

МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-3-138-149

*Скоморохова А.И.**Тамбовский государственный технический университет**E-mail: nasta373@mail.ru*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПРЕССИОННОГО ФОРМОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Аннотация. Объектом исследования является кинетика протекания процесса вулканизации в толстостенном (пробка) и тонкостенном (мембрана) резинотехнических изделиях. Рассматривается влияние температурного поля нагревательных плит гидравлического пресса и времени выдержки резиновой смеси в пресс-форме на конечную степень вулканизации в готовом изделии. Численное моделирование выполняется в системе конечно-элементного анализа ANSYS 2019 R2 с использованием математической модели, описывающей три периода процесса вулканизации: индукционный период, период вулканизации, период реверсии. Расчет кинетических параметров, необходимых для численного моделирования кинетики процесса вулканизации, выполняется в системе MATLAB R2013b. Исследование проводится для резиновой смеси на основе натурального каучука, имеющей ярко выраженный период реверсии. Расчет осуществляется для полного цикла вулканизации с учетом прогрева пресс-формы, загрузки резиновой смеси и извлечения готового изделия с его последующим остыванием на воздухе. Установлено, что равномерность нагрева незначительно влияет на конечную степень вулканизации при обеспечении определенной средней температуры нагрева. Наибольшее влияние на конечную степень вулканизации оказывает время выдержки резиновой смеси в пресс-форме. Полученные в работе результаты будут в дальнейшем использоваться для разработки методики расчета оптимальных режимных параметров вулканизации.

Ключевые слова: вулканизация, резинотехнические изделия, математическое моделирование, кинетика, реверсия, резиновая смесь.

Введение. Вопрос оптимизации параметров вулканизации является одним из наиболее важных в резиновой промышленности [1]. В процессе вулканизации резиновая смесь приобретает эксплуатационные характеристики и форму готового изделия, поэтому данная операция вызывает значительный интерес у ученых всего мира [2–6]. Помимо правильного назначения режимных параметров (температуры нагрева и времени выдержки резиновой смеси в пресс-форме), инженеры решают вопрос о проектировании пресс-форм и нагревательных плит, которые обеспечат качественное формование резиновой смеси и требуемое распределение температуры для получения желаемой степени вулканизации по объему резиновой смеси.

Например, в работе [7] описывается разработка оборудования для производства шин. Авторы статьи добились оптимизации конструкции, однако в расчетах рассматриваются только механические свойства оснастки и не изучается вопрос о влиянии ее конструкции на протекание вулканизации.

В работах [8, 9] решается задача проектирования плит равномерного нагрева для оснащения вулканизационного пресса. В работе [9] отмечается важность обеспечения высокой точности поддержания заданной температуры на рабочих поверхностях нагревательных плит. Авторы

предлагают методику для разработки плиты комбинированного нагрева с отклонением температуры на рабочей поверхности ± 1 °С. Однако в результате проведенного исследования сделан вывод о том, что разработанная плита не показала высокой эффективности с точки зрения обеспечения равномерного температурного поля в объеме обрабатываемой заготовки из резиновой смеси. Авторы предполагают, что обеспечить равномерный нагрев резиновой смеси можно путем разработки конструкций пресс-форм на основе методов топологической оптимизации. Данная работа получила свое развитие в научных публикациях [10, 11], в которых предлагается подход для топологической оптимизации вулканизационных пресс-форм по критерию равномерности температурного поля на их формирующих поверхностях. Недостатком описанных работ является то, что во всех перечисленных публикациях не учитывается кинетика вулканизации.

В статье [12] разрабатывается конструкция пресс-формы, обеспечивающей энергоэффективную вулканизацию силиконового каучука методом литья под давлением. Моделирование осуществляется в системе Moldex3D. Авторам удалось повысить эффективность вулканизации на 19 % при увеличении температуры масляных

термостатов до 180 °С. Также в работе предложены уравнения для прогнозирования времени вулканизации и величины объемной усадки в зависимости от температуры масляных термостатов. Расчетные данные подтверждены результатами экспериментов, однако в исследовании рассматривается несклонный к реверсии материал. По этой причине неизвестно, можно ли применять такой подход для проектирования пресс-форм для производства резинотехнических изделий на основе смесей, склонных к реверсии.

В работе [13] описывается концепция зонного нагрева для получения изделия с требуемой степенью вулканизации различных частей. Моделирование осуществлялось в системе конечно-элементного анализа ANSYS. Полученные результаты свидетельствуют о том, что можно получить трехкратную разницу в величине степени вулканизации в сердцевине резиновой пластины толщиной 20 мм на расстоянии менее 60 мм. Это важный вклад в развитие подходов к производству резинотехнических изделий с заданными эксплуатационными характеристиками, но в ра-

боте недостаточно подробно описаны математические модели, используемые для расчета степени вулканизации, что делает невозможным воспроизведение и проверку данного исследования.

Целью статьи является определение влияния равномерности температурного поля нагревательных плит гидравлического пресса и времени выдержки резиновой смеси в пресс-форме на кинетику протекания процесса вулканизации при компрессионном формовании резиновой смеси путем проведения вычислительных экспериментов.

Методы, оборудование, материалы. Численное моделирование процесса вулканизации резинотехнических изделий осуществляется с использованием подходов и математических моделей, описанных в работах [14–17].

Исследование проводилось для резиновой смеси на основе натурального каучука, имеющей ярко выраженный период реверсии. В качестве объектов моделирования выбраны реальные изделия: толстостенное (пробка, рис. 1а) и тонкостенное (мембрана, рис. 1б).

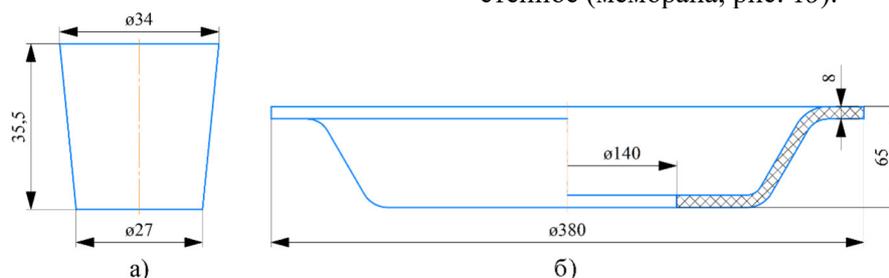


Рис. 1. Вулканизируемые изделия
а) пробка, б) мембрана

Расчет кинетических параметров, необходимых для численного моделирования кинетики процесса вулканизации, выполнялся в системе MATLAB R2013b с помощью встроенного решателя *fmincon* на основе алгоритма, приведенного в работе [14]. Мультистарт осуществлялся из 500 начальных точек при ограничении 1000 итераций алгоритма внутренней точки.

