

橡胶硫化模具的污染和清洗

黄慧生 徐燧伟

(化工部曙光橡胶工业研究所 541004)

摘要 探讨了橡胶硫化模具的4个主要污染因素,即模具表面腐蚀、硫化胶及其配合剂、脱模剂和轮胎形状及硫化工艺造成的污染。提出了减缓模具污染的措施,并简述了常用的几种清洗方法,包括机械清洗法、物理-化学清洗法和化学清洗法等。

关键词 硫化模具,污染,清洗

橡胶硫化模具的工作面显著影响硫化制品的质量,尤其是外观质量。在胶料硫化过程中,模具的工作面不断被无机和有机混合残留物所覆盖,这些覆盖物因高热氧化而形成坚硬的垢膜,它很容易同胶料表层粘接,使表面结垢进一步加剧。垢膜增厚会堵塞排气孔,不但损害橡胶制品的质量,而且对模具本身有强烈的腐蚀作用。即使采用表面光洁度好、耐腐蚀、耐污染的模具,并选择适当配方,合理使用脱模剂,也只能减缓污垢的形成,而不能避免污垢的产生。本文对橡胶硫化模具的主要污染因素进行了探讨,提出了减缓模具污染的措施,并对几种常用清洗方法进行了简要论述。

1 模具的污染

橡胶硫化模具受污染的因素较多,主要有以下几种:(1)模具表面腐蚀造成的污染;(2)硫化胶料及其配合剂造成的污染;(3)脱模剂造成的污染;(4)轮胎形状及硫化工艺对污染的影响。

1.1 模具表面腐蚀造成的污染

模具长期在高温有氧环境下发生腐蚀而造成污染,这是由金属表面性质决定的。金属表面覆盖着较薄的一层金属氧化物膜,以保护内部金属。轮胎硫化模具大多用碳钢制作,长期在高温下硫化胶料,胶料释放出硫化氢、二氧化硫而腐蚀了模具。为减缓模具的腐蚀,

延长其使用寿命,最有效的办法是给模具镀上一层铬。但铬镀层很容易被盐酸、氢氟酸等腐蚀,因此不能用于硫化含有卤素的橡胶制品。镀层的薄厚对耐腐蚀性有影响,镀层越薄,耐腐蚀性越好。模具在长期放置时,温度、湿度越高,模具的腐蚀越严重,可涂上防锈油或可剥性橡胶模具保护剂^[1]来防止模具的腐蚀。

1.2 硫化胶料及其配合剂造成的污染

橡胶及配合剂严重污染硫化模具。村川^[2]认为:极性化合物由于分子中极性基团作用而在金属表面发生定向吸附并附在金属表面上,作用力较强;而非极性化合物在金属表面只是凭借分子间物理作用被吸附在表面,作用力较弱。横山督^[3]用X光微区测定器对硫化模具的初期污染进行过多次测定,每次测定结果大致相同。这表明在模具表面同时进行着污染物的吸附和脱离两个过程。Sommen等^[4]用ATR吸收光谱法测定了污染物的组成,发现污染物的成分随配合剂种类不同而有所变化。对硫化模具污染物的组分分析(尤其是定量分析)很少见有报道,主要是缺乏必要的分析仪器。这里提供本所对9.00—20轮胎模具表面污染物组分的测定结果(见附表)。所用胶料配方为:天然橡胶 55;顺丁橡胶 45;炭黑 50;硫黄 1.3;氧化锌 4;硬脂酸 2;石蜡 1;促进剂 1.5;防老剂 3.0;操作油 6。所用脱模剂为硅油,模具工作面为碳钢。

