

橡胶厚制品硫化工艺优化的数值模拟研究

刘海超,杨卫民,高文禄,安 璘,张金云,谭 晶*

(北京化工大学 机电工程学院,北京 100029)

摘要:利用ANSYS热分析模块,得到圆柱形橡胶厚制品在传统工艺条件下的温度变化过程,并绘出制品不同位置胶料的硫化效应曲线。根据橡胶材料的硫化条件,计算得到其最小硫化效应及最大硫化效应,结果发现传统工艺条件下的制品在内层达到最小硫化效应时外层严重过硫。改变工艺条件,通过APDL参数化语言设计,实现由5级硫化温度与9级硫化加热时间组成的45组不同工艺条件的循环分析、结果存储及自动筛选,得到硫化质量满足要求且效率相对较高的工艺组别。结果表明,采用APDL参数化语言,进行数值模拟分析,能够实现橡胶厚制品硫化工艺条件的优化设计。

关键词:橡胶厚制品;硫化;工艺优化;数值模拟

中图分类号:TQ336;TQ330.6⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)11-0688-05

硫化是橡胶制品生产的最后一个工艺过程,橡胶硫化质量的好坏直接影响橡胶制品的质量。橡胶是热的不良导体,在其硫化过程中,各部位胶料的热历程相差较大。对于橡胶厚制品,如何降低橡胶厚制品内外层胶料的硫化差异,使得胶料各处均处于合理硫化效应范围内,是橡胶厚制品工艺研究的重要内容。

国内有学者对橡胶厚制品的硫化工艺进行了试验研究。傅彦杰^[1]采用ZLW-16型智能硫化测定仪对厚壁圆桶形橡胶制品进行硫化温度的测定,结果表明,制品中心部位与外表面存在显著的差异。刘斐等^[2]采用电磁感应加热方式硫化实心轮胎,通过调整线圈排布方式及加热参数对方案进行优化,轮胎纵向硫化不均现象得到很大改善。宋红光等^[3]采用“气泡点法”确定最小硫化时间,据此硫化的产品各部位胶料的硫化程度均匀且硫化充分。陈国栋等^[4]对不同硫化时间下的厚橡胶制品进行了不同层面的解剖和拉伸强度测试,最终得到橡胶厚制品的正硫化时间。

橡胶厚制品硫化试验研究普遍存在的问题是工作量大,且试验结果可靠性差。对于普通模压成型,大多采用热电偶测温法,测温线容易在硫化合模时发生位移甚至断裂,增加了试验的困难。

作者简介:刘海超(1991—),男,山东威海人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事高分子材料成型加工及先进制造技术的研究。

*通信联系人

对不同工艺条件硫化效果进行研究,需要多组大量试验,任务繁琐,成本过高。

随着计算机技术发展,差分法与有限元方法被应用于轮胎等橡胶制品的硫化模拟。毕超等^[5]利用有限元技术对轮胎硫化过程进行计算机仿真,得到硫化过程中轮胎温度分布及轮胎硫化程度的变化情况。赵树高等^[6]采用MARC有限元分析软件分析了半钢子午线轮胎175/70R13在硫化过程中各部位的受热历程,计算结果与轮胎硫化实时测温结果相当吻合。闫相桥^[7]自行开发了轮胎硫化过程的有限元分析系统,并采用该软件对载重子午线轮胎进行仿真计算,计算结果与实际情况相符。

本研究采用有限元分析方法,考虑橡胶制品硫化过程中的温模、加热硫化、后硫化过程,并通过APDL参数化语言设计,实现45组不同工艺条件的循环分析、结果存储及组别筛选,得到不同工艺条件下的制品硫化效应以及符合要求的工艺组别。

1 模型建立

1.1 几何模型和有限元模型

根据实验室现有圆柱形橡胶厚制品硫化试验模具,建立模具及橡胶制品的轴对称几何模型,如图1所示。模具整体尺寸为 $\Phi 140\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,上模厚35 mm,下模厚15 mm,中模壁厚20 mm;橡

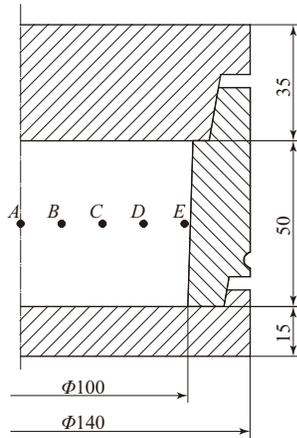


图1 模具及制品几何模型

胶制品尺寸为 $\phi 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$;沿制品径向方向选取5个感测节点,分别为A,B,C,D和E,A点所处位置为制品中心层,E点所处位置为制品最外层。

