

## Środki oddzielające w przetwórstwie elastomerów – rodzaje, często spotykane problemy

Karol Niciński\*

*Jak wiadomo, w czasie użytkowania forma wulkanizacyjna ulega zabrudzeniu, co negatywnie wpływa na wygląd i stabilność wymiarów formowanych części oraz zwiększa koszty produkcji.*

*Istnieje kilka rozwiązań umożliwiających łatwiejsze usunięcie wytwarzanego detalu z formy i ograniczenie powstawania zanieczyszczeń, wśród których znajduje się stosowanie środków antyadhezyjnych (ang. „releasing agents”):*

- wewnętrznych – dodawanych do mieszanki kauczukowej,
- zewnętrznych – stosowanych do jednorazowej (okresowej), półtrwałej lub trwałej modyfikacji powierzchni formy.

*W niniejszym artykule omówiono poszczególne rodzaje środków oddzielających i podstawowe problemy związane z ich użyciem.*

**Słowa kluczowe:** środki antyadhezyjne, środki oddzielające

## Releasing agents used in processing of elastomers – their types and common problems

*As it commonly known, mould fouling occurs during vulcanization, what have negative influence on appearance and dimension stability of moulded parts, and also makes manufacturing costs higher.*

*There are several methods which reduce mould fouling and allowing to remove easy an end product. One can mention among them the use of releasing agents:*

- internal – added to a rubber compound,
- external – modifying the surface of a mould (sacrificial, semi permanent, permanent).

*Following article contains information about particular technical solutions and common problems bonded with use of them.*

**Key words:** releasing agents

### 1. Wprowadzenie

Jak wiadomo, w czasie użytkowania forma wulkanizacyjna ulega zabrudzeniu. Podczas produkcji wyrobów gumowych na powierzchni gniazd i innych elementach formy tworzy się nalot składający się ze środków smarujących, produktów degradacji mieszanki oraz związków powstających w procesach wulkanizacji (np. siarczek cynku, stearynian cynku) [1], co prowadzi do wzrostu adhezji (chemicznej, fizycznej i/lub mechanicznej) wulkanizowanej mieszanki do powierzchni formy

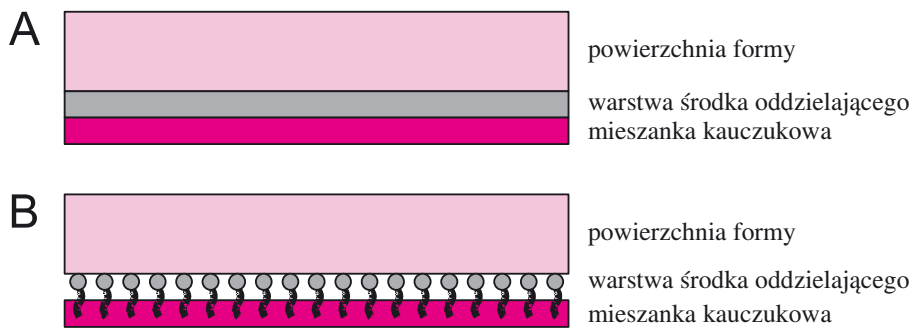
Zjawisko to jest niepożądane w przetwórstwie mieszanek gumowych, ponieważ negatywnie wpływa na wygląd i stabilność wymiarów wulkanizowanych części oraz zwiększa koszty produkcji m.in. ze względu na przestoje związane z czyszczeniem form oraz ilość wybrakowanych produktów.

Istnieje kilka rozwiązań umożliwiających łatwiejsze usunięcie wytwarzanego detalu z formy i ograniczenie powstawania zanieczyszczeń. Należą do nich:

- wybór dodatków, które zmniejszają adhezję mieszanki kauczukowej do powierzchni formy
- optymalizacja procesu w celu zapobieżenia nadmiernemu przywieraniu i rozkładowi mieszanki
- stosowanie szczególnych wersji polimerów minimalizujących zabrudzenie formy
- użycie środków antyadhezyjnych (ang. „releasing agents”):
  - wewnętrznych (dodawanych do mieszanki kauczukowej)
  - zewnętrznych (stosowanych do jednorazowego, okresowego, bądź trwałego pokrycia powierzchni formy).

