

# EPDM 在汽车制动系统活塞密封件中的应用研究

闫高发,冯永梅,林生义,殷国华

(西北橡胶塑料研究设计院,陕西 咸阳 712023)

**摘要:**以德国大众汽车制动系统活塞密封圈技术条件为依据,研究了 EPDM 和 EPM、硫化剂、共交联剂、防老剂、炭黑和软化剂等各种体系在密封胶料中的配合技术。研究结果表明:并用少量 EPM,用交联剂 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷和共交联剂 B 硫化的 EPDM 胶料具有优异的热氧化性能、良好的弹性和较低的压缩永久变形,经 175 °C×72 h 老化后仍有很高的拉伸强度和扯断伸长率。用此配方制得的制动器活塞密封圈台架试验结果超过 30 万次。

**关键词:**EPDM; EPM; 共交联剂; 台架试验; 汽车制动系统; 活塞密封件

**中图分类号:**T Q333.4; T Q336.4<sup>±2</sup>

**文献标识码:**B

**文章编号:**1000-890X(2001)02-0088-07

随着轿车的普及和车速的提高,国内外对汽车盘式制动系统的质量提出了越来越高的要求<sup>[1]</sup>。

轿车盘式制动系统对其中所使用的活塞密封圈的要求是相当高的。这是因为汽车在高速行驶时制动比较频繁,大量的摩擦生热势必造成制动系统温度升高。当温度超过制动液(如用精制蓖麻油加乙醇或正丁醇制成的醇型制动液)的沸点时,制动液就会蒸发,在制动系统的管路内形成蒸汽,有可能发生气阻现象,从而引起制动失灵;此外还要求制动液均有适宜的粘度和良好的低温(-40 °C)流动性,以保证在各种温度下能迅速准确地传递压力,确保制动系统的安全可靠<sup>[2]</sup>。目前国际上较为常用的高沸点制动液有 DOT3, DOT4 和 DOT5。其中 DOT3 的沸点可达到 205 °C, DOT4 和 DOT5 的沸点更高<sup>[3]</sup>。所有这些条件都要求活塞密封圈应具有更宽的耐温范围。

在许多发达国家,目前均采用耐温性能较好的 EPDM 材质制造此活塞密封圈。我国此类关键性密封件目前主要还依赖进口。

本研究以盘式制动系统中要求最高的活塞密封圈技术条件为依据,就如何改善 EPDM 压缩永久变形、弹性和热老化性能,分别从生胶选择、各种加工助剂的配合技术以及加工和硫化工艺等方面进行了研究,以期达到国外对制动系统活塞密封圈相关标准的要求,如德国大众公司标准 TL-VW2 8.1 和 TL-VW52210。

## 1 实验

### 1.1 原材料

EPDM, A3 和 B3 为日本产品, C3 为荷兰 DSM 公司产品; EPM, A2 为荷兰 DSM 公司产品, B2 为意大利埃尼公司产品;交联剂 DCP, 江苏太化化工厂产品; 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(硫化剂双 25), 美国产品;共交联剂 A, 异腈脲酸酯类, 上海 UCB 公司提供;共交联剂 B, 丙烯酸酯类, 安徽艳丽化工有限公司提供;活性剂由上海飞达贸易有限公司提供;其它均为橡胶工业常用助剂。

### 1.2 试验仪器与设备

XK-160 开放式炼胶机; 45 t 电热平板硫化机; 美国孟山都 MDR-2000P 硫化仪; 日本 MS-200 门尼粘度测试仪; 德国 ZMG I 型拉伸强度试验机; 美国 DSC-2 差热分析仪; 美国 TG-2 型

作者简介: 闫高发(1964-)男, 陕西白水人, 西北橡胶塑料研究设计院工程师, 学士, 从事橡胶密封制品及新型材料的研究开发工作。

热重分析仪, PERKIN ELMER 公司产品; 美国 PE-983G 型红外光谱仪。

1.3 试样制备

让生胶在开炼机上包辊(并用时, 先将两种生胶掺合后, 薄通 3~5 次), 然后依次加入氧化锌、填料、软化剂、硬脂酸、防老剂、硫化剂和共交联剂, 待混炼均匀(即表面光滑)后, 薄通 3 次, 出片备用。

