



# 缩短定型硫化机外胎硫化时间的试验情况

蔡大扬

(广东珠江轮胎有限公司 510828)

**摘要** 通过现场测温 and 等效硫化时间的计算,推算出定型硫化机外胎硫化时间可缩短 5—10min。试验情况表明,6.00—14,6.50—16,9.00—20 和 12.00—20 等 15 个规格的轮胎可缩短正硫化时间 10—15min。缩短定型硫化机外胎硫化时间的主要途径是:适当提高内压过热水温度和 外压模型温度、利用后充气余热的硫化效应及采用适合高温快速硫化的配方。

**关键词** 硫化时间,定型硫化机,轮胎硫化,等效硫化时间

为提高生产效率,我公司开展了缩短定型硫化机外胎硫化时间的试验研究工作,于 1992 和 1994 年先后 4 次对大、中、小规格的轮胎进行了现场测温、等效硫化时间计算和成品耐久性、解剖及实际里程试验,并从配方设计、动力供应和定型硫化机设备状态等方面采取相应的保证措施,有效地缩短了各规格轮胎的正硫化时间 10—15min。现将我们的试验情况简介如下。

## 1 测温 and 计算

### 1.1 测温 and 胶料活化能计算

从车间胶料中抽取 3 份试样,用孟山都 100 型流变仪测定试样在 3 个温度(130, 140, 150℃)下的  $t_{90}$ ,再用阿累尼乌斯硫化公式的推导式求出胶料的活化能:

$$E = \Sigma(x_i + \bar{x})(y_i - \bar{y}) / \Sigma(x_i + \bar{x})^2$$

$$x_i = 1 / (273 + T_i)$$

$$y_i = \ln t_i$$

式中  $E$ ——活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$\bar{x}$ —— $x_i$  的平均值;

$\bar{y}$ —— $y_i$  的平均值;

$T_i$ ——流变仪测试温度,℃;

$t_i$ ——流变仪测出的  $t_{90}$ , min。

### 1.2 测温及等效硫化时间计算

用 12 对“铜-康铜”热电偶在外胎成型时

进行定位埋线,用华南理工大学研制的“微机硫化多路测试仪”进行测温 and 计算(该机具有测温 and 同时计算等效硫化时间的功能)。以 140℃ 为基准温度计算等效硫化时间,计算公式为

$$t = k[v_1 + v_2 + \dots + v_m - (v_1 + v_m) / 2]$$

$$v_m = e^{(E/R)} (1/T_0 - 1/T_m)$$

式中  $t$ ——等效硫化时间(与基准温度下的  $t_{90}$  等效), min;

$v_1, v_2, \dots, v_m$ ——不同温度下的相对硫化速度;

$k$ ——测温的间隔时间, min;

$E$ ——活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$R$ ——气体常数,  $0.00930560 \text{ kJ} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ;

$T_0$ ——基准温度, K;

$T_m$ ——测得温度, K。

计算出 140℃ 基准温度下的等效硫化时间后,再与该温度下的  $t_{90}$  进行对比,并进行缩短正硫化时间和降低内压水温推算,推算方法是:

