

多孔橡胶制品注射成型的硫化模拟与实验研究

徐鲁杰¹, 陈玉虎², 张 玲³, 黄 明², 翟孟雷², 陈文广²

(1. 海军装备部驻洛阳地区某代表室, 河南 洛阳 471023; 2. 郑州大学 橡塑模具国家工程研究中心, 河南 郑州 450002;
3. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 基于实验测试及丁腈橡胶材料注射成型模型的拟合参数, 以及结合充填阶段胶料硫化和温度场的变化情况, 对厚壁多孔橡胶制品注射成型的硫化过程进行模拟。分析了不同充填条件对保压硫化阶段模拟的影响, 并通过实验验证模拟结果的准确性。

关键词: 注射成型; 模型拟合; 丁腈橡胶; 厚壁多孔橡胶

中图分类号: TQ330.67

文献标识码: A

Simulation and Experimental Study on Injection Molding Vulcanization of Porous Rubber Products

XU Lujie¹, CHEN Yuhu², ZHANG Ling³, HUANG Ming²,
ZHAI Menglei², CHEN Wenguang²

(1. The Navy Representative Office in Luoyang, Luoyang 471023, China; 2. National Engineering Research
Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;
3. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: Based on the experimental testing and fitting parameters of the injection molding model of the nitrile rubber material, and combining the change of the rubber vulcanization and temperature in the filling stage, the vulcanization process of thick-walled porous rubber is simulated. The influence of different filling conditions on the simulation of pressure holding vulcanization stage, and the the accuracy of the simulation is verified through relevant experiments.

Keywords: injection molding; model fitting; nitrile rubber; thick-walled porous rubber

橡胶在硫化过程中, 其分子链发生交联反应, 提高了橡胶制品的弹性、强度、硬度、耐热性和耐老化性等物理化学性能, 而硫化时间和温度等因素是影响分子链交联反应的决定性因素^[1], 因此在成型过程中必须对这些因素加以调控, 以避免橡胶过硫或欠硫, 进而影响橡胶制品的品质

和寿命。

在传统的橡胶注射成型过程中, 硫化工艺的确定流程非常复杂和困难, 尤其是结构复杂的厚壁制件的。对于薄壁制品的硫化模拟, 由于橡胶材料各点的受热基本均匀, 其硫化过程可视为等温硫化过程, 硫化时间较易确定。而对于厚壁橡

收稿日期: 2023-05-19

作者简介: 徐鲁杰, 男, 1982 年生, 硕士, 工程师, 主要从事机械自动化技术研究。E-mail: 18737930028@139.com

通讯作者: 张玲, 女, 1983 年生, 硕士, 高级工程师, 主要从事非金属减震降噪材料研究。E-mail: zhangling918813@163.com

引用格式: 徐鲁杰, 陈玉虎, 张玲, 等. 多孔橡胶制品注射成型的硫化模拟与实验研究[J]. 材料开发与应用, 2023, 38(6): 92-99+110.

XU L J, CHEN Y H, ZHANG L, et al. Simulation and experimental study on injection molding vulcanization of porous rubber products[J]. Development and Application of Materials, 2023, 38(6): 92-99+110.

胶制品的硫化模拟,由于橡胶的热扩散率较低,导致制品内部的温度场不均匀且随着时间的推移而变化,厚壁橡胶制品无法在所有位置实现同步硫化^[2-3]。因此,传统的实验测温方法不具有普适性,运用数值模拟方法对制品内部温度场和硫化度进行模拟是当今橡胶行业的首选方法^[4-9]。

描述橡胶硫化行为的动力学模型一般可分为两大类:一类是机理模型,该模型量化硫化反应中涉及的化学物质的平衡;另一类是经验模型,该模型忽略了反应中的化学细节,并用数学函数方程对数据进行拟合^[10]。机理模型相对后者更加复杂,并且需要掌握一定的基础化学知识^[11],因此,经验模型是更具有实用性的数值模拟模型。

Leroy 等^[12]提出了一个预测诱导、硫化以及冷却阶段的硫化动力学模型,并对厚度均匀的样品硫化过程进行了研究。Kamal 等^[13-14]提出了新的“S型”曲线模型,该模型被广泛应用于硫化模拟研究,但该模型对非等温硫化过程模拟时,模拟精度仍有待提高^[15-16]。张梦飞等^[17]进行了厚壁橡胶制品的非等温硫化过程研究,并基于K-S硫化动力学模型构建了精度更高的改进硫化模型。上述研究者在对橡胶硫化过程的研究中往往忽略了橡胶充填阶段的胶料硫化情况,然而对于厚壁橡胶制品的注射成型过程,由于充填时间较长,熔体在流动路径上与模具壁面长时间接触而升温,导致橡胶硫化度升高。对于流动的橡胶熔体,硫化程度的升高会使其流动性降低进而影响整个充填过程,致使其在充填阶段结束时的硫化度和温度场分布发生变化,最终影响制品的硫化模拟结果。

