

国外橡胶软管的几种硫化方法

梁 生

(化工部沈阳橡胶工业制品研究所 110021)

摘要 以国外几篇专利文献为基础,着重叙述橡胶软管的几种硫化方法,即包尼龙树脂硫化法、包树脂套管硫化法和包覆形状记忆合金硫化法。采用这几种硫化方法制造橡胶软管,不存在像包铅硫化那样的环境污染问题,且具有设备投资少、生产灵活性大等优点,有一定的参考借鉴价值。

关键词 橡胶软管、硫化、包尼龙树脂硫化、包树脂套管硫化、包覆形状记忆合金硫化

在增强橡胶软管制造中,硫化是使橡胶与增强层之间产生较高的粘合强度,并使之成为一个整体的重要工艺,也是保证和提高产品质量的重要环节。为使增强橡胶软管获得良好的脉冲性能和使用性能,除合理的结构和配方外,还须保证硫化软管的致密性。为满足这一性能要求,传统的硫化方法是硫化前在软管半成品上缠水包布或包铅紧固,用蒸汽硫化罐分批进行硫化。中低压软管由于性能要求较低,也可不用紧固直接放入硫化罐中硫化。

包水包布硫化虽然也能增加软管的致密性,但其外观较差。为使软管获得光滑的外表面,国内外普遍采用包铅硫化方法。几十年来,人们一直把这种方法作为硫化增强橡胶软管特别是高压橡胶软管的有效方法,至今国内外许多厂家仍在使用这种方法生产橡胶软管。但这种方法的一个致命缺点是污染环境。

为了克服传统硫化方法存在的缺点,且降低增强橡胶软管的各项性能,从60年代开始,国外许多橡胶软管生产厂家和设备制造部门一直在努力研究各种硫化方法。本文介绍了橡胶软管的三种新的硫化方法,即包尼龙树脂硫化法、包树脂套管硫化法和包覆形状记忆合金硫化法。

1 包尼龙树脂硫化法

橡胶软管包尼龙树脂硫化早在60年代

就有专利文献报道^[1,2]。这种硫化方法与包铅硫化方法基本相似,只是所用材料不是铅而是高熔点(204—232℃)尼龙。在实施这种方法时,先将具有内胶层、增强层和外胶层的软管半成品穿过一个装有熔融尼龙的熔槽,在尼龙熔槽内,通过挤出口型使尼龙熔体包覆于软管整个表面上(厚度为0.25—1.25cm)。包覆尼龙的软管经过一个蛇形冷却管,在冷却管中,尼龙熔体被冷却而成为坚硬的尼龙包覆层。该包覆层有力地收缩在软管上,接着用牵引机牵引包有尼龙层的软管,并缠卷在卷取鼓上。然后在给定的温度和压力下硫化软管。最后使用剥离机像剥铅那样剥去尼龙层,剥下的尼龙可再次使用。为使尼龙层便于剥离,在软管尼龙包覆层的两侧,通过挤出口型产生两条纵向凹槽。包覆尼龙硫化橡胶软管的方法示于图1中^[2]。其中A图为软管包覆尼龙后进入蛇形管的部分,B图为软管包覆尼龙的全过程,C图为包有尼龙层的软管的横断面,D图为剥离尼龙层示意图。

在包覆尼龙层时,可通过连接管借助压缩空气来保持内部压力,也可使用管芯进行内部支撑。挤出尼龙包覆层的速度为 $30\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右。

