

美国轮胎公司确定轮胎硫化时间的方法

王登祥 Kin Immel

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂 200030]

摘要 介绍美国轮胎公司确立轮胎硫化时间的两种方法——气泡点法和热电偶法。气泡点法适用于轿车轮胎和轻型载重轮胎,而热电偶法适用于大规格、高成本轮胎。两者相比,前者简便易行。建议国内轮胎企业不妨也采用气泡点法来建立本企业的硫化轮胎厚度指南,以确定轮胎硫化时间。

关键词 轮胎硫化时间,气泡点法,热电偶法,硫化轮胎厚度指南

国外轮胎公司测定轮胎硫化时间的方法除了未公开披露的高新技术以外,不外乎有气泡点法(Blow point)和热电偶法两种。前者是美国轮胎公司通常采用的方法,特别是在同一系列轮胎中几个主要产品的硫化时间确定后,采用这种方法能简单易行地确定轮胎的硫化条件。后者基于阿累尼乌斯反应方程式,使用埋藏式热电偶,根据轮胎硫化测温结果换算成硫化效应,进而推算出等效硫化时间,但是所测结果也只能供参考。据笔者了解,我国一些轮胎厂也采用热电偶法,但因操作复杂,只有少数人会做而且也不经常做。现将这两种方法做一介绍。

1 名词解释

在介绍这两种方法之前,有必要将文中涉及到的一些名词解释如下:

(1) 蜂窝状气孔。在胶料内部尚未形成足够的交联(以阻止气体压力渗透)之前释放硫化内压而导致轮胎内部形成的气泡,也叫鼓泡。

(2) 气泡点。轮胎中不再出现气孔(气泡)所需的最短硫化时间(以 0.5 min 为单位计量)。

(3) 最短硫化时间。在轮胎硫化时间比气泡点时间短的前提下轮胎中第一次出现蜂窝状气孔的时间。

(4) 硫化轮胎厚度指南。由建立的图表根据轮胎工艺规程标明的硫化轮胎厚度迅速确定

轮胎硫化时间(其它所有因素均为已知并处于控制状态之中),精确的轮胎硫化时间可以用气泡点法来校准。对于特殊的轮胎设计,需调整硫化轮胎厚度指南以反映特殊轮胎设计的气泡点。

(5) 硫化安全因子。轮胎气泡点硫化条件的安全增量(放宽硫化时间)。

2 方法介绍

2.1 气泡点测定法

2.1.1 特点

(1) 用于较小型轮胎如轿车轮胎和轻型载重轮胎的测定较为经济。

(2) 能真实、迅速地反映各种实际硫化条件。

(3) 可以经常监视生产情况以及在整个周期内积累大量的原始数据。

2.1.2 总体说明和要求

(1) 研究表明,在给定的任何一套硫化条件下,用最短的硫化时间硫化的轮胎具有最佳的综合使用性能。但是,如果整套硫化条件有所改变,轮胎的使用性能有可能会更好。

(2) 在市场上销售的轮胎必须没有气泡。

(3) 在轮胎最厚的部位如气密层接头处,超大型轮胎胎面下的肩部区域寻找细微气孔,而对于胎圈部位采用大三角胶的轮胎,需切开三角胶区域进行观测(一般在气密层接头处),但在切开之前最好先用 X-光进行探测。

(4) 对于第 1 次新设计的轮胎,在改变结构或采用新的关键性配方时,需重新设立硫化时间。

(5) 在采用气泡点测定以前必须具备下列

作者简介 王登祥,男,54岁。高级工程师。大中华橡胶厂技术副厂长。曾任上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司轮胎研究所美国阿克隆分部 T. R. T. R. 公司总经理。曾在《橡胶世界》和许多国内刊物上发表论文 32 余篇,译文多篇,并有专著 1 本。

条件:

硫化条件已经确立。

硫化胶囊是标准的(厚度已知且均匀)。

用于气泡点测定所选用的硫化机和模型必须是正常和令人满意的,硫化机和模型系统已经达到温度平衡。

硫化机的硫化介质是令人满意的。外温、内温和内压均在工艺规定范围之内。循环水(介质)流量在规定范围之内。

胎坯内各种胶料的硫化速率和部件厚度都在工艺规定范围之内,胎坯材料配置要尽可能均匀,而且胎坯的温度是正常和恒定的。

对这种轮胎的标准硫化安全因子已经确立。典型的硫化安全因子,对于轿车子午线轮胎是增加 1 min;对于轻型载重子午线轮胎是增加 1.5 min。

2.1.3 按估计的硫化条件进行首次硫化

第 1 次硫化最新设计的轮胎时,硫化机必须长时间地进行过多次硫化以建立温度平衡(其中包括硫化机、模型系统和伸展硫化胶囊),然后有序地缩短硫化时间,缩短的硫化时间主要是从硫化的第 2 步骤中扣除。某一种轿车子午线轮胎所采用的硫化工艺条件如下:

硫化步骤	硫化时间/ min	内部	外部
1	0.5	压力为 0.35 MPa,温度为 148 的蒸汽	温度为 157 的蒸汽热板
2	11.9	压力为 2.07 MPa,温度为 198 的循环热水	温度为 157 的蒸汽热板
3	0.1	终止热水	温度为 157 的蒸汽热板
4	1.0	排出热水	温度为 157 的蒸汽热板
5	0.5	抽真空	温度为 157 的蒸汽热板

硫化总周期为 14 min。

2.1.4 逐轮变化硫化时间试验

逐轮变化硫化时间试验结果如下:

轮数	硫化总时间/ min	第 2 步骤硫化时间/ min	轮胎状况(解剖轮胎确定)
1	13	10.9	无气泡
2	12	9.9	无气泡
3	11	8.9	气孔情况严重(甚至在割胎之前就在轮胎内部气密层接头处可见)
4	11.5	9.4	有少量气孔[在胎肩部带束层之间(胎肩夹胶)和气密层接头处]
5	12	9.9	无气泡

判断:

(1)硫化总时间(以 0.5 min 为计量单位)12 min 是气泡点时间,此时轮胎中无气泡。

(2)对轮胎硫化适当增加硫化安全因子(取决于胶料门尼焦烧时间的稳定性、轮胎厚度的均匀性和胎坯温度及轮胎硫化温度的稳定性)。对轿车子午线轮胎来说,最典型的硫化安全因子是增加 1 min。

(3)若以增加 1 min 作为硫化安全因子,这条轮胎的硫化周期即为 13 min。

(4)对所有硫化轮胎胎冠、胎肩和胎圈的厚度进行测量,测量时要避开任何接头和气孔处,记录下硫化厚度数据。

2.1.5 建立硫化轮胎厚度指南

一旦一定数量的各种不同硫化后厚度的轮胎完成气泡点测定,一个初步的硫化轮胎厚度指南也就随之确立下来。例如:

硫化总时间/ min	硫化轮胎厚度/ mm		
	胎冠	胎肩	钢丝圈
10.5	14.0	11.6	12.8
11.0	15.2	12.8	14.0
11.5	16.4	14.0	15.2
12.0	17.6	15.2	16.4
12.5	18.8	16.4	17.6
13.0	20.0	17.6	18.8
13.5	21.2	18.8	20.0
14.0	22.4	20.0	21.2
14.5	23.6	21.2	22.4

该硫化轮胎厚度指南将被用于同种设计、

同样配方、相同硫化条件的新规格轮胎初始确立硫化时间使用,而且硫化胶囊厚度符合前述规定。该指南同样也适用于类似胎面花纹设计的轮胎如全天候轮胎。但是,对于越野花纹和大块状花纹胎面需要通过积累数据建立不同的硫化轮胎厚度指南。

硫化轮胎厚度指南需不断进行修订以反映新的气泡点数据。这是因为在工厂内可能发生的微小变化都会影响到数据的正确性。

2.1.6 用建立的硫化轮胎厚度指南研究轮胎气泡点

一旦对轮胎气泡点的测定有了经验,则测定过程就会变得相当简短。例如,1条 P205/55R15 轮胎,其胎冠厚度为 18 mm,胎肩厚度为 18 mm,钢丝圈厚度为 18 mm,根据前述硫化轮胎厚度指南就能得到各部位的硫化时间为:胎冠 12.5 min;胎肩 13.5 min;钢丝圈 13.0 min。因此,这条轮胎的给定硫化时间将是 13.5 min。温度平衡确立后可按如下步骤进行气泡点检验:

(1) 对 P205/55R15 轮胎采用硫化总时间为 12 min(第 2 步骤为 9.9 min)进行硫化,尔后检测气孔。

(2) 如果硫化轮胎厚度指南是正确的,且轮胎的厚度在技术要求范围之内,则对以 12 min 硫化的轮胎只能发现极微小的气孔,根据经验,此时即可将轮胎的气泡点时间(无气孔)定为 12.5 min,其中的 0.5 min 是为了排除可能产生极微量气孔而另加的。

(3) 增加 1 min 时间作为轮胎硫化的安全因子,故这条轮胎的硫化时间定为 13.5 min。

(4) 如果以 12 min 硫化的轮胎没有发现气孔,而且轮胎厚度也在技术要求范围之内,那么第 2 轮硫化时间可定为 11.5 min,尔后将硫化后的轮胎解剖,以确定轮胎内部是否有气孔存在。

(5) 连续缩短时间进行试验,直至找到气泡点。

(6) 一旦气泡点确立,即可增加硫化安全因子并改变轮胎的硫化时间。对一种气泡点进行研究,硫化轮胎厚度指南一般不需要改变,但是在累积了大量数据后就要对硫化轮胎厚度指南进行适当的调整以求真实。

2.1.7 工厂硫化监察

确立轮胎气泡点正常程序的基础是:

- (1) 工厂的经验。
- (2) 工厂的生产量。
- (3) 现行轮胎生产工艺规程。
- (4) 各种胶料配方。
- (5) 门尼焦烧时间 t_{35} 的稳定性。
- (6) 硫化后轮胎厚度的恒定性。

如果工厂的硫化安全因子为 1 min,那么在第 1 轮中将硫化时间缩短 2 min,轮胎中就会出现中等至严重程度的气孔,这可在轮胎内部气密层接头处看到隆起现象得到证实。

在进行第 2 轮硫化时,将硫化时间缩短 1.5 min,此时在轮胎内部气密层接头处看不到隆起现象,但在轮胎内部仍有少量气孔存在。

切开束束层进行整周观察;剖开气密层接头处寻找气孔;避开任何接头处取得硫化轮胎厚度及观察任何可疑之处。如果轮胎采用大三角胶,要用刀割开此区域,观察是否有气孔出现。

分析及整理数据。

根据气泡点研究,相应调整硫化时间长短,如果由于某些原因导致硫化条件发生变更,在将这些非常规的条件重新调整后,应立即做另外一个气泡点研究。

2.2 热电偶测定法

2.2.1 特点

- (1) 用于大规格和高成本的轮胎的测定有效;
- (2) 依据数学原理测定,但需有作图技巧。

2.2.2 总体说明和要求

(1) 研究表明,在给定的任何一套硫化条件下,用最短的硫化时间硫化的轮胎具有最佳的综合使用性能。但是,如果整套硫化条件有所改变,轮胎的使用性能有可能会更好。

(2) 在市场上销售的轮胎必须没有气泡。

(3) 至少在轮胎最厚的部位必须保证达到正硫化,但是也应考虑在轮胎的另一些部位采用硫化速度缓慢的配方胶料以完成最后的交联。

(4) 在一个新的模型或新开发的轮胎投产时,最初的轮胎要在期望的硫化条件下进行硫化,但是需要保证有足够安全的硫化时间,这

样,一旦硫化厚度予以确认,就可以进行热电偶测定了。

(5) 热电偶测定无论对胎坯还是对硫化轮胎均可使用。研究表明,胎坯和硫化轮胎所吸入的热值并没有什么不同。一条硫化完的轮胎可以多次重复使用。

热电偶测定开始之前须具备下列条件:

(1) 所研究的轮胎的硫化厚度必须已经确定,如果以后硫化厚度发生改变,则热电偶测定价值很小。

(2) 硫化工艺条件已确立。

(3) 硫化胶囊符合标准(厚度已知且均匀一致)。

(4) 所选用的硫化机和硫化模型必须是正常和令人满意的,硫化机和模型系统之间已达到温度平衡。

(5) 硫化中的硫化介质是令人满意的。外温、内温和内压在工艺规定范围之内。循环水流量在规定范围之内。

(6) 埋置热电偶后的胎坯厚度在工艺规定范围之内,胎坯温度符合正常条件。

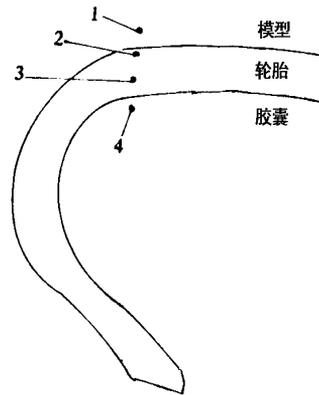
2.2.3 确定轮胎硫化时间

将热电偶埋置在轮胎中进行确定轮胎硫化时间的研究。多路热电偶被埋置在人们最关注的部位如胎肩区域等。轮胎以事先确定的硫化条件在硫化机中进行硫化(硫化时间比硫化轮胎所需时间长),当然硫化前设备和胶囊必须达到温度平衡。

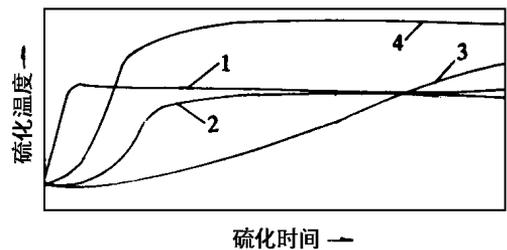
在硫化期间和硫化结束后,预先埋置在轮胎中的每一个热电偶将通过自动记录装置记录每个热电偶的温度及其对应的时间。

尔后割开轮胎,测量每个热电偶端点至轮胎内部和轮胎外部的距离,并注意热电偶端点是否正好处于部件接头部位,或处于其它不规则区域,因为这样会给测温结果带来一定影响。对于厚而大的胎面更要特别注意。

对于每个热电偶绘出温度对时间的曲线图。图 1 为用埋置在胎面/模型、轮胎外层、轮胎内层、内衬层/胶囊等 4 个不同位置的热电偶测出的轮胎硫化升温曲线。



(a) 热电偶埋置位置



(b) 用热电偶测得的轮胎硫化升温曲线

图 1 热电偶埋置位置及所测轮胎硫化升温曲线

1—1# 热电偶; 2—2# 热电偶; 3—3# 热电偶;
4—4# 热电偶

表 1 是美国某轮胎公司的热电偶测温温度

表 1 热电偶温度与 138 下等效硫化时间对应表

min

温度提高值/	热电偶温度/												
	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
0	0.018	0.036	0.072	0.14	0.29	0.57	1.15	2.30	4.59	9.29	18.4	36.8	73.5
1	0.019	0.038	0.077	0.15	0.31	0.62	1.23	2.46	4.92	9.85	19.7	39.4	78.8
2	0.021	0.041	0.082	0.16	0.33	0.66	1.32	2.64	5.28	10.6	21.1	42.2	84.4
3	0.022	0.044	0.088	0.18	0.35	0.72	1.41	2.83	5.66	11.3	22.6	45.3	90.5
4	0.024	0.047	0.094	0.19	0.38	0.76	1.52	3.03	6.06	12.1	24.3	48.5	97.0
5	0.025	0.051	0.102	0.20	0.41	0.81	1.62	3.25	6.50	13.0	26.0	52.0	104.0
6	0.027	0.054	0.109	0.22	0.44	0.87	1.74	3.48	6.96	13.9	27.9	55.7	111.4
7	0.029	0.058	0.117	0.23	0.47	0.93	1.87	3.73	7.46	14.9	29.9	59.7	119.4
8	0.031	0.063	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0	32.0	64.0	128.0
9	0.033	0.067	0.134	0.27	0.54	1.07	2.14	4.29	8.57	17.1	34.3	68.6	137.2

