

# 应用变温分析方法探讨轮胎的硫化特性

庄建东<sup>1</sup>, 杨 森<sup>1</sup>, 傅彦杰<sup>2</sup>

(1. 北京轮胎厂, 北京 100096; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

**摘要:**以 9.00-20 轮胎为例, 根据在实际硫化过程中所测的轮胎各部位胶料的不等温温度-时间曲线, 在实验室内用 RPA-2000 型橡胶加工分析仪对轮胎相应部位胶料进行不等温硫化的特性分析, 通过所测数据计算出所用胶料的过硫化程度, 并提出相关部位胶料配方及生产工艺的改进意见。

**关键词:**轮胎; 变温分析; 硫化特性

**中图分类号:** TQ330.1<sup>+</sup>3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2000)03-0159-05

轮胎是一种各部位非等厚的厚制品, 其各部位胶料的硫化特性通常是在等温条件下在一定时间范围内测定的, 而在变温条件下测定胶料的硫化特性还不多见, 尤其是根据轮胎硫化过程中各部位硫化温度的实测值, 对轮胎各部位胶料进行不等温硫化, 模拟轮胎硫化过程, 并对各部位胶料进行硫化状态的分析, 在国内尚未有报道。本工作是将生产现场测得的 9.00-20 轮胎各部位的温度曲线, 输入 RPA-2000 型橡胶加工分析仪, 在应变和频率不变的条件分别对各部位胶料进行不等温硫化分析, 通过所测的各部位胶料硫化特性值: 弹性转矩 ( $S$ )、粘性转矩 ( $S$ )、 $t_{90}$ 、 $t_{10}$  和损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 等参数, 分析轮胎胶料在现行硫化工艺条件下的硫化特性与实际硫化状态。

## 1 实验

### 1.1 原材料

试验用胶料为我厂 9.00-20 轮胎经过工艺过程之后的各部位所用混炼胶料。

### 1.2 试验仪器

RPA-2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法技术公司产品, 它是动态的机械流变测试仪, 可在宽范围的温度 ( $40 \sim 230$  )、应变 ( $0.7\% \sim 1.256\%$ ) 和频率 ( $0.1 \sim 2 \times 10^5 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 条

件下, 对粘弹性材料进行多因素扫描, 可提供被测材料试验过程中的  $S$ ,  $S$  和  $\tan \delta$  等重要参数。

### 1.3 试验条件

#### 1.3.1 RPA 试验温度的设定

图 1 示出了在生产现场所测的 9.00-20 轮胎最具代表性部位的温度-时间 ( $t$ ) 曲线。表 1 为根据图 1 确定的 PRA 温度扫描测试的设计值。

#### 1.3.2 应变和频率的设定

应变:  $0.50 \text{ deg}$ ; 频率:  $10^4 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 最大剪切速率:  $30 \text{ s}^{-1}$ 。

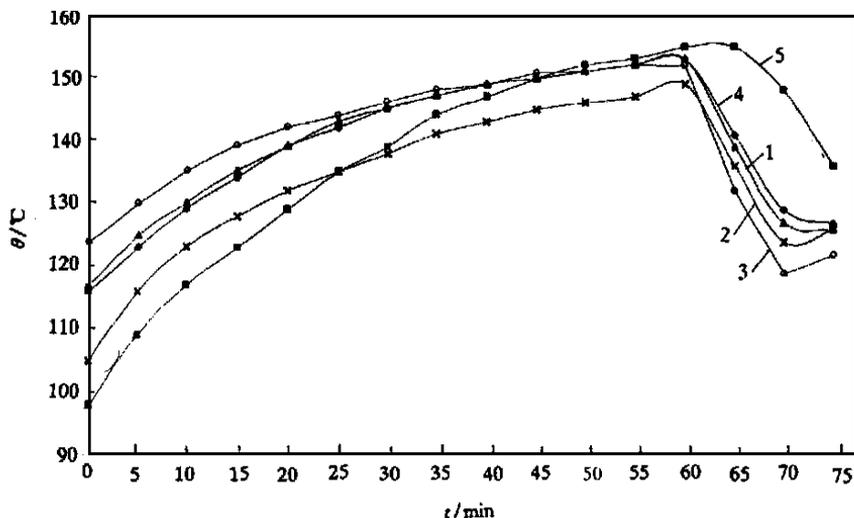
## 2 结果与讨论

### 2.1 过硫化现象的探讨

$S$  可表明硫化胶的交联程度,  $S$  越大, 交联程度越高。图 2 给出了各部位胶料温度扫描测出的  $S$  与硫化时间的关系曲线。它类似于恒温条件下所测胶料的硫化仪曲线, 提供各项硫化仪试验参数, 不同的是这些参数是在模拟轮胎实际生产过程中的不等温硫化条件下测定的。

