

仿真分析技术在橡胶弹簧硫化时间设计中的应用

刘柏兵,温泰斗,卜继玲,谢彦飞,李 斌

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:阐述传统计算法和仿真分析法计算橡胶制品正硫化时间的原理,以某橡胶辅助弹簧为研究对象,分别用两种方法计算其正硫化时间,并用溶胀指数和垂向刚度试验进行对比验证。结果表明,仿真分析法能较好地预测胶料硫化程度,可减少产品试模次数,降低研发成本。

关键词:橡胶弹簧;硫化程度;正硫化时间;仿真分析

中图分类号:TQ336.9;O241.82 **文献标志码:**A

文章编号:1000-890X(2018)09-0000-06

硫化是橡胶制品制造过程中最重要的工艺过程,适宜的硫化程度是橡胶制品获得最佳使用性能的基本保障^[1-5]。目前国内大部分橡胶制品生产厂家都是采用传统的计算公式来制定硫化工艺。近年来随着科技的发展,业内专家学者提出两种新的硫化工艺设计思路,一种是预埋热电偶法测量产品内部关键部位的升温历程,再应用硫化动力学模型将各点温度转化为硫化程度,以确定最佳硫化时间。这种做法费时费力,成本高,不足以成为对橡胶制品性能进行评价的基础。另一种方法是基于计算机仿真的数值模拟技术,可以预测橡胶制品内部任意部位的温度和硫化程度,有助于减少产品开发成本和缩短研发周期^[6]。

本工作以某橡胶弹簧为研究对象,分别采用传统计算法和基于Sigmasoft软件的仿真分析法计算产品的最佳硫化时间,并通过溶胀指数和垂向刚度试验对两种分析方法的精确度进行验证,为硫化工艺参数设计的工程化推广应用指明方向。

1 研究对象

以某橡胶辅助弹簧产品为研究对象,其结构如图1所示。它是由4层金属隔片和3层橡胶组成的圆周型结构,产品最大外直径为320 mm、高为

214 mm。根据产品结构特点,其生产模具采用高压自动化脱模结构,设有上下加热板和中间加热圈,模具主体尺寸为 $\Phi 550\text{ mm} \times 349\text{ mm}$,同时为克服气泡等缺陷设计有返胶、溢胶和分层结构。胶料基体为异戊橡胶,预热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右放入料筒,挤压填充进入型腔,上、中、下加热源的设计温度分别为 $170, 145$ 和 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

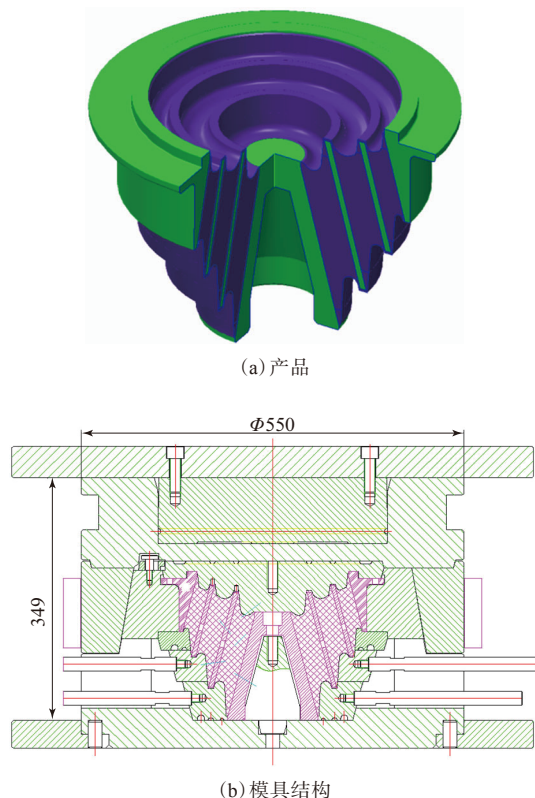


图1 橡胶弹簧产品和模具结构

作者简介:刘柏兵(1984—),男,湖南郴州人,株洲时代新材料科技股份有限公司主任设计师,学士,主要从事成型工艺仿真技术方面的研究。

E-mail:lbbyk104@163.com

2 传统算法

2.1 经典理论基础

硫化温度与硫化时间互为制约,其关系可用硫化温度系数表示,它是指胶料在硫化温度相差为10℃时相应硫化时间变化的关系。根据硫化温度系数,推导出范特霍夫方程和阿累尼乌斯方程,以用于计算不同硫化温度下取得相同硫化效果的时间,即等效硫化时间^[7]。

