
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗРАБОТКИ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

УДК 675.92.028.3

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

С. Г. Тихомиров, О. В. Карманова, В. К. Битюков, А. А. Маслов

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

Аннотация. Разработана методика расчета определения оптимального времени вулканизации резиновых смесей. Численное моделирование процесса вулканизации осуществлено путем решения задачи определения температурного поля в изделии и построение на базе этого поля кинетики вулканизации. Математическая модель включает в себя уравнения теплопроводности и кинетики процесса. Решение уравнения теплопроводности осуществлено с помощью явной конечно-разностной схемы, решение системы кинетики вулканизации произведено методом Рунге-Кутты, решение уравнения определения степени вулканизации получено методом дихотомии. Представлена модель информационных потоков. Для реализации предложенной методики создано специальное программное обеспечение с использованием языка программирования C++. В качестве интегрированной среды использован лицензионный программный продукт «Borland C++ Builder».

Ключевые слова: вулканизация, оптимальное время, программное обеспечение, численное моделирование.

Annotation. a method of calculating the optimal time of vulcanization of rubber compounds has been Developed. Numerical simulation of the vulcanization process is carried out by solving the problem of determining the temperature field in the product and building on the basis of this field the kinetics of vulcanization. The mathematical model includes the equations of thermal conductivity and kinetics of the process. The solution of the thermal conductivity equation is carried out using an explicit finite-difference scheme, the solution of the system of kinetics of vulcanization is made by Runge-Kutta method, the solution of the equation for determining the degree of vulcanization is obtained by dichotomy. The model of information flows is presented. To implement the proposed method, a special software using the C++ programming language was created. The licensed software product "Borland C++ Builder" was used as an integrated environment.

Keywords: vulcanization, optimal time, software, numerical modeling.

ВВЕДЕНИЕ

Технологический процесс вулканизации резиновых изделий характеризуется большим потреблением энергии. В этой связи одним из основных направлений снижения себестоимости резиновых изделий является

интенсификация процесса вулканизации. С практической точки зрения вулканизацию целесообразно проводить как можно в более короткие сроки, чтобы обеспечить высокую производительность соответствующего оборудования. В то же время для получения резиновых изделий с требуемым комплексом свойств необходимо создать условия для формирования в вулканизате оптимальной пространственной структуры [1].

© Тихомиров С. Г., Карманова О. В., Битюков В. К., Маслов А. А., 2018

Вопросами моделирования процесса вулканизации посвящено большое количество работ [2]–[10]. Однако при моделировании теплофизических свойств принимается, что теплофизические параметры резиновых смесей не зависят от условий проведения процесса. В то же время экспериментально подтверждено [11], что вышеперечисленные параметры являются функциями температуры, т. е. изменяются во времени и пространстве в процессе вулканизации изделия. Кроме того общепринятая кинетическая схема процесса вулканизации Корана [12] требует уточнения, поскольку не учитывает реакции, описывающие образование и деструкцию лабильных полисульфидных связей, внутримолекулярную циклизацию и другие реакции, приводящие к модификации макромолекул, образование макрорадикалов и их реакцию с подвесками действительного агента вулканизации.

Вулканизация массивных резиновых изделий в большинстве случаев протекает в условиях нестационарных (переменных во времени) температур и, следовательно, степень вулканизации по всему сечению изделия различна. Для многоэлементных изделий сложной конфигурации, например, автомобильных покрышек, вулканизация представляет собой вариант теплового процесса [2], в ходе которого скорость изменения температуры внутри резинового элемента зависит от множества факторов: теплофизических характеристик формы, размера вулканизуемого изделия, условий теплообмена, вида теплоносителя. На скорость изменения температуры может оказать влияние тепловой эффект вулканизации, обусловленный природой и содержанием вулканизирующего агента [3]–[4].

Степень вулканизации резин в изделиях зависит как от их вулканизационных характеристик, так и от температуры теплоносителя, его теплового сопротивления, продолжительности вулканизации, общей толщины изделия, его конфигурации, расстояния, на котором находится резиновая смесь от обогреваемой поверхности изделия, теплофизических характеристик резин [7]. Определение оптимальных режимов вулканизации экспериментальными методами нецелесообразно,

поскольку требует значительных затрат времени и материальных ресурсов, что связано с использованием вулканизационного оборудования и самих изделий. Результаты их маловоспроизводимы и возможность варьирования режимов вулканизации ограничена. Для разработки режимов процесса вулканизации наиболее эффективным и экономически выгодным является применение расчетных методов, основанных на современных теоретических представлениях о теплопередаче и кинетике вулканизации.

