

乘用车用环保低气味密封条的配方设计与生产工艺

陈巧娜

(天津中和胶业股份有限公司,天津 301721)

摘要:介绍乘用车用环保低气味密封条的配方设计和生产工艺。配方采用低气味和环保性好的原材料,如三元乙丙橡胶(EPDM)13561C和EPDM6470C、石蜡油25110、促进剂RATTEN LS-50、促进剂X和发泡剂OBSh;设定合理的混炼和挤出工艺,使小分子有机物充分挥发;采用专用环保混炼胶生产线和挤出生产线或生产前用环保胶料洗车,此条件下制备的密封条气味性能满足汽车企业要求,物理性能满足国家标准要求。

关键词:密封条;三元乙丙橡胶;低气味;环保;配方;生产工艺

中图分类号:TQ333.4;TQ336.4⁺2

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)10-0571-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.10.0571

汽车车门密封条中的一道和二道密封条主要由三元乙丙橡胶(EPDM)混炼胶挤出、硫化制成,其安装在汽车车门上,在车门关闭状态下和门框挤压在一起,主要起到车门密封、防尘、防震和降噪的作用,是汽车内饰不可缺少的组成部分。但橡胶在硫化成制品后都会有较大的气味,在密闭的环境里会更加明显,令人感到不适,甚至会影响身体健康^[1]。随着人们环保、安全意识的提高,对影响整车环保性能关键部件的橡胶密封条也提出了更高的要求,不仅要求其表面光洁,具有优异的密封、防尘、防震和降噪效果,还要求具有较低的气味,以提高乘坐舒适度。因此,在保证密封条良好物理性能和低成本的前提下,提高车内空气质量及其稳定性已成为各大主机厂的需求。本文主要介绍乘用车用环保低气味密封条的配方设计与生产工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号13561C和6470C,朗盛化学(常

作者简介:陈巧娜(1986—),女,河北晋州人,天津中和胶业股份有限公司工程师,学士,主要从事混炼胶的配方设计和工艺制定工作。

E-mail:496630799@qq.com

州)有限公司产品;炭黑N550,欧励友工程炭(青岛)有限公司产品;炭黑N774,卡博特化工(天津)有限公司产品;石蜡油25110,法国道达尔公司产品;硫化剂S-80和促进剂RATTEN LS-50,邢台耀和化工科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XLB-D400×400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;AI-7000S型电子拉力试验机、M-2000FA型无转子硫化仪和OZ-0200AC型臭氧试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计和台式测厚表,上海六菱仪器厂产品;H-RUL-45型精密高温试验机,昆山九丰精密机械有限公司产品;leifheit密封罐,德国产品。

1.3 性能测试

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试;压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久

变形测定 第1部分:在常温和高温条件下》测定;耐老化性能按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测定;耐臭氧老化性能按照GB/T 7762—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验》测定;耐污染性按照GB/T 19243—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶与有机物接触污染的试验方法》测定;气味性能按照吉利汽车集团标准Q/JLY J 7110538D—2018测试。

2 配方设计

2.1 生胶体系

汽车用橡胶密封条主要是由具有良好弹性和抗压缩变形、耐老化和耐臭氧性能、使用温度范围较宽(-40~150℃)的发泡EPDM与密实EPDM复合而成,内含独特的金属夹具和舌形扣,坚固耐用,利于安装。目前EPDM生胶商品牌号较多,可供充分选择。

影响EPDM硫化胶物理性能的因素很多^[2],可以从EPDM的化学结构参数对生胶、硫化胶性能影响的一般规律考虑,包括EPDM合成催化技术、乙烯和丙烯组成比例、第三单体含量、充油、分子结构分布等主要参数。

EPDM在合成过程中会使用催化剂,催化剂的残留会使生产的密封条产生气味,因此应选用催化剂用量和残留量都很小的茂金属催化技术或更先进的Keltan ACE催化技术合成的EPDM牌号。

选用第三单体为亚乙基降冰片烯(ENB)的EPDM,可以缩短硫化时间,提高生产效率。ENB含量小,胶料硫化速度慢,需要增大硫化体系的用量,会增大硫化反应过程的气味;ENB含量大,胶料硫化速度快,可以减小硫化体系的用量,但残留的ENB同样会产生气味。

综合考虑,为兼顾物理性能和加工工艺性能,生胶体系选择Keltan ACE催化技术合成的EPDM13561C和EPDM6470C并用。

2.2 补强填充体系

炭黑的粒径、结构和表面化学性质是决定其补强性能的主要因素。炭黑的粒径越小,比表面积越大,活性越高,补强性能越好。炭黑粒径的

大小通常用吸碘值来表征,炭黑的结构通常采用DBP吸油值来表征。炭黑表面一般有羧基、羟基和醌基等化学基团,这些基团决定了炭黑的酸碱性和硫化特性,并可促进其与橡胶大分子的结合,提高炭黑的表面活性。