Исходными данными для расчета являются кривые крутящего момента, полученные на MDR-реометре [18]. Моделирование процесса

вулканизации осуществлялось в системе конечно-элементного анализа ANSYS 2019 R2 с использованием собственного программного модуля [19], позволяющего визуализировать поля степени вулканизации и температуры. В основе программного модуля заложена математическая модель, предложенная в работе [15]. Рассматриваются три периода вулканизации (рис. 2а), при этом процесс вулканизации представляется как совокупность трех реакций первого порядка (рис. 2б) [16].

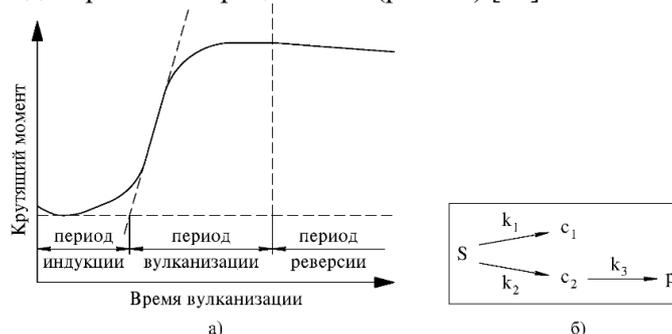


Рис. 2. Описание кинетики протекания процесса вулканизации
а) кинетическая кривая; б) схематичное представление реакции

Согласно схеме (рис. 2б), вулканизация включает в себя: образование стабильных связей (k_1); образование нестабильных связей (k_2); разрушение нестабильных связей (k_3). Также предполагается, что разрушение полисульфидных связей необратимо, поэтому на стадии реверсии крутящий момент уменьшается (рис. 2а).

Основная часть. Для математического моделирования кинетики вулканизации необходимо в каждый момент времени знать температурное поле резиновой смеси, которое определяется в результате решения нестационарного уравнения теплопроводности методом конечных элементов:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (1)$$

где T – температура, К; t – время, с; c – теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); \dot{Q} – удельное тепловыделение, Вт/м³.

Произведение ρc в уравнении (1) считают постоянным, так как с ростом температуры плотность уменьшается, а теплоёмкость увеличивается. Поэтому значения плотности и теплоёмкости задаются как константы. Теплопроводность резиновой смеси можно описать формулой, предложенной в работе [20]:

$$\lambda = a - bT \quad (2)$$

где a и b – константы, определяемые экспериментально.

Удельное тепловыделение определяется следующим образом [12]:

$$\dot{Q} = Q_\infty \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

где Q_∞ – удельная теплота реакции вулканизации, Дж/м³; $\frac{d\alpha}{dt}$ – скорость изменения степени вулканизации, с⁻¹.

Длительность индукционного периода рассчитывается по формуле [2, 4]:

$$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_0 e^{E_{ind}/RT}} \quad (4)$$

где \bar{t} – безразмерное время, которое принимает значение 1, когда заканчивается индукционный период и начинается вулканизация; t_0 – предэкспоненциальный множитель периода индукции, с⁻¹; E_{ind} – энергия активации периода индукции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Степень вулканизации периода вулканизации и реверсии определяется решением системы дифференциальных уравнений (5)–(8) с начальными условиями (9) методом Рунге-Кутты четвертого порядка [14, 15]:

$$\frac{d\bar{S}}{dt} = -(k_1 + k_2)\bar{S} \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1\bar{S} \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2\bar{S} - k_3\alpha_2 \quad (7)$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (8)$$

$$\bar{S}(0) = 1; \quad \alpha_1(0) = 0; \quad \alpha_2(0) = 0 \quad (9)$$

где \bar{S} – доля серы, доступной для образования связей (меняется от 1 до 0); k_1 , k_2 и k_3 – константы скоростей трех реакций (рис. 2б); α – глобальная степень вулканизации; α_1 , α_2 – степени вулканизации, соответствующие реакциям образования стабильных и нестабильных связей.

Константы скоростей реакций при этом определяются уравнением Аррениуса [14]:

$$k_1 = A_1 e^{(-E_1/RT)} \quad (10)$$

$$k_2 = A_2 e^{(-E_2/RT)} \quad (11)$$

$$k_3 = A_3 e^{(-E_3/RT)} \quad (12)$$

где A_1 , A_2 , A_3 – предэкспоненциальные множители трех реакций, с⁻¹; E_1 , E_2 , E_3 – энергии активаций трех реакций, Дж/моль.

Решение уравнений (5) – (12) осуществляется для конечных элементов резиновой смеси. Для этого на каждом шаге по времени определяется средняя температура каждого конечного элемента на основе решения уравнения (1).

Исходными данными для расчета в системе ANSYS являются 3D-модели резинотехнического изделия и пресс-формы, а также свойства их материалов (табл. 1).

Таблица 1

Свойства материалов модели

Резиновая смесь на основе натурального каучука					
	ρ , кг/м ³	c , Дж/(кг·К)	λ , Вт/(м·К)		Q_∞ , Дж/м ³
			а	б	
Резиновая смесь	1127	717	0,1612	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,673 \cdot 10^7$
Пресс-форма и нагревательные плиты	7800	500	50		–

Кинетические параметры определяются по реометрическим кривым (рис. 3), полученным в

изотермическом режиме для температур 145, 155 и 165 °С.

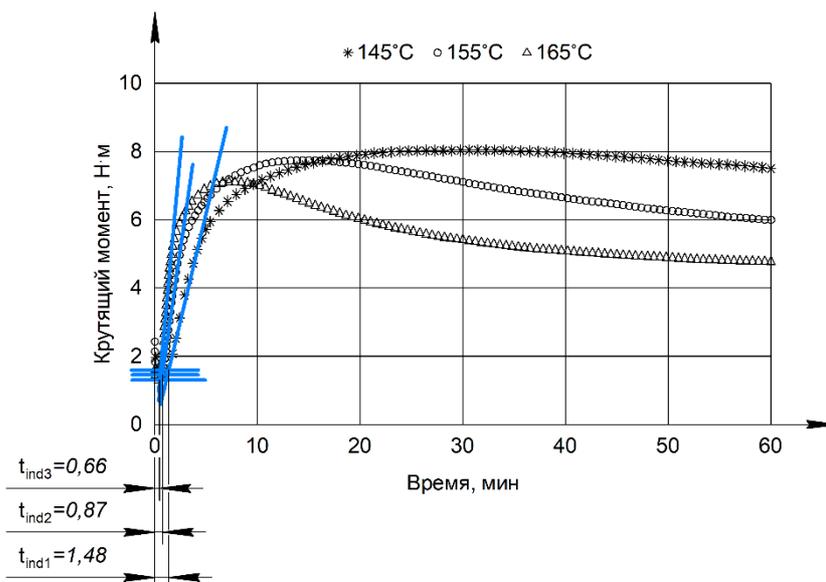


Рис. 3. Реометрические кривые для резиновой смеси на основе натурального каучука

Как правило, крутящие моменты (рис. 3) преобразуются в экспериментальную степень вулканизации по формуле [14, 16]:

$$\alpha(T, t) = \frac{M_c(T) - M_{\min}(T)}{M_{\max,0} - M_{\min,0}} \quad (13)$$

где $M_c(T)$, $M_{\min}(T)$ – текущий и минимальный крутящие моменты при данной температуре, Н·м; $M_{\max,0}$, $M_{\min,0}$ – максимальный и минимальный крутящие моменты (соответствующие вулканизации с незначительной реверсией), Н·м.

