# 橡胶注射过程中温度分布的研究

程 源 (北京化工大学 100029) 刘会平 (环球化学工程公司 100029) 王定国 (北京化工建材厂 100075)

摘要 从理论和实验两个方面对橡胶注射过程的温度分布进行了初步研究。温度场的离散曲线可 根据稳态导热微分方程  $\frac{dT}{dt} = a(\frac{xT}{dt^2} + \frac{xT}{dt^2})$ 求得。温度用数理分析法、有限元法和流变法计算结果相差 不大:数理分析法<有限元法<流变法。最佳硫化时间可根据硫化程度公式计算:  $a_i = a_{i-1} + \int_{T_{i-1}}^{T_i} F(T,t) dT + \int_{t_{i-1}}^{t_i} G(T,t) dt$ , 当  $a \ge 0.9$ 时,硫化时间为最佳。实验测试了橡胶注射机加热板、喷嘴 和胶板的温度分布,实验值普遍大于理论值、平均偏差约为 2.5 C,相对误差为 1.6%。

场。

关键词 橡胶注射 ·注射温度

### 1 理论分析与数值计算

橡胶注射是一个瞬态不稳定导热过程, 但因硫化时间较长,表面温度恒定后,即可简 化为二维稳态导热。经温度场的离散化,即可 得到程序计算框图 I,如图 1 所示。

温度场的离散可根据稳态导热微分方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a(\frac{\partial T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2})$$

再考虑节点和边界条件可有

$$(3 + hx/k)T_{m,n} = T_{l}hx/k + \frac{1}{2}(T_{m-1,n} + T_{m+1,n}) + 2T_{m,n-1}$$

式中 T---温度:

T1----边界温度;

k---传热系数:

*m*.*n* 一 计算节点数。

用有限差分法编程即可求解热板温度



## 图1 稳定导热程序计算框图 I

## 1.1 稳定导热计算结果

从计算结果中可以看出,模腔内壁的温 度并不像人们想象的那样恒定不变,也不是 所设定的温度(165和170℃),而是各点的温 度都不相同。计算得到模腔内壁的温度分布 曲线,如图2和3所示。有些位置与设定温度 的差值达到1.5℃。这可以为后面计算胶板 的温度提供初始条件。



1.2.3.4.5 分别表示距离中心层 0.0.8, 1.6.2.4 和 3.6cm 处温度分布情况





#### 1.2 摩擦生热计算

胶料充模时,由于剪切产生的摩擦使温 度有所升高。高剪切速率造成的温度上升可 能产生过早硫化现象,致使胶料停留在浇口 附近,从而无法实现完全充模。因此,必须考 虑胶料的摩擦生热问题。

在计算过程中,可以通过求解摩擦生热 极小值的方法,间接地保证剪切应力和剪切 速率为最小。其计算程序见框图 I. 如图 4 所示。

此外,压力变化也会导致模腔内的温度 变化。在注射过程中压力的影响已另文发表。

## 1.3 温度加权函数修正

从计算结果中可以得出下面的结论:胶 料流经模腔每一点引起的摩擦热各不相同, 胶料在各处的压力也不相同。对于所划分的 每个单元,由于摩擦热和压力降引起的温升 不同,将会引起每个节点的初始温度变化,而 且在各个单元,摩擦热和压力降对温升的影 响程度也不相同。为了在后面的计算中更好 地利用胶料的初始温度,本文较为合理地采 用了下面的温度加权函数:

 $T_{\lambda} = T_{0} + \epsilon_{m} \Delta T_{m} \cdot \epsilon_{p} \Delta T_{p}$ 式中  $T_{\lambda}$ ——各单元的初始温度;  $T_{0}$ ——胶料流出喷嘴的温度;  $\epsilon_{m}$ ——摩擦热影响系数;  $\epsilon_{p}$ ——压力降影响系数;



tj ---- 节点的单位时间;Tm ---- 节点的单位温度

 $\Delta T_m$  一 摩擦热引起的温升;  $\Delta T_s$  一 压力降引起的温升。

对于实验所用的两种胶料,它们的有关 系数分别为:  $\epsilon_{m1} = 1.314, \epsilon_{p1} = 1.423, \epsilon_{m2} =$ 1.206,  $\epsilon_{p2} = 1.321$ 。因此,可以得到初始温度 的平均值,分别为:  $T_{\lambda 1} = 102.3C, T_{\lambda 2} =$ 103.6C。