Prawidłowo użyte środki antyadhezyjne zmniejszają skalę bądź eliminują problem zanieczyszczeń, skracając w rezultacie czas przestojów związanych z czyszczeniem i przygotowaniem formy. Zły wybór może po-

\* Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów



Rys. 1. Schemat przedstawiający sposób działania środka oddzielającego [3]  
 Fig. 1. Scheme showing the way of act of releasing agent [3]

wodować m.in. rozkład tychże substancji w wyższych temperaturach z wytworzeniem w formie wulkanizacyjnej pozostałości węglowych [2].

Zmniejszenie adhezji polega na wytworzeniu warstwy ze środka oddzielającego pomiędzy mieszkanką a powierzchnią formy (rys. 1).

Środki antyadhezyjne można podzielić na dwa typy, mianowicie:

- tworzące warstwę uniemożliwiającą kontakt elastomeru z powierzchnią formy wulkanizacyjnej
- o cząsteczkach składających się z fragmentów kompatybilnych z elastomerem i niewiążących się z powierzchnią formy.

Doboru środków antyadhezyjnych należy dokonywać w sposób świadomy, biorąc pod uwagę:

- skład mieszanki (każdy kauczuk zawiera oligomery, dodatki często są mieszaniną pochodnych tego samego związku chemicznego),
- złożoność produkowanych części,
- charakterystykę materiału, z którego wykonano formę (powierzchnia nie jest doskonale gładka i czysta),
- parametry procesu (temperatura, ciśnienie).

## 2. Dodatki wewnętrzne

Działanie związków chemicznych dodawanych do mieszanek kauczukowych jako środki antyadhezyjne polega na tym, że migrują one na powierzchnię wyrobu tworząc cienką barierę na granicy mieszanka–forma. Ilość dodatku waha się od mniej niż 1% do kilku procent.

Jak już wspomniano wcześniej, niektóre z tych dodatków przy źle dobranych parametrach procesu mogą przyspieszać odkładanie się zanieczyszczeń w formie, dlatego należy dokładnie kontrolować ich udział w mieszance, aby nie zachwiać delikatnej równowagi pomiędzy „łatwością usuwania gotowego wyrobu” a „szybkością powstawania zanieczyszczeń”.

Substancjami stosowanymi jako dodatki wewnętrzne są zazwyczaj:

- oleje mineralne: parafinowe, aromatyczne, naftowe o szerokim zakresie ciężarów cząsteczkowych (odpowiednio modyfikowane w zależności od potrzeb), jak również niektóre oleje roślinne lub tłuszcze zwierzęce;

- woski – naturalne, bądź syntetyczne;
- kwasy tłuszczowe i ich sole, np: kwas stearynowy, stearynian cynku;
- estry kwasów tłuszczowych;
- inne, mniej lub bardziej złożone, mieszaniny – np.:  
 — pochodne kwasów tłuszczowych z produktami petrochemicznymi  
 — produkty kondensacji złożonych żywic syntetycznych, glicerydów i pochodnych kwasów tłuszczowych  
 — substancje o zastrzeżonym przez producenta składzie – STRUKTOL WS 180 i STRUKTOL WS 280 (produkty kondensacji pochodnych kwasów tłuszczowych z silikonami) [4].

Ze względu na swój charakter chemiczny, dodatki wewnętrzne pełnią również funkcję substancji ochronnych:

- wpływają korzystnie na stan powierzchni wyrobu,
- pozwalają na dokładniejsze odwzorowanie szczegółów formowanych części,
- zwiększają odporność powierzchni wyrobów na uderzenia i zarysowanie
- poprawiają właściwości przerobowe mieszanek kauczukowych.

Ponieważ omawiane substancje modyfikują powierzchnię wyrobu zmniejszając jej adhezję widoczny jest ich niekorzystny wpływ podczas operacji klejenia, malowania lub wykonywania nadruków.

Ponadto, środki antyadhezyjne w postaci dodatków wewnętrznych, na skutek reakcji chemicznych, jakim ulegają, są przyczyną nieprzyjemnych zapachów.