采用有限元分析软件ANSYS对模具与制品的几何模型进行网格划分,得到其有限元模型,如图2所示。单元节点数为7 270,单元数为7 083。

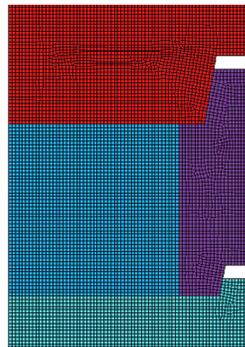


图2 模具及制品有限元模型

1.2 数学模型

橡胶制品的硫化过程在模具中进行,热量在模具和橡胶内的传递方式为热传导,忽略模具与橡胶之间的热阻以及橡胶硫化过程的生热,在柱坐标系下,导热微分方程简化为

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \theta}{r \partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{r^2 \partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right)$$

式中, θ 为温度, t 为时间, a 为热扩散系数。

忽略模具上下表面与热板之间的热阻,此处简化为第一类边界条件^[4],即:

$$t > 0, \theta_w = f_1(r, \varphi, z, t)$$

模具外圆柱面与空气接触,此处进行热对流以及热辐射两种换热方式,采用第三类边界条件,可表示为

$$-\lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial n} \right)_w = h(\theta_w - \theta_f) + \varepsilon \sigma_b (\theta_w - \theta_f)$$

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$

式中, λ 为热导率, h 为对流换热系数, θ_w 为模具表面温度, θ_f 为外界空气温度, ε 为修正系数, σ_b 为黑体辐射常数, ρ 为密度, c_p 为定压比热容。

1.3 材料参数及初始条件

模具材料为45#钢, $\rho = 7.85 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3}$, $\lambda = 0.043 \text{ W} \cdot (\text{mm} \cdot \text{K})^{-1}$, $c_p = 480 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$;橡胶材料为氯丁橡胶(CR), $\rho = 1.35 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3}$, $\lambda = 0.000 19 \text{ W} \cdot (\text{mm} \cdot \text{K})^{-1}$, $c_p = 1 700 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

硫化过程分三段进行,分别是温模、加热硫化和后硫化,模具加热温度为150℃,加热时间为3 000 s。

2 计算结果及讨论

2.1 硫化效应的计算方法

硫化胶的所有性能都取决于硫化程度,即交联程度。硫化程度在工艺上常用硫化效应衡量。因此,对于橡胶厚制品,可以通过计算硫化效应来制定硫化工艺条件。

$$E = It$$

式中, E 为硫化效应, I 为硫化强度。

硫化强度是胶料在一定温度下单位时间内所达到的硫化程度,与硫化温度系数和硫化温度有关。

$$I = K \frac{\theta - 100}{10}$$

式中, K 为硫化温度系数(CR取 $K = 1.7$)。

由此可得到硫化效应计算公式:

$$E = tK \frac{\theta - 100}{10}$$

CR胶料正硫化条件为150℃×265 s,平坦硫化范围为1 500 s,计算得到最小硫化效应为3 763,最大硫化效应为21 300。

对于橡胶厚制品,由于橡胶的导热性较差,制品各层温差较大,温度历程不同,因此硫化效应不能用恒温条件计算,需要采用积分方法进行计算,积分公式为

$$E = \int_{t_1}^{t_2} I dt$$

通过该式计算出各层的硫化效应,根据各层

硫化效应值的大小,可以判断该层橡胶是否欠硫或过硫。

2.2 传统工艺条件下橡胶制品的硫化效果

根据硫化工艺过程,模拟分析分为3个阶段,分别是温模、加热硫化和后硫化。温模过程只对模具上下表面进行加热,采用稳态热分析,分析时间1 s;温模过程完成后,将试样投入到模具中,继续对模具上下表面进行加热,加热时间3 000 s;加热硫化过程完成后,开模取出制品,制品在空气中自然冷却。