#### 1.4 不同方法计算结果比较

数理分析法、流变法与有限元法模腔温 度计算结果的比较见图 5 和 6。



## 图 5 数理分析法与有限元法计算 结果的比较(II \* 胶)



# 图 6 流变法与有限元法计算 结果的比较(II"胶)

由图 5 和 6 可见,数理分析法、有限元法 和流变法的 3 种计算结果相差幅度不大,而 且在数值上存在着这样的关系:数理分析法 <有限元法<流变法。从而可以更进一步推 断:数理分析法计算结果不如有限元法精确, 它存在着较大的误差。流变法由于考虑到疏 化潜热的影响,其计算结果要比前两者都大。 从硫化潜热计算可以知道:理论上应该在有限元计算结果上加 0.74 C。

## 2 最佳硫化时间的确定

在上面的温度场程序中,硫化时间是根 据经验来确定的,下面将根据有关硫化理论 定量计算非等温条件下达到正硫化点的硫化 时间,从而为温度场的计算提供了理论依据。 因为在一般条件下正硫化时间是指制品的硫 化程度达到 90%的时间,因此,必须先计算 制品的硫化程度 α。

在非等温的硫化过程中,硫化程度  $\alpha$  是 温度 T 和时间 t 的函数,即  $\alpha = F(T,t),\alpha$  的 全微分方程形式为

$$\mathrm{d}\alpha = (\partial \alpha / \partial T)_t \mathrm{d}T + (\partial \alpha / \partial t)_T \mathrm{d}t \quad (1)$$

对上式进行积分可以得到

$$\alpha_{i} = \alpha_{i-1} + \int_{T_{i-1}}^{T_{i}} (\partial \alpha / \partial T)_{t} \mathrm{d}T + \int_{t_{i-1}}^{t_{i}} (\partial \alpha / \partial t)_{T} \mathrm{d}t$$
(2)

$$\alpha(T,t) = \frac{k_0 \exp(-E/RT)t^{n_0}}{1 + k_0 \exp(-E/RT)t^{n_0}} \quad (3)$$
式中 E — 活化能;
  
R — 反应常数;
  
 $n_0$  — 指数。
  
所以
  
 $(\partial \alpha/\partial t)_T = \frac{k_0 \exp(-E/RT)n_0t^{n_0-1}}{(1 + k_0 \exp(-E/RT)t^{n_0})^2} = F(T,t)$ 
  
(4)
  
 $(\partial \alpha/\partial T)_t = \frac{k_0 \exp(-E/RT)t^{n_0}(E/RT^2)}{(1 + k_0 \exp(-E/RT)t^{n_0})^2} = G(T,t)$ 

将式(4)和(5)代入式(2)中得到硫化程 度表达式为

$$\alpha_{t} = \alpha_{t-1} + \int_{T_{t-1}}^{T_{t}} F(T,t) dT + \int_{t_{t-1}}^{t_{t}} G(T,t) dt$$
(6)

利用式(6)计算 α 值, 当 α≥0.9 时, 硫化 时间为最佳。

对上面的理论进行程序化,根据北京有 关橡胶厂所提供的两种胶料(I\*和I\*)算 • (°<sup>--1</sup>

出的正硫化时间分别为 160 和 190s, 与工厂 实际所用相符。

3 实际测试与计算对比

#### 3.1 测量条件

实验研究工作在引进的橡胶注射成型机 上进行。该机由日本松田制作所生产,其主要 参数为:机器型号 V1-200P(B)-50/70SPS I;螺杆直径 50mm:长径比 1:19;注射 压力 2MN;注射容量 1500cm<sup>3</sup>。

Ⅰ " 胶料物性参数:

稠度系数  $m_0 = 6.8663 \times 10^4$  Pa・s,导温 系数 a = 0.0148,粘性指数 n = 0.14,传热系 数 k = 0.228055W・m<sup>-1</sup>・C<sup>-1</sup>,密度  $\rho =$ 1.140Mg・m<sup>-3</sup>,比热容  $C_{\rho} = 1507.428$ J・ kg<sup>-1</sup>・C<sup>-1</sup>。

Ⅱ " 胶料物性参数:

 $m_0 = 8.3653 \times 10^4$ Pa · s, a = 0.00837, n = 0.13, k = 0.206116W · m<sup>-1</sup> · (<sup>-1</sup>,  $\rho = 1.140$ Mg · m<sup>-3</sup>,  $C_h = 1507.428$ J · kg<sup>-1</sup>