## Środki antyadhezyjne aplikowane na powierzchnię formy

Środki tego typu można podzielić na dwie główne kategorie – stosowane jednorazowo (*ang. sacrificial*) i półtrwale (*ang. semi permanent*). Polskie tłumaczenie *angielskiego sacrificial* – „ofiarny” w obrazowy sposób oddaje charakter powłok ochronnych należących do pierwszej grupy. Substancje te, nakładane są na powierzchnię formy na bieżąco w czasie produkcji, zazwyczaj jako emulsje wodne lub rozpuszczalniki, często w postaci aerozolu (Środki w postaci emulsji wodnych są bardziej przyjazne dla środowiska, bardziej

bezpieczne i stanowią mniejsze zagrożenie dla zdrowia). Produkty tego rodzaju ułatwiają usunięcie wyrobu z formy „poświęcając się” (*dost. tłum. ang. sacrificially*) – część warstwy rozdzielającej pozostaje na powierzchni wyrobu (rys. 1B), co jest zresztą ich podstawową wadą. Pozostałości te, podobnie jak ma to miejsce w przypadku dodatków wewnętrznych, utrudniają operacje klejenia czy malowania. Należy zwrócić również uwagę na ich niską odporność na ścieranie, która uniemożliwia ich stosowanie w wielu nowoczesnych technologiach i zastosowaniach *hi-tech*.

Zaletą warstw antyadhezyjnych aplikowanych jednorazowo jest łatwość ich nakładania (w postaci aerozolu, bądź pędzlem lub zwilżoną ściereczką) i niska cena.

Najpopularniejszymi środkami do jednorazowej modyfikacji powierzchni form w przetwórstwie elastomerów są produkty oparte na silikonach i politetrafluoroetylenie (PTFE – teflon). Gama preparatów silikonowych jest szeroka – od bardzo prostych olejów po żywice o skomplikowanym składzie, które mają zwiększoną trwałość. Ochronny wpływ środków antyadhezyjnych tego typu demonstruje rys. 2 [5]. Jednakże silikon pozostaje na powierzchni uformowanego wyrobu są bardzo trudne do usunięcia. Konieczne jest użycie chlorku metylenu lub innego rozpuszczalnika (np. wydzielającego ozon podczas odfuszczenia) [6]. Tego typu rozpuszczalniki są drogie i niebezpieczne w eksploatacji. Są źródłem niebezpiecznych odpadów i zagrożeniem dla operujących nimi pracowników. Powierzchnia z pozostałościami powłoki teflonowej jest łatwiejsza do oczyszczenia, a nawet w pewnych przypadkach nie ma takiej konieczności.

Półtrwałe powłoki antyadhezyjne znane są od ponad 40 lat [6]. W ostatnim czasie obserwuje się gwałtowny wzrost ich stosowania związany ze zmianą przepisów dotyczących ochrony środowiska i higieny. Mają one również tę przewagę nad tradycyjnymi środkami

stosowanymi okresowo, że nie migrują na powierzchnię wyrobu. Po naniesieniu na powierzchnię formy wulkanizacyjnej wiążą się z nią tworząc trwałą i wytrzymałą warstwę (rys. 1A), co ma olbrzymie znaczenie w przetwórstwie metodą wtrysku i przy stosowaniu nowoczesnych mieszanek kauczukowych.

