

一种橡胶硫化有限元分析方法

张 建¹, 唐文献¹, 王国林², 张 鑫¹

(1. 江苏科技大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212003; 2. 江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:提出一种橡胶硫化过程的有限元分析方法,考虑了热导率和比热容随温度和硫化程度的变化关系,分别采用 Nth-order, Piloyan, Kamal-Ryan, Kamal-Sourour 和 Rafei 五个动力学模型拟合试验所得的橡胶流变曲线,找出最佳动力学模型,采用无量纲参数并结合 Arrhenius 函数来描述诱导期。以洗衣机配件橡胶压头为例,运用 ABAQUS 软件及其用户子程序 UMATHT 对压头硫化模型进行数值计算,并分析了压头在硫化过程中的焦烧时间、温度和硫化程度等热性能参数。结果表明,所提出的方法是切实可行的,为橡胶制品的硫化工艺过程设计提供了一种较为经济实用的预估方法。

关键词:橡胶;硫化动力学;热物性;焦烧时间;有限元分析

中图分类号:U463.341⁺.6;O241.82

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2012)07-0401-07

硫化是橡胶产品制造过程的最后一道工序,在这个极其重要的阶段,橡胶发生交联反应,最终形成一种超弹性耐久材料,以满足使用性能要求。从动力学角度看,橡胶硫化反应非常复杂;从经济学角度看,橡胶硫化关联性很高,不恰当的硫化条件将会导致产品报废,甚至无法回收再利用。

与其他材料相比,由于橡胶的热扩散系数非常低,内部每一点的温度历程都不一样,导致温度和硫化程度分布不均,简单的等温硫化曲线已经不能用来评价橡胶的硫化程度。可以使用两种方法解决此问题,一种是通过热电偶测出产品内部关键点处的温度历程,应用合理的动力学模型把各点温度转化为硫化程度,以此确定硫化的必要时间。但是这种方法不但成本高、时间长,而且无法精确获取橡胶内部每一点的硫化特性。另一种方法是一种基于计算机仿真的数值技术,可以预测出橡胶内部每一点的温度和硫化程度,有助于降低产品开发成本和缩短研发周期。早期, G. A. Prentice, A. I. Isayev 和 J. S. Deng 等^[1-3] 利用有限差分法来预测橡胶制品在硫化过程中的温度和交联反应程度。

基金项目:江苏省道路载运工具新技术应用重点实验室开放基金项目(BM2008206009);高等学校博士点基金项目(20070299006);江苏省六大人才高峰项目(07D019)

作者简介:张建(1983—),男,江苏沭阳人,江苏科技大学讲师,在读博士研究生,主要从事橡胶现代设计理论与方法的研究。

鉴于轮胎等很多橡胶制品的结构和硫化过程的复杂性,采用有限元法能更加精确和全面地研究其硫化过程。W. J. Toth 等^[4] 使用有限元技术首次模拟了轮胎的硫化过程并研究了初始温度对硫化的影响。A. J. Marzocca^[5] 建立了一维有限元模型来模拟橡胶圆柱体的硫化过程。I. S. Han 等^[6-7] 建立了在平板硫化机上轮胎硫化的二维轴对称模型,使用自己开发的软件求解系统方程,并将仿真结果与试验做了对比分析,之后又使用该模型优化了轮胎硫化工艺。M. H. R. Ghoreishy 等^[8-11] 深入研究了硫化过程三维有限元技术,建立了仿真橡胶硫化的三维有限元模型,并用测温试验验证了数值计算结果。M. Rafei 等^[12] 研究了橡胶硫化过程若干关键问题,例如考虑热导率和比热容与温度和硫化程度的变化关系建立了更加精确的硫化动力学模型。然而,上述研究都没有系统论述橡胶硫化有限元分析技术,而且缺少对硫化动力学模型的全面比较研究。

为此,本研究提出了一种橡胶硫化过程的有限元分析方法,根据橡胶热物性参数试验结果,研究热导率和比热容随着温度和硫化程度的变化关系,根据试验所得的橡胶流变曲线,研究 5 个常用硫化动力学模型的精度以及焦烧时间的合理描述。然后以洗衣机配件橡胶压头为例,采用 ABAQUS 软件及其用户子程序 UMATHT 对其