(1) 缩短正硫化时间的推算 是将温度分布曲线正硫化时间缩短,后冷却曲线向左平行移位,绘出其温度分布曲线,再进行计算。

(2) 降低内压水温推算是将温度分布曲线每个点温度下降相应温度,绘出其分布曲

线,再进行计算。

以上计算和推算都是借助电脑完成的,

各规格轮胎的测温结果和等效硫化时间的计

算数据见表 1。由表 1 看出,对各规格轮胎可

进行缩短正硫化时间 5—10min 的试验。

表 1 各规格轮胎胶料等效硫化时间的推算结果

| 胶种 <sup>1)</sup> | 轮胎规格 <sup>2)</sup> | 测温点位置                     | 140℃正硫化时间,min |      | 1 <sup>#</sup> 等效硫化时间 <sup>3)</sup> ,min |      | 2 <sup>#</sup> 等效硫化时间 <sup>4)</sup> ,min |     | 3 <sup>#</sup> 等效硫化时间 <sup>5)</sup> ,min |      |
|------------------|--------------------|---------------------------|---------------|------|------------------------------------------|------|------------------------------------------|-----|------------------------------------------|------|
|                  |                    |                           | 正硫化           | 后冷却  | 正硫化                                      | 后冷却  | 正硫化                                      | 后冷却 | 正硫化                                      | 后冷却  |
| A <sub>1</sub>   | 9.00—20            | 7 <sup>#</sup> 缓冲层-胎肩     | 70.8          | 11.3 | 48.1                                     | 11.3 | 41.0                                     | 6.3 | —                                        | —    |
| A <sub>2</sub>   | 9.00—20            | 7 <sup>#</sup> 缓冲层-胎肩     | 77.2          | 11.3 | 51.5                                     | 11.3 | 40.9                                     | 5.5 | —                                        | —    |
| A <sub>3</sub>   | 9.00—20            | 5 <sup>#</sup> 胎侧-胎肩      | 87.1          | 0.2  | 64.5                                     | 0.2  | 42.1                                     | 0.1 | —                                        | —    |
| A <sub>3</sub>   | 6.50—16            | 8 <sup>#</sup> 胎侧-外层(上模)  | 72.0          | 7.3  | 50.8                                     | 7.3  | —                                        | —   | 60.5                                     | 7.3  |
| A <sub>8</sub>   | 6.00—14            | 6 <sup>#</sup> 缓冲层-胎肩     | 59.5          | 3.2  | 39.8                                     | 3.2  | 32.7                                     | 1.6 | —                                        | —    |
| B <sub>2</sub>   | 9.00—20            | 7 <sup>#</sup> 缓冲层-胎肩     | 85.2          | 10.9 | 55.8                                     | 10.9 | 40.9                                     | 4.9 | —                                        | —    |
| B <sub>3</sub>   | 9.00—20            | 4 <sup>#</sup> 缓冲层-外层     | 95.1          | 10.6 | 60.9                                     | 10.6 | 47.6                                     | 4.9 | —                                        | —    |
| B <sub>4</sub>   | 9.00—20            | 3 <sup>#</sup> 缓冲层-外层     | 111.0         | 11.9 | 68.9                                     | 11.9 | 52.8                                     | 5.2 | —                                        | —    |
| B <sub>4</sub>   | 6.00—14            | 4 <sup>#</sup> 内层-外层      | 69.7          | 4.6  | 43.5                                     | 4.6  | 32.4                                     | 2.0 | —                                        | —    |
| B <sub>5</sub>   | 9.00—20            | 1 <sup>#</sup> 胶囊-油皮      | 145.8         | 2.6  | 96.9                                     | 2.6  | 70.9                                     | 4.0 | —                                        | —    |
| B <sub>5</sub>   | 6.50—16            | 1 <sup>#</sup> 胶囊-油皮      | 77.4          | 10.5 | 50.2                                     | 10.5 | —                                        | —   | 62.6                                     | 10.5 |
| C <sub>1</sub>   | 6.00—14            | 2 <sup>#</sup> 钢丝-三角胶     | 83.2          | 6.4  | 52.5                                     | 6.4  | 42.8                                     | 3.1 | —                                        | —    |
| C <sub>2</sub>   | 6.50—16            | 2 <sup>#</sup> 钢丝-三角胶(上模) | 52.6          | 10.4 | 32.7                                     | 10.4 | —                                        | —   | 41.6                                     | 10.4 |
| C <sub>3</sub>   | 9.00—20            | 2 <sup>#</sup> 双钢圈之间      | 76.5          | 6.6  | 49.8                                     | 6.6  | 38.0                                     | 3.1 | —                                        | —    |
| C <sub>3</sub>   | 6.50—16            | 2 <sup>#</sup> 钢丝-三角胶(上模) | 53.3          | 10.4 | 32.9                                     | 10.4 | —                                        | —   | 42.1                                     | 10.4 |

注:1)A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>,A<sub>3</sub>,A<sub>8</sub>,B<sub>2</sub>,B<sub>3</sub>,B<sub>4</sub>,B<sub>5</sub>,C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>胶料140℃时的 $t_{90}$ 为26.2,18.3,29.8,31.8,17.1,20.1,25.4,14.5,29.2,18.2和31.0min;2)9.00—20,6.50—16和6.00—14的轮胎规格全称为9.00—20—8N 14PR,6.50—16—4N 10PR和6.00—14—4N 8PR;3)缩短轮胎正硫化时间10min胶料等效硫化时间的推算;4)降低内压过热水10℃胶料等效硫化时间的推算;5)缩短轮胎正硫化时间5min胶料等效硫化时间的推算。