从图 2 可以看出, 各部位胶料在达到  $t_{90}$  以后, 随着硫化历程的延续,  $S$  即交联程度有一定程度的降低, 说明硫化胶料在此时出现了交联键重排和分子链断裂, 即存在硫化返原现象。根据各部位胶料测出的  $t_{90}$  与整个硫化温度扫描历经的时间, 即轮胎现行工艺条件的一个硫

作者简介: 庄建东 (1965-), 男, 山东诸城人, 北京轮胎厂高级工程师, 学士, 主要从事轮胎生产技术管理工作。

图1 试验轮胎各部位胶料  $\theta$ - $t$  曲线

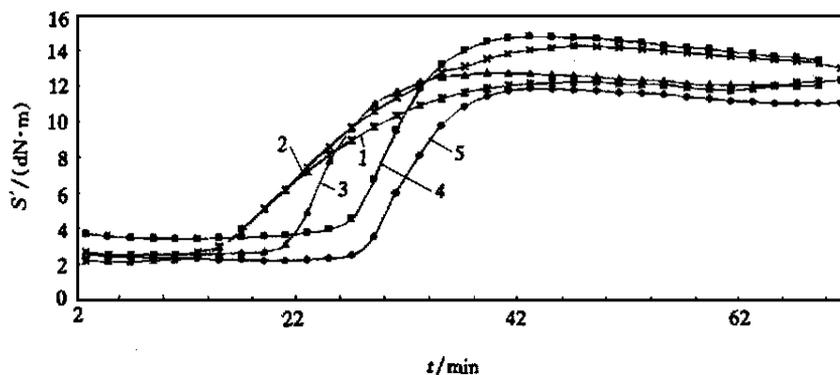
1—缓冲胶;2—三角胶;3—外层胶;4—胎面胶;5—内层胶

表1 温度扫描中试验温度设定值

硫化时间/min	胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶	三角胶
0	116	117	124	98	105
5	123	125	130	109	116
10	129	130	135	117	123
15	134	135	139	123	128
20	139	139	142	129	132
25	142	143	144	135	135
30	145	145	146	139	138
35	147	147	148	144	141
40	149	149	149	147	143
45	150	150	151	150	145
50	151	151	151	152	146
55	152	152	152	153	147
60	153	153	152	155	149
65	141	139	132	155	136
70	129	127	110	148	124
75	127	126	122	136	126

化周期的比值,可以用阿累尼乌斯方程计算出各部位胶料的过硫程度,结果见表2。

从表2可以看出,各部位胶料在所试轮胎现行硫化工艺条件下,均存在不同程度的过硫化现象,且两种方法计算出的胶料过硫化程度的趋势基本吻合,但试验结果在数据上存在相当的差异:使用RPA-2000型橡胶加工分析仪模拟硫化测温所得的温度值对胶料进行温度扫描计算出的胶料过硫化程度比在测温中使用阿累尼乌斯方程式计算的等效硫化时间所得出的过硫化程度低。由图1也可见,当RPA试验中各部位胶料达到 $t_{90}$ 时,多处于轮胎硫化的前期,而随硫化时间的延长,硫化温度仍在缓慢上升,因此RPA试验中以其 $t_{90}$ 与整个硫化周期的时间来计算的过硫化程度比测温方法低,但

图2 各部位胶料  $S'$ - $t$  曲线

注同图1

表 2  $t_{90}$ 及过硫化程度

项 目	胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶	三角胶
RPA					
$t_{90}/\text{min}$	34.8	34.5	29.4	35.7	35.4
过硫化程度/ %	116	116	155	110	110
测温					
$t_{90}(151^\circ\text{C})/\text{min}$	16.1	13.9	10.7	11.8	8.6
等效硫化时间					
$t_{90}/\text{min}$	46.0	46.1	46.8	47.5	30.0
过硫化程度/ %	191	231	337	302	249

