}$ 。与此相比,挤出时剪切速率范围是  $50-100s^{-1}$ 。在挤出口型处弹性效应(膨胀)起主要作用。在炼胶车间及后续加工生产线之间的任何地方都不测定胶料的弹性。根据这些情况,通常是用挤出机本身来检测胶料挤出性能的好坏。考虑到产量较高,以及分段三复合甚至是四复合挤出生产线的采用,显然这类质量控制试验将不会受到青睐。因而必须研究出一种测定胶料粘弹性能的快速在线试验方法。本文将描述这种试验的原理,并对试验装置的首批应用结果进行讨论。

另一重点是助剂在胶料中的分散及分布。一般来说,硫化仪试验能很好地反映硫化过程,但不能示出那些分散不良的组分,例如污染物,它可能是后加工中的一个主要问题。实验室试验的另一个通病是混炼与检验之间所耽搁的时间过长,而它应尽可能地短。我们的目标是研制一种能在线或在混炼后尽快检测助剂分布的混炼胶质量的装置,后面将提出具有这些特性的试验装置的首批检测结果。

### 2 粘弹性的在线测定

人们曾做过许多尝试来测定混炼胶料,乃至密炼机中胶料的粘度。到目前为止,所进行的各种试验的原理相同,即在一定时间和胶温下测定密炼机的输入功率,应用相关函数来计算粘度(表征粘度的数值)。

这种粘度测定方法受到一些严格限制:

- 在混炼温度范围内粘度-温度关系十分密切。一般来说,胶料温度变化  $10^{\circ}\text{C}$  能导致粘度系数为 2 的变化,因此温度测定为  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  时就会导致 60%—100% 的粘度计算误差。

- 功率是十分复杂的剪切及拉伸区域的积分,因此通过较大范围的剪切及拉伸变形对其进行表征。只有变形相同时,功率输入与粘度的关系才具有可比性。另一方面,剪切和拉伸速率是粘度的函数,因此粘度的变化会导致形变范围的变化。最糟的情形是剪切及拉伸速率以粘度不同但输入功率相同的方式变化。

- 不要忘记,塑炼并非混炼中唯一影响粘度变化的参数。加入活性填充剂后(炭黑、硅烷处理过的白炭黑等),由于填充剂与聚合物形成结合体导致粘度增高。例如图 2 是在塑炼过程中两种粘度不同的聚合物的输入功率,如果胶料 1 塑炼时输入的功率与胶料 2 相同,塑炼时间会明显延长,这意味着炭黑加入时混炼室温度不同(由于室壁温度在整个混炼过程中显著增高)。众所周知,炭黑混入的时间与混炼室室壁温度密切相关,因此两

种胶料炭黑混入时间会不同(时间控制混炼周期),或者两种胶料的混炼时间会不同(功率控制混炼周期)。后者会改变密炼机的界面条件并因此导致胶料质量不均一。

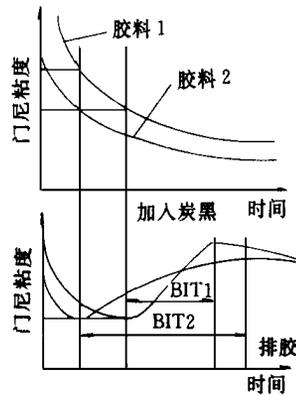


图 2 不同胶料的功率曲线  
(粘度随混炼时间的延长而降低,随结合胶体的产生而增高)

最后必须指出,由于胶温高时,粘度及剪切力低,所以在混炼末期改变胶料粘度的可能性是很有限的。

由此得出结论,应在密炼机下面的开炼机辊筒上测定胶料粘度特性。这样做的另一优点是此处粘度实际上不会受影响。与密炼机不同,开炼机是胶料下片前最后一道工序,粘度将不再发生变化。因此 WP 研制出一套在开炼机上测定胶料特性值的装置 (Rheomill)。图 3 是其工作原理。将一楔形物

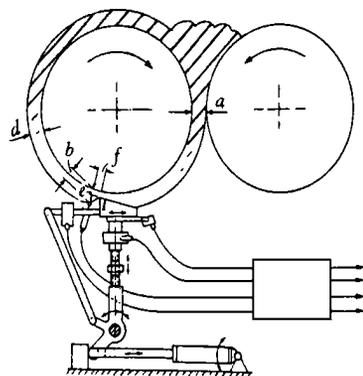


图 3 Rheomill 原理图

压入粗糙的胶片表面。采用红外测量法能准确地测定胶料温度。胶料向楔形物施加切向及径向力。在特定场合,还可以利用测定通过楔形物以后的膨胀来表征弹性熔体特性

图 4(略)表明, Rheomill测定值与某些具有不同门尼粘度值的胶料相关性很好,因此门尼值  $[ML(1+4)100^{\circ}C]$  可以直接在开炼机上测出