根据范特霍夫方程,硫化温度与正硫化时间的关系如下:

$$\frac{t_1}{t_2} = K^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (1)$$

式中, T_1 和 T_2 为硫化温度,K; t_1 和 t_2 分别为温度 T_1 与 T_2 时的正硫化时间,min; K 为硫化温度系数。

利用阿累尼乌斯方程阐述的化学反应速度与温度关系,建立硫化温度与正硫化时间的关系如下:

$$\lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (2)$$

式中, E 为硫化反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数,取 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

无论是范特霍夫方程中的 K 还是阿累尼乌斯方程中的 E ,均与胶料有关,是硫化温度的函数,而且两式都无法考虑产品形状系数对硫化时间的影响,其计算过程又较为复杂,在橡胶制品实际生产中实用性不强,因此工程化应用受到限制。橡胶制品生产厂家在制定橡胶制品硫化时间时更多采用经验公式法计算。

2.2 经验公式计算法

橡胶是热的不良导体,表层与内层温差随断面厚度的增大而增大,当制品厚度(S)大于6 mm时,就必须考虑热传导、热容、模腔形状和胶料硫化特性等对硫化的影响。一般来说,对于 S 大于6 mm的厚制品,厚度每增大1 mm,硫化时间约延长47 s。因此定义硫化时间与橡胶厚度之间关系的经验参数 $H=47/60=0.78$ 。

橡胶制品大都由多层金属隔片和橡胶组成,制品硫化时金属隔片和橡胶的入腔温度低于模腔温度,实际硫化时间要包含胶料和金属隔片在模具中加热升温到模腔温度的时间,将此时间定义为温度补偿时间(t_b),从而得出硫化时间的经验计算公式如下:

$$t=t_{90}+H(S-6)+t_b \quad (3)$$

式中, t 为硫化时间, t_{90} 为设定硫化温度下胶料的正硫化时间。

t_b 与产品结构有关,金属隔板越多、模具越复杂、硫化进出模时间越长, t_b 越长。

本研究辅助弹簧产品 t_b 确认原则如下:产品隔板数为1和2时, t_b 分别为15和25 min。若无隔板或有3个隔板的产品,补偿时间另行确定。

2.3 硫化时间计算

根据式(3),该辅助弹簧在硫化温度为145℃时的 t_{90} 约为25 min, S 为31 mm,有2块隔板,故 t_b 选25 min,则 $t=25+0.78 \times (31-6)+25=69.5$ (min),为操作方便,硫化时间取5的整数倍,即取70 min。

产品试制阶段,采用气泡点法^[8]计算硫化时间为第一模试制的起始硫化时间,选取70,60和55 min 3个硫化时间进行试制,然后将产品剖开并取样,辅以溶胀指数法等手段判断产品交联程度,通过理论计算与试验验证相结合的方法确定产品的最终硫化时间。

3 仿真分析法

橡胶制品的加热保压硫化过程主要是一个非稳态的热传导过程,同时伴随橡胶材料的大量交联反应。因此,橡胶硫化过程数值模拟的本质就是对导热微分方程和硫化动力学方程的求解。本工作使用德国MAGMA公司的Sigmasoft仿真分析软件进行胶料硫化过程模拟。

3.1 导热方程

橡胶硫化过程中热量传递是一个非稳态的过程,各个部位的温度不仅是空间的函数,也是时间的函数。其瞬态传热方程^[9]为

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rk \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \varphi} (k \frac{\partial T}{\partial \varphi}) + Q \quad (4)$$

式中, ρ 为密度, c_p 为比热容, T 为温度, r, φ, z 分别为圆柱坐标系的3个数轴, k 为热导率, Q 为橡胶的生热率。

胶料的导热性能与炭黑种类和用量有较大关系,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升高而减小,而橡胶的比热容则随温度升高而增大。此外,密度和比热容也依赖于交联密度^[10]。本研究假设胶料密度为常

数,比热容随温度和硫化程度变化而变化。

3.2 硫化动力学方程

橡胶硫化过程的本质是一个复杂的化学反应过程,硫化动力学模型是定量描述硫化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。Sigmasoft软件提供有Nth-order, Deng-Isayev和Kamal三种硫化动力学模型,本研究选用Deng-Isayev模型来描述硫化程度随时间和温度的变化关系,其硫化动力学本构方程如下:

$$\dot{C}(t) = nK_c(T)^{1/n} C^{1-1/n} (1 - C)^{1+1/n}$$
 (5)