附表 9.00—20 轮胎模具污染物分析结果

污染物组分	含量, %
橡胶	5
丙酮抽出物	6
氧化锌	27
硫	25
炭黑	16
氧化铁	11
二氧化硅	10

从附表可以看出,以天然橡胶和顺丁橡胶并用的胎面胶引起硫化模具污染的主要因素是硫化体系中所含的氧化锌、硫黄、促进剂等。虽然它们在胶料配方中所占比例较少,却是硫化模具的主要污染源。在胶料配方中,并没有加入氧化铁和二氧化硅等配合剂,很显然,氧化铁是模具表面的铁被氧化所致,二氧化硅则是轮胎硫化脱模时使用硅氧烷脱模剂所带来的。为减少胶料和配合剂对模具的污染,选择适当的硫化体系是关键,其次则是合理使用脱模剂。

1.3 脱模剂造成的污染

橡胶在硫化时,所使用的脱模剂对模具会造成污染。脱模剂种类以及使用方法不同,对模具污染程度也不一样。W. A. Zislan^[5]提出一种临界表面张力(γ_c)表征方法,实验证明 γ_c 越小,隔离性能越好,对模具的污染程度也较轻。氟系列脱模剂对粘性特别强的橡胶具有良好的脱模性,污染也轻微,且清洗方便,但成本较高;硅系列脱模剂脱模性好,污染物少,清洗方便,成本适中,是现今使用最为广泛的一种,但若使用不当,易重皮;蜡系列脱模剂脱模效果较好,价格较便宜,但容易污染模具,必须经常清洗模具;粉末脱模剂易严重污染模具,一般不用于金属模具。陕西兴平研制的FPM无硅型脱模剂^[6],喷涂和涂刷均可,用量过多也不会使制品出现缺胶,据称这是一种高级脂肪酸盐类脱模剂。

1.4 轮胎成品形状及硫化工艺对污染的影响

轮胎成品形状不同,造成模具污染的程度也不同。胶料污染物容易在具有复杂花纹

的模具上积聚和结垢,且污染物的清洗也比较困难。在硫化时,硫化温度越高,硫化时间越长,污染越严重。特别是在模具临时停用时,为防止污染物被氧化,可以预先将橡胶填满在模具内。

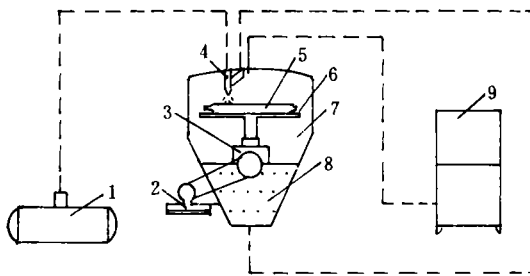
2 模具的清洗

为保证产品质量,模具的工作面必须定期清洗。模具清洗方法较多,较为常用的有机械清洗法、物理-化学清洗法和化学清洗法。这里就上述3种清洗方法的原理及过程作一简述。

2.1 机械清洗法

机械清洗法包括手工研磨法、空气磨蚀(干式)喷射法、水流磨蚀(湿式)喷射法、干冰冷喷射法。用硅氧烷作脱模剂时,在模具污染不严重的情况下,多采用手工研磨法,即用钢丝刷、小铲除去污垢。此法劳动强度大,污垢难以完全清除。水流磨蚀(湿式)喷射法清洗效果好,模具磨损小,无粉尘污染,但需一系列后处理。空气磨蚀(干式)喷射法使用较普遍,该方法是以高速气流夹带磨料向模具污染表面冲刷,利用磨料的切削作用,将积垢磨掉,然后吹净模腔内的积垢粉屑。

上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂研制的DL-1型轮胎模具清洗机^[7]就是以空气磨蚀喷射法清洗的机型。其结构如附图所示。



附图 DL-1型模具清洗机结构示意图

1—空气压缩机;2—电机;3—传动装置;4—喷枪;5—硫化模具;6—转盘;7—罐体;8—玻璃珠;9—除尘器

操作时,用起重设备将轮胎模具装入清洗机内,合上盖后开启除尘器,通过传动机构以 $6\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度转动轮胎模具,喷枪以压力为 0.98MPa 的压缩空气喷出高强度的 $\Phi 0.15\text{--}0.25\text{mm}$ 的玻璃珠。喷枪内摇臂机构旋转成一定角度,每分钟移动一次,清洗一副 $9.00\text{--}20$ 轮胎模具约需 45min 。