进行硫化过程仿真,分析焦烧情况、温度以及硫化程度的变化。

1 数学模型

橡胶硫化是热传导和交联反应相互作用的物理化学现象,需综合运用传热学和硫化反应动力学知识,建立传热-交联反应耦合模型。

1.1 热传导方程

在轴对称坐标系中橡胶硫化的瞬态传热方程如下:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{r \partial r} \left(rk \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (1)$$

式中, ρ 为橡胶密度, c_p 为橡胶比热容, T 为温度, t 为硫化时间, k 为橡胶热导率, \dot{Q} 为胶料单位体积的生热率。

橡胶热物性参数研究通常把热导率与温度设为一阶线性反比例关系,但是橡胶的导热性与其炭黑类型和含量有很大关系,有时随着温度升高而增大,有时则减小;橡胶的密度通常随着温度提高而减小,而橡胶的比热容随着温度提高而增大。此外,密度和比热容也依赖于交联密度,因此应考虑硫化程度(反应程度)的影响。可以用两种方法来解决此问题:一种是把密度与比热容的乘积看成常数;另一种是假设密度不变,而比热容随着温度和硫化程度变化^[12-13]。

本研究假设密度为常数,热导率和比热容如下式所示:

$$k_m = k_u(1-\alpha) + k_c\alpha \quad (2)$$

$$c_m = c_u(1-\alpha) + c_c\alpha \quad (3)$$

式中, α 为硫化程度, k_m , k_u 和 k_c 分别为部分硫化($0 < \alpha < 1$)、未硫化($\alpha = 0$)和完全硫化($\alpha = 1$)橡胶的热导率, c_m , c_u 和 c_c 分别为部分硫化、未硫化和完全硫化橡胶的比热容。而 k_u , k_c , c_u 和 c_c 与温度呈线性或分段线性关系。

1.2 硫化动力学模型

橡胶硫化本质上是化学反应过程,硫化动力学模型是定量描述化学反应程度与时间和温度关系的数学模型,也是确定橡胶硫化反应热的重要因素,主要分机理学模型和现象学模型两种。机理学模型方程要求非常严格,在数学建模过程中存在许多困难^[12],尤其是那些复杂且反应机理认

识不足的问题。而现象学模型忽略了硫化化学反应的细节,仅由试验数据拟合出动力学方程即可,这种模型较为实用。描述橡胶硫化动力学特性的常用模型有 Nth-order^[14], Piloyan^[15-16], Kamal-Ryan^[17], Kamal-Sourour^[18] 和 Rafei^[12],其数学公式分别为

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1-\alpha)^n$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$$

$$\alpha = \frac{Kt^n}{1+Kt^n}$$

$$\alpha = \frac{t^n}{K^n + t^n}$$

式中, n 为幂律指数, K , K_1 和 K_2 均为 Arrhenius 表达式($K = Ae^{-E/RT}$, A 为拟合系数, E 为活化能, R 为气体常数)。本工作以一种橡胶为例,研究上述 5 个硫化动力学模型的精度。采用 A. I. Isayev 等^[16]提出的无量纲参数 \bar{t} 并结合 Arrhenius 函数来描述橡胶硫化的诱导期[见式(4)],当 \bar{t} 小于 1 时,硫化处于诱导期,否则硫化反应开始。

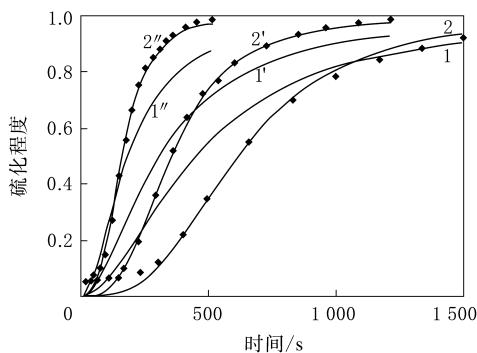
$$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (4)$$