Целью исследования являлась разработка математического описания вулканизации с учетом изменения теплофизических параметров как функции температуры и уточненной кинетической схемы процесса. Разработка методики расчета и программного обеспечения для определения оптимального времени вулканизации резиновых смесей с использованием предложенной математической модели.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Под оптимальным временем вулканизации принимали время достижения максимума на кинетической кривой вулканизации. В силу малой теплопроводности резины и неоднородного распределения температуры время прогрева зависит от толщины изделия. В виду неравномерности прогрева в отдельных зонах образца, расположенных вблизи поверхностей нагрева реакция вулканизации может быть завершена. В то же время в трудно прогреваемых зонах, так называемых, холодных точках, реакция структурирования может начинаться на начальном этапе. Таким образом, оптимальное время достижения конца вулканизации в разных точках сечения образца будет различным [14]. В этой связи возникает необходимость в формировании критерия оптимальности времени вулканизации применительно ко всему изделию в целом.

Анализ экспериментальных данных показал, что существует области, где степень вулканизации минимальна, при этом данные области являются источниками, как технологических (образование пузырей), так и эксплуатационных (расслоение изделия при недовул-

канизации, трещины при перевулканизации) дефектов. Поэтому в качестве критерия оптимального времени вулканизации принимаем время, за которое достигается максимум степени вулканизации. В рассматриваемом случае такой точкой будет точка, расположенная в середине изделия (рис. 3) на расстоянии $L/2$ от нагревательных элементов. На рис. 1–3: L – толщина изделия; X – степень вулканизации.

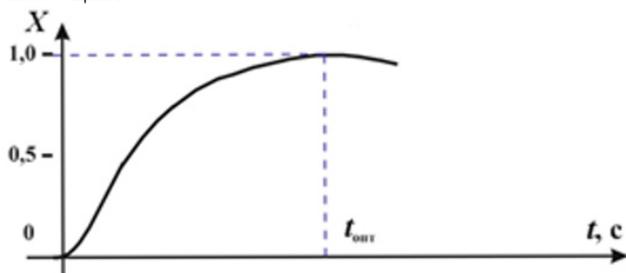


Рис. 1. Оптимальное время вулканизации вблизи нагревательного элемента

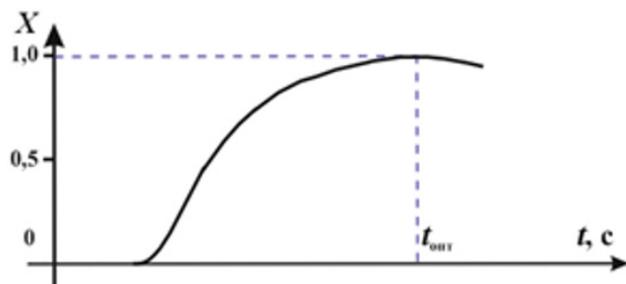


Рис. 2. Оптимальное время вулканизации на расстоянии $L/4$ от нагревательного элемента

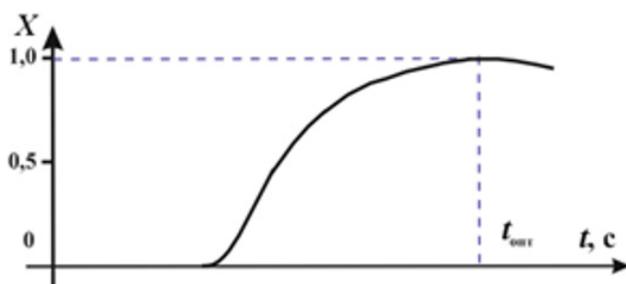


Рис. 3. Оптимальное время вулканизации на расстоянии $L/2$ от нагревательного элемента

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Численное моделирование процесса вулканизации предполагает решение двух взаимосвязанных задач: задачу определения тем-