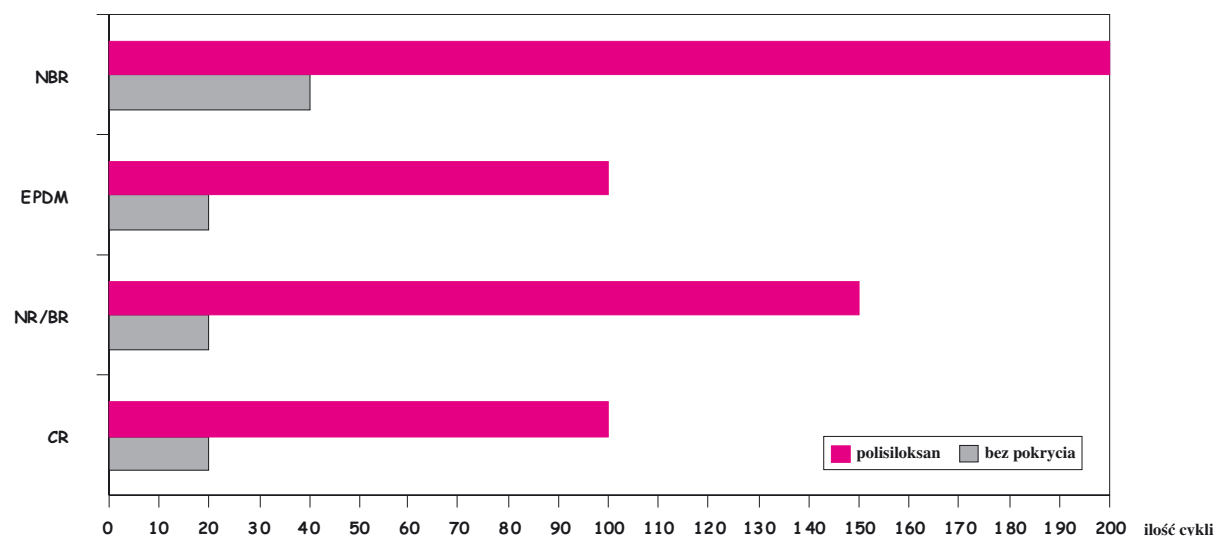
Przygotowanie tego typu warstw ochronnych wymaga staranności i dokładności. Procedura jest następująca: w pierwszej kolejności należy usunąć z powierzchni formy wszelkie powstałe zabrudzenia, pozostałości wcześniej stosowanej powłoki antyadhezyjnej i odtłuścić ją; w drugim etapie nanosi się dowolną techniką substancję ochronną (w postaci aerozolu, pędzlem, bądź przez zanurzenie w roztworze); tak przygotowaną formę wygrzewa się w określonej temperaturze, w której następuje sieciowanie i utwardzenie przygotowanej warstwy. W ten sposób można nałożyć kilka warstw, aby uzyskać grubszą powłokę.

Całą procedurę należy powtórzyć w momencie, gdy zaobserwuje się zmianę jakości wytwarzanych detali, ich utrudnione usuwanie lub trwale zanieczyszczenie formy.

W przypadku nieprawidłowości w nanoszeniu półtrwałej warstwy ochronnej (np. na skutek niedokładnego oczyszczenia powierzchni formy lub przedozowania stosowanego środka) na powierzchni produktu powstają przebarwienia. Kurz lub zanieczyszczenia na powierzchni formy uniemożliwiają prawidłowy przebieg reakcji chemicznych, a zbyt duża ilość naniesionej substancji – osiągnięcie właściwego stopienia sieciowania.

Półtrwałe powłoki antyadhezyjne są zazwyczaj komercyjnymi produktami o zastrzeżonym składzie, bądź mieszaniną technologicznie zaawansowanych żywic silikonowych i olejów, które po właściwym sieciowaniu uzyskują wysoką trwałość.

Istnieje również możliwość uzyskania trwałej (*ang. permanent*) warstwy chroniącej powierzchnię przed nadmierną adhezją. W tym celu powierzchnię



Rys. 2. Wpływ substancji antyadhezyjnych nanoszonych okresowo na szybkość zanieczyszczenia formy (ilość cykli do momentu zaobserwowania pierwszych oznak zabrudzenia) [5]

Fig. 2. Influence of releasing agents for periodical use on speed of mould fouling process (number of curing cycles to notice the first symptoms of fouling) [5]

formy utwardza się odpowiednim metalem wykorzystując techniki: azotowania, metalizowania, łuku elektrycznego, modyfikacji termicznej lub modyfikacji plazmą, bądź też nanosi się warstwę polimeru fluorowego, np. teflonu (tab. 1, rys. 3). Trwałe pokrycia wykonane z tego polimeru wykazują jednak ograniczoną odporność na uszkodzenia. Ważna jest również grubość naniesionej warstwy – zbyt cienka nie jest trwałą ze względu na naprężenia powstające w wysokich temperaturach.

