

橡胶注射过程中压力变化的研究

程 源 安 瑛
(北京化工大学 100029)
王定国
(北京化学建材厂 100075)

摘要 对橡胶注射过程中的压力变化进行了理论与实验研究。充模流动模型的压力、能量控制方程分别为： $\frac{\partial}{\partial x}(J \frac{\partial P}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(J \frac{\partial P}{\partial y}) = F, \rho C_P(\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y}) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \eta \dot{\gamma}^2$ 。选用高斯方法求解总体有限元方程。实验与计算分析对比证明，本文选用的数学模型和计算方法所得结果与实测结果基本吻合。该模型可用以代替大量的实验，对橡胶充模过程进行模拟，并用 Grapher 软件对数值结果进行处理，以图表直观地表达出各种因素对充模过程的影响。

关键词 橡胶注射，注射压力

1 理论分析与数值计算

对胶料充模过程进行理论分析，建立充模流动模型，并通过数值分析求解充模过程的压力场、速度场和温度场。其压力方程的有限元求解计算框图见图 1，其数值解框图见图 2。其中方程(1)为压力控制方程、方程(2)为能量方程：

$$\frac{\partial}{\partial x}(J \frac{\partial P}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(J \frac{\partial P}{\partial y}) = F \tag{1}$$
$$\rho C_P(\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y}) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \eta \dot{\gamma}^2 \tag{2}$$

式中 x, y, z ——直角坐标；
 J, I ——计算因子 ($J = \frac{1}{b} \int_0^b I dz$ ，其中 $I = \int_z^b \frac{z}{\eta} dz, b$ 为模腔厚度)；
 η ——粘度；
 P ——压力；
 F ——计算因子 ($F = -\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}$ ，其中 U, V 为在模腔壁面处的滑移速度)；
 ρ ——密度；
 C_P ——比热容；
 T ——温度；

U, V ——沿 x 和 y 方向上的速度分量；
 k ——传热系数；
 $\dot{\gamma}$ ——剪切速率。

充模过程的能量方程是一个非定解的三维方程，为求数值解，在该计算中选用高斯方法求解总体有限元方程，从而求解压力场。

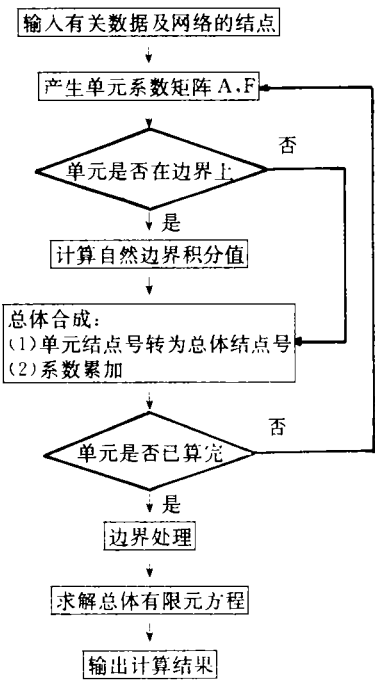


图 1 有限元求解压力方程的计算框图

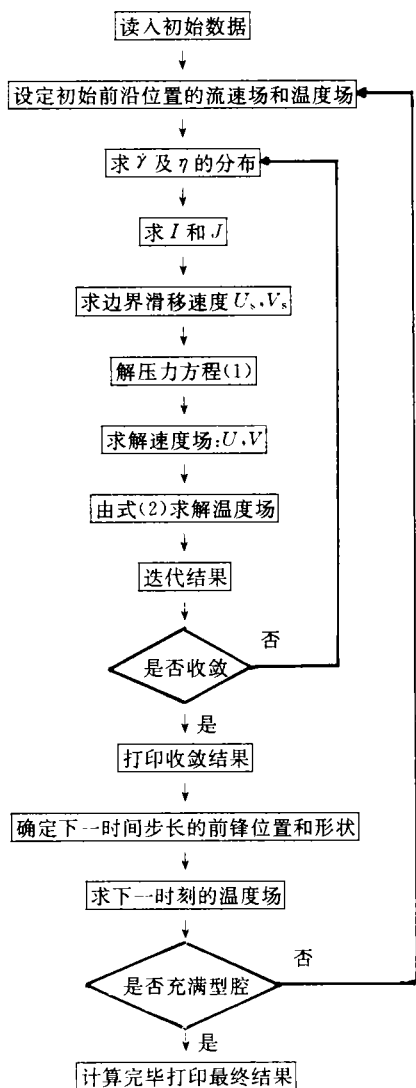


图2 数值计算框图

2 实验测试与计算比较

2.1 实验装置

实验装置布置如图3所示。

2.2 实验用胶及有关参数

本实验使用了生产用的两种胶料,其中一种是用于生产瓶塞的,另一种是用于生产球胆的,它们的物料性能分别为:

瓶塞胶:稠度系数 $m_0 = 6.8663 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 粘性指数 $n = 0.14$, 模腔厚度 $b = 0.01480 \text{ m}$, 密度 $\rho = 1.140 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Bagley 修正系数 $n_B = 19$, 比热容 $C_P = 1507.418 \text{ J} \cdot$

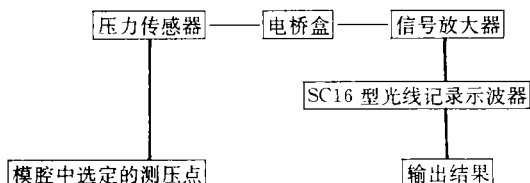


图3 实验装置布置简图

$\text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$, 传热系数 $k = 0.206116 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ 。

球胆胶: $m_0 = 8.3653 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0.13$, $b = 0.00837 \text{ m}$, $\rho = 1.140 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $n_B = 23$, $C_P = 1507.418 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$, $k = 0.206116 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ 。

这些物料参数中, m_0 , n 和 b 由厂方提供, ρ , C_P 及 k 则可从文献中查出。

试验机螺杆直径为 50 mm , 长径比 19, 注射力 2 MN , 额定注射量 $1500 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.3 测量过程

首先使模腔与喷嘴脱开, 从喷嘴直接挤出胶料, 从控制柜的注射压力记录仪上读取数据, 即为胶料在进入模腔前的压力, 对每种胶料都必须经过多次重复, 直到记录仪上的读数稳定后, 才将该数据记录下来。然后往装有压力传感器的模具中注射胶料, 在注射过程中, 从控制柜的记录仪上读取注射压力, 同时, 通过与压力传感器联在一起的 SC16 型光电记录仪输出模腔内各点的压力变化情况。

本研究对瓶塞胶和球胆胶作了多次实验, 实验操作条件如下:

(1) 瓶塞胶。注射速率 $Q = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 注射温度为 75.5 C , 模腔温度为 165 C ; 通过脱开模具的注射, 测得进入模具前的压力损失为 31.82 MPa , 另外, 由计算得到的流道内损失的压强 $\Delta P = 5.122 \text{ MPa}$, 入口压力等于注射压力减去上述两个压力损失之和。

(2) 球胆胶。注射流量 $Q = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 注射温度为 76.9 C , 模腔温度为 170 C ; 通过脱开模具的注射可测得胶料进入模具前的压力损失为 34.63 MPa , 另外, 计算得到的流道

内损失的压力为 $\Delta P = 5.719 \text{ MPa}$, 入口压力等于注射压力减去上述两个压力损失之和。

2.4 实验结果与数值计算结果的比较分析

2.4.1 数值计算依据

为了验证本文所用的数学模型和数值计算方法的正确性, 用与实验操作条件完全相同的数据, 用前述的软件进行模拟计算, 即模腔的尺寸为 $120 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 注射速率为 $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 瓶塞胶的入口处平均温度为 $75.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 模腔壁温为 $165 \text{ }^\circ\text{C}$, 球胆胶的入口处平均温度为 $76.9 \text{ }^\circ\text{C}$, 模腔壁温为 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 。模腔内的测压点配置如图4所示。

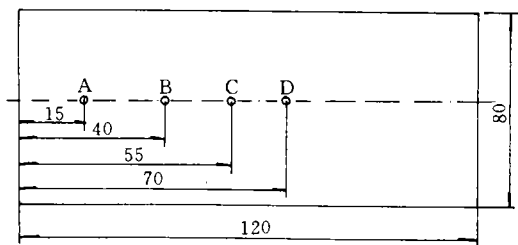


图4 测压点配置简图

2.4.2 实验与计算结果比较分析

数值计算结果和实验数据结果的比较如图5~10所示。

3 充模过程的模拟计算分析

在前述比较分析中, 已证明本文选用的

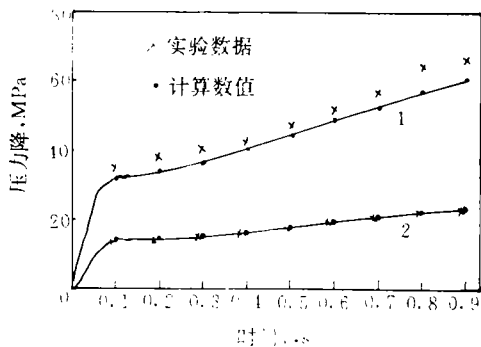


图5 瓶塞胶入口处压力实验值和计算值的比较

1和2分别为考虑和不考虑入口效应和边界条件时模腔入口处的计算值

数学模型和计算方法与实测结果基本吻合, 可用以代替大量的实验, 对橡胶充模过程进行模拟计算。

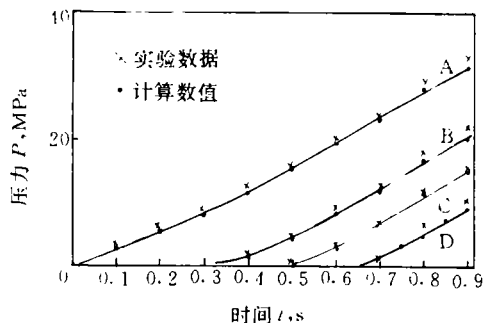


图6 瓶塞胶模腔内各测压点的

实验值与计算值的比较

A, B, C 和 D 为测压点 (见图4)