上述胶料停放 24 h 后进行返炼, 再硫化成所需试样(按标准要求)。硫化条件根据硫化曲线确定。

1.4 性能测试

力学性能按照 DIN 53504(德国标准)规定方法测定; 压缩永久变形按照 DIN 53517 规定方法测定; 硬度按照 DIN 53505 规定方法测定; 热氧老化性能按 DIN 53508 规定方法测定; 撕裂强度按 DIN 53521 规定方法测定; 臭氧老化性能按 DIN 53509 规定方法测定; 耐介质性能按大众公司技术条件 DIN 53521 规定方法测定; 硫化特性、未硫化胶加工工艺性能和硫化胶动态模量扫描均按国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 生胶品种对胶料性能的影响

EPR 是一种非极性的饱和橡胶, 未引入第三单体的 EPM 的耐热性是非常优异的, 其缺点是只能用过氧化物进行硫化, 而且硫化速度

很慢, 硫化胶弹性和压缩永久变形等性能很差。EPDM 的侧链上由于有不饱和双键存在, 从而在很大程度上克服了 EPM 硫化速度较慢的缺点。根据活塞密封圈的耐温要求, 采用 EPDM 生胶 A3、B3 和 C3 及 EPM 生胶 A2 和 B2 进行对比试验。基本配方为: 生胶 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5; 高耐磨炉黑(N330) 50; 操作油 8; 共交联剂 3; 活性剂 2; 交联剂 DCP 2。

胶料的硫化曲线如图 1 所示。

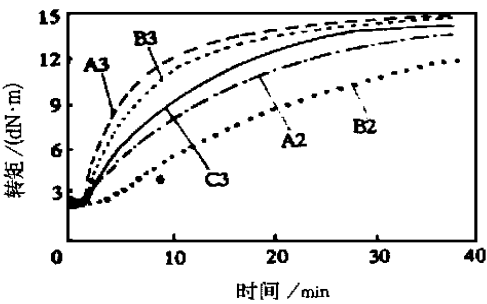


图 1 不同 EPM 和 EPDM 在 170 °C 下的硫化曲线

由图 1 可见, EPDM 明显较 EPM 胶料硫化速度快, 交联程度高。在 EPM 中, A2 较容易硫化, 其平衡转矩也比 B2 高。

5 种生胶的硫化胶物理性能如表 1 所示。

由表 1 可见, EPDM 胶料弹性好, 变形小, 但经高温热氧老化后, 其拉伸强度和扯断伸长率下降较快。在耐高温(175 °C 以上)方面, EPDM 明显不如 EPM。

表 1 不同生胶胶料力学性能和热氧老化性能比较

| 项 目                             | A3  | B3  | C3  | A2  | B2  |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 硫化时间(170 °C)/min                | 12  | 12  | 20  | 25  | 30  |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 72  | 72  | 68  | 72  | 70  |
| 拉伸强度/MPa                        | 16  | 17  | 14  | 12  | 12  |
| 扯断伸长率/%                         | 430 | 460 | 520 | 720 | 680 |
| 扯断永久变形/%                        | 18  | 20  | 10  | 50  | 80  |
| 脆性温度/°C                         | -60 | -60 | -60 | -60 | -60 |
| 回弹值/%                           | 39  | 34  | 40  | 28  | 25  |
| 压缩永久变形(压缩 40%<br>150 °C×22 h)/% | 69  | 68  | 60  | 79  | 81  |
| 热空气老化后性能(175 °C×70 h)           |     |     |     |     |     |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 84  | 82  | 84  | 76  | 76  |
| 拉伸强度/MPa                        | 4   | 6   | 4   | 10  | 12  |
| 扯断伸长率/%                         | 80  | 80  | 60  | 100 | 140 |

为了克服 EPDM 耐高温性稍差的缺点, 本研究采用 EPDM 与 EPM 并用, 以期达到满意的效果。

图 2~4 分别为 EPDM, EPDM/EPM 和 EPM 胶料的热重分析结果。

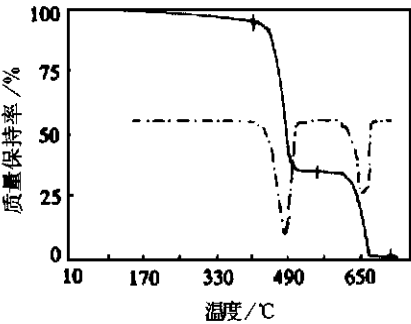


图 2 EPDM 的热重分析结果

由图 2~4 可见, 单用 EPDM 的胶料在 419℃时的热质量损失为 14.3%, 而并用 EPM 后在 427℃时的热质量损失为 9.7%, 单纯 EPM 胶料在 412℃时的热质量损失仅为 4.7%。由此可见, 选择 EPDM 和 EPM 并用是一条提高 EPDM 胶料耐高温性能的有效途径。下面讨