пературного поля в изделии и построение на базе этого поля кинетики вулканизации. В основу методики расчета температурного поля принята математическая модель, представленная уравнением теплопроводности [13]:

$$C(T) \cdot \frac{\partial T(l,t)}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T(l,t)}{\partial l^2} + q(l,t), \quad (1)$$

$$l \in [0, L], t \in [0, t_k].$$

при заданных начальном и граничном условиях (2)–(3)

$$T(l, 0) = T_0(l), l \in [0, L]. \quad (2)$$

$$T(0, t) = T_B(t), T(L, t) = T_H(t), t \in [0, t_k]. \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3) $T(l, t)$ – температура; $q(l, t)$ – плотность тепловыделения в точке $l \in [0, L]$ в момент времени t :

$$q(l, t) = q_0 \cdot m_s \cdot \frac{\partial X(l, t)}{\partial t} \quad (4)$$

$$C(T) = C_0 + T \cdot C_1 \quad (5)$$

$X(l, t)$ – степень завершенности процесса вулканизации; q_0 – коэффициент тепловыделения; m_s – массовая доля серы в смеси; L – толщина изделия; t_k – конечный момент времени; $C(T)$ – коэффициент объемной теплоемкости, зависимость которого от температуры аппроксимируем линейной функцией вида (5); λ – коэффициент теплопроводности;

$$T_B(t) = T_H(t) = \begin{cases} k_H \cdot t + T_0 & \text{при } t \leq t_H, \\ T_{\text{вулк}} & \text{при } t_H < t \leq t_{\text{вулк}}, \\ T_{\text{вулк}} - k_{\text{ост}} \cdot t & \text{при } t > t_{\text{вулк}}. \end{cases} \quad (6)$$

где k_H , t_H – скорость и время нагрева; $T_{\text{вулк}}$, $t_{\text{вулк}}$ – температура и продолжительность вулканизации; $k_{\text{ост}}$ – скорость остывания изделия.

В настоящей работе предложена формальная кинетическая схема, дополненная новыми стадиями, учитывающими термофлуктуационный распад макромолекул на начальном этапе вулканизации и учитывающая взаимодействие образовавшихся активных радикалов с действительным агентом вулканизации. Совокупность реакций, протекающих в процессе вулканизации, описывается системой дифференциальных уравнений вида [14]:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 \cdot C_A - k_4 \cdot C_A \cdot C_{B^*}, \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B + \beta \cdot k_4 \cdot C_A \cdot C_{B^*} + \\ &\quad + k_4 \cdot C_{R^*}, \\ \frac{dC_{B^*}}{dt} &= k_2 \cdot C_B - (k_3 + k_5 + k_7) \cdot C_{B^*} + \\ &\quad + k_6 \cdot C_{VuLab} - k_4 \cdot C_A \cdot C_{B^*}, \\ \frac{dC_{VuSt}}{dt} &= \alpha \cdot k_3 \cdot C_{B^*}, \\ \frac{dC_{VuLab}}{dt} &= \gamma \cdot k_5 \cdot C_B - k_6 \cdot C_{VuLab}, \\ \frac{dC_C}{dt} &= \delta \cdot k_7 \cdot C_{B^*}, \\ \frac{dC_{R^*}}{dt} &= k_8 \cdot C_R - k_9 \cdot C_{R^*}, \\ \frac{dC_R}{dt} &= -k_8 \cdot C_R. \end{aligned} \right. \quad (7)$$

где C_A – концентрация действительного агента вулканизации; C_B и C_{B^*} – концентрации предшественника сшивания и его активной формы, соответственно; C_S – концентрация внутримолекулярно связанной серы; C_{VuSt} и C_{VuLab} – концентрации стабильных и лабильных узлов вулканизационной сетки – соответственно; C_R – концентрация каучука; C_{R^*} – концентрация макрорадикала каучука, образовавшийся в результате термофлуктуационного распада; $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ – стехиометрические коэффициенты; k_1, k_2, \dots, k_9 – константы скорости реакций.

Предполагается, что в результате химических реакций происходит структурирование как элементов исходной полимерной матрицы, так и продуктов ее реакции. Поэтому изменение констант скоростей процесса от температуры описывается в предлагаемой модели обобщённым уравнением Аррениуса:

$$k_i(T) = k_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right), \quad (8)$$

$$i = 1, 2, \dots, 9.$$

где E_i – энергия активации i -й элементарной реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Начальные концентрации определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} C_A(0) &= \zeta \cdot [S_8] \cdot [A_C] \cdot [Akt]^0 \cdot [C_R(0)]^n; \\ C_R(0) &= R^n; \\ C_B(0) &= C_{R^*}(0) = C_{VuSt}(0) = C_{VuLab}(0) = \\ &= C_C(0) = C_{R^*}(0). \end{aligned} \quad (9)$$

