

试验结果与轮胎生产中问题的相关性

Markus Shreyer *et al.* 著 涂学忠编译

轿车轮胎生产是生胶和炭黑的最大市场。轮胎对于汽车工业,特别是汽车的安全性是极为重要的。轮胎在高速下的破坏、在冰路面或湿路面上行驶或高速磨损,可能导致灾难性的事故。只有在优化生产条件下,通过对所有加工步骤进行质量控制,才能获得极高的轮胎质量水平。

必须以尽可能低的价格达到上述高质量标准要求。因为在过去的8—10年期间,竞争形势空前激烈,汽车厂的要求(Ford Q101)有了很大的提高,这样就必须优化从胶料配方设计到提供新产品的开发全过程。

以体积计算,生胶是轿车轮胎中最重要的原材料,它对轮胎全面性能的影响最大。其它添加剂,如炭黑、防老剂、油和促进剂对胶料加工性能和物理性能也有影响。根据图1(略)得出,胶料中生胶(NR和SR)占55%,炭黑占35%,油占5%,硫黄占2%,防老剂、活化剂和促进剂各占1%。

所有围绕配炼的活动(配方设计、混炼和挤出等)既费时,又费钱,例如必须经常在生产用机器上进行配炼试验,直到胶料符合技术条件和加工性能要求为止。结果,越来越多的轮胎厂开始将胶料开发与生产加工更紧密地结合起来,而且更积极地寻找实验室试验结果与生产经验联系起来的方法。

为了满足这些要求,试验方法和开发手段必须有意义和与生产方法相关。为满足不同质量标准,例如SPC,ISO9000的规定,必须对试验结果加以汇总并与所采用的标准和公差进行对比。在下面的技术报告中,通过对各种不同试验方法的概述,将使你了解转矩流变仪试验结果是如何解决生产中问题的。

1 实验室密炼机

转矩流变仪,例如装备了实验室密炼机的HAAKE Rheocord系统,在橡胶工业中成功地应用了几十年。它们处理小胶样的方式类似于生产用密炼机中胶料的混炼方式。它们可以根据各种聚合物在塑炼过程中的性状以及配合剂对胶料粘度的改变程度对聚合物进行分类,测定焦烧开始前含硫化剂胶料的最低粘度和硫化速度(见图2,略)

这些仪器的计算机化一方面使研究人员可以根据测量结果进行详细的评价,另一方面可以利用易于采用的评价和对比例行程序进行胶料快检。

1.1 加工模拟

塑炼是混炼工艺中一个重要的步骤。NR需要通过塑炼来降低它们的粘弹性,消除不同批生胶之间的差异。可以用转矩流变仪试验模拟这一加工过程。

这些试验可以评价样品的初始流动性能:仍然是冷的聚合物在受到剪切时高阻力产生了转矩峰值。人们可以据此评价塑炼工艺(见图3)。

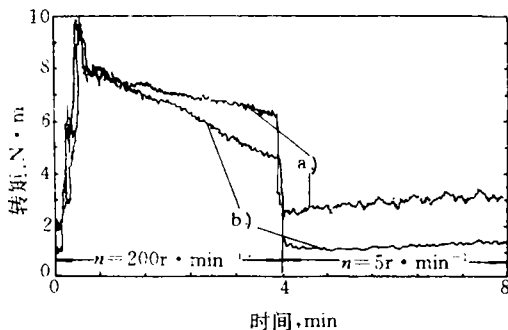


图3 添加和未添加塑解剂“Renacit 7”的NR塑炼试验
n—转子转速

为了便于对比,图3示出了两种塑炼试验的结果:

- NR 仅在剪切和温度作用下的塑炼;
- 除上述作用外,聚合物中再添加0.5%塑解剂“Renacit 7”的塑炼。这种塑解剂加快了分子结构的破坏,大大减少了混炼能。

很容易看出这种试验方法的优点。配方设计人员使用少量样品便可确定不同助剂对胶料的影响;工艺工程师可以通过控制混炼能等参数优化塑炼工艺。这种试验方法的最大优点是减少了在生产机器上的试验,节约了大量的费用。

1.2 批料鉴别

橡胶聚合物是典型的“非牛顿流体(粘度强烈地依赖于剪切速率)”。如果聚合物仅仅是分子量不同,那么它们将在高剪切速率下具有相同的粘度,这些聚合物在低剪切速率,即在低转子转速下显示出比较明显的差异。

图4示出了在 $70\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下,3种NR样品的塑炼结果。在这种试验条件下,3种样品的曲线互相靠得过于近,从而妨碍了鉴别。转矩流变仪可以通过设定的程序在一定时间后把转子转速自动下调至 $5\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在总共14min的试验结束时,便可很容易地区分这3种样品。聚合物A和C的最终转矩值比 $A/C=0.69$,与它们的门尼粘度值比 $A/C=0.68$ 非常相符。