图 5所示是采用 45L啮合式捏炼机所进行的一系列试验。EPDM 胶料初始门尼粘度值约为  $65 [ML(1+4)100^{\circ}C]$ ,在随后试验中向胶料加入 200g 油以后(一车料约 35kg),门尼值稍稍下降。这样在开炼机辊筒上用 Rheomill检测看到结果的时间比离线检验要早得多。

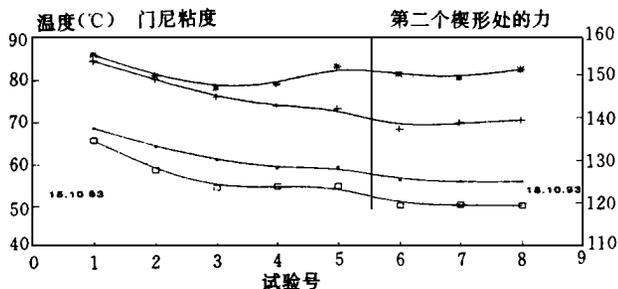


图 5 Rheomill试验结果 (45L捏炼机)

○—表面温度;+—轨迹温度;\*—第二个楔形处的力;□—  $ML(1+4)100^{\circ}C$

不同试验用胶料的变化如下:

- 试验 3 另外加入 400g油;
- 试验 4 加入 400g炭黑 N 550;
- 试验 5 加入 800g炭黑 N 550;
- 试验 6 加入 300g碳酸钙;
- 试验 7 加入 600g碳酸钙;
- 试验 8 加入 900g碳酸钙。

试验结果清楚地表明,即使是粘度发生微小变化,Rheomill也能测试出来。通过 Rheomill测定,还能预测门尼值的变化

### 3 助剂分布的在线测定

除了粘弹性外,添加剂(特别是交联剂)的均匀分布是成品质量的决定性因素,也是胶料的质量标准

因此用所生产的胶片测定质量水平特别重要,最佳质量控制的要求总结如下:

- 在线检测,即尽可能迅速地检测质量波动
- 组分检验,即立刻辨认出称量误差及

是否用错配合剂。

- 均一性检验,即随机抽取大量样品以保证统计结果准确
- 自动测量,即不受操作者人为因素的影响

为满足这些要求,克虏伯开发中心 (KEZ)和欧洲的合作伙伴共同研制出 RELMA

图 6为 RELMA的工作原理:已调好焦距的激光束通过扫描器引导,照射到移动胶

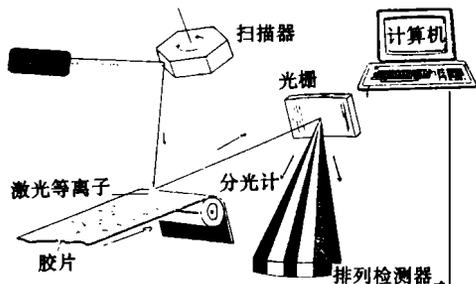


图 6 RELMA技术原理

片上,将测量点成光栅型排列,每次照射所产生的等离子光分散到光栅分光计中,并由多通道检测器记录。根据检测器的信号,计算机可以确定各种化学元素的浓度。从图 7 所看到的是这种仪器的具体构造。激光束通过镜片引导照射到线型扫描器上,等离子光通过光纤束传入分光计。通过调整聚焦镜排列角度来分开激光和等离子光的路径。

在离线装置上所测得的结果很有希望,使研究人员鼓起勇气将研究成果转让给 WP 研究中心(位于 Freudenberg)。通过 KEZ 和 WP 的密切合作,在 Freudenberg 实验室开炼机辊筒上安装了这样一套装置。由于不能妨碍开炼机的正常操作,所以必须特别注意扫描器的安装位置,最重要的是防护激光辐射作用的机罩的设计。

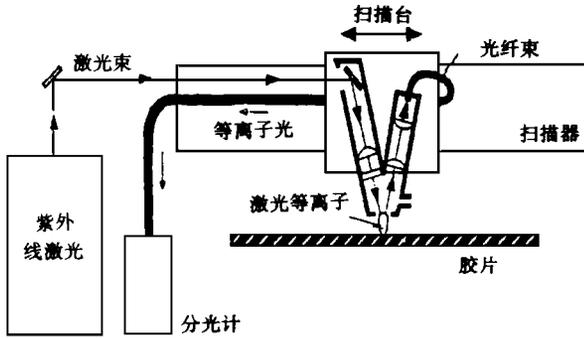


图 7 RELMA系统示意图

发射紫外光的激发激光与聚合材料(如橡胶)的相互作用,会在橡胶表面产生鲜明的波束截面印迹,且没有热副作用。因此这种激光比在红外线波长范围内使用的 Nd:YAG 激光更适用于检测。功率密度为  $\times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  就足以产生明亮的等离子光。在光束截面为  $3 \text{ mm}^2$  时,每束激光能产生  $2 \mu \text{m}$  深的痕

迹。

对波长在 180- 800nm 范围内的等离子光辐射进行了系统研究,发现了元素 C, H, S, P, Si, Zn, Co, Mg, Al, Ca, Fe, Ti, Na 和 K 的光谱线,还观察到  $\text{C}_2$  和 CN 谱带。图 8 所示为波长在 230nm 处的典型光谱,同时观察到元素 C, Si, Zn 及 Co 的光谱线