Выражение (13) не универсально, так как если резиновая смесь не склонна к сильной реверсии, то возникает проблема определения температуры, при которой реверсию можно считать незначительной. Чтобы устранить данную проблему выражение (13) было модифицировано:

$$\varepsilon(k_1(T_j), k_2(T_j), k_3(T_j), m(T_j)) = \sum_{j=1}^3 \sum_{i \in N_{\text{cur}}} [\alpha_i^{\text{exp}} m(T_j) - \alpha(t_i, k_1(T_j), k_2(T_j), k_3(T_j))]^2 + wP \rightarrow \min \quad (15)$$

$$10^{-10} < k_i(T_j) < 0,1; \quad 0,8 < m(T_j) < 1, \quad i=1,2,3; \quad j=1,2,3; \quad w=10^{-9} \quad (16)$$

где w – весовой коэффициент ($w = 10^{-9}$); P – штрафная функция для констант скоростей трех реакций, определяемая формулой (17).

$$P = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\ln\left(\frac{k_i(T_2)}{k_i(T_3)}\right)}{T_2^{-1} - T_3^{-1}} - \frac{\ln\left(\frac{k_i(T_1)}{k_i(T_2)}\right)}{T_1^{-1} - T_2^{-1}} \right)^2 \quad (17)$$

$$k_i(T_3) - 1,2k_i(T_1) > 0, \quad i=1,2,3 \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)(t - t_{\text{ind}})}\right) + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} \cdot \left(e^{-k_3(t - t_{\text{ind}})} - e^{-(k_1 + k_2)(t - t_{\text{ind}})}\right) \quad (19)$$

$$\alpha(T, t) = \frac{M_c(T) - M_{\min}(T)}{M_{\max}(T) - M_{\min}(T)} \cdot m(T) \quad (14)$$

где $M_c(T)$ – текущий крутящий момент, Н·м; $M_{\max}(T)$ – максимальный крутящий момент, Н·м; $M_{\min}(T)$ – минимальный крутящий момент, Н·м; $m(T)$ – масштабный коэффициент.

Также по кривым (рис. 3) определяется экспериментальное время индукции t_{ind} , используемое в дальнейшем для нахождения кинетических параметров t_0 и E_{ind} индукционного периода из выражения (4) [14]. Кинетические параметры $A_1, A_2, A_3, E_1, E_2, E_3$ трех реакций и масштабный коэффициент m определяются методом наименьших квадратов:

где T_1, T_2, T_3 – температуры проведения экспериментов, К. Причем $T_1 < T_2 < T_3$.

Штрафная функция (17) обеспечивает расположение натуральных логарифмов констант скоростей трех реакций на одной прямой для удовлетворения уравнению Аррениуса (10)–(12). Расчетная степень вулканизации $\alpha(t_i, k_1(T_j), k_2(T_j), k_3(T_j))$ вычисляется по формуле, предложенной в работе [15]:

где текущее время t больше времени индукции t_{ind} .

Найденные параметры проверяются путем решения системы дифференциальных уравнений (5)-(8) методом Рунге-Кутты четвертого порядка и сопоставления расчетных значений с данными,

полученными экспериментально с использованием реометра (рис. 3). Результат сравнения представлен на рис. 4. Точками показаны экспериментальные значения степени вулканизации, рассчитанные по формуле (14), сплошная линия соответствует теоретической степени вулканизации.

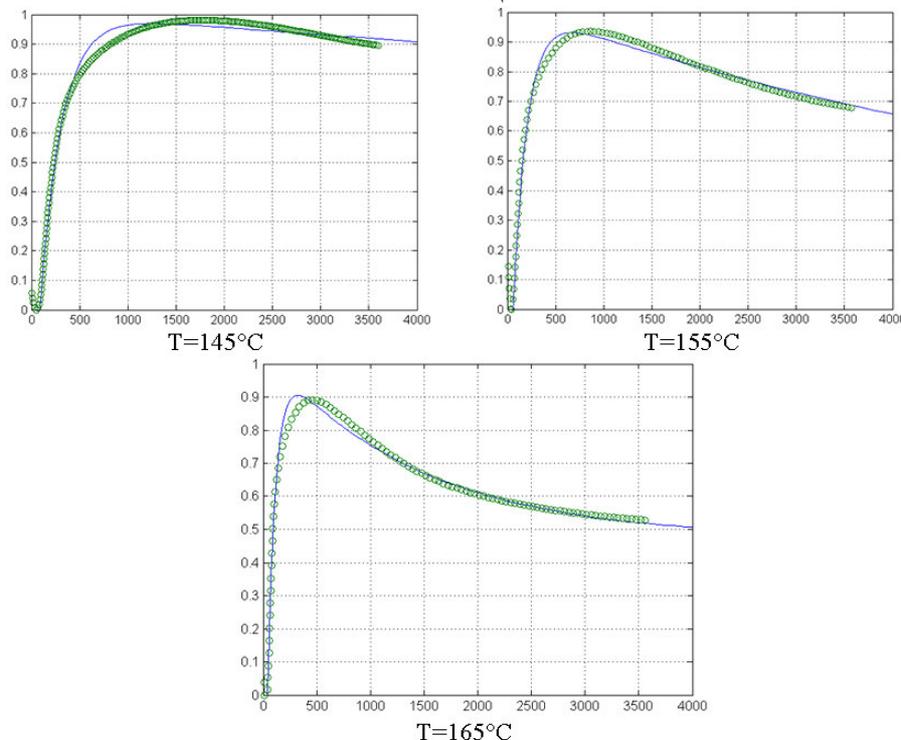


Рис. 4. Сравнение расчетной и экспериментальной кинетики вулканизации для резиновой смеси на основе натурального каучука в изотермическом режиме

Если погрешность расчета не превышает 5 %, то найденные кинетические параметры можно использовать для численного моделирования процесса вулканизации. В случае превышения данного значения погрешности следует проверить экспериментальные реометрические кривые: при увеличении температуры максимальный крутящий момент на графиках должен уменьшаться. Если это условие не выполняется, необходимо повторить реометрические испытания для образцов, полученных из одной партии резиновой смеси. В некоторых случаях может потребоваться уточнение ограничений (16).