论中, 在无特殊说明的情况下, 均为 A3/A2 并用。EPDM/EPM 的红外光谱如图 5 所示。

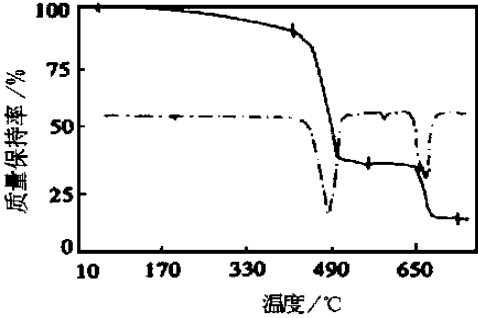


图 3 EPDM/EPM 的热重分析结果

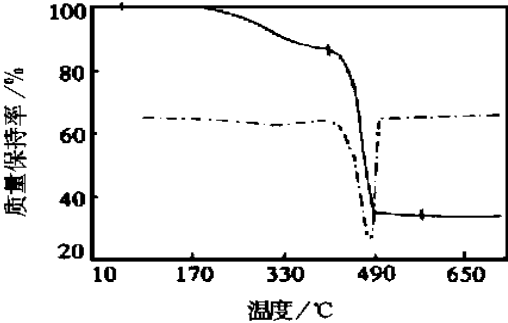


图 4 EPM 的热重分析结果

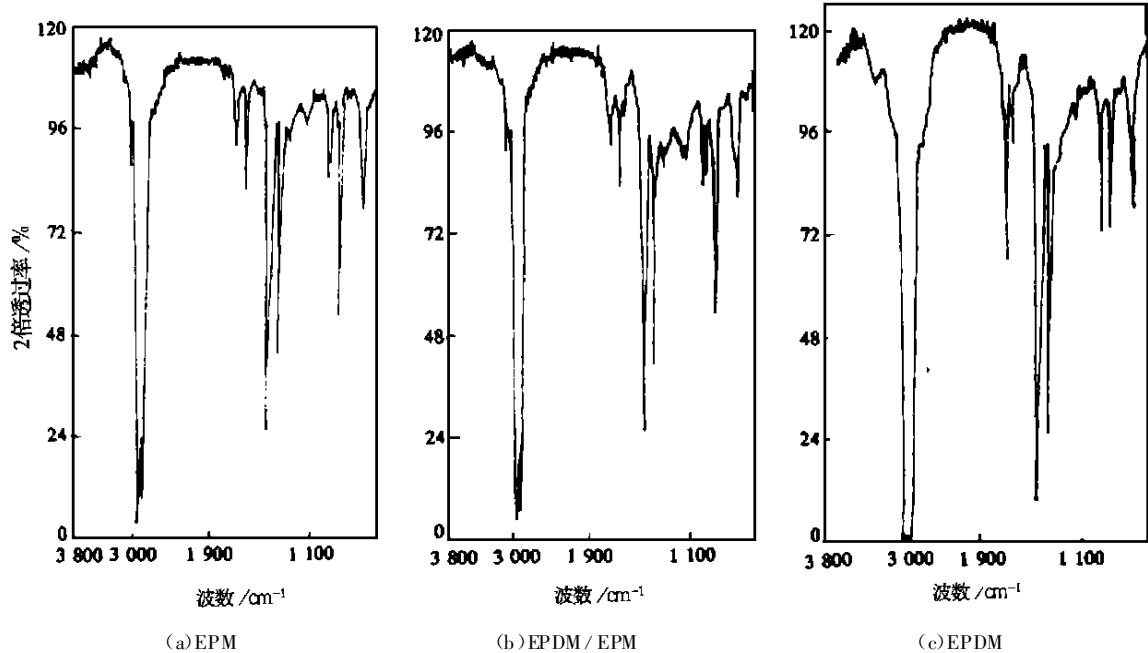


图 5 EPDM 胶料红外光谱对比

2.2 硫化体系对胶料性能的影响

由以上试验结果可见,在 175 ℃的热空气中,交联剂 DCP 和共交联剂硫化体系硫化的胶料耐热性很差,其拉伸强度和扯断伸长率的保持率均很低。因此根据试验情况,本研究选用硫化胶耐高温性能较好的双 25 为主硫化剂,分别与共交联剂 A(简称共 A)和共交联剂 B(简称共 B)组成过氧化物有效硫化体系。图 6 和 7 分别为双 25/共 A 和双 25/共 B 两种过氧化物硫化体系硫化胶料的 DSC 曲线。胶料的硫化曲线如图 8 所示。

