

乳胶胶管喷霜的研究

肖迪城, 张望

(中橡集团株洲橡胶塑料工业研究设计院, 湖南 株洲 412003)

摘要: 对乳胶胶管喷霜进行研究。实验结果表明, 适当减小固体配合剂用量、加强泡洗、添加适宜的防霜剂、提高制品硫化程度是防止或延缓乳胶胶管等厚制品喷霜的有效途径。

关键词: 乳胶胶管; 喷霜; 防霜剂; 辐照硫化

随着人们生活水平的提高, 全民健身运动的开展, 健身器材的品种也日新月异。乳胶材料由于具有较大的拉伸率和强度, 被广泛用于健身器材上。但乳胶制品经过一段时间的放置或使用后, 其中的不溶物会慢慢迁移到制品表面, 制品会出现泛白、泛黄、泛灰状况, 这就是我们所说的喷霜。乳胶胶管喷霜不仅影响产品外观质量, 而且由于返洗胶管, 增加了费用, 影响经济效益。乳胶胶管喷霜是多种因素综合作用的结果。本课题就胶管延缓喷霜时间和减少喷出物进行了初步研究。

1 实验

1.1 原料

天然胶乳、硫黄、促进剂 PX、促进剂 ZDC、促进剂 TP(二丁基二硫代氨基甲酸钠)、氧化锌、防老剂 264、钛白粉、氢氧化钾、氨水、平平加 O 和敏化剂 n-BA 均为工业级产品, 控制指标及检验方法按《胶乳工业原材料技术条件和试验方法汇编》中有关条款进行; PU-51, 合肥安科精细化工有限公司产品; 氯丁胶乳, 重庆长寿化工厂产品; 防霜剂 40/60, 元庆事业股份有限公司产品。硫黄、促进剂 PX、促进剂 ZDC、氧化锌、防老剂 264 和钛白粉分别研磨制成 40% 的水分散体; 氢氧化钾制成 25% 的溶液; 平平加 O 制成 10% 的溶液; 氨水总固体含量调为 1%; 防霜剂 40/60 制成乳状液。

1.2 制备工艺

工艺要点: 采用直径 7 mm 不锈钢条、用浸渍法制备胶管, 胶停时间 10 min, 浸热水 6 min。具

体工艺流程见图 1。

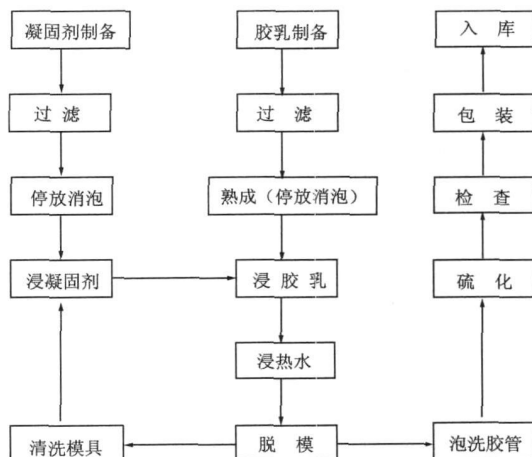


图 1 乳胶胶管制备工艺流程

1.3 测试

将制作好的胶管悬挂在室外日光照射, 记录喷霜时间。

2 结果与讨论

2.1 配合剂的影响

喷霜的原因之一是多余的助剂析出到制品表面, 因此减小分散体用量可以减少喷出物量, 从而减轻喷霜程度, 见表 1。

应用离心分离方法可去除多余固体配合剂。在胶乳配合、熟成氯仿值达到三初以后, 用转速为 $3\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 GF-105(B) 超速离心机进行离心处理, 可将多余的各种固体配合剂和非橡胶成分分离出来, 见表 1。

表 1 不同配合剂用量的胶管喷霜时间对比

项 目	原配方	配方 A	配方 B	配方 C	配方 D	离心胶	TP 胶
组分用量/份							
天然胶乳	100	100	100	100	100	100	100
氢氧化钾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酪素	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫黄	0.7	0.5	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7
氧化锌	0.5	0.5	0.5	0.25	0.3	0.5	0.5
促进剂 PX	0.8	0.8	0.5	0.8	0.5	0.8	—
促进剂 ZDC	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
促进剂 TP	—	—	—	—	—	—	0.8
防老剂 264	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
钛白粉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
喷霜时间/d	1	2	1	2	3	4	1

