

有转子硫化仪滞后现象的分析

陈立芳,王永涛,徐则明

(北京化工大学,北京 100029)

摘要: 分析了有转子硫化仪测试胶料硫化特性时出现的第1次试验时间滞后现象。实验分析和传热分析计算得出,硫化仪模腔充满空气时的转子表面温度比充满胶料时低,从而导致硫化仪第1次试验胶料的硫化速度慢,表现为胶料硫化特征时间(t_{s1} , t_{10} , t_{50} 和 t_{90} 等)滞后。在试验前延长硫化仪模腔保温时间可缩短第1次试验的滞后时间。

关键词: 有转子硫化仪;硫化;硫化特性;时间滞后;传热分析

中图分类号: TQ330.4⁺92; TQ330.6⁺7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)11-0680-05

在一定的试验条件下,每种胶料都有独特的硫化曲线和硫化特性参数。根据硫化曲线和硫化特性参数,既可鉴别胶料的组分和用量是否适当,又可判定胶料的混炼操作工艺是否合理,以达到控制胶料质量的目的^[1,2]。硫化仪是测定胶料硫化曲线和硫化特性参数的主要仪器。我国自1974年研制成功LH-I型转子式硫化仪以来,相继开发了许多型号产品,近年来无转子硫化仪也逐渐得到应用,但目前国内市场上仍以有转子硫化仪为主。

本工作分析了有转子硫化仪测试胶料硫化特性时出现的第1次试验时间滞后现象,现介绍如下。

1 有转子硫化仪的工作过程和原理

有转子硫化仪的结构如图1所示^[3]。

硫化仪的工作过程是:在胶料(试样)放入模腔、转子嵌入胶料及密闭模腔后,在恒定压力和温度下,转子以一定的频率和振幅振荡,胶料产生剪切应变,测试胶料对圆盘的反作用力(转矩),即可测得胶料的硫化特性^[4]。

硫化仪的工作原理是:随着试验时间的延长,模腔中的胶料先变软,表现为测得的转矩值

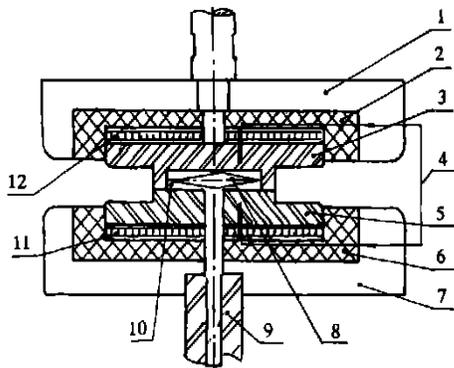


图1 有转子硫化仪结构

1—上平板; 2—上绝热层; 3—上模体; 4—铂电阻; 5—下模体; 6—下绝热层; 7—下平板; 8—转子; 9—传动部分;
10—模腔; 11—下加热器; 12—上加热器

减小;其后胶料交联变硬失去塑性,转变为高弹性状态,同时密度和强度增大,表现为测得的转矩值增大。硫化仪测出的胶料转矩(M)随时间(t)变化的典型硫化曲线如图2所示。

2 有转子硫化仪的滞后现象

用有转子硫化仪测试胶料硫化特性时,经常出现第1次试验时间滞后现象,即从开机、升温到开始试验,对连续测出的几个相同胶料的硫化曲线比较后得出:第1条硫化曲线的特征时间 t_{s1} , t_{10} , t_{50} 和 t_{90} 比后面测出的硫化曲线长10s左右,但曲线的总体趋势相同。这种现象在短量程的试验中可以直接从曲线变化上看得出来,如图3所示。