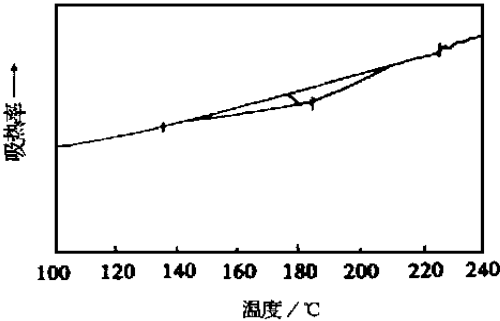


图 6 双 25/共 A 硫化体系硫化胶料 DSC 曲线

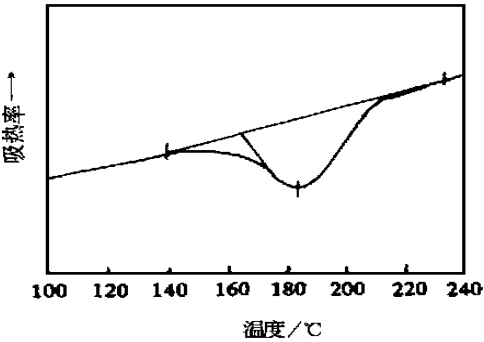


图 7 双 25/共 B 硫化体系硫化胶料 DSC 曲线

由图 8 可见,用双 25/共 A 时胶料硫化速度较慢,硫化曲线较为平缓;用双 25/共 B 时胶料硫化速度明显较快。这一点从两种不同硫化体系胶料的 DSC 曲线(图 6 和 7)上也可直观地看出。硫化胶的物理性能如表 2 所示。

由表 2 可见,在 175 ℃热空气中工作的 EPDM 胶料,其硫化体系选择双 25/共交联剂比选用交联剂 DCP/共交联剂好。其耐热氧老化性能、压缩永久变形及弹性都有明显改善。

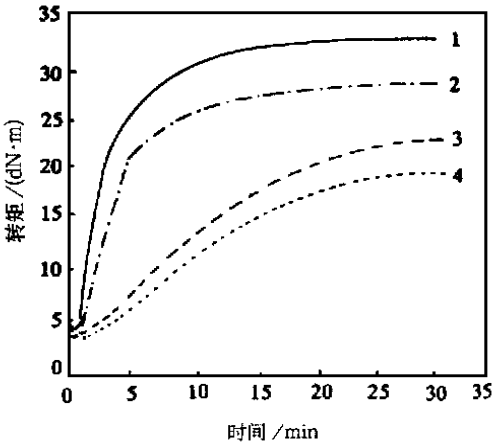


图 8 胶料采用双 25/共 B 硫化体系后的硫化曲线  
1—双 25/共 B(并用比 3/4); 2—双 25/共 B(并用比 2/4);  
3—双 25/共 A(并用比 3/4); 4—双 25/共 A(并用比 2/4)