在已有的有限元模型基础上,建立各个阶段模型的边界条件及初始条件,进行有限元分析。模具及橡胶制品的温度变化历程如图3所示。

从图3可以看出,在温模过程,模具上下表面的加热与模具圆周面的对流散热达到平衡,模具各部位温度达到145 ℃以上,下模由于较薄,温度能够达到149 ℃。

温模结束后,将试样放入模具中,开始加热硫化过程,可以看出,由于模具与橡胶制品的热导率和定压比热容相差较大,模具与橡胶的温度上升

速度差别较大,加热时间到达3 000 s时加热结束,此时橡胶制品外层温度已达到147 ℃以上,而内层温度在100 ℃左右。

加热段结束后,将制品从模具中取出,放置在空气中散热。散热时间达到300 s时,从图3可以看出,制品内层与外层之间的中间层温度最高,这是因为在加热结束时,中间层温度低于外层温度而高于内层温度,此后在散热过程中,外层由于与空气直接对流,散热较快,温度迅速下降至100 ℃以下,低于中间层温度,此时传热过程表现为热量从中间层向外层与内层扩散。随着时间的推移,内层温度逐渐与中间层温度相等而低于外层温度,此后,中间层温度因为与外层接触,温度降至低于内层温度,此后内层温度高于中间层温度,中间层温度高于外层温度,直至最后降至室温。

提取A—E五个感测节点的温度数据,得到各感测节点温度随时间的变化情况,如图4所示。

从图4可以看出,加热结束取出制品后,E点温度在迅速下降,而其他各点温度继续上升,越靠近内层,温度上升持续的时间越长。另外,从曲线中

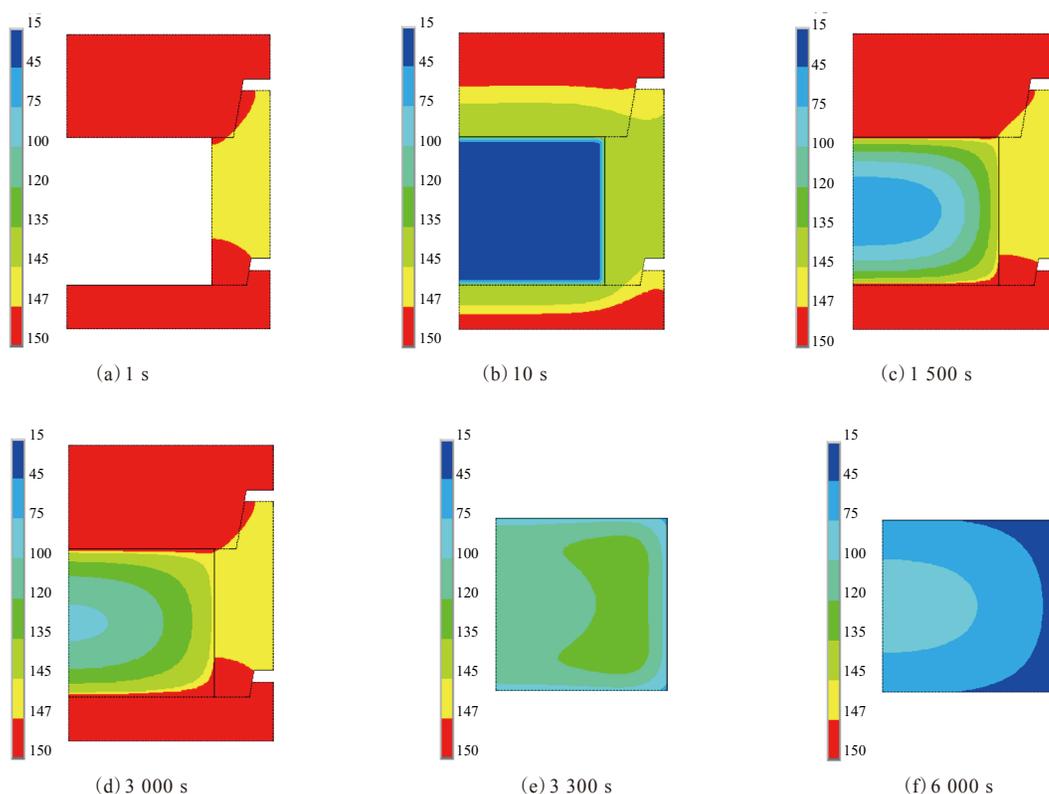


图3 传统工艺条件下的温度变化历程

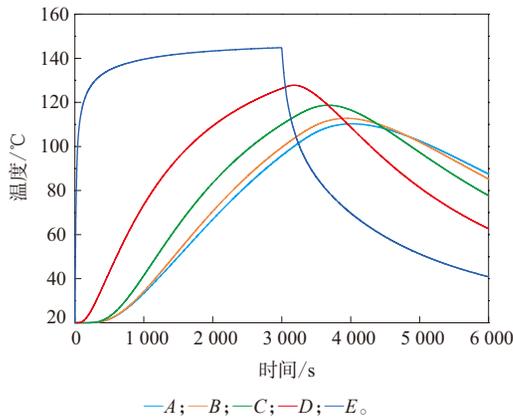


图4 径向各点的温度变化曲线

可以看出,随着时间的推移,温度最高点经历了E, D, C, B, A的变换过程,到后期,制品内层的温度最高,外层温度最低,主要原因是橡胶的导热性差,出现严重的温度滞后现象。