Полученные значения кинетических параметров для резиновой смеси на основе натураль-

ного каучука представлены в табл. 2. Значительное различие предэкспоненциальных множителей A_1, A_2, A_3 объясняется тем, что используемая модель расчета кинетики вулканизации не в полной мере описывает сложный механизм вулканизации, а позволяет лишь приближенно рассчитать скорость этого процесса. Поэтому в данном случае предэкспоненциальные множители не имеют физического смысла, который в них закладывался изначально (потенциальная частота столкновения молекул). Несмотря на такое упрощение, данный подход получил широкое распространение и успешно применяется в теоретических расчетах [14–16].

Таблица 2

Кинетические параметры резиновой смеси на основе натурального каучука

$E_{ind},$ Дж/моль	t_0, c^{-1}	A_1, c^{-1}	A_2, c^{-1}	A_3, c^{-1}	$E_1,$ Дж/моль	$E_2,$ Дж/моль	$E_3,$ Дж/моль
$5,498 \cdot 10^4$	$1,178 \cdot 10^{-5}$	$6,748 \cdot 10^{26}$	$4,165 \cdot 10^2$	$1,919 \cdot 10^{26}$	$2,435 \cdot 10^5$	$4,002 \cdot 10^4$	$2,468 \cdot 10^5$

Конечно-элементные модели пробки и мембраны для системы ANSYS представлены на рис. 5. Использовались 4-узловые конечные элементы

PLANE55. Красным выделены линии, на которые задавались граничные условия I рода, фиолетовым выделены линии, на которых задавались условия III рода (конвекция).

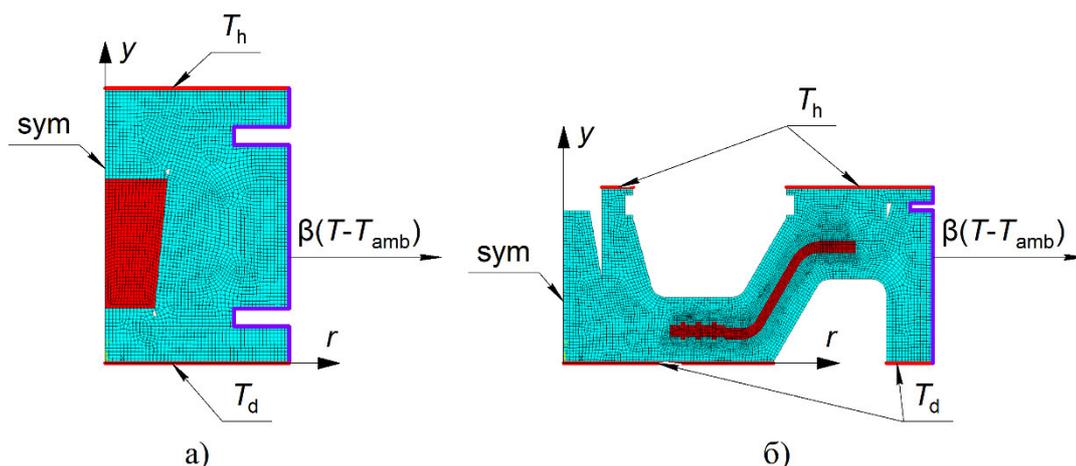


Рис. 5. Расчетные модели
а) пробка, б) мембрана

Температура верхней части пресс-формы обозначена T_h , на нижней части задается температура T_d . По боковой части пресс-формы задается условие конвекции, определяемое коэффициентом теплоотдачи и температурой окружающей среды $T_{amb}=20$ °С. Коэффициент теплоотдачи зависит от множества конструктивных (тип станины пресса, наличие защитного кожуха, толщина воздушной прослойки между кожухом и нагревательными плитами, степень черноты материалов) и случайных (температура воздуха в помещении, наличие ламинарных потоков воздуха) факторов. В данной работе коэффициент теплоотдачи определен для случая свободной конвекции в ограниченном пространстве (пресс-формы зажаты между нагревательными плитами пресса с защитным кожухом) [21, стр. 288] с учетом излучения [22, стр. 173]. В зависимости от конкретных условий расчетный коэффициент теплоотдачи от пресс-формы составляет $\beta=7\pm 3$ Вт/м²К. Моделирование осуществлялось для наиболее неблагоприятного случая, которому соответствует максимальное значение $\beta=10$ Вт/м²К. Слева на конечно-элементные модели накладывается условие симметрии, так как расчетные модели являются осесимметричными.

Моделирование осуществлялось для полного цикла вулканизации с учетом прогрева пресс-формы, загрузки резиновой смеси и извлечения готового изделия с его последующим остыванием на воздухе. Прогрев пресс-формы моделируется путем расчета температурного поля по уравнению (1), что позволяет учесть влияние геометрии технологической оснастки на протекание вулканизации. Численный расчет процесса вулканизации в системе ANSYS выполняется путем решения уравнений (4)–(12) для каждого конечного элемента резиновой смеси. Чтобы смоделировать извлечение, пресс-форма исключалась из расчета с помощью технологии

системы ANSYS «рождения» и «смерти» конечных элементов, а на поверхностях изделия задавалось условие конвекции:

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \beta_{rub} (T - T_{amb}) \quad (20)$$

где n – направление нормали к теплоотдающей поверхности; β_{rub} – коэффициент теплоотдачи изделия, Вт/м²К.

Теоретический расчет точного значения коэффициента теплоотдачи изделия представляется затруднительным в условиях неопределенности множества факторов. По критериальным уравнениям предварительно определено значение $\beta_{rub}=10\pm 5$ Вт/м²·К [21, стр. 287]. Для проверки влияния данного коэффициента на результаты моделирования процесса вулканизации выполнен ряд вычислительных экспериментов с различными значениями β_{rub} .

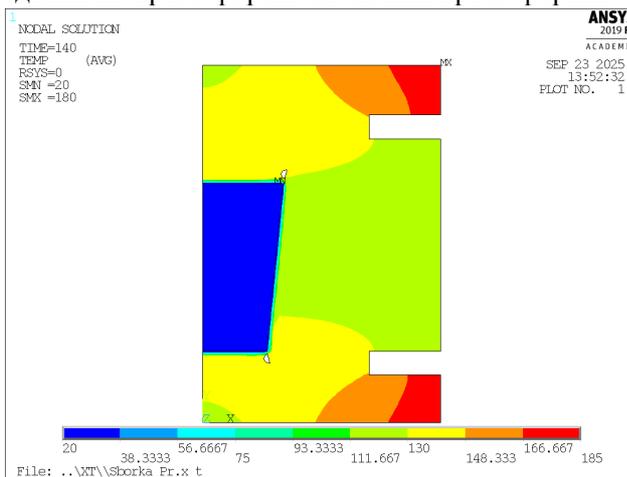
Загрузка резиновой смеси выполнялась по условию прогрева правого верхнего угла пресс-формы, контактирующего с изделием, до температуры, равной $(T_{min} - 5)$ °С. Извлечение изделия из пресс-формы осуществлялось по достижении средней степени вулканизации 0,9 во всем объеме резиновой смеси.