$$t_i(T) = t_0 e^{T_0/T}$$

式中, t_0 和 T_0 均为材料常数。

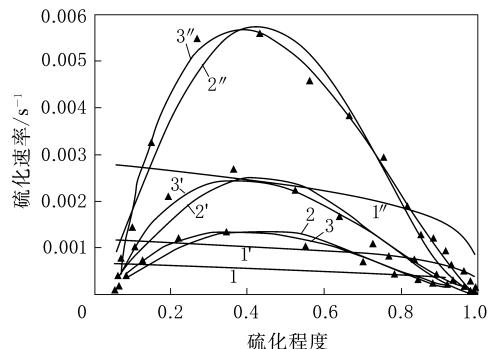
2 材料试验

本工作所用的橡胶材料是顺丁橡胶(BR)、天然橡胶(NR)和 45 份炭黑 N330 混炼后再经硫化所得的橡胶化合物。采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪按照 ISO 6502:1999《橡胶硫化计的使用指南》,测量胶料在 135, 145 和 160 °C 下硫化转矩随时间的变化情况。在 3 种温度下的硫化诱导时间分别为 32.76, 25.34 和 17.63 s, 硫化程度与时间和交联反应速度的关系曲线分别如图 1 和 2 所示。从图 1 和 2 可以看出, 温度越高, 交联反应时间越短, 硫化反应速率就越高, 焦烧时间越短, 交联反应速率的峰值一般出现在硫化程度为 0.4 左右。



◆—试验;1,1',1'';2,2',2''—分别为 Kamal-Sourour 和 Rafei 模型在 135,145 和 160 ℃下的模拟结果。

图 1 硫化程度-时间历程关系



▲—试验;1,1',1'';2,2',2'';3,3',3''—分别为 Nth-order,Piloyan 和 Kamal-Ryan 模型在 135,145 和 160 ℃下的模拟结果。

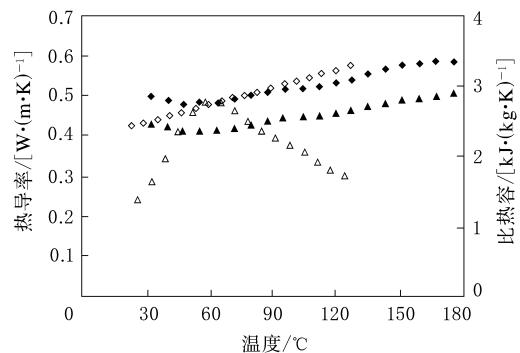
图 2 硫化反应速率-硫化程度历程关系

橡胶材料的热物性参数包括热导率、比热容和密度。橡胶热导率采用 LFA447 型激光导热仪测定, 使用梯形密度柱法测量橡胶密度, 测得密度为 $1\ 114\ kg \cdot m^{-3}$; 对于比热容和交联反应总热量, 使用差示扫描量热仪(DSC)进行测量, 测得的交联反应总热量为 $3\ 479.2\ J \cdot kg^{-1}$, 未硫化橡胶和硫化橡胶的热导率和比热容随温度的变化关系如图 3 所示。

3 结果分析与讨论

3.1 硫化动力学模型

采用数据处理软件 Origin 8.0 利用上述 Nth-order, Piloyan, Kamal-Ryan, Kamal-Sourour 和 Rafei 五个模型对试验数据进行拟合, 5 个模型的拟合结果如图 1 和 2 所示, 其相关系数(R^2)分别为 0.326 54, 0.955 15, 0.987 11, 0.916 07 和 0.993 01。可见 Nth-order 模型的精度非常低, 其他 4 个模型的相关系数都在 0.9 以上, 精度较



△, ◇—分别为未硫化橡胶和硫化橡胶的热导率;
◆, ▲—分别为未硫化橡胶和硫化橡胶的比热容。

图 3 橡胶热导率和比热容随温度的变化关系

高, Rafei 模型的相关系数最高, 方程系数最少(n , A 和 E/R 分别为 $3.021\ 69$, $4.675\ 1 \times 10^{-8}$ 和 $-9\ 508.492\ 46$), 有利于计算的稳定性和效率。Kamal-Ryan 的相关系数也比较高, 但是其方程形式过于复杂, 因此 Rafei 模型是描述橡胶硫化力学特性的最佳模型。