表 2 硫化体系对胶料性能的影响

| 项 目                                                 | 双 25/共 B 并用比    |                 | 双 25/共 A 并用比    |                 |
|-----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                     | 2/4             | 3/4             | 2/4             | 3/4             |
| 门尼粘度[ML(1+4)]                                       |                 |                 |                 |                 |
| 100 ℃ $\eta$                                        | 72.1            | 68.5            | 69.0            | 71.3            |
| $M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$                      | 27.40           | 33.08           | 18.50           | 21.43           |
| $M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$                      | 2.8             | 2.6             | 3.1             | 4.0             |
| $t_{10}/\text{min}$                                 | 1.08            | 1.03            | 3.25            | 3.01            |
| $t_{50}/\text{min}$                                 | 2.34            | 2.20            | 10.01           | 9.70            |
| $t_{90}/\text{min}$                                 | 9.59            | 9.40            | 21.56           | 20.05           |
| 硫化胶性能                                               |                 |                 |                 |                 |
| 硫化条件                                                |                 |                 |                 |                 |
| ( $^{\circ}\text{C}\times\text{min}$ )              | 170 $\times$ 15 | 170 $\times$ 15 | 170 $\times$ 25 | 170 $\times$ 25 |
| 邵尔 A 型硬度/度                                          | 72              | 74              | 70              | 72              |
| 100%定伸应力/MPa                                        | 3.4             | 3.6             | 2.1             | 2.4             |
| 拉伸强度/MPa                                            | 14              | 14              | 9               | 11              |
| 扯断伸长率/%                                             | 240             | 210             | 980             | 490             |
| 扯断永久变形/%                                            | 5               | 5               | 53              | 35              |
| 回弹值/%                                               | 45              | 48              | 33              | 36              |
| 压缩永久变形(压缩 40%, 150 $^{\circ}\text{C}\times$ 22 h)/% |                 |                 |                 |                 |
|                                                     | 37              | 27              | 65              | 54              |
| 热空气老化后性能(175 $^{\circ}\text{C}\times$ 70 h)         |                 |                 |                 |                 |
| 邵尔 A 型硬度/度                                          | 80              | 78              | 82              | 78              |
| 拉伸强度/MPa                                            | 14              | 14              | 14              | 15              |
| 扯断伸长率/%                                             | 180             | 150             | 480             | 340             |
| 在 DOT3 中浸泡后性能(120 $^{\circ}\text{C}\times$ 70 h)    |                 |                 |                 |                 |
| 邵尔 A 型硬度/度                                          | 72              | 72              | 66              | 68              |
| 拉伸强度/MPa                                            | 12              | 13              | 8               | 10              |
| 扯断伸长率/%                                             | 250             | 230             | 690             | 490             |
| 体积变化率/%                                             | 4.3             | 2.6             | 12.4            | 6.7             |

双 25 与共 B 配合效果比与共 A 配合好。经

反复试验证明,用双 25/共 B 硫化的胶料工艺性能好且稳定,比常用共交联剂 TAIC 和 VP-4 要好。

### 2.3 炭黑对胶料性能的影响

EPDM 是一种典型的非自补强型橡胶,不加炭黑等补强材料则强度很低,没有实用价值。高耐磨炭黑(N330)是最常用的补强性炭黑。图9所示为炭黑 N330 对 EPDM 胶料物理性能的影响。

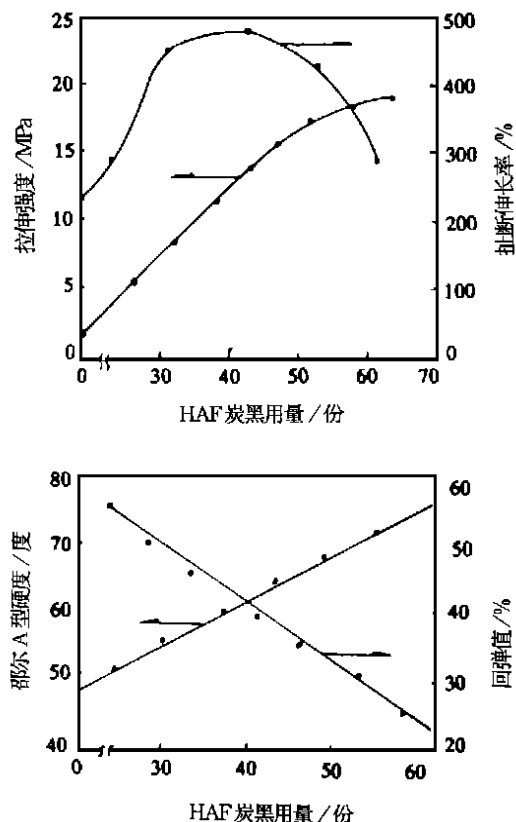


图9 炭黑用量对 EPDM 物理性能的影响

由图9可见,随着高耐磨炭黑用量的增大,胶料的硬度和拉伸强度均相应增大,扯断伸长率在炭黑用量 30~40 份时最大,而胶料的回弹值则随炭黑用量的增大而降低。因此在保证胶料具有较好弹性的情况下,炭黑用量控制在 45 份左右为宜。

### 2.4 软化剂对胶料性能的影响

EPDM 常用的软化剂有石蜡油、环烷油、芳烃油和酯类。其中环烷油效果最好,但对过氧化物硫化体系的交联有一定影响<sup>[5]</sup>,故不宜使用。本研究选择石蜡油。图10和11分别为

