



用微波连续硫化技术生产橡胶密封条

唐 斌

(西北橡塑研究设计院 咸阳 712023)

1 前言

所谓微波,是一种频率在300~3000MHz之间的电磁波,国际上通用的工业使用频率为2450MHz。

微波硫化橡胶密封条的工作原理是,在高频交变电磁场的作用下,电磁波穿透胶料,使其内部极性分子活化,产生偶极矩,并进行快速交变取向运动,从而导致分子内摩擦生热,使胶条内外瞬间达到硫化温度,并在热烘箱中保持此温度至完全硫化状态。微波加热胶料的升温速率比传统热传导加热方式要快1~2个数量级,因此具有极高的加热效率。

采用微波连续硫化技术生产橡胶密封条,特别是生产复合材料的橡胶密封条,具有传统橡胶密封条加工设备无法比拟的优势。这也是微波连续硫化技术能够迅速占据国内外橡胶密封条行业生产装备主导地位的主要原因。

2 微波硫化生产线的胶料配合技术

2.1 生胶的选择

适用于微波连续硫化生产线的生胶种类,除了常用的极性橡胶如CR、NBR等外,对于其它非极性或弱极性橡胶如EPDM、SBR、NR等,需要通过适当配合技术,增加胶料中极性活性分子材料的数量后,都适用于用微波硫化装置生产橡胶密封条。

目前,我国引进微波硫化生产线的企业中除少数厂家的个别品种密封条仍采用CR、NR、NBR等胶种外,绝大部分厂家几乎全部采用耐天候老化性能优异的EPDM生产汽车用橡胶密封条(农用车密封条未考虑)。因此,下面将重点介

绍EPDM密封条胶料的配合技术。

EPDM生胶的选择原则,首先是具有较高的硫化速度,通常第三单体为ENB型的EPDM选用较多;其次是具有很好的挤出工艺性能,具体要根据汽车密封条的不同用途来选择不同牌号的EPDM生胶进行生产。

到目前为止,我国汽车橡胶密封条生产企业选用的EPDM生胶仍然全面依赖进口。1998年投产的吉林化学工业公司作为国内唯一代表,目前对密封条市场所需EPDM生胶的供应量依然有限。近几年,在我国使用量最大、反响较好的供应商当首推荷兰D.S.M.公司的Khan系列EPDM产品。其次是意大利埃尼公司的Dutral系列EPDM产品。其他可供选择的EPDM供应商还有日本JSR公司、三井公司、美国埃克森公司、杜邦公司等。

2.2 补强剂、填充剂和增塑剂的选择

补强剂、填充剂的选择和加入,对于非极性的EPDM橡胶能够适合用微波硫化生产是至关重要的。由于炭黑等填料的加入,极大地提高了EPDM胶料的微波吸收能力,并获得快速升温的效果,但其详细机理目前还不得而知。

在实际生产中,EPDM胶料常用的补强剂为挤出工艺性能好、填充量大的快压出、半补强、通用等炭黑品种,对应的国际牌号如N550、N772、N774、N762、N765和N660等。通常选用的填充剂有重质碳酸钙、轻质碳酸钙、滑石粉、陶土等。为保证补强效果和橡胶密封条的外观质量,一般选用活性处理过的、超细级产品较为理想。

据介绍,首立公司推出的一种世界上独一无二的浅色矿物填料——矽丽粉,具有优异的挤出

性能及外观,但价格昂贵(每千克超过 10 元人民币),一般密封条厂家无法承受。

增塑剂的选用原则是与 EPDM 相容性好,不易喷出,可大量加入;闪点较高(一般要求不低于 180~200℃),适用于高温快速硫化,且价格适中。通常采用的是石蜡油、环烷油、机油、多烷基苯油等。

2.3 硫化体系

为了提高 EPDM 胶料的硫化速度,以适应微波连续硫化的要求,通常选择硫黄或 DTDM 作为硫化剂,辅以多种促进剂的配合体系。超速级的二硫代氨基甲酸盐类促进剂与超速级的秋兰姆类促进剂及快速级的噻唑类促进剂或后效类促进剂并用,协同作用比较理想。常用品种有促进剂 BZ、PZ、EZ、TRA、TDEDC、TMTD、TMTM、M、DM 和 CZ 等。

