

乙丙橡胶的喷霜问题

吴文彪,李海鹰

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:乙丙橡胶是非极性饱和橡胶,常会发生喷霜现象,在综合分析喷霜的形式、原因、危害等基础上,提出了具体的检验方法及解决和预防措施。

关键词:乙丙橡胶;喷霜

乙丙橡胶是一种以乙烯、丙烯为基本单体的共聚橡胶,分为二元乙丙橡胶(EPM)和三元乙丙橡胶(EPDM)两大类。前者是乙烯和丙烯的二元共聚物;后者是乙烯、丙烯和少量非共轭二烯烃的三元共聚物。乙丙橡胶具有许多其它通用合成橡胶所不具备的优异性能,加之单体价廉易得,用途广泛,是20世纪80年代以来七大合成橡胶品种中发展最快的一种。目前乙丙橡胶工业生产工艺路线有溶液聚合法、悬浮聚合法和气相聚合法三种。

EPDM最主要的特性就是优越的耐氧化、耐臭氧老化和抗侵蚀的能力。EPDM属于聚烯烃家族,具有极好的硫化特性;在所有橡胶当中,它具有最小的密度,能充入大量的填料和油而对性能影响不大,可以降低制作成本;EPDM分子主链是完全饱和的,这个特性使得它可以抵抗热、光、氧气,尤其是臭氧;EPDM对极性溶液和化学物质具有耐抗性,吸水率低,具有良好的绝缘特性。但是乙丙橡胶由于分子结构中缺少活性基团,内聚能低,自粘性和互粘性很差,胶料易于喷霜。

1 橡胶喷霜的形式

橡胶喷霜是液体或固体配合剂从橡胶内部迁移到橡胶表面的现象。橡胶喷霜的形式大体分为3种,即喷粉、喷蜡、喷油(也称渗出)。喷粉是硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂、填充剂等粉状配合剂析出在橡胶表面,而形成一层粉状物。喷蜡是石蜡、地蜡等蜡状物析出在橡胶表面,而形成一层蜡膜。喷油是软化剂、增粘剂、润滑剂、增塑剂等

液态配合剂析出在橡胶表面,而形成一层油状物。

在实际中,橡胶喷霜有时是以一种形式出现,有时却是以两种或三种形式同时出现。对乙丙橡胶来说,喷霜的形式主要以喷粉为主。

2 橡胶喷霜的原因

橡胶饱和喷霜是由于橡胶内部配合剂达到饱和状态后,橡胶近表层的配合剂首先析出,内层的配合剂再向表层迁移析出。当配合剂在橡胶中达到饱和状态时,析出过程才结束。

使配合剂达到过饱和状态,即导致橡胶喷霜的主要原因有胶料配方设计不当,工艺操作不当,原材料质量波动,贮存条件差,制品欠硫,制品老化等。

2.1 配方设计不当

饱和喷出常见于硫黄、促进剂、活性剂、防老剂;迁移喷出常见于加工助剂、迁移性防老剂、抗静电剂;生成喷出常见于硫黄硫化体系中促进剂并用反应生成物;反应滞留常见于有机过氧化物硫化体系低分子物质过量;应力喷出常见于无机填料如碳酸钙。

2.2 工艺操作不当

混炼不均造成配合剂分散不良,局部超过饱和度;炼胶温度过高,使配合剂局部过量;称量不准确(多称、少称、漏称、错称);硫化温度过高,高分子降解造成喷霜;硫化温度过低,造成反应不完全而发生的欠硫喷霜;硫化时间不够,造成欠硫喷霜;喷洒的脱模剂或洗模水不当,造成橡胶表面发白现象。

2.3 原材料质量波动

因产地材质不同、制法不同、工艺不同、批量不同,原材料性质有很大差别。生胶的合成工艺如聚合温度、催化剂、合成单体等的差异引起溶解度的不同,纯度、水分、灰分、pH值、物理性能等发生变化。

2.4 储存条件差

配合剂在橡胶中的溶解度一般都是随着温度的升降而升降。

橡胶储存时所受的压力、周围空气的湿度以及时间对配合剂的溶解度也有影响,一般情况下影响不大。但是,如果压力较大,受压部位橡胶中的配合剂就会形成晶核,析出于橡胶表面,形成喷霜;如果空气的湿度过大,橡胶中极性大的配合剂对生胶(非极性)的作用减弱,配合剂溶解度下降,从而导致喷霜;储存时间越长,橡胶表面喷霜越明显,由于储存环境中空气的温度和湿度随着季节的变化而不同,并且差别较大,极易造成配合剂的溶解度发生变化,从而导致喷霜。

2.5 橡胶老化

橡胶老化大都导致硫化胶形成的完整、均衡的网状结构发生破坏,从而也破坏了橡胶体系内各种配合剂与生胶分子以及配合剂之间的化学或物理结合,降低了配合剂在橡胶体系内的溶解度。因此,那些局部处于过饱和状态的配合剂便会从橡胶中游离析出,形成喷霜。

2.6 橡胶欠硫

配合剂在橡胶中的溶解度随着硫化程度的不同而不同,一般在橡胶正硫化时配合剂达到最大溶解度。这是因为在硫化交联过程中化学键(C-S₂-C, C-S-C, C-C, C-O-C等)的形成加强了配合剂与生胶分子之间以及配合剂之间的化学结合或物理结合,这有利于配合剂在橡胶中的溶解;其次配合剂参与化学键形成的反应或其它副反应,减少了配合剂的含量,降低了配合剂的浓度。所以欠硫会导致配合剂的溶解度下降,使橡胶表面出现喷霜。