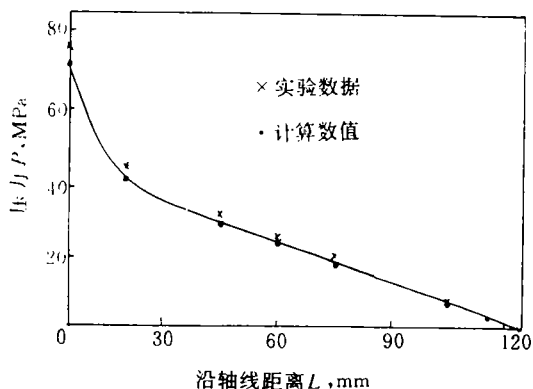


图7 瓶塞胶在刚充满模腔瞬时

沿中轴线的压力分布

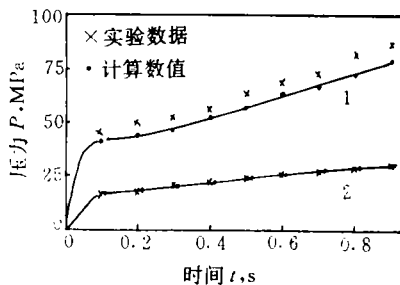


图8 球胆胶入口处压力的实验值和

计算值的比较

1和2分别为考虑和不考虑入口效应和边界条件时的计算值

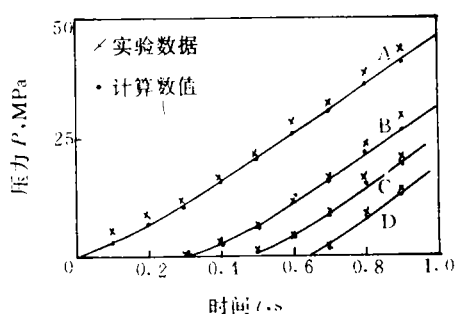


图9 球胆胶模腔内各测压点的实验值
与计算值的比较

A, B, C 和 D 为测压点(见图4)

模拟计算的基本条件:所用胶料为瓶塞胶,注射流量 $30\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,熔体温度 80°C ,模具温度 160°C ,模腔尺寸 $120\text{mm} \times 80\text{mm} \times 4\text{mm}$,计算网格 $48 \times 32 \times 18$ 。