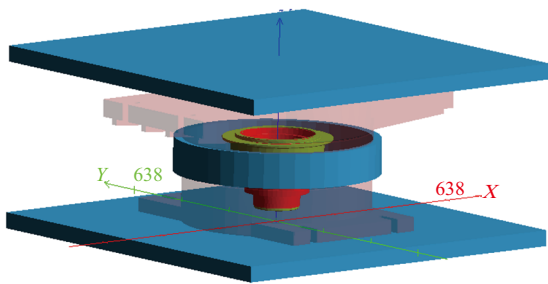


图2 有限元分析模型

产品以及上中下加热源、注胶塞、上模、中模、底模等模具组件。

3.3.2 边界建模

边界建模考虑了产品、加热板和模具相互接触界面间的导热热阻以及模具与周围空气的对流换热和辐射传热作用,使仿真分析更加接近真实环境。其中导热热阻以HTC值进行表征,各部件间的HTC值见表1;模具表面与空气进行对流换热的表面传热系数随温度的变化关系如图3所示;模具表面的辐射传热吸收比参考值为0.8。

表1 HTC值参数			$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
部 件	橡胶	模具	加热板
模具	C3 000	C6 000	C6 000
金属嵌入件	C3 000	C4 000	—

产品硫化工艺参数设置如下:模具、金属嵌入件、胶料的初始温度分别为23,30和80℃;结合产品硫化工艺要求,设置硫化模具空模预热时间为3 h,硫化机上中下加热板温度分别为170,145和165℃,硫化时间为70 min,并计算产品出模后恒温室

$$K_c(T) = k_0 e^{-E_a/RT}$$
 (6)

式中, $\dot{C}$ 为硫化程度关于时间的导数, n 为反应级数, C 为硫化程度, $\lg k_0$ 为反应时间, E_a 为反应活化能, R 为气体常数。

同时,软件引入焦烧指数并结合阿累尼乌斯函数来描述橡胶硫化的焦烧期,当 K_c 小于1时,硫化处于诱导期,否则硫化反应开始。

3.3 有限元建模

3.3.1 几何建模

根据产品及模具结构特点,在Sigmasoft软件中建立的有限元分析模型如图2所示,完整地包含

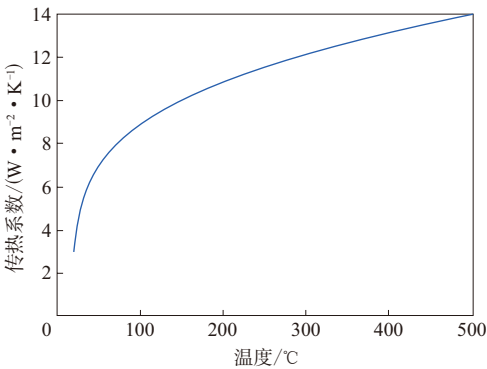
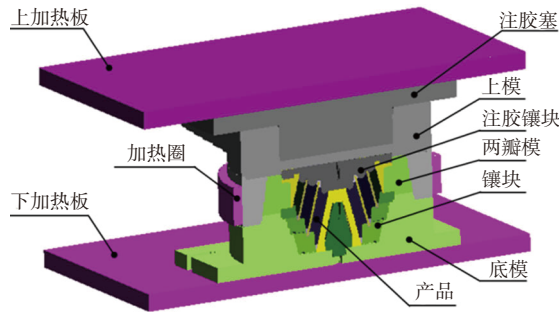


图3 表面传热系数随温度的变化曲线

放置5 h后的硫化效应。

3.4 仿真分析结果

在所设置的硫化工艺参数下,仿真得到模具外表面温度为141℃左右,产品温度为127.1~148.5℃,温度分布云图见图4和5。通过在产品内部预设ABC三个测温节点(如图6所示),记录胶料在硫化和空冷过程中的温度变化历程,见图7。由图7可知,不同位置胶料的升温历程不同,厚橡胶制品的硫化是一个非等温硫化过程。