Tabela 1. Wpływ trwałych powłok antyadhezyjnych na szybkość zanieczyszczenia formy (ilość cykli do momentu zaobserwowania pierwszych oznak zabrudzenia podczas wulkanizacji różnych kauczuków) [5]

Table 1. Influence of permanent releasing layers on speed of mould fouling process during vulcanization of a different elastomers (number of curing cycles to notice the first symptoms of fouling) [5]

| Pokrycie    | NBR  | EPDM | NR/BR | CR   |
|-------------|------|------|-------|------|
| brak        | 20   | 20   | 40    | 30   |
| chrom       | 20   | 20   | 40    | 40   |
| nikiel      | <10  | 20   | <10   | <10  |
| azotki      | 50   | 20   | 40    | 40   |
| teflon 5 μ  | 20   | 20   | 40    | 30   |
| teflon 50 μ | >600 | >600 | >600  | >600 |

W innych procesach modyfikacji połączono nanoszenie warstwy metalu (niklu lub chromu) z naporowaniem warstwy polimeru, który wnika w pory na po-



Rys. 3. Formy wulkanizacyjne zabezpieczone warstwą polimeru fluorowego [7]  
Fig. 3. Vulcanizing moulds covered with the layer of fluoropolymer [7]



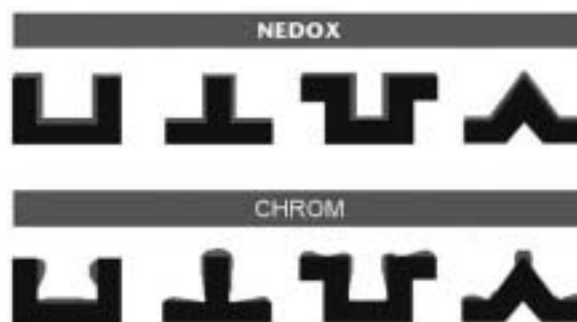
Rys. 4. Odporność na ścieranie powłoki wykonanej w procesie NEDOX w porównaniu z pokryciami wykonanymi innymi technikami (strata masy w mg na 1000 cykli – tarcza CS10) [8]

Fig. 4. Abrasion resistance of the layer made in NEDOX process in comparison with the one for covers made by use of other technics (weight loss in mg per 1000 cycles – CS10 wheel) [8]

wierzchni formy. Trwałość nakładanej warstwy związana jest z mikroporowatością powierzchni formy. Mikropory powodują powstawanie pęknięć lub uniemożliwiają wytworzenie wiązań chemicznych, co pociąga za sobą uszkodzenia w warstwie ochronnej.

Przykładem wymienionej wyżej modyfikacji jest proces NEDOX, który pierwotnie został opracowany z myślą o podwyższeniu niezawodności i odporność na zużycie elementów metalowych w pojazdach kosmicznych NASA [8]. Obecnie pokrycia tego typu służą do utwardzania powierzchni różnych metali, w tym aluminium. Zwiększają ich odporność na korozję, ścieranie, działanie substancji żrących oraz minimalizują osadzanie się zanieczyszczeń. O trwałości i wysokiej jakości tego typu powłok świadczą dane przedstawione na rysunku 4.

Proces NEDOX zapewnia jednorodność nakładanych warstw oddzielających (rys. 5), co eliminuje dalszą kosztowną i pracochłonną obróbkę. Dodatkową korzyścią jest plastyczność powłoki – podczas testu wytrzymałościowego, przy wygięciu próbki o 180° nie zaobserwowano uszkodzeń (łuszczenia się, bądź odpryskiwania). Tradycyjne powłoki chromowe, w po-



Rys. 5. Schemat pokazujący różnice pomiędzy tradycyjną powłoką chromową a wykonaną w procesie NEDOX  
Fig. 5. Scheme showing differences between traditional chrome layer and the one made in NEDOX process



równaniu z wykonanymi w procesie NEDOX, są mniej wytrzymałe i bardziej kruche. Jest to związane z ich nierównomierną grubością – zaobserwowano tendencję do powstawania depozytów metalu we wgłębieniach i na wypukłościach formy.