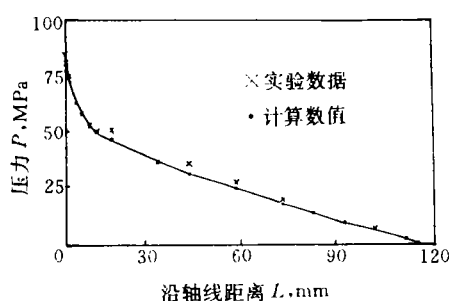


图10 球胆胶在刚充满模腔瞬时
沿中轴线的压力分布

3.1 充模过程中的压力场与速度场和温度场

图11—14 分别表示由数值计算得出的胶料在充模过程的前锋线位置和形状及充满模腔瞬间的压力分布、速度分布和温度分布。

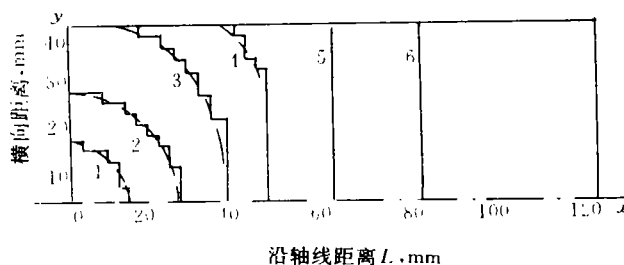


图11 胶料在充模过程中前锋线的位置和形状

1、2、3、4、5 和 6 分别是充模时间为 0.09、0.19、0.32、0.39、0.48 和 0.56s 时的前锋线

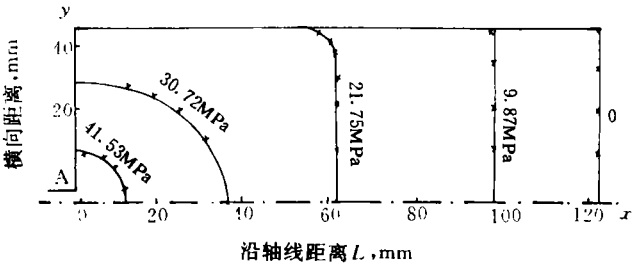
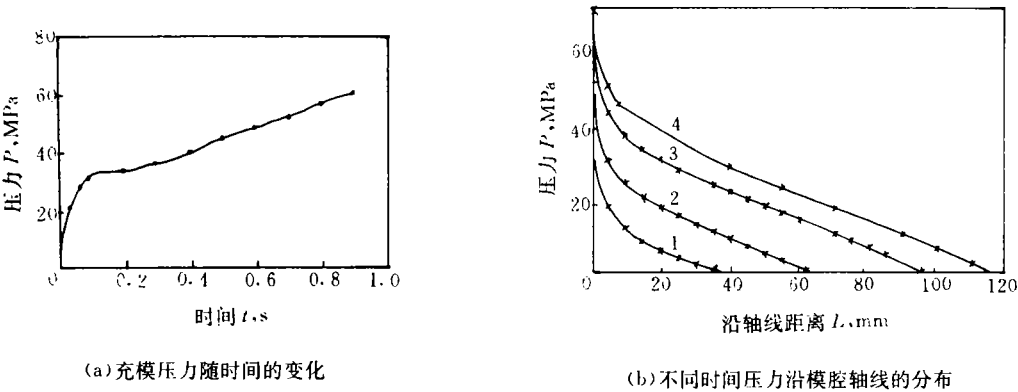
(实折线是用填充空穴法得出的前锋线,虚线为拟合出的曲线)

从图11中可以看出,通过模拟计算得出的前锋发展情况也可分为3个阶段,胶料刚进入模腔时($t=0-0.29\text{s}$),前锋以浇口为圆心,按半圆状展开,可以理解为初始阶段;其后($t=0.29-0.47\text{s}$),前锋线逐渐变为扁平状,最终转变为平直线,该段为过渡阶段;前锋线变为平直后,流动达到充分发展。用折线代替的前锋线能基本表现这3个阶段的实际前锋线。

从图12中可知,在胶料刚进入模腔的短时间内,压力从零迅速上升,然后,压力随时间的变化趋于平缓。同时,随着充模时间的延长,模腔内的压力分布也在不断改变。通过模

拟计算,可以得出充模压力随时间变化的关系式,以及任意时刻模腔内压力分布情况。

从图12和13中还可看出,即使到了充分发展阶段及至充满模腔后,压力和速度在模腔内各点的变化也受浇口位置的影响,从而分出3个明显的区域,在浇口附近,等压线呈半圆状,压力降很大,一方面是由于胶料在该段内的径向流动(见图13),另一方面,与浇口处存在附加入口压力降有关;在远离浇口处,由于流动已达到充分发展,等压线和等速线为平直线,压力降分布均匀,仅在 x 方向流动,且速度不再变化;而在这两段之间,存在一个较为复杂的过渡区域。在该区域内,



(c) 胶料充满模腔瞬间模腔内的等压线

图 12 充模压力的变化

1— $t=0.3$ s; 2— $t=0.6$ s; 3— $t=0.9$ s; 4— t = 充满模腔的瞬间

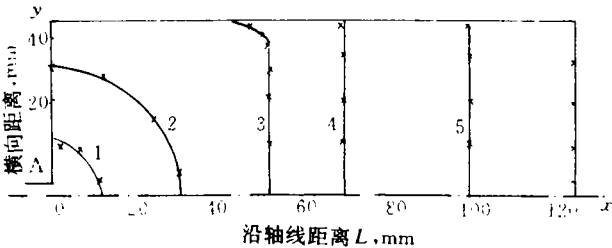


图 13 胶料充满模腔瞬间的速度分布

1— $U=62.43\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; 2— $U=39.24\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; 3— $U=8.647\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
4— $U=9.375\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; 5— $U=9.375\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

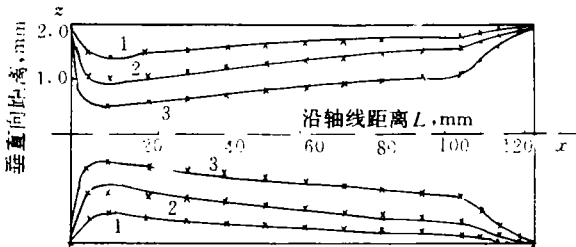


图 14 胶料充满模腔瞬间的温度分布

1— $T=142^\circ\text{C}$; 2— $T=129^\circ\text{C}$; 3— $T=95^\circ\text{C}$

速度和压力的变化都是非线性的。

利用本文的计算方法可对各种情况下的充模过程进行预测,从而对实际注射成型充模条件的选择和控制在起到一定的指导作用,也能为注射成型机的设计及使用提供依据。

3.2 各种因素对充模过程的影响

充模过程是一个极其复杂的过程,首先,它会受到胶料性能的影响,其次,它还要受到浇口形状、尺寸和模腔形状、尺寸等几何因素的影响。下面就以这些因素为变量,用本文开发的数值计算程序对橡胶充模过程进行模拟计算,并用 Grapher 软件对数值结果进行处理,以得出相应的图表,从而直观地表达出各种因素对充模过程的影响。