作者简介:陈立芳(1973-)女,河北赵县人,北京化工大学助理工程师,在职研究生,从事橡胶测试仪器、塑料机械及塑料工程的研究。

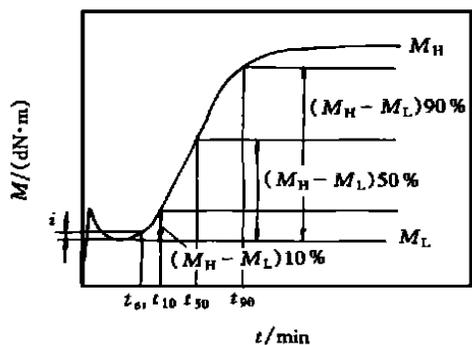


图 2 典型硫化曲线

振幅为 1° , $i = 1 \text{ dN} \cdot \text{m}$, $t_{s1} = t_{s1}$; 振幅为 3° ,

$i = 2 \text{ dN} \cdot \text{m}$, $t_{s1} = t_{s2}$

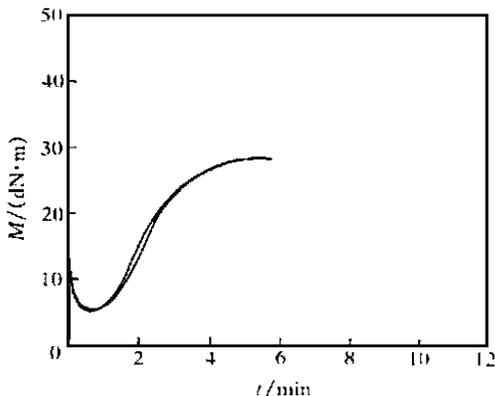


图 3 A 组试验硫化曲线

结合实际生产, 我们初步分析后认为, 这种现象是客观存在的, 可能与模腔内的传热有关, 而与胶料性能和工艺条件无关。准确分析和测定该滞后时间对橡胶产品生产工艺参数的确定十分重要。

表 1 A 组试验数据

项 目	试验序号				$\Delta t_{14} / \text{min}$
	1	2	3	4	
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	5.30	5.23	5.22	5.27	—
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	27.80	27.57	27.72	27.93	—
t_{s1} / min	0.90	0.82	0.80	0.82	0.08
t_{10} / min	1.27	1.15	1.15	1.15	0.12
t_{50} / min	2.12	2.02	2.03	2.02	0.10
t_{90} / min	3.63	3.55	3.57	3.57	0.06

注: * 第 1 次与第 4 次试验的时间差。试验温度 170°C ; 振幅 1° 。

3 实验分析

胶料的硫化不仅是一个化学过程, 也是一个物理过程。影响胶料硫化的主要物理因素是温度、压力和时间。为全面说明第 1 次试验出现的时间滞后现象, 用北京环峰化工机械实验厂生产的 P3555B₂ 型圆盘振荡硫化仪和孟山都 ODR2000 型有转子硫化仪(使用前进行了温度和转矩校验, 性能达到 GB 9869—88 标准)进行实验分析。

3.1 试验条件和结果

为避免混炼不均造成的影响, 采用混炼均匀的胶料进行试验。试验分为 A 和 B 两组, 每组连续进行 3~4 次试验, 每次试验操作过程尽量一致, 以减少人为误差。A 和 B 组试验的结果分别见图 3 和表 1 及图 4 及表 2。

A 组试验使用的国产圆盘振荡硫化仪可以把多次试验结果打印在一起, 以利于比较。根据试验温度 170°C 、硫化时间约 7 min, A 组试验硫化仪选择的时间量程和转矩量程分别为 12 min 和 $50 \text{ dN} \cdot \text{m}$ 。由于时间量程较小, 因此 A 组试验的第 1 条硫化曲线的时间滞后现象清楚地表现出来了。

曲线是单条打印的。硫化仪选择的时间量程和转矩量程分别为 60 min 和 $100 \text{ dN} \cdot \text{m}$ 。由于时间量程比较大, 因此 B 组试验的第 1 条硫化曲线的时间滞后现象不能从硫化曲线上清楚地表现出来, 而仅能从数据上反映出来。

3.2 试验结果分析

硫化仪模腔在试验前充满空气, 在试验中充满胶料。从传热学角度分析, 模腔内的胶料可分为内外两层, 外层胶料靠上下模体加热, 并由模体中的铂电阻测试温度值; 内层胶料靠转子加热。在模体加热功率不变的条件, 模腔内充满空气与充满胶料可能会造成转子温度不同, 从而导致第 1 次试验时间滞后现象。要从理论上证明这个结论, 关键是要计算出模腔内充满空气和充满胶料时转子的温度。为此, 我们进行了硫化仪的传热分析计算。

4 硫化仪的传热分析计算^[5-9]