加入 8 和 15 份 300<sup>#</sup> 石蜡油后胶料的热质量损失情况。

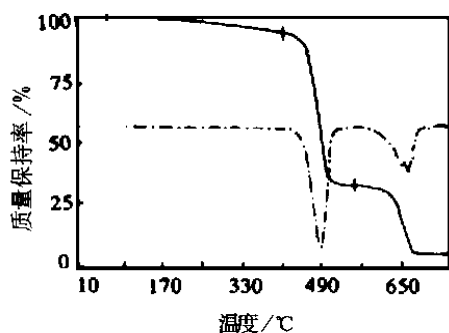


图10 加入 8 份石蜡油后胶料的热质量损失情况

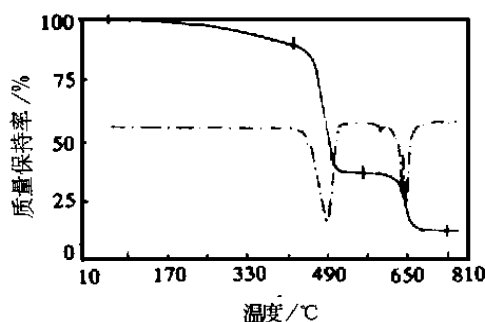


图11 加入 11 份石蜡油后胶料的热质量损失情况

由图10和11可见,随着石蜡油用量的增大,在 60~430 °C 这一温度范围内,其质量损失几乎增大了 1 倍。这说明石蜡油这一闪点并不太高的增塑剂在耐高温橡胶制品中,能少加应尽量少加,或者用聚异丁烯<sup>[6]</sup>一类的具有较高相对分子质量的增塑剂来取代,以保证热存贮时质量不会损失过大。本研究认为石蜡油用量以 5~8 份为宜。

### 2.5 防老剂对胶料性能的影响

EPDM 本身已具有良好的耐高温热氧老化性能。为了能在更苛刻条件(175 °C 的热空气或 200 °C 的汽车制动液)下工作,还是要加入一定量的防老剂。试验证明防老剂 RD 和 MB 的防老效果比其它常用防老剂好。表3所示为防老剂对 EPDM 胶料耐老化性能的影响。

由表3可见,与空白样相比,未加防老剂的 EPDM 胶料老化后拉伸强度和扯断伸长率都明显下降;而加入防老剂 RD/MB 后,老化后胶料的拉伸强度和扯断伸长率变化小得多。说明

| 表 3 加入防老剂后对胶料性能的影响          |       |        |           |        |
|-----------------------------|-------|--------|-----------|--------|
| 项 目                         | 空白    | 防老剂 RD | 防老剂 RD/MB | 指标     |
| 防老剂用量/份                     | 0     | 2      | 2/1       | —      |
| 硫化胶性能(170℃×15 min)          |       |        |           |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                  | 72    | 74     | 74        | 70±5   |
| 拉伸强度/MPa                    | 14    | 14     | 14        | >9     |
| 扯断伸长率/%                     | 350   | 280    | 270       | >150   |
| 脆性温度/℃                      | —60   | —60    | —60       | —      |
| (正常) (正常) (正常)              |       |        |           |        |
| 压缩永久变形(压缩 40%, 150℃×22 h)/% | 42    | 35     | 32        | <40    |
| 热空气老化后性能(150℃×94 h)         |       |        |           |        |
| 质量变化率/%                     | —2.3  | —0.8   | —1.2      | 0~—1.5 |
| 热空气老化后性能(175℃×70 h)         |       |        |           |        |
| 硬度变化/度                      | +8    | +5     | +4        | 0~+6   |
| 拉伸强度/MPa                    | 11    | 17     | 16        | >9     |
| 扯断伸长率/%                     | 160   | 160    | 180       | ≥140   |
| 在 DOT3 中浸泡后性能(120℃×70 h)    |       |        |           |        |
| 硬度变化/度                      | —8    | —2     | 0         | —4~+1  |
| 拉伸强度/MPa                    | 13    | 15     | 16        | >7     |
| 扯断伸长率/%                     | 320   | 200    | 200       | >50    |
| 体积变化率/%                     | 6.3   | 4.3    | 2.6       | 1~7    |
| 在 DOT3 中浸泡后性能(200℃×70 h)    |       |        |           |        |
| 硬度变化/度                      | —10   | —8     | —6        | —8~0   |
| 体积变化率/%                     | 10.1  | 5.6    | 4.0       | 1~12   |
| 耐寒性能(—40℃×144 h)            |       |        |           |        |
| 硬度变化/度                      | 84    | 86     | 84        | <93    |
| 萃取成分质量分数                    | 0.020 | 0.015  | 0.012     | ≤0.05  |
| 腐蚀试验                        | 不腐蚀   | 不腐蚀    | 不腐蚀       | 无腐蚀    |