对于硫化诱导期, 采用 Arrhenius 函数拟合结果, $t_0 = 0.001\ 14$, $T_0 = 4\ 186.86$, 相关系数为 0.967。

3.2 材料热物性参数

从图 3 可以看出, 未硫化橡胶热导率随着温度升高先增大而后减小, 而硫化橡胶则随着温度提高而线性增大; 两种胶料的比热容都随着温度提高而呈线性增大, 且未硫化橡胶的比热容大于硫化橡胶。因此, 采用分段线性函数($y=b+kx$)描述未硫化橡胶的热导率 [k_{u1} ($T < 331\ K$) 和 k_{u2} ($T > 331\ K$)] , 采用一次函数($y=b+kx$)描述硫化橡胶的热导率和比热容以及未硫化橡胶的比热容。

拟合结果如表 1 所示(均采用国际单位制)。

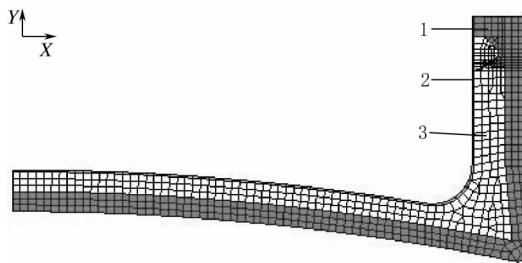
表 1 橡胶热导率和比热容的拟合结果

项 目	b	k
k_{u1}	-2.133 1	0.007 95
k_{u2}	1.505 98	-0.003 04
k_c	-0.004 53	0.001 45
c_u	819.791 9	4.069 7
c_c	1 007.930 6	5.268 0

3.3 数值算例

以洗衣机配件橡胶压头为例, 研究橡胶硫化有限元分析方法。为了简化问题, 不考虑压头出

模以后的余热硫化过程。对胶囊、橡胶压头和金属模具进行网格划分, 橡胶压头硫化系统的网格模型如图 4 所示, 其中不同灰度代表不同部件。对橡胶压头实施恒温硫化, 胶囊内侧和金属模具外侧的温度分别为 165 和 155 °C, 胶囊、橡胶压头和金属模具的初始温度为室温(25 °C)。橡胶压头的材料就是上述试验胶料, 丁基橡胶(IIR)胶囊热物性参数由供应商提供, 其热导率和比热容随着温度提高而线性增大, 具体拟合结果(拟合函数 $y=ax+b$)如表 2 所示, 其中 x 为温度, 单位为 °C, 其他为国际单位, 胶囊的密度为 $1\ 165\ kg \cdot m^{-3}$ 。金属模具的热导率、比热容和密度分别为 $50\ W \cdot (m \cdot K)^{-1}$, $460\ J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ 和 $7\ 850\ kg \cdot m^{-3}$ 。



1—金属模具;2—橡胶压头;3—胶囊。

图 4 橡胶压头硫化系统的网格模型

表 2 胶囊热导率和比热容函数参数的拟合结果

项 目	a	b
热导率	0.000 3	0.285 4
比热容	4.57	1 466.1

在进行橡胶硫化仿真过程中, ABAQUS 软件无法解决下述 4 个问题:①生热率计算, 生热率是硫化反应速率的函数, 而硫化反应速率又是硫化程度的函数;②硫化程度和反应速率计算, 是硫化动力学计算的目标;③硫化焦烧作用;④橡胶比热容和热导率同时是温度和硫化程度的函数, 而硫化程度又是由温度和硫化反应速率计算所得。

为此, 本研究运用用户子程序 UMATHT 进行硫化程度、硫化速率、生热率和焦烧时间的计算以及比热容和热导率的描述。首先根据 Rafei 硫化动力学模型编写 FORTRAN 语言代码, 然后嵌入到 UMATHT 里与 ABAQUS 主程序联合进行求解计算。

判断反应硫化诱导期是否结束的无量纲参数 \bar{t} 的云图如图 5 所示($\bar{t} \geq 1$ 时橡胶开始发生交联反应)。在硫化 27.5 s 时, 压头外表面开始发生交联反应; 在硫化 277.5 s 时, 压头底部区域全部开始交联反应; 在硫化 483.5 s 时, 压头侧面区域全部开始交联反应; 在硫化 739.5 s 时, 压头拐角处全部开始交联反应, 此时整个压头全部进入交联反应热硫化阶段。