Расчет продолжался до момента, когда реакция вулканизации прекращается по всему объему резинотехнического изделия. В результате моделирования в системе ANSYS были получены изображения полей степени вулканизации и температуры, по которым можно оценить, как протекает вулканизация по всему объему изделия. На рис. 6 показаны поля температуры в разные моменты времени.

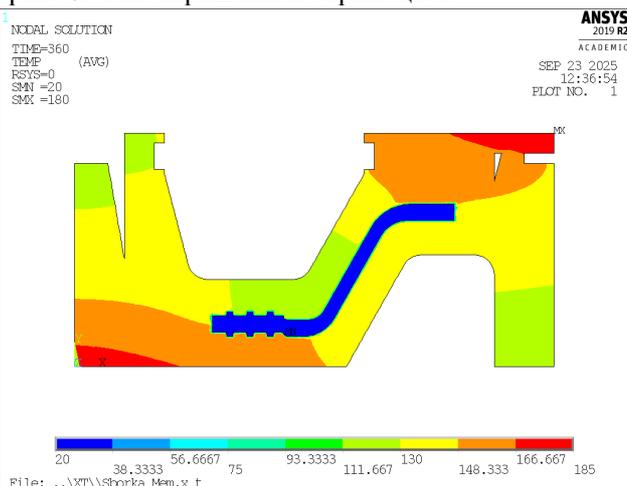
При загрузке резиновая смесь имеет начальную температуру 20 °С, поэтому на рис. 6а и рис. 6б она окрашена в синий цвет. Температурное поле на верхней и нижней границах пресс-формы

меняется от 120 до 180 °С. В момент извлечения изделия из пресс-формы элементы пресс-формы

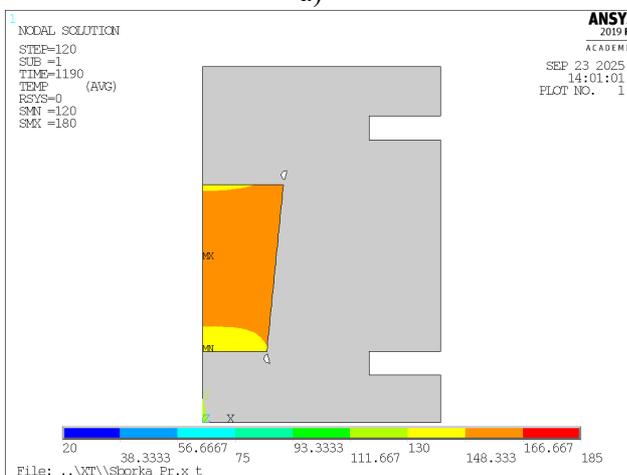
исключаются из расчета, поэтому на рис. 6в и рис. 6г они окрашены в серый цвет.



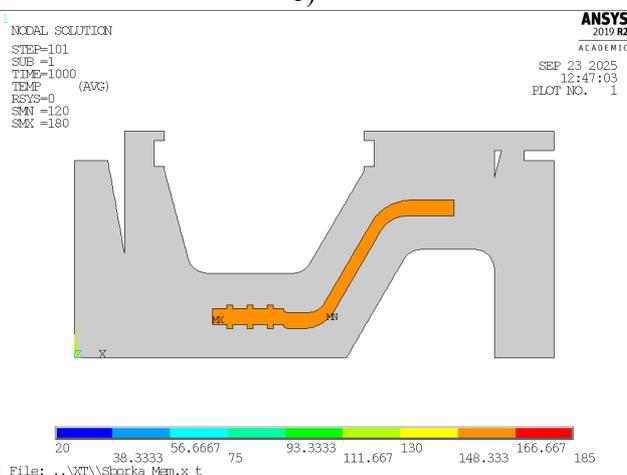
а)



б)



в)



г)

Рис. 6. Поля температуры изделий: а) пробки в момент загрузки резиновой смеси; б) мембраны в момент загрузки резиновой смеси; в) пробки в момент извлечения изделия; г) мембраны в момент извлечения

Чтобы определить влияние равномерности температурного поля на протекание процесса вулканизации, рассматривались следующие варианты нагрева:

1) перекрестный нагрев с линейным изменением температуры на частях пресс-формы:

- верхняя часть с минимальной температурой в центре

$$T_h = T_{\min} + \frac{T_{\max} - T_{\min}}{R_m} \cdot r \quad (21)$$

- нижняя часть с максимальной температурой в центре

$$T_d = T_{\max} + \frac{T_{\min} - T_{\max}}{R_m} \cdot r \quad (22)$$

где T_{\min} – минимальная температура, °С; T_{\max} – максимальная температура, °С; R_m – наружный радиус пресс-формы, м; r – радиальная координата, м.

2) перекрестный нагрев с линейным изменением температуры на частях пресс-формы:

- верхняя часть с максимальной температурой в центре

$$T_h = T_{\max} + \frac{T_{\min} - T_{\max}}{R_m} \cdot r \quad (23)$$

- нижняя часть с минимальной температурой в центре

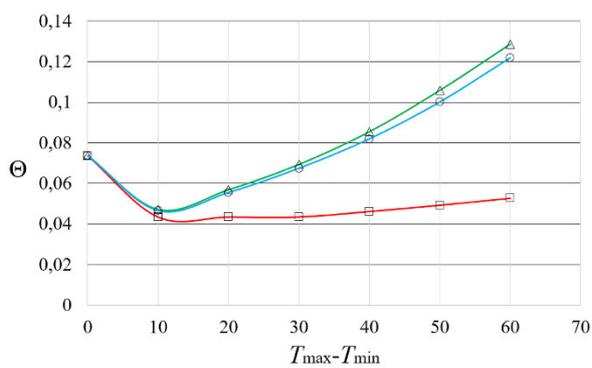
$$T_d = T_{\min} + \frac{T_{\max} - T_{\min}}{R_m} \cdot r \quad (24)$$

3) симметричный нагрев пресс-формы с линейным изменением температуры при максимальном ее значении в центре:

$$T_h = T_d = T_{\max} + \frac{T_{\min} - T_{\max}}{R_m} \cdot r \quad (25)$$

Критерием оценки влияния равномерности температурного поля и времени выдержки резиновой смеси в пресс-форме на протекание процесса вулканизации выбрано максимальное отклонение конечной степени вулканизации по объему изделия от единицы:

$$\Theta = 1 - \alpha_{\min} \quad (26)$$



где α_{\min} – минимальная степень вулканизации по объему изделия в конечный момент времени.

