

工艺·设备

高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆制品硫化成型工艺研究及硫化时间确定

邵海城, 刘兆栋, 刘志国

(青岛博锐智远减振科技有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要: 研究硫化成型工艺对高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆制品质量的影响, 并探究其硫化时间的确认方法。结果表明: 采用压铸硫化成型方式完全可以满足该制品生产需求, 且产品质量稳定性和生产合格率较高; 根据产品胶料差示扫描量热分析、核磁共振法交联密度分析和刚度分析结果, 采用胶层临界气泡点时间确定的产品硫化时间适宜, 产品得到充分硫化。

关键词: 二系叠层弹簧橡胶堆; 高用胶量; 厚橡胶层; 硫化成型工艺; 临界气泡点时间

中图分类号: TQ330.6⁺7; TQ336.4⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)02-0132-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.02.0132

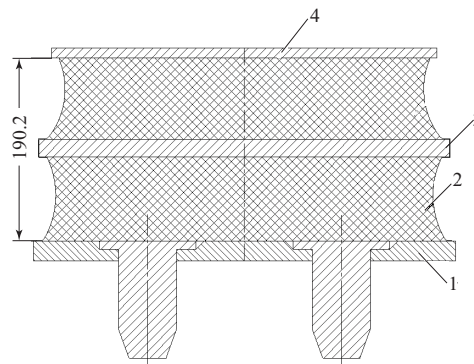


OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

二系叠板类橡胶堆制品由多层金属板与橡胶硫化复合而成, 安装在车辆转向架上, 提供一定的横向柔度和垂向承载力, 可以有效改善整车的动力学性能^[1-2]。

图1示出我公司生产的二系叠层弹簧橡胶堆制品结构, 该制品的胶料用量为25 kg, 胶层厚度接近190 mm, 为典型的高用胶量厚制品。既往该类结构薄制品多采用模压和注射硫化成型工艺^[3-4], 而对于这种高用胶量厚制品而言, 实际硫化成型过程中存在操作时间较长的问题, 且出模时产品定位点附近容易撕裂, 同时生产效率较低、模具易压伤和产品质量稳定性差。因此, 需要进一步研究适合于该类制品的最佳硫化工艺。

作为高用胶量厚制品, 硫化时间关系到产品质量、生产效率等一系列问题, 其确定至关重要。高用胶量橡胶制品硫化时间的确定方法通常有经验公式法、性能分析法、气泡点观察法、硫化测温法、有限元模拟法等, 其中气泡点观察法在



1—顶板; 2—橡胶; 3—隔板; 4—底板。

图1 二系叠层弹簧橡胶堆制品结构示意图

Fig. 1 Structure of secondary suspension laminated auxiliary spring

工业生产中常被用来判断产品是否硫化完全^[5]。由于存在后硫化效应^[6], 橡胶制品硫化出模后放置在一定温度的环境中冷却时, 一段时间内橡胶制品内部仍有一定的硫化效应, 其硫化程度会进一步提高。方跃胜等^[7]研究指出: 对于橡胶厚制品, 在不同的硫化程度下启模并进行自然冷却, 一段

作者简介: 邵海城(1990—), 男, 山东济宁人, 青岛博锐智远减振科技有限公司工程师, 硕士, 主要从事轨道交通车辆减振制品工艺研究。

E-mail: shaojy1234@163.com

引用本文: 邵海城, 刘兆栋, 刘志国. 高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆制品硫化成型工艺研究及硫化时间确定[J]. 橡胶工业, 2024, 71(2): 132-137.

Citation: SHAO Haicheng, LIU Zhaodong, LIU Zhiguo. Research on vulcanization molding process and determination of vulcanization time for secondary suspension laminated auxiliary spring with high compound amount and thick compound layer[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(2): 132-137.