不同时间点橡胶压头温度云图如图 6 所示。由于厚度和热量传递因素, 压头表面最先达到胶囊或金属模具温度, 其次是尺寸较薄的底部区域, 在硫化 1 200 s 时, 温度超过 149.3 °C, 侧面区域次之, 压头拐角处的温度升高最为缓慢, 但在硫化结束时, 整个压头的温度都在 147.9 °C 以上。

不同时间点橡胶压头硫化程度云图如图 7 所示。由于温度分布和温升速度不均匀, 压头外表面的硫化反应最先结束, 在硫化 1 212 s 时, 较薄的压头底部区域全部硫化反应结束; 在硫化 2 345 s 时, 较厚的压头侧面区域硫化反应结束; 在硫化 3 242 s 时, 最厚的拐角区域硫化反应结束, 整个压头内部任意一点的硫化程度都在 1 左右, 压头硫化完成。

4 结论

(1) 在硫化过程中, 橡胶的热导率和比热容与温度、硫化程度以及未硫化和完全硫化胶料的热物性参数等因素有关, 而未硫化和完全硫化胶料的热导率和比热容又是温度的函数。

(2) 在 5 个常用硫化动力学模型中, Rafei 提出的动力学模型方程系数最少, 与试验数据的吻合程度最高, 是描述橡胶硫化动力学特性的最佳模型。

(3) 采用 A. I. Isayev 等提出的无量纲参数并结合 Arrhenius 函数可描述橡胶硫化的焦烧情况。

(4) 对分析方法进行实例验证, 结果表明, 温度和硫化程度在空间和时间的分布是不均匀的, 不同部位的焦烧时间也不同, 这些都符合橡胶硫化特性的一般规律。

研究成果可用于预测其他复杂橡胶制品的硫化特性。

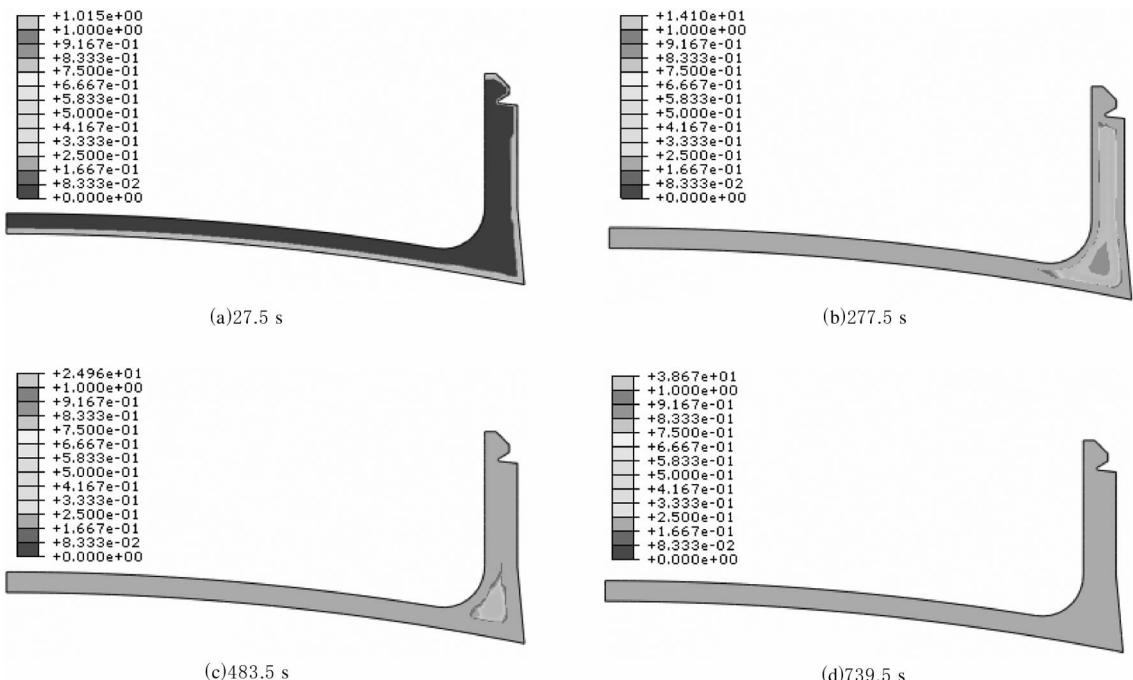


图 5 无量纲参数 \bar{t} 的云图

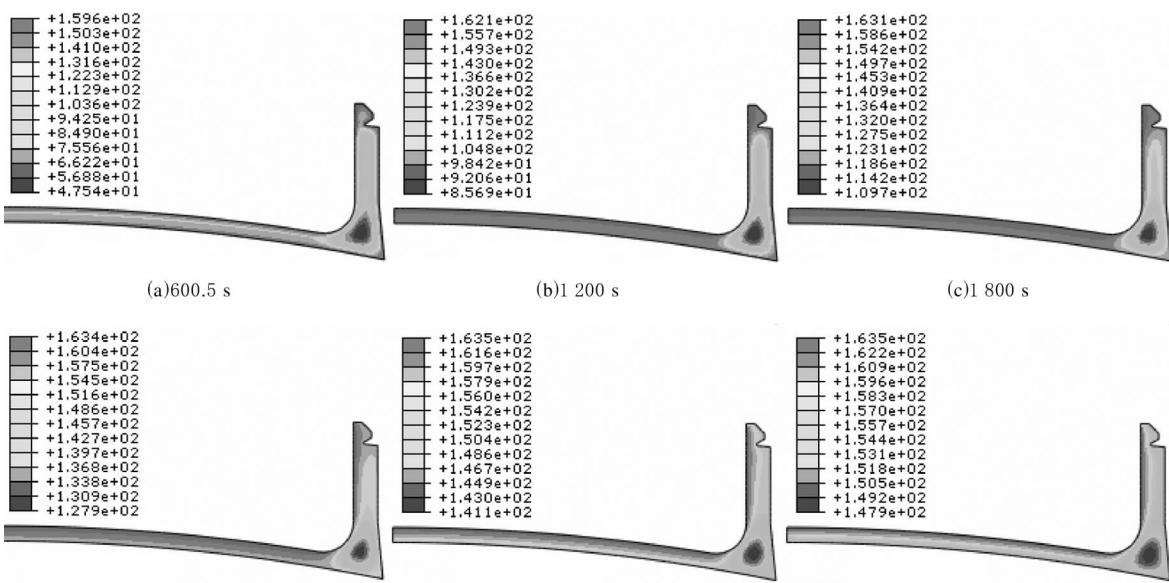


图 6 橡胶压头温度云图

参考文献

- [1] Prentice G A, Williams M C. Numerical Evaluation of the State of Cure in a Vulcanizing Article[J]. Rubber Chem. and Technol., 1980, 53(5):1023-1031.
 - [2] Isayev A I, Sobhanie M, Deng J S. Two-dimensional Simulation of Injection, Molding of Rubber Compounds[J]. Rubber Chem. and Technol., 1988, 61(2):906-937.

- [3] Deng J S, Isayev A I. Injection Molding of Rubber Compounds: Experimentation and Simulation [J]. *Rubber Chem. and Technol.*, 1991, 64(2): 296-324.
 - [4] Toth W J, Chang J P, Zanichelli C. Finite Element Evaluation of the State of Cure in a Tire [J]. *Tire Science and Technology*, 1991, 19(4): 178-212.
 - [5] Marzocca A J. Finite Element Analysis of Cure in a Rubber Cylinder [J]. *Polymer*, 1991, 32(8): 1456-1460.
 - [6] Han J S, Chung C B, Kim J H, et al. Dynamic Simulation of

