

DOI: 10.11949/0438-1157.

考虑返原效应的橡胶密封硫化成型过程数值模拟研究

聂诗影¹, 徐国成², 柯玉超², 张兆想¹, 郭飞³

(¹ 福州大学机械工程及自动化学院, 福建 福州 350108; ² 安徽省高性能橡胶材料及制品重点实验室, 安徽 宁国 242300; ³ 清华大学高端装备界面科学与技术全国重点实验室, 北京 100084)

摘要: 橡胶硫化是决定制品质量的关键工序, 其过程包含诱导、硫化及返原三个阶段, 返原虽仅存在于某些特定橡胶体系, 但显著影响制品性能与寿命。为深入分析返原对硫化的影响, 通过构建考虑返原的动力学模型与传热模型并进行耦合求解, 实现了橡胶密封件的有限元仿真分析, 获得了不同硫化工艺参数下包含三个阶段的胶料硫化程度变化规律。同时, 针对典型结构密封件进行了硫化成型仿真, 探讨了橡胶截面尺寸、硫化温度、反应热、温度波动及预热温度对橡胶密封硫化过程的影响, 为橡胶密封件的实际生产提供了参考。

关键词: 橡胶密封; 硫化; 返原; 反应动力学; 数值模拟

中图分类号: TQ 330.67

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-18

Numerical simulation study on rubber seal molding process considering vulcanization reversion

NIE Shiying¹, XU Guocheng², KE Yuchao², ZHANG Zhaoxiang¹, GUO Fei³

(¹ School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; ² Anhui Provincial Key Laboratory of High-Performance Rubber and Products, Ningguo 242300, Anhui, China; ³ State Key Laboratory of Tribology in Advanced Equipment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Rubber vulcanization is a critical process determining the quality of rubber products, consisting of three stages: induction, vulcanization, and reversion. Although reversion only occurs in some specific rubber systems, it significantly affects the performance and service life of rubber products. To conduct an in-depth analysis of the influence of reversion on vulcanization, a kinetic model considering reversion and a heat transfer model were established and solved in a coupled manner, realizing the finite element simulation analysis of rubber seals. The variation laws of rubber compound vulcanization degree covering the three stages under different vulcanization process parameters were obtained. Meanwhile, vulcanization molding simulation was performed on rubber seals with typical structures, and the effects of rubber cross-sectional dimension, vulcanization temperature, reaction heat, temperature fluctuation, and preheating temperature on the vulcanization process of rubber seals were investigated, providing a reference for the actual production of rubber seals. The results show that smaller cross-sectional dimensions of rubber products and higher vulcanization temperatures lead to faster vulcanization; reaction heat can

收稿日期: 2026-04-10 修回日期: 2026-06-08

通信作者: 张兆想(1991—), 男, 博士, 副教授, zhangzxpro@126.com

第一作者: 聂诗影(2002—), 女, 硕士研究生, 3090944967@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(52305186); 福建省自然科学基金面上项目(2026J001105); 中国高校产学研创新基金-数智科教项目(2023RY023)

引用本文: 聂诗影, 徐国成, 柯玉超, 张兆想, 郭飞. 考虑返原效应的橡胶密封硫化成型过程数值模拟研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-18

Citation: NIE Shiying, XU Guocheng, KE Yuchao, ZHANG Zhaoxiang, GUO Fei. Numerical simulation study on rubber seal molding process considering vulcanization reversion[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-18

accelerate vulcanization, but its effect varies with rubber compounds and formulations; temperature fluctuation and preheating temperature have little overall impact on vulcanization, and appropriate conditions can be selected according to production requirements.

Keywords: rubber seal; vulcanization; reversion; reaction kinetics; numerical simulation

引 言

随着工业装备向高压、高温、复杂化工况迭代升级,密封件是保障设备稳定运行的核心基础部件。橡胶材料弹性与密封性优异,被广泛应用于各类动静密封场景^[1]。而橡胶制品作为高分子材料,其优异的弹性和物理性能在很大程度上依赖于硫化成型工艺^[2]。硫化本质上是交联反应,通过构建橡胶分子链间的连接,使其从原有的线性结构转变为立体交联的网状结构,从而显著提高材料的机械强度、耐热性和化学稳定性^[3]。然而,部分胶料品种及配方在持续高温等作用下,已经硫化的交联网络可能发生部分降解或化学结构逆转,导致性能下降,如图1所示,这一现象称为返原^[4]。

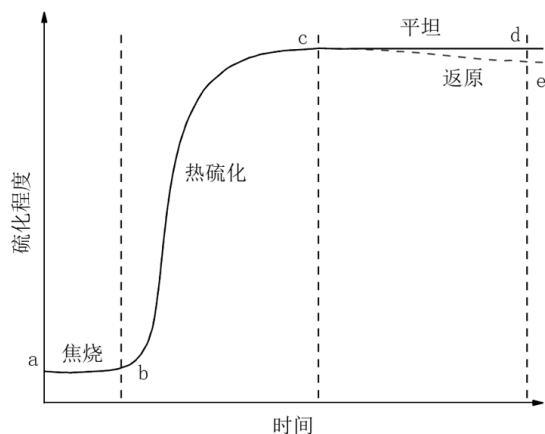


图1 常见橡胶硫化曲线示意图

Fig.1 Schematic diagram of common rubber vulcanization curves

返原在硫磺硫化体系中尤为常见,特别是在天然橡胶(NR)及丁苯橡胶(SBR)等合成橡胶中表现更为明显^[5]。交联网络在返原阶段的演化特征表明,返原对橡胶制品的性能与使用寿命具有重要影响。因此,为有效控制返原带来的不利影响,必须深入认识其在硫化成型过程中的演化规律,从而合理制定硫化工艺参数,降低返原风险,以提高材料的耐久性与使用寿命^[6]。

近年来,对橡胶硫化过程的分析方法已从以往依赖试错和经验的不经经济、不科学的方式,转向基

于数值仿真的准确描述,为实现高品质橡胶制品成型控制提供了重要支撑^[7-10]。与此同时,橡胶硫化动力学模型的研究也从描述理想硫化过程,发展到能够刻画返原等复杂现象,发展出了包含诱导、硫化、返原三阶段的非线性动力学模型,在数学上显式描述了交联网络在返原阶段的衰减行为^[11-17]。

随着更科学分析方法的出现,以及动力学模型不断发展,目前国内外针对橡胶硫化成型与返原已形成了较系统的研究体系,一方面通过对橡胶焦烧、硫化、返原全过程分子链运动机理的解析,从配方方面研制抗返原胶料、优化传统硫磺硫化配方、开发抗返原助剂等^[18-19],另一方面借助 ABAQUS、MATLAB 等仿真工具模拟硫化温度场与交联演变规律,探究温度、时间等因素对交联网络的影响,以期实现在生产中对硫化过程的控制^[20-21]。

所以,将数值仿真技术和考虑返原的动力学模型相结合,是预测制品内部硫化演变过程、获取硫化成型规律的有效方法^[22-24]。本文以典型橡胶密封件为研究对象,基于诱导、硫化、返原三阶段动力学理论,构建包含温度场、交联反应与返原降解的多场耦合数值模型,通过有限元方法实现硫化过程中硫化程度演化的实时分析,从而揭示不同工艺参数对橡胶密封硫化返原的影响规律,为橡胶密封件硫化工艺的参数优化及高性能橡胶密封的设计开发提供理论方法与技术基础。

1 模型建立

1.1 建立硫化反应动力学模型

基于交联过程基本反应原理以及已有的硫化反应动力学模型,建立包括诱导、硫化、返原三阶段的非线性动力学模型,以准确描述胶料不同温度下的交联反应过程。本文所研究的天然橡胶胶料 R5602-H55 由安徽中鼎密封件股份有限公司提供。一般来说,天然橡胶常规工艺硫化温度普遍为 145-150℃,以保证交联效果和物理机械性能,返原进程也较为平缓。由于本文的研究包含返原现象,所以需适当提高温度,160℃作为核心的试验温度,在此

温度下多硫键平稳断裂、返原现象适中。170℃用于加速试验,能够短时间诱发显著返原,可用来探究极端过硫工况、建立高温加速返原模型。而测试中温度低于145℃时出现硫化周期过长,导致试验效率偏低,高于180℃易造成橡胶分子主链热氧化裂解,热降解与硫化返原相互混杂,难以单独表征返原变化,因此不选用。所以在本文研究中,最终选用的温度范围为145–170℃,为获得更充足的试验数据,将温度间隔设置为5℃。

对于诱导阶段,本文采用应用普遍、认可度高的诱导期模型^[25–26]:

$$t_i(T) = t_0 \cdot e^{(T_0/T)} \quad (1)$$

$$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} = \sum_0^t \frac{1}{t_0} \cdot e^{(-T_0/T)} \cdot \Delta t \quad (2)$$

式中, t_0 为焦烧参数; T_0 为温度参数; Δt 为离散时间步长。当焦烧程度 $\bar{t}$ 随分析步时间累积,值大于等于1时,即代表焦烧期结束,进入硫化阶段。通过橡胶加工分析仪(RPA)试验得到在145–170℃(温度间隔5℃)的扭矩数据如图2,从测试结果可以确定最大扭矩($M_{\max}$)和最小扭矩($M_{\min}$),由式3计算每个温度下焦烧期结束时的扭矩 M_0 。

$$M_0 = M_{\min} + 10\% \times (M_{\max} - M_{\min}) \quad (3)$$

从而得到每个温度对应的焦烧时间,通过拟合式(1)得到 $t_0=3.4208e^{-9}s$, $T_0=10601.33K$,焦烧程度达到1时表示诱导期结束,胶料开始硫化反应。

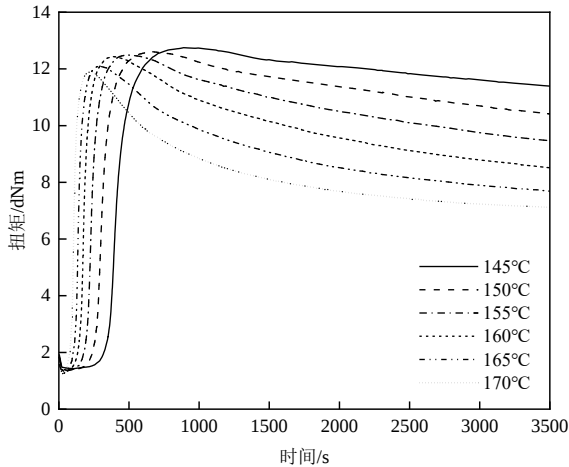


图2 试验测得145–170℃(温度间隔5℃)的扭矩数据

Fig.2 The experiment measured torque data at 145°C–170°C (temperature intervals of 5°C)

对于硫化和返原阶段,基于Bera.O^[27]等人提出硫化动力学模型,将硫化和返原分别看作两个独立的过程,由硫化程度 α 和扭矩 M 之间的关系得到以下公式:

$$\alpha_c = \frac{M_c - M_0}{M_{\max} - M_0} \quad (4)$$

$$\alpha_r = \frac{M_{\max} - M_r}{M_{\max} - M_0} \quad (5)$$

式中, α_c 表示硫化期的硫化程度; α_r 表示返原期的硫化程度; M_c 和 M_r 分别为硫化期和返原期的扭矩。根据硫化程度和扭矩的关系,用于最后的动力学模型推导,其他参数所代表的含义如图3所示。