针对上述模拟中存在的问题,本研究在考虑充填阶段胶料硫化以及温度场变化的情况下,基于实验测试及丁腈橡胶材料拟合模型参数对厚壁多孔橡胶制品注射成型的硫化过程进行模拟,分析不同充填情况对保压硫化阶段模拟的影响,并通过相关实验定量验证模拟的准确性。

1 橡胶注射成型模拟理论

橡胶在常温下通常处于高弹态,当温度升高

至一定程度时,则由高弹态转变为黏流态。此时,如果有外力存在,胶料熔体则表现出流动性,一般情况下,其流动特性符合非牛顿流体特征。因此,从本质上看,橡胶在充填阶段的注射成型是非牛顿流体在压力驱动下的非稳态流动并伴随硫化和传热的过程,其流动过程遵循流体运动的基本定律,即质量守恒定律、动量守恒定律和能量守恒定律。

1.1 控制方程

(1) 连续性方程——质量守恒定律

任何流动运动都必须满足质量守恒定律。在流体力学中,质量守恒定律的具体表达形式为连续性方程,其可以概括为:在单位时间内控制体中质量变化率等于流过控制体表面的净通量^[18]。连续性方程的数学描述见式(1)。

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (1)$$

式中, v 为速度, ρ 为密度, t 为时间。

(2) 运动方程——动量守恒定律

动量守恒定律可描述为:微元体中流体的动量对时间的变化率等于外界作用在该微元体上的各种力之和。当动量守恒定律应用于流体运动时,即可得到流体的运动方程。根据 Navier-Stokes 假设^[19],运动方程的数学形式如式(2)所示。

$$\frac{d}{dt}(\rho \vec{v}) = \rho \vec{g} + \nabla \cdot \vec{\tau}^d - \nabla p \quad (2)$$

式中, $\rho \vec{g}$ 表示体积力, $\vec{\tau}^d$ 为偏应力张量, p 为各向同性静压力。

(3) 能量方程——能量守恒定律

能量守恒定律是所有含有热交换的流动系统必须遵守的基本定律。能量守恒定律可概括为:微元体中能量的增加率等于进入微元体的净热流量加上体力与面力对微元体所做的功^[18],能量方程的数学形式如式(3)所示。

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \alpha T \frac{dp}{dt} + \tau : D + \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (3)$$

式中, T 为温度, t 为时间, C_p 为等压比热容, α 为热膨胀系数, τ 为偏应力张量, D 为应变率张量, k 为热传导率。

1.2 本构方程

为精确模拟橡胶的流变行为,在橡胶注射成型中使用能体现硫化程度对黏度影响的反应黏

度模型(Cross-exponential)进行模拟,其数学形式如式(4)所示。

$$\begin{cases} \eta(\alpha, T, \gamma) = \frac{\eta_0(T)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T) \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}} \left(\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha} \right)^{(C_1 + C_2 \alpha)} \\ \eta_0(T) = B \exp\left(\frac{T_b}{T}\right) \exp(\beta p) \end{cases} \quad (4)$$

式中, α 和 α_g 分别为硫化程度和凝胶转化度, η_0 为零剪切黏度, τ^* 为熔体流变特性由牛顿区过渡到幂率区的剪切应力水平, n 为流动指数, C_1 、 C_2 为材料常数, B 为零剪切黏度水平, T_b 为温度敏感度。

从式(4)可以看出,当 $\alpha = 0$ 时,反应黏度模型与 Cross 黏度模型相同,但随着 α 的增大,黏度 η 会随之迅速增大。

1.3 硫化动力学模型

采用 N -th 顺序反应固化动力学模型,对橡胶的硫化程度进行计算。顺序反应固化动力学模型的基本假设是:固化过程可以被分解成一系列连续的反应步骤,且每个反应步骤都有一个特定的速率常数和反应热。这些反应步骤,可以被表示为一阶反应或多阶反应。当反应物浓度降低到一定程度时,固化反应停止,这种方法被称为“消失浓度”模型。 N -th 顺序反应固化动力学模型的数学形式如式(5)所示。