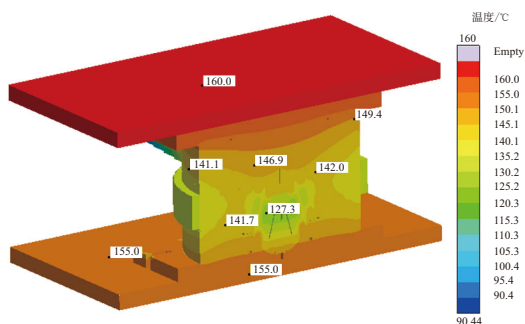


图4 产品和模具温度分布云图

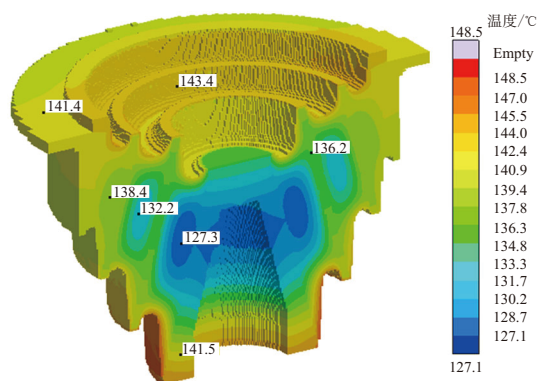


图5 产品温度分布云图

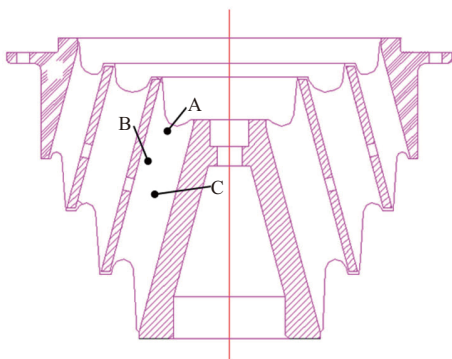


图6 测温取点示意

产品出模后,由于橡胶的不良导热特性,胶料需要经过一个较长的冷却过程才能降至室温,为利用自身余热进行交联反应创造了条件,也称为后硫化效应。此外,产品中心区域胶料相对产品表面胶料存在明显的温度滞后现象,硫化阶段靠近产品表面的测温点A快速与温度较高的模具表面发生热量交换,升温速率较大,温度高于处于相对中心区域的测温点B和C;而产品出模后,测温点A先于测温点B和C与空气发生热量交换,其冷却速率也明显大于测温点B和C。

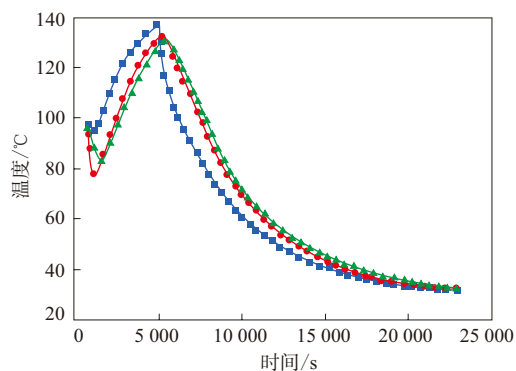
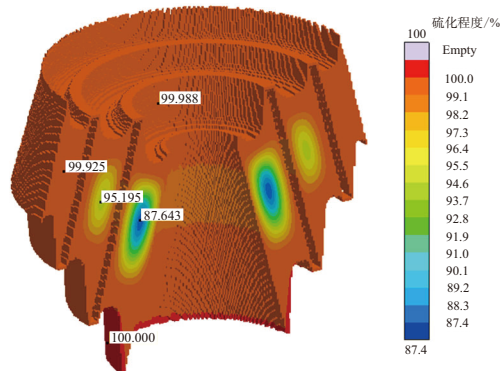


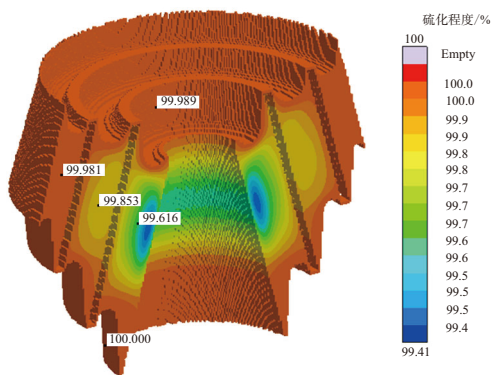
图7 测温点温度历程曲线

产品硫化程度计算结果如图8所示。由图8可见,经70 min硫化后,硫化结束时刻胶料硫化程度为87.4%~100%,产品出模后胶料利用自身余热继续发生交联反应,经5 h空气冷却后,胶料最终的硫化程度为99.4%~100%。