时间后其交联密度可以达到完全硫化时的交联密度,因此后硫化效应有效。但是针对高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆制品硫化时间的确认方法和硫化程度研究较少。

本工作针对一种高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆制品,对其硫化成型工艺及硫化时间和硫化程度进行研究,以期为后期该类制品生产工艺的确定提供参考。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),RSS1,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;炭黑N330和N774,青岛德固赛化学有限公司产品;莱茵蜡Antilux 654和分散剂Atflow L-18、防老剂4020和RD、硫黄,莱茵化学(青岛)有限公司产品;其他配合剂,均为市售工业品。

1.2 胶料配方

胶料配方(用量/份)为:NR 100,炭黑N330和N774 10~70,氧化锌和硬脂酸 2~5,加工助剂(莱茵蜡Antilux 654和分散剂Atflow L-18) 2~5,防老剂4020和RD 1~10,硫化体系(硫黄、促进剂MBTS和促进剂CBS) 1~5。

1.3 主要设备和仪器

GK190E型密炼机,德国HF公司产品;600 t平板硫化机,无锡阳明橡胶机械有限公司产品;800 t橡胶注射机,法国REP公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;XLDS-15IIC型核磁共振(NMR)交联密度仪,美国IIC Innovative Imaging公司产品;DSC-204F1型差示扫描量热(DSC)仪,德国耐驰公司产品;WDW3100型30 kN橡胶弹簧静刚度试验机,长春科新试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

将经密炼机混炼的胶料停放3 d后在开炼机压长片。

对于采用压铸硫化成型方式硫化的产品,先选取不同的硫化时间确定产品内部出现泡孔的临界时间点,以此时间为基准调整硫化时间,并硫化产品,硫化后的产品室温下停放24 h,缓慢冷却后将胶层与骨架分离(胶层与骨架界面未涂胶粘

剂),各胶层剖切横断面如图2所示,分别从图2标注的12处位置取样并进行相关性能测试,相应的试样编号为1-1~1-5,2-1~2-5,3-1和3-2。

将胶料的 t_{90} 延长3 min作为硫化时间、产品硫化温度作为硫化温度而制备参比试样,其编号为0-0。

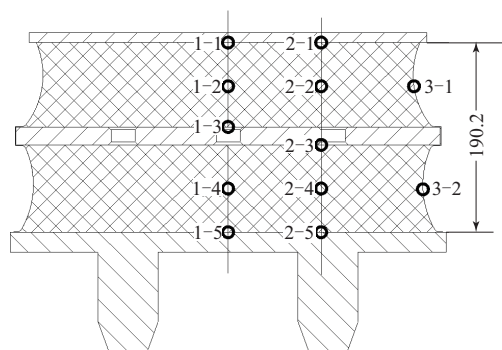


图2 产品取样点位置分布示意

Fig. 2 Distribution of sampling points for product

1.5 测试方法

(1) 交联密度。采用NMR交联密度仪测试试样的交联密度,测试频率 15 MHz,测试温度 60 °C,磁感应强度 $3.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。通过测定混炼胶的NMR衰减可以得到物理交联密度,通过测定硫化胶的NMR衰减可以得到总交联密度。

(2) DSC分析。采用DSC仪测试试样的DSC谱,采用氮气氛围,试样质量 10~20 mg,升温速率 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围 25~260 °C。

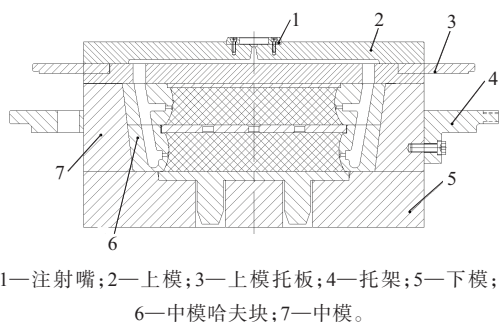
(3) 其余性能。均按照相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 注射硫化成型工艺分析

结合公司现有生产设备配置和产品尺寸结构,选择800 t橡胶注射机作为硫化成型设备,设计的注射硫化成型模具结构如图3所示。

由于800 t橡胶注射机最大注射量为11 000 mL(参考注胶量12.3 kg),该二系叠层弹簧橡胶堆用胶量已经超出橡胶注射机最大注射量,因此橡胶注射机无法一次性完成注胶工作,若橡胶注射机一次性注射完料筒中的胶料再向料筒打料以再注射,会导致注胶时间过长,胶料出现焦烧现象,因此考虑在模具中预填胶料与注射胶料同步进