与 138 ℃ 下等效硫化时间对应表。该轮胎公司将实时测得的温度全部换算成 138 ℃ 下的等效硫化时间, 换算是根据阿累尼乌斯方程式进行的, 该对应表基本上体现出温度每上升 10 ℃, 硫化速度增快 1 倍。笔者认为该公司在制作对应表时做了若干修正。

利用对应表将 1#、2#、3# 和 4# 热电偶所测实时升温曲线中的温度换算成 138 ℃ 下的等效硫化时间。

图 2 为轮胎硫化过程中不同部位的实时温度(用等效硫化时间表示)。

图 3 为轮胎硫化过程中不同部位的累计实时温度(用累计等效硫化时间表示)。

为了确定轮胎中某一部位胶料硫化时所需的最短硫化时间, 将图 3 转绘成图 4, 根据已知的 1#、2#、3# 和 4# 热电偶部位的胶料性能, 以及胶料在硫化仪上于 138 ℃ 下测出的正硫化时间, 即可很方便地确定不同部位胶料应硫化多长时间合适 (t_C 合适还是 t_D 合适) 还是其它

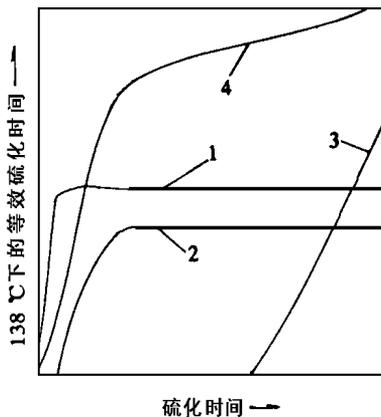


图 2 轮胎硫化过程中不同部位的实时温度
注同图 1

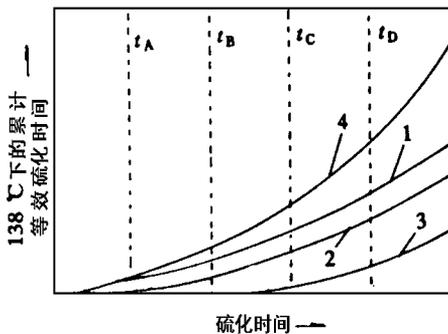


图 3 轮胎硫化过程中不同部位的累计实时温度
 t_A, t_B, t_C 和 t_D 代表不同的硫化时间;
其它注同图 1

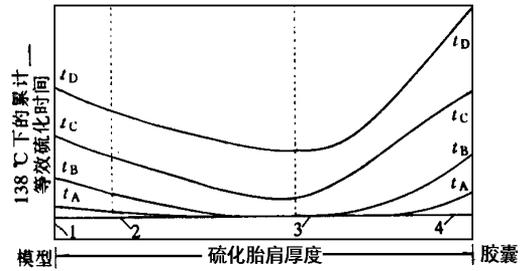


图 4 轮胎硫化过程中不同厚度胎肩处的累计温度
(用累计等效硫化时间表示)

注同图 3

时间)。轮胎不同部位胶料所需最短硫化时间是不一样的, 应保证传热最差部位的胶料也能达到正硫化。

当最短硫化时间具有足够的等效硫化时间后, 即可放心地释放内压, 将轮胎从模型中取出。配方设计、结构设计和生产工艺决定一条高质量轮胎所需的硫化时间。

2.2.4 用热电偶法建立硫化轮胎厚度指南

在对一些不同规格和厚度(但同种类型)的轮胎进行了热电偶研究之后, 硫化轮胎厚度指南便可以建立了。

若在轮胎系列中加入新的规格, 将用硫化轮胎厚度指南来确定轮胎硫化时间。最后, 采用热电偶法确定所有轮胎各自的硫化时间并确保硫化轮胎厚度指南精确地覆盖全部规格, 当新的数据测出后便可添加到每个轮胎系列之中, 经过一段时间的积累便建立了一套系列的硫化轮胎厚度指南数据。