4.1 传热模型的简化

根据转子与模体的结构(如图 1 所示), 以

B 组试验使用孟山都有转子硫化仪, 硫化

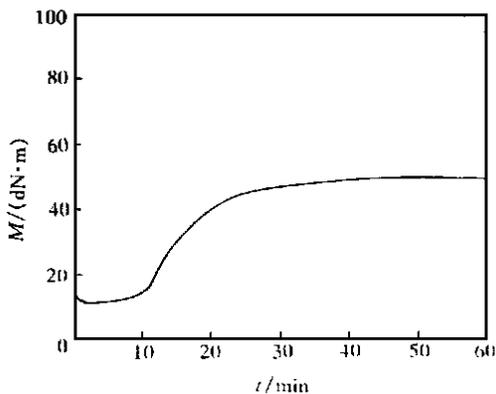


图4 B组第1次试验硫化曲线

表2 B组试验数据

项 目	试验序号			$\Delta t_{13}^*/\text{min}$
	1	2	3	
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.10	12.38	12.32	—
$M_{1W}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	49.53	50.03	49.92	—
t_{s1}/min	6.93	6.63	7.00**	—
t_{s2}/min	8.88	8.75	8.78	0.10
t_{10}/min	10.13	10.02	9.98	0.15
t_{50}/min	15.01	14.98	14.88	0.13
t_{90}/min	27.40	27.17	27.10	0.30

注: *第1次与第3次试验的时间差。 **试验数据有误。试验温度 145℃。

模体、模腔内的填充物(空气或胶料)、转子、转子轴及其相连的传动部分为传热分析对象,采用以下假设定性地计算出模腔内充满空气和充满胶料时转子与模体的温差。

(1)无论是充满空气还是充满胶料,模腔内的传热都是稳态进行的。

(2)将转子表面和模体内表面视为平面。

(3)转子结构简化为等体积的扁圆柱体,并忽略其周向的传热。

(4)忽略上下模体的温差,假设模体内表面的测试温度为实际温度且呈等温分布。

(5)忽略上下模间隙的影响。

由以上假设得到的传热模型计算如图5和6所示。

需要指出的是,由于采用了大量的假设,本传热计算只能得出一个定性的结果,即计算结果只可用于表征模体与转子温差而不能说明转子的实际温度。

4.2 传热计算

硫化仪模腔内的热传递过程是:模体作为

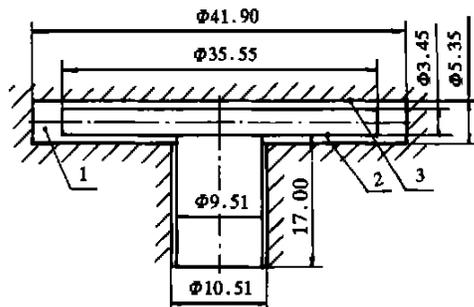


图5 模腔内充满空气时传热模型计算示意

1—模腔;2—转子表面;3—模体内表面

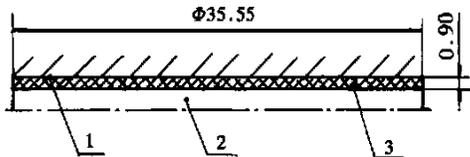


图6 模体内充满胶料时传热模型计算示意

1—模体内表面;2—转子上半部分;3—上部分胶料

热源维持其表面温度并通过表面传出热量;模体散发的热量一部分通过上下平板向外散失,另一部分直接或间接传给转子,再由转子连接的传动部分散失掉。密闭模腔内的热量传递有导热和辐射两种方式。

(1)模腔内充满空气时的传热计算

模腔内充满空气时,由模体内表面和下模环绕转子轴表面传递给转子热量。由于空气的热导率 $[0.028 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot^\circ\text{C})^{-1}]$ 很小,因此密闭模腔内的空气近似于绝热介质,模体和转子间的传热形式为辐射传热。

根据图5,设转子表面(接受辐射传热表面)积为 S_1 ,模体内表面积为 S_2 ,则模体内表面传到转子表面的净热流 Q_{21} (单位W)为

$$Q_{21} = -Q_{12} = -\epsilon_{12}\sigma_0 S_1 (T_1^4 - T_2^4) \quad (1)$$

其中

$$\epsilon_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + \frac{\epsilon_1 S_1}{S_2} (1 - \epsilon_2)} \quad (2)$$

式中 Q_{12} ——转子表面到模体内表面的净热流,W;

ϵ_{12} ——转子表面和模体内表面的综合

黑度;

ϵ_1 ——转子表面的黑度;

ϵ_2 ——模体内表面的黑度;

σ_0 ——斯-玻常数 ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$);

T_1 ——转子表面温度, K;

T_2 ——模体内表面温度, K.