3.2.1 粘度的影响

胶料粘度作为表征流变性能的重要参数对注射成型机的设计和操作有决定性作用。根据在注射条件下测得的胶料粘度进行计算,得到如图 15—17 所示的曲线。

从图中可以看出,粘度不同,在整个充模过程中压力随时间的变化和模腔内的压力分布都不同,随着粘度的增大,充模压力呈上升趋势,这主要是因为粘度大时,胶料内摩擦力增大,流动性能变差。在其它条件不变时,入口压力随粘度的变化呈线性关系。

另外还可从图中看出,粘度不同,入口处

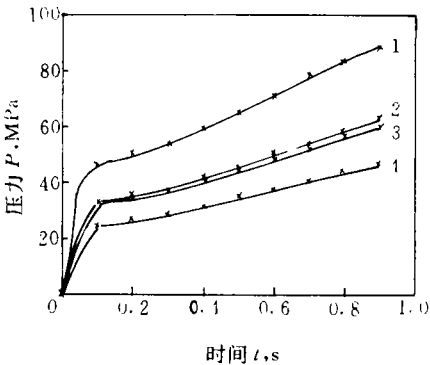


图 15 不同粘度(η)时充模压力随时间的变化

1— $\eta=68\text{Pa}\cdot\text{s}$; 2— $\eta=46\text{Pa}\cdot\text{s}$; 3— $\eta=35\text{Pa}\cdot\text{s}$;
4— $\eta=18\text{Pa}\cdot\text{s}$

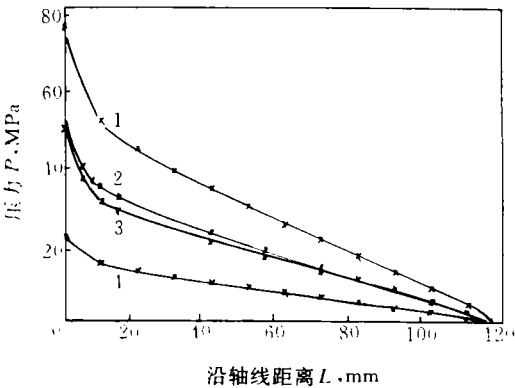


图 16 不同粘度时压力沿模腔轴线的变化情况

1— $\eta=68\text{Pa}\cdot\text{s}$; 2— $\eta=46\text{Pa}\cdot\text{s}$; 3— $\eta=35\text{Pa}\cdot\text{s}$;
4— $\eta=18\text{Pa}\cdot\text{s}$

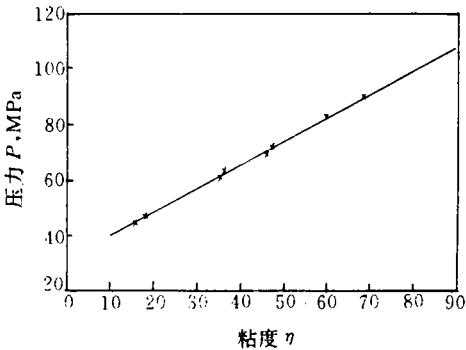


图 17 充模压力与粘度的关系曲线

的压力降也不一样,粘度大时压力降也大,可见粘度还通过入口处的附加压力影响整个充模过程的压力大小及其分布。显然,胶料粘度高,注射过程消耗的能量就大。同时,由于其流动性能差,很难顺利完成充模过程。

3.2.2 注射流量的影响

注射流量(注射速率)与注射时间(充模时间)之间有对应关系:注射速率大,充模时间就短;反之,注射速率小,充模时间就长。因而,只要讨论了注射流量对充模过程的影响,也就相当于讨论了充模时间与充模过程之间的关系。在其它条件不变时,根据不同的注射流量对充模过程作了数值计算,其结果如图 18 和 19 所示。

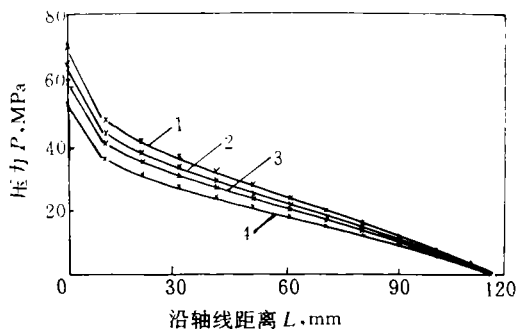


图 18 注射流量(Q)不同时压力沿模腔轴线的分布情况

1— $Q=80\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; 2— $Q=60\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; 3—
 $Q=42\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; 4— $Q=18\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