Степень вулканизации определяется величиной концентрации вулканизационных узлов относительно максимальной плотности поперечного сшивания в виде функции времени:

$$X(l, t) = \frac{[C_{VuSt}(l, t) + C_{VuLab}(l, t)]}{C_{\max}}, \quad (10)$$

$$C_{\max} = \max_{t \in [0, t_{\max}]} [C_{VuSt}(l, t) + C_{VuLab}(l, t)].$$

Параметры $k_H, t_H, T_{вулк}, t_{вулк}, k_{ост}$ определяют технологический режим процесса вулканизации. Под оптимальным режимом процесса будем понимать величину продолжительности вулканизации $t_{вулк} = t^{opt}$, при которой степень вулканизации в т.н. «холодной» точке изделия (точке $l = L/2$) достигает заданного значения α (обычно значение α полагается 0,95–0,98). Величину t^{opt} определим из решения уравнения

$$X(L/2, t_k) = \alpha. \quad (11)$$

Решение системы уравнений (1)–(6) осуществлено с помощью явной конечно-разностной схемы [7–8], для обеспечения устойчивости решения интервалы дискретизации выбираются из условия (12)

$$\Delta t \leq C_0 \cdot \frac{\Delta t^2}{2 \cdot \lambda}. \quad (12)$$

Решение системы (7)–(10) – реализовано методом Рунге – Кутты, решение уравнения (11) получено методом дихотомии.

3. МОДЕЛЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ПОТОКОВ

Для технической реализации программного обеспечения (ПО) на основе его структурной схемы (рис. 4) составлена модель информационных потоков с применением CASE технологий (рис. 5). При работе оператор вводит исходные данные о составе испытуемого

изделия, которые представлены кортежем $\langle S8, Ac, Act, R \rangle$, где $S8$ – массовая доля серы; Ac – массовая доля ускорителя; Act – массовая доля активатора (оксид цинка); R – массовая доля макрорадикала каучука. Исследователь может корректировать кортежи вспомогательных параметров расчёта: $\langle KK \rangle$, $\langle EE \rangle$, $\langle Const \rangle$, $\langle ThermoP \rangle$, $\langle Time \rangle$, $\langle Z \rangle$. Кортежи: $KK = \langle k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9 \rangle$ – значения предэкспонент констант скоростей реакций; $EE = \langle E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9 \rangle$ – значения энергий активаций; $Const = \langle alf, bet, gam, del, et, tet, dz \rangle$ – значения стехиометрических коэффициентов; $ThermoP = \langle C0, C1, L0, L1, Tv, Tn, Tc, L, q_0 \rangle$, $\langle C0, C1 \rangle$ – параметры для оценки коэффициента объёмной теплоемкости изделия; $\langle L0, L1 \rangle$ – параметры для оценки коэффициента объёмной теплопроводности изделия; $\langle Tv, Tn, Tc \rangle$ – значения температур на верхней, нижней частях и в центре изделия, соответственно; L – высота изделия, м; q_0 – коэффициент тепловыделения; $\langle Time \rangle = \langle tn, tk, dt \rangle$ – параметры продолжительности процесса; Z – заданное значение степени вулканизации в «холодной» точке образца. Результаты расчёта представляются кортежем $\langle Results \rangle = \langle X, t \rangle$, где X – значение степени вулканизации, t – время, сек.