由以上计算可以看出,产品经70 min的硫化并经空气冷却后,胶料已经完全硫化。为探索硫化时间是否存在进一步的优化空间,在相同工艺条件



(a) 硫化结束时刻



(b) 空气冷却后

图8 硫化程度分布云图

下,将硫化时间分别调整为60和55 min进行重新计算,经空气冷却后,硫化时间为60和55 min的最终硫化程度分别为98.1%~100%和96.3%~100%,如图9所示。结合实际工程应用经验,胶料硫化程度达到98%以上时,其物理性能已经达到稳态。因此,60 min为该橡胶辅助弹簧的相对最佳硫化时间。在实际工程应用中,由于存在人工操作误差、环境温度波动等因素的影响,建议适当延长5~10 min的安全时间作为补偿,以确保产品硫化质量。

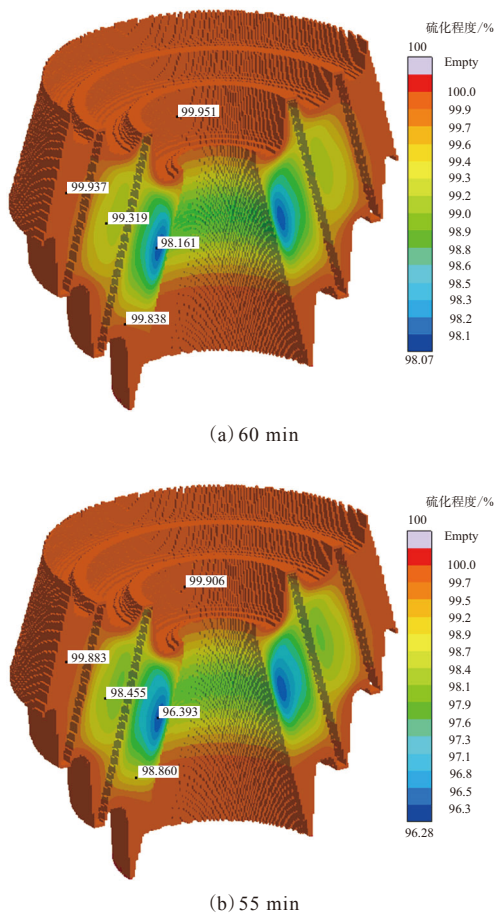


图9 不同硫化时间空气冷却后的硫化程度分布云图

4 试验验证

4.1 溶胀试验

溶胀指数是指试样达到溶胀平衡时的质量与溶胀前的质量之比。根据交联高聚物在有机溶剂中只能溶胀不能溶解的性质,同时在胶料正硫化以前溶胀指数存在随着胶料硫化程度增大而减小的特性^[11],溶胀指数的大小可用于判断橡胶材料

的交联程度。

以上中下加热板温度为170,145和165 ℃,硫化时间分别为55,60和70 min进行产品试制,并分别在如图10所示位置取样进行溶胀试验,硫化时间为55,60和70 min时胶料的溶胀指数分别为2.89,2.87和2.90。可见60 min时的溶胀指数最小,表明60 min为该产品的最佳硫化时间,验证了仿真分析结果的准确性。