常用磨料有果核外壳粉渣、铁砂、石英砂、玻璃珠及塑料珠等。铁砂、石英砂对模具磨损严重,模具表面易起凹痕,且会堵塞排气孔,不适于轮胎工业。果核外壳粉渣对模具无磨损,但其使用寿命短,需经常更换。玻璃珠虽然对模具磨损,但清洗效果好,使用寿命长,费用低,因此使用最广泛。塑料珠是新开发的磨料,对不同金属的硫化模具具有相应的硬度要求。尿素塑料、聚酯塑料、三聚氰胺塑料的密度分别为 $1.5, 1.15, 1.5\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,莫氏硬度分别为 $3.5, 3.0$ 和 4.0 ,前两种一般用于清洗铝质模具,后一种则最适于清洗钢质模具,它兼具果核外壳粉渣和玻璃珠的优点,磨损小、使用寿命长,逐渐为人们所接受。

据英国《欧洲橡胶杂志》1992年174卷7期14页报道:以压缩空气中的固体二氧化碳粉末冲击污染的模具表面,利用被清除物与模具表面之间不同的热膨胀,可以除去污垢而不损伤模型表面,固体二氧化碳则完全升华成气体二氧化碳,而无残留物。这就是最新开发的干冰冷喷射法。其优点是可就地清洗,模具无需冷却和拆装,能够清洗极小的排气孔($\Phi 0.5\text{mm}$)而不损伤模具表面。干冰冷喷射法的装备包括冷喷射机、干冰储藏罐、空气压缩机等。

2.2 物理-化学清洗法

所谓物理-化学清洗法是指利用物理(电磁振动)化学(磨蚀介质)的综合作用对模具表面污染物进行清洗的方法,主要有超声波法和电化学法,其中以超声波法最为普遍。

超声波清洗机理如下:利用高强度、高频率声波使清洗液发生穴蚀作用,从而产生大

量气泡,把污染物从模具剥落下来。该法能有效清洗模具各部位,而不会损坏模具表面。

国内天津天昌电子机械有限公司生产的超声波清洗机^[8]有 T_A 单缸系列、 T_L 多缸系列及轮胎模具清洗 T_C 系列。它是利用对油脂具有良好溶解作用的三氯乙烷溶液来进行清洗,对模具无腐蚀,无须后处理。清洗机内部有回收、分水系统和加热升温系统,操作方便,无污染。

美国 Delta Sonics 公司生产的超声波清洗机^[9]是用洗涤溶液(如氢氧化钠溶液,浓度为 $133.4\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 14)清洗模具,先将溶液自动脱气,再加热至 $71\text{--}87^\circ\text{C}$,再进行超声波清洗,最后用水冲洗,洗毕后用压缩空气吹干,涂上防锈液。

电化学清洗法原理如下:给碱性电解液通电,水被电解成氢和氧,在金属表面形成氢和氧小气泡,小气泡逐渐变大,以破碎污垢,并使之从模具表面脱落,而被碱液泡松的积垢便逐渐被气泡剥蚀掉。此法因产生大量的氢气和氧气混合物,具有一定的危害性。

2.3 化学清洗法

化学清洗法就是通过化学反应除掉模具表面污染物的方法,包括溶剂法、酸洗法、碱洗法和胶料清洗法等。

对于油脂类和脂肪类脱模剂,用三氯乙烷等卤代烃清洗模具效果较好。用酸来清洗模具时,酸在溶解和分解污染物的同时对模具的金属表面会产生严重腐蚀。为减少酸的腐蚀,应添加腐蚀抑制剂。碱清洗法较为常用,该法就是利用加热至沸的碱溶液除去金属表面的动植物油或矿物油脂。化学清洗法的不足之处是对操作人员有危害,且劳动强度大,有些清洗液对模具有严重的腐蚀,可能降低模具寿命。从化学清洗法发展而来的胶料清洗法最令人感兴趣,它不须拆装模具就可清洗,不磨损模具,具有清洗速度快、清洗效果好等优点。