Trwałe pokrycia oparte na stopach metali są przydatne w ograniczonym zakresie ze względu na wysoką cenę, a ich skuteczność jest zbliżona do tej, jaką wykazują środki stosowane okresowo (np. oparte na polisiloksanach).

Postęp w przetwórstwie elastomerów, zwłaszcza zastosowanie metody wtrysku powoduje, że coraz większe grono przetwórców kauczuków kieruje swoją uwagę na półtrwałe powłoki antyadhezyjne z myślą o zwiększeniu produktywności poprzez ograniczenie ilości operacji związanych z przygotowaniem i konserwacją form.

Krótsze czasy wulkanizacji, złożone reakcje chemiczne przyspieszane w formie wulkanizacyjnej, jak również nowe rodzaje surowców stawiają coraz wyższe wymagania, których nie spełniają tradycyjne środki oddzielające.

Środki nanoszone jednorazowo lub okresowo ciągle znajdują zastosowanie w tych procesach technologicznych, w których nie występują kolejne etapy produkcji (klejenia, malowania) i gdzie czystość powierzchni wyrobu nie jest wymagana.

## Literatura

1. Niciński K., *Elastomery* 2006, 10, 5(60), 21
2. Glanville L.M., „Injection Molding of Elastomers”, Penn W.S., Ed., *Gordon & Breach Science Publ., Nowy Jork* 1969, rozdz. 10, p. 129
3. Biron M., artykuł „Release Agents and Techniques” z 30.11.2005 dostępny na stronie internetowej [www.specialchem4polymers.com](http://www.specialchem4polymers.com)
4. karta charakterystyki produktu firmy Schill + Seilacher – [www.struktol.de](http://www.struktol.de)
5. van Baarle B., *Rubber World* 2001, 225, (3), 34
6. Martin D. L., Hillman S. J., *Rubber World* 1993, 208, (5), 32
7. *Materiały informacyjne firmy PFP-Polska (Powłoki Fluoro-Polimerowe) Sp. z o.o.*
8. *Informacje handlowe firmy NEDOX – [nedox.com](http://nedox.com)*



### Jan Hermanowicz (1935–2007)

10 sierpnia 2007 roku zmarł mgr Jan Hermanowicz, Główny Ekonomista Instytutu Przemysłu Gumowego „Stomil” w latach 1974-1989.

Jan Hermanowicz był absolwentem Szkoły Głównej Planowania i Statystyki w Warszawie.

W latach 1962-1968 pracował w Biurze Projektów Przemysłu Gumowego „Stomil”, gdzie jako st. projektant-ekonomista brał aktywny udział w przygotowaniu dokumentacji projektowych dla dwóch największych wówczas inwestycji przemysłu gumowego – Olsztyńskich Zakładów Opon Samochodowych i Fabryki Obuwia Gumowego w Łodzi. Kolejnym etapem w życiu zawodowym mgr. Jana Hermanowicza było Ministerstwo Przemysłu Chemicznego i funkcja st. specjalisty w Departamencie Rozwoju i Planowania.

Z Ministerstwa został przeniesiony służbowo do Instytutu Przemysłu Gumowego „Stomil”, pełniącego wówczas ważną rolę w rozwoju przemysłu gumowego. W tym czasie mgr Jan Hermanowicz był również nauczycielem w Zespole Szkół Budowlanych w Pruszkowie.

Mgr Jan Hermanowicz pracując na stanowisku Głównego Ekonomisty dbał o całokształt spraw związanych z realizacją prac badawczo-rozwojowych i wdrożeniowych IPGum. „Stomil”. Był ceniony przez przełożonych i współpracowników za głęboką wiedzę ekonomiczną oraz osobiste zaangażowanie i inicjatywę w rozwiązywaniu problemów Instytutu. W 1989 roku ze względu na stan zdrowia odszedł na rentę.

Był człowiekiem pogodnym i koleżeńskim. Takim pozostanie w pamięci osób, które Go znaly.

*Dyrekcja i pracownicy Instytutu Przemysłu Gumowego „Stomil”*