测量所用仪器及其性能见表1。

表1 各测量仪器的性能

测量仪器*	分度值 C	精度值 C
水银玻璃温度计	1	$\pm 0.4$
TH-80 互换型半导体测温计	2	$\pm 0.5$
EU-2 热电偶接 EU-2 温度记录表	2	±0.5
	測量仪器。 水银玻璃温度计 TH-80 互换型半导体测温计 EU-2 热电偶接 EU-2 温度记录表	測量仪器・C         分及電C           水银玻璃温度计         1           TH-80 互換型半导体测温计         2           EU-2 热电偶接 EU-2         2           温度记录表         2

注:\*均用实验水银玻璃温度计校准。

## 3.2 测量值与计算值对比分析

本实验的温度测量包括3部分。

(1)加热板的温度测量

该机加热板的尺寸为 650mm×650mm ×64mm,所用加热棒的功率为1.25kW。采 用水银玻璃温度计测量温度,测量点是根据 模腔尺寸(120mm×80mm)来确定的,测量 点分布如图7所示。温度分布见图8—11。

## (2)喷嘴出口处的温度测量

本实验所用V1-200P(B)-50/70SPS I



#### 图 7 加热板测温点分布示意图



165. 1 165. 2 165.

图 9 成型 1 "胶加热板温度计算值、 测量值和设定值的比较

图 8 成型 I "胶加热板测量的温度分布



图 10 成型 I " 胶加热板测量的温度分布



## 图 11 成型 I " 胶加热板温度计算值、 测量值和设定值的比较

式注射机的喷嘴与一般注射机的大不相同, 在外面加上了一个保温装置。这样就可以保 证胶温在一定的范围内变化,当胶温高于该 范围时,通冷却水冷却,低于该范围时,用加 热油加热。因此,这种喷嘴既能保证胶料具有 一定的流动性,又不会出现过早焦烧的现象。 另外,喷嘴上还带有接温度记录表的 EU-2 热电偶,这是一套自动测温装置(见图 12)。 所测温度曲线见图 13 和 14。

(3)硫化模腔的温度测量

模具的模腔是几何尺寸为120mm \*



图 12 测温装置线路图

80mm×4mm 的矩形腔,其中测温点的配置 如图 15 所示,图中的 1.2.3.4 和 5 为 5 个测 温点。温度曲线见图 16—19。



图 13 成型 I "胶喷嘴温度随时间的变化曲线



图 14 成型 I "胶喷嘴温度随时间的变化曲线



图 15 模腔内测温点分布示意图



# 图 18 I<sup>#</sup>胶第 1 测温点理论值与 实验测量值的比较

各温度曲线图都是根据理论值(或计算 值)用GRAPHER 软件拟合的曲线。从图中 的曲线可以看出,1"胶第1和4测温点的理 论曲线与实验曲线基本上是相互平行的,理 论值普遍小于实验测量值,最小偏差为 1.8C,最大偏差为3.1C,平均偏差约为 2.5C,相对误差为1.6%;而对于1"胶第1 和 4 测温点的理论曲线与实验曲线有相交的 趋势,理论值仍小于实验测量值,从硫化开始 到结束,两者的偏差逐渐增大,最小偏差为 2.0C,最大偏差为 3.3C,平均偏差约为 2.6C,相对误差为 1.5%。



# 图 19 Ⅱ<sup>+\*</sup>胶第 4 测温点理论值与 实验测量值的比较

(1)同一测温点随时间变化情况

从上面的数值可以看出,5个测温点的 值在同一时刻都基本相同,变化幅度为± 1℃。下面仅取第1和4测温点作为分析对 象。

图 16 和 17 分别为 1 " 胶第 1 和 4 测温 点理论值与测量值的比较,图 18 和 19 是 I " 胶第 1 和 4 测温点理论值与测量值的比较。

理论值小于实验测量值的原因分析如 下:①胶料垂直于热电偶的触头方向射入模 腔,触头对胶料有一定的剪切力,从而形成剪 切生热,导致温度升高;②由于实验条件所 限,热电偶的绝热环境不理想,又因为胶料的 初始温度比壁温要低,模腔内壁向热电偶传 导一定的热量,从而导致温度升高;③在安装 时热电偶的触头伸出了 2mm,按照规定应该 对它进行补偿,实验是根据当时的室内温度 估算出偏差值,并据此将记录仪的初始温度 调至 5 C . 看来此初始温度可能调得过高;④ 个别测温点有时温度波动很大,可能是由于 生产胶料在混炼时硫化剂混合不均匀,使得 它在硫化过程中由于硫化剂和促进剂的集中 造成局部放热过多,从而导致温升过高,这也 (2)同一时刻不同测温点温度变化情况

