

# BPA发泡点分析仪的测试理论和计算式

王朱遗<sup>1</sup>, 张庆华<sup>2</sup>

[1. 兴源轮胎集团有限公司, 山东 东营 257336; 2. 弘埔技术(香港)有限公司, 上海 201615]

**摘要:** BPA发泡点分析仪是研究橡胶硫化发泡特性的仪器。BPA发泡点分析仪依据无界薄板热传导计算式表征硫化试样任一位置温度和热扩散系数; 依据阿累尼乌斯公式, 通过列表法和绘图法表征胶料的硫化活化能、等效硫化时间和发泡时间。

**关键词:** 发泡点分析仪; 橡胶硫化; 发泡点; 热扩散系数; 等效硫化时间; 活化能

橡胶中的气体在一定条件下溢出而产生气孔<sup>[1]</sup>, 但用于分析橡胶气泡的仪器鲜有所见。日本上岛制作所研发的BPA发泡点分析仪是专门用于测试橡胶硫化时发泡特性的仪器, 于2007年问世, 是轮胎、密封橡胶件、减震橡胶件、胶管和胶带等橡胶制品硫化发泡点的测试工具, 可用于控制硫化工艺和辅助胶料配方设计。

橡胶硫化发泡的概念是: 在硫化程度较低时溶于橡胶内的气体会因硫化失压呈过饱状态而导致橡胶发泡, 发泡终止所对应的硫化时间称为发泡点。现将BPA发泡点分析仪的测试理论及计算式介绍如下。

## 1 橡胶产生气泡(孔)的原因

气体在橡胶中的溶解情况与气体在液体中的溶解情况基本相同。模拟实际模压硫化状况, 橡胶中气体含量与硫化压力的关系如图1所示。图中, 溶解度曲线(饱和蒸汽压)上部区域为气体溢出区域, 曲线下部区域为气体溶于橡胶的区域。A点和B点的气体含量相同, 但B点表征常压下溶于橡胶中气体较少, A点表征高压下溶于橡胶中的气体较多, 即硫化开始后, B点压力迅速升到预定值(A点), B点未溶于橡胶的气体在A点的高压下溶解度提高而溶解于橡胶, 也就是说溶于橡胶中的气体含量增大直至全部溶解; 硫化卸压时, 因卸压时间

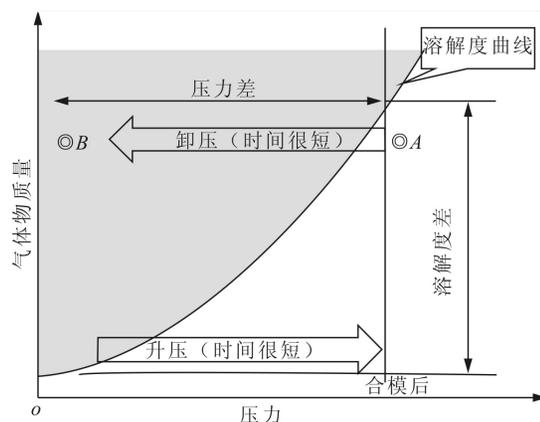


图1 橡胶中气体含量与硫化压力的关系

甚短, 即A点至B点越过了溶解度曲线, 原溶于橡胶内的部分气体过饱和而游离出来发泡而形成气孔。

## 2 BPA发泡点分析仪的热传导分析

BPA发泡点分析仪的硫化模腔为楔形模腔, 模腔内硫化试样的纵向断面为梯形, 如图2所示。硫化时模具为热源, 试样中心线上各点离热源的距

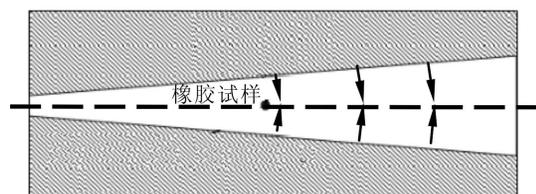


图2 硫化型腔内硫化试样的纵向断面示意

离不等，在硫化过程中试样中心线各点的温度不同（但是连续的），硫化程度随着试样厚度增大而减小。橡胶硫化的热传导属于不稳定热传导，因此BPA发泡点分析仪的硫化热传导计算式采用无界薄板热传导计算式，以此计算试样任一位置温度和热扩散系数<sup>[2]</sup>。