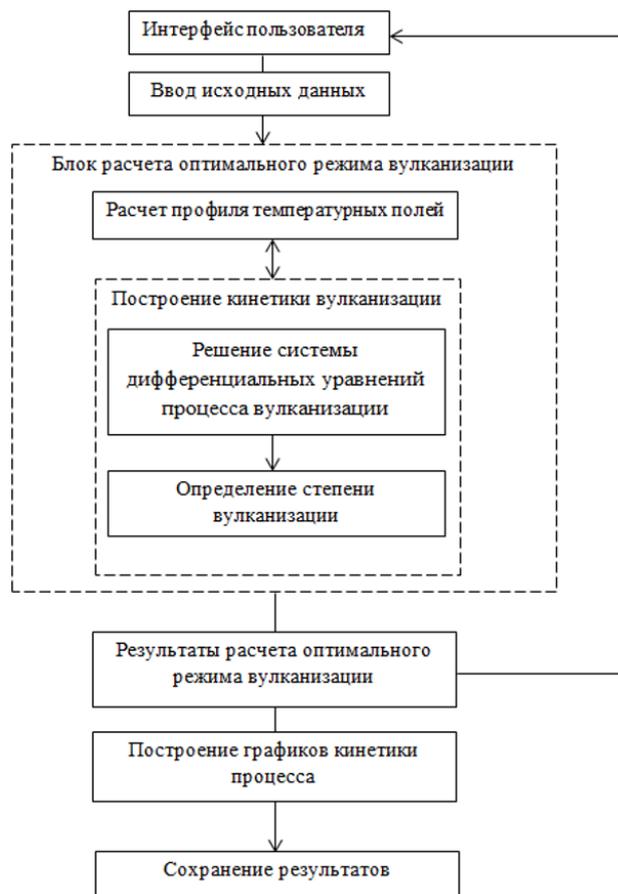


Рис. 4. Структурная схема ПО «Определение оптимального режима вулканизации резиновых смесей»

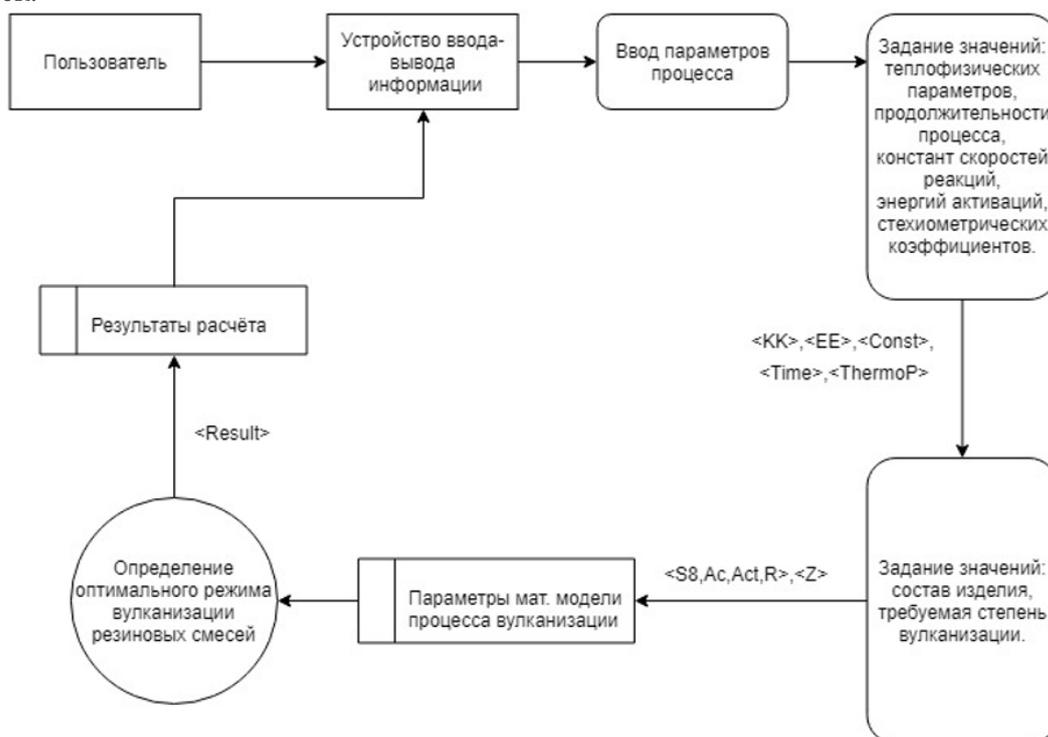


Рис. 5. DFD модель информационных потоков программного обеспечения

4. ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ НА МОДЕЛЬНОМ ПРИМЕРЕ

Предложенная методика реализована с помощью специального программного обеспечения. Для создания ПО использовался язык программирования C++. Выбор языка программирования обусловлен тем, что он обладает средствами создания программных продуктов любого назначения – от низкоуровневых утилит и драйверов до сложных программных комплексов различного назначения. В качестве интегрированной среды использован лицензионный программный продукт «Borland C++ Builder».