3 喷霜的危害

橡胶喷霜不仅严重地影响了橡胶制品的外观

质量,而且在一定程度上也影响着橡胶制品的使用性能及寿命。

喷霜首先使橡胶的外观质量和装饰性能受到影响。喷粉后,橡胶表面会泛白、泛黄、泛灰,有时还会出现亮点。喷油后,橡胶表面会泛黄、泛蓝或有荧光或失光。喷蜡后,橡胶表面会失光、泛白。

其次,喷霜会降低压延胶料表面粘性,给下一道工序的贴合、成型带来困难,容易产生废次品;会影响半成品的外观质量,降低胶料与骨架的粘合性能,使制品质量下降,寿命缩短。

喷霜还会造成胶料焦烧和制品老化。如果在胶料表面喷霜的成份中主要是硫化剂或促进剂,那么胶料表面的硫化剂或促进剂的含量就非常高,在胶料储存或生产过程中,由于热积累增大,很容易发生焦烧;硫化时会造成硫化程度不均,表面硫化程度高,而内部则低,使硫化胶的物理性能下降。如果在制品表面喷霜的成份主要是硫化剂—硫黄,则会加速制品老化。因为硫黄在空气的氧化作用下能生成二氧化硫,二氧化硫和空气中的水分作用又会生成亚硫酸和硫酸,腐蚀制品表面胶层,并由表及里,这样就加快了橡胶制品老化,缩短了使用寿命。

4 喷霜的解决措施

4.1 解决硫黄喷出的措施

在配方设计时,硫黄在乙丙橡胶中的用量不超过2份;在生产成本和加工工艺允许的条件下采用不溶性硫黄。

4.2 解决促进剂和防老剂喷出的措施

乙丙橡胶是非极性饱和橡胶,因此,促进剂和防老剂的溶解度较小,易产生喷出现象。可以采用两种或多种促进剂和防老剂并用。

4.3 解决无机填料喷出的措施

无机填料主要指炭黑、碳酸钙和碳酸镁等,其形态和物理性能与橡胶完全不同,与橡胶的相容性较差,用量大时,从橡胶表面喷出。采用偶联剂等表面处理剂改性无机填料,使填料粒子与橡胶分子发生化学结合并形成网状结构,降低填料的迁移性。

4.4 解决增塑剂喷出的措施

一般来说,用量适当、粘度较高、分子结构较复杂以及与橡胶的相容性好的增塑剂较少渗出。对于乙丙橡胶,选择环烷油比较适合。

5 喷霜的检验方法

喷霜是由各种各样原因引起的。对于已经发生喷霜的橡胶,只有分析出喷霜的原因,才能有效地处理。

制品欠硫造成的喷霜容易鉴别,因为这种喷霜往往是局部的、偶然的。对此只要采取改进硫化工艺或强化配方硫化体系就可以解决。

储存条件不当造成的喷霜也容易鉴别,只要对储存温度、时间、湿度等进行不同的对比实验,就可以鉴别出来。对此,只要采取适当的储存条件就可以避免。

原材料质量波动造成的喷霜也好鉴别,因为这种喷霜通常是偶然的、成批的,对此,只要对不同批次、不同产地原材料进行对比实验,就可以鉴别出来,通过调换原材料就可以解决该问题。

工艺操作不当造成的喷霜也好鉴别,因为这种喷霜也是偶然的、局部的。只要对配合剂准确称量,避免错配、多配、少配、漏配等,操作时严格按工艺进行,避免胶料混炼不均,辊温过高,就可以解决。

橡胶老化造成的喷霜可以根据其容易发生在气温高的夏天和阳光暴晒的环境中这一特点来鉴别。配合剂超量使用造成的喷霜比较难于鉴别,对此只能采用一一排除法。

这两种喷霜都是大批量的,后果也比较严重,

相对地也较难处理。一般采用擦净喷霜物,用溶剂浸泡制品4~6h后,取出阴干,包装入袋方法处理。但是要从根本上解决就必须改进胶料配方。

目前,北京橡胶工业研究设计院开发的橡胶喷霜快速检测箱可以检测喷霜物,其检测原理是薄层色谱法。橡胶喷霜快速检测箱主要由薄层板、展开缸、展开剂、显色剂、加热器及荧光检测器组成,对橡胶制品及胶料喷霜物进行检测。经裂解气相色谱法验证,喷霜快速检测箱可快速、准确地定性检测出喷霜物中常用促进剂、防老剂和软化剂等有机配合剂的种类,为改进胶料配方,减少喷霜提供依据。

6 喷霜的防止

在EPDM中仅用促进剂TMTD时,很容易喷霜;如果用TRA代替一半用量的TMTD则很少喷霜;如果进一步与促进剂TETA并用,则喷霜更少。乙丙橡胶用促进剂TMTD/M体系时容易发生喷霜,用促进剂M/TRA/BZ并用则可以解决喷霜问题。

德国DOG公司的综合促进剂EG-3和VP-148应用在EPDM中可解决喷霜问题。

7 结论

喷霜是乙丙橡胶常见的质量问题,只要我们选用合适的材料,设计合理配方,控制好混炼和硫化工艺,就可以解决乙丙橡胶喷霜问题。

参考文献:略

河北环宇橡胶有限公司设备转让

由于转产,部分设备低价转让:

1. $\Phi 200$ 橡胶挤出机(带轮胎胎面模具)1台,桂林产;
2. 1500 卧式裁断机 1台,桂林产;
3. 四柱式轮胎硫化机(160T,200T)20台,青岛产;
4. 轮胎成型机($\Phi 650 \sim 1100$)10台,烟台、沈阳产;

5. 轮胎定型机($\Phi 900, \Phi 700$)2台,烟台、青岛产;
6. 贴合机(800~1100)10台;
7. 胎面压头装置;
8. 五辊压延机($\Phi 230 \times 630$);
9. 轮胎模具若干付。

电话:13603189015

联系人:高凤刚