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \times \alpha^M) \times (1 - \alpha^N) \\ K_1 = A_1 e^{-E_1/T} \\ K_2 = A_2 e^{-E_2/T} \end{cases} \quad (5)$$

式中, M 、 N 为硫化反应指数, A 为频率因子, E 为反应活化能。

从式中可以看出,随着温度的升高,硫化速率也随之加快。

1.4 边界条件

对于熔体在模具壁面处发生的热量传递,应选用第三类热边界条件,即给出其在边界外法线的方向导数,见式(6)。

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = h_a (T - T_w) \quad (6)$$

式中, n 为单位外法向, h_a 表示热交换系数, T_w 为

模具温度。

熔体入口处的温度应选用第一类热边界条件,模具壁面设定为无渗透边界条件,熔体前沿压力设定为 0。流体黏附在模壁上的流动原理是流体动力学的一个经典原理。然而,高度纠缠的聚合物熔体会表现出明显的滑移^[20]。橡胶注射成型过程与普通塑料注射成型的情况截然不同,在橡胶注射成型过程中添加剂会促使滑移产生,在建模时应考虑到这一点^[21-22]。为解释橡胶熔体在型腔壁面上出现的滑移现象,使用 Rosenbaum 和 Hatzikiriakos^[23] 提出的修正幂律滑移速度模型对橡胶熔体与模具壁面之间的滑移现象进行描述,见式(7)。

$$V_s = \frac{\varepsilon}{1 + (\tau_c/\tau_w)^{10}} \tau_w^m \quad (7)$$

式中, V_s 是滑移速度, τ_w 是壁面剪切应力, τ_c 是发生滑移的临界剪切应力, ε 是滑移系数, m 是滑移指数。

当剪切应力值小于 τ_c 时,系数 $1/[1 + (\tau_c/\tau_w)^{10}]$ 值趋近于零,使得滑移速度也降低到趋于零,表明无滑移产生;当剪切应力值大于 τ_c 时,系数值则趋近于 1,表明滑移越剧烈。

2 厚壁橡胶制品硫化模拟分析

基于上述理论模型,对丁腈橡胶材料进行实验测试并对材料参数进行拟合,通过 Moldflow 软件对厚壁橡胶制品进行硫化模拟分析。

2.1 材料参数拟合

采用 RPA-8000 橡胶加工分析仪对丁腈橡胶材料进行测试,可得到该橡胶材料在不同温度下的胶料转矩数据。胶料的硫化数据可以通过转矩值进行计算,通常,可根据式(8)计算得到胶料在不同硫化时间下的硫化度。

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (8)$$

式中, α 为硫化度, M_L 、 M_H 和 M_t 分别为最小、最大和 t 时刻的转矩。

用硫化度对硫化时间进行一阶求导,可得到不同时刻橡胶的硫化速率,图 1 所示为丁腈橡胶的硫化速率-硫化度曲线图。

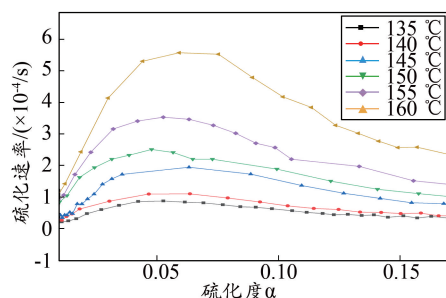


图 1 不同温度下硫化速率随硫化度变化曲线

Fig. 1 Curves of the vulcanization rates with vulcanization degrees at different temperatures

得到丁腈橡胶的硫化速率-硫化度曲线后,即可对硫化动力学模型(N -th 顺序固化动力学模型)进行曲线拟合,以得到模型参数。本研究采用最小二乘法进行数据拟合,拟合后模型中的各参数值见表 1。

表 1 N -th 顺序反应固化动力学模型拟合参数Table 1 Fitting parameters of the N -th Order Kinetics model

M	N	A_2/s^{-1}	$E_2/$ (J/mol)
0.048	1.952	6 428.616	7 209.726

2.2 三维建模及网格划分

对厚壁多孔橡胶制品三维模型进行绘制,并基于实际模具制造情况在三维模型上设计了流道。为模拟实际生产中厚壁多孔橡胶制品充填过程,流道需要和产品三维模型一起绘制,网格划分结果如图 2 所示,网格信息统计见表 2。