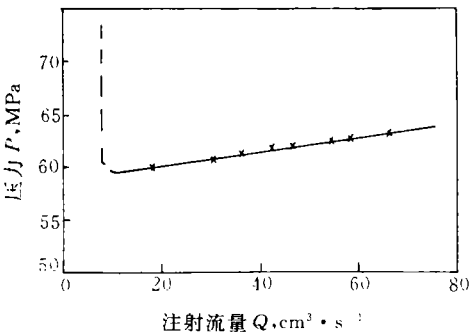


图 19 压力与注射流量之间的关系

从图中可知,随注射流量增大,充模过程损耗的压力也增加,但增加的幅度较小。这是因为在充模过程中,流量增大时,粘性剪切力也增大,所需压力自然会随之增大。与此同时,胶料的粘性生热也增大,这又降低了胶料的粘度,从而使压力消耗有所减少。但整个充模过程很快就完成了,温度变化引起的效应不能充分显示出来,整个流动还是受粘性力控制。因此,流量增大时,压力降仍显示增高趋势。必须指出的是,如果注射流量过小,充模时间大于胶料的硫化起步时间,胶料在未充满模腔时就开始硫化,则无论压力多大都不能充满模腔。这就给注射限定了一个最小注射流量($Q_{\min}$),可用一个简单的公式求得

$$Q_{\min}=V_0/t_s$$

式中 V_0 ——模腔的容积, cm^3 ;

t_s ——在模腔温度下胶料的硫化起步时间, s 。

注射流量大于最小值时,充模压力与注射流量之间呈线性关系。

3.2.3 模腔尺寸的影响

就矩形模腔,分别讨论其厚度、长度和宽度对充模过程的影响。

在本文中的数值计算是以忽略厚度方向的流动与压力降为条件的,仅适用于长厚比、宽厚比远大于 1 的模腔。在薄壁这一范围内,在其它条件不变的情况下把厚度 b 当作一个变量来做充模过程的数值计算,其结果如图 20 和 21 所示。

从图中可以看出,压力随厚度的变化有一个转折点。在小于这一值时,随着厚度变小,压力降将急剧上升;厚度大于这一转折

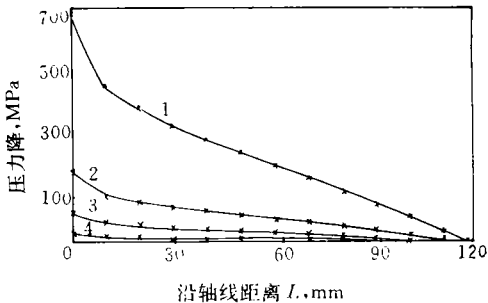


图 20 模腔的厚度(b)不同时压力沿模腔轴线的分布

1— $b=0.4\text{mm}$; 2— $b=1.0\text{mm}$; 3—
 $b=2.0\text{mm}$; 4— $b=4.0\text{mm}$

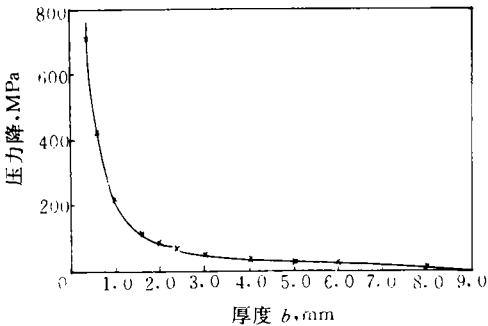


图 21 压力降与模腔厚度 b 的关系

点,其变化对压力的影响变小。这是因为当厚度很小时,粘性剪切应力很高,厚度再稍有减小,剪切应力就会迅速上升,从而引起压力的剧增;而厚度达到一定值时,它的变化对剪切应力的影响也就逐渐变小了。还应特别注意,当厚度过大时,就不能再用本文中的计算方法了。另外,从图 20 中可以看到,随模腔厚度变大,入口部分曲线的斜率变小,即该部分的压力降变化逐渐趋于平缓,可见,模腔厚度也影响到入口附加压力。由此,厚度对充模压力的影响可归结为两个原因:模腔厚度变小时一方面剪切应力相应变大,另一方面入口附加压力有所提高,这就使充模压力升高很大。

在其它条件不变时,分别以模腔长度和宽度为变量对充模过程作了模拟计算,其结果如图 22—24 所示。从图中可知,模腔的长度增大会引起充模过程的压力损耗增加,但

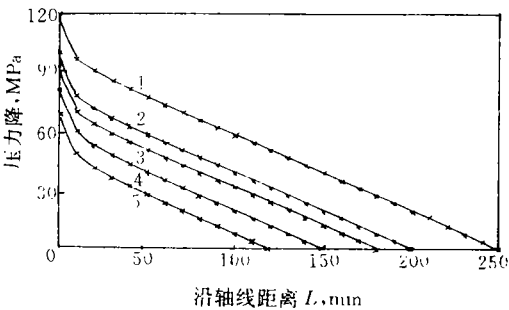


图 22 不同模腔长度(l)时压力降沿模腔轴线的分布

1— $l=250\text{mm}$; 2— $l=200\text{mm}$; 3— $l=180\text{mm}$;
4— $l=150\text{mm}$; 5— $l=120\text{mm}$