到80年代,日本发明了包尼龙树脂微波连续硫化法^[3]。根据该发明,软管制造的全过程都在一条生产线上完成,可大大缩短生产周期,明显地提高生产效率。

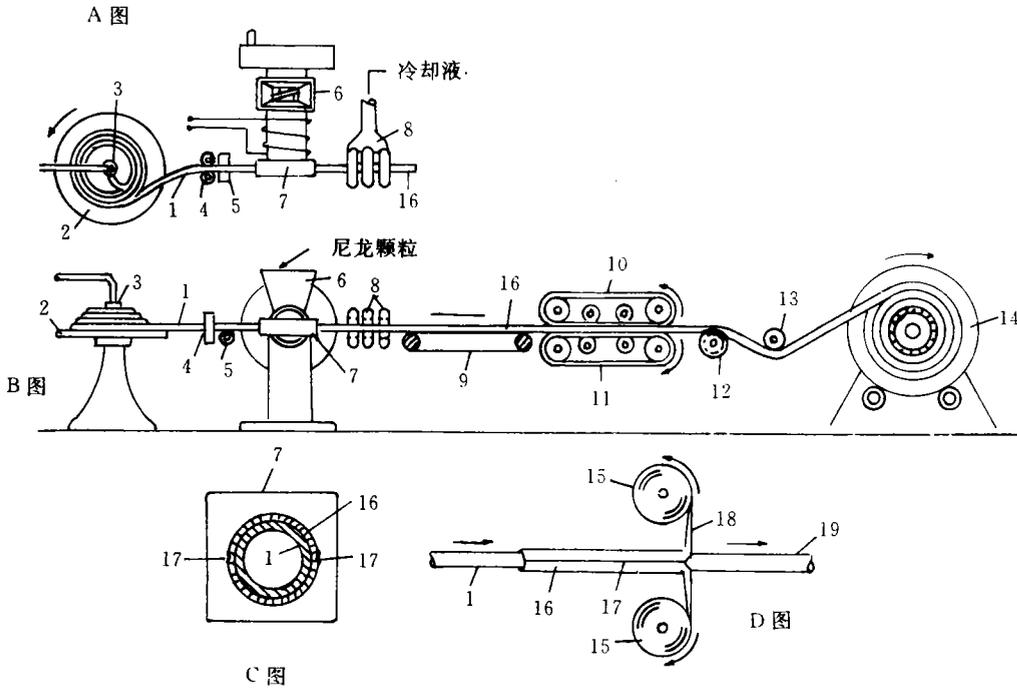


图1 软管包尼龙硫化示意图

1—未硫化的橡胶软管;2—导开架;3—连接管;4,5,12,13—导辊;6—漏斗;7—电热盒;
 8—蛇形冷却管;9—传动带;10,11—牵引机;14—卷取架;15—剥离尼龙卷取辊;
 16—尼龙包覆层;17—凹槽;18—剥开的尼龙;19—硫化完的软管

2 包树脂套管硫化法

包树脂套管硫化法不同于上述包尼龙法,包尼龙法是将尼龙直接压出包覆在未硫化软管的外表面,通过冷却使其固化收缩在软管上,而包树脂套管硫化法则是先将热收缩性树脂(如聚氯乙烯、乙丙三聚物、聚酯等)制成管状,然后套在未硫化的软管上,通过加热(如暖风、蒸汽、热水)使树脂套管收缩而紧固于软管外表面(如图2所示^[4],其中A图为软管半成品,B图为套有热收缩树脂套管的软管,C图为通过加热收缩的树脂软管),最后放入蒸汽硫化罐中硫化。据称,用这种方法制得的软管,其外观质量可与包铅硫化法相媲美,且具有安全、设备投资少和生产成本低等优点。

在织物增强橡胶软管硫化中,由于软管两端暴露的纤维材料(聚乙烯、聚酯、聚酰胺、

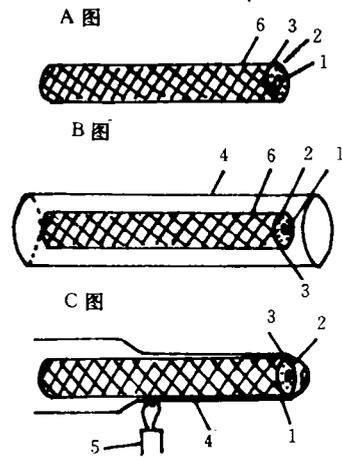


图2 包树脂套管硫化工艺图

1—内胶层;2—增强层;3—外胶层;4—热收缩性树脂套管;
 5—加热方法;6—软管

强力人造丝等)与高温蒸汽接触时熔化,或由于外层胶中混入粒度较大的碳酸钙等粉剂颗粒,软管表面出现小孔,使高温蒸汽渗入织物

层而造成强度下降,软管加压时,很容易从强度较低的部位发生爆破。

为解决纤维增强软管制造中存在的上述问题,日本又发明了另一种包热收缩性树脂硫化工艺^[5]。这种硫化方法与上述方法略有不同,上述方法是在硫化前先将套管加热使其收缩的,而这种方法是在硫化温度下收缩并硫化的。该过程为将具有耐热、耐透湿性及适当强度的热收缩树脂套管套装在未硫化软管上,包覆于软管的整个表面,排除内部的空气,然后把套管两端加热封堵或将套管两端折起,用卡子卡住,软管在封闭状态下放入硫化罐中进行硫化。

树脂套管在140—170℃硫化温度下,放置20—40min不能出现熔化和变粘。在这种温度下,套管径向收缩率至少在10%以上,最好能达到30%以上(长度方向的收缩率不考虑),同时不能发生断裂。能够满足这些要求的树脂材料有聚酯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚丙烯及氯化聚乙烯等,其中聚酯和聚氯乙烯最好。