无界薄板热传导计算式为：

$$\frac{T_s - T_c}{T_s - T_0} = \frac{4}{\pi} \left[ \exp\left(-\pi^2 \frac{\chi\tau}{4h^2}\right) - \frac{1}{3} \exp\left(-9\pi^2 \frac{\chi\tau}{4h^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-25\pi^2 \frac{\chi\tau}{4h^2}\right) + \dots \right] \quad (1)$$

式中， $T_s$ ——模具（热源）表面温度，℃；

$T_c$ ——试样中心温度，℃；

$T_0$ ——试样初始温度，℃；

$\tau$ ——试样热传导时间，s；

$\chi$ ——试样热扩散系数， $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；

$2h$ ——试样厚度，cm。

由于式（1）是收敛级数，计算时只取首项，因此可利用式（1）中的已知参数求其它参数，即已知温度和试样厚，可求得 $\chi$ 。

$\chi$  和  $T_c$  的计算式为：

$$\chi = \frac{\ln \frac{4}{\pi} - \ln \alpha_\tau}{\pi^2 \tau} 4h^2 \quad (2)$$

$$T_c = \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 \chi \tau}{4h^2}} (T_s - T_0) \quad (3)$$

对于BPA发泡点分析仪，用  $(T_s - T_c)/(T_s - T_0)$  表征试样温度不饱和度  $\alpha$ ，即  $\alpha = (T_s - T_c)/(T_s - T_0)$ ， $\alpha_\tau$  则为  $\tau$  时的  $\alpha$ 。试样  $T_c$  曲线与  $\alpha$  曲线如图3所示。从图3可以看出，随着硫化时间延长， $T_c$  上升， $\alpha$  减小，即试样与热源的温差逐渐减小。

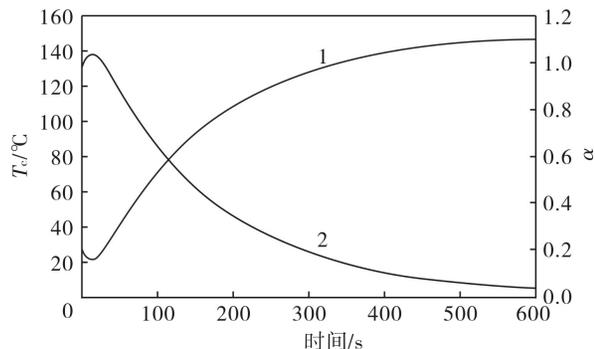
将图3中的  $\alpha$  取对数绘出图4。从图4可以看出， $\ln \alpha$  与  $T_c$  呈线性相关（最初20 s除外），这种相关性有利参数计算。

以  $\tau/h^2$  为横坐标、 $\ln \alpha_\tau$  为纵坐标做图5，根据计算式（3）推出  $\ln \alpha_\tau$  与  $\tau/h^2$  的关系：

$$\chi \frac{\pi^2 \tau}{4h^2} = \ln \frac{4}{\pi} - \ln \alpha_\tau \quad (4)$$

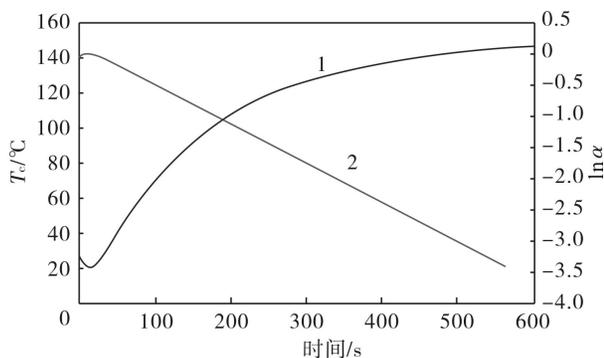
$$\ln \alpha_\tau = -\chi \frac{\pi^2 \tau}{4h^2} + \ln \frac{4}{\pi} \quad (5)$$