В результате получены графические зависимости (рис. 7), показывающие изменение критерия Θ при различных перепадах температур на границах пресс-формы. Температуры T_{\min} и T_{\max} выбирались таким образом, чтобы средняя температура нагрева составляла 150 °С, номера кривых соответствуют перечисленным ранее вариантам нагрева пресс-формы.

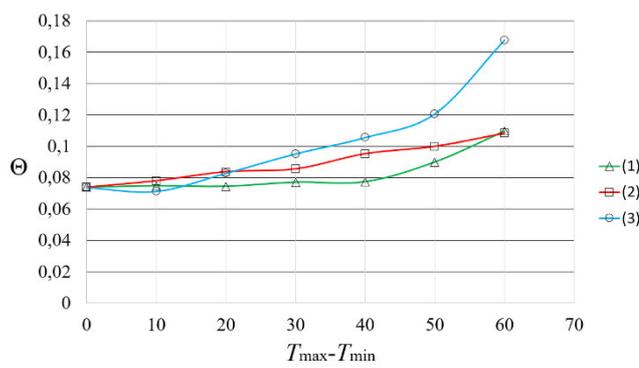


Рис. 7. Влияние перепада температуры на конечную степень вулканизации а) пробка, б) мембрана

Как видно из рис. 7, с увеличением перепада температур увеличивается значение критерия Θ . Однако при значениях $\Theta < 0,1$ вулканизация считается завершенной по всему объему резиновой смеси без возникновения значительной реверсии, что является удовлетворительным результатом. Для пробки критерий Θ превышает 0,1 при вулканизации на режимах (1) и (3) с перепадом температур более 50 °С (рис. 7а). При вулканизации мембраны $\Theta > 0,1$ соответствует перепадам температур более 30 °С для режима (3) и более 50 °С для режимов (1) и (2) (рис. 7б). Такие результаты обусловлены, в первую очередь, не большой разницей между максимальной и минимальной температурами, а слишком высоким

значением максимальной температуры, способствующим появлению сильно выраженной реверсии для данной резиновой смеси.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что перепад температур не оказывает сильного влияния на протекание процесса вулканизации при условии соблюдения определенной средней температуры нагрева.

Следующим этапом исследования было определение влияния времени извлечения изделия из пресс-формы на конечную степень вулканизации при равномерной температуре на верхней и нижней частях пресс-формы 150 °С (рис. 8).

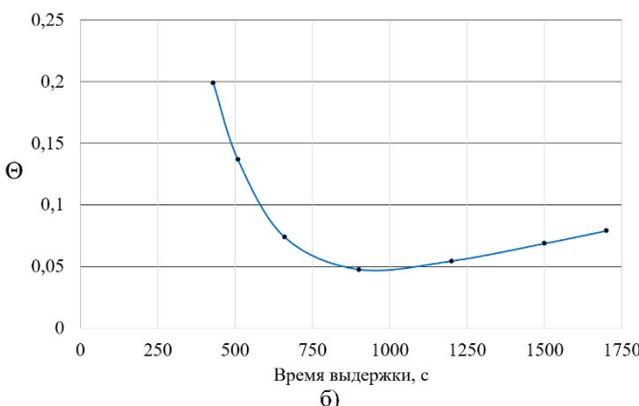
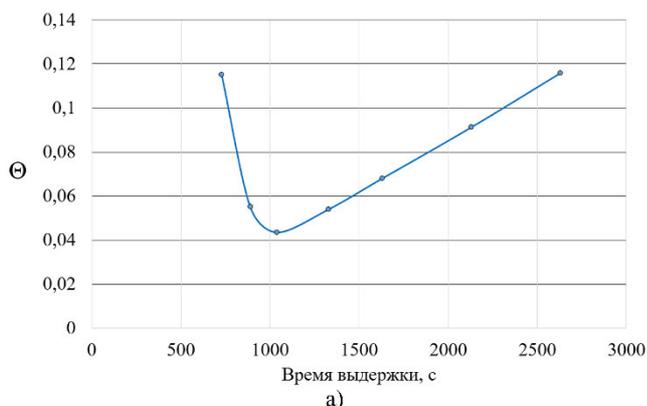


Рис. 8. Влияние времени выдержки резиновой смеси в пресс-форме на конечную степень вулканизации а) пробка, б) мембрана

Как видно из рис. 8, время выдержки резиновой смеси в пресс-форме оказывает значительное влияние на критерий Θ по сравнению с равномерностью температурного поля (рис. 7). Недостаточное время выдержки приводит к тому, что степень вулканизации не достигает значения 0,9 по всему объему резинотехнического изделия. Длительная выдержка данной резиновой смеси приводит к возникновению реверсии.

Согласно проведенным расчетам для пробки допустимым временем выдержки резиновой смеси в пресс-форме, которое не приводит к возникновению реверсии, является 800...2200 с (рис. 8а). В зависимости от поставленной задачи выбирается оптимальное время выдержки.

Например, если требуется получить максимальную степень вулканизации по объему изделия, то оптимальным временем выдержки резиновой смеси в пресс-форме будет 1040 с. Для мембраны, согласно графику (рис. 8б), допустимое время выдержки резиновой смеси в пресс-форме должно превышать 600 с. Поиск верхнего предела времени выдержки не выполнялся, так как практического интереса он не имеет. Обычно определяют минимально допустимое время или время достижения определенного значения степени вулканизации по объему изделия.

В табл. 1 представлены результаты расчета вулканизации пробки с различными значениями коэффициента теплоотдачи изделия.

Таблица 1

Влияние коэффициента теплоотдачи изделия на степень вулканизации в конечный момент времени

$\beta_{\text{руб}}, \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$	α_{min}	α_{max}
5	0,9624	0,9718
10	0,9442	0,9644
15	0,9283	0,9610

Как видно из табл. 1, величина коэффициента теплоотдачи не оказывает существенного влияния на результат численного моделирования процесса вулканизации. Например, минимальная степень вулканизации при увеличении $\beta_{\text{руб}}$ с 5 до 15 $\text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$ уменьшается на 3,7 %. Поэтому в расчетах для резинотехнического изделия используется среднее значение коэффициента теплоотдачи $\beta_{\text{руб}}=10 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$.

Выводы. Представленные результаты численного моделирования процесса вулканизации резинотехнических изделий позволяют сделать вывод о влиянии режимных параметров на степень вулканизации в готовом изделии. Установлено, что равномерность нагрева незначительно влияет на конечную степень вулканизации при обеспечении определенной средней температуры нагрева. Наибольшее влияние на конечную степень вулканизации оказывает время выдержки резиновой смеси в пресс-форме.

