

橡胶胶片隔离剂的应用研究

王建民¹, 章杭东¹, 徐世传²

(1. 杭州富春江化工有限公司, 浙江 富阳 311402;

2. 杭州中策橡胶有限公司新安江轮胎厂, 浙江 建德 311607)

摘要: 探讨了不同橡胶隔离剂对混炼胶物理机械性能的影响, 并通过不同橡胶隔离剂对混炼胶隔离效果的比较研究, 优选出了比较理想的橡胶隔离剂。

关键词: 混炼胶 橡胶胶片隔离剂; 隔离试验

在橡胶制品生产过程中, 由于混炼胶的自粘性, 胶料在加工过程中会相互粘连, 造成加工和运输困难, 因此, 在混炼胶最终制成成品前, 如搬运和储运混炼胶前, 挤出、压出和热炼胶之前, 都会在相应的胶片上涂上一层隔离剂, 以防止胶片相互粘连。尽管隔离剂的应用越来越广, 目前已有包括膏体、液体、粉体、悬浮体 4 种形态的隔离剂被广大橡胶制品生产厂家所使用, 但作为一种对橡胶性能起消极作用的橡胶加工助剂, 业内关于隔离剂的形态、性能等对橡胶物理机械性能影响的报道很少。为了全面了解隔离剂形态、特性对混炼胶物理机械性能和隔离效果的影响, 本工作对市场上能采购到的几种隔离剂的性能进行了对比研究, 期望能对同行起一个抛砖引玉的作用。

1 实验

1.1 试验仪器与设备

XK 160 开炼机, 湖州橡机厂产品; F370 密炼机, 大连冰山橡塑股份有限公司产品; C200E 硫化仪, 北京友深电子仪器厂产品; 50T 平板硫化机, 湖州橡机厂产品; 电子拉力机, 广西师大产品。

1.2 原材料与试验配方

NR, 国产; N330 炭黑, 上海卡博特炭黑厂产品; N220 炭黑, 富春江化工有限公司产品; 1[#] 隔离剂(膏体)、2[#] 隔离剂(液体)、3[#] 隔离剂(粉体), 市购产品; 4[#] 隔离剂(液体), 兰溪田美化工厂产品; 5[#] 隔离剂(液体), 大连宝达新材料有限公司产品; 其余材料均为正常市购原材料。

基本配方: NR 100, S 2.2, 促进剂 TBBS

0.8, ZnO 5, 硬脂酸 2, 补强剂 40, 其它 5, 隔离剂(种类不同) 0.5 份。

1.3 试样制备

胶料在 F370 密炼机上按常规工艺进行塑炼、混炼。选取试验所需的终炼胶, 不经过隔离剂槽, 在 XK160 开炼机上按配方分别加入各种隔离剂。试样在 50T 平板硫化机上硫化, 硫化温度 143℃。

本工作中 H 抽出试验的试样有两种: 一种是模拟生产情况, 将隔离剂混入胶料中, 然后测试的 H 抽出力; 另一种是胶片出片后, 在胶片上涂抹隔离剂(隔离剂按实际掺用比例), 直接硫化成 H 抽出试样。

隔离剂隔离效果对比试验: 混炼胶和塑炼胶均在压片机出片, 并在未进入隔离剂槽前, 剪成 100mm×150mm 胶片, 然后分别涂刷隔离剂, 待隔离剂干燥后, 两张胶片贴合在一起, 均匀地对其施加一定的压力, 停放 4h 和 24h 后进行胶片剥离试验。

1.4 测试方法

物理性能测试均按现行国标规定测试。

老化试验: 在恒温烘箱内, 于 120℃ 下进行 24h 热氧老化试验。

2 结果与讨论

2.1 胶片隔离剂的作用机理

橡胶在加工过程中, 由于其特有的自粘性, 给大规模的工业化生产带来很多不便, 特别是给混炼胶和塑炼胶的搬运和再加工造成很大的麻烦。为了减少麻烦, 橡胶制品生产厂家往往在混炼胶

和塑炼胶胶片的表面浸涂一层隔离剂,以阻止两层胶片粘连。

橡胶胶片隔离剂的作用机理就是利用隔离剂本身与橡胶的互溶性差异较大,当橡胶胶片浸涂了隔离剂后,橡胶胶片之间形成一层薄薄的隔离层,阻挡或减缓胶片与胶片之间相互粘连,以方便工艺过程操作。