即  $\ln \alpha_\tau$  与  $\tau/h^2$  相关，故可根据试样不同位置所测温度，推算出中心线上任意点的温度，同时获得任意点的  $\chi$ 。



1— $T_c$ 曲线；2— $\alpha$ 曲线。

图3  $T_c$ 曲线和  $\alpha$ 曲线



1— $T_c$ 曲线；2— $\ln \alpha$ 曲线。

图4  $T_c$ 曲线和  $\ln \alpha$ 曲线

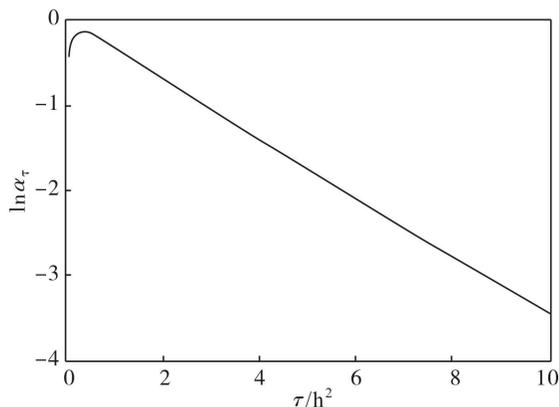


图5  $\ln \alpha_\tau$  与  $\tau/h^2$  的关系

### 3 橡胶流变性能和气泡(孔)产生时间

橡胶起泡时间(起泡点) $t_B$ 为硫化开始后发泡起始时间,起泡转矩 $M_B$ 为 $t_B$ 对应转矩,发泡时间(发泡点) $t_{BP}$ 为硫化起始后发泡终止的时间,发泡转矩 $M_{BP}$ 为 $t_{BP}$ 对应的转矩,发泡域时间为 $t_{BP} - t_B$ ,这些参数如图6所示。

已经溶于橡胶内的气体随着橡胶交联密度提高,溢出橡胶的能力降低,在 $t_{BP}$ 后仍溶于橡胶的气体即被认为已固定在交联网格之内,不可能溢出发泡形成气孔。

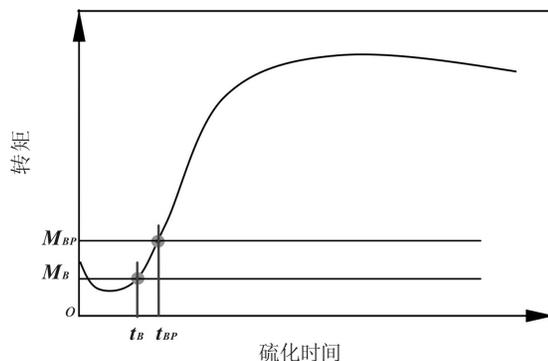


图6 硫化曲线上的发泡参数表征

### 4 活化能及等效硫化时间的计算

#### 4.1 活化能

采用阿累尼乌斯公式计算活化能 $E_a$ 。

##### (1) 列表法

直接用Excel的slope函数计算 $E_a$ 的实例如表1所示(温度 $T$ 和 $t_{90}$ 的单位分别为K和min)。

##### (2) 绘图法

以表1中的 $1/T \times 10^{-3}$ 为横坐标、 $\ln t_{90}$ 为纵坐标作图7。从图7可以看出,直线斜率与截距呈正相关性,判定因数 $R^2=0.9996$ ,说明相关性甚高, $E_a=12.831 \times 8.3145=106.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与列表法中

计算的 $E_a$ 一致。

#### 4.2 等效硫化时间 $t_E$

以BPA发泡点分析仪橡胶硫化实例(硫化温度 $161 \text{ }^\circ\text{C}$ )中1个测试点(也称测试通道)的实际温度 $T$ 曲线和 $t_E$ 曲线如图8所示。

$t_E$ 计算式如下:

$$t_E = \int_0^{\tau} e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} dt \quad (6)$$

式中, $E_a=98.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R=8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ,  $T_0=(161+273.15) \text{ K}$ 。