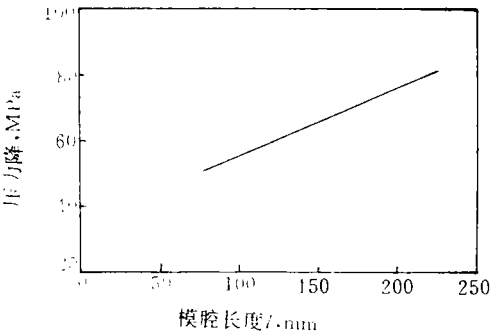


图 23 压力降与模腔长度 l 的关系

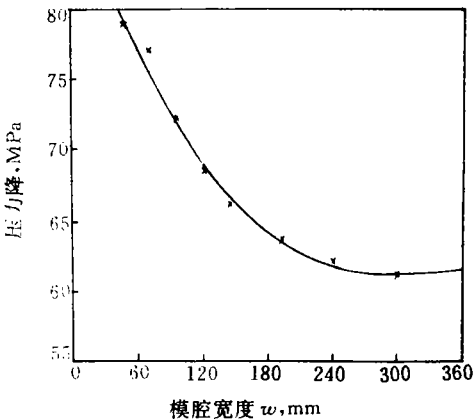


图 24 压力降与模腔宽度 w 的关系

模腔内的压力梯度基本不变。而随宽度的增加,模腔内的整个压力损耗反而有所降低。

3.2.4 浇口的尺寸和位置的影响

胶料在注入模腔前都要经过浇口,其形状及位置会影响充模过程,图 25 和 26 示出不同浇口尺寸和浇口在不同位置时的计算结果。

从图中可以看出,浇口尺寸很小时,压力降随浇口尺寸扩大下降很快,这主要是由于浇口变大,入口处的平均速率变小,在充模过程中的剪切速率和速度梯度都变小,从而,在注射中所需的压力也较低。但浇口增大到一定数值后就不再对压力产生影响了。由此可见,对每种胶料和模具都有最佳的浇口尺寸范围。从图中还可看出,浇口在不同位置时,

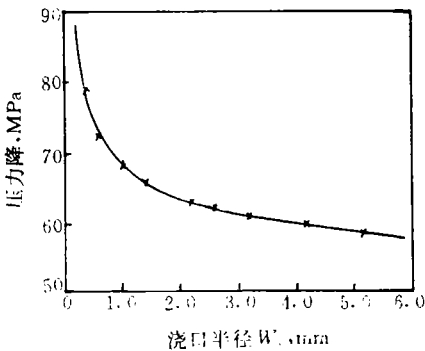


图 25 浇口尺寸与入口压力降的关系

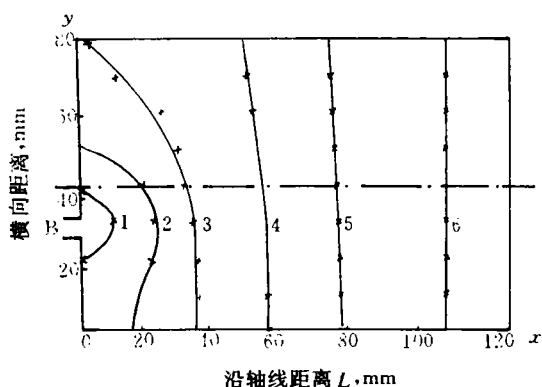


图 26 浇口在 B 位置时胶料充满模腔
瞬间的压力降分布

1— $P=44.32\text{MPa}$; 2— $P=32.18\text{MPa}$; 3— $P=24.68\text{MPa}$;
4— $P=18.24\text{MPa}$; 5— $P=5.38\text{MPa}$

模腔内的压力降分布区别很大,模腔中的压力分布对最终制品的质量影响很大。

3.2.5 注射温度和模腔温度的影响

图 27 和 28 分别示出注射温度(入口温度)和模腔温度对压力降的影响情况。

从图中可看出,不论是注射温度还是模腔温度升高,都会使压力降减小,但注射温度对压力的影响要比模腔温度大,这是因为注射温度的改变直接影响胶料的粘度,而模腔温度要经导热后才能改变胶料的粘度。显然,