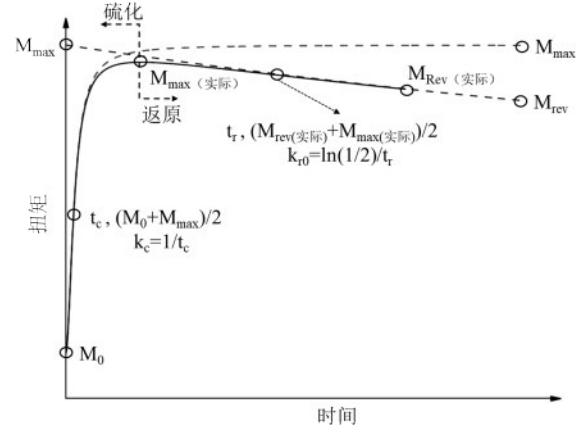


图3 硫化返原参数的拟合方法

Fig.3 Fitting method for sulfurization reversion parameters

将硫化和返原的整体模型定义为:

$$\alpha_c = 1 - \frac{1}{1 + (k_c t)^n} \quad (6)$$

$$\alpha_r = x(1 - e^{-k_r t}) \quad (7)$$

其中,硫化返原视为符合一级反应动力学, x 表示最大返原程度,不同温度的最大返原程度有差异:

$$x = \frac{M_{\max} - M_{\text{Rev}}}{M_{\max} - M_0} \quad (8)$$

k_c 、 k_r 为反应速率,用Arrhenius方程描述, n 为硫化阶段的反应级数,与温度相关:

$$k_{c,r} = A_{c,r} \exp\left(\frac{-E_{a,c,r}}{R_g T}\right) \quad (9)$$

$$n = K_n T + N_n \quad (10)$$

由整体模型得到微分方程:

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = k_c n \alpha_c^{\frac{n-1}{n}} (1 - \alpha_c)^{\frac{n+1}{n}} \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha_r}{dt} = k_r (x - \alpha_r) \quad (12)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_c}{dt} - \frac{d\alpha_r}{dt} \quad (13)$$

为了获得温度依赖参数 x ,采用一种类似于式(10)反应级数的依赖关系,并附加必要的约束($0 \leq x \leq 1$)。

$$\begin{aligned} x &= K_x T + N_x \quad \text{if } 0 < x < 1 \\ x &= 0 \quad \text{if } x \leq 0, \\ x &= 1 \quad \text{if } x \geq 1 \end{aligned} \quad (14)$$

将硫化程度 α 和扭矩 M 之间的关系(式4、5)和定义的整体模型(式6、7)相结合得到以下公式:

$$M_c = M_{\text{Max}} - \frac{M_{\text{Max}} - M_0}{1 + (k_c t)^n} \quad (15)$$

$$M_r = M_{\text{Max}} - (M_{\text{Max}} - M_{\text{Rev}})(1 - e^{-k_r t}) \quad (16)$$

$$M = M_{\text{Max}} - \frac{M_{\text{Max}} - M_0}{1 + (k_c t)^n} - (M_{\text{Max}} - M_{\text{Rev}})(1 - e^{-k_r t}) \quad (17)$$

将橡胶加工分析仪(RPA)试验得到的扭矩数据(图2)去除焦烧期,利用MATLAB拟合式(16)得到三个参数(M_{Max} 、 M_{Rev} 、 k_r),拟合式(15)得到式中唯一未知参数 n ,其中 M_0 和 k_c 的值由试验结果即可确定, x 由式(8)计算。最后,通过Arrhenius方程以及 n 和 x 与温度之间的依赖关系式得到各参数,最终得到完整的动力学模型,所得各参数的值如表1所示。

表1 计算所得动力学模型中各参数值

Table 1 Parameter values in the calculated kinetic model

公式	参数	值
k_c 式(9)	E_{ac} (kJ/mol $^{-1}$)	54.6552
	A_c	100512.2605
k_r 式(9)	E_{ar} (kJ/mol $^{-1}$)	121.7235
	A_r	2.5351e 11
n 式(10)	K_n	0.0105
	N_n	-2.5990
x 式(14)	K_x	0.0042
	N_x	-1.3017

将所得相关参数与动力学方程在MATLAB中进行计算(时间增量取1s),得到不同温度下橡胶的硫化曲线,如图4所示。可以发现,模型计算结果与试验数据拟合效果较好,表明所建立硫化反应动力学模型可以准确描述R5602-H55天然橡胶在不同温度下的硫化过程。

1.2 建立传热模型

橡胶硫化的传热过程可以分为三个阶段,首先热量从模具表面快速传导至胶料表层,形成温度梯度,胶料从室温升至硫化反应温度,在这一阶段交联反应缓慢,且主要以传热为主。温度继续传递直到胶料内部温度也达到硫化温度区间,交联反应加速,同时在此阶段胶料内部会释放出反应热,从而进一步加快交联反应。这也导致热量在胶料内部重新分布,期间传热与反应实时耦合进行。硫化结束后,模具与胶料通过对流和传导散热,温度梯度

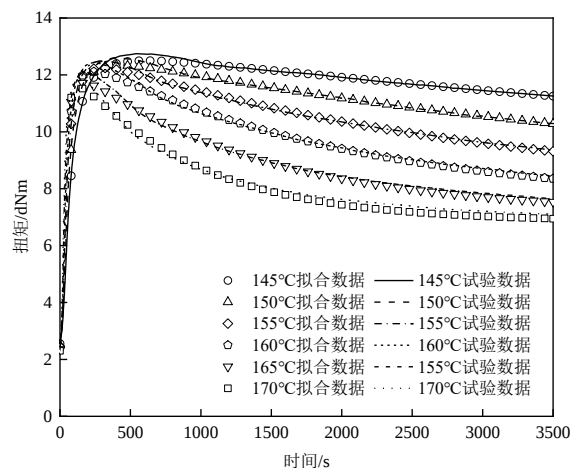


图4 模型计算曲线与试验曲线对比

Fig.4 Comparison of model-calculated curve and experimental curve

反向,胶料逐渐冷却定型,交联网络结构趋于稳定^[28-30]。

从橡胶硫化的传热过程可以看出,其实本质上就是一个热量从模具向胶料内部传递、并驱动交联反应的动态过程,直接决定硫化均匀性与制品性能。但是橡胶厚制品的硫化与薄制品或胶料的截然不同,由于橡胶导热系数小,所以在传热的动态过程中,随着橡胶制品厚度的增加,各处胶料不能均匀、同步的受热,其内外温度梯度增加,造成了在相同硫化温度和硫化时间下,胶料不同部位处于不同的硫化状态,而且随着橡胶制品整体厚度的增加,这种差异变得更加显著^[31-32]。

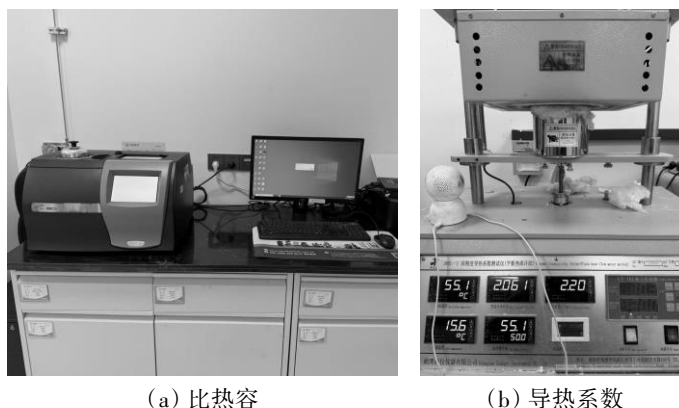
因此,有必要对橡胶制品在模具内的热传递过程进行计算,然后依据胶料在受热加载过程中的表现,结合前面建立的动力学模型,计算各个位置胶料的硫化程度。对于传热过程,考虑混合胶料可视为各向同性材料,采用适合橡胶硫化反应的傅里叶传热方程计算^[33],如式(18)~式(19)所示。

$$\rho c_p(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_h(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_h(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_h(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (18)$$

$$\dot{Q} = Q_{\text{total}} \frac{d\alpha}{dt} \quad (19)$$

式中, α 表示硫化程度; ρ 是胶料的密度,由电子比重天平测得 $\rho=1101\text{kg/m}^3$; C_p 是材料的比热容, J/(kg·K),通过如图5差示扫描量热仪测得; k_h 是指材料导热系数, W/(m·K),由激光导热仪(耐驰LFA467)测量得到; $\dot{Q}$ 为胶料的反应生热速率, J/(kg·s); Q_{total} 是指胶料在充分硫化过程中所放出的全

部热量,由差示扫描量热仪测得 $Q_{\text{total}}=10.392\text{J/g}$ 。



(a) 比热容

(b) 导热系数

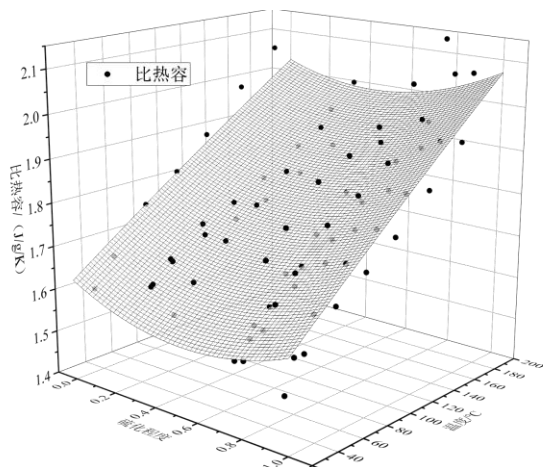
图5 比热容和导热系数测量试验设备

Fig.5 Specific heat capacity and thermal conductivity measurement experimental equipment

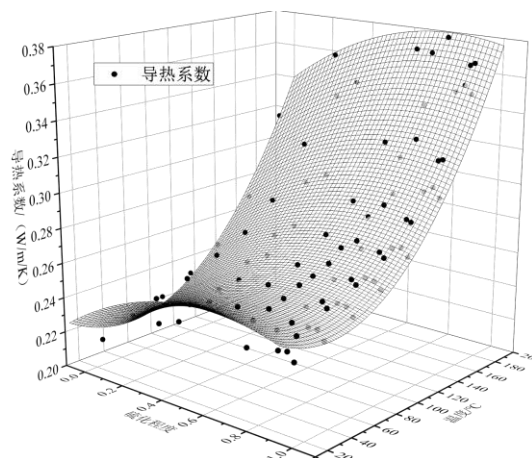
本文考虑了胶料比热容和导热系数随着温度以及硫化程度的变化,将得到的比热容和导热系数数据分别用MATLAB曲线拟合器进行多项式拟合,拟合效果如图6所示,最终确定比热容及导热系数随硫化程度及温度变化的函数。

$$C_p(\alpha, T) = 1587 - 283.9 \cdot \alpha + 2.376 \cdot T + 251.9 \cdot \alpha^2 + 0.3729 \cdot \alpha \cdot T - 0.000843 \cdot T^2 \quad (20)$$

$$k_h(\alpha, T) = 0.2316 + 0.09203 \cdot \alpha - 0.000499 \cdot T - 0.06725 \cdot \alpha^2 + 0.0000554 \cdot \alpha \cdot T + 0.000005203 \cdot T^2 \quad (21)$$



(a) 比热容



(b) 导热系数

图6 比热容和导热系数MATLAB曲线拟合效果

Fig.6 Specific heat capacity and thermal conductivity MATLAB curve fitting results