将式(2)代入式(1)得

$$Q_{21} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \sigma_0 S_1 (T_2^4 - T_1^4)}{\epsilon_2 + \frac{\epsilon_1 S_1}{S_2} (1 - \epsilon_2)} \quad (3)$$

(2) 模腔内充满胶料时的传热计算

在 170 °C 的试验温度下胶料的热导率约为 $0.27 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$, 几乎是空气热导率的 10 倍, 因此模体与转子的传热以导热为主。忽略下模环绕转子轴部分的辐射传热, 假设不考虑转子周向的辐射传热(近似绝热), 模体通过胶料的导热可视为沿轴向的一维稳态导热。由于上、下模体和转子具有对称性, 因此模体传递给转子的热量可视为模腔上半部分传递热量的 2 倍, 如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 热量在整个转子表面传递, 设上部分胶料的厚度为 $\delta/2$, 转子的传热面积为 S_1' , 转子的表面温度为 T_1' , 胶料的热导率为 λ_2 , 则模体内表面到转子表面的净热流 Q_{21}' 为

$$Q_{21}' = \frac{2S_1' (T_2 - T_1') \lambda_2}{\delta} \quad (4)$$

(3) 模体与转子温差的计算

在模腔充满空气和充满胶料的两种情况下, 假设散热条件相同, 当加热器功率固定不变时, 加热器传递给转子的热量应该是相等的, 即 $Q_{21} = Q_{21}'$ 。根据传热模型, 选取适合的参数: $T_2 = 170 + 273 = 443 \text{ K}$, $\epsilon_1 = 0.6$, $\epsilon_2 = 0.9$, 由图 5 计算得出: $S_1 \approx 2.422 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $S_2 \approx 3.203 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 则 $S_1/S_2 = 0.756$; 由图 6 计算得出: $\delta \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}$, $S_1' \approx 1.986 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。

将以上数据代入式(3)和(4)得

$$Q_{21} = 0.00795 \left[4.43^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right] \quad (5)$$

$$Q_{21}' = 0.596(443 - T_1') \quad (6)$$

由式(5)和(6)相等得

$$T_1' = 437.862 + 0.013 \left[\frac{T_1}{100} \right]^4 \quad (7)$$

设模腔内充满胶料和充满空气时模体与转子的温差分别为 $\Delta T_1'$ 和 ΔT_1 , 则 $\Delta T_1' = 443 - T_1'$, $\Delta T_1 = 443 - T_1$, 得到

$$\Delta T_1' = 5.137 - 0.013 \left[4.43 - \frac{\Delta T_1}{100} \right]^4 \quad (8)$$

由图 5 和 6 可知, 转子表面温度 T_1' 和 T_1 应小于模体温度 T_2 (443 K), 故 T_1' 和 T_1 的有效值范围为室温 ~ 443 K。由于试验温度为 443 K, 因此稳定传热条件下 $\Delta T_1'$ 和 ΔT_1 均大于零。由式(8)绘出的 $\Delta T_1' - \Delta T_1$ 关系曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出, 在有效温度范围内, $\Delta T_1' < \Delta T_1$, 即模腔内充满空气时转子表面温度比模腔内充满胶料时低, 因此第 1 次试验胶料硫化速度慢, 表现为第 1 次试验时间滞后, 这与试验结论相同。

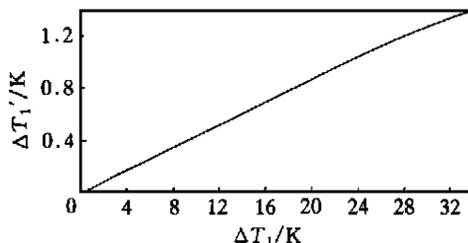


图 7 $\Delta T_1' - \Delta T_1$ 关系曲线

试验发现, 模腔达到试验温度后延长保温时间会使第 1 次试验的滞后时间缩短。这是因为保温时间长有利于模腔内的传热, 使转子温度更有可能接近试验温度。同时, 随着试验时间延长, 转子轴连接的传动部分温度提高幅度较大, 这将会减少转子的散热, 有利于转子温度提高。第 1 次试验滞后的时间也会随着转子温度的升高而缩短, 但传热机理并没变, 即 $\Delta T_1' > \Delta T_1$ 成立, 滞后现象一直存在。