На начальном этапе для ввода исходных данных, для этого необходимо открыть пункт меню «Расчет оптимального режима». На экране монитора пользователя появится окно (рис. 6), в котором содержится информация о значениях констант реакций и теплофизических параметров процесса вулканизации. Так же в данном окне отображаются: заданное значение степени вулканизации в «холодной» точке образца и продолжительность процесса. Представленные данные могут быть скорректированы пользователем. После подтверждения значений заданных параме-

тров, пользователь переходит в пункт меню «Графики». В соответствующем окне (рис. 7) представлено рассчитанное значение времени, необходимого для достижения заданного значения степени вулканизации в «холодной» точке испытуемого изделия. На экране могут быть отображены графики зависимости степени вулканизации от времени, как на границах образца, так и в центре изделия. Разработанный программный продукт позволяет сохранять полученные результаты в рабочем файле путем активации подпункта «Сохранить» пункта меню «Файл».

5. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 6–7 представлена реализация модельного примера, где при заданном значении степени вулканизации в «холодной» точке образца (0,98) рассчитанное значение оптимального времени вулканизации составило 2354 секунды (39,2 минуты). Априорное значение времени вулканизации принималось 45 минут. Результаты расчёта позволяют сделать вывод, что процесс вулканизации можно завершить на 5 минут раньше. Это позволит сэкономить электроэнергию и повысить производительность на 10 %.

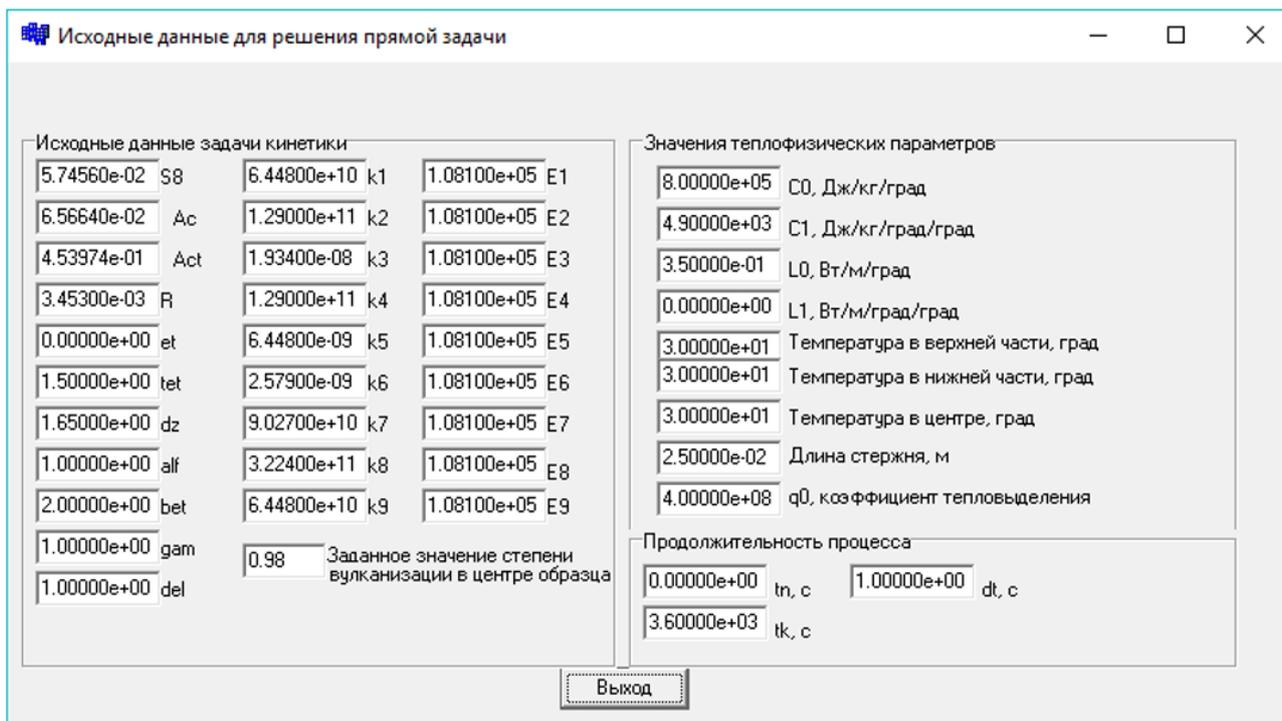


Рис. 6. Окно программы «Исходные данные»