图 2 橡胶制品的网格图

Fig. 2 Mesh diagram of the artifacts

表 2 制品模型网格信息统计

Table 2 Mesh information statistics of artifact models

四面体 单元数	节点数	连通 区域	最大 纵横比	平均 纵横比
1 501 018	266 608	1	44.07	4.3

2.3 工艺参数设置

模型浇口位置如图 3 所示,注射位置位于顶面中心,并根据实际情况设置浇口直径为 10 mm,注射流率为 $8 \text{ cm}^3/\text{s}$,橡胶熔体温度设定为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$,模具温度设定为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$,并带入模型进行模拟计算。

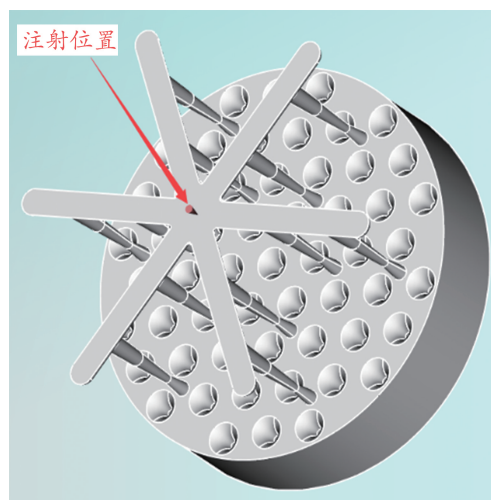


图 3 浇口位置

Fig. 3 Gate location

2.4 硫化模拟

2.4.1 充填阶段对保压硫化的影响

在橡胶注射成型过程中,熔体并非在保压硫化阶段才开始硫化,而是在充填流动阶段就已经发生了硫化。充填阶段胶料的升温 and 硫化不仅会对其流动性产生影响,还会对后续的硫化阶段产生一定影响,但以往对注射成型橡胶制品的硫化模拟较少考虑其充填阶段对硫化度模拟结果的影响。本研究在上述的理论模型及工艺参数确定的基础上,对充填阶段开展不同注射流率对硫化模拟影响的定量研究。

分别对注射流率为 $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $4 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $8 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $12 \text{ cm}^3/\text{s}$ 和 $16 \text{ cm}^3/\text{s}$ 的情况进行模拟(其它工艺条件沿用第 2.3 节中设定的工艺参数),得到不同注射流率下充填阶段结束时的温度场和硫化度分布。对制品内部硫化度以及温度的模拟

数据结果计算平均值,即可得到保压硫化初始阶段平均温度以及平均硫化度,具体数值如表 3 所示。从表中数据可以看出,当注射流率为 $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ 时,保压硫化阶段平均初始熔体温度达 108.96°C ,平均硫化度达 0.002 7,最大硫化度可达 0.048 4,由图 1 可知此时硫化速率接近峰值。而当注射流率为 $16 \text{ cm}^3/\text{s}$ 时,熔体平均温度为 100.06°C ,平均硫化度达 0.000 2,最大硫化度达 0.004 4。这表明注射流率对保压硫化初始阶段的平均温度和硫化度有较大影响。

表 3 不同注射流率下充填阶段结束时的平均温度和硫化度情况

Table 3 Average temperature and vulcanization at the end of the filling phase at different injection flow rates

注射流率/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	平均温度/ $^\circ\text{C}$	平均 硫化度	最大 硫化度
2	108.96	0.002 7	0.048 4
4	104.08	0.001 1	0.023 1
8	100.15	0.000 4	0.010 5
12	100.59	0.000 3	0.006 5
16	100.06	0.000 2	0.004 4

为定量研究不同注射流率对整个保压硫化阶段模拟结果的影响,在上述几种注射流率下,继续进行保压硫化并模拟至 990 s,结果如表 4 所示。由表中数据可知,在不同注射流率下,当保压硫化时间达 990 s 时,平均硫化度基本一致,最大硫化度差异相较保压硫化初始阶段的有所减小。这表明注射流率对硫化初始阶段的硫化度影响较大,且随着硫化时间的增加其影响逐渐减小。

表 4 不同注射流率下保压硫化 990 s 时的硫化度

Table 4 Vulcanization degree at 990 s holding pressure vulcanization time at different injection flow rates

注射流率/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	平均硫化度	最大硫化度
2	0.175 9	0.284 0
4	0.173 6	0.268 8
8	0.172 5	0.261 1
12	0.172 0	0.258 0
16	0.171 7	0.256 6

2.4.2 硫化模拟分析

使用第 2.3 节设定的工艺参数,对保压硫化阶段进行模拟,并选取橡胶制品内部 N443038 节点(以下简称“芯部节点”)与制品表面 N251437 节点(以下简称“表面节点”)进行硫化度变化的研究,节点位置如图 4 所示。