一般的经验是,在 160℃ 硫化条件下,EPDM 胶料的起点(t_{10})为 0.5~1min 左右,正硫化点(t_{90})为 3~6min 左右,比较适合微波硫化设备。

2.4 其他配合剂的选择

除了常用的活性剂 ZnO、润滑剂硬脂酸外,一般 EPDM 胶料还需选用一些助分散剂和极性添加剂,如 Seruktol WB16、WB212、WB222、WB215、PEG 和三乙醇胺等。

海绵胶条发泡剂通常选用闭孔型、孔径细小、发孔均匀的类型,如发泡剂 OT、AC、H 及尿素复合物等。助发泡剂常用硬脂酸、三乙醇胺、二甘醇等。

需要指出的是,国外上述各种配合剂的种类繁多,国内一些高质量橡胶密封条生产厂一直在生产中有所采用。

此外,由于微波硫化生产线是在常压下连续硫化生产橡胶密封条,因此吸水剂的使用必不可少。吸水剂质量差或失效,将直接导致生产出的实心胶条断面发孔或海绵胶条发泡不均匀。常用吸水剂为经过特殊表面处理的超细级氧化钙,纯度一般为 70%~80%。国产氧化钙比进口氧化钙在贮存保管期、包装和吸水效能方面差一些,但价格要低廉很多。一般氧化钙保存期不超过 3~6 个月,潮湿地区则更短。氧化钙一旦过期或失效即不能使用。

3 微波硫化生产线的胶料混炼

为了保证橡胶密封条大批量生产中的挤出质

量和尺寸稳定性,最好采用自动化程度高、批次质量稳定、分散均匀性好、生产量大的高效高品质密炼机进行混炼。

通常微波硫化用 EPDM 胶料的混炼均采用二段法进行。一段为母炼胶混炼,一般均在密炼机上进行,可采用正序法或反序法,混炼时间一般每车控制在 4~5 min,排料温度一般为 110℃~140℃。较高的排料温度能使胶料中水分充分发挥,并可提高混炼效率。

二段加小料(硫黄、促进剂、氧化钙、发泡剂等)的混炼,一般在开炼机上进行,若采用密炼机或捏炼机加小料效率较高,但排料温度应低于 100℃,以防焦烧。加完小料后的胶料,在开炼机上制成一定规格的半成品胶条,提供微波硫化生产线挤出用。表 1 是 EPDM 实芯胶料密炼机一段混炼工艺实施例,密炼机为英国引进的 K4M5 型(91 L)。

表 1 EPDM 实芯胶料密炼机一段混炼工艺实施例

动作	时间/s	温度/℃	转速/(r·min ⁻¹)
生胶	0	80	30
炭黑及填料	10	80	
增塑剂	30	60	25
炭黑及填料	50	60	
剩余配合剂	110	65	
提上压砣	160	90	
提上压砣	220	110	
温控	250	120	
排料	280	120	30

注:硫化剂等小料在开炼机二段加入。

表 2 微波硫化生产线挤出 EPDM 胶条

的典型温度 ℃

部位	海绵胶条	实心胶条	高硬度胶条
进料区	30~40	40~50	60~70
螺 杆	30~40	40~50	60~70
机筒一区	30~40	50~60	70~80
机筒二区	40~50	60~70	80~90
机头	50~60	70~80	80~90
口型	60~70	80~90	90~100

4 微波硫化生产线的挤出和硫化

近年来,国内外引进的微波硫化生产线全部配置的是冷喂料挤出机,其特点是:螺杆长径比较大(一般为 15~20:1),传热面积大,对胶料塑化效果好,采用变螺纹间距以增大压缩比,再辅以抽

真空、排气装置,使得挤出胶条的密实度和外观较好。挤出机机身采取分段加热,螺杆内腔和复合机头也装有循环水加热系统,挤出不同胶条时可按需要分别进行设定和调节。这种挤出机目前国内尚无法生产。