根据各点的温度变化曲线,计算得到各点硫化效应随时间的变化情况,如图5所示。

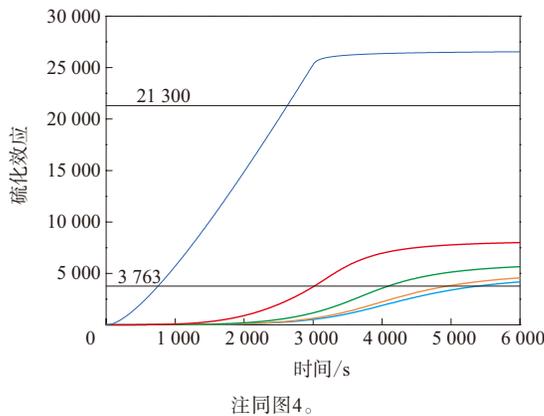


图5 径向各点硫化效应随时间的变化曲线

从图5可以看出,A—D四点的硫化效应相差不大,硫化效果的最大差异发生在D点与E点之间,在2 500 s左右,E点处的胶料已经达到最大硫化效应,而此时D点的硫化反应刚开始不久,A点处胶料甚至还未开始进行硫化反应。发生这种差异的主要原因是,在加热硫化初期,外层靠近热源,温度迅速升高到100 °C以上,橡胶交联反应已经开始,而由于橡胶的导热效率低,靠近内层的胶料温度上升缓慢,未达到胶料进行硫化反应的温度或硫化反应速度很慢,A, B, C三点的硫化反应主要在后硫化过程进行。因此,在此工艺条件下,橡胶制品硫化均匀性很差,内层刚刚达到最小硫化效应,而外

层胶料已经过硫,严重影响制品的质量。

2.3 硫化工艺条件优化

针对橡胶制品外层的过硫化现象,采用不同的工艺条件进行数值模拟,研究不同工艺条件下制品的硫化均匀程度。影响橡胶硫化的因素主要有温度、时间和压力,本次设计主要对硫化温度与硫化时间进行优化,硫化温度分为130, 135, 140, 145, 150 °C五级,分别用a—e表示。时间分为1 000, 1 500, 2 000, 2 500, 3 000, 3 500, 4 000, 4 500, 5 000 s九级,分别用1—9表示。不同工艺条件有45种组合方式,1a—9a为第1—9组,1b—9b为第10—18组,1c—9c为第19—27组,1d—9d为第28—36组,1e—9e为第37—45组。

采用ANSYS参数化设计语言,编写程序实现45种组合方式的循环模拟分析与结果存储,并自动筛选出符合要求的组别,即满足各层胶料均位于最大与最小硫化效应之间的组别,实现工艺条件优化。由于制品硫化效应的最大差异为中心层与最外层,因此只取中心层与最外层的硫化效应进行对比,A点代表中心层,E点代表最外层。各组工艺所得制品中心层与最外层的硫化效应结果如图6所示。

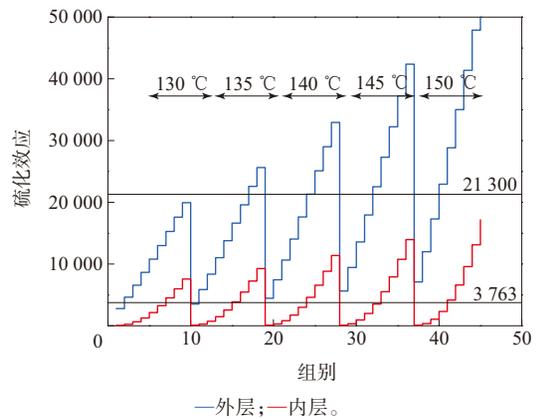


图6 不同组别的制品内外层硫化效应

符合要求的为第7, 8, 9, 15, 16组。7, 8, 9三组的加热温度都是130 °C,加热时间分别为4 000, 4 500, 5 000 s,因此加热硫化温度采用130 °C时,加热时间在4 000~5 000 s之间,都可以使制品各层的硫化效应在最大与最小硫化效应之间;15, 16两组的加热温度为135 °C,加热时间分别为3 500, 4 000 s,因此加热硫化温度采用135 °C时,加热时