作为橡胶胶片隔离剂的材料必须符合以下要求:与橡胶的溶解度系数要有一定的差异;安全性高、无毒性、对人体健康无危害、对环境无污染;能在橡胶胶片表面形成隔离层,以便有良好的隔离效果;对橡胶制品物理机械性能的负面影响要小;工艺操作方便;成本低。

2.2 胶片隔离剂对混炼胶物理性能的影响

表1 试验测试结果

项目	配方编号					
	T1 [#]	T2 [#]	T3 [#]	T4 [#]	T5 [#]	T0 [#]
组分						
1 [#] 隔离剂(膏体)	0.5份	-	-	-	-	-
2 [#] 隔离剂(液体)	-	0.5份	-	-	-	-
3 [#] 隔离剂(粉体)	-	-	0.5份	-	-	-
4 [#] 隔离剂(液体)	-	-	-	0.5份	-	-
5 [#] 隔离剂(液体)	-	-	-	-	0.5份	-
混炼胶硫化特性(143℃)						
M _L /(N·m)	0.19	0.20	0.20	0.23	0.24	0.25
M _H /(N·m)	1.19	1.46	1.41	1.50	1.54	1.48
t _{S2} /min	6.78	6.40	7.53	6.42	6.58	7.28
t ₉₀ /min	15.05	14.03	14.45	13.45	13.58	15.05
硫化胶物理性能(143℃×30min)						
邵尔A型硬度/度	63	63	64	63	63	63
300%定伸应力/MPa	10.1	9.9	10.4	10.3	10.2	10.2
拉伸强度/MPa	24.1	25.5	24.8	24.6	24.7	26.4
拉断伸长率/%	541	564	546	567	640	559
永久变形/%	33	35	35	30	31	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	61	74	68	70	76
老化前尼龙帘线的H抽出力/N	162.1	161.3	143.0	165.3	166.0	168.7
120℃×24h老化后尼龙帘线的H抽出力/N	134.6	128.8	132.0	148.1	149.2	144.6

表2 胶片涂刷隔离剂对尼龙帘线H抽出力的影响

配方编号	T-6 [#]	T-7 [#]	T-8 [#]	T-9 [#]	T-10 [#]
隔离剂种类	1 [#] 隔离剂(膏体)	2 [#] 隔离剂(液体)	4 [#] 隔离剂(液体)	5 [#] 隔离剂(液体)	不涂隔离剂
老化前尼龙帘线的H抽出力/N	136.2	82.6	162.8	163.3	168.7
120℃×24h老化后尼龙帘线的H抽出力/N	112.3	59.6	117.6	118.3	144.6

从表1可以看到,胶料中掺入少量隔离剂(约0.5份,并混合均匀)后,与未加入隔离剂的胶料比较,其物理机械性能变化不大,特别是在热氧老化试验前,几种隔离剂性能十分接近,这可能也是到目前为止,各橡胶制品生产厂家对隔离剂的负面影响未加以关注的主要原因。

2.3 各品牌胶片隔离剂对混炼胶-尼龙帘线粘合强度的影响

2.3.1 隔离剂混入混炼胶中对老化前后粘合强度的影响

从表1、表2、图1及图2可以看到,少量的隔离剂混入到混炼胶中,并在混合均匀的前提下,老化前添加几种隔离剂的胶料粘合强度比较接近,

与不加隔离剂的胶料比较,4[#]、5[#]液体隔离剂的粘合强度最高,H抽出力几乎与不加隔离剂的胶料H抽出力相当,1[#]膏状隔离剂与2[#]液体隔离剂的粘合强度稍微差一点,粘合强度最低的是3[#]粉状隔离剂。试样经过120℃×24h热氧老化后,几种隔离剂的粘合强度差异变得明显起来,粘合强度从低到高的顺序为:2[#]液体隔离剂→3[#]粉状隔离剂→1[#]膏状隔离剂→无隔离剂的混炼胶→4[#]和5[#]隔离剂。本工作中加4[#]、5[#]液体隔离剂的混炼胶在热氧老化后的粘合强度比不加隔离剂的混炼胶高,这个结果出乎意料之外,可能与隔离剂中的个别组份能阻止或终止自由基的产生有关。