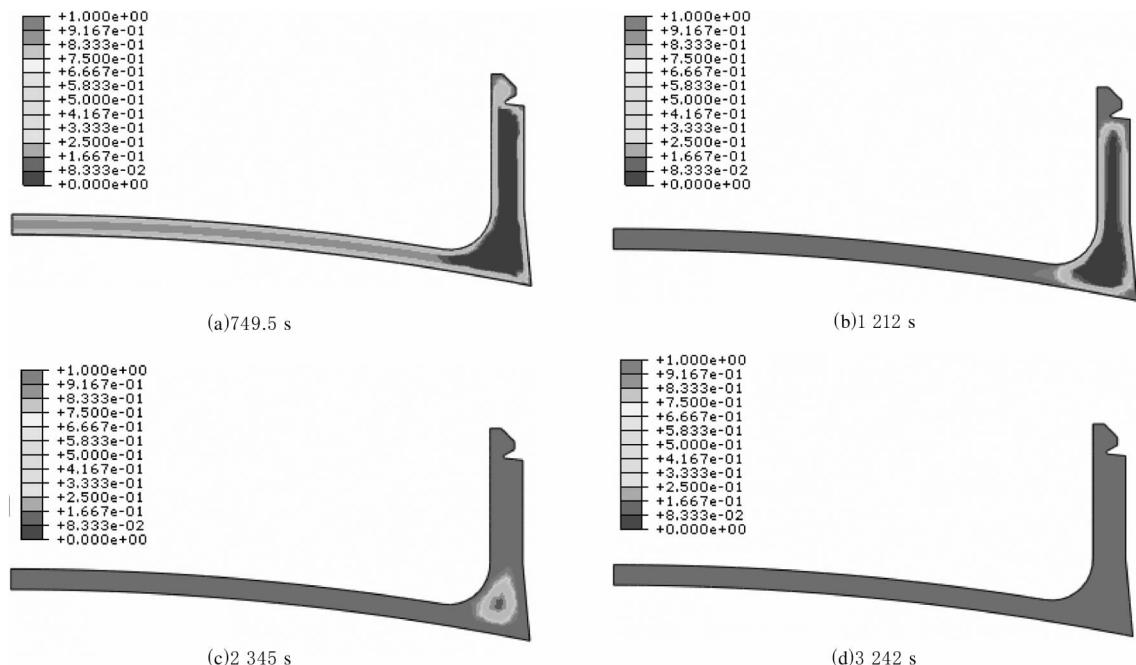


图 7 橡胶压头硫化程度云图

the Tire Curing Process[J]. Tire Science and Technology, 1996, 24(1): 50-76.

[7] Han I S, Chung C B, Jeong H G, et al. Optimal Cure Steps for Product Quality in a Tire Curing Process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(8): 2063-2071.

[8] Oster W U. Computational Materials[M]. New York: Nova Science Publishers, 2009: 445-478.

[9] Ghoreishy M H R, Naderi G. Three-dimensional Finite Element Modeling of Rubber Curing Process[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2005, 37(1): 37-53.

[10] Ghoreishy M H R, Naderi G. Three Dimensional Finite Element Modelling of Truck Tyre Curing Process in Mould[J]. Iranian Polymer Journal(English Edition), 2005, 14(8): 735-743.

[11] Ghoreishy M H R. Development of a Finite Element Code for the 3D Simulation of the Curing Process[J]. Tire Technology International 2006, 2006: 84-87.

[12] Rafei M, Ghoreishy M H R, Naderi G. Development of an Advanced Computer Simulation Technique for the Modeling of Rubber Curing Process[J]. Computational Materials Science, 2009, 47(2): 539-547.

[13] Naser G M, Badawy M M. Thermal and Thermoelastic Pro-

perties of Fast Extrusion Furnace (FEF) Carbon Black Loaded SBR Vulcanizates[J]. Polymer International, 1995, 38(3): 249-255.

[14] Yue G Q, Zhang B M, Dai F H, et al. Three-dimensional Cure Simulation of Stiffened Thermosetting Composite Panels[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26 (5): 467-471.

[15] Piloyan G O, Ryabchikov I D, Novikova O S. Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis[J]. Nature, 1966, 212(5067): 1229.

[16] Isayev A I, Deng J S. Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds[J]. Rubber Chem. and Technol., 1988, 61 (2): 340-361.

[17] Kamal M R, Ryan M E. The Behavior of Thermosetting Compound in Injection Molding Cavities[J]. Polym. Eng. Sci., 1980, 20(13): 859-867.

[18] Kamal M R, Sourour S. Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure[J]. Polym. Eng. Sci., 1973, 13(1): 59-64.

[19] Simulia. Abaqus Online Documentation[Z]. France: Dassault Systemes Simulia Corp., 2010.

收稿日期: 2012-01-25

Finite Element Modeling of Rubber Curing Process

ZHANG Jian¹, TANG Wen-xian¹, WANG Guo-lin², ZHANG Xin¹

(1. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A systematic method for finite element analysis of rubber curing process was presented.