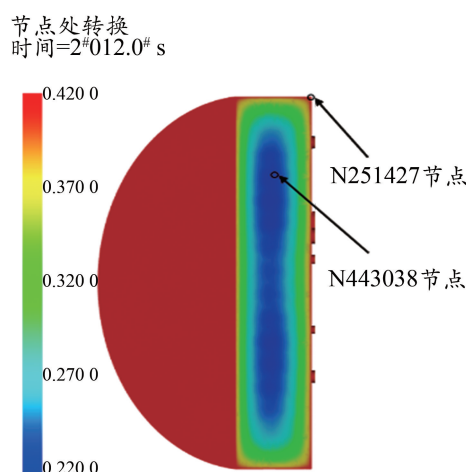


图 4 制品内部与表面取点位置

Fig. 4 Point location inside the model and on the surface

芯部节点与表面节点的硫化度差值随时间的变化曲线如图 5 所示。表面节点的硫化度在硫化前期远高于芯部节点的硫化度,但该差距在硫化后期逐渐减小,且随时间变化呈现急速增加—急速降低—缓慢降低的趋势。内外硫化度的差值在保压硫化时间为 $1\,320 \text{ s}$ 时达到最大。

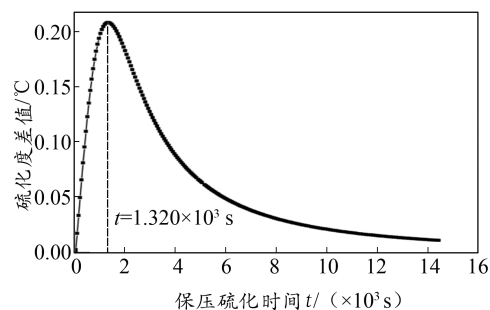


图 5 芯部与表面节点硫化度差值随时间变化曲线

Fig. 5 Curve of the difference between the sulfurization degree of the core and the surface node with time

影响橡胶硫化程度的因素主要为硫化时间和硫化温度,所以在相同硫化时间下,硫化温度的变化至关重要。芯部节点与表面节点的温度随时间变化曲线如图 6 所示。

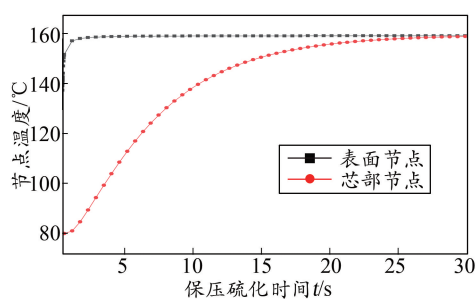


图6 芯部与表面节点的温度随时间变化曲线

Fig. 6 Temperature curve of the core and surface node over time

经分析可知,制品表面节点与芯部节点的硫化度差值随时间变化而变化的原因如下:

(1)表面节点由于与模具壁面直接接触,该点温度由 75 °C (熔体温度)快速升温至 160 °C (模具温度),而芯部节点则因橡胶低的热传导系数而升温缓慢。所以,在初始阶段二者温度差值较大,表面节点处的胶料硫化速率大于芯部节点处的,导致硫化度差值迅速增加。

(2)随着硫化反应的继续进行,芯部节点处的胶料温度逐步上升,使得其硫化速率上升,同时,表面节点处胶料硫化速率稍有降低,在保压硫化时间(包含充填时间)达到 1 320.4 s 时,两节点处的硫化速率相同,硫化度差值达到最大。

(3)在保压硫化时间达 1 320.4 s 后,芯部节点处的胶料硫化速率继续上升,表面节点处的胶料进入硫化后期,硫化速率下降,所以两节点处的硫化度差值迅速下降。

(4)最后,芯部节点处的胶料同样进入硫化后期,硫化速率下降,两节点处的硫化度差值缓慢下降。

模拟实验结果表明,该厚壁橡胶制品的硫化过程为典型的非等温硫化过程,其内外温度的差异导致制品芯部与表面存在较大的硫化差异。在后续的硫化度实验中进行样品取点时,根据该硫化差异对制品内部进行取样点位的选取。