2 缩短定型硫化机外胎硫化时间的试验情况

2.1 1992 年试验情况

1992 年 7 月,根据测温及计算结果,对 9.00—20 14PR 外胎进行了缩短正硫化时间 10min 的试验,结果见表 2。试验表明,9.00—20 14PR 外胎的各项实验室性能达标准要求。为慎重起见,9 月份正式实施生产时,9.00—20,10.00—20 两规格外胎硫化时间仅缩短 5min。与此同时,按缩短正硫化时间 10min(即正硫化 45min)硫化 9.00—20

14PR 轮胎 70 套,发往清远市、揭阳市两个试  
胎点进行实际里程试验,结果见表 3。试验表  
明,9.00—20 14PR 外胎缩短正硫化时间  
10min 是完全可行的。

1992 年 9—11 月,又根据测温及计算结  
果,对 12.00—20,6.50—16 和 6.00—14 规  
格外胎做了缩短正硫化时间 10min 的试验,  
结果均达到目标,如表 4 所示。根据试验结  
果,对 12.00—20,6.50—16,5.50—13 等 15  
个规格外胎硫化时间进行了调整,缩短正硫  
化时间 5—10min。

表2 9.00—20 14PR 外胎缩短正硫化时间10min 的试验结果

| 热介质情况                        | 缩短的正硫化<br>时间,min | 耐久性<br>试验 | 胎面胶<br>性能 | 帘布与胶<br>粘合强度 | 钢丝与胶<br>粘合强度 |
|------------------------------|------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| 外温 145℃,内温 174℃(20t 炉供汽)     | 10               | 100h 无损坏  | 合格        | 合格           | 合格           |
| 外温 145℃,内温 159℃(2 个 10t 炉供汽) | 10               | 100h 无损坏  | 合格        | 合格           | 合格           |

表3 缩短正硫化时间10min 的9.00—20 14PR 外胎实际里程试验

| 试胎点 | 正硫化时间,min | 已行驶里程,km | 累计磨损, $\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$ | 余花,mm |
|-----|-----------|----------|----------------------------------------|-------|
| 清远站 | 45        | 62443    | 6372                                   | —     |
|     | 55        | 58083    | 7886                                   | —     |
| 揭阳站 | 45        | 55665    | 5805                                   | 6.6   |
|     | 55        | 56250    | 5471                                   | 6.3   |

表4 3种规格外胎缩短正硫化时间10min 的试验结果

| 规格                | 缩短的正硫化<br>时间,min | 热介质<br>情况       | 耐久性<br>试验 | 高速<br>试验                               | 胶料<br>性能 | 帘布与胶<br>粘合强度 | 钢丝与胶<br>粘合强度 |
|-------------------|------------------|-----------------|-----------|----------------------------------------|----------|--------------|--------------|
| 6.50—16—4N 10PR   | 10               | 外温 150℃,内温 170℃ | 120h 无损坏  | —                                      | 合格       | 合格           | 合格           |
| 6.00—14—4N 8PR    | 10               | 外温 151℃,内温 169℃ | 91h 无损坏   | 180 $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 通过 | 合格       | 合格           | 合格           |
| 12.00—20—12N 18PR | 10               | 外温 145℃,内温 170℃ | 77h 无损坏   | —                                      | 合格       | 合格           | 合格           |

## 2.2 1994 年试验情况

根据试验情况,1994 年 5 月在再提高外温 5℃ 条件下,又缩短各规格外胎正硫化时间 2—7min。

## 3 经济效益

据估算,如 1992 年能充分利用外胎硫化缩短的时间,全年可多生产 6.624 万条外胎,增加销售收入 3113.136 万元,且节约设备投资经费 364.85 万元;如 1994 年能充分利用外胎硫化缩短的时间,在新的基础上,全年又可多生产 6.06 万条外胎,增加销售收入 2456.8 万元,且节约设备投资经费 194.4 万元,经济效益十分可观。

## 4 体会

### 4.1 缩短定型硫化机外胎硫化时间的主要途径

(1)适当提高内压过热水温度和外压模

### 型温度

众所周知,提高硫化温度,胶料的硫化速度加快,这是缩短硫化时间最有效的办法,但是常规轮胎配方的耐高温硫化性能限制了温度的大幅度提高。我们做了不同胎面胶在 142—165℃ 不同温度下的性能对比试验,结果见表 5。可以看出,随着硫化温度的提高,胶料的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力、耐磨性及耐老化性越来越劣化。因此,对直接影响硫化温度的外压模型温度(外温)要慎重处理,一般取其升幅为 5℃。内压过热水温度(内温)可适当较大幅度提高,但由于提高动力供应条件难度较大,最多也只能提高 10℃。