5 结语

试验和传热计算得出, 有转子硫化仪第 1 次试验时间滞后现象与转子传热有关, 是必然存在的。在实际生产和研究中应考虑这一现象

造成的误差,以提高试验精度。

以上分析还可以得出无转子硫化仪不存在第1次试验时间滞后的推论,这一点在试验中已得到证实并反过来说明前面分析是正确的。无转子硫化仪与有转子硫化仪相比在技术上有很大进步,但两种硫化仪的试验数据不能简单通用,这是很多橡胶制品厂家不愿接受无转子硫化仪的原因。

参考文献:

- [1] 郑德三,沈益民.用硫化仪控制胶料质量的探讨[J].橡胶工业,1985,32(10):23-27.
[2] 李超,张增福,张菊秀,等.影响硫化仪试验结果的几个

因素[J].橡胶工业,1982,29(9):33-36

- [3] HG/T 3121—1998,橡胶圆盘振荡硫化仪技术条件[S].
[4] GB 9869—88,橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)[S].
[5] 杨世铭.传热学[M].北京:高等教育出版社,1992.23.
[6] 卞伯绘.辐射传热的分析与计算[M].北京:清华大学出版社,1988.64.
[7] 周昆颖.聚合物加工传热学基础[M].北京:北京化工大学机械工程学院,1999.11-84.
[8] W. M 罗森诺.传热学手册(上册)[M].李荫亭译.北京:科学出版社,1985.141.
[9] W. M 罗森诺.传热学手册(下册)[M].李荫亭译.北京:科学出版社,1985.197.

收稿日期:2000-11-08

Analysis of delay phenomenon on rheometer

CHEN Li-fang, WANG Yong-tao, XU Ze-ming
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The delay phenomenon on the rheometer in testing the curing behavior of rubber compound at the first time was analysed. It was found from the experiment analysis and heat transfer analysis that the temperature on the rotor surface in the rheometer mold cavity filled with air was lower than that filled with rubber compound resulting in the slower cure of rubber compound on the rheometer in the first test and the delayed times for curing characteristics (t_{s1} , t_{10} , t_{50} and t_{90} etc.). The delayed times could be reduced by lasting the temperature rising time of rheometer mold cavity before the test.

Keywords: rheometer; cure; curing characteristics; delayed time; heat transfer analysis

具有改进的耐疲劳性的高强度 聚酯丝及其制备方法

中图分类号: TQ342⁺.2 文献标识码: D

由美国联合信号股份有限公司申请的专利(专利号 89107567, 公布日期 1993-03-31)“具有改进的耐疲劳性的高强度聚酯丝及其制备方法”涉及一种特性粘度不小于 0.90、功耗较低、韧度较高、尺寸稳定性改进的高强度聚酯复丝的制备方法和应用。聚酯丝采用的连续熔体纺丝方法包括 3 个步骤:①将预聚物送至第一整理机容器,使其特性粘度至少达到 0.4;②将聚合物转移至第二整理机容器并保持一段时间,使其特性粘度至少达到 0.95;③将聚合物供给挤压喷丝板。用高强度聚酯丝作骨架帘线

可以提高轮胎的耐疲劳性。

辐射接枝制备水膨润橡胶的新方法

中图分类号: TQ316.343; TQ333.9 文献标识码: D

由四平师范学院申请的专利(专利号 93107051, 公布日期 1994-12-21)“辐射接枝制备水膨润橡胶的新方法”是采用辐射接枝改性吸水树脂制备水膨润橡胶的方法。本发明的关键技术是解决了吸水树脂从膨润橡胶网络中脱落下来的问题。与其它化学接枝法相比,本方法工艺简单,产品强度较高,适应工业化大生产。本方法制备的水膨润橡胶可广泛用作各种地下管道、土木建筑物和地下通讯电缆的防水密封材料。