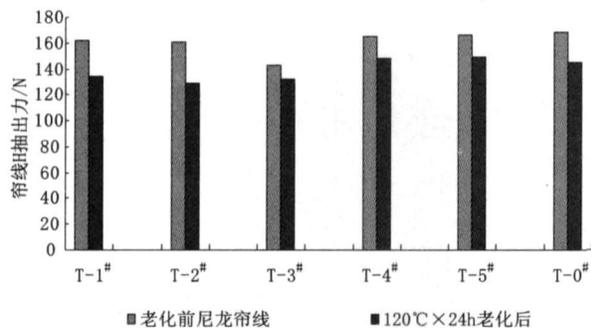


图1 混炼胶中混入隔离剂对尼龙帘线粘强度的影响

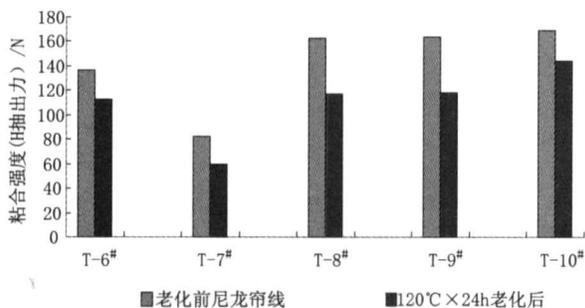


图2 混炼胶片直接涂刷隔离剂对尼龙帘线粘强度的影响

2.3.2 隔离剂位于混炼胶与帘线接触表面对尼龙帘线粘强度的影响

由于轮胎生产工艺复杂, 隔离剂与基体橡胶相容性较差, 橡胶帘布在停放过程中及在轮胎高温、高压的硫化过程中, 隔离剂会不同程度地迁移

到帘线与胶的接触表面, 因此, 本工作模拟隔离剂与帘线直接接触, 在混炼胶胶片表面上涂抹隔离剂后直接硫化尼龙帘线 H 抽出试样, 然后测定老化前后尼龙帘线的粘强度。测试结果表明, 混炼胶胶片表面上涂抹隔离剂后直接硫化 H 抽出试样, 不同的隔离剂对粘强度的影响十分明显。从表 2 和图 2 中可以看到, 用 1[#] 膏体隔离剂, 老化前的尼龙帘线粘强度为不涂隔离剂的 81%, 而老化后粘强度为不涂隔离剂的粘强度的 78%; 选用 2[#] 液体隔离剂, 粘强度最差, 老化前的粘强度还不到未涂隔离剂的一半, 老化后仅为 41%; 表现最好的是 4[#] 和 5[#] 液体隔离剂, 其老化前的粘强度达到不涂隔离剂的粘强度的 97% 以上, 老化后的粘强度达到不涂隔离剂的粘强度的 82% 以上。本研究表明, 不同牌号的隔离剂对橡胶制品性能的影响是十分明显的。

2.4 各品牌胶片隔离剂对混炼胶和塑炼胶隔离效果的影响

隔离剂最主要的性能是胶片的隔离性能, 为使性能测试在完全相同的条件下进行, 本工作是在密炼机排胶后从出片机上割下一大块胶片, 然后分别裁成 50mm×100mm 的小块, 分别浸涂不同的隔离剂, 待隔离剂干燥后, 同种隔离剂的两张胶片粘贴在一起, 并施加一定的负荷, 停放 4h 和 24h 后, 分别观察其粘连情况, 结果见表 3。

表3 各种隔离剂对混炼胶和塑炼胶的隔离效果

隔离剂牌号	1 [#] 隔离剂(膏体)	2 [#] 隔离剂(液体)	3 [#] 隔离剂(粉状)	4 [#] 隔离剂(液体)	5 [#] 隔离剂(液体)	不涂隔离剂
对混炼胶的隔离效果						
在一定压力下静置 4h	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片粘连
在一定压力下静置 24h	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	胶片粘连
对塑炼胶的隔离效果						
在一定压力下静置 4h	胶片粘连面积 1/5	胶片未粘连	有少量的点粘连	胶片未粘连	胶片未粘连	完全粘连
在一定压力下静置 24h	胶片粘连面积 1/3	胶片未粘连	胶片粘连面积 1/5	胶片未粘连	胶片未粘连	完全粘连
胶片外观	胶片不打滑	胶片易打滑	胶片不打滑	胶片不打滑	胶片不打滑	-