Дальнейшим развитием исследования является разработка методики расчета оптимальных режимных параметров вулканизации на основе полученных результатов о влиянии равномерности температурного поля и времени выдержки резиновой смеси в пресс-форме на конечную степень вулканизации в готовом изделии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lubura J., Kojić P., Pavličević J., Ikonić B., Balaban D., Bera O. A Novel Approach for Simulation and Optimization of Rubber Vulcanization //

Polymers (Basel). 2023. Vol. 15(7). 1750. DOI: 10.3390/polym15071750.

2. Chen M., Zhou Y., Shen Z., Liu J., Gao R., Li X., Zhang L., Li F. A crosslinking kinetic model considering reversion effect with verification and its application in thick rubber vulcanization process // Polymer (Guildf). 2023. Vol. 287. 126443. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126443.

3. Habieb A.B., Milani F., Milani G., Pianese G., Torrini, D. Vulcanization degree influence on the mechanical properties of Fiber Reinforced Elastomeric Isolators made with reactivated EPDM // Polymer Testing. 2022. Vol. 108. 107496. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107496.

4. Ghoreishy M.H.R. A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber vulcanization process // Iranian Polymer Journal. 2016. Vol. 25(1). Pp. 89–109. DOI: 10.1007/s13726-015-0405-5.

5. Bont M., Barry C., Johnston S. A review of liquid silicone rubber injection molding: Process variables and process modeling // Polymer Engineering & Science. 2021. Vol. 61(2). Pp. 331–347. DOI: 10.1002/pen.25618.

6. Traintinger M., Azevedo M., Kerschbaumer R. C., Lechner B., Lucyshyn T. Optimization Strategy for Process Design in Rubber Injection Molding: A Simulation-Based Approach Allowing for the Prediction of Mechanical Properties of Vulcanizates // Polymers (Basel). 2024. Vol. 16(14). 2033. DOI: 10.3390/polym16142033.

7. Qiu W., Wang J., Liu W., Xie Z., Tian P., Xie W. Structural design and mechanical analysis of a new equipment for tire vulcanization // Mechanics

Based Design of Structures and Machines. 2023. Vol. 51(5). Pp. 2844–2860. DOI 10.1080/15397734.2021.1910956

8. Ostroukh A.V., Glebov A.O., Karpov S.V., Karpushkin S.V., Krasnyanskiy M.N. Optimization of Design and Performance Characteristics of Heating System of Press Equipment // American Journal of Applied Sciences. 2014. Vol. 11(6). Pp. 939–946. DOI: 10.3844/ajassp.2014.939.946.

9. Glebov A.O., Karpushkin S. V. A method of designing equipment for heat processing of polymer workpieces // Journal of Physics Conference Series. 2021. Vol. 2094(2). 022016. DOI: 10.1088/1742-6596/2094/2/022016.

10. Glebov A.O., Skomorokhova A.I. Evolutionary structural optimization of vulcanization molds // Journal of Physics Conference Series. 2022. Vol. 2388(1). 012100. DOI 10.1088/1742-6596/2388/1/012100.

11. Glebov A.O., Karpushkin S.V., Malygin E.N. Designing Devices for Uniform Steady-State Heating with the Method of Evolutionary Structural Optimization // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. Thermophys. 2022. Vol. 95(6). Pp. 1393–1405. DOI 10.1007/s10891-022-02608-6

12. Kuo C.C., Tasi Q.Z., Hunag S.H., Tseng S.F. Development of an Injection Mold with High Energy Efficiency of Vulcanization for Liquid Silicone Rubber Injection Molding of the Fisheye Optical Lens // Polymers (Basel). 2023. Vol. 15(13). 2869. DOI 10.3390/polym15132869.

13. Ebel W., Nikanorov A., Baake E. Numerical modelling of induction heated multi-zones rubber vulcanization process // COMPEL The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering. 2017. Vol. 36(2). Pp. 497–503. DOI 10.1108/COMPEL-05-2016-0241.

14. Leroy E., Souid A., Deterre R. A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion // Polymer Testing. 2013.

Информация об авторах

Скоморохова Анастасия Игоревна, аспирант кафедры компьютерно-интегрированных систем в машиностроении. E-mail: nasta373@mail.ru. Тамбовский государственный технический университет. Россия, 392000, г.Тамбов, ул. Советская, д.106/5, помещение 2.

Поступила 29.07.2025 г.

© Скоморохова А.И., 2026

Vol. 32(3). Pp. 575–582. DOI 10.1016/j.polymertesting.2013.01.003

15. Han I.S., Chung C.B., Kang S.J., Kim S. J., Jung H.C. A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds // Polymer Korea. 1998. Vol. 22(2). Pp. 223–230.

16. Sun X., Isayev A.I. Cure Kinetics Study of Unfilled and Carbon Black Filled Synthetic Isoprene Rubber // Rubber Chemistry and Technology. 2009. Vol. 82(2). Pp. 149–169. DOI 10.5254/1.3548241.

17. Skomorokhova A.I., Glebov A.O. Effect of Heat Generated in Rubber Compound Vulcanization on the Reaction Kinetics: a Numerical Study // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. Vol. 96(7). Pp. 757–761. DOI 10.1134/S1070427223070066

18. Arrillaga A., Zaldua A.M., Atxurra R.M., Farid A.S. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43(11). Pp. 4783–4799. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024

19. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025614332 Российская Федерация. Модуль расчета степени вулканизации резинотехнических изделий произвольной формы для системы ANSYS / А. И. Скоморохова; заявитель ФГБОУ ВО «ТГТУ». № 2025611442; заявл. 30.01.2025; опубл. 20.02.2025.

20. Prentice G.A., Williams M.C. Numerical Evaluation of the State of Cure in a Vulcanizing Rubber Article // Rubber Chemistry and Technology. 1980. Vol. 53(5). Pp. 1023–1031.

21. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В двух книгах. М.: Химия, 1981. 812 с.

22. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи: изд. 2-е. М.: «Энергия», 1977. 812 с.

Skomorokhova A.I.

Tambov State Technical University

E-mail: nasta373@mail.ru

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COMPRESSION MOLDING OPERATING PARAMETERS ON THE KINETICS OF THE VULCANIZATION REACTION

Abstract. *The object of the study is the kinetics of the vulcanization process in thick-walled (cork) and thin-walled (membrane) rubber products. The influence of the temperature field of the heating plates of a*

hydraulic press and the holding time of the rubber compound in the mold on the final state of cure in the finished product is considered. Numerical modeling is performed in the ANSYS 2019 R2 finite element analysis system using a mathematical model describing three periods of the vulcanization process: the induction period, the vulcanization period, and the reversion period. The kinetic parameters required for numerical simulation of the kinetics of the vulcanization process were calculated using the MATLAB R2013b system. The study was conducted on a rubber compound based on natural rubber with a pronounced reversion period. The calculation took into account the full vulcanization cycle, including the heating of the mold, loading of the rubber compound, extraction of the finished product, and its subsequent cooling in air. It was found that uniformity of heating had a negligible effect on the final state of cure, while providing a certain average heating temperature had the greatest impact. The exposure time of the rubber compound in the mold also had a significant effect on the final state of cure. These results will be used to develop a methodology for calculating optimal operating parameters for vulcanization in the future.