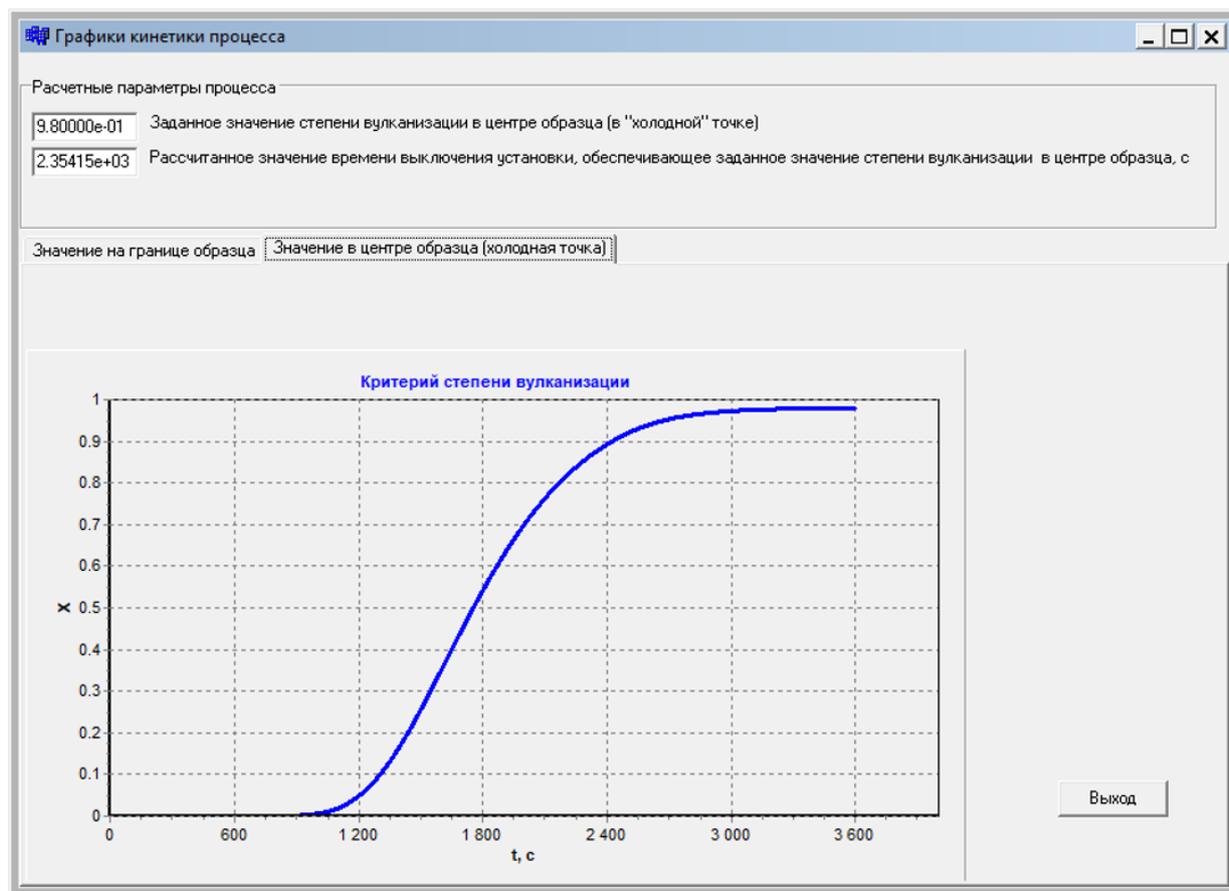


Рис. 7. Окно программы «Графики»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанное специальное программное обеспечение может быть использовано в научно-исследовательских лабораториях, занимающихся изучением процессов вулканизации резиновых смесей. ПО имеет блочно-модульную структуру, что позволяет производить его модернизацию без потери функциональности [15]. Его использование для реальных систем позволит разработать оптимальный алгоритм управления процессом вулканизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осошник, И. А.* Производство резиновых технических изделий. Учебник / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж : Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 972 с.
2. *Лукомская, А. И.* Технология вулканизации шин и резиновых технических изделий / А. И. Лукомская – М. : Высшая школа, 1971. – 205 с.

3. *Wu Jian.* Research on Vulcanization Process Simulation of Butyl Rubber Based on A New Characterization Model of Curing Degree / Wu Jian, Su Benlong, Liu Qiang, Wang Youshan // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2014. – Vol. 30, No. 4. – P. 237–247.

4. *Осипова, М. М.* Методика определения теплофизических свойств полимерных композиционных материалов / М. М. Осипова, М. Е. Соловьев, В. В. Власов // Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1. – Ярославль : Издат. дом ЯГТУ, 2018. – 996 с.