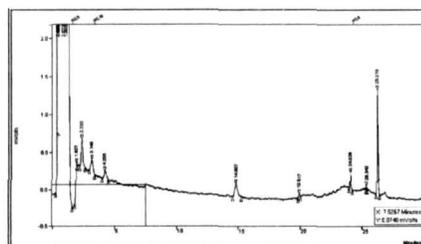
从表 3 中可以看到, 对混炼胶而言, 几种隔离剂都达到了工艺要求, 涂浸了隔离剂的胶片停放 4h 和 24h 后都未粘连; 而对塑炼胶而言, 1[#] 膏状和 3[#] 粉状隔离剂不是十分理想, 胶片停放 4h 和 24h 后, 胶片间有少量的粘连, 若提高两种隔离剂的配比浓度, 胶片间粘连现象消失, 但随之带来的

问题是隔离剂消耗量增加, 1[#] 膏体隔离剂还出现在胶片表面不容易干燥, 胶片易打滑现象, 3[#] 粉状隔离剂出现粉剂污染工作环境的问题, 据此可以推断, 膏状隔离剂可以作为混炼胶的胶片隔离剂, 但不适合作为塑炼胶的胶片隔离剂。

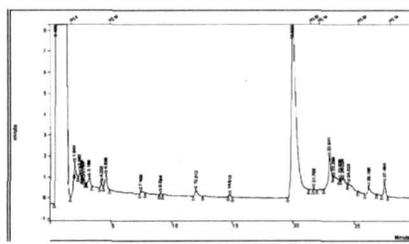
(下转第 25 页)

4 橡胶制品中 N 亚硝胺的检测

选取两种家用橡胶制品,测定溶剂抽出物中



(a) 橡胶制品1



(b) 橡胶制品2

图5 橡胶制品中 N 亚硝胺测定谱图

橡胶制品 1 在保留时间 4.2min 和 14.8min 有较小的峰出现,而橡胶制品 2 在保留时间 1.94min、4.2min、14.8min 和 19.9min 有峰出现,而 19.9min 的峰强度很大,说明此种 N 亚硝胺物质的含量较高。

通过剖析这两种橡胶制品,它们所用的生胶和促进剂种类与已知配方硫化胶相似,其中橡胶制品 1 与配方 1 相似,橡胶制品 2 与配方 2 相似,从图 3 和图 5 中可发现,橡胶制品 1 和配方 1 均在保留时间 4.2min 和 14.8min 有较小的峰出现,而橡胶制品 2 和配方 2 均在保留时间 4.2min、14.8min 和 19.9min 有峰出现,且 19.9min 的峰强度较大。

5 结论

1. 天然标胶、促进剂 NS、EZ 均未检出实验中已有 9 种标样的 N 亚硝胺物质。丁苯橡胶中检出了 N 亚硝胺物质。

2. 不同生胶、相同促进剂的硫化胶所检出的

的 N 亚硝胺,结果发现,在这两种橡胶制品中均检出了 N 亚硝胺物质,见图 5。

N 亚硝胺物质有所不同,相同生胶、不同促进剂的硫化胶所检出的 N 亚硝胺物质有所不同。

3. 所检两种橡胶制品均检出 N 亚硝胺物质。

4. 提取试样中 N 亚硝胺的迁移物最好应在使用环境状态下进行。如婴儿奶嘴和吸嘴应在人工模拟唾液中浸泡提取等,这样才能符合使用的真实情况,才能判断和评价 N 亚硝胺的限量。如 BS EN12868:1999 对橡胶制奶嘴和吸嘴规定该产品中 N 亚硝胺的总含量不得超过每千克 0.01mg。

5. 本文中所标示的检出 N 亚硝胺只局限于图 1 中的 9 种 N 亚硝胺标样,谱图中未指出的已显示保留时间峰值,也可能是未确认的 N 亚硝胺和亚硝基化合物。

6. 本文只是对橡胶制品中 N 亚硝胺的检测和产生途径进行了初步探索,有待进一步深入研究。

参考文献:略

(上接第 13 页)

三种液体隔离剂的隔离效果均比较理想,无论是混炼胶还是塑炼胶,均能起到良好的胶片隔离作用,唯一不足的是 2[#]液体隔离剂在配比浓度较高时会出现胶片间打滑现象。从综合性能来看,4[#]、5[#]液体隔离剂最适宜作为混炼胶和塑炼胶的胶片隔离剂。

3 结论

将少量隔离剂混入胶料中,并在混合均匀的前提下,对混炼胶的物理机械性能影响不大;不同牌号的隔离剂对混炼胶的粘合性能影响比较明显,特别是对老化后的粘合性能影响更加突出,实验结果表明:4[#]、5[#]液体隔离剂最适宜作为混炼胶和塑炼胶的胶片隔离剂。