在炭黑表面通常存在含有氢、氧的官能团以及硫和焦油等杂质,会影响气味和挥发性有机物(VOC)含量。炭黑中的羰基、醛等氧化基团会污染所接触物或工作介质,炭黑中的抽提物含量大,会迁移至产品表面,引起表面泛彩等缺陷。炭黑杂质含量大会严重影响挤出产品的外观质量,例如在表面出现小麻点或疤痕等。

综合考虑,选用多环芳烃含量不大于10 mg·kg⁻¹的炭黑N550和炭黑N774并用。这两种炭黑具有较高的结构、中等补强性,其填充胶料具有良好的挤出工艺性和挺性,且外观光滑。

2.3 增塑体系

EPDM密封条广泛使用的软化剂是石蜡油。石蜡油与EPDM都是非极性的,其溶解度参数十分接近,两者具有很好的相容性,配合量一般不受限制。

石蜡油中含有的硫、氮杂环化合物、多环芳烃和挥发性物质属于非烃类极性化合物,颜色较深,主要为高粘度馏分油,会严重影响石蜡油的颜色、光氧化稳定性、耐热老化性能以及EPDM制品的使用性能、气味和VOC含量。

综合考虑,选用闪点在280℃以上、芳烃(C_A)含量为零的环保石蜡油25110。

2.4 硫化体系

密封条采用微波热空气硫化,通常硫磺硫化体系加入的促进剂种类较多,用量也较大,促进剂的残留和硫化反应的副产品往往也较多。加上硫化反应的复杂性,硫化体系对环保密封条胶料的影响变得更为复杂。

在几类促进剂中,胍类和硫脲类促进剂的毒性最大,现在已经很少使用,秋兰姆类和氨基甲酸盐类促进剂毒性适中,次磺酰胺类和噻唑类促进剂毒性相对较小。

环保密封条胶料要求限制硫化过程中产生挥发性的亚硝胺物质。仲胺类促进剂在硫化过程中

与空气中的氮氧化物反应生成亚硝酸胺致癌物质,因此相应的秋兰姆类及二硫代吗啉类促进剂等禁止使用。仲胺类促进剂的烷基取代基体积越大,空间位阻效应越大,所形成的亚硝酸胺挥发性越低,对环境的影响越小。二硫代磷酸盐类促进剂属于无亚硝酸胺类促进剂,在EPDM无亚硝酸胺的低VOC硫化体系中应用广泛。

综合考虑,选用二硫代磷酸盐类促进剂RATTEN LS-50,并与促进剂X按适当的比例进行复配。促进剂X为几种环保无亚硝酸胺促进剂复配物,包括二硫化四苄基秋兰姆(促进剂TBzTD)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(促进剂ZBEC)、二硫化二己内酰胺(促进剂DTDC)和二烷基二硫代磷酸锌盐(促进剂ZAT)等,可以充分提高硫化反应程度,减小促进剂残留量,降低密封条生产过程中的刺激性气味和VOC含量。

2.5 发泡体系

适用于制作EPDM海绵制品的发泡剂很多,包括无机、有机和复合型。从发泡温度和硫化温度等各方面综合考虑,EPDM海绵密封条大都采用热分解型有机化学发泡剂。

发泡剂的分解温度应在硫化可调控的温度范围内,发泡剂的分解温度受胶料中配合剂的影响较大,比硫化速度更难调整,因此通常是在发泡剂确定后,通过硫化体系的调整得到适宜的发泡剂分解温度。

目前发泡剂OBSH是制备EPDM海绵密封条使用最多的发泡剂,其热分解温度为150~160℃,发气量为115~130 mL·g⁻¹,分解产物主要是氮气和水蒸气。其优点主要是分解温度低、分解速度快、无着色污染性、分解产物无味无毒等,且具有容易发孔、泡孔结构均匀细腻、海绵尺寸稳定性好等特点,在挤出成型EPDM海绵制品中应用广泛。本工作配方设计选用发泡剂OBSH。

2.6 环保低气味密封条配方及胶料性能

根据上述分析,确定了3个环保低气味密封条配方,如表1所示。表2示出了3个环保低气味配方胶料的物理性能。

从表1和2可以得出以下结论。

表1 环保低气味密封条配方

组 分	配方1	配方2	配方3
EPDM	100	100	100
炭黑N550	85	65	75
炭黑N774	40	60	50
氧化锌	5	7	6
硬脂酸	1	1.5	1
碳酸钙类填料	70	80	75
石蜡油25110	75	65	70
聚乙二醇	2	3	2
促进剂RATTEN LS-50	4	5	4.5
促进剂X	3.3	2.5	3
硫黄	1.2	2	1.5
发泡剂OBSH	8	8	8
合计	394.5	399	396