它可直观地展示出胶料在过硫化之后  $S$  降低、 $S'$  和  $\tan \delta$  升高的趋势,这是测温法所无法做到的。

RPA 试验再次验证了所试轮胎胶料在现行硫化条件下过硫化现象的存在,因此有必要据此而适当缩减现行工艺条件中的硫化时间,或降低硫化温度。这样既可改善轮胎的内在质量,又可降低能耗和提高生产效率。

### 2.2 胶料焦烧时间的匹配

表 3 示出了 RPA 试验温度扫描测出的各部位胶料硫化特性的数值。从表 3 可以看出,各部位胶料的  $t_{10}$  不同,从内层胶——外层胶——缓冲胶形成了一定的梯度,有利于内层胶——外层胶——缓冲胶有效交联界面的形成,但由于胎面为整体挤出,与缓冲胶的匹配不合理,造成了同一温度下缓冲胶界面先发生交联,缓冲胶与胎面胶界面部分未能同步交联,即缓冲胶与胎面胶界面的交联程度不匹配,易使轮胎在使用过程中产生肩空和冠空现象。因此,胎面胶至少应分为胎冠胶和基部胶两部分,通过基部胶合理的  $t_{10}$ ,使胎冠胶-基部胶-缓冲胶之间能够形成有效的交联界面。

### 2.3 胶料正硫化时间的匹配

胶料  $t_{90}$ 的大小决定其在同一温度下达到最大交联程度的快慢。从表 3 可以看出,缓冲胶从开始交联至达到最佳交联程度所需的时间较长,说明该缓冲胶可能由于硫化速度较慢,使其在整体轮胎中与其它部位硫化速度的匹配不佳,在轮胎硫化后期解除内压时缓冲层处不密实,易造成轮胎的早期冠空,因而应调整缓冲胶的硫化促进体系。

### 2.4 胶料定伸应力的匹配

胶料在硫化过程中交联程度的高低,实际

表 3 各部位胶料硫化特性值

项 目	胎面胶	缓冲胶	外层胶	内层胶	三角胶
$t_{\infty}$ 时					
$t/\text{min}$	26.7	16.3	21.6	28.7	17.2
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.46	4.17	4.57	4.29	4.55
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.70	1.07	0.91	0.94	1.12
$\tan \delta$	0.311	0.256	0.200	0.220	0.315
$t_{10}$ 时					
$t_{10}/\text{min}$	25.5	14.4	20.7	27.6	15.7
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.59	3.19	3.58	3.25	3.72
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.78	1.15	1.05	1.04	1.11
$\tan \delta$	0.389	0.360	0.293	0.320	0.298
$t_{90}$ 时					
$t_{90}/\text{min}$	34.8	34.5	29.4	35.7	35.4
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.65	11.41	11.68	10.93	13.10
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.15	1.10	0.53	0.57	0.94
$\tan \delta$	0.084	0.096	0.045	0.052	0.072
$t_{90} - t_{10}/\text{min}$	9.3	20.1	8.7	8.1	19.7
$S_{\text{min}}$ 时					
$t/\text{min}$	8.6	1.0	5.0	19.6	5.0
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.46	2.17	2.57	2.28	2.55
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.90	1.18	1.21	1.17	1.23
$\tan \delta$	0.550	0.543	0.469	0.511	0.481
$S_{\text{max}}$ 时					
$t/\text{min}$	42.0	70.2	38.6	43.1	46.1
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.49	12.43	12.70	11.91	14.28
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.20	1.20	0.53	0.56	0.95
$\tan \delta$	0.081	0.096	0.042	0.047	0.067
$S_{\text{min}}$ 时					
$t/\text{min}$	34.8	1.0	30.5	40.5	22.4
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.66	2.17	11.98	11.81	7.86
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.14	1.18	0.51	0.53	0.90
$\tan \delta$	0.083	0.543	0.043	0.045	0.115
$S_{\text{max}}$ 时					
$t/\text{min}$	69.3	9.9	69.8	69.7	69.8
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.19	2.30	12.06	11.12	13.80
$S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.65	1.25	0.78	0.71	1.24
$\tan \delta$	0.116	0.540	0.065	0.063	0.090