防老剂 RD、防老剂 RD/MB 对 EPDM 胶料有一定的防护效果。

2.6 胶料加工工艺性能及台架试验

未硫化胶料的加工工艺性能、硫化曲线、损耗因子以及硫化胶的动态模量如图 12~14 所示。

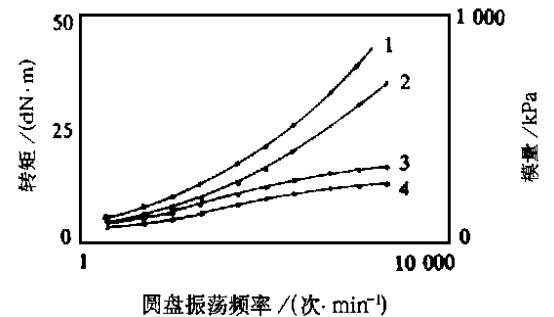


图 12 未硫化胶料频率扫描曲线(100℃)  
1—弹性转矩;2—弹性模量;3—粘性转矩;4—粘性模量

活塞密封圈用胶料的硫化条件为 170℃×15 min, 试样经停放后送模拟试验台进行台架

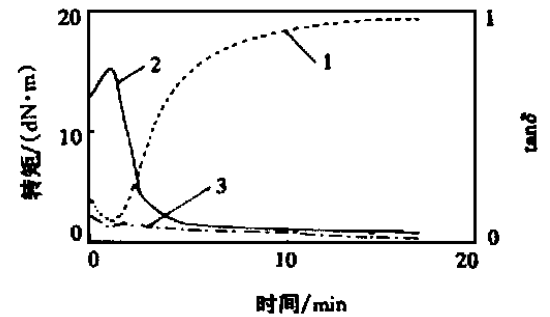


图 13 硫化曲线和损耗因子曲线(170℃)  
1—弹性转矩;2—tan δ;3—粘性转矩

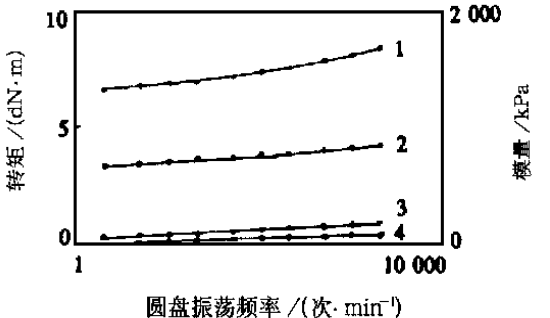


图 14 硫化胶动态模量频率扫描曲线(100℃)  
1—弹性模量;2—弹性转矩;3—粘性模量;4—粘性转矩  
试验。密封圈按图 15 所示装配在制动缸内。

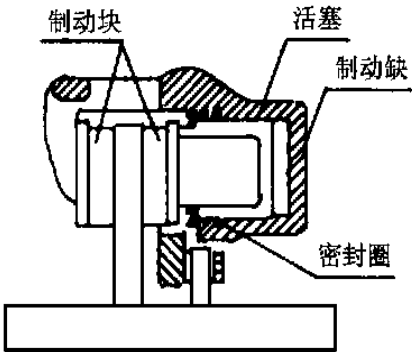


图 15 活塞密封圈装配示意图  
台架试验项目和结果如表 4 所示。

表 4 所示试验结果表明, 本工作中研制的汽车制动系统活塞密封圈台架试验性能满足了德国大众桑塔纳 TL-VW901 标准要求。

3 结论

- (1)采用 EPDM/EPM 并用可使 EPDM 的耐高温性能得以提高。
- (2)用硫化剂双 25/ 共交联剂 B 硫化的 EPDM 胶料在高温(175℃×72 h)下仍具有较