#### (2)利用后充气余热的硫化效应

通过测温、计算发现,轮胎后充气余热的硫化效应相当可观(见表 2),尤其是大规格轮胎最厚部位中心点,启模时硫化效应较低,起模后后充气余热的硫化效应一般比启模前

表 5 不同硫化温度对胶料性能的影响

| 性 能                         | A <sub>1</sub> |       |       |       | A <sub>8</sub> |       |       |       |       |
|-----------------------------|----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                             | 142℃           | 150℃  | 155℃  | 160℃  | 142℃           | 150℃  | 155℃  | 160℃  | 165℃  |
| 流变仪数据                       |                |       |       |       |                |       |       |       |       |
| $t_{s2}, \text{min}$        | 7.30           | 5.25  | 4.14  | 3.03  | 10.80          | 6.80  | 5.50  | 3.80  | 3.15  |
| $t_{90}, \text{min}$        | 19.00          | 12.75 | 9.68  | 7.00  | 23.00          | 15.00 | 11.80 | 8.70  | 6.70  |
| 硫化胶性能(硫化 70min)             |                |       |       |       |                |       |       |       |       |
| 邵尔 A 型硬度,度                  | 65             | 61    | 63    | 63    | 66             | 67    | 65    | 65    | 65    |
| 拉伸强度,MPa                    | 18.5           | 18.7  | 18.1  | 17.6  | 18.6           | 18.7  | 18.4  | 18.5  | 17.3  |
| 扯断伸长率,%                     | 528            | 608   | 608   | 632   | 524            | 552   | 580   | 592   | 640   |
| 扯断永久变形,%                    | 14             | 18    | 16    | 16    | 12             | 14    | 14    | 16    | 20    |
| 300%定伸应力,MPa                | 8.5            | 7.0   | 6.8   | 6.2   | 8.8            | 7.8   | 7.3   | 7.4   | 5.7   |
| 磨耗量(1.61km),cm <sup>3</sup> | 0.102          | 0.174 | 0.259 | 0.267 | 0.187          | 0.280 | 0.331 | 0.377 | 0.394 |
| 撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup>     | 132            | 124   | 110   | 99    | 123            | 122   | 116   | 117   | 112   |
| 100℃×24h 老化后                |                |       |       |       |                |       |       |       |       |
| 撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup>     | 66             | 49    | 49    | 48    | 110            | 95    | 102   | 83    | 79    |
| 磨耗量(1.61km),cm <sup>3</sup> | 0.389          | 0.514 | —     | 0.623 | 0.358          | 0.286 | 0.385 | 0.471 | 0.480 |

大。这部分硫化效应能否利用,也就是轮胎硫化达到什么程度才启模,对缩短硫化时间是个关键问题。

应用平板硫化机补硫的办法对此进行了试验,即当硫化到一定时间(如  $t_{50}$ )启模,打开上盖,不取出试片,再将上盖放回,把模型放回平板机中,将上平板调节到距模型 2—3mm 处,即除去压力,尽量保持原来温度,继续硫化至  $t_{90}$ ,测试其胶料物理机械性能,结果见表 6。可以看出, $t_{90}$ 时启模,胶料 300%定

伸应力达  $t_{90}$  的 80% 以上,抗张积(拉伸强度×扯断伸长率)高于  $t_{90}$  的,因而本试验的启模时间可在  $t_{50}$ — $t_{90}$  之间,而最终硫化结束后( $>t_{90}$ ),胶料性能基本上与正硫化点的相当。分析得出,卸压后补硫不影响胶料的性能。因此,轮胎硫化时,在充分利用后充气余热的基础上,可适当缩短正硫化时间。