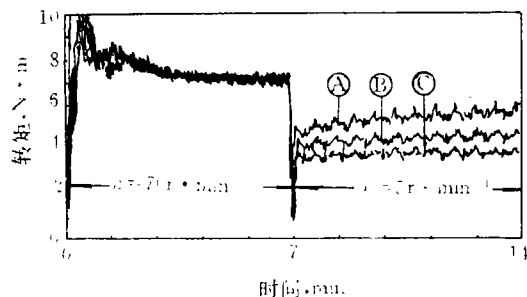


图4 3种聚合物的鉴别

为了改善橡胶制品的使用性能或降低成本,常常对不同聚合物加以并用。图5示出了

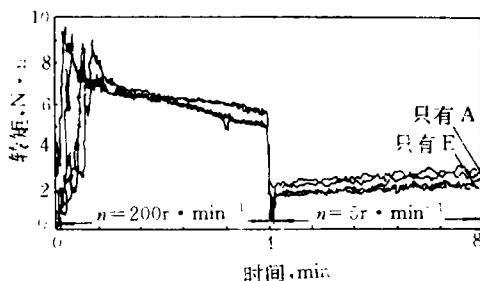


图5 并用NR的鉴别

进行这种并用的一个实例。将两种具有不同平均分子量的NR“A”和“E”按下述比例在密炼机中进行共混:100/0,75/25,25/75,0/100。

1.3 流动-硫化性能

含有各种硫化剂,如硫黄和促进剂的胶料当然要在较高的温度下硫化,但这种硫化过程充其量不过在硫化起步时能加以监控。确定一种胶料在特定温度下可以混炼、挤出或注压多长时间以及硫化一旦开始粘度将发生多快的变化,这对橡胶技术人员是非常有意义的。

图6(原图不清楚,略)示出了EPM胶料[EP#1, $ML(1+4)=50$]流动-硫化试验的原始转矩和胶料温度以及对试验数据的相应评价。图中绘出了

- 加载峰(L);
- 最小转矩(M),即硫化起步前的粘度;
- 达到第一转矩极限所需的时间(焦烧时间),该极限用高于最低粘度的可变百分比表示,例如15%;
- 达到完全硫化的第二转矩极限所需的时间,该极限可能高出最低粘度50%。

这两个转矩极限的比表示硫化速度。

在同样试验条件下测试了具有相同粘度的第二种EPM[EP#2, $ML(1+4)=50$]。

这两种EPM胶料的加工厂原以为它们会具有相同的流动性能,但在加工这两种弹性体时却发现了与门尼粘度试验结果相矛盾的差异。

图7示出了两种胶料的对比情况。在硫化起步前,聚合物EP#1的转矩比聚合物EP#2的低,因此它比较容易流动,从而具有较好的加工性能。此外,它的硫化时间也比较短。

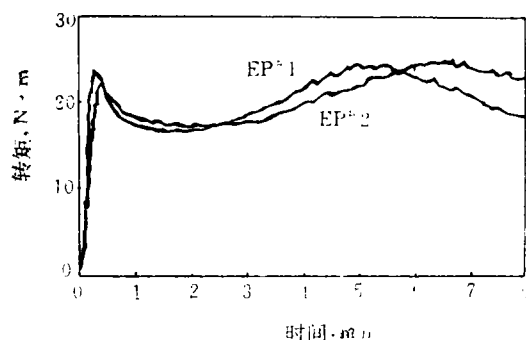


图7 具有相同门尼粘度的两种EPM
胶料加工性能对比

1.4 炭黑的DBP吸收值

炭黑是一种向胶料提供理想物理性能的补强剂。炭黑的补强性能强烈依赖于用ASTM D-2414 DBP吸收值试验测定的炭黑结构。目前的测量常常借助馈送泵进行,馈送泵不断地把DBP加到密炼机里的炭黑样品中,直至达到预定的估算转矩。然后通过泵的冲程次数来计算消耗的DBP量。下列问题可能使结果出现误差:

- 测量的DBP量随温度变化;
- 经过一段时间后,馈送泵每个冲程的馈入量的精度会发生变化;
- 预定转矩发生变化。

使用Rheocord装置可以克服这些问题,保证得到有意义的测量结果。现在可以借助现代软件实现按ASTM D-2414方法进行的全自动试验,在测到最大转矩信号时,可以通过重量计算出DBP的消耗量。结果可用图或表的形式来表示(见图8,略)。

2 实验室规模挤出机

为了扩大橡胶加工性能试验方法的种类,现在市场上已出现了供转矩流变仪用的

试验室规模的挤出机(带辊筒喂料装置)。这些测量挤出机是专为模拟挤出工艺过程,同时控制和评价工艺参数而设计的。

这些测量挤出机很容易装配各种形状且适用于各种用途的口型。下面提出3种不同方法,它们可能有助于解决生胶加工过程中遇到的问题。

2.1 挤出-毛细管测量

在要求把有关未硫化胶料的数据作为绝对值的情况下,毛细管测量法显示出其优越性。

注压工艺(例如密封件和O型圈的注压)可以作为一个应用的实例。在注压过程中,流变系数在很大程度上决定了加工的成功与否。由于窄间隙和高聚合物熔体流动速度的缘故,在注胶道中会产生极高的剪切速率,另一方面,模型最终充满很慢,所施加的剪切力很低。