每隔一段时间要对硫化轮胎厚度指南数据重新进行检查并予以适当调整。

3 结语

在一条硫化好的轮胎经实际使用证明没有问题之后, 即可将这条轮胎的数据编入硫化轮胎厚度指南中, 列出这条轮胎的胎冠、胎肩和钢丝圈的厚度及其对应的硫化时间。当准备为一种新开发的轮胎确定硫化条件时, 可参考硫化轮胎厚度指南, 选择几何形状与之最近似的一种轮胎的硫化条件来进行硫化。这种方法是一种简便的估计方法, 准确度也不一定高, 但实践经验证明, 采用这种方法能迅速得出结果, 只要误差在允许范围之内, 还是颇有价值的。必须

注意,在采用这种方法时,新胎和已证实硫化程度最佳的轮胎在几何形状、配方和结构上应是相似的,否则可能产生较大的误差。

与热电偶法相比,气泡点法简便易行,是美国固特里奇轮胎公司和其它一些轮胎公司确定

或验证轮胎硫化条件的一种常用方法。建议我国轮胎企业不妨也采用气泡点法建立本企业的硫化轮胎厚度指南,以确定轮胎硫化时间。

收稿日期 1998-11-18

日本的轮胎工业回升

英国《欧洲橡胶杂志》1998年180卷8期15页报道:

尽管日本的汽车生产速度放慢下来,但1997年该国的轮胎产量再创新记录。

据日本汽车轮胎生产协会(JATMA)报告,1997年日本轮胎产量增长了2.9%,达到1.72亿条,橡胶消耗量为110.5万t,这又是一新的记录。轮胎生产总值估计为71亿美元。

与此成鲜明对比,该国1997年汽车产量仅为1100万辆,低于1990年1349万辆的记录,相当于1980年的水平。

在消耗的110.5万t橡胶中,轿车轮胎耗胶量所占比例最大,占41.5%,其次为载重汽车和公共汽车轮胎(26%)及轻型载重汽车轮胎(18.7%),轿车轮胎的耗胶比例从1990年大约37%一直稳步地增长。

日本自1993年以来,轮胎出口量急剧增长,反映出日本经济增长不断放慢,这时期的日元疲软。总的来说,即使日元对美元汇率的下降完全抵消了收益,但按日元测算,出口总的利润增加10%以上,按美元不变计,利润净增325万美元。

据JATMA讲,增加来自“对北美洲和发展中国家的出口量大幅度增加”。特别是这段时间轿车轮胎出口量增长了50%以上,1997年超过3280万条,而1993年为2400万条。当与1993年出口量为10.42万t相比时,1997年出口量增加到13.85万t。然而轮胎质量减小了,每条轮胎从4.33kg减到4.22kg。

JATMA数据表明,日本现在几乎完成了子午化进程,80%的轻型载重轮胎是子午线结构,载重轮胎中子午线轮胎占85%,而轿车轮胎中子午线轮胎的比例已超过了90%。

1994~1997年日本轮胎工业的原材料消耗量见表1。

表1 日本轮胎工业的原材料消耗量 kt

项 目	1994年	1995年	1996年	1997年
钢丝	179	198	199	201
尼龙	34.4	36.1	35.2	34.9
聚酯	34.5	37.0	38.9	39.3
人造丝	1.0	0.97	0.92	1.1
其它	1.39	1.5	1.06	0.6
帘布合计	249.9	273.7	275.1	277.6
NR	521	576	591	588
SR	408	449	468	494
生胶合计	929	1023	1059	1082
炭黑	488.7	540	560	576

(曾泽新摘译 涂学忠校)

1998年全国分厂家大中型 拖拉机产销量

厂 家	产量	销量
上海拖内公司	13 787	13 800
山东拖拉机厂	13 296	13 144
中国一拖有限公司	13 062	12 372
天津拖拉机厂	8 635	8 691
宁波中策拖拉机公司	5 703	5 472
清江拖拉机集团公司	2 670	2 694
湖北拖拉机厂	2 004	2 051
盐城拖拉机厂	973	897
江西拖拉机厂	828	758
新疆十月拖拉机厂	820	857
德州拖拉机厂	661	655
东风农机集团公司	239	222
沈阳汽拖公司	172	183
哈尔滨拖拉机厂	51	67
安徽拖拉机厂	44	49
长春拖拉机厂	33	117
石家庄拖拉机厂	27	18
潍坊拖拉机厂	4	0
合 计	63 009	62 047

(摘自《上海汽车报》,1999-03-07)