表 4 台架试验项目和结果

| 项 目                          | 试验条件                                                                   | 试验要求                        | 试验结果                     |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 负压密封性[(23±5)℃]               | 活塞抽真空至 0.000 3 MPa, 保持 20 s                                            | 压力升≤0.002 MPa               | 压力不上升                    |
| 高压密封性[(23±5)℃,<br>制动液 DOT3]  | 向活塞腔充压至 20 MPa, 保持 20 s                                                | 压力降≤1 MPa                   | 压力不下降                    |
| 常温耐久试验[(23±5)℃,<br>制动液 DOT3] | 在 10 MPa 的压力下, 制动 25 万次, 活塞行程 0.3 mm, 制动频率(1 000±100)次·h <sup>-1</sup> | 不允许漏油, 10 万次<br>内集液不大于 1 mL | 30 万次工作正常,<br>集液 0.05 mL |
| 交变温度耐久性<br>试验(制动液 DOT3)      | 常温(23±5)℃, 100 MPa 压力下制动 13.5 万次, 制动频率(1 000±100)次·h <sup>-1</sup>     |                             | 13.5 万次无泄漏               |
|                              | 低温(-40±2)℃, 10 MPa 压力下制动 4.5 万次, 制动频率(600±50)次·h <sup>-1</sup>         |                             | 4.5 万次无泄漏                |
|                              | 高温(120±2)℃, 10 MPa 压力下制动 7 万次, 制动频率(100±100)次·h <sup>-1</sup>          |                             | 7 万次无泄漏                  |
|                              | 合计                                                                     |                             | 25 万次正常无泄漏               |

高的拉伸强度和扯断伸长率,共交联剂 B 是一种效果良好的共交联剂。

(3)EPDM/EPM 并用不仅提高了 EPM 的硫化速度,同时使其较大的压缩永久变形和较差的弹性得以改善。

(4)较高温度下使用的 EPDM,其软化剂应使用少量的石蜡油或聚异丁烯聚合物。防护体系选用防老剂 RD/MB 并用也是必要的。

用 EPDM 研制的汽车制动系统活塞密封圈弹性好,在 200℃下耐 DOT3 制动液性能也不错。经台架试验考核,常温工作耐久性超过 30 万次,交变温度工作耐久性超过 25 万次,完全满足了德国大众桑塔纳 TL-VW901 标准要求。

参考文献:

[ 1 ] 刘 匀. 中国汽车年鉴[ M ]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991. 171-173.

[ 2 ] 王德林. 浅谈汽车制动液[ J ]. 汽车与配件, 1995(16): 15.

[ 3 ] 何金戈. 如何选择制动液[ J ]. 汽车与配件, 1997(19): 21.

[ 4 ] 赵文元. 功能高分子材料化学[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 263-264.

[ 5 ] Kerler R C. Advances in ethylene propylene elastomer compounding for hose applications[ J ]. Rubber World, 1983, 188(2): 33-37.

[ 6 ] Williams B. A review of accelerator system for EPDM[ J ]. Rubber World, 1981, 184(3): 28-29.

收稿日期: 2000-09-14

精细胶粉与关键设备技术  
鉴定会在京举行

中图分类号: X783. 3; TQ330. 56 文献标识码: D

国家石油和化学工业局主持召开的“精细胶粉与关键设备”项目技术鉴定会于 2000 年 12 月 12 日在京举行。该项目由北京中科进橡胶技术公司研究开发,并已实现产业化。

该公司研究开发的 KJ-II 型常温粉碎机组,通过常温机械粉碎方法将 25 目左右的粗胶粉粉碎成高质量的 80~120 目精细胶粉。磨头采用了铰磨技术(已申请专利),耗电低,温升低,噪声低,具有创新性。该生产线是封闭式流水线,从进料、除铁、防尘、粉碎、冷却、送料到分筛,全过程封闭式进行,自动化程度高,省工且环境清洁;具有占地少、投资少、规模灵活(每条

生产线年产量 500~1 000 t 或更大,视需要随时扩大)和易于推广的优点。

该机组可根据用户需要生产不同用途的精细胶粉,尤其以废旧轮胎胎面胶为原料生产的 80~100 目精细胶粉,具有杂质含量低、含胶率高、拉伸强度高和老化性能好的特点,在轮胎生产中应用取得了良好效果,获得用户好评,处于国内先进水平。这一成果及其产品的推广应用有利于改变当前的胶粉市场状况,对促进我国废旧橡胶的综合利用和环保有重要意义。此外,胶粉在我国防水片材、公路建设等领域的应用还有待进一步开拓。有关部门应当给予高度重视,从可持续发展的战略高度,推动我国废旧橡胶的再生利用工程。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏供稿)