1—注射嘴;2—上模;3—上模托板;4—托架;5—下模;
6—中模哈夫块;7—中模。

图3 注射硫化成型模具结构示意图

Fig. 3 Structure of injection vulcanization molding mold

行,这样橡胶注射机可以一次性完成注胶工作,避免胶料出现焦烧现象。

注射硫化成型工艺试验前期产品硫化出模后外观良好,但将产品切割破坏后发现产品最底层橡胶处,即注胶胶料与预填胶料结合区域存在内部窝气现象,如图4所示。分析产生原因主要是模具中叠加摆放的圆形胶坯之间存在间隙,而经过注胶孔的胶料流至模具型腔底部时挤压圆形胶坯向内收缩,胶料注进去的速率与圆形胶坯收缩的速率不一致,导致在两种胶之间存在气体,当圆形胶坯不再收缩时外面胶料也已成型,导致两者之间的气体无法排出,产品出现窝气现象。



图4 产品窝气现象

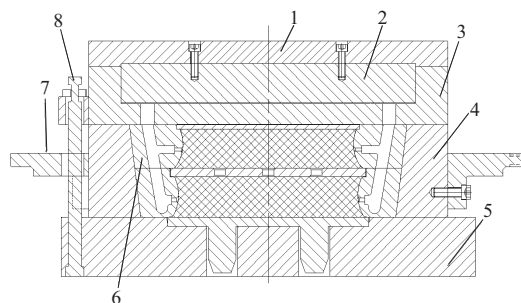
Fig. 4 Air clog of product

注射硫化成型工艺试验后期将圆形胶坯改为层状胶坯叠加摆放,硫化产品窝气现象有所减轻,但是产品质量不稳定。经过实际验证,这种在模具中预填胶料与注射胶料同步进行的硫化成型工艺稳定性较差,不适宜于本产品。

2.2 压铸硫化成型工艺分析

压铸硫化成型也是传递模硫化成型方式的一种,即先将金属骨架装入模具型腔,再将开炼机下片制成的胶坯预烘后放入模具料腔中,在压铸塞压力作用下,胶料通过注胶孔进入模具型腔,可

以一次性完成注胶。对注射硫化成型模具进行改造,计算过料腔容胶量后,设计了图5所示的压铸硫化成型模具。



1—上板;2—压铸塞;3—上模;4—中模;5—下模;6—中模哈夫块;
7—托架;8—拉杆组成。

图5 压铸硫化成型模具结构示意图

Fig. 5 Structure of die-casting vulcanization molding mold

需要注意的是,由于用胶量较多,料腔直径接近700 mm,硫化完成后压铸塞从投料槽内脱出会受到巨大的阻力,所以压铸塞与料腔的配合至关重要,配合间隙过大,胶料从料腔溢出较多,不利于注胶;配合间隙过小,会出现压铸塞与料腔“啃模”现象,造成模具损伤和开模时打不开的问题。模具压铸塞与料腔的单边间隙为0.3 mm较佳。

在本压铸硫化成型模具的实际装填胶料过程中,胶料完全注入模具型腔所用时间为2 min左右,符合工艺设计要求,产品出模后外观良好,不存在外观质量问题,产品生产合格率接近100%,满足该产品的硫化成型工艺。

2.3 产品胶层临界气泡点时间确定

依据橡胶厚制品正硫化时间(t)经验计算公式 $t=t_{90}+(S-6)\times 47/60$ (t_{90} 为胶料正硫化时间, S 为橡胶制品厚度)^[8]和既有类似产品的生产经验,将本研究产品硫化时间设定为150 min,硫化温度设定为145℃,以5 min间隔逐步缩短硫化时间,即硫化时间为130,135,140,145和150 min时产品出模,在室温下停放24 h后产品胶层横截面状态分别为泡孔较多、泡孔较少、密实、密实和密实。可以得出:硫化135 min出模,产品胶层横截面有少量气泡;硫化140 min出模,产品胶层横截面密实。一般将橡胶厚制品硫化一段时间出模,产品切割面无气泡点出现的时间定义为临界气泡点时间,即产品无气泡点出现的最短硫化时间。按照该定义,

本研究二系叠层弹簧橡胶堆胶层临界气泡点时间为140 min。为了验证该时间为产品硫化可采用的最短时间,将产品硫化140 min出模,立刻拆离胶层与骨架,并将胶层浸入水中快速冷却,再观察胶层横截面状态,结果如图6所示。从图6可见,水中快速冷却的产品胶层横截面出现了泡孔,而室温缓慢冷却的产品胶层因有后硫化效应而无泡孔,这也验证了140 min硫化时间为该产品的最短时间。