按公式(6)计算,在硫化温度 $161 \text{ }^\circ\text{C}$ 时第

表1  $E_a$ 列表法示意

项目	141	146	151	156	161	166
$t_{90}/\text{min}$	39.38	26.63	19.18	13.05	9.33	6.76
$\ln t_{90}$	3.6733	3.2820	2.9539	2.5688	2.2332	1.9110
$1/T \times 10^{-3}$	2.4146	2.3858	2.3577	2.3302	2.3034	2.2771

注: $\ln t_{90}$ 与 $1/T \times 10^{-3}$ 的线性回归方程斜率为27.32,截距为12831,计算得出 $E_a$ 为 $106.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

209~218 s时试样4个测试点的 $T$ 和 $t_E$ 如表2所示。

#### 4.3 $t_{BP}$

采用BPA发泡点分析仪测试橡胶的 $t_{BP}$ ,可以直接采用软件分析数据,确定 $t_{BP}$ ;也可用列表法和图示法确定。

##### (1) 列表法

表3列出了BPA发泡点分析仪中试样中心线上4个测试点距离 $L$ (图2中心线从左端到测试点的距离)。根据已知4个测试点 $t_E$ ,用Excel的slope和

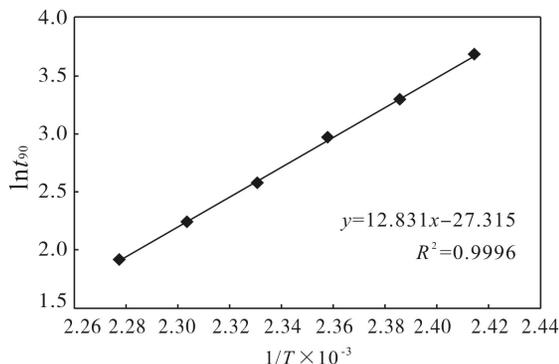
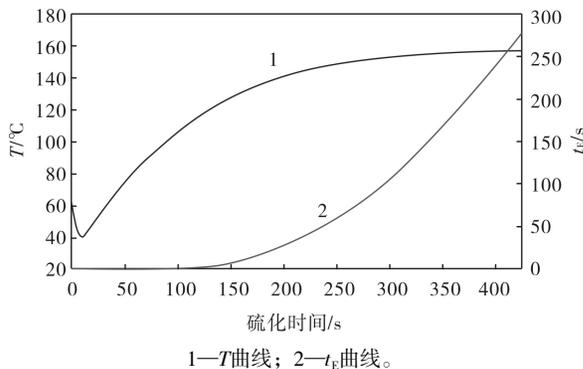


图7  $E_a$ 绘图法示意



1— $T$ 曲线；2— $t_E$ 曲线。  
图8  $T$ 曲线和 $t_E$ 曲线

intercept函数分别求出 $y(t_E)$ 与 $x(L)$ 的线性回归方程的斜率和截距，代入发泡点距离( $L_{BP}=76.8$  mm)即可求得 $t_{BP}$ 。

(2) 绘图法

以BPA发泡点分析仪中4个测试点的 $t_E$ 和 $L$ 绘制曲线，如图9所示。从图9可以看出， $t_E$ 与 $L$ 的实际曲线与回归直线相关性较好，即可以根据 $L_{BP}$ 直接从回归直线和线性回归方程得到 $t_{BP}$ 的准确值。

表2 4个测试点的 $T$ 和 $t_E$

硫化时间/s	$T/^\circ\text{C}$				$t_E/\text{s}$			
	测试点1	测试点2	测试点3	测试点4	测试点1	测试点2	测试点3	测试点4
209	156.90	145.18	129.99	117.27	61.10	17.68	4.75	1.58
210	157.01	145.29	130.21	117.60	61.87	18.02	4.86	1.62
211	157.01	145.40	130.43	117.82	62.63	18.36	4.97	1.67
212	157.12	145.62	130.54	118.04	63.40	18.70	5.09	1.71
213	157.12	145.73	130.76	118.26	64.17	19.05	5.20	1.75
214	157.12	145.95	130.98	118.48	64.94	19.40	5.32	1.79
215	157.23	146.16	131.20	118.70	65.72	19.76	5.43	1.84
216	157.23	146.16	131.42	118.92	66.49	20.12	5.55	1.88
217	157.34	146.38	131.64	119.14	67.28	20.48	5.68	1.93
218	157.34	146.49	131.86	119.36	68.06	20.85	5.80	1.97