1.3 仿真与试验结果对比

将通过橡胶加工分析仪(RPA)试验得到的扭矩数据转换为硫化程度得到硫化曲线,根据曲线分别生产 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的薄橡胶和 $\phi 29\text{ mm} \times 12.50\text{ mm}$ 的圆柱形橡胶。比热容、导热系数及反应热等热物性参数的测量使用 1mm 薄橡胶,测量方法由1.2节介绍。对于圆柱形橡胶,将其沿中间轴线对半剪开取不同位置(图7)的胶料用差示扫描量热

仪(DSC法)测得橡胶内部不同位置硫化程度分布。由所给出的橡胶切面坐标图可以看出A、B、C各位置的椭圆中心分别为13、7.25以及0mm,最大选取范围椭圆短半轴不超过1.5mm,长半轴不超过2.5mm,深度不超过1.5mm,每次测量比热容试验的胶料仅需4-10mg,所以以上选取范围基本已经达到试验要求。

将硫化动力学模型和传热模型耦合,利用有限

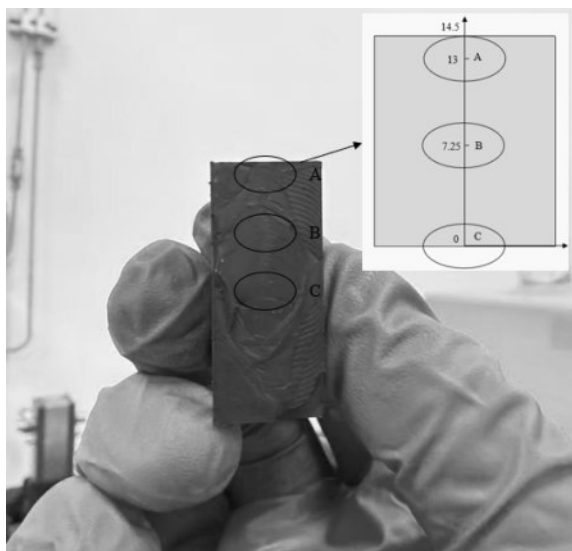


图7 圆柱形橡胶差示扫描量热仪测试胶料位置选取

Fig.7 Selection of test rubber position for cylindrical rubber differential scanning calorimeter

元软件ABAQUS结合UMATH子程序进行硫化过程仿真,仿真结果与试验结果相比较证明橡胶硫化过程传热硫化求解模型的可靠性,图8为单时间步硫化程度增量以及热物性参数获得的整体思路。

利用差示扫描量热仪(DSC法)对不同硫化程度胶料进行试验,得到相关的硫化程度热曲线(ΔH , 焓)。由图9中给出的部分试验结果可以看出随着硫化程度的增加, ΔH 减少,胶料达到正硫化时趋向0^[34]。但是对于本文所研究的硫化过程中出现的返

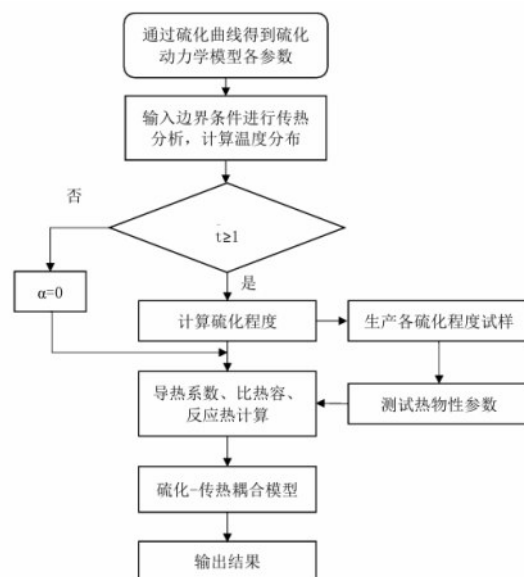
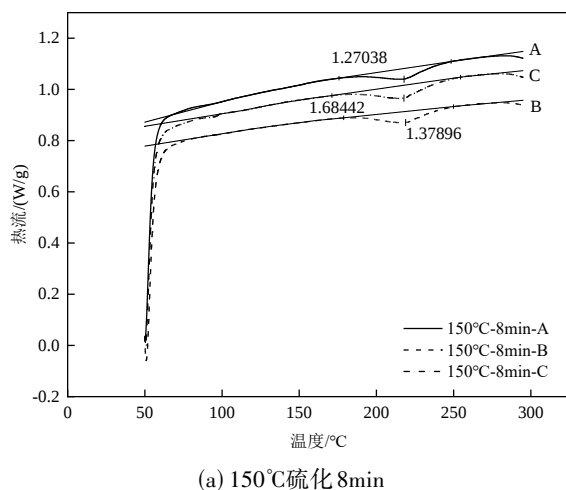


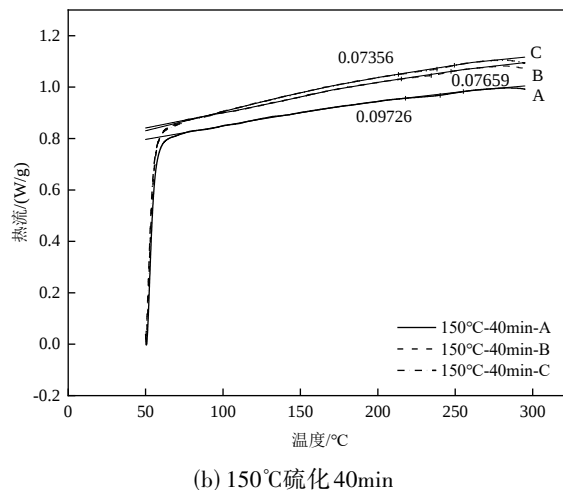
图8 单时间步硫化程度增量以及热物性参数获得的整体思路

Fig.8 Overall approach for obtaining the incremental degree of vulcanization per time step and thermal physical parameters

原现象在试验结果中并未体现,即使该位置的胶料经过长时间的硫化后已经出现返原现象,也就是说 ΔH 已经随硫化程度的加大而随之降低,且已达到正硫化 ΔH 趋于0,而后对于已经进入了返原阶段的橡胶, ΔH 也不会再出现明显的增加或者减少,始终保持在一个趋于0的状态。



(a) 150°C硫化8min



(b) 150°C硫化40min

图9 在150°C下分别硫化8分钟和40分钟生产的圆柱试样三个不同位置的硫化程度

Fig.9 The vulcanization degree at three different positions of cylindrical specimens produced by vulcanizing for 8 minutes and 40 minutes at 150°C

使用转换分数(X_n)对上述试验结果进行处理用于评价硫化程度:

$$X_n = \frac{\Delta Hu - \Delta H_{ct}}{\Delta Hu} \quad (22)$$

式中, ΔH 为未硫化胶料的焓, 由试验测得 ΔH 为 6.28289J/g; ΔH_{ct} 为在时间 t 内已硫化胶料的焓。

由表 2 给出的相对误差可以知道, 对于 15 和 20min 的硫化, 其误差结果大多小于 2%, 拟合精度较高, 这是因为对于该时间的硫化临近正硫化, 所以总体来说试验和拟合结果相差不大。而对于硫

化 8min 来说, 厚橡胶的部分位置仍处于欠硫状态, 硫化时间不足以使橡胶整体达到硫化程度较为稳定的正硫化期, 所以误差增大。硫化 40min 的相对误差最大, 普遍大于 16%, 此时橡胶整体基本都处于返原阶段, 但由于 DSC 试验不能反映返原的数据, 所以相对误差很大。但是, 对比硫化 40min 的 X_n 和仿真结果中的硫化部分可以看出, 两者基本相同, 相对误差小于 2%。

表 2 不同硫化条件下生产试样的 DSC 试验结果与仿真结果对比

Table 2 Comparison of DSC test results and simulation results of samples produced under different vulcanization conditions

硫化条件及胶料位置(150℃)	ΔH	X_n	仿真结果			X_n 与总硫化程度相对误差(%)
			硫化	返原	总硫化程度 (硫化 - 返原)	
8 min-A	1.27038	0.7978	0.8622	0.0263	0.8359	4.78
15 min-A	0.48663	0.9225	0.9868	0.0691	0.9177	0.52
20 min-A	0.4294	0.9317	0.9950	0.0814	0.9136	1.94
40 min-A	0.09726	0.9845	0.9988	0.1882	0.8106	17.66
8 min-B	1.37896	0.7805	0.7213	0.0064	0.7149	8.40
15 min-B	0.86039	0.8631	0.9827	0.0522	0.9302	7.77
20 min-B	0.4421	0.9296	0.9927	0.0812	0.9115	1.95
40 min-B	0.07356	0.9883	0.9986	0.1733	0.8253	16.49
8 min-C	1.68442	0.7313	0.6086	0.0024	0.6062	17.11
15 min-C	0.99991	0.8408	0.9820	0.0507	0.9313	10.76
20 min-C	0.48912	0.9222	0.9925	0.0799	0.9126	1.04
40 min-C	0.07659	0.98781	0.9985	0.1703	0.8282	16.16

试验结果与仿真结果基本一致, 而产生误差的原因, 首先在生产圆柱形橡胶时, 模具的温度可能存在波动。其次, 在进行 DSC 试验时, 所取的胶料位置不够准确, 导致测量的硫化程度存在些许偏差。最后, 由建立传热模型部分所描述的传热过程可以知道, 橡胶内部产生的反应热会影响硫化程度。虽然生产结束后, 立马将橡胶放到冷水中冷却, 但是在温度从设定的硫化温度缓慢下降的过程中, 橡胶内部仍然在发生反应, 所以试验结果与仿真结果的误差是一定会存在的。

在前面的描述中提到, 导致硫化 40min 的相对误差普遍大于 16% 的原因是由于 DSC 试验不能反映返原的数据。为了确保本文研究所建立模型的可行性, 给出了图 10 厚橡胶在 150℃ 下硫化 40min 的整体平均硫化程度仿真结果曲线和 RPA 试验 150℃ 硫化曲线对比, 从对比结果中可以看出, 在返原阶段厚橡胶整体平均硫化程度与 RPA 试验所得硫化曲线基本吻合, 而硫化阶段由于采用的是厚橡

胶的整体平均硫化程度, 所以达到相同硫化程度的时间推迟和最大硫化程度稍有下降都是合理的, 且从表 2 中硫化 15 和 20min 的相对误差和相关解释已经说明了该模型对于橡胶硫化阶段的可行性。所以整体来说, 可以认为建立的模型能够描述橡胶制品的硫化成型过程。

2 典型密封件仿真研究

建立唇形、X 形、O 形、U 形四种典型密封件的模型(图 11), 分别研究在不同截面尺寸、不同硫化温度、有无反应热、温度波动以及不同预热温度的条件下, 典型密封件硫化程度分布, 以及不同条件产生的影响。

以 5mm 密封件模型为例, 图 11 为四种典型密封件结构示意图, 其中标注的关键结构尺寸如表 3 所示, 其余 10、20 以及 30mm 的密封件模型可根据 5mm 的模型在 ABAQUS 中进行缩放得到。进行硫

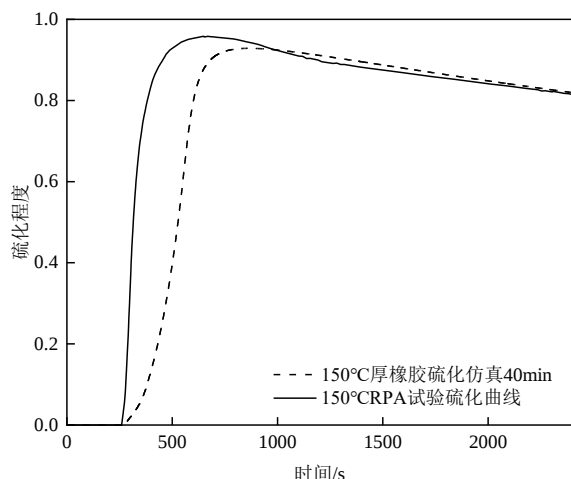


图10 厚橡胶在150℃下硫化40min的整体平均硫化程度仿真结果曲线和RPA试验150℃硫化曲线对比

Fig.10 Comparison between the simulated curve of the overall average curing degree of thick rubber vulcanized at 150°C for 40 minutes and the RPA test vulcanization curve at 150°C