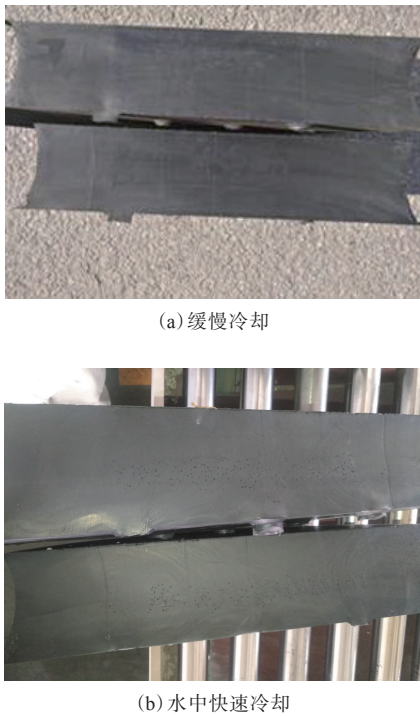
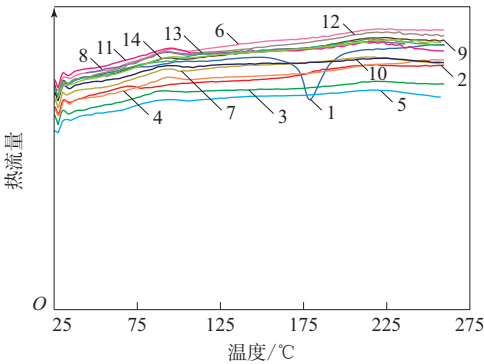


图6 临界气泡点时间下出模产品胶层横切面示意
Fig. 6 Cross sections of compound layers of molded products at critical bubble point time

2.4 产品各部位胶料DSC分析

在到达临界气泡点时间时产品内部已经无泡孔,但此时产品硫化程度如何及产品是否已经完全硫化仍有待分析。宋红光等^[9]以DSC曲线放热峰面积来分析胶料硫化程度,DSC曲线放热峰面积表征胶料硫化热焓,其中未硫化胶DSC曲线放热峰面积最大,其硫化热焓值最大;胶料硫化时间越长,硫化程度越高,硫化热焓越小;达到正硫化的胶料硫化热焓最小,为零,也就是充分硫化胶料的DSC曲线放热峰会消失。

对140 min硫化时间的产品不同部位胶料进行DSC测试,测试结果如图7所示。



1—混炼胶;参比试样和产品试样:2—0-0,3—1-1,4—1-2,5—1-3,6—1-4,7—1-5,8—2-1,9—2-2,10—2-3,11—2-4,12—2-5,13—3-1,14—3-2。

图7 产品胶料DSC曲线
Fig. 7 DSC curves of compounds of product

试验以充分硫化的参比试样0-0的DSC曲线作为胶料是否完全硫化的判定依据(由于参比试样0-0已经完全硫化,因此其DSC曲线未出现放热峰)。从图7可以看出:混炼胶的DSC曲线出现1个放热峰,其硫化热焓计算为 $-7.06\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;其他试样DSC曲线均未出现放热峰,这定性说明产品各部位胶料均已完全硫化。

2.5 产品各部位胶料交联密度分析

交联密度是决定胶料物理性能和硫化程度的重要参数^[10-12]。对产品不同部位胶料进行交联密度测试,结果如表1所示,其中 T_1 为纵向弛豫时间, A_M 为弛豫函数中网链部分单位体积内的物质的量含量, M_c 为交联点之间链的平均相对分子质量, A_T

表1 产品胶料交联密度测试数据
Tab. 1 Crosslinking density test data of compounds of product

试样编号	T_1/ms	$A_M/\%$	$M_c/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A_T/\%$	$\text{XLD}\times 10^4/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})$
0-0	69.08	80.51	6.71	17.18	1.642
1-1	69.02	80.61	6.54	17.51	1.683
1-2	67.92	82.27	6.74	16.13	1.618
1-3	67.51	82.08	6.71	16.25	1.640
1-4	65.79	81.22	6.84	17.03	1.593
1-5	67.51	79.88	6.69	18.35	1.629
2-1	70.09	80.17	6.71	17.97	1.640
2-2	68.09	81.87	6.79	16.52	1.605
2-3	62.47	80.40	6.70	17.72	1.641
2-4	65.17	81.60	6.85	16.64	1.593
2-5	66.12	78.91	6.74	19.51	1.633
3-1	65.16	82.30	6.65	16.27	1.654
3-2	65.65	79.26	6.82	18.73	1.614