上反映了胶料定伸应力的大小。从表 3 可以看出,各胶料最大弹性转矩( $S_{\text{max}}$ )的数值,与其半成品定伸应力完全吻合。三角胶的  $S_{\text{max}}$ 数值较高,该胶料半成品定伸应力也较大,这与刚度很高的钢丝相匹配是合理的;在内层胶、外层胶、缓冲胶和胎面胶之中,缓冲胶的  $S$  最重要,它决定着轮胎在行驶过程中的外力由“柔软”的胎面到“坚硬”的胎体之间传递缓冲作用的大小。如果缓冲胶的  $S$  过小,轮胎冠部所承受的应力基本上由缓冲胶所吸收,内耗增大,温升较快;相反,则轮胎冠部所承受的应力由胎面吸

收,滞后所产生的内耗增大,胎面部位温升较快,造成胎面性能的降低。因此,缓冲胶与其它部位胶料定伸应力匹配的好坏,决定轮胎质量的高低。从表3中各部位胶料的 $S_{max}$ 数值来看,所试9.00-20轮胎各部位胶料定伸应力的匹配是基本合理的。

### 2.5 胶料内耗程度的探讨

图3示出了以RPA测得的试验轮胎各部位胶料的 $\tan \delta - t$ 曲线。

从图3可见,胎面胶和缓冲胶正硫化后的 $\tan \delta$ 较大,分别为0.116和0.096,说明胎面胶和缓冲胶在形变时内耗大,使轮胎在行驶过程中生热较高而导致轮胎内部尤其是胎面胶与缓冲胶之间升温较快,轮胎冠部易造成冠爆。

$t_{90}$ 之后, $\tan \delta$ 的大小决定了轮胎在使用过程中内耗的大小和温升的快慢。 $\tan \delta$ 升高说明胶料的 $S$ 降低, $S$ 升高,轮胎行驶中在应力-应变作用下内耗增大,生热加大。

图4示出了以RPA所测轮胎各部位胶料 $S - t$ 曲线。图4中,胎面胶、缓冲胶、三角胶等胶料过硫化后,尤其在轮胎现行硫化时间后期, $S$ 和 $\tan \delta$ 均有不同程度的增大,这预示着轮胎的生热性也因此而升高,因此制定合适的硫化

条件,降低 $\tan \delta$ ,有利于降低轮胎在行驶过程中的热积累,或调整胶料的硫化体系,使胶料的硫化曲线平坦性更佳,以期在 $t_{90}$ 后 $\tan \delta$ 变化不大。

### 2.6 胶料加工工艺探讨

$t_{10}$ 之前胶料 $S$ 的大小,反映了胶料加工工艺性能的好坏。从图4可以看出, $t_{10}$ 之前胎面胶的 $S$ 高于其它胶料,说明胎面胶的加工工艺性能优于其它部位胶料,而其它各部位胶料的加工工艺性基本相同。

## 3 结论

(1)通过实际测温获得的温度-时间曲线,对轮胎各部位胶料在实验室用RPA-2000型橡胶加工分析仪进行不等温硫化分析,模拟轮胎生产中的硫化工艺条件,对胶料的硫化特性进行测定,为使轮胎各部位胶料的硫化特性达到最佳匹配提供了重要依据,从而对改进胶料配方和完善生产工艺起到了指导作用。