5. Математическое моделирование и разработка системы автоматической корректировки режимов вулканизации эластомерных покрытий валов металлургических производств / С. Ю. Осипов [и др.] // Вестник Череповецкого государственного университета. – 2017. – №3(78). – С. 46–54.

6. Ищенко, В. А. Особенности расчетов режимов вулканизации пневматических шин с учетом трехмерности конструкции / В. А. Ищенко, М. В. Шаптала // Системные технологии: региональный межвуз. сб. науч. трудов, 2008. – Вып. 2 (55). – С. 147–158.
7. Milani, G. A Three-Function Numerical Model for the Prediction of Vulcanization-Reversion of Rubber During Sulfur Curing / G. Milani, F Milani // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol.119. – P.419–437.
8. Флеминг, И. В. Применение метода расчета теплофизических свойств композиционных материалов к кабельным резинам / И. В. Флеминг, В. С. Ким // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 4. – С. 62–65.
9. Пичуев, А. В. Разработка автоматизированной системы управления вулканизацией автомобильных покрышек / А. В. Пичуев, М. А. Трушников // Молодой ученый. – 2018. – №4. – С. 36–38.
10. Shigeru Nozu. A Prediction Model for Rubber Curing Process / Shigeru Nozu, Hiroaki Tsuji, Kenji Onishi // Heat Transfer – Engineering Applications, Prof. Vyacheslav Vikhrenko (Ed.) – 2011. – P. 151–170.
11. Лукомская, А. И. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин / А. И. Лукомская, В. Ф. Евстратов. – М. : Химия, 1975. – 360 с.
12. Coran, A. Y. Vulcanization. Part 5. The formation of crosslinks in the system: natural rubber-sulfur-MBT-zinc ion / A. Y. Coran // Rubber Chem. and Technol., 1964. – Vol. 37, No 3. – P. 679–688.
13. Tikhomirov S. G. Determination of thermophysical characteristics of vulcanizable rubber products by the mathematical modeling method / S. G. Tikhomirov, Y. V. Pyatakov, O.V. Karmanova, A. A. Maslov / IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 973. – 2018.
14. Tikhomirov S. G. A Technique Of Calculating The Kinetics Of The Process Of Nonisothermal Vulcanization Of Large Articles / Tikhomirov S. G., Pyatakov Yu. V., Karmanova O. V., Maslov A. A., Khaustov I. A., Podval'nyi S. L. // Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 53, Nos. 9–10, January, 2018 (Russian Original Nos. 9–10, Sept.–Oct., 2017)
15. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018615518 «Программа определения теплофизических характеристик вулканизируемых смесей в условиях их зависимости от температуры». Правообладатель: ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Авторы: Пятаков Ю. В., Тихомиров С. Г., Маслов А. А., Холева Е. Э. Дата поступления: 21.03.18; Дата гос. регистрации в Реестре программ для ЭВМ: 08.05.18.

Тихомиров Сергей Германович – д-р техн. наук, профессор кафедры Информационных и управляющих систем, Воронежский государственный университет инженерных технологий.
Тел.: +7920555554
E-mail: tikhomirov_57@mail.ru

Карманова Ольга Викторовна – д-р техн. наук, заведующий кафедрой химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий.
Тел.: +7(473) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru

Tikhomirov Sergey Germanovich – doctor of engineering. Professor of the Department of Information and control systems, Voronezh state University of engineering technologies.
Tel.: +792055554
E-mail:tikhomirov_57@mail.ru

Karmanova Olga Viktorovna – doctor of engineering. head of the Department of chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing, Voronezh state University of engineering technologies.
Tel.: +7 (473) 249-92-37
E-mail:karolga@mail.ru

Битюков Виталий Ксенофонович – д-р техн. наук, профессор, президент ВГУИТ, Воронежский государственный университет инженерных технологий.

Тел.: +7 (473) 255-38-75

E-mail: kafasu@vsuet.ru

Bityukov Vitaly Ksenofontovich – doctor of engineering, Professor, President of VSUIT, Voronezh state University of engineering technologies.

Tel.: +7 (473) 255-38-75

E-mail: kafasu@vsuet.ru

Маслов Александр Александрович – аспирант кафедры Информационных и управляющих систем, Воронежский государственный университет инженерных технологий.

Тел.: +79204206335

E-mail: imasslove@mail.ru

Maslov Alexandr Alexandrovich – post-graduate student of the Department of Information and control systems, Voronezh state University of engineering technologies.

Tel.: +79204206335

E-mail: imasslove@mail.ru