为弛豫函数中自由悬挂链末端及活动性强的小分子等部分的物质的量含量,XLD为交联密度。

纵向弛豫时间、交联点之间链的相对分子质量和交联密度可以表征胶料的交联密度。从表1可以看出,产品各部位胶料的纵向弛豫时间、交联点之间链的相对分子质量和交联密度与充分硫化的参比试样0-0非常接近,表明产品各部位胶料硫化程度一致且充分硫化。

2.6 产品刚度分析

对不同硫化时间的产品进行刚度测试,产品骨架硫化前均喷涂了胶粘剂,硫化时间为130,135,140,145和150 min时的产品横向刚度分别为707.1,711.0,712.9,712.1和711.7 N·mm⁻¹。可以看出:不同硫化时间的产品横向刚度最大变化幅度不超过1%;硫化时间不短于临界气泡点时间的产品横向刚度十分接近,说明产品硫化程度相同,均达到完全硫化。

3 结论

(1) 对于高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆类制品,采用压铸硫化成型方式完全可以满足生产需求,且产品质量稳定和生产合格率高。

(2) 对于高用胶量厚橡胶层二系叠层弹簧橡胶堆类制品,根据产品胶料DSC分析、交联密度分析及刚度分析结果,产品采用胶层临界气泡点时间所确定的硫化时间进行硫化,能够得到充分硫化。

参考文献:

- [1] 姜荣敏,张明,蔡佳圻.叠层橡胶金属弹簧轴向刚度特性研究[J].机械设计与制造工程,2016,45(6):87-90.
JIANG R M, ZHANG M, CAI J Q. Analysis on axial stiffness characteristics of a laminated rubber-metal spring[J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2016, 45(6): 87-90.
- [2] PUTRA A, NORFARIZAN S, SAMEKTO H, et al. Static analysis of a laminated rubber-metal spring using finite element method[J]. Advanced Materials Research, 2014, 845: 86-90.
- [3] 侯明,邱立言,吴志峰,等.注射模硫化成型工艺在轨道减震器制备中的应用[J].橡胶工业,2021,68(4):291-295.
HOU M, QIU L Y, WU Z F, et al. Application of injection mold vulcanization process in baseplate preparation[J]. China Rubber

Industry, 2021, 68(4): 291-295.

- [4] 孙滔,程志,易伟球,等.注压成型硫化内压对锥形橡胶弹簧性能影响的研究[J].橡胶工业,2022,69(2):127-132.
SUN T, CHENG Z, YI W Q, et al. Study on effect of vulcanization internal pressure of injection molding process on properties of conical rubber spring[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(2): 127-132.
- [5] 曾凡伟,房栋,孙冬冬,等.橡胶厚制品等效硫化时间的计算与硫化时间的确定[J].世界橡胶工业,2015,42(4):7-13.
ZENG F W, FANG D, SUN D D, et al. Calculation of equivalent vulcanization time and determination of vulcanization time for thick rubber products[J]. World Rubber Industry, 2015, 42(4): 7-13.
- [6] 孙滔,程志,曹广如,等.后硫化效应对厚锥形橡胶弹簧性能影响的研究[J].特种橡胶制品,2023,44(1):50-53.
SUN T, CHENG Z, CAO G R, et al. Influence of post curing effect on properties of thicker conical rubber spring[J]. Special Purpose Rubber Products, 2023, 44(1): 50-53.
- [7] 方跃胜,杨一昭,丁剑平,等.橡胶厚制品硫化后硫化效应的研究[C].赛轮金宇杯第19届中国轮胎技术研讨会论文集.武夷山:中国化工学会橡胶专业委员会,2016:483-486.
- [8] 朱闰平,肖澜,宋传江,等.橡胶厚制品硫化时间的设计方法[J].特种橡胶制品,2009,30(5):41-43.
ZHU R P, XIAO L, SONG C J, et al. Design method of curing time to thick article[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(5): 41-43.
- [9] 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,2015,42(9):14-19.
SONG H G, ZENG F W, LIU Z P, et al. Study on vulcanization degree of different parts of thick rubber products[J]. World Rubber Industry, 2015, 42(9): 14-19.
- [10] 王慧敏,张丽杰,贾爱瑞,等.橡胶交联密度测试方法及其应用研究进展[J].轮胎工业,2021,41(10):602-606.
WANG H M, ZHANG L J, JIA A R, et al. Test method of rubber cross-linking density and its application research progress[J]. Tire Industry, 2021, 41(10): 602-606.
- [11] 杜伟,邓涛.混炼型聚氨酯橡胶/乙丙橡胶硫化胶交联密度与应力-应变关系的拟合和预测[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2021,42(5):81-86,93.
DU W, DENG T. Fitting and prediction of the relationship between crosslinking density and stress-strain of MPU/EPDM blending rubber[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(5): 81-86, 93.
- [12] 张宏亮,刘大晨.交联密度对软丁腈N41动态力学性能的影响[J].沈阳化工大学学报,2015,29(2):140-143.
ZHANG H L, LIU D C. Influence of cross-linking density on dynamic properties of soft nitrile rubber N41[J]. Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology, 2015, 29(2): 140-143.