胶料清洗法的清洗原理是:清洗模具的

清洗胶料中含有清洗组分羟胺化合物,利用羟胺有机化合物具有能够同铁结合的性质,使其渗透到金属和污染物间的界面上,削弱金属和污染物间的附着力以达到清洗目的。清洗过程如下:用天然橡胶或合成橡胶(三元乙丙橡胶较好)配以硫化剂、促进剂、填充剂以及清洗有效组分——有机羟胺化合物,制成混炼胶,然后将胶料放在被污染的模具中加温、加压硫化。天然橡胶及其并用胶的胶料硫化温度以 150—170℃ 为宜,三元乙丙橡胶胶料的硫化温度以 160—190℃ 为宜。硫化时胶料粘住污垢,可一起脱模。在轮胎工业中,可将 2mm 厚的清洗胶片贴在废轮胎上,在被污染的硫化模具中硫化,取出废轮胎,表面上便粘附有污染物。若清洗效果不明显,可提高硫化温度和延长硫化时间,污染严重时可反复清洗。清洗组分以聚乙二醇胺、三乙醇胺、N-二乙基乙醇胺等的清洗效果较好。但用清洗胶清洗氟橡胶的硫化模具时效果较

差,且成本较高。

参考文献

- 1 罗少杰. 橡胶模具的污染及处理方法. 特种橡胶制品. 1988;(4):48—49
- 2 马淑华译,赵可申校. 模具污染机理. 橡胶译丛,1989;(3):64—71
- 3 横山督. 金型污染のメカニズム. 日本ゴム协会志, 1985;58(6):1
- 4 马淑华译,赵可申校. 模具污染机理. 橡胶译丛,1989;(3):67
- 5 张新焜等译,苏永昌校. 防止隔离剂引起模具污染. 橡胶译丛. 1988;(1):58—63
- 6 郝伟. 无硅型耐温脱模剂. 橡胶工业,1993;40(10):636
- 7 卢卫民. DL-1 型轮胎模具清洗机简介. 橡胶技术与装备,1993;(1):42—43
- 8 张友达. 超声波清洗橡胶模具. 天津橡胶,1993;(3):27—29
- 9 陈根度译,王秀华校. 润滑和清洗的方法. 橡胶参考资料,1988;(8):58—62

收稿日期 1994-05-09

炭黑输送的历史和现状

美国《橡胶化学和工艺》1994 年 67 卷 1 期 205 页报道:

炭黑输送系统的发展源于炭黑的造粒。随后,不同品种造粒炭黑的增多使各种机械输送系统以及在筒仓和贮料斗中存贮得到进一步发展和应用。

机械输送系统的缺点主要是投资和安装费用高、备品备件和维修费用高、材料污染、颗粒破碎、粉尘损耗和环境污染问题。采用低速、低压空气输送系统,这些缺点大都可以得到克服。只是随着空气炭黑输送机的发展才使机械输送机得到替换。使用具有气动滑动装置的空气炭黑输送机将材料输入并排进料

斗,有可能得到一个无粉尘飞扬、有利于环境的全封闭系统。

世界上,特别是欧美,越来越多的橡胶工业标准,尤其是有关密炼机、开炼机等机器以及环境问题的技术安全规程的标准正成为强制性的标准。新的环境标准仅允许所有车间,包括炭黑贮存、输送和混炼车间炭黑最大粉尘量为 $10\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

为了达到上述标准和规定的要求,采用特制的空气输送系统是特别明智的。

(美国化学学会橡胶分会 1993 年 144 次会议论文摘要)

(涂学忠译)