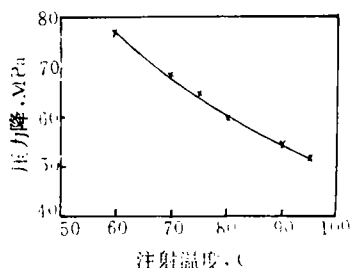


图 27 注射温度对压力降的影响

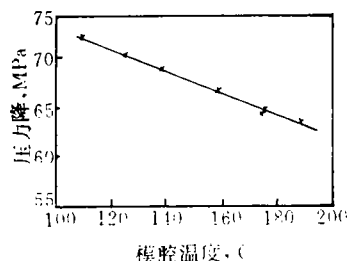


图 28 模腔温度对压力降的影响

注射温度和模腔温度的提高虽然能降低充模过程的压力损耗,但都有可能引起胶料在充满模腔时开始硫化,致使注射失败。因此,对两个温度都需严格控制。

[参考文献详见北京化工大学硕士论文(安瑛. 橡胶注射过程的压力影响研究, 1995)]

收稿日期 1995-10-30

Study on Pressure Variation in Rubber Injection Moulding

Cheng Yuan and An Ying

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Wang Dingguo

(Beijing Chemical Building Material Factory 100075)

Abstract An investigation was made theoretically and experimentally on the pressure variation in rubber injection moulding. The pressure and energy control equations in the filling flow model were as follows: $\frac{\partial}{\partial x}(J \frac{\partial P}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(J \frac{\partial P}{\partial y}) = F, \rho C_p (\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y}) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \eta \dot{\gamma}^2$. The Gaussian method was used to solve the general finite element equation. It was showed through the comparative analysis that the results obtained with the selected mathematical model and calculation method were approximate to the measured ones. The proposed model could be used instead of

BR 和 SBR 的溴化及其产物热稳定性的研究

生 瑜 来 芳 章文贡

(福建师范大学高分子研究所 350007)

摘要 采用以水为分散介质,添加少量卤代烃的快速异相溴化加成的新制备方法,可以合成出溴含量高达 67.4% 的溴化 BR 和溴含量高达 62.6% 的溴化 SBR。用红外光谱(IR)、热解重量分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)等方法对其产物的结构及性能进行了研究,热性能分析结果表明,两者热稳定性均不理想,采用添加热稳定剂的方法来改善其热稳定性,有一定效果。

关键词 溴化 BR, 溴化 SBR, 热稳定性, 阻燃剂

随着人们对高分子材料阻燃问题的日益重视,开发新型、高效、无毒、低烟的高分子阻燃剂已成为发展趋势。高分子阻燃剂可以解决阻燃剂的析出性、挥发性和光热稳定性等问题,能提高阻燃剂与高分子材料的混溶性,降低阻燃剂的毒性和对高分子材料性能的影响。80 年代末期,美国、日本等国各大公司相继推出了性能优异的新型高分子阻燃剂,如聚三溴苯乙烯(商品名为 Pyro-chek 60PB, 68PB 及 LMPB)、溴化环氧树脂(Thermogard 210, 220, 240)、聚(五溴甲苯基)丙烯酸酯(FR-1025)、聚二溴苯醚(PO-64),未公开结构的有:FSB-100(溴含量 56%),FSB-113(溴含量 64%)和 FSB-114(溴含量 73%)。对一些具有双键的橡胶进行溴化加成,可以得到高溴含量的聚合物,这类聚合物由于阻燃性能得到明显改善,有可能成为新型的高分子阻燃剂。据专利介绍^[1-5],橡胶的溴化加成需使用大量的溶剂,反应产物的后处理比较复杂。我们研究出一种新的橡胶溴化方法,与文献报道的方法相比有明显的改进。

1 实验

1.1 原料

BR, SBR(工业级)(苯乙烯含量为 23.5%,摩尔百分比),溴(A.R.),蒸馏水,试验所用溶剂均为分析纯。

1.2 BR 和 SBR 的溴化

称取一定量的 BR 或 SBR,将其剪碎,放于适量的水中,分批加入溶剂 1,2-二氯乙烷(每克橡胶加 1mL)。加热装有计量溴的烧瓶,使溴以一定速度扩散到反应器中,与分散在水中的橡胶发生加成反应。随着反应的进行,橡胶颗粒逐渐变成白色,粒径也逐渐变大,反应结束后,溶液由黄色变为无色。溴化产物经水洗,离心分离,晾干,即可得到白色的高溴含量的溴化 BR 或溴化 SBR。整个溴化反应约需 4—6h。

合成加热稳定剂的溴化 BR 和溴化 SBR 采用类似的方法,即将 BR 或 SBR 与 10% 的热稳定剂在炼胶机上混合压片,然后再进行溴化。热稳定剂采用聚氯乙烯户外产品用的热稳定剂。

a large number of tests to simulate the rubber filling process. The resultant values were treated with Grapher software. The influence of various factors on the filling process was expressed directly by figures and tables.

Keywords rubber injection moulding, injection moulding pressure