化过程仿真时,将橡胶件网格属性设为传热分析,单元类型采用DC2D4,鉴于模具与橡胶件边界温度一致,故在边界上施加定温边界条件,即假设边界温度等于模具温度。

表3 规格5mm密封件关键结构尺寸

Table 3 Key structural dimensions of 5mm specification seal

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
3.25	3.5	0.5	0.4	94°	R0.45	R0.25	0.45	0.8	110°
C11	X1	X2	X3	U1	U2	U3	U4	<i>l</i>	
135°	R1.25	R0.75	30	1.25	2.5	R1.25	R0.75	5	

注:1.长度单位为mm。

2.唇形密封件中未注明圆角半径均为0.5mm。

从ABAQUS硫化仿真结果中可以得到不同条件下密封件内部的硫化程度情况,以截面尺寸为20mm的密封件在160℃下的仿真结果为例,图12给出了在4个不同时间下的硫化程度。对于硫化时间为240s时,此时密封件结束焦烧期后仅大概100s,所以除与模具接触较多的唇形密封基本进入硫化阶段外,其他3个均只有外层进入硫化,而内部的硫化程度为0;继续硫化至360s,逐渐硫化到密封件内部,唇形密封即将到达最大硫化程度,之后将进入返原阶段;硫化到600s时,除O形密封件的内部仍处于硫化阶段,其他位置要么处于最大硫化程度,要么进入返原阶段,硫化程度开始下降,低于最大硫化程度;直到硫化至1200s,硫化进程最慢的O形

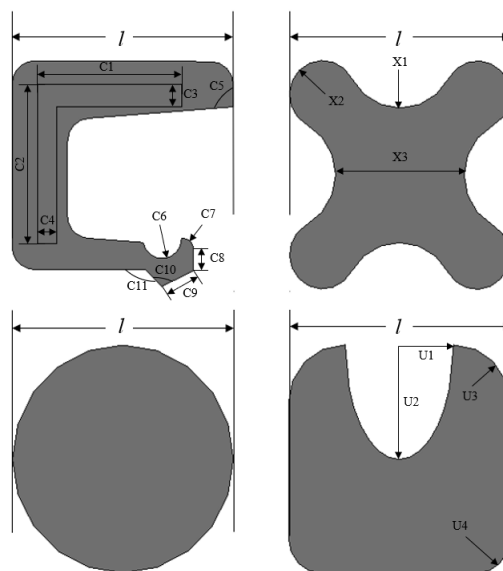


图11 典型密封件结构示意图

Fig.11 Schematic diagrams of four typical 5-millimeter sealing structures

密封件也已经进入返原阶段,若继续硫化则返原更明显,硫化程度将会继续下降。

2.1 截面尺寸

截面尺寸是影响橡胶硫化质量的因素之一,由于橡胶导热性差,热量从橡胶表面向内部传递速度慢^[35],截面尺寸越大,则所需的硫化时间也随之增加。图13给出了不同截面尺寸的密封件硫化程度曲线,可以看出随着截面尺寸的增大,四种密封件硫化程度的差别也越来越大,其中唇形密封的截面面积最小且与模具接触较多,所以它总是最快达到最大硫化程度同时也最快进入返原,相反O形密封的截面面积最大,对应的时间也就最长。而更早达到峰值并快速进入返原,同时也意味着更早且更长时间处于高温环境中,这就加速了多硫交联键的热断裂与主链改性,返原程度的下降更加明显。在图13(d)30mm密封件在160℃下硫化的结果中,对应的唇形密封圈的返原下降程度最大而O形密封圈最小,可以验证这一说法。

但是,这并不代表截面尺寸越大越好,因为随着截面尺寸增大,内外温差和硫化不同步问题也越来越突出。以O形密封件为例,从图14中可以看出,对截面尺寸为5mm的密封件来说,表面和中心位置的硫化程度以及温度基本相同。而对于截面尺寸为20mm的密封件,表面位置先达到硫化温度并快速交联,在表面已经大概硫化了400s后,中心位置才刚刚进入硫化阶段。在图14(b)中表面和中

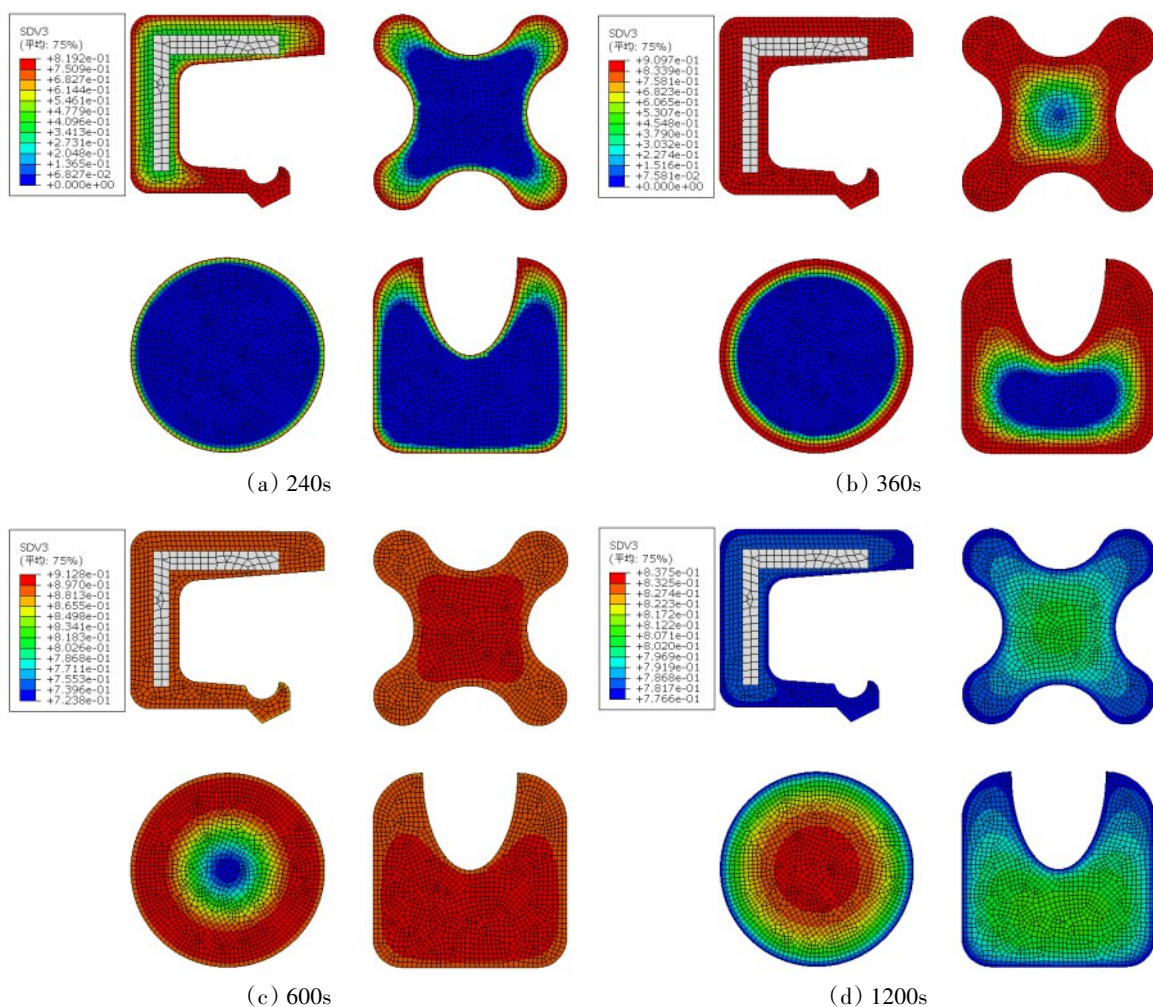


图12 截面尺寸为20mm的密封件在160℃下硫化不同时间的仿真计算结果

Fig.12 Simulation calculation results of a 20mm cross-section seal vulcanized at 160°C for different durations

心硫化程度的交点处,表面位置已经进入了返原阶段,而中心位置仍处于硫化阶段,且并未达到最大硫化程度,这就是在厚橡胶制品中更容易出现的“内部欠硫,表面过硫”并存的现象,所以若在生产中没有选择合适的硫化工艺,比如合适的硫化温度、时间以及设计合理的截面尺寸,导致这种现象的出现,那么橡胶制品的性能和寿命将会受到很大影响。

2.2 反应热

在对不同截面尺寸对硫化过程的影响分析中,对密封件的仿真均未考虑反应热的影响,一般来说橡胶硫化过程中伴随显著的交联反应热,会影响硫化过程中的温度变化,进而对硫化产生影响。本节以在150℃和170℃下考虑10.392J/g的反应热,对不同截面尺寸进行硫化仿真,来分析反应热对硫化过程的影响。

从结果中可以看到,不管截面尺寸多大,有反应热和无反应热得到的硫化程度差距并不大,甚至基本可以忽略不计。这是由于首先本次研究的对象R5602-H55天然橡胶,从试验得到的扭矩曲线(图4)可以知道,它的硫化过程很快,在温度为170℃下,仅需要5分钟即可达到最大硫化程度,并且快速进入返原。而热量的积累是一个缓慢的过程,所以无论在橡胶内部的哪一个位置,当热量积累到一定程度影响硫化时,该处的硫化程度基本已经达到最大硫化程度,能够参与硫化反应的橡胶分子也基本已经反应完全。所以,对于本研究所用R5602-H55天然橡胶来说,反应热对硫化程度的影响并不是很大。其次,整体来说由反应热所导致的温度变化很小,从表面和中心温度对比的曲线中可以看到,超出设定的硫化温度的部分最大不超过5℃,所以对硫化程度的影响很小。但是,对于一些