用于制作收缩性树脂套管的薄膜厚度须在0.03mm以上,最好在0.06—0.10mm范围内。套管的直径应为软管直径的1.1—3.0倍,以是软管直径的1.3—1.6倍为宜。如果套管直径低于下限(1.1倍),很容易损伤尚未硫化的柔软的外层胶,因此操作起来很困难。倘若套管直径超过软管直径的3倍,即使对套管进行收缩处理,因收缩应力相对过早地达到临界平衡值,软管外层胶和套管之间也难以完全密合,导致蒸汽沿外层胶和套管之间的缝隙自软管端头向内渗透。另外,如果套管直径过大,在套管与外层胶之间容易残留空气,会导致热传导不良而出现硫化斑点。为消除硫化斑点,应尽可能地让套管和外层胶紧密地贴合在一起,不留存空气。

在采用这种方法制造纤维增强橡胶软管时,在硫化后一般将包覆的套管去掉,便可获得性能好且表面光滑的成品软管。如果不剥

去套管,也不会有什么問題。由于软管在使用过程中,外层胶在高温条件下受氧和臭氧的作用,容易发生老化而影响使用寿命,因而包覆有此种套管的软管与没有包覆套管的软管相比更具耐臭氧老化性能。

3 包覆形状记忆合金硫化法

这是日本丰田合成株式会社80年代末发明的一种新的软管硫化方法^[6]。所谓形状记忆合金是指具有形状记忆效果(将合金进行处理,使其记忆一定形状,变形后只要通过提高温度等方法即可使其恢复到记忆形状)的合金。通过使用Ni-Ti合金可以达到此种目的。在软管包覆形状记忆合金硫化中,大多采用具有二方向性形状记忆效果的合金。这种合金在低温下变形后通过加热可恢复原状,当再次降温时又可大致恢复到加热前低温下变形时的形状。

在采用这种方法硫化橡胶软管时,形状记忆合金以4种形式包覆于软管,即开口卷筒包覆、螺旋卷筒包覆、无缝管包覆和薄壁片材包覆,详见图3。

3.1 开口卷筒包覆

将二方向性形状记忆合金制成开口筒,包覆于整个软管(见图3中的A图),放在硫化罐中硫化。开口筒在升温至软管硫化温度(160℃左右)时,由于高温下的形状记忆效果而将开口关闭(缩径)(见图3中的B图)。软管按规定时间在硫化罐中硫化后取出,放置冷却或用水等强冷。在冷却降温过程中,由于具有低温形状记忆效果,温度降至操作温度 $[(120\pm 10)^\circ\text{C}]$ 时开口筒便会张开,大致恢复到原来口径。此时便很容易将软管与开口筒分开。脱离了软管的筒状体可反复使用。筒状体的壁厚为1.0—1.5mm。