通常,聚合物呈现出假塑性流动行为。如上例所述,在加工过程中,有各种不同的剪切应力作用到聚合物上,由于粘度高度依赖于剪切速率,因此粘度必然可以用相关的剪切速率的函数来表征。

加工工程师的主要目的是确定注压工艺的这些关系。

图9示出了3种不同胶料挤出-毛细管试验的结果。

这些试验用的测量挤出机装有毛细管口型。在进行挤出-毛细管测量时,胶料被挤过毛细管,根据压差和体积流动速率计算流变系数。挤出-毛细管测量法的一个大的优点是使聚合物在加工条件下流动。

由于这种试验可以完全自动地进行,所以它还适于对不同批料进行快速和非常精确的质量控制鉴定。

2.2 口型膨胀率

除粘度外,聚合物熔体的弹性对加工性能和最终产品的质量也有很大影响。

像胎面等轮胎部件挤出的公差范围必须

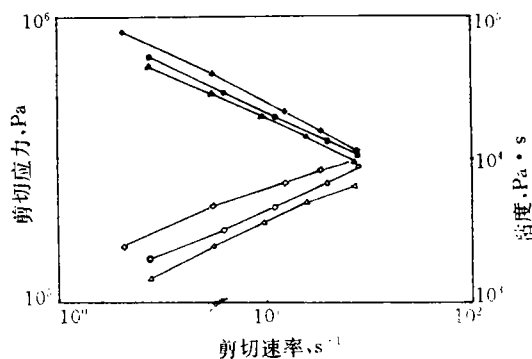


图9 3种不同胶料的流动性和粘度的毛细管流变仪曲线

△—胶样1的剪切应力;▲—胶样1的粘度;◇—胶样2的剪切应力;◆—胶样2的粘度;○—胶样3的剪切应力;●—胶样3的粘度

非常小,这一工序的成功取决于用于制造胶料的生胶质量的均匀性,如果这一基本材料的弹性稍有不同,则最终产品的均匀性便不能达到规定公差范围的要求。

为了保证加工制品尺寸不超过公差范围,口型膨胀试验可以是一个有效的质量控制保障。这一试验可以直接与上述毛细管测量连接,一个激光探测器同时测量挤出胶条的口型膨胀率。口型膨胀率是弹性的一个量度,本文评价了它和粘度与所施加的剪切速率的关系(见图10)。

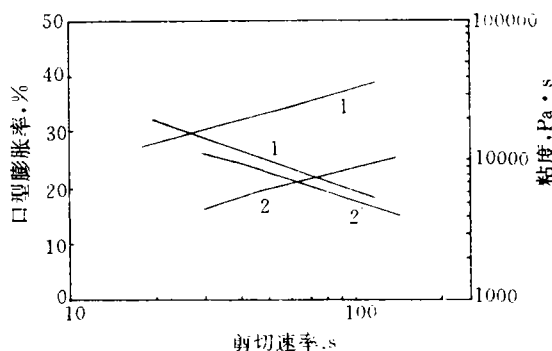


图10 两种胶料的口型膨胀率和粘度与剪切速率的关系

1—胶料1口型膨胀率;1'—胶料1粘度;2—胶料2口型膨胀率;2'—胶料2粘度

试验结果表明,剪切速率对两种胶料的粘度影响都很小,而两种胶料的粘度差别也很小,与之相反,两种样品的弹性差别却很大。据此,很容易优化一种胶料的加工性能,从而可以最大限度地减少费钱、费时的经验试验,例如设计生产规模机器上的新口型。

2.3 定性试验

在轮胎制造中经常要生产形状极不相同的部件,例如带侧翼的胎面、胎侧或三角胶。它们需要在口型设计和胶料挤出方面具有大量的经验才能使这些复杂的最终产品获得合格的表面、清晰的边棱和相同的尺寸。

ASTM 2230 中叙述的伽维试验是一种根据上述参数测定胶料挤出性能的有效和简便的方法。进行伽维试验用的测量挤出机装有标准口型,其形状为尺寸缩小很多的半边胎面或三角胶。

不用在生产规模机器上进行成本昂贵的经验试验,就可很容易地发现有关胶料挤出性能的问题。

3 结语

对轮胎质量提高和价格降低的要求日益强烈,加强了对作为开发和质量控制手段的有效、精确和简单试验方法的需求。试验结果和加工经验之间的联系是至关重要的。

根据实际试验结果,本文提出了一些不同的方法,如使用HAAKE Rheocord 系统之类的转矩流变仪来解决上述问题。不断发展的计算机化、易操作的软件(DOS 或 MS-Windows TM 驱动)以及日常测试装置已使上述仪器越来越多地投入日常应用。

减少生产厂费时、费钱的经验试验的巨大优点不容再忽视。

参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International 1994”,P130—136