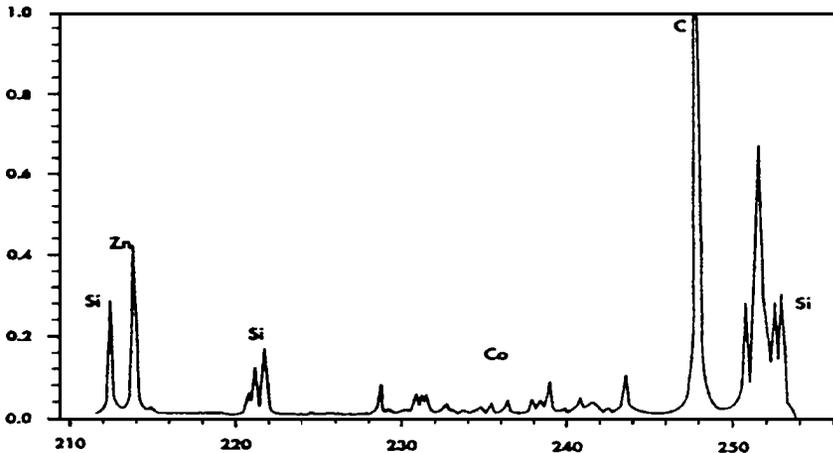


图 8 轮胎胶料试样在波长 230nm 处的光谱

各种化学元素的分布能表征胶片的均一性,以二氧化硅为例,图 9(略)所示为用混炼质量好的与差的胶料试样所测得的结果。两种情况都是在材料表面积大于  $150 \times 110 \text{mm}^2$  时测试二氧化硅浓度。测量结果可以明显反映出均一程度的差异。

#### 4 实用结果

RELMA 装置已应用于德国一家轮胎厂,在出胶片处对胶料进行了在线质量检测,最后所测得的结果如表 2 所示。

将这些鉴定结果与物理试验结果进行对比表明,它可以大大减少实验室试验。废胶率降低 1%,而实验室检验减少 50%,不到一年就能收回 RELMA 的投入。现场试验表明,

表 2 德国一家轮胎厂用 RELMA 获得的试验结果

元素	测量范围	分辨率	测量精度
碳总含量(聚合物和炭黑)	79- 88	0. 100	± 0. 500
硫	0. 23- 4. 40	0. 020	± 0. 050
氮	0. 24- 0. 60	0. 004	± 0. 020
钴	0. 06- 0. 23	0. 004	± 0. 004
磷	0. 18- 0. 66	0. 004	± 0. 015
氧化锌	0. 40- 4. 80	0. 020	± 0. 050
硅酸	0. 30- 10. 20	0. 050	± 0. 150
氧化镁	0. 10- 2. 50	0. 050	± 0. 010
氧化铝	0. 20- 3. 60	0. 020	± 0. 060
碳酸钙	0. 50- 10. 10	0. 010	± 0. 080

它能在炼胶车间的简陋环境中使用。

译自“Tire Technology International 1994”, P170- 174

### 1996年全国炭黑学术研讨会 在南京召开

由中国化工学会橡胶专业委员会炭黑分会和化工部橡胶工业信息总站炭黑分站共同主办,中国橡胶工业协会炭黑分会协办,中国人民解放军第三五二一工厂承办的“1996年全国炭黑学术研讨会”于 1996年 10月 24- 27日在南京召开。来自炭黑行业及其它有关单位的 103名代表出席了会议。会上共交流论文 45篇。

这次会议的论文内容广泛,既有关于炭黑生产工艺、设备改造、测试方法方面的研究,又有炭黑产品在橡胶中的应用。论文水平整体高于往年。经与会代表和评委会审定,本次会议共评选出 7篇优秀论文。论文题目、作者及单位名称如下:

(1)优越性理论的建立与立式软质炉的发展(曹绍宗,抚顺炭黑股份有限公司);

(2)提高炭黑结构的探讨(张祥杰,鞍山化工二厂);

(3)新工艺反应炉炉头结构探讨(纪宝祥,天津海豚炭黑有限公司);

(4)浅谈湿法造粒干燥工艺及质量控制(武勇,抚顺化工厂);

(5)浅论我国炭黑产品专业化(刘敏,化工部炭黑工业研究设计所);

(6)炭黑湿法造粒技术与发展趋势(曹绍宗,抚顺炭黑股份有限公司);

(7)提高软质炭黑结构,降低轮胎胎体流动阻力的探讨(常立莉,鞍山化工二厂)。

上述获奖论文作者获得了一定数额的奖金及荣誉证书,其它论文作者也得到普奖和论文证书。

与会代表一致认为,参加这次会议收获较大,既交流了经验,又开阔了思路,提高了认识。召开这样的炭黑工业综合性学术研讨会,对炭黑行业的技术进步无疑有着重大的现实意义。

(本刊编辑部 许炳才供稿)