3 硫化度实验与模拟结果验证

为了验证硫化模拟结果的准确性和可靠性,开展了不同硫化时间、不同硫化位置的硫化度测试实验,以验证硫化模拟结果的准确性。

3.1 硫化度测试位置选择

由模拟结果的分析可知,该厚壁多孔橡胶制品的硫化过程为典型的非等温硫化过程。由于制品内部硫化的不均匀性,为更合理地验证硫化模拟准确性,选取了多个测试点位进行实验验证。根据硫化模拟实验(注射流率为 8 cm³/s),选取保压硫化时间为 3 000 s 时的橡胶制品剖面硫化度数据云图,并对橡胶制品模型进行测试点位的选取。为验证本研究模拟策略对内部各点位硫化度模拟的准确性,选取了不同硫化度区间的测试点位,最终确定的选取点位如图 7 所示。

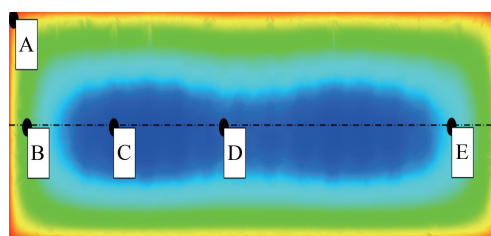


图7 硫化测试实验的样品点位选取

Fig. 7 Sample location selection for vulcanization test

3.2 橡胶硫化生热实验

在橡胶硫化过程中,硫化剂会与橡胶分子上的双键发生反应,形成分子间交联结构,该反应过程会释放热量。一般来说,橡胶的硫化度与其热反应释放的热量呈线性关系,所以橡胶胶料的硫化度可以通过其硫化放热量计算得到。通过差示扫描量热法(DSC)可以测得胶料的硫化放热量,测试信息见表 5。

表5 硫化生热实验测试信息

Table 5 Sulfurization thermal experiment test information

测试仪器	执行标准	试样质量/mg	实验气氛	升温速率/(°C/min)
TA Q2000	GB/T 19466.3—2004	4~6	N ₂	5

在 t 时刻的硫化度 α 可以定义为,从硫化开始至该时刻单位体积生热量与完全硫化的生热量的比值,如式(9)所示。

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (9)$$

式中, Q_t 为单位体积生热量; Q_∞ 为完全硫化的生热量。

3.3 硫化度模拟准确性验证

首先对未硫化的橡胶进行测定,得到其热流

随着温度升高而变化的曲线图,通过对其积分可得到单位质量橡胶放热量变化情况,如图 8 所示。结果表明,单位质量放热量为 159.3 J/g ,可计算得 $Q_{\infty} = 1.9 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 。

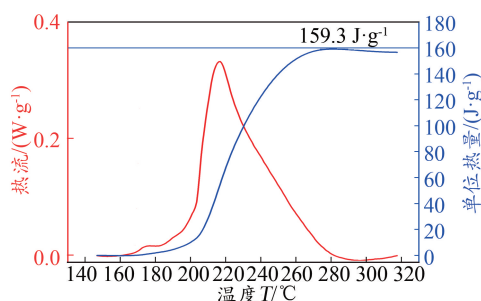


图 8 生胶料硫化放热情况

Fig. 8 Exothermic heat release during the vulcanization of the unvulcanized rubber

接着,对该厚壁橡胶制品进行注射成型硫化实验。在保压硫化时间达到 3 000 s 时,将制品从模具中取出并立即置入冰水中冷却,即可得到硫化时间为 3 000 s 的橡胶制品。如图 9 所示,为方便后续橡胶内部取料,对橡胶制品进行水切割并测量确定测试样品的取点位置(与图 7 所示取样位置一致)。



图 9 实际制品测试中样品的取点位置

Fig. 9 Pick-up points location of the test sample

之后对样品进行测试实验,得到胶料硫化焓曲线,如图 10 所示,硫化放热量越少,表明胶料的硫化程度越高。根据式(9)计算出 A、B、C、D、E 位置处的硫化度分别为 0.532、0.479、0.410、0.419、0.430,其对应的模拟实验结果分别为 0.520、0.465、0.395、0.408、0.414,预测值与实验值的吻合性较好。