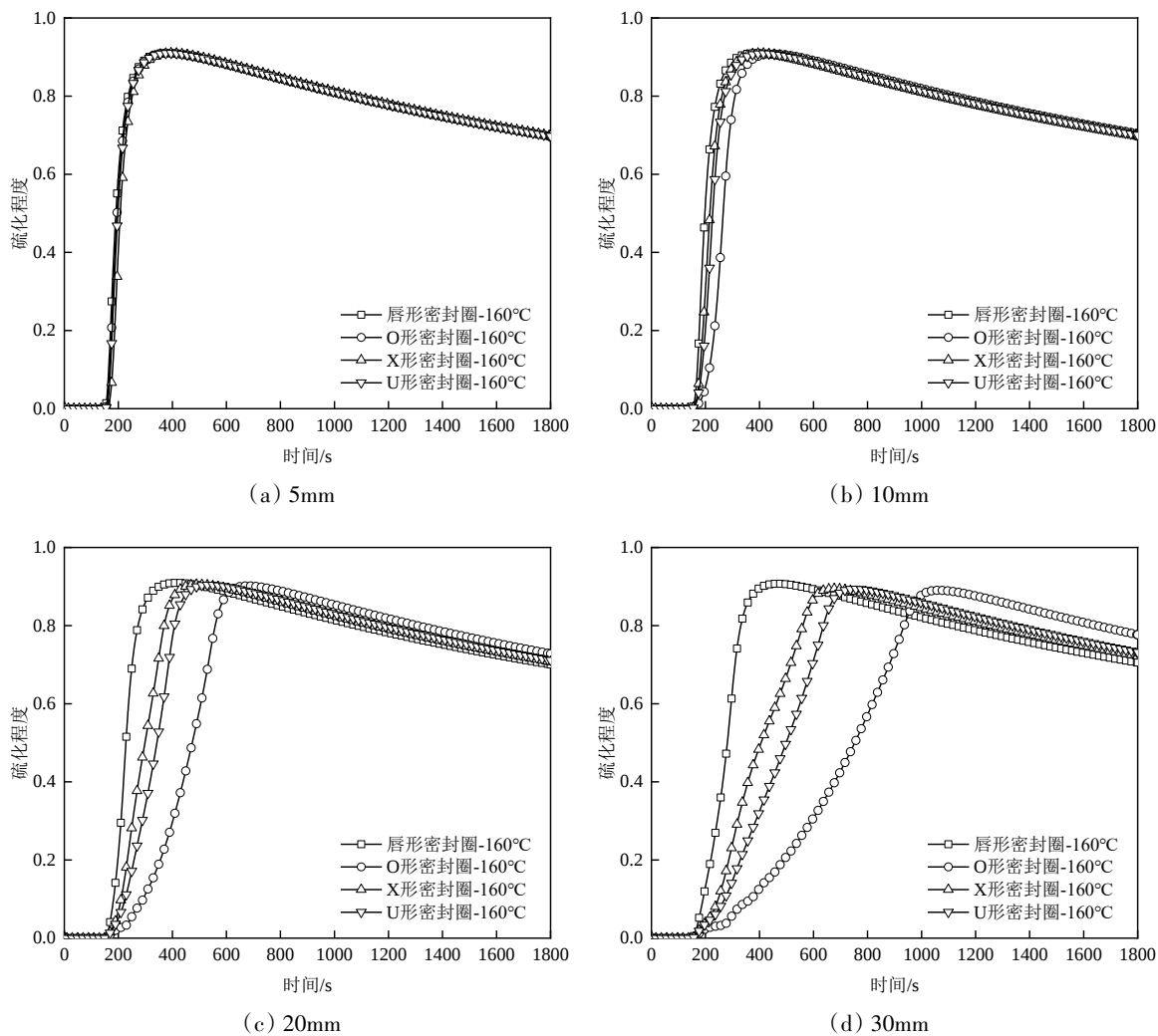


图 13 在 160℃下四种典型密封件不同截面尺寸整体平均硫化程度

Fig.13 Overall average vulcanization degree of four typical seals with different cross-sectional sizes at 160℃

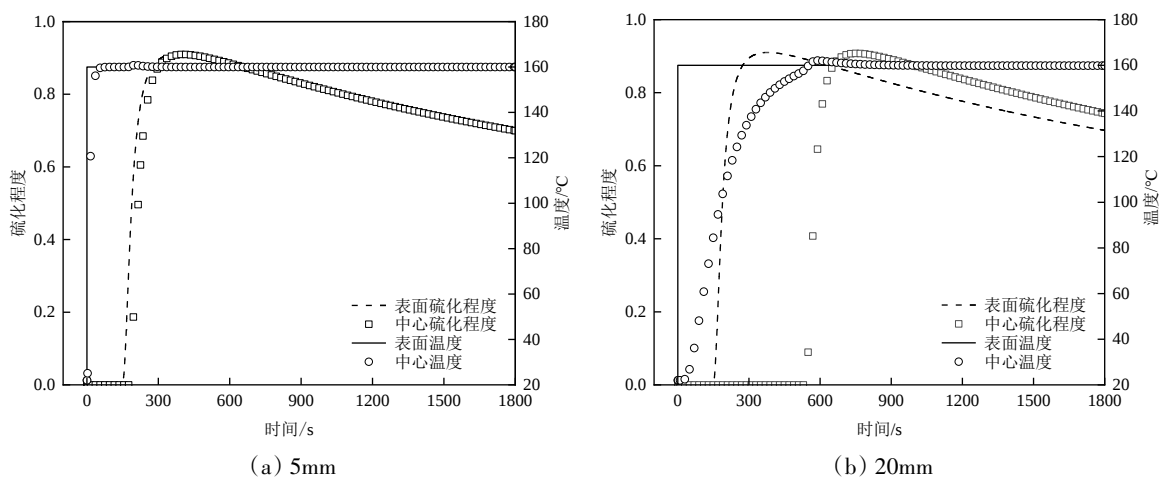


图 14 截面尺寸为5mm和20mm的O形密封件表面和中心硫化程度以及温度趋势对比

Fig.14 Comparison of surface and central vulcanization degrees and temperature trends of O-rings with cross-sectional sizes of 5mm and 20mm

没有返原现象的胶料来说,反应热的影响作用是非常明显的,可以加快硫化进程,更快达到最大硫化程度。

在3种截面尺寸的内外温度曲线对比中,中心位置的温度变化在达到最大时总会出现一些波动,且有时会超过设定的硫化温度,然后再保持稳定。这是由于在硫化过程中胶料会向周围放出热量并且内部不断积聚,使实际温度略高于设定温度,但是随着交联反应的进行,硫化逐渐完成,可反应的橡胶分子与交联剂逐渐消耗,反应速率逐步下降,放热速率随之降低,且在返原阶段可能还会出现吸热的现象,所以温度就会从峰值回落并逐渐稳定在设定的硫化温度。

此外,对于截面尺寸仅5 mm的O形密封件,橡胶硫化时产生的反应热虽然总量不大,但由于橡胶本身导热能力差,热量在短时间内集中在很小的体积内,导致截面中心温度迅速升高并明显高于设定的硫化温度。而对于截面尺寸为30 mm的密封件,虽然硫化反应总放热量更大,但硫化进程相对缓慢,反应热释放也更分散、持续时间更长,同时厚截面橡胶的热容量大、升温速率慢,热量有充足时间通过表层不断向外传导,所以不会出现明显的热量积聚与温度飙升,因此截面中心温度更接近甚至略低于模具设定温度,不会像5mm密封件那样出现明显的温度高于设定硫化温度的现象。

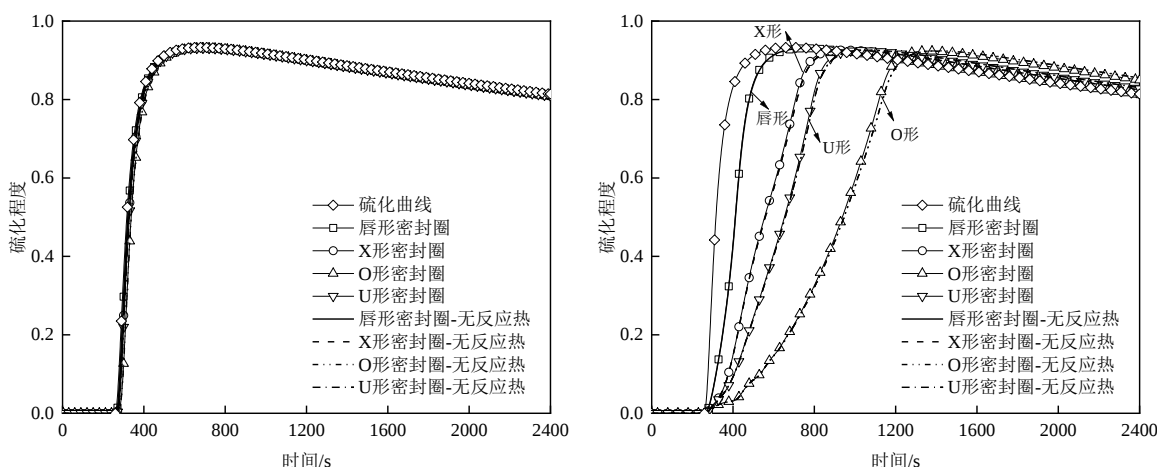


图15 考虑反应热的5mm和30mm密封件在150°C下硫化程度对比

Fig.15 Comparison of the vulcanization degree of 5mm and 30mm seals at 150°C considering the reaction heat

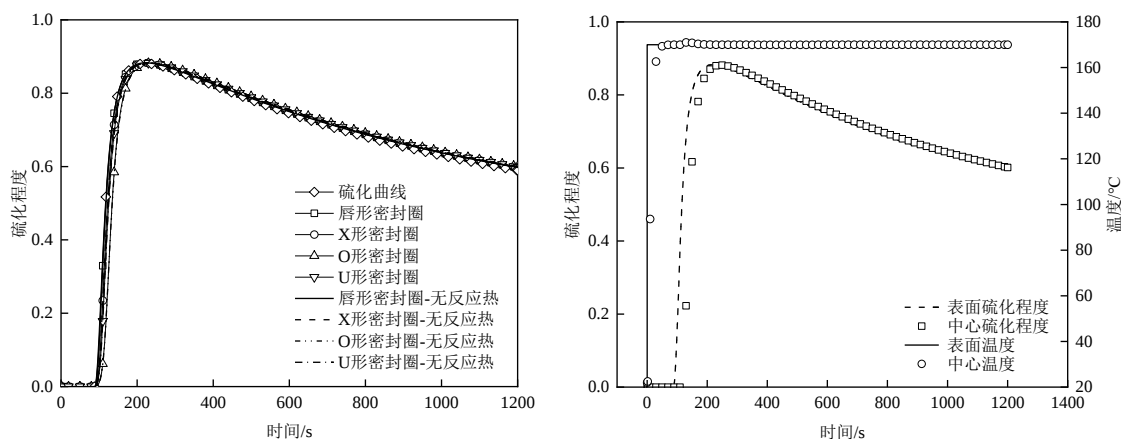


图16 考虑反应热的5mm密封件在170°C下硫化程度以及内外温度与硫化程度对比

Fig.16 Considering the vulcanization degree of a 5mm seal at 170°C, as well as the comparison of internal and external temperatures with the vulcanization degree

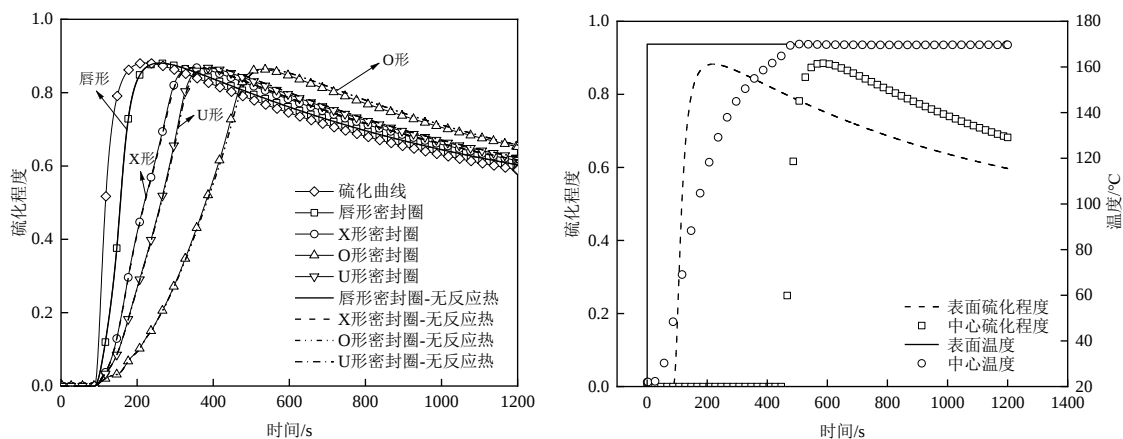


图17 考虑反应热的20mm密封件在170℃下硫化程度以及内外温度与硫化程度对比

Fig.17 Considering the vulcanization degree of a 20mm seal at 170°C, as well as the comparison of internal and external temperatures with the vulcanization degree