胶条的挤出速度可无级变速调节,挤出胶条由输送带牵引进入微波段、热空气或玻璃球烘箱段,实现连续硫化生产。输送带牵引的速度一般为每米0~30min。

微波硫化生产EPDM实心胶条工艺参数实施例:

1.90 挤出机

温度:螺杆40℃;一区60℃;二区70℃;三区70℃;机头80℃;螺杆转速为每分钟8r;电流为62A;机头压力为平方厘米200kg;抽真空为72cmHg。

2.微波段

功率(No.1/No.2)为0.7/0.7kw;温度为5.3~5.4℃;速度为每分钟200m。

3.热烘箱

温度为5.5~6.5℃;速度为每分钟200m。

4.牵引机

冷却前每分钟为5.9~6m;冷却后每分钟为6.3m。

5 橡胶密封条的二次加工

汽车用橡胶密封条多数为一次性挤出产品,对于轿车等车型使用的密封条,如前风挡(后风挡)胶条、三角窗条、边门条等,往往采用环形无接缝安装,因此还要将挤出的橡胶条进行接头硫化整体成型。此外,二次加工还包括对胶条进行植绒、打孔、装入骨架材料及扣件等后续加工。

二次加工之前,首先要对挤出的胶条尺寸、外观进行更为严格的检查和挑选,其次定长准确裁断,然后放入模具按规定转角进行接头硫化。有的胶条是在完成植绒等操作后才进行接头硫化。有的高级密封条是通过二次接头将不同截面胶条硫化定型成为一根环形整体组合密封条使用。复合胶条的接头硫化所用模具比较复杂,配合工装也较多。

接头硫化所用设备通常为专用的角部接头平板硫化机,它具有注胶量小、控制准确、易于操作

等特点。接头胶料采用专门配方设计。接头硫化一般采用高温短时间硫化工艺,例如边门复合胶条硫化条件为180℃×60s,前风挡胶条硫化条件为180℃×150s等。

6 我国汽车用橡胶密封条的发展前景

我国汽车用橡胶密封条配套行业的兴起历史只有短短十几年时间,在密封条的生产规模和质量水平方面有了长足的进步,除了轿车等高档车型所用密封条还需进口外,大多数品种已能够国产化配套。目前国内也涌现出了一批汽车密封条骨干生产企业。

然而,我们也要清醒地看到,我国加入WTO后,汽车密封条配套行业所面临的危机和挑战要比汽车工业更为严峻。与国外先进水平相比,我国汽车密封条生产在生产技术、新品开发、配套能力等整体水平上还存在较大的差距。例如国外微波硫化设备采用微机控制橡胶密封条的生产,当更换一种口型时,只要从微机中调出以前生产该种规格胶条的最佳工艺参数,即可自动控制进行生产,使废品、能耗降至最低。再如意大利塞雅公司较早推出了一次性挤出变截面橡胶密封条专利技术,其挤出口型改变由微机控制完成。还有,国外已采用计算机辅助手段设计密封条新产品并进行模工具装的造型设计及加工,极大地提高了密封条的预测能力,降低了开发和调试生产的成本。

面对存在的差距,我国汽车密封条生产企业要加快对现有生产装备进行改造,继续引进一些密封条生产专用设备和专项技术,特别是要加快引进轿车密封条生产的设备和技术,加快新产品的开发速度。与国内高等院校、科研机构联合攻关,解决计算机辅助设计、加工应用等课题,还要迅速提高企业的综合管理水平,走集约化生产道路。此外,为密封条生产提供原、辅材料和加工配套的国内厂家,也要积极配合,尽快完善企业内部质量保证体系,向国际水平靠近,不断开发出满足密封条质量要求的国产原材料新品种。

只有全面提高了我国密封条生产行业和相关辅助行业的整体水平,才能跟上我国汽车工业快速发展的步伐,更好地完成汽车密封条的配套任务,在激烈的市场竞争中,保住我国汽车密封条配套领域的一席之地。