促进剂 TP 为橙黄色至橙红色粘性透明液体。由于 TP 是液体, 没有喷出物, 并能与水相容, 使用它可减小其他促进剂用量, 见表 1。

2.2 泡洗时间的影响

影响乳胶胶管喷霜的因素并不是单一的, 还和制品的泡洗时间以及硫化程度等因素有关系。浸渍制品一般都有泡洗这一道工序, 目的是泡去氯化钙及杂质。为了使胶管中的喷出物降低到最低限度, 在硫化前尽可能除去胶管中的非橡胶成分。我们做了不同泡洗时间的实验: 在生产线上取同一车次胶管, 在流动的水槽中分别浸泡 0 h, 2 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 一起水煮 2 h, 80 °C 干燥 10 h 后观察胶管喷霜时间为 3 d, 3 d, 4 d, 7 d, 7 d, 8 d。结果表明, 经过 6 h 泡洗以上的胶管能有效地延缓胶管的喷霜。

2.3 胶管硫化程度的影响

我们仔细观察发现, 所有胶管都存在不同程度的夹心现象, 也就是中间部分未干燥、硫化完全。我们原来的硫化工艺是先水煮 2 h, 然后在烘房中用 80~90 °C 的高温干燥 8~9 h。烘房中暖气片环绕在房子四周, 只有一台鼓风机。经过分析, 主要原因是因为胶管刚水煮完便置于烘房中进行干燥, 由于温度高, 胶管数量多, 密度大, 湿气难于排出, 胶管表层很快干透而中间却没完全干透, 造成胶管表层交联密度大, 中间交联密度小, 其中的湿气难于排出, 容易造成一种干透和完全硫化的假象。

针对这一现象, 我们在烘房增加了一台鼓风机, 使烘房内部的热空气对流, 并相应减少胶管干燥数量, 降低密度, 以利于热空气的流动。同时胶

管在进烘房之前, 先进排湿房以 30~40 °C 的低温进行排湿。考虑到高温干燥会对胶管抗撕裂性能有影响, 所以我们采用长时间的低温干燥 (50~60 °C) 24 h 以上。通过这些改进措施, 保证胶管充分干透, 也就是提高了制品硫化程度。胶管干燥硫化工艺改造前后喷霜时间分别是 7 d 和 10 d, 改造后喷霜时间延长了 3 d。

2.4 辐照硫化

采用辐照硫化。辐照硫化胶乳的制备: 先用 1% 的氨水将天然胶乳的总固体含量稀释至 50%, 在搅拌下加入 0.1~0.5 份的氢氧化钾。搅拌 15 min 后再加入 10%~15% 的敏化剂 n-BA, 搅拌 30 min 后装入 25 kg 的塑料桶。停放 1 d 后, 即可进行辐照。辐照地点: 湖南省辐射技术应用中心。放射源: 50 000 CI 源。采用静态辐照法, 技术条件为: 平均剂量 1.62 Mrnd, 剂量率 0.27 Mrnd·h⁻¹, 剂量不均匀度 1:1.3。通过 6 h 的辐照即可制得辐照胶乳。

辐照胶乳加入适量的防老剂就可以用来制作胶管。用辐照胶乳做出来的胶管, 直至老化 (1 个月) 均未发现喷霜现象。

通过一系列的配合剂减量实验发现, 辐照胶乳所制作的胶管不会喷霜。但由于受到多种因素的制约, 辐照胶乳在生产中很难大规模使用。

2.5 防霜剂的影响

防霜剂 40/60 是一种微晶蜡的衍生物。我们先将其乳化而制得的胶管喷霜时间见表 2。

表 2 加入不同防霜剂后的胶管喷霜时间对比

项 目	配方 1	配方 2	配方 3a	配方 3b	配方 3c
组分用量/份					
天然胶乳	100	100	100	100	100
氢氧化钾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酪素	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
氧化锌	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
促进剂 PX	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 ZDC	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
防霜剂 40/60	1.5~3	—	—	—	—
P U-51	—	3	—	—	—
氯丁胶乳	—	—	10	20	30
防老剂 264	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
钛白粉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
喷霜时间/d	15	10	23	无喷霜 ¹⁾	无喷霜 ¹⁾