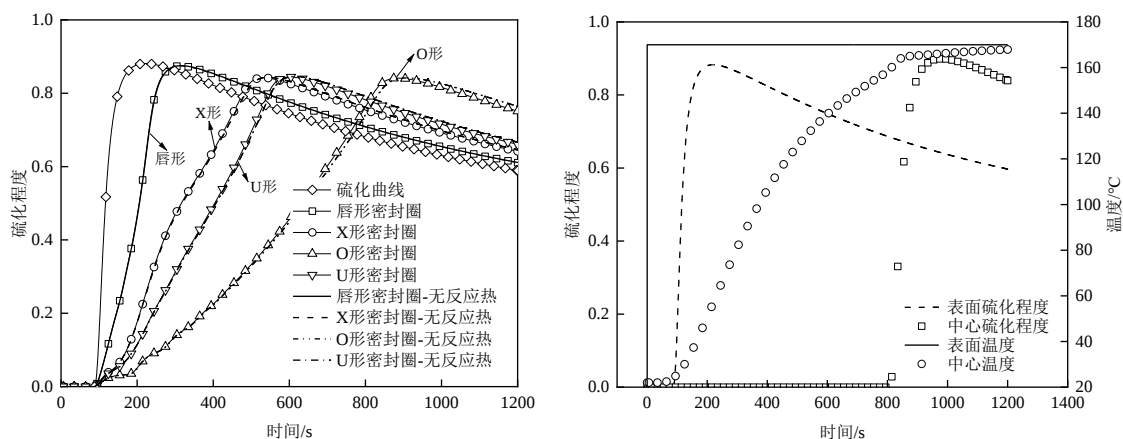


图18 考虑反应热的30mm密封件在170℃下硫化程度以及内外温度与硫化程度对比

Fig.18 Considering the vulcanization degree of a 30mm seal at 170°C, as well as the comparison of internal and external temperatures with the vulcanization degree

2.3 温度

温度是决定橡胶硫化速率与质量的核心工艺参数,直接影响交联反应的快慢、程度及制品最终性能。图19给出了4种尺寸的唇形和O形密封件在不同硫化温度下的硫化程度,不论截面尺寸的大小,温度越高,硫化反应速率越快,硫化程度峰值出现时间越早,如在170℃下表面硫化约200s达到峰值,而150℃下则延后至约400s。

从硫化温度对返原的影响来看,温度越高达到峰值后硫化程度下降斜率越陡,且最终硫化程度越低。所以,温度升高会加快返原进程,同时高温会加速多硫交联键的热断裂与主链降解,使返原启动更早、衰减更快。又因为温度越高,处于高温下的时间也越长,返原程度也越剧烈,从20mm和30mm

的密封件硫化结果来看,170℃下曲线下降速率明显高于150℃,最终的硫化结构稳定性更差。

在生产中最直接的加快生产效率的手段就是提高硫化温度,温度每升高10℃,硫化时间可缩短约30%~50%,但是需要控制温度的大小,尤其是对会出现返原现象的胶料,否则会因过硫而导致性能劣化、截面均匀性下降。以20mm的O形密封件为例,图20给出了在不同硫化温度下密封件表面和中心硫化程度对比,其中温度越高,表面和中心硫化程度达到峰值的时间显著缩短(150℃表面约需600s,170℃仅需约200s),但在该温度区间内,三者的最大硫化程度(约0.9~0.95)差异不大,说明温度主要影响反应速率而非硫化程度的最大值。此外,最重要的是随着温度的升高,表面与中心硫化均匀

性的差异越来越大,甚至在硫化时间选择不当的情况下,同样会出现前面所提到的“内部欠硫,表面过硫”并存的现象。若在同一时刻下内外硫化程度的差距越大,说明密封件整体结构的均匀性越差,这也导致力学性能分布不均,密封件的服役性能可能受到影响。

所以综合来看,在本文的研究中,提升温度可缩短硫化周期、提高生产效率,但会加剧返原现象,降低长期性能稳定性与截面均匀性,而低温硫化虽耗时更长,更利于保证交联结构稳定与截面性能均匀。

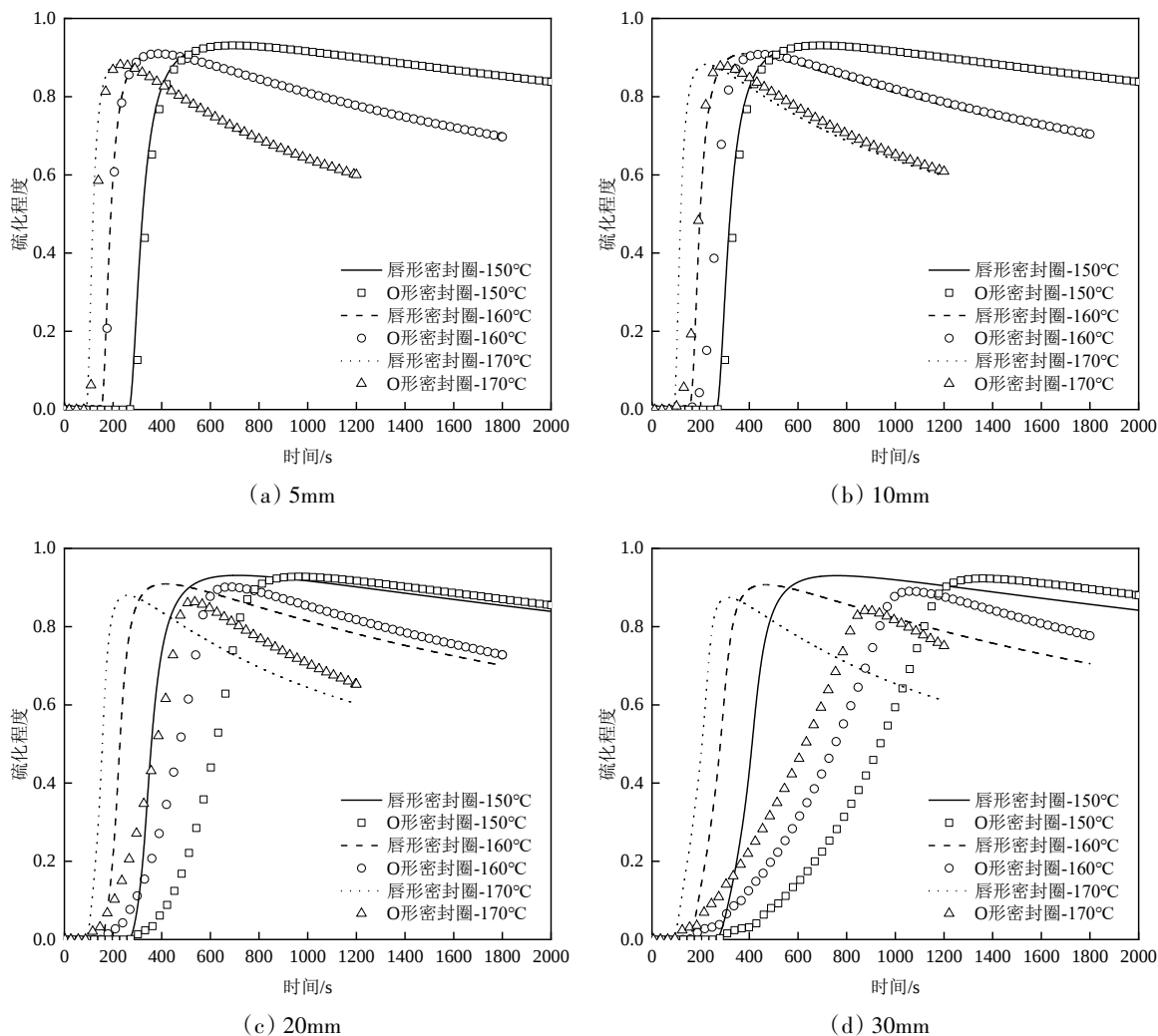


图19 四种尺寸的唇形和O形密封件在不同硫化温度下的硫化程度

Fig.19 Curing degree of lip-shaped and O-shaped seals in four sizes at different vulcanization temperatures

2.4 温度波动

在橡胶硫化生产中,温度波动指的是硫化过程中,实际温度偏离设定目标温度的变化,包括幅度、频率和持续时间三个方面,具体关系如下:

$$T = T_0 + T_b \sin \omega t \quad (23)$$

式中, T_0 为模具平均温度; T_b 为振幅代表环境温度的波动值; ω 为频率代表温度控制系统的调节频率。

对5mm和20mm的O形密封件在155°C和165°C

的硫化,分别设置5°C和10°C的振幅以及0.02、0.2以及2 Hz的波动频率,以此来分析温度波动对橡胶硫化的影响。

对于在设置的三个波动频率下得到的硫化程度曲线,随着波动频率的降低,硫化曲线偏离越明显,在2Hz和0.2Hz下波动曲线与无波动状态差异较小,可以说曲线基本重合,只有在0.02Hz下曲线变化较大,且这个变化随着振幅和模具温度的增大也越来越明显,因为低频波动让胶料长时间处于偏

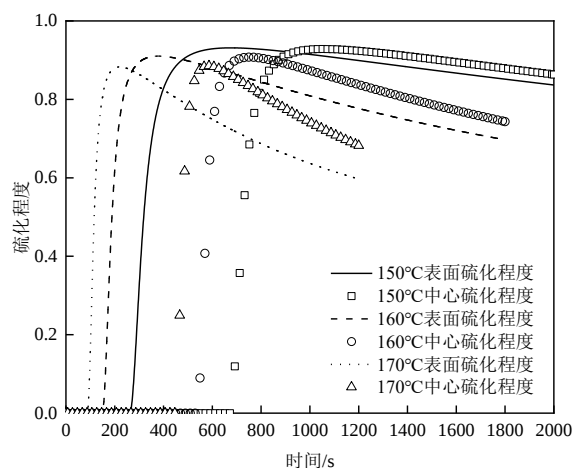


图20 在不同硫化温度下20mm的O形密封件表面和中心硫化程度对比

Fig.20 Comparison of the vulcanization degree at the surface and center of 20mm O-rings at different vulcanization temperatures

离模具温度区间,对硫化反应的干扰较大。整体来看,在直径20mm下的曲线偏离要小于5mm下,小尺寸密封件因传热快,内部温度受模具温度影响较大,但是大尺寸密封件由于传热路径长,内部温度受影响较小,且硫化主要依靠相互传热和反应热的作用,所以随着尺寸的增大,温度波动的影响越小。综合考虑,最好将波动幅度控制在5℃以内并提高控制频率在0.2Hz以上,确保硫化程度均匀且符合预设计要求。

2.5 预热温度

预热温度即在正式进行硫化反应之前,将胶料加热到特定温度的过程。通过这一过程可以达到减少胶料与模具的初始温差,加速硫化反应启动的目的,这也是在生产中常用的提高效率的方法之一。但是预热温度需要设定得当,如果预热温度设置过高,且高于焦烧温度,那么胶料可能在预热阶段就提前发生交联反应,从而影响后续硫化。所以,焦烧温度就是预热温度的上限,在设置时绝对不可以超过焦烧温度。但如果预热温度设置过低,不仅生产效率没得到提升,均匀性也差。总之预热温度的设定必须足以缩短传热时间,并达到均匀升温的目的。