The thermal conductivity and specific heat capacity varying with temperature and state-of-cure were considered, and the accuracy of five kinetics models such as Nth-order, Piloyan, Kamal-Ryan, Kamal-Sourour and Rafei model were evaluated to give the optimum kinetics model according to the curing curves. The induction period was described by dimensionless parameters combined with Arrhenius function. Taking rubber piston for washer as an example, ABAQUS software and user subroutine UMATHT were used to calculate the curing model and analyze the induction time, temperature and state-of-cure of the piston during the curing process. The results showed that the finite element method was suitable to provide cost-effective and practical prediction for rubber curing process.

Key words: rubber; cure kinetics; thermal property; induction time; finite element analysis

2012 年韩国国际橡胶会议概况及

2014 年中国国际橡胶会议简介

中图分类号:TQ330 文献标志码:D

2012 年国际橡胶会议(IRC2012)于 2012 年 5 月 21—24 日在韩国济州岛举行,来自世界各地的 400 余名橡胶行业专家及学者参加了会议。中国参会代表 28 人,其中北京橡胶工业研究设计院 6 人,北京化工大学 12 人,青岛科技大学 8 人,中国石化北京化工研究院燕山分院 2 人。

此次会议分为 3 个部分:国际橡胶会议、国际橡胶会议组织委员会(IRCO)会议和展览会。

国际橡胶会议设置 1 个主会场和 2 个分会场,专题分别为减震器、桥梁支架及其他橡胶制品,橡胶纳米复合材料的研究及应用,导电高分子材料新技术,橡胶加工、硫化、模拟及模具设计,橡胶补强体系,性能测试及评价。会议共收到论文 208 篇,其中宣读论文 98 篇,展屏论文 110 篇。中国提交论文 17 篇,其中 8 篇论文在会议上宣读,受到与会专家好评。

IRCO 会议对几个有关国际橡胶会议组织及其活动的重大议题进行了讨论并作出了相应的决定。北京橡胶工业研究设计院总工程师何晓玫和北京化工大学教授张立群作为中国代表出席会议并发言。何晓玫介绍了中国举办 IRC2014 的计划和安排,得到了 IRCO 的一致赞同。何晓玫还提出由中国举办 IRC2023 或 IRC2024 的建议,并确定中国将承办 2019 年小型国际橡胶会议(RubberCon2019)。

展览会参展商 16 家,展位 43 个,涉及原材

料、橡胶加工设备、测试仪器和橡胶制品等。

IRC2014 在中国举行,由中国化工学会橡胶专业委员会承办。为了办好此次会议,中国代表与 IRCO 进行了深入交流,同时广交朋友,密切了与国际橡胶界的联系。参加此次会议对成功举办 IRC2014 具有重要的借鉴作用。

IRC2014 的主题为绿色·创新·发展。专题有天然橡胶、合成橡胶和生物基弹性体,补强和纳米材料,助剂及填充材料,骨架材料,加工装备、测试仪器和设备,轮胎制造新技术和新工艺,轮胎翻新与废旧橡胶循环利用,非轮胎橡胶制品新技术和新工艺,政策法规。预计参会代表 500~800 人,将设置 1 个主会场和 3 个分会场,论文数量约 250 篇,计划大会交流 120 篇论文,其中国内报告 60 篇。按惯例,同期举办展览会,展览范围为轮胎、橡胶制品、橡胶原材料、橡胶机械设备、轮胎翻新工艺设备及原辅材料等,预计展位达到 120 个。准备工作进程为 2012 年 6 月向国内外发出 1 号征文通知,开始论文征集工作;2013 年 1 月发出 2 号征文通知,进行论文接收审查工作;2014 年 1 月发出最后会议通知,公布会议议程及具体事项。会议举办时间为 2014 年 9 月,地点设在北京。IRC2014 的官网为 <http://www.irc2014.org>。

IRC2014 必将成为规模较大、富有成果、成功的国际橡胶界盛会,对推动橡胶工业的发展起到重要作用。相信在橡胶行业同仁的鼎力支持下,IRC2014 及其展览会一定会取得圆满成功。

(北京橡胶工业研究设计院 牟守勇 贺年茹)