注: 1) 30 d 老化。

先在配合胶乳中加入 0.1 份的平平加 O 溶液,然后边搅拌边缓慢加入 3 份 PU-51 乳液,所制得胶管喷霜时间见表 2。

由于氯丁胶乳的粒度小,交联密度大,气密性比天然橡胶好得多。我们选择了加入 10 份、20 份、30 份氯丁胶乳。将氯丁胶乳的 pH 值调到 11~12,边搅拌边缓慢加入到配合胶乳中,所制得胶管喷霜时间见表 2。

通过实验发现,加入氯丁胶乳 20 份以上,能十分有效地延缓喷霜。

3 结论

1. 乳胶制品都是由胶乳加上硫化剂、促进剂等配合剂并经过适当加工工艺过程制成的,除硫化剂中少部分参与反应外,其它助剂都游离于橡胶分子之间,加上胶乳本身含有许多非橡胶成分,虽然加工过程中已除掉了许多,但是仍有部分残留其中。乳胶制品,特别是乳胶胶管等厚制品,经过较长时间贮存后,随着橡胶分子运动,残留在其中的非橡胶成分将逐步析出,经过拉伸的制品表现更加明显,这就是所谓的

喷霜。

2. 欠硫容易引起制品的喷霜。乳胶制品的硫化过程是橡胶分子的线形结构变为网状结构的过程,欠硫制品的交联密度比较小,未参加反应的配合剂比较多,容易喷霜。

3. 厚制品比薄制品容易喷霜。假设有一制品厚度为 σ , 表面积为 A (边缘部分外表面积相对 A 来说可忽略不计), 那么整个制品表面积为 $2A$, 体积为 $A\sigma$, 制品中可迁移的配合剂含量为 X , 析出量为 W 。如果将制品厚度变为原来的一半, 即 $\sigma/2$, 这时它的体积为 $A\sigma/2$, 同样它的配合剂含量应为 X , 那么配合剂的析出量为 $W/2$ 。这就是说同一配方的厚制品和薄制品, 厚制品的喷霜比薄制品严重的多。比如说, 胶管厚度一般是 3 mm, 医用手套厚度约为 0.3 mm, 像医用手套喷霜是不明显的, 假定喷出物为 0.0001 g, 这个量一般用肉眼不易看出, 同样配方同样表面积的胶管它的喷出物是它的 1 000 多倍。

4. 适当减小固体配合剂用量, 加强泡洗, 添加适宜的防霜剂, 提高制品硫化程度是防止或延缓乳胶胶管等厚制品喷霜的有效途径。

一种橡胶硫化机上带有翻盖板结构的开放式油箱

由宁波千普机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN2920619, 公开日期 2007 年 7 月 11 日)“一种橡胶硫化机上带有翻盖板结构的开放式油箱”涉及橡胶硫化机上的一个部件——开放式油箱, 尤其是带有翻盖板结构的开放式油箱。该开放式油箱由油箱体、阀板底板、滤清器底板、活动盖板、油箱隔板、螺钉 C、螺钉 D、连接组件、支撑组件组成。油箱体内由油箱隔板将油箱体分成 A 室和 B 室, A 室上有阀板底板、滤清器底板, 由螺钉 C 固定; 滤清器底板上装有空气滤清器, 阀板底板上装有阀板组件; 活动盖板上上面有把手, 其一端由连接组件与 B 室箱壁连接, 用螺钉 D 固定; 电动机与油泵组件装在活动盖板上, 支撑组件一端装在活动盖板上, 另一端装在油箱隔板上。本实用新型开放式油箱结构简单, 其清洗或油泵

组件维修时不用拆下电动机和油泵组件, 十分方便、省力。

王元荪

压电密封纳米橡胶及其制备方法

由刘永祥和刘春祥申请的专利(公开号 CN101029171, 公开日期 2007 年 9 月 5 日)“压电密封纳米橡胶及其制备方法”提供了一种压电密封纳米橡胶及其制备方法。该胶料配方为: 纳米聚酯型热塑性聚氨酯弹性体 70~90, 镁铋锆钛酸铅 10~30, 石墨或硅铁微粉 2~4, 硬脂酸 1~2, 钛酸酯偶联剂 1.5~3。胶料制作方法为: 胶料在开炼机上混炼, 混炼时间 10~15 min; 混炼胶置于挤出机中熔融挤出, 挤出物料造粒、烘干后进行电极极化, 即制得压电密封纳米橡胶。本压电密封纳米橡胶性能比二元系锆钛酸铅陶瓷橡胶的耐老化性能和弹性好, 渗透率低, 密封效果佳。

王元荪