处理数据时,在 0—180s 内的 30,60, 90,120,150 和 180s 这 6 个时刻中取第 60 和 150s 作为分析的对象。

图 20 和 21 分别是 I <sup>\*</sup> 胶的 5 个测温点 第 60 和 150s 理论计算值和实验测量值的比 较,图 22 和 23 分别是 I <sup>\*</sup> 胶的 5 个测温点第 60和150s 理论计算值和实验测量值的比较。







# 图 23 I<sup>#</sup>胶第 150s 时理论值和 实验测量值的比较

从图 20-23 中可以得到以下结论:①对 两种胶料来说,理论计算值的波动都很小, Ⅰ " 胶的变化幅度为±0.15℃, Ⅱ " 胶的变化 幅度为±0.2℃。②两种胶料的实验测量值变 化幅度要比理论计算值的变化幅度大,「\* 胶和I<sup>#</sup>胶的变化幅度分别为±0.2和 ±0.3℃。③两种胶料在第 60 和 150s 时,记 录温度的变化规律都不相同,60s 时,1\*胶 开始慢慢增大,然后减小,接着又开始上升, 变化幅度为±0.4℃, I <sup>#</sup>胶开始减小, 接着 慢慢上升,后来又出现下降的趋势,变化幅度 为±0.25℃,两者的变化速度都比较小。150s 时,「\*胶开始快速上升,随后快速下降,变 化幅度为±0.5℃,I\*胶开始慢慢上升,随 后快速下降,变化幅度为±0.45℃,变化速度 都比 60s 时快。④ I <sup>#</sup>胶在 60s 时,理论计算 值与实验测量值之差平均为2.5℃,150s时 两者差值平均是1.3℃,I<sup>#</sup>胶在60s时理论 计算值与实验测量值之差平均为2.6℃, 150s 时两者差值平均是 2.4 C。从而可以看 出,随着时间的推移,两种胶料的理论计算值 与实验测量值都逐渐减小,但是Ⅱ"胶料的 变化幅度明显比1 "胶料要小得多。另外,两 种胶料测量值与计算值的相对误差大约都在 1.3%-1.6%范围内。

由于橡胶注射过程本身就是一个极其复杂的过程,具有很大的不可预测性,胶料中所加入的填充剂、硫化剂和促进剂,硫化过程中 模腔内压力的变化及胶料导热系数随温度的 变化等因素在程序计算中都难以考虑,故程 序计算结果与实验测量值出现些许误差,甚 至偶尔出现温度变化无规则性是可以理解 的,也是必然的。

(3)开模后温度测量值及计算结果比较 开模后温度测量值及计算结果见表 2。

表 2 开模后温度测量值及计算结果

结果	时间,s													
	30	60	90	120	150	180	240	300	360	400	420	480	540	600
温度・C														
测量值														
1 # 胶		148.6		134.3		120.4	105.3	90.5	75.4	60.5	_	_	_	_
Ⅱ " 胶		152.3		136.7		121.3	106.4	88.7	70.6	60.0	-	_		
计算值														
Ⅰ " 胶														
有限元		144.3		132.2	_	118.6	96.5	84.3	72.6	60.5			_	
数理法	148.0	153.6	156.4	157-8	158.5	159.0	143.5	131.2	117.8		96.0	86.3	73.4	61.2
硫化动力学	150.2	155.3	158.0	158.8	159.4	160.0	144.7	132.5	119.0		79.2	84.0	72.5	60.7
Ⅰ"胶														
有限元	-	149.4		134.8	_	118.6	164.7	90.5	76.3	61.4	_		_	_
数理法	152.0	158, 2	161.0	162.7	163.8	164.3	118.0	133.7	117.8		105.6	91.3	77.0	62.4
硫化动力学	154.0	160.3	162.5	164.0	164.8	165.3	150.0	135.2	119.2		105.3	90.6	76.4	60.3