表3  $t_{BP}$ 列表法示意

项目	测试点1	测试点2	测试点3	测试点4	发泡点
$L/\text{mm}$	20	50	80	110	76.8
$t_E/\text{min}$	6.14	4.35	2.83	1.67	3.16

注：用Excel求得的线性回归方程 $y = -0.0498x + 6.98438$ 。

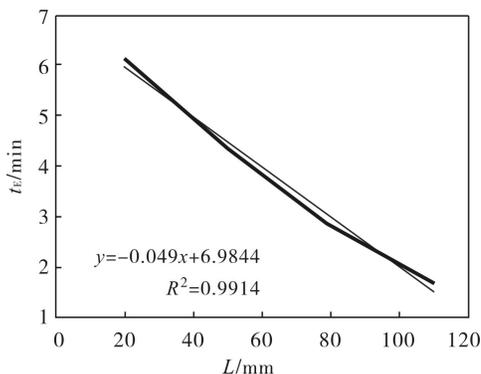


图9  $t_{BP}$ 绘图法示意

5 结语

BPA发泡点分析仪是研究橡胶硫化发泡特性的专用设备，反映橡胶硫化时的发泡属性。BPA发泡点分析仪依据无界薄板热传导计算式可表征硫化试样任一位置温度和热扩散系数；依据阿累尼乌斯公式，可表征胶料的硫化活化能、等效硫化时间和发泡时间。BPA发泡点分析仪的应用将越来越广泛。

## 参考文献:

[1] 阎家宾. 气体与橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29 (4): 45-51.

[2] 梁星宇, 周木英. 橡胶工业手册第三分册(修订版)[M]. 北京:化学工业出版社, 1996: 1133-1148.

## Test Principle and Calculation Method of BPA Foam Analyzer

Wang Zhuyi<sup>1</sup>, Zhang Qinghua<sup>2</sup>

[1. Xingyuan Tire Group Co., Ltd., Dongying 257336, China; 2. Hope Technology (Hong Kong) Co., Ltd., Shanghai 201615, China]

**Abstract:** The BPA foam analyzer is an effective equipment to determine the foaming characteristics of the rubber compounds. The temperature and thermal diffusion coefficient of the compounds at each position were calculated using the thermal conductivity equation for unbounded thin sample. Then the activation energy of curing, equivalent vulcanization time and foaming time were obtained based on Arrhenius equation.

**Keywords:** foam point analyzer; vulcanized rubber; foam point; thermal diffusivity; equivalent curing time; activation energy



### 信息·资讯

## 越南轮胎市场将稳步增长

加拿大TechSci研究公司预测, 2014-2019年越南轮胎市场的复合年增长率有望超过8%。汽车销量增长、车队数量增加、政府的优惠政策以及汽车业外资投资增大等是推动越南轮胎市场稳步增长的重要因素。越南是世界第三大橡胶生产国, 轮胎制造商在越南扩大产能及新建工厂具有优势。

两轮车(摩托车和自行车)轮胎占据越南轮胎市场的大部分份额, 其次才是乘用车轮胎、商用车轮胎和工程机械轮胎。在乘用车轮胎市场, 轿车轮胎和越野车轮胎销量高于两厢车和混合动力车轮胎。越南主要从泰国、日本、

中国和印尼进口汽车轮胎, 轮胎进口量占越南轮胎总进口量的72%左右。泰国是越南进口轮胎最多的国家, 其次是日本、中国和印尼。越南生产的轮胎主要出口到美国、马来西亚、沙特阿拉伯和巴西等国家。

越南南部的胡志明市、芹苴市及边和市是越南轮胎销售最活跃的地区, 该地区轮胎销量占越南轮胎总销量的41%。普利司通、米其林和岷港橡胶(DRC)是越南轮胎市场最有竞争力的轮胎品牌, 预计未来5年它们仍将主导越南轮胎市场。

祝迪