表2 环保低气味密封条配方胶料的物理性能

项 目	配方1	配方2	配方3	指标 ¹⁾
邵尔A型硬度/度	72	71	72	70±5
拉伸强度/MPa	9.6	9.3	9.5	≥7
拉断伸长率/%	316	329	308	≥250
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20	19	20	≥12
压缩永久变形/%				
(23±2)℃×72 h	10.6	11.8	11.7	≤40
(70±2)℃×24 h	14.9	15.8	16.3	≤50
70℃×70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	1.9	1.8	1.5	0~5
拉伸强度变化率/%	3.9	4.5	5.3	-15~15
拉断伸长率变化率/%	-17.1	-14.8	-15.5	-25~15
撕裂强度变化率/%	5.8	7.2	6.3	-25~15
耐臭氧老化性能 ²⁾	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂
耐污染性能	无污染	无污染	无污染	无污染
气味等级(70℃×2 h后)				
干法	5.5	5.0	6.0	≥5.0
湿法	6.0	5.5	6.0	≥5.0

注:1)GB/T 21282—2007《乘用车用橡塑密封条》;2)(40±2)℃×48 h,臭氧体积分数为(200±20)×10⁻⁸。

(1)配方选用的原材料气味均较低,减少了挥发物的产生。

(2)配方采用的促进剂RATTEN LS-50属于二硫代磷酸盐类,相对分子质量较大,在加工过程中不易挥发和迁出,不会产生挥发性物质;其在EPDM中的溶解度较高,用量可以适当增大,且不会喷霜,同时可以适当减小其他类促进剂的用量;其他促进剂也均为环保无亚硝酸胺类促进剂。

(3)3个配方胶料的物理性能相差不大,基本可以通用,目前均已成功应用于车门密封条。

3 生产工艺

3.1 混炼

在密炼机中按照配方配比加入EPDM、氧化锌和其他加工助剂,温度为60~80℃,混炼40~60 s后提压砣;加入炭黑、小料和石蜡油,提1—2次压砣,使一些小分子有机物挥发,混炼至155~165℃时排料;在开炼机上薄通,在滤胶机上过滤,开炼机下片(胶料冷却至室温,停放8 h以上);在密炼机中同时加入混炼胶、硫化剂、促进剂和发泡剂,混炼100~150 s,温度不高于100℃时排胶;胶料在开炼机上薄通、出条,冷却至20~25℃后停放16~24 h。

3.2 挤出

设定合适的挤出工艺参数,使混炼胶各组分充分反应,一些小分子有机物充分挥发;硫化温度高时胶料硫化反应速度快,硫化程度增大,同时小分子产物的挥发量增大;在相同温度和挤出速度下,增大挤出线线体长度,硫化反应时间延长,硫化程度提高,小分子产物的挥发量较大。将胶条置入挤出机中挤出,挤出速度为8~12 m·min⁻¹,挤出时微波段微波功率为1.5~3 kW,微波段和烘箱温度为250~270℃,使混炼胶中各组分充分反应,一些小分子有机物充分挥发;密封条在室温下停放8 h以上。

3.3 成型

用注塑成型机将密封条进行接角-模压成型,条件为(200~220)℃/(30~50) MPa×(60~80) s,得到密封条产品。

此外应注意以下事项:(1)采用专用环保混炼胶生产线,或生产前用环保胶料进行洗车;(2)挤出线保持清洁,采用专用挤出线效果最佳,避免污染;如果挤出环保低气味胶料前挤出普通胶料,则需用环保胶对挤出机进行清洗,同时还需对硫化线体进行彻底清理,否则线体的残余油烟类物质会附着在产品上,增加气味。

4 结论

采用本工作设计的乘用车用环保低气味密封条的配方及其制备工艺,产品气味能满足汽车公司标准要求(低气味密封条的干法、湿法气味等级均在5.0及以上),物理性能达到GB/T 21282—2007要求。

参考文献:

- [1] 赵敏. 低VOC聚氯乙烯/粉末丁腈橡胶热塑性弹性体密封条及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1015.
- [2] 马妍. 正交试验法研究EPDM的常温和高温压缩永久变形[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1066-1069.

收稿日期: 2019-04-09

Formulation Design and Production Process of Environment-friendly Low-odor Sealing Strip for Passenger Vehicle

CHEN Qiaona

(Tianjin Chunghe Rubber Compounding Co., Ltd, Tianjin 301721, China)

Abstract: The formulation design and production process of environment-friendly low-odor sealing strip for passenger vehicle were introduced. The formulation used raw materials with low odor and good environmental performance, such as EPDM13561C and EPDM6470C, paraffin oil 25110, accelerator RATTEN LS-50, accelerator X and foaming agent OBSH, and reasonable mixing and extrusion process were set up to make small molecular organics volatilize fully. Special environment-friendly mixing production line and extrusion production line or machine washing with environment-friendly compound before production were adopted, under these conditions the odor property of sealing strip met the requirements of automobile enterprises and the physical properties met the requirement of national standards.

Key words: sealing strip; EPDM; low odor; environment-friendly; formulation; production process