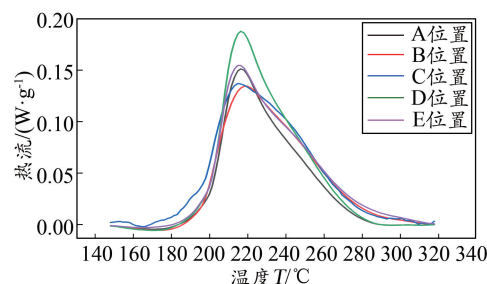


图 10 胶料硫化焓曲线

Fig. 10 Enthalpy of the vulcanization curve of rubber

为进一步验证硫化模拟结果的准确性和可靠性,对不同保压硫化时间下制品芯部位置和表面位置处的样品进行硫化度实验验证。通过橡胶注射成型实验制得保压硫化时间为 3 000 s、4 000 s、5 000 s 和 6 000 s 的橡胶制品,而后在其芯部位置和表面位置(即 A 点和 C 点)进行取样,再通过 DSC 实验测得芯部和表面位置处的样品在不同硫化时间下的硫化焓数据,经计算可得其硫化度对比情况,见表 6。表中数据为 A 点与 C 点在不同硫化时间下实际硫化度与模拟硫化度的对比,不同保压时间下各点的模拟值与实验值之间的误差均在 4% 以内,证明模拟预测值与实验值的吻合性较好。

表 6 硫化度的模拟值与实验值的对比分析

Table 6 Comparison of the degree of vulcanization by the simulation and the experiment

硫化时间/s	A 点硫化度			C 点硫化度		
	实验数据	模拟数据	误差/%	实验数据	模拟数据	误差/%
3 000	0.532	0.520	2.26	0.410	0.395	3.66
4 000	0.602	0.594	1.33	0.519	0.506	2.51
5 000	0.649	0.648	0.15	0.586	0.584	0.34
6 000	0.678	0.690	1.77	0.630	0.642	1.91

4 结论

以往橡胶硫化的模拟往往忽略了充填阶段橡胶胶料的硫化以及温度场的变化。本研究针对厚壁多孔橡胶制品的研制需要,进行了橡胶注射成型数值模拟研究以及实验验证,并得到以下结论:

(1)在不同注射流率下,充填阶段和保压硫化阶段的模拟结果表明,注射流率对保压硫化初始阶段的平均温度分布和硫化度分布影响较大。当保压硫化时间为 990 s 时,不同注射流率下的平均硫化度基本一致,且最大硫化度差异相较初始阶段也有所减小,这表明注射流率对硫化初始阶段硫化度的影响较大,但随着硫化时间的增加其影响逐渐降低。

(2)对厚壁多孔橡胶制品硫化过程中的温度和硫化程度进行模拟分析,结果表明,厚壁橡胶制品在硫化过程中存在严重的硫化不均匀情况。制品芯部与表面的硫化度差值随着硫化时间的延长而呈现急速增加—急速降低—缓慢降低的趋势。制品在硫化过程中硫化不均匀现象主要是由制品表面与芯部温度存在差异导致的。

(3)不同位点以及不同保压硫化时间下橡胶样品的 DSC 测试结果表明,考虑充填阶段胶料硫化过程的模拟分析方法所得到的模拟值与实验值之间的误差较小。这对橡胶模拟技术的准确性、可靠性的提升以及生产实践指导,具有重要的理论意义和应用价值。

参考文献:

- [1] 柯其宁. 高透紫外氟硅橡胶的性能及其固化动力学研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- [2] 轩召民. 用等效硫化效应法测定摩托车外胎正硫化时间[J]. 中国橡胶, 2020, 36(8): 48-53.
- [3] 刘兆栋, 刘志坡, 于磊. 大型厚壁橡胶圈硫化成型工艺与模具优化设计研究[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42(9): 33-37.
- [4] 樊文瑞, 李军霞, 张弘玉, 等. 输送带非等温硫化过程数值模拟与实验研究[J]. 煤炭工程, 2023, 55(1): 112-117.
- [5] LUBURA J, KOJIĆ P, PAVLIĆ EVIĆ J, et al. A novel approach for simulation and optimization of rubber vulcanization[J]. Polymers, 2023, 15(7): 1750.
- [6] LIMRUNGRUENGRAT S, CHAIKITTIRATANA A, PORNPEERAKEAT S, et al. Thermo - mechanical finite element simulation and validation of rubber curing process[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2022, 36(6): 3039-3046.
- [7] 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.
- [8] GHOREISHY M H R. A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber vulcanization process [J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25(1): 89-109.
- [9] WU J A, SU B L, LIU Q A, et al. Research on vulcanization process simulation of butyl rubber based on a new characterization model of curing degree [J]. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2014, 30(4): 237-247.
- [10] ARRILLAGA A, ZALDUA A M, ATXURRA R M, et al. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(11): 4783-4799.
- [11] GHOSH P, KATARE S, PATKAR P, et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76(3): 592-693.
- [12] LEROY E, SOUID A, DETERRE R. A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion[J]. Polymer Testing, 2013, 32(3): 575-582.
- [13] KAMAL M R, SOUROUR S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure[J]. Polymer Engineering & Science, 1973, 13(1): 59-64.
- [14] KAMAL M R. Thermoset characterization for moldability analysis [J]. Polymer Engineering & Science, 1974, 14(3): 231-239.
- [15] ACOCELLA M, ESPOSITO CORCIONE C, GIURI A, et al. Catalytic activity of oxidized carbon black and graphene oxide for the crosslinking of epoxy resins [J]. Polymers, 2017, 9(12): 133.
- [16] HE L M, ZHOU J, DAI S L, et al. Influence of combustion modifiers on the cure kinetics of glycidyl azide polymer based propellant-evaluated through rheo-kinetic approach[J]. Polymers, 2019, 11(4): 637.
- [17] 张梦飞, 张玲, 李晓闯, 等. 厚壁橡胶制品非等温硫化过程模拟与实验研究[J]. 化工学报, 2021, 72(4): 2065-2075.
- [18] 王福军. 计算流体力学分析: CFD 软件原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.