收稿日期:2023-09-29

Research on Vulcanization Molding Process and Determination of Vulcanization Time for Secondary Suspension Laminated Auxiliary Spring with High Compound Amount and Thick Compound Layer

SHAO Haicheng, LIU Zhaodong, LIU Zhiguo

(Qingdao Borui Zhiyuan Anti-vibration Technology Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract: The influence of vulcanization molding processes on the quality of secondary suspension laminated auxiliary spring with high compound amount and thick compound layer was studied, and the method for determining the vulcanization time of this product was explored. The results showed that the die-casting vulcanization molding method could fully meet the production requirements of these products, with stable product quality and high production qualification rate. According to the results of differential scanning calorimetry analysis, nuclear magnetic resonance crosslinking density analysis and stiffness analysis, the vulcanization time of the product determined by the critical bubble point time of compound layer was appropriate, and the product had been fully vulcanized.

Key words: secondary suspension laminated auxiliary spring; high compound amount; thick compound layer; vulcanization molding process; critical bubble point time

专利2则

由芜湖集拓橡胶技术有限公司申请的专利(公布号 CN 117264329A, 公布日期 2023-12-22)“一种橡塑并用工业辊配方”, 公开的橡塑并用工业辊的胶料配方(用量/份)为: 三元乙丙橡胶 80~100, 聚甲基乙烯基倍半硅氧烷球形微粉 80~100, 炭黑 55~65, 石蜡油 35~45, 氧化锌 5~6, 硬脂酸 1~2, 过氧化二异丙苯 3~7, 亚乙基二甲基丙烯酸酯 8~12, 三乙醇胺硼酸酯 6~8, 白油膏 0.5~1, 玉米蛋白粉 0.4~0.8。本发明工业辊制备装置由切割装置、研磨装置和混合装置构成, 可使物料混合均匀, 制备的工业辊质地均匀, 提高了工业辊的质量。本发明制备的工业辊耐磨性能好, 使用寿命长, 极大地降低了更换频率, 减小了使用成本, 便于加工出更好的工件。

由宁波凯驰胶带有限公司申请的专利(公布

号 CN 117264293A, 公布日期 2023-12-22)

“耐高温耐磨的橡胶、橡胶制备方法及其同步带”, 公开了耐高温耐磨橡胶的制备方法及其同步带的特性。耐高温耐磨橡胶的胶料配方(用量/份)为: 天然橡胶 81~99, 丁苯橡胶 13.5~17.6, 顺丁橡胶 11.7~15.3, 炭黑 46.5~57.2, 聚四氟乙烯粉末 8.6~11, 聚甲基硅氧烷 9.2~12.2, 二氧化锆粉末 16.2~19.8, 硫黄 2~2.6, 促进剂 3.8~4.9。其中, 以聚四氟乙烯粉末和聚甲基硅氧烷来实现二氧化锆粉末在胶料中的稳定分散, 以二氧化锆粉末和聚四氟乙烯粉末来提高胶料的耐高温性能; 聚四氟乙烯粉末和聚甲基硅氧烷并用可提高胶料的内结合力, 同时因二氧化锆粉末的耐磨性能, 提高了胶料的耐磨性能, 由此胶料制得的橡胶同步带具备良好的耐高温性能和耐磨性能。

(信息来源于国家知识产权局)