Keywords: vulcanization, rubber products, mathematical modeling, kinetics, reversion, rubber compound.

REFERENCES

- Lubura J., Kojić P., Pavličević J., Ikonić B., Balaban D., Bera O. A Novel Approach for Simulation and Optimization of Rubber Vulcanization. *Polymers (Basel)*. 2023. Vol. 15(7). 1750. DOI: 10.3390/polym15071750.
- Chen M., Zhou Y., Shen Z., Liu J., Gao R., Li X., Zhang L., Li F. A crosslinking kinetic model considering reversion effect with verification and its application in thick rubber vulcanization process. *Polymer (Guildf)*. 2023. Vol. 287. 126443. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126443.
- Habieb A.B., Milani F., Milani G., Pianese G., Torrini, D. Vulcanization degree influence on the mechanical properties of Fiber Reinforced Elastomeric Isolators made with reactivated EPDM. *Polymer Testing*. 2022. Vol. 108. 107496. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107496.
- Ghoreishy M.H.R. A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber vulcanization process. *Iranian Polymer Journal*. 2016. Vol. 25(1). Pp. 89–109. DOI: 10.1007/s13726-015-0405-5.
- Bont M., Barry C., Johnston S. A review of liquid silicone rubber injection molding: Process variables and process modeling. *Polymer Engineering & Science*. 2021. Vol. 61(2). Pp. 331–347. DOI: 10.1002/pen.25618.
- Traintinger M., Azevedo M., Kerschbaumer R. C., Lechner B., Lucyshyn T. Optimization Strategy for Process Design in Rubber Injection Molding: A Simulation-Based Approach Allowing for the Prediction of Mechanical Properties of Vulcanizates. *Polymers (Basel)*. 2024. Vol. 16(14). 2033. DOI: 10.3390/polym16142033.
- Qiu W., Wang J., Liu W., Xie Z., Tian P., Xie W. Structural design and mechanical analysis of a new equipment for tire vulcanization. *Mechanics Based Design of Structures and Machines*. 2023. Vol. 51(5). Pp. 2844–2860. DOI 10.1080/15397734.2021.1910956
- Ostroukh A.V., Glebov A.O., Karpov S.V., Karpushkin S.V., Krasnyanskiy M.N. Optimization of Design and Performance Characteristics of Heating System of Press Equipment. *American Journal of Applied Sciences*. 2014. Vol. 11(6). Pp. 939–946. DOI: 10.3844/ajassp.2014.939.946.
- Glebov A.O., Karpushkin S. V. A method of designing equipment for heat processing of polymer workpieces. *Journal of Physics Conference Series*. 2021. Vol. 2094(2). 022016. DOI: 10.1088/1742-6596/2094/2/022016.
- Glebov A.O., Skomorokhova A.I. Evolutionary structural optimization of vulcanization molds. *Journal of Physics Conference Series*. 2022. Vol. 2388(1). 012100. DOI 10.1088/1742-6596/2388/1/012100.
- Glebov A.O., Karpushkin S.V., Malygin E.N. Designing Devices for Uniform Steady-State Heating with the Method of Evolutionary Structural Optimization. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2022. Vol. 95(6). Pp. 1393–1405. DOI 10.1007/s10891-022-02608-6
- Kuo C.C., Tasi Q.Z., Hunag S.H., Tseng S.F. Development of an Injection Mold with High Energy Efficiency of Vulcanization for Liquid Silicone Rubber Injection Molding of the Fisheye Optical Lens. *Polymers (Basel)*. 2023. Vol. 15(13). 2869. DOI 10.3390/polym15132869.
- Ebel W., Nikanorov A., Baake E. Numerical modelling of induction heated multi-zones rubber vulcanization process. *COMPEL The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*. 2017. Vol. 36(2). Pp. 497–503. DOI 10.1108/COMPEL-05-2016-0241.
- Leroy E., Soud A., Deterre R. A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion. *Polymer Testing*. 2013. Vol. 32(3). Pp. 575–582. DOI 10.1016/j.polymertesting.2013.01.003
- Han I.S., Chung C.B., Kang S.J., Kim S. J., Jung H.C. A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds. *Polymer Korea*. 1998. Vol. 22(2). Pp. 223–230.

16. Sun X., Isayev A.I. Cure Kinetics Study of Unfilled and Carbon Black Filled Synthetic Isoprene Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 2009. Vol. 82(2). Pp. 149–169. DOI 10.5254/1.3548241.

17. Skomorokhova A.I., Glebov A.O. Effect of Heat Generated in Rubber Compound Vulcanization on the Reaction Kinetics: a Numerical Study. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2023. Vol. 96(7). Pp. 757–761. DOI 10.1134/S1070427223070066

18. Arrillaga A., Zaldua A.M., Atxurra R.M., Farid A.S. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43(11). Pp. 4783–4799. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024

19. Skomorokhova A.I. Module for calculating the state of cure of rubber products of arbitrary shape

for the ANSYS system. Certificate of state registration of a computer program RF, no. 2025614332, 2025.

20. Prentice G.A., Williams M.C. Numerical Evaluation of the State of Cure in a Vulcanizing Rubber Article. *Rubber Chemistry and Technology*. 1980. Vol. 53(5). Pp. 1023–1031.

21. Gelperin N.I. Basic processes and devices of chemical technology. In two books. [Osnovnye processy i apparaty himicheskoy tehnologii. V dvuh knigah]. Moscow: Khimiya, 1981, 812 p. (rus)

22. Mikheev M.A., Mikheeva I.M. Fundamentals of Heat Transfer: ed. 2nd. [Osnovy teploperedachi: izd. 2-e.]. M.: «Energy», 1977. 812 p. (rus)

Information about the authors

Skomorokhova, Anastasia I. Postgraduate student. E-mail: nasta373@mail.ru. Tambov State Technical University. Russia, 392000, Tambov, st. Sovetskaya, 106/5, room 2.

Received 29.07.2025

Для цитирования:

Скоморохова А.И. Исследование влияния режимных параметров компрессионного формования на кинетику реакции вулканизации. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2026. № 3. С. 138–149. DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-3-138-149

For citation:

Skomorokhova A.I. Investigation of the effect of compression molding operating parameters on the kinetics of the vulcanization reaction. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2026. No. 3. Pp. 138–149. DOI: 10.34031/2071-7318-2026-11-3-138-149