(下转第 110 页)

的急剧降低,利用该特征可测定材料的断裂强度 I_b 。

参考文献:

- [1] 薛钢. 基于应力第一不变量 I_1 的断裂准则假设[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(6): 1-5.
- [2] 薛钢. 承受双向等拉应力的平面应变 I 型裂纹线弹性断裂的 I_1 准则与 K 准则一致性分析[J]. 材料开发与应用, 2023, 38(1): 1-8.
- [3] 薛钢. 各向同性均质材料典型断裂行为的 I_1 断裂准则适用性分析[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(4): 1-5.
- [4] 薛钢. 承受单向静拉应力的有限宽板双边对称裂纹尖端 $I_1/\sigma_{\text{Mises}}$ 的分布函数[J]. 材料开发与应用, 2016, 31(1): 8-12.
- [5] 薛钢, 王涛, 杨超飞, 等. 基于 I_1 断裂准则的铁素体型钢焊接氢致开裂机制研究[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(4): 49-52.

- [6] 薛钢. 基于 Mises 屈服准则和 I_1 断裂准则的焊接接头力学特性分析[J]. 材料开发与应用, 2022, 37(5): 1-10.
- [7] 薛钢, 宫旭辉, 高珍鹏, 等. 近似二维应力状态下 I_1 断裂准则假设有效性的试验验证[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(3): 1-9.
- [8] MEYERS M A, CHAWLA K K. Mechanical behavior of materials[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [9] CALLISTER W D. Materials science and engineering: an introduction[M]. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [10] 薛钢. 各向同性均质弹塑性材料圆棒试样单向拉伸试验变形特性与应力应变本构关系的相关性分析[J]. 材料开发与应用, 2022, 37(2): 24-36.

(上接第 91 页)

- [10] 安同邦, 单际国, 魏金山, 等. 热输入对 1 000 MPa 级工程机械用钢接头组织性能的影响[J]. 机械工程学报, 2014, 50(22): 42-49.
- [11] CHENG L, WU K M. New insights into intragranular ferrite in a low-carbon low-alloy steel[J]. Acta Materialia, 2009, 57(13): 3754-3762.
- [12] 曹志民, 张贵锋, 张建明, 等. Q690C 粒状贝氏体钢 MAG 焊接头中 M-A 组元的演变及其对热影响

区冲击韧度的影响[J]. 机械工程学报, 2014, 50(20): 84-92.

- [13] WANG Z F, SHI M H, TANG S, et al. Effect of heat input and M-A constituent on microstructure evolution and mechanical properties of heat affected zone in low carbon steel [J]. Journal of Wuhan University of Technology - Mater Sci Ed, 2017, 32(5): 1163-1170.

(上接第 99 页)

- [19] GLOWINSKI R, PIRONNEAU O. Finite element methods for navier-stokes equations[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1992, 24: 167-204.
- [20] DENN M M. Extrusion instabilities and wall slip[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2001, 33: 265-287.
- [21] Rippl A, Pittman J, Sienz J. Three-dimensional simulation of rubber profile extrusion with integration of rheological data [C]. Proceeding of Sixth

ESAFORM, 2003.

- [22] Rippl A, Pittman J, Sienz J. Three-dimensional simulation of rubber extrusion using finite element analysis. [C]. Proceedings of the Tenth ACME, 2002.
- [23] ROSENBAUM E E, HATZIKIRIAKOS S G. Wall slip in the capillary flow of molten polymers subject to viscous heating [J]. AIChE Journal, 1997, 43(3): 598-608.