(2)所试轮胎缓冲胶和胎面胶应在硫化促进剂体系和生产工艺方面进行调整,以使硫化速度、内耗程度等方面相匹配,有助于解决轮胎的早期冠空问题。

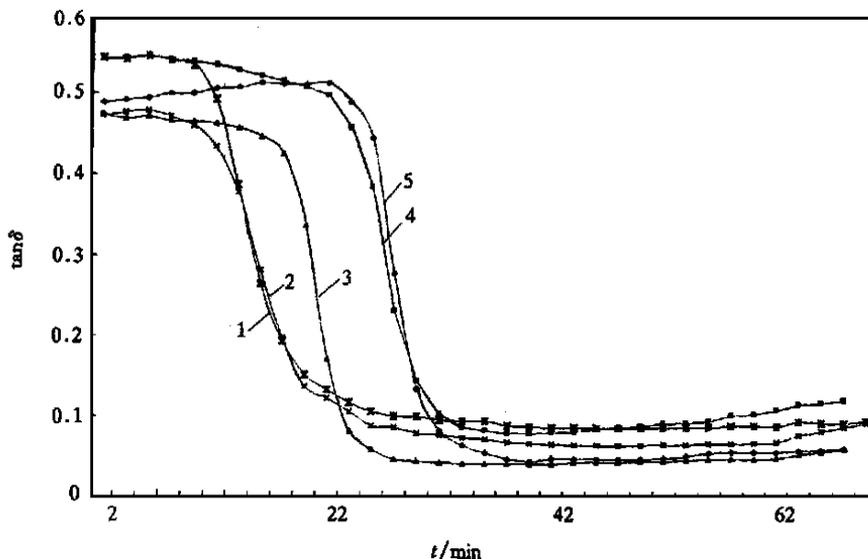
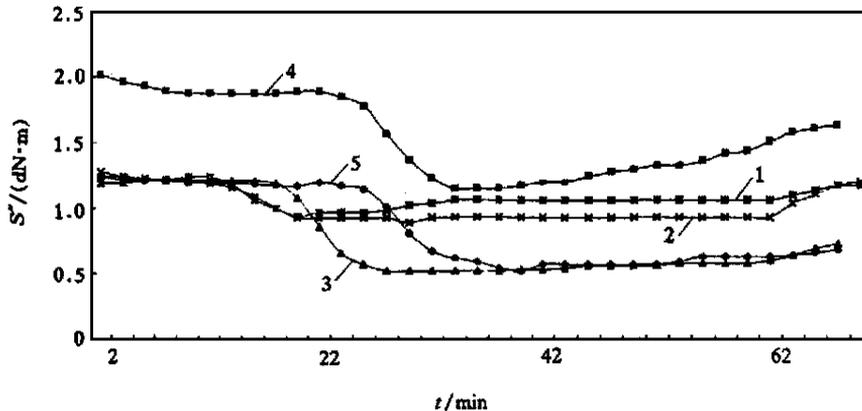


图3 各部位胶料 $\tan \delta - t$ 曲线

注同图1

图 4 各部位胶料  $S'$ - $t$  曲线

注同图 1

(3) 用 RPA-2000 型橡胶加工分析仪测算出的轮胎各部位胶料过硫化程度与实际硫化测温所获得的结果一致,再次证明试验轮胎在现行工艺条件下,存在相当程度的过硫化现象。

同时,RPA 试验还展示了试验轮胎在过硫化之后,各部位胶料  $S'$ 、 $S''$  和  $\tan \delta$  分别减小和增大的实际情况。

收稿日期:1999-09-27

## Study of tire curing characteristics with anisothermal analysis

ZHUANG Jian-dong<sup>1</sup>, YANG Miao<sup>1</sup>, FU Yan-jie<sup>2</sup>

(1. Beijing Tire Factory, Beijing 100096; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039)

**Abstract:** Taking 9.00 - 20 tire as example, the characteristics of anisothermally cured compound at different parts of tire was analysed with RPA-2000 rheometer in the laboratory based on the anisothermal temperature-time curve of compound at different parts of tire measured during vulcanization in production. The overcured state of the corresponding compound was calculated from the measured data, and the advices for modifying the formulation and processing technology of compound at corresponding parts were provided.

**Key words:** tire; anisothermal analysis; curing characteristics

### 三角集团顺利通过 QS 9000 质量体系认证

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

1999 年 12 月,三角集团有限公司通过了中国汽车产品认证委员会质量体系认证中心的现场审核,并取得了该中心颁发的 QS 9000 质量体系认证证书。

自 1999 年第 2 季度以来,三角集团有限公司认真贯彻 QS 9000 标准,按照标准要求制定了详尽的体系文件,公司质量体系日趋完善。

12 月 2~6 日,中国汽车产品认证委员会质量体系认证中心对三角集团进行了为期 5 天的现场审核,审核组对公司建立完善 QS 9000 质量体系的过程和质量给予了充分肯定。一致认为,公司的质量体系符合全 QS 9000 的要求,认证通过。至此,三角集团取得了进一步走向国际市场的通行证,为公司成为“世界级合格供应商”奠定了坚实的基础。

(三角集团有限公司《三角报》编辑部  
路 军供稿)