本文设置了三组预热温度进行分析,分别是22、50以及80℃,其结果如图23。具体来看,预热温度越高,则硫化越快,80℃预热与室温22℃下相比,更早到达最大硫化程度。但是对于三种预热温度下的最大硫化程度,两种密封件均呈现一致的结

果,最终峰值高度几乎无差异,这说明预热仅加速了达到最大硫化状态的进程,并未改变交联密度。对于返原阶段,预热温度的改变对返原的影响并不大,在三种预热温度下,返原阶段曲线下落的斜率基本相同,且硫化程度也非常接近。

图24是不同预热温度20mm的O形密封件中心处温度与硫化程度对比,其中80℃预热与室温下22℃相比,中心到达同一温度的时间大概加快了100s左右,虽然加快了中心区的升温效率,减小了热量从表面传导到中心的滞后性,但是从硫化程度的曲线来看,在三种预热温度下差别不大。对本文的研究,如果从提高密封件的质量来看,可以选择80℃的预热温度,但是要兼顾企业生产的经济效益来综合评估。

3 结论

本文建立了涵盖硫化三阶段的动力学模型,并与传热模型耦合,形成了硫化-传热耦合分析模型,基于ABAQUS有限元软件,对橡胶密封件的硫化成型工艺进行了数值模拟分析,探讨了橡胶截面尺寸、硫化温度、反应热、温度波动及预热温度对橡胶密封硫化过程的影响,为橡胶密封件的实际生产提供参考。在本研究条件主要结论如下:

(1)建立的动力学模型可用于带返原的橡胶数值模拟分析,能够较好的预测橡胶最佳工艺参数,为橡胶密封件的实际生产提供参考。

(2)橡胶截面尺寸越小,模具温度越高则硫化过程越快,为加快大截面尺寸橡胶密封的硫化,需合理控制温度,选择合适的硫化时间,否则会加剧“内部欠硫,表面过硫”现象,破坏内部结构均匀性,影响橡胶质量。

(3)温度波动以及预热温度对橡胶硫化的影响不是很大,为得到最佳工艺参数,建议将温度波动幅度控制在5℃以内并提高调节频率在0.2Hz以上。在不考虑生产经济效益的情况下,可以选择适当提高预热温度,如在本文的研究中可选择80℃的预热温度来改善密封件的质量。

(4)为有效控制返原,生产中应优先采用150–160℃的中低温硫化工艺,尽量避免170℃等高温硫化加剧交联键断裂与返原。对于大截面尺寸的橡胶,不宜硫化过长时间,如20mm的O形密封件在160℃下硫化,硫化时间最好不超过1000s,防止长时

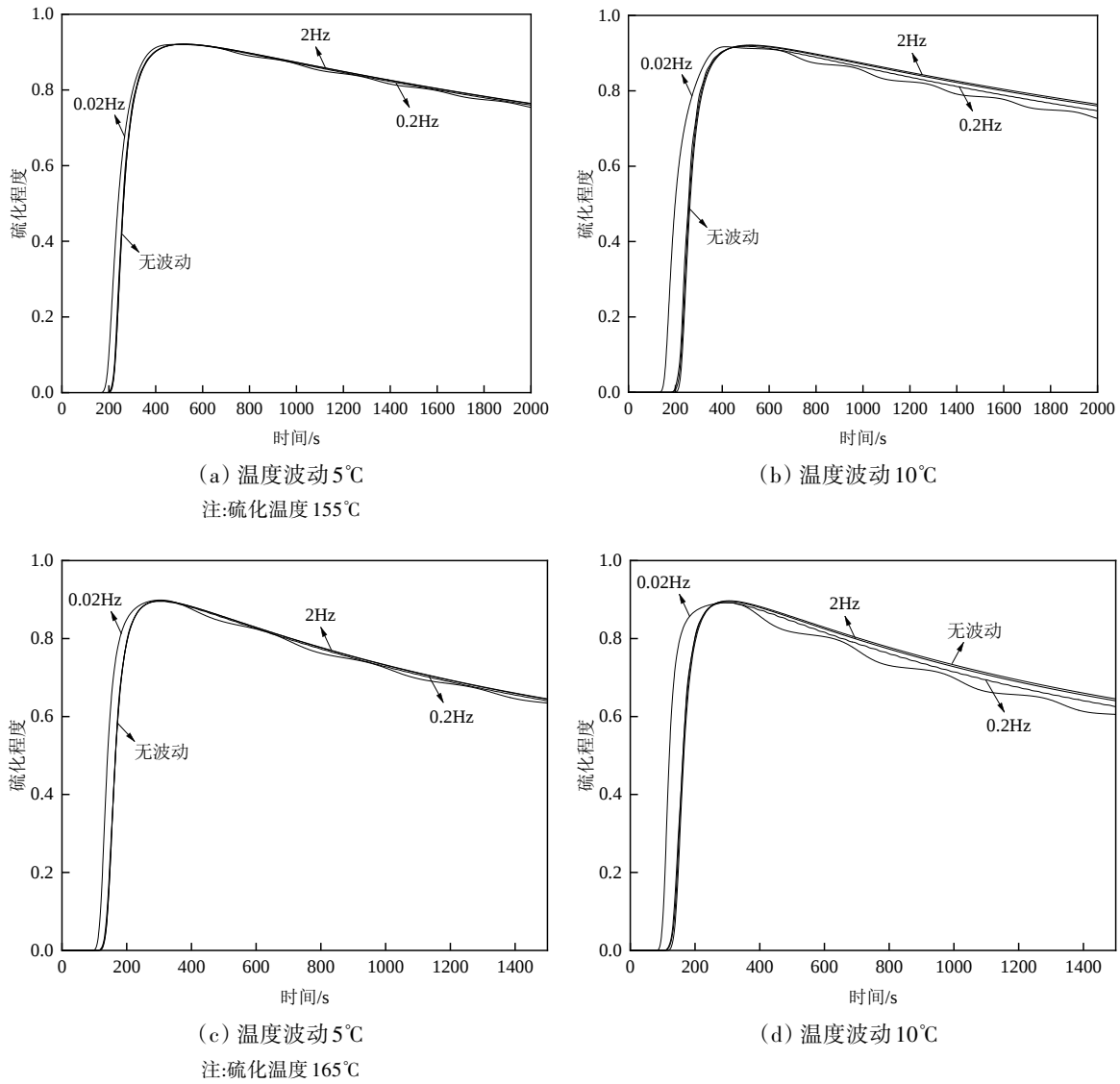
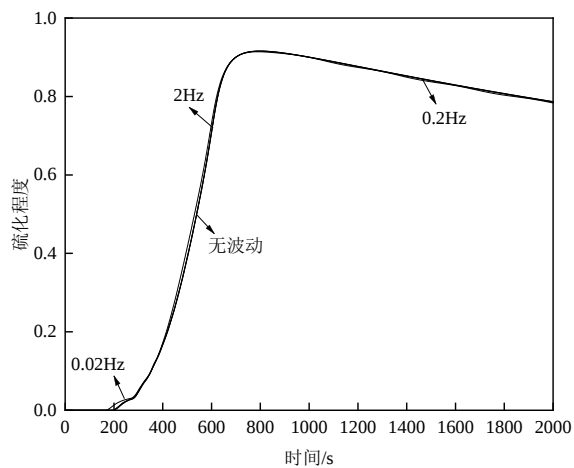


图 21 截面直径 5 mm 的 O 形密封件在不同温度波动情况下的硫化情况

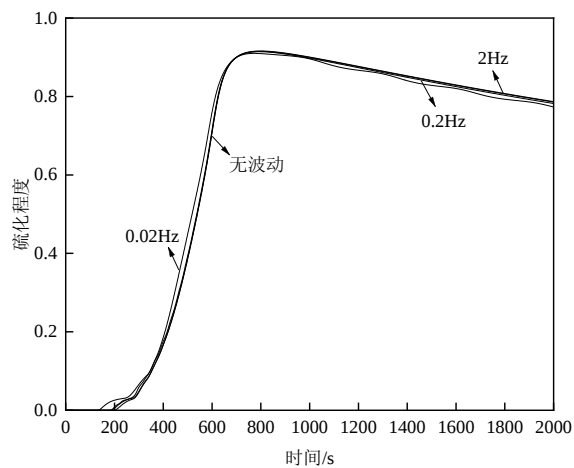
Fig.21 Vulcanization of O-rings with a cross-sectional diameter of 5 mm under different temperature fluctuations

间处于高温状态,在保障硫化效率的同时最大限度抑制返原,获得性能均匀稳定的橡胶制品。

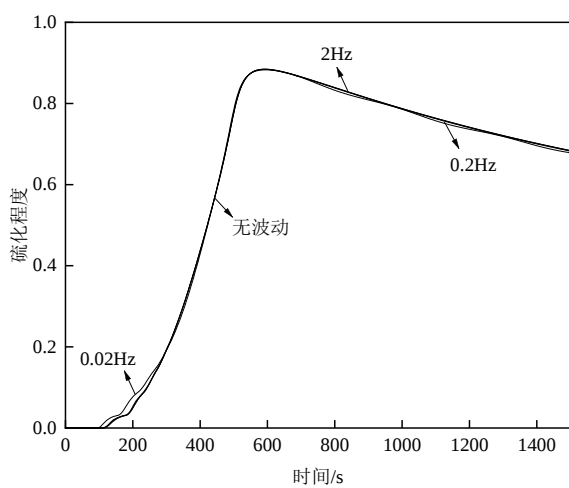


(a) 温度波动 5°C

注:硫化温度 155°C

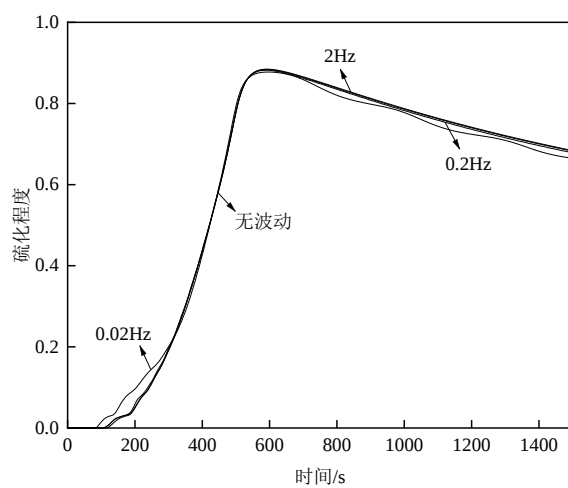


(b) 温度波动 10°C



(c) 温度波动 5°C

注:硫化温度 165°C



(d) 温度波动 10°C

图 22 截面直径 20 mm 的 O 形密封件在不同温度波动情况下的硫化情况

Fig.22 Vulcanization of O-rings with a cross-sectional diameter of 20 mm under different temperature fluctuations