如果使用的是一方向性形状记忆合金,筒体的打开可通过外力进行。因为这种合金低温下柔软,高温下坚硬,因而使用外力也能很容易打开。

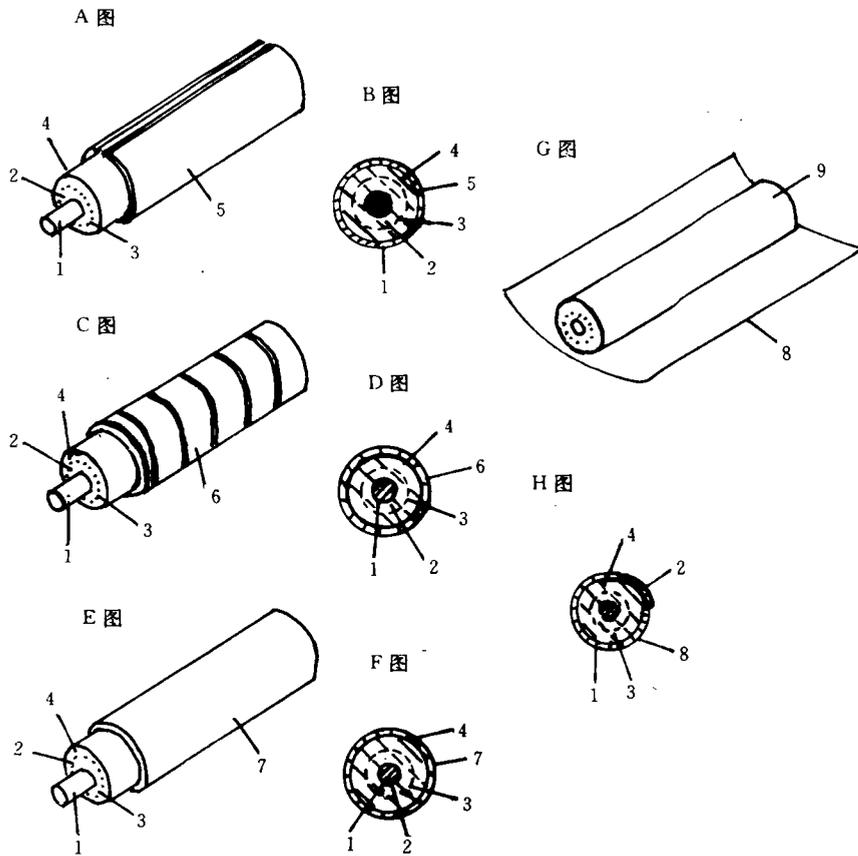


图3 包覆形状记忆合金硫化

1—管芯; 2—内层胶; 3—增强层; 4—外层胶; 5—开口卷筒; 6—螺旋卷筒; 7—无缝管; 8—薄壁片材; 9—未硫化的软管

使用这种方法硫化软管,可防止发生内胶层通过增强层向外侧鼓出现象,且所制得的软管外径尺寸误差小。

3.2 螺旋卷筒包覆

用二方向性形状记忆合金带状板制成螺旋卷筒,套装于软管上(见图3中的C和D图),放入硫化罐中硫化。该方法的优点是在硫化温度下形状记忆合金变形量大,提高了加压压缩量。但硫化后的软管容易出现螺旋状毛刺,影响外观质量。

3.3 无缝管包覆

这种方法由于采用的是无缝管体,不会出现带状螺旋包覆法存在的问题。其包覆情况见图3中的E和F图。

3.4 薄壁片材包覆

用形状记忆合金制成的薄壁片材(厚度为0.1—1.0mm)包卷软管(见图3中的G和H图),放入硫化罐中硫化(150℃×30min)。由薄壁片材包覆而成的卷筒,其直径设定值(形状记忆)小于软管外径,因而软管的加压硫化得以进行。这种方法与带状螺旋包覆法一样,合金变形量大,提高了加压压缩量。由于卷筒存在搭接部分,加压硫化后的软管外周易出现阶梯状变形,但因采用的是薄壁片材,对软管性能没有什么影响,只是外观不如无缝管包覆法那样光滑。

在使用包覆形状记忆合金硫化软管时,可使用管芯,也可不使用管芯。如果不使用管芯支撑,须向软管内施加压力流体。

对于软管的缩径量来说,外径(硫化前)为 20mm 时,径差通常为 0.5—5.0mm。

采用包覆形状记忆合金硫化法,既可以避免包水包布和包铅法存在的生产环境恶劣、外形尺寸误差大、设备成本高、铅毒等问题,又可以克服各种金属模具加压硫化法中存在的不能硫化大长度软管、设备投资大(含金属模具制作费)、大型金属模具的加热效率低等缺点,是一种较理想的橡胶软管硫化方法。

4 结语

上述国外几种橡胶软管硫化方法各具特点,虽尚未见普遍采用的报道,但从不同角度反映了人们为寻求更适用的软管制造方法所做的努力。对于中低压橡胶软管的生产来说,

目前国外大多采用连续硫化工艺(个别也用于制造高压橡胶软管),如盐浴连续硫化、微波连续硫化、沸腾床连续硫化等。连续硫化工艺无疑代表着橡胶软管生产工艺的发展趋势,具有很好的前景。但这种制造方法不适于小批量生产,且设备投资极大。因此,促使人们不断地探索和研究更新的制造工艺,以适应软管工业发展的新要求。

参考文献

- 1 FP 1471685(1966)
- 2 USP 3255284(1966)
- 3 特开昭 61—290011
- 4 特开昭 63—54215
- 5 特开昭 59—23705
- 6 特开昭 62—275712

收稿日期 1994-12-23

河北省科学院激光研究所

塑料螺旋管的最新设备和技术

塑料螺旋管是橡胶抽吸管的替代产品,造价低、寿命长、用途广,受到橡胶塑料生产厂家的青睐

我研究所参考国外设备,研制成功 WSL-C 型无带塑料螺旋管生产线。可生产 $\Phi 51\text{mm}$ (2 英寸)以上各口径塑料螺旋管,质量达到国外同类产品的要求。每班产 $\Phi 76\text{mm}$ (3 英寸)管 450m 以上,造价仅为进口设备的 1/10。我研究所提供设备、配方、技术秘诀、人员培训、试车等全面服务,有可行性报告备索参考。

另外,我所求购高速搅拌机一台。

地 址 石家庄友谊南大街 22 号

邮 编 050081

联系人 刘风景

电 话 0311-3026249