成型两种胶时,温度记录仪每次都记录 了喷嘴中温度变化情况,在论文中仅取第8 次记录值进行分析。从记录值可以看出:1\* 胶成型时,喷嘴温度在74—78C范围内变 化,I\*胶成型时,喷嘴温度在75-80C范围 内变化。而根据我们所测量的数据(见图13 和14)来看,I\*胶成型时温度在74.6-- 77.2℃之间变化, I \* 胶成型时温度在
75.1--78.8℃之间变化, 两者相当一致, 从而
也说明了我们实验测量误差很小。

〔参考文献详见北京化工大学硕士论文 (刘会平·橡胶注射过程的温度影响研究, 1995)〕

收稿日期 1995-10-30

# Study on Temperature Profile in Rubber Injection Moulding

Cheng Yuan (Beijing University of Chemical Technology 100029) Liu Huiping (Global Chemical Engineering Corp. 100029) Wang Dingguo (Beijing Chemical Building Material Factory 100075)

Abstract A preliminary investigation was made theoretically and experimentally on the temperature profile in rubber injection moulding. The scatlergram of temperature field was obtained based on the differential equation for stabe heat-conductivity:  $\frac{\partial^2 T}{\partial t} = a(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2})$ . The temperature calculated with mathematic-statistical method showed little difference from those calculated with finite element method or rheological method. The optimum cure time

# IR/CR 共混物网络结构评价

#### 廖明义

#### (大连理工大学化工学院 116012)

摘要 根据 Mooney-Rivlin 和 Flory-Rehner 方程考察了辐射交联和化学交联 IR/CR 共 混物的网络结构特征。结果表明·化学交联生成了比较密实、均匀的网络结构,而辐射交联生成 比较松散的网络结构。研究了常数 2C1,2C2 及溶胀体系中橡胶的体积分数 7k 与共混物组成的 不同依赖性,评价了物理交联对网络总模量的贡献。

关键词 IR,CR,共混物,化学交联,辐射交联,网络结构

交联聚合物网络结构参数对研究高分子 材料结构与性能的相互关系十分重要。尽管 对交联聚合物网络的弹性行为报道很 多<sup>[1-3]</sup>,但还缺少统一观点来评价共混物的 网络弹性行为,这主要是由于共混物中不同 相的交联度难以确定,且相间是否存在化学 键也难以确定。一般来说,共混物的基本性能 依赖于组分的化学本质、组成、混合方法、硫 化体系组成及作用机理等。

本工作对辐射交联和化学交联的 IR/ CR 共混物在溶剂中的溶胀行为及应力-应变 曲线进行了研究,探讨了共混物网络结构特 性及其与组成的关系。

## 1 实验

#### 1.1 原材料及配方

IR 及 CR 均为俄罗斯产品,牌号分别为 CKII-3 和 JCP-70(硫调节型)。辐射交联采 用<sup>60</sup> Co 作 辐射 源,直 到 吸 收 剂 量 达 到 25Mrad 为止。IR 胶料硫化体系配方为:硫黄 0.5;促进剂 CZ 2.5;硫化剂 DTDM 1.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0。CR 胶料硫 化体系配方为:氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0。 硫化条件为 143 C×25min。

#### 1.2 网络结构参数的测试

对交联的样品在甲苯中测定平衡溶胀度 Q.,然后按 Flory-Rehner 方程(简称 F-R 方 程)计算交联密度 N.,在应力-应变研究中测 定 Mooney-Rivlin 方程(简称 M-R 方程)中 的常数 2C<sub>1</sub> 和 2C<sub>2</sub>。一般认为 2C<sub>1</sub> 代表交联程 度,即化学交联密度,2C<sub>2</sub> 基本上表示物理交 联对总模量的贡献,与链的缠结、链的柔顺 性、大分子的极性和局部有序性等因素有关。 比较上述两种方法所得的交联密度,可以看 出各种成分对总模量的贡献。

## 2 结果与讨论

2.1 常数  $2C_1$  和  $2C_2$  与网络结构的关系

在拉伸比 λ≪3 时观察到了 M-R 方程中 应力-应变具有很好的线性关系(见图 1)。常

was calculated with the equation:  $\alpha_t = \alpha_{t-1} + \int_{T_{t-1}}^{T_t} F(T,t) dT + \int_{t_{t-1}}^{t_t} G(T,t) dt$ . The optimum cure time was obtained when  $\alpha \ge 0.9$ . The temperature profile on the heating plate, injection nozzle and rubber slab was measured. In general, the measured value was higher than the calculated one. The average error was about 2.5 C and the relative error was about 1.6%.

Keywords rubber injection moulding injection moulding temperature