(3)各部位胶料尽量做到硫化同步,并研制适合高温快速硫化的配方

根据测温、等效硫化时间计算发现,外胎

表 6 平板硫化机卸压补硫试验结果

| 性 能          | 20min          |                | 25min          |                | 35min          |                | 60min          |                | 20min+补 20min  |                | 25min+补 20min  |                |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|              | A <sub>1</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>8</sub> |
| 邵尔 A 型硬度,度   | 66             | 65             | 68             | 66             | 69             | 66             | 68             | 68             | 68             | 68             | 68             | 68             |
| 300%定伸应力,MPa | 8.7            | 5.5            | 9.8            | 8.2            | 10.2           | 8.9            | 11.1           | 9.8            | 10.9           | 9.2            | 10.7           | 9.3            |
| 500%定伸应力,MPa | 17.1           | 12.3           | —              | 15.8           | —              | 17.4           | —              | —              | —              | —              | —              | —              |
| 拉伸强度,MPa     | 19.6           | 17.2           | 18.8           | 18.7           | 18.6           | 17.4           | 18.8           | 18.8           | 18.6           | 18.4           | 18.4           | 19.1           |
| 扯断伸长率,%      | 560            | 648            | 492            | 592            | 488            | 516            | 456            | 496            | 468            | 496            | 460            | 504            |
| 扯断永久变形,%     | 17             | 22             | 15             | 20             | 14             | 17             | 12             | 16             | 14             | 16             | 12             | 18             |

注:硫化温度为 130℃,A<sub>1</sub> 胶料的  $t_{50}$  为 19.4min, $t_{90}$  为 35.5min;A<sub>8</sub> 胶料的  $t_{50}$  为 23.7min, $t_{90}$  为 39.5min。

各部位的胶料不能做到完全同步硫化,尤其是处于受热历程最短的双钢丝圈位置的包布胶和钢丝胶的 $t_{90}$ (140℃)反而最长,成为缩短硫化时间的障碍。为此,我们适当增加了该类胶料的促进剂用量,缩短其 $t_{90}$ ,使其与其它部位胶料尽量硫化同步,以免缩短硫化时间后这些部位胶料欠硫,影响轮胎的性能。

研制高温快速硫化的轮胎配方体系,提高胶料在高温硫化下抗返原性能,使高温硫化工艺得以实施,是缩短外胎硫化时间的更大潜力所在。笔者认为,通过提高较NR耐热性能更好的SR掺用量、选用高温下抗硫化返原性较好的促进剂和添加抗硫化返原剂(如国外的A-73和化工部北京橡胶工业研究设计院的Z311)等措施,有可能得到比较满意的结果。

#### 4.2 防止定型硫化机硫化外胎欠硫的措施

随着外胎硫化时间的缩短,外胎欠硫的危险性增大,因而对硫化的动力供应和硫化设备必须提出更高的要求,主要有以下几点。

(1)改善内压热水供应动力系统,保证良好的内压热水循环状态。除了保证一、二次内压过热水进水温度达到工艺要求外,对内压过热水回水的温度也要严格要求,避免造成内压过热水循环不良,出现死水硫化状态。回水与进水要保证一定压差,回水温度不能降低过大。在监控上可采取在定型硫化机内压热水回水管上设置测温点,接上三针记录仪,以随时读取实际内压热水温度。

(2)定型硫化机要保证蒸汽室排汽管水阀和二次进水回水阀的三针记录仪等阀门仪表动作正常,加强对热板式定型硫化机模具实际温度的测定,要求温度达到工艺要求。

(3)设置内压水温模具温度波动时的硫化时间自动调整系统。较好的办法是采用技术上较成熟的外胎等效硫化积分控制仪精确地控制外胎硫化的等效硫化效应,也可用工业用PC机,以经验验证过的硫化时间调节系数编制程序来加以控制。

收稿日期 1995-10-18

### 国外动态

#### 泰国 Siam 轮胎工业公司扩建

英国《欧洲橡胶杂志》1995年177卷12期2页报道:

泰国 Siam 轮胎工业公司是米西林和泰国 Siam 轮胎公司组建的合资公司。该公司正在扩建其两年前投产的斜交轮胎厂,以生产米西林商标的载重车和公共汽车子午线轮胎,建立用米西林技术翻新飞机轮胎的能力。

Siam 轮胎公司与 Siam 钢铁公司及米西

林合作,组建了 Siam 钢丝帘线厂,生产轮胎钢丝帘线和胎圈钢丝,供应国内外用户。

此外,米西林和 Siam 公司的另一个合资企业——投资7年的 Laem Chabang 轿车轮胎厂的年产量将扩大到230万条,以满足日益增长的需求。

此外,Siam 还兼并了 Philtread 轮胎和橡胶公司,将该公司命名为 MSF 轮胎和橡胶公司,并进行了现代化改造。

(涂学忠译)