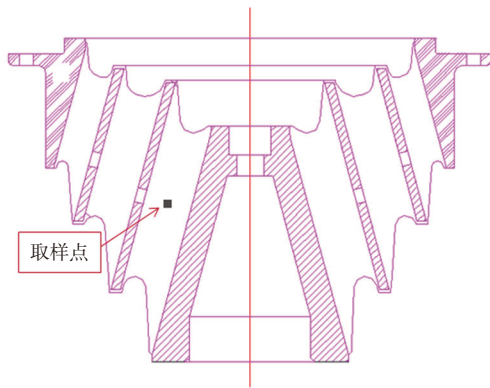


图10 溶胀试验取样点示意

4.2 垂向刚度试验

在胶料硫化过程中,其各项性能随硫化时间的延长而变化。该型橡胶辅助弹簧所用配方FS035A-28B-19[#]的硫化曲线如图11所示。

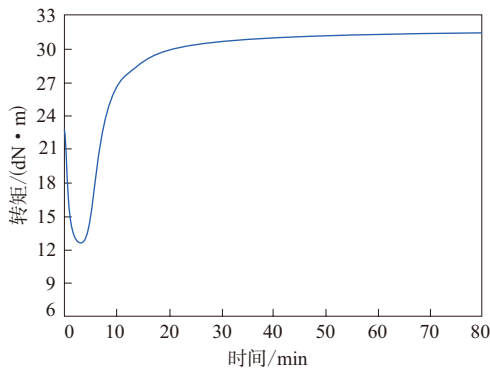


图11 胶料硫化曲线

从硫化曲线可以看出,随着硫化时间的延长,产品交联密度逐渐增大并在50 min时达到平坦期,可以将硫化时间50~80 min看作硫化平坦期,此时交联反应基本完成,该阶段硫化胶具有最佳性能。

该型辅助弹簧垂向刚度检测方法为:施加垂向载荷0~184.8 kN~0,速率为 $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,反复循环3次,第4次循环卸载至90.7 kN,从第4次循环的

卸载曲线中计算 (90 ± 5) kN的切线刚度,要求刚度满足 $(2\,750 \pm 275)$ N·mm⁻¹。

不同硫化时间下2件产品的垂向刚度测试结果见表2。

表2 垂向刚度试验结果			N · mm ⁻¹
项 目	硫化时间/min		
	55	60	70
垂向刚度	2 698/2 743	2 720/2 795	2 756/2 768
平均垂向刚度	2 720	2 757	2 762

由表2可以看出,随着硫化时间的延长,产品垂向刚度呈增大的趋势,但是整体变化较小,这也与硫化曲线中较长的平坦期相对应,也与Sigmasoft软件模拟中各硫化时间最终硫化程度均在96.3%以上相对应。

从试验结果看,硫化时间选择55~70 min间产品均达到最佳硫化状态,仿真模拟确定的60 min硫化时间准确、可靠。

5 结论

分别采用传统算法和仿真分析法计算厚橡胶制品正硫化时间,传统算法存在无法考虑产品形状系数、后硫化效应等因素的不足,且需要通过多次的试制验证才能确定最终硫化时间,产品研发成本高,周期长。但由于橡胶材料都存在较长的平坦期,因此,该方法仍被大部分橡胶生产厂家作为工艺设计指导。

基于Sigmasoft软件的仿真分析法计算正硫化

时间,其硫化动力学本构方程可对任意形状产品进行时间和空间上的积分求解,不受产品形状系数限制,可充分考虑后硫化效应。仿真分析法计算结果与试验结果更加吻合,精度更高,不仅可以大幅提高硫化工艺设计效率,还可减少产品试模次数,降低研发成本,工程化应用价值空间巨大。在全球工业4.0的背景下,基于仿真技术的硫化工艺参数设计是一种必然发展趋势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张韬杰,施飞. 橡胶非等温硫化工艺的数值模拟[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2): 111-114.
- [3] 李孝良,邵有国,肖勇明,等. 过氧化物硫化体系对不同构型聚二烯橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2017, 15(9): 18-24.
- [4] 彭俊彪,谢斌,汪灵. 硫化条件对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2017, 37(3): 174-182.
- [5] 张刚刚,赵素合,张立群. 橡胶硫磺硫化体系低锌/无锌技术研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(8): 503-508.
- [6] 闫相桥. 轮胎硫化过程的有限元分析技术研究[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001.
- [7] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 661-662.
- [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.
- [9] 施斌,王国林,张建,等. 子午线轮胎硫化过程仿真[J]. 汽车技术, 2008(10): 56-59.
- [10] 王国林,傅乃霖,张建,等. 基于K-R动力学模型的子午线轮胎硫化过程仿真[J]. 吉林大学学报(工学版), 2013, 43(3): 659-664.
- [11] HG/T 3870—2008, 硫化橡胶溶胀指数测定方法[S].

收稿日期: 2017-12-07

Application of Simulation Analysis Technology in Curing Time Design of Rubber Spring

LIU Baibing, WEN Taidou, BU Jiling, XIE Yanfei, LI Bin
(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: This paper briefly described the calculation method and principle of calculating the optimum crue time of rubber products by traditional experience method and simulation analysis method. Taking a rubber auxiliary spring as the research object, the optimum cure time of the product was calculated by the two methods, and the swelling index and vertical stiffness test method were used to verify simulation results. The results showed that the simulation analysis could predict the curing degree of rubber, and the cycle of test cases and the cost of research and design were reduced.

Key words: rubber spring; curing degree; optimum cure time; simulation analysis