间范围应在3 500~4 000 s之间。综合考虑硫化质量与效率,选择加热温度在135 ℃左右,加热时间为3 500 s左右。

从分析结果可以看出,加热温度越低,达到最小硫化效应所需的时间越长,制品内外层的硫化效应的差异越小。因此低温硫化有助于提高橡胶厚制品的硫化均匀性,但相应地会延迟硫化时间,降低效率。

3 结论

橡胶厚制品内层与外层之间的硫化效应相差较大,如果工艺条件不合理,在中心层达到最小硫化效应时,最外层已经严重过硫,影响制品质量。

硫化温度影响制品硫化的均匀性。加热温度越低,制品中心层达到最小硫化效应时,制品最外层的硫化效应越小。低温硫化有助于提高橡胶厚制品的硫化均匀性,但相应地会延迟硫化时间,降低效率。

针对实际加工橡胶制品的尺寸以及材料性

能,采用APDL参数语言设计,能够实现多组不同工艺条件的循环分析、结果存储及组别筛选,得到不同工艺条件下的制品硫化效应以及符合要求的工艺组别,实现工艺条件的优化。

参考文献:

- [1] 傅彦杰. 厚壁橡胶制品硫化温度的测定[J]. 橡胶工业, 1998, 45(7): 427-429.
- [2] 刘斐, 杨卫民, 张金云, 等. 实心轮胎电磁感应加热硫化工艺[J]. 轮胎工业, 2015, 35(6): 361-364.
- [3] 宋红光, 曾凡伟, 刘志坡, 等. 橡胶厚制品不同部位硫化程度的研究[J]. 世界橡胶工业, 2015(9): 14-19.
- [4] 陈国栋, 满敬国, 董吉飞. 厚层橡胶制品正硫化时间的研究[J]. 世界橡胶工业, 2011(6): 32-34.
- [5] 毕超, 江波. 基于有限元方法的轮胎硫化过程数值模拟[J]. 橡塑技术与装备, 2012, 38(11): 45-47.
- [6] 赵树高, 张萍, 邓涛, 等. 轮胎硫化过程的数值模拟[J]. 轮胎工业, 2001, 21(10): 617-622.
- [7] 闫相桥. 轮胎硫化过程的有限元分析系统[J]. 橡胶工业, 2005, 52(9): 550-557.

收稿日期: 2016-05-22

Numerical Simulation and Optimization on Curing Process of Thick Rubber Products

LIU Haichao, YANG Weimin, SHANG Wenlu, AN Ying, ZHANG Jinyun, TAN Jing

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using ANSYS heat analysis module, the temperature changing process of cylindrical thick rubber products under traditional process conditions and the curing curves in different position were obtained. According to the curing condition of rubber materials, the maximal and minimal cure were calculated. The results showed that, under traditional conditions, the outer layer was seriously over cured while the inner layer reached minimal cure. With APDL parametric design language, the cycle analysis, data storage and screening of 45 groups of different process conditions consisting of five temperature levels and nine heating time levels were achieved, and the groups giving good curing quality and high efficiency were found. The results demonstrated that the curing process of thick rubber products could be optimized by numerical simulation with APDL parametric design language.

Key words: thick rubber product; curing; process optimization; numerical simulation

一种耐腐蚀橡胶输油管及其制造工艺

中图分类号: TQ336.3; TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由苏州劲元油压机械有限公司申请的专利(公开号 CN 104804232A, 公开日期 2015-07-29)“一种耐腐蚀橡胶输油管及其制造工艺”, 涉及的橡胶输油管配方为: 天然橡胶 90~110, 乙丙橡胶 45~65, 氯化聚乙烯橡胶 8~16, 白炭

黑 3~5, 二氧化钛 7~9, 纳米石墨 13~17, 氢氧化钙 16~24, 碳酸钡 4~12, 氧化镁 4~8, 硬脂酸 5~11, 微晶石蜡 1~3, 三氧化二锑 6~10, 十溴二苯乙烷 5~7。该发明工艺简单, 设计合理, 工艺过程安全环保, 且橡胶产品韧性好、耐腐蚀、耐高温、不易老化、使用寿命长。

(本刊编辑部 赵敏)