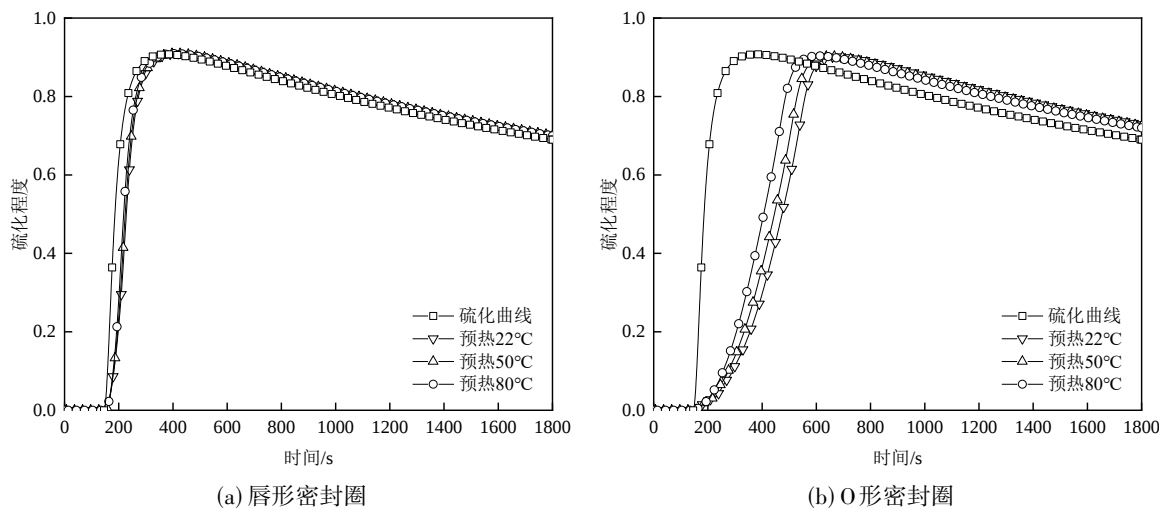


图23 不同预热温度下尺寸20 mm的密封件在160℃下的硫化程度对比

Fig.23 Comparison of the vulcanization degree at 160°C of 20 mm seals under different preheating temperatures

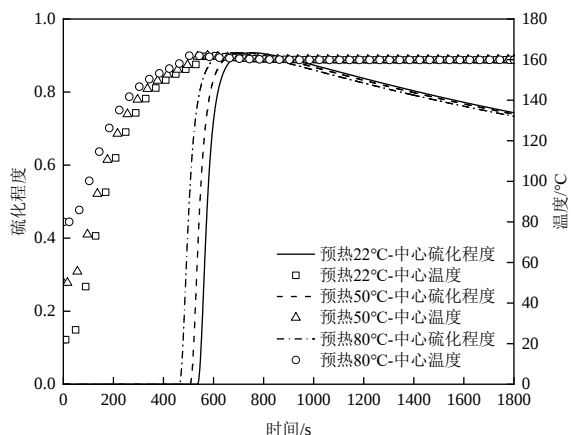


图24 不同预热温度20mm的O形密封件中心处温度与硫化程度对比

Fig.24 Comparison of temperature at the center of 20mm O-ring seals and the degree of vulcanization at different preheating temperatures

参考文献

- [1] 谭桂斌, 兰志成, 欧静. 橡塑密封安全可靠性和完整性的设计控制[J]. 润滑与密封, 2017, **42**(6): 119-125.
Tan G B, Lan Z C, Ou J. Safe and integrity analysis for the reliability design control techniques of rubber and plastic sealing [J]. Lubrication Engineering, 2017, **42**(6): 119-125.
- [2] 朱则刚. 解读橡胶制品的成型方法概要[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2021(2): 39-48.
Zhu Z G. Interpretation the outline of the molding method of rubber products[J]. China Tire Resources Recycling, 2021(2): 39-48.
- [3] 范汝良, 张勇, 张隐西, 等. NR传统硫化体系的抗硫化返原特性[J]. 轮胎工业, 2001, **21**(5): 280-286.
Fan R L, Zhang Y, Zhang Y X, et al. Reversion resistance of conventional curing system for NR[J]. Tire Industry, 2001, **21**(5):

280-286.

- [4] Bornstein D, Pazur R J. The sulfur reversion process in natural rubber in terms of crosslink density and crosslink density distribution[J]. Polymer Testing, 2020, **88**: 106524.
- [5] 黄琛, 范汝良, 张勇, 等. NR硫化返原过程的动力学研究[J]. 橡胶工业, 2000, **47**(4): 195-200.
Huang C, Fan R L, Zhang Y, et al. Kinetics of reversion process in NR vulcanization[J]. China Rubber Industry, 2000, **47**(4): 195-200.
- [6] 戈明亮, 阚长华, 易玉华, 等. 橡胶硫化反应动力学研究概况[J]. 橡胶工业, 2004, **51**(10): 631-635.
Ge M L, Kan C H, Yi Y H, et al. Study on reaction kinetics of rubber vulcanization[J]. China Rubber Industry, 2004, **51**(10): 631-635.
- [7] 蔡茂坤, 郭飞, 李凡珠, 等. 硫化成型工艺对橡胶密封服役性能影响的数值分析: 由材料属性到制品性能[J]. 机械工程学报, 2025, 61.
Cai M K, Guo F, Li F Z, et al. Numerical Analysis of the Effect of Vulcanization Process on the Service Performance of Rubber Seals: from Material Properties to Product Performance[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2025, 61.
- [8] Zhang Z X, Jia X H, Guo F, et al. Numerical analysis of heat transfer and chemical reaction coupling in the rubber seal vulcanization process[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2022, **95**(2): 342-358.
- [9] Zhang Z X, Guo F, Song W, et al. Empirical correction of kinetic model for polymer thermal reaction process based on first order reaction kinetics[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, **38**: 132-144.
- [10] Zhang Z X, Jia X H, Guo F, et al. Effect of vulcanization on the tribological behavior and sealing performance of EPDM seals: Experimentation and simulation[J]. Tribology International, 2021, **164**: 107219.
- [11] 李咏吟. 橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合 I. 有返原现象的硫化曲线[J]. 合成橡胶工业, 1995, **18**(1): 29-31.
Li Y J. A mathematical model of rubber vulcanization curve change i. vulcanization curve for reversion characteristic[J]. China

- Synthetic Rubber Industry, 1995, **18**(1): 29–31.
- [12] 李咏今. 橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合Ⅱ. 转矩上升的硫化曲线[J]. 合成橡胶工业, 1995, **18**(3): 168–170.
- Li Y J. A mathematical model fitting of rubber vulcanization curves Ⅱ. vulcanization curves for rotative moment always rising [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1995, **18**(3): 168–170.
- [13] 李咏今. 橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合Ⅲ. 平坦型的硫化曲线[J]. 合成橡胶工业, 1997, **20**(2): 108–111.
- Li Y J. A mathematical model of rubber vulcanization curve change Ⅲ. vulcanization curve for smooth type[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1997, **20**(2): 108–111.
- [14] Chen M M, Zhou Y, Shen Z X, et al. A crosslinking kinetic model considering reversion effect with verification and its application in thick rubber vulcanization process[J]. Polymer, 2023, **287**: 126443.
- [15] Pianese G, Milani G, Milani F. Kinetic mathematical model with induction and reversion for the vulcanization of natural rubber and ethylene propylene diene monomer blend[J]. Polymer Testing, 2024, **131**: 108339.
- [16] Lopes H, Silva S P, Carvalho J P, et al. A new modelling approach for predicting process evolution of cork–rubber composites slabs vulcanization[J]. Scientific Reports, 2022, **12**: 8002.
- [17] 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.
- [18] 周池楼, 梁宇涛, 郑益然. CB、SC 填料对临氢密封用丁腈橡胶力学性能的影响[J]. 天然气工业, 2026, **46**(1): 197–205.
- Zhou C L, Liang Y T, Zheng Y R. Influence of CB and SC fillers on the mechanical performance of nitrile butadiene rubber used for hydrogen–exposed sealing[J]. Natural Gas Industry, 2026, **46**(1): 197–205.
- [19] 何铭彬, 黄若铭, 陈朝晖, 等. 抗硫化返原剂的合成与应用[J]. 弹性体, 2022, **32**(2): 67–71.
- He M B, Huang R M, Chen Z H, et al. Synthesis and application of anti–reversion agents[J]. China Elastomerics, 2022, **32**(2): 67–71.
- [20] Pianese G, Milani G, Milani F. Prediction of the optimal vulcanization of a fiber–reinforced elastomeric isolator made of natural rubber–ethylene propylene diene monomer blend[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, **63**(8): 2421–2443.
- [21] Lubura J, Kojić P, Pavličević J, et al. A novel approach for simulation and optimization of rubber vulcanization[J]. Polymers, 2023, **15**(7): 1750.
- [22] 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.
- Wang G L, Fu N J, Zhang J, et al. Simulation of the radial tire curing process based on K–R kinetic model[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2013, **43**(3): 659–664.
- [23] 张建, 唐文献, 王国林, 等. 一种橡胶硫化有限元分析方法[J]. 橡胶工业, 2012, **59**(7): 401–407.
- Zhang J, Tang W X, Wang G L, et al. Finite element modeling of rubber curing process[J]. China Rubber Industry, 2012, **59**(7): 401–407.
- [24] 文将儒, 李凡珠, 杨海波, 等. 圆柱形橡胶试样硫化过程的有限元分析与实验研究[J]. 中国塑料, 2020, **34**(3): 40–47.
- Wen J R, Li F Z, Yang H B, et al. Finite element simulation and experimental study of vulcanization process for cylindrical rubber specimens[J]. China Plastics, 2020, **34**(3): 40–47.
- [25] Han I S, Chung C B, Kang S J, et al. A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds[J]. Polymer (Korea), 1998, **22**(2): 223–230.
- [26] 郭飞, 张兆想, 宋炜, 等. 橡胶硫化过程数值模拟研究进展[J]. 化工学报, 2020, **71**(8): 3393–3402.
- Guo F, Zhang Z X, Song W, et al. Research progress in numerical simulation of rubber vulcanization[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(8): 3393–3402.
- [27] Bera O, Pavličević J, Ikonić B, et al. A new approach for kinetic modeling and optimization of rubber molding[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, **61**(3): 879–890.
- [28] Sherwood T K. Heat transfer in the vulcanization of Rubber^I[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1928, **20**(11): 1181–1185.
- [29] 高长云, 唐跃, 吕柏源. 轮胎硫化中的传热分析[J]. 轮胎工业, 2002, **22**(6): 364–367.
- Gao C Y, Tang Y, Lü B Y. Analysis of heat transfer during tire vulcanization[J]. Tire Industry, 2002, **22**(6): 364–367.
- [30] 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.
- [31] 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.
- Zhao S G, Zhang P, Deng T, et al. Numerical model of tire vulcanization process[J]. Tire Industry, 2001, **21**(10): 617–622.
- [32] 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.
- Zhang M F, Zhang L, Li X C, et al. Simulation and experimental study on non–isothermal vulcanization process of thick–walled rubber products[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(4): 2065–2075.
- [33] 张兆想, 蔡茂坤, 任志英, 等. 温度及其波动对橡胶密封硫化过程影响的仿真分析[J]. 化工学报, 2024, **75**(2): 715–726.
- Zhang Z X, Cai M K, Ren Z Y, et al. Numerical analysis of the effect of temperature and its fluctuations on the vulcanization process of rubber seals[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(2): 715–726.
- [34] 曹峰, 黄中琰, 董文武. 利用差示扫描量热仪评价橡胶的硫化程度[J]. 世界橡胶工业, 2013, **40**(9): 38–41.
- Cao F, Huang Z Y, Dong W W. Evaluation of vulcanization degree of rubber by differential scanning calorimeter[J]. World Rubber Industry, 2013, **40**(9): 38–41.
- [35] 张波, 曾凡伟, 刘志坡. 浅谈橡胶厚制品传热与硫化程度的影响因素[J]. 世界橡胶工业, 2015, **42**(9): 1–6.
- Zhang B, Zeng F W, Liu Z P. Discussion of effecting factors on heat transfer and state of cure for thick rubber products[J]